

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2004.04.24	(73) Titular(es): BAYER MATERIALSCIENCE AG 51368 LEVERKUSEN DE
(30) Prioridade(s): 2003.05.08 DE 10320504 2004.01.14 DE 102004001872	(72) Inventor(es): HANS-PETER SCHAL ULRICH WOLF BERND THELEN DE DE DE
(43) Data de publicação do pedido: 2004.11.10	
(45) Data e BPI da concessão: 2010.07.07 172/2010	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA DE ISÓMEROS DE DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO PARA DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA DE ISÓMEROS DE DI-ISOCIANATO DE DIFENILMETANO"

A invenção descreve um processo para a destilação de uma mistura isomérica de di-isocianato de difenilmetano, composta pelo menos por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, em que a destilação decorre em pelo menos uma etapa e em que pelo menos numa das etapas da destilação é utilizada uma coluna com parede de separação.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA DE ISÓMEROS DE DI-ISOCIANATO DE DIFENILMETANO"

Descrição

A invenção refere-se a um processo para a destilação de uma mistura composta pelo menos por: 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, para a obtenção de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, assim como de misturas de 4,4'- e 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, pobres em 2,2'-di-isocianato de difenilmetano.

Os isómeros de di-isocianato de difenilmetano fazem parte integrante de misturas de poli-isocianato da série do difenilmetano, que resultam da fosgenação de condensados de anilina/formaldeído, adiante igualmente designados por poliamino-polifenil-polimetanos.

A condensação de anilina e formaldeído, assim como a fosgenação do poliamino-polifenil-polimetano é suficientemente conhecida do estado da técnica. Após a fosgenação dos poliamino-polifenil-polimetanos, o foscênio é primeiro totalmente removido. Em seguida, ocorre a separação dos homólogos mais altos do di-isocianato de difenilmetano (também designado por poli-isocianato-polifenil-polimetano). Da mistura restante do di-isocianato de difenilmetano isomérico, composto principalmente por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, é em

seguida separado 4,4'-di-isocianato de difenilmetano puro. Para a separação, são conhecidos do estado da técnica diversos processos, baseados numa destilação ou cristalização, ou ainda numa combinação de destilação e cristalização.

Como exemplo para a obtenção de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano mediante um processo de cristalização refere-se a patente DE-A-2 322 574. Para o processo de cristalização é desvantajosa a sua elevada necessidade energética, dado que, em especial para a elevada pureza do 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, têm de ser disponibilizadas grandes quantidades de energia de refrigeração.

Um exemplo de um processo de destilação para a separação do 4,4'-di-isocianato de difenilmetano encontra-se nas patentes DE-A-2 631 168 e DE-A-24 25 658. O processo descreve o tratamento químico multifaseado de uma mistura de poli-isocianato de polifenilpolimetano em isómeros de di-isocianato de difenilmetano. Após uma separação por destilação dos isocianatos altamente funcionais, ou seja, os que possuem mais de 2 grupos de isocianato por molécula, a primeira corrente de destilação que ocorre nesta etapa, composta essencialmente por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano (adiante também abreviado por 2,2'-MDI), 2,4'-di-isocianato de difenilmetano (adiante também abreviado por 2,4'-MDI) e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano (adiante também abreviado por 4,4'-MDI), é transportada a uma primeira coluna e dividida numa outra corrente de destilação e numa corrente de fundo. A corrente de fundo pode ter até 10% em peso da primeira corrente de destilação. A segunda corrente de destilação é fraccionada

numa segunda coluna, num fluxo superior, que contém impurezas voláteis, 2,2'-di-isocianato de difenilmetano e 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, e numa corrente de fundo, cujos principais componentes são 2,4'-MDI e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano. Esta corrente de fundo divide-se, numa terceira coluna, em 4,4'-MDI e numa percentagem de destilado, enriquecida com 2,4'-MDI. Na última etapa de destilação é destilado 4,4'-MDI, com um teor em 2,4'-MDI inferior a 2% em peso.

Outros processos de obtenção, por destilação, de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, ou de misturas de 4,4'- e 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, são descritos, por exemplo, na DE-A-2 933 601 e na DE-A-3 145 010.

Na DE-A-3 145 010 é proposto que, da mistura isomérica do di-isocianato de difenilmetano e, inicialmente, como produto superior, sejam extraídos 2,2'- e 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, obtidos, em grande medida, como produto de fundo do 4,4'-MDI, livre de isómeros. Este produto de fundo tem, depois, numa destilação final, de ser libertado dos produtos da polimerização, que entretanto se formaram durante a carga térmica, enquanto o produto superior é encaminhado para um novo processo de destilação.

Nas habituais colunas de destilação, o fluxo de abastecimento é normalmente dividido em dois fluxos de produto: um produto superior e um produto de fundo. Portanto, o fracionamento de um fluxo de vários componentes não ocorre de forma completa. Assim, por exemplo, as outras separações necessárias podem ocorrer apenas se a corrente de fundo ou o fluxo superior for submetido a uma nova etapa de destilação, semelhante à primeira. Podem, eventualmente, juntar-se outras etapas de

destilação. Nos processos contínuos é necessário, para cada etapa de destilação, preparar uma coluna própria, com os respectivos evaporadores e condensadores. Uma sequência de etapas de destilação deste tipo, leva não só a um dispêndio considerável em aparelhos, como também a um consumo considerável de energia. Os custos de funcionamento de um processo de destilação deste tipo, em várias etapas, são correspondentemente elevados. Além disso, no caso da destilação do MDI, e atendendo à carga térmica nas diversas etapas da destilação, forma-se um resíduo considerável, constituído por subprodutos, designadamente, uretdionas e carbodiimidas, em que a quantidade de produto final é reduzida.

O objectivo desta invenção consiste na preparação de um processo para a destilação de uma mistura de di-isocianato de difenilmetano isomérico, composta pelo menos por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, em que o 4,4'-di-isocianato de difenilmetano seja obtido com um grau de pureza superior, com uma fracção mássica de pelo menos 98%. Para a separação do di-isocianato de difenilmetano isomérico, o processo de destilação deverá necessitar de um dispêndio muito menor em aparelhos e de um consumo muito inferior de energia que os tradicionais processos de destilação.

O objecto da invenção consiste num processo para a destilação de uma mistura isomérica de di-isocianato de difenilmetano, que contenha pelo menos 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, em que a destilação decorra pelo menos numa etapa, na qual seja aplicada uma

coluna com parede de separação.

A destilação de uma mistura de diversos componentes numa coluna com parede de separação é já conhecida, por exemplo através da patente US 2 471 134. Numa coluna com parede de separação, esta encontra-se na linha vertical média da coluna e divide a coluna em quatro zonas: uma zona de pré-fraccionamento e uma zona principal de fraccionamento, na zona da parede de separação, assim como uma zona de fundo (zona de desvio) e uma zona de rectificação (zona superior). É na zona de pré-fraccionamento que é carregado o fluxo dos diversos componentes. O produto superior é extraído da zona de rectificação e o produto do fundo é extraído da zona de derivação. Da zona principal de fraccionamento é extraído um produto intermédio.

Segundo o processo desta invenção é possível destilar misturas de di-isocianato de difenilmetano (adiante também designadas por misturas brutas), com as mais diversas percentagens de 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano. As percentagens de 4,4'-MDI correspondem preferencialmente a 35 - 95% em peso e a soma de 2,2'-MDI e 2,4'-MDI corresponde preferencialmente a 5 - 65% em peso. A percentagem de 2,2'-MDI corresponde de preferência a uma fracção mássica de 1 a 10% em peso em relação ao 2,4'-MDI.

Preferencialmente, são destiladas misturas contendo um máximo de 3,0% em peso de 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 5 a 50% em peso de 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 50 a 95% em peso de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano. Ainda mais preferenciais são as misturas contendo 5 a 25% em peso de 2,4'-MDI e 75 a 95% em peso de

4,4'-MDI.

Por conseguinte, a mistura bruta pode conter: cloreto de benzol e outros compostos leves ebulientes, como por exemplo fenil-isocianato, com uma fracção mássica inferior a 2%, 0 a 5% em peso de poli-isocianato de polifenilmetano, e 0 a 5% em peso de compostos moleculares mais elevados, que se geram devido às cargas térmicas.

Uma mistura de isómeros de di-isocianato de difenilmetano como esta resulta da fosgenação de poli-amino-polifenil-polimetanos, os quais se geram a partir da condensação de anilina de formaldeído, para poli-isocianato de polifenil-polimetanos. Após a fosgenação, que decorre preferencialmente no monocloreto de benzol (MCB), como solvente, são de seguida totalmente removidos, pela via da destilação, o solvente e o fosgénio. Em seguida, por meio de destilação, numa separação de polímeros já conhecida, por exemplo, da patente DE 2 631 168, é obtida uma mistura de poli-isocianato de polifenil-polimetanos e di-isocianato de difenilmetanos, por um lado, e, por outro lado, uma mistura dos três isómeros 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-ci-isocianato de difenilmetano, para além de restos de solvente e outros compostos leves, ebulientes, como o fenil-isocianato. Este último, serve como mistura bruta para o processo segundo a invenção.

A mistura bruta de isómeros de di-isocianato de difenilmetano é adicionada à coluna de parede de separação, lateralmente, na zona da coluna de separação.

A coluna de parede de separação encontra-se na zona média da coluna. A extensão da parede de separação depende das condições do processo e das características dos

elementos de transferência de matéria utilizados. Na utilização de uma embalagem estruturada com, por exemplo, $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de superfície específica, o comprimento da parede de separação tem cerca de 8 m; isto significa que 2/3 de toda a zona de transferência de matéria se situam na zona da parede de separação. A parede de separação divide a coluna numa zona de pré-fraccionamento e numa zona principal de fraccionamento.

A corrente de vapor na zona de pré-fraccionamento e na zona principal de fraccionamento adapta-se em função das perdas de pressão da embalagem. A pressão total nas áreas de entrada e saída da parede de separação é igual em ambas as áreas. Se, do ponto de vista da técnica do processo, na área da parede de separação, houver uma zona mais carregada de vapor, as secções transversais da zona de pré-fraccionamento e da zona principal de fraccionamento podem também ser seleccionadas de outro modo. A selecção adequada das secções transversais parciais de ambas as zonas pode contribuir para otimizar o processo.

As embalagens são especialmente adequadas como elemento de transferência de matéria, embora também possam ser utilizados outros elementos conhecidos da técnica de destilação, como por exemplo corpos de preenchimento ou solos.

No que se refere a pressão e temperatura, a coluna da parede de separação funciona em condições de processo idênticas às de uma coluna com a técnica de destilação convencional. A pressão superior situa-se preferencialmente entre os 3 e os 12 mbar e, consoante a composição da mistura, a temperatura superior atinge, de preferência, 165 a 200°C . A pressão do fundo atinge, de preferência, entre

11 e 20 mbar, com temperaturas preferenciais de 210 a 225°C.

Na destilação da mistura de isómeros de di-isocianato de difenilmetano na coluna com parede de separação, é obtido como produto de fundo 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, com uma unidade de isómeros, ou seja, uma pureza química constituída pelos três isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI e 4,4'-MDI, com uma fracção mássica de, pelo menos, 98%.

Na destilação da mistura de isómeros de di-isocianato de difenilmetano, numa única etapa, na coluna da parede de separação, obtém-se preferencialmente, como produto de fundo, 4,4'-Di-isocianato de difenilmetano, com uma pureza química de, pelo menos, 98%, e como produto superior, consoante o fluxo de alimentação, composto por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, com uma fracção mássica máxima de 60%; 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, com uma fracção mássica entre 40 e 80%, e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, com uma fracção mássica até 5%, para além de, como fluxo lateral, uma mistura de 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, com uma relação de peso de 85:15 a 15:85.

É especialmente importante que a secção da parede de separação seja executada de modo a que, no fluxo lateral, seja extraída uma mistura de 50 a 60% em peso de MDI e de 40 a 50% em peso de 2,4'-MDI e 4,4'-MDI. Através de uma distribuição adequada dos fluxos entre a parede de separação e a zona de rectificação, é possível influenciar a concentração do 2,4'-MDI no fluxo lateral, em limites com uma amplitude de 15 a 85% de fracção mássica.

O comportamento de refluxo na parte superior é

ajustado em especial entre 10 e 250, embora deva preferencialmente ser mantido entre 60 e 120, quando o fluxo do destilado atinge 1 a 5% no fluxo de alimentação. A corrente de fundo atinge 60 a 90%, de preferência com um fluxo de alimentação de 75 a 85%.

Em alternativa, o processo de destilação segundo a presente invenção pode também ser executado em duas etapas, nas quais a primeira etapa da destilação decorre numa coluna de destilação sem parede de separação e a segunda etapa numa coluna de destilação com parede de separação. Deste modo, o produto superior da primeira etapa da destilação é transportado à coluna com parede de separação da segunda etapa da destilação.

No processo em duas etapas, a segunda etapa da destilação decorre na coluna com parede de separação, sob condições comparáveis às do processo numa só etapa. A coluna com parede de separação, em termos de pressão e temperatura, funciona em condições de processo semelhantes às utilizadas na técnica de destilação convencional. A pressão superior mantém uma variação entre 3 e 12 mbar. Consoante a composição da mistura, a temperatura superior atinge entre 165 e 200°C. A pressão de fundo situa-se na gama entre 11 e 20 mbar, com temperaturas de 210 a 225°C. A secção da parede de separação deve ser executada de modo a que, no fluxo lateral, possa ser obtida uma mistura de 50 a 60% de MDI e de 40 a 50% de 2,4'-MDI e 4,4'-MDI. Através de uma distribuição adequada dos fluxos entre a parede de separação e a zona de rectificação, é possível influenciar a concentração do 2,4'-MDI no fluxo lateral em limites com uma amplitude de 15 a 85%. Através de uma distribuição adequada dos fluxos entre a parede de separação e a zona de

rectificação, é possível influenciar a concentração do 2,4'-MDI no fluxo lateral, em limites com uma amplitude de 15 a 85%. O comportamento de refluxo na parte superior é ajustado preferencialmente entre 5 e 80, embora deva preferencialmente ser mantido entre 10 e 40, quando o fluxo do destilado atinge 5 a 20% de fracção mássica no fluxo de alimentação. A corrente de fundo atinge 7 a 30%, de preferência com um fluxo de alimentação de 15 a 25%.

A fim de atingir um grau de pureza química mais elevado no 4,4'-MDI, numa execução preferencial do processo em conformidade com a invenção, após a destilação na coluna com parede de separação é realizada uma nova destilação do produto de fundo da coluna com parede de separação, numa coluna de destilação sem parede de separação. Esta destilação adicional, que visa atingir um grau de pureza química superior, também pode ser utilizado tanto no processo de uma só etapa, com uma coluna com parede de separação, como no processo de duas etapas, com uma primeira coluna de destilação, sem parede de separação, e uma segunda coluna de destilação, com parede de separação.

Numa outra execução da invenção, a destilação da mistura de isómeros de di-isocianato de difenilmetano decorre em duas etapas e, em cada uma delas, é utilizada uma coluna com parede de separação. O produto superior da primeira coluna com parede de separação é transportado à segunda coluna com parede de separação. Graças à combinação das duas colunas com parede de separação, é omitida da destilação a etapa de clarificação que, de outro modo, estaria normalmente associada a uma coluna de destilação tradicional, conforme acima descrito, para obtenção de níveis de pureza química especialmente elevados.

A partir da primeira coluna com parede de separação, é extraído comercialmente, como fluxo lateral, 4,4'-MDI utilizável, de preferência com uma fracção mássica de 98%, mas preferencialmente com 98,5 a 99,0%. O produto superior da primeira coluna contém essencialmente todo o 2,2'-MDI adicionado e é composto por uma mistura de isómeros de 2,2'-MDI (preferencialmente com uma fracção mássica de 0,5 a 5,0%), 2,4'-MDI (com 29,0 a 55,0%) e 4,4'-MDI (com 40,0 a 70,0%). Além disso, inclui os componentes ligeiros de ebulição que são adicionados com o fluxo de alimentação, como por exemplo, cloreto de benzol. O fundo contém principalmente 4,4'-MDI (fracção mássica de 99,5 a 99,95%), com subprodutos de mais elevado peso molecular, como impurezas, resultantes da carga térmica, com uma fracção mássica inferior a 0,5% de 2,4'-MDI.

No que se refere à pressão e à temperatura, a primeira coluna com parede de separação funciona mediante condições de processo semelhantes às de uma coluna de destilação segundo a técnica convencional. A pressão superior situa-se preferencialmente na gama de 3 a 12 mbar. Consoante a composição da mistura, a temperatura superior atinge preferencialmente 165 a 200°C. A pressão do fundo chega, preferencialmente, aos 11 a 20 mbar, com temperaturas preferenciais de 210 a 225°C. O fluxo que sai da zona de rectificação passa à zona de pré-fraccionamento, numa fracção mássica de 50 a 80%. Os restantes 20 a 50% são encaminhados para a zona principal de fraccionamento. No fluxo lateral são retirados 40 a 80% como fluxo do produto.

Nesta execução do processo conforme a presente invenção, a segunda coluna com parede de separação funciona em condições comparáveis às da coluna com parede de

separação da segunda etapa do processo, em duas etapas, conforme acima descrito, com a coluna tradicional de destilação na primeira etapa da destilação. A composição do fluxo superior desta segunda coluna com parede de separação corresponde, no essencial, à composição do fluxo superior da coluna com parede de separação, num processo de uma única etapa, ou seja, com um teor máximo em 2,2'-MDI de 60%, 2,4'-MDI de 40 a 80% e 4,4'-MDI de um máximo de 5%. O fluxo lateral contém um máximo de 0,2% de 2,2'-MDI, 50 a 60% de 2,4'-MDI e 40 a 50% de 4,4'-MDI. A corrente de fundo está essencialmente livre de 2,2'-MDI. A concentração de 2,4'-MDI pode conter uma fracção mássica até 25%, embora, de preferência, contenha apenas menos do que 2%. Deste modo, este produto pode também ter uma utilização comercial.

A utilização de, pelo menos, uma coluna com parede de separação para obter 4,4'-MDI com uma pureza química elevada (pelo menos 98%), ou muito elevada (pelo menos 99%), a partir de uma mistura de três isómeros de diisocianato de difenilmetano, permite, comparativamente aos processos de destilação segundo o estado actual da técnica, poupar uma ou mesmo duas etapas da destilação. Deste modo, e por um lado, o dispêndio em aparelhos é consideravelmente inferior, dado que, para além da coluna de destilação também se poupa no permutador de calor, na tubagem, etc.. Por outro lado, deste modo reduz-se de forma significativa o consumo de energia, já que é necessário alimentar menos calor ao processo. Além disso, com um número diminuto de etapas de destilação, e dada a reduzida carga térmica da parte residual, os grupos isocianato, em resultado das reacções, são menores.

Seguidamente, a invenção vai ser explicada mais em pormenor, com a ajuda de desenhos e exemplos. Assim temos:

Figura 1: Esquema de uma primeira execução do processo segundo a invenção, com uma coluna com parede de separação.

Figura 2: Esquema de uma segunda execução do processo segundo a invenção, no qual, na primeira etapa, é utilizada uma coluna de destilação tradicional e, na segunda etapa, uma coluna com parede de separação.

Figura 3: Esquema de uma outra execução do processo segundo a invenção, com duas etapas de destilação, em que, em cada uma delas, é utilizada uma coluna com parede de separação.

Nas figuras, as colunas de destilação, iguais ou semelhantes, e os fluxos, apresentam os mesmos sinais de referência.

Exemplos:

Exemplo 1:

É realizada uma destilação, de uma só etapa, numa coluna com parede de separação, segundo a Figura 1. Adicionaram-se à coluna com parede de separação E, na zona da parede de separação, 5,9 kg/h de uma mistura isomérica, composta por 2,2'-MDI a 0,6%, 2,4'-MDI a 11,1% e 4,4'-MDI a 88,3%. Das colunas com parede de separação são extraídos: do fluxo superior-II 0,15 kg/h, composto por 23,5% de 2,2'-MDI, 75,0% de 2,4'-MDI, e 1,5% de 4,4'-MDI, para além de um fluxo lateral E-IV de 0,95 kg/h, composto por 0,05% de 2,2'-MDI, 54,90% de 2,4'-MDI, 44,05% de 4,4'-MDI, assim como uma corrente de fundo E-III de 4,8 kg/h, com uma unidade isomérica de 4,4'-MDI de 99%. Para aumentar a pureza química do 4,4'-MDI, a corrente de fundo E-III é conduzida a uma coluna adicional de destilação sem parede

de separação.

Como elementos de transferência de matéria nas colunas com parede de separação são utilizadas nas colunas de separação embalagens estruturadas com $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ de superfície específica. Uma fracção de 67% do fluido é conduzida à zona de pré-fraccionamento e de 33% à zona principal de fraccionamento. A zona de rectificação e a zona de destilação possuem, cada uma delas, 8 níveis de separação; a zona de pré-fraccionamento e a zona principal de fraccionamento possuem, cada uma delas, 12 níveis de separação, em cima e em baixo, que, com os níveis de separação superiores e inferiores - aqui e daqui em diante - significam os níveis de separação acima e abaixo da entrada do fluxo de alimentação, na zona de pré-fraccionamento, ou de extracção do fluxo lateral, na zona principal de fraccionamento. A pressão superior é de 6 mbar. O refluxo para a extracção do destilado atinge 90:1 e o refluxo para a extracção do fluxo lateral 2,6:1.

Exemplo 2:

É realizada uma destilação, em duas etapas, com uma coluna de destilação usual A, na etapa 1, e uma coluna com parede de separação F, na etapa 2, conforme a Figura 2.

De acordo com a Figura 2, adicionam-se à coluna de rectificação A (fluxo A-I) 6,3 kg/h de uma mistura isomérica, composta por 2,2'-MDI (a 0,6%), 2,4'-MDI (a 11,1%) e 4,4'-MDI (a 88,3%). Na parte superior da coluna de rectificação A são extraídos 1,55 kg/h de 2,2'-MDI com uma fracção mássica de 2,3%, 2,4'-MDI com uma fracção mássica de 42,0% e 4,4'-MDI com uma fracção mássica de

55,7% (fluxo A-II). O produto do fundo da coluna A (fluxo A-III, 4,8 kg/h) contém 4,4'-MDI de pureza química mais elevada (97%). A pressão na parte superior na coluna A é de 6 mbar. O refluxo na extracção de destilado é de 6,5:1. A zona de rectificação apresenta 8 níveis de separação e a zona de desvio 18 níveis de separação.

A corrente superior A-II é injectada na coluna com parede de separação F. Na destilação são extraídos 0,15 kg/h de um fluxo superior composto por 2,2'-MDI com uma fracção mássica de 124,5%, 2,4'-MDI com uma fracção mássica de 75,3%, e 4,4'-MDI com uma fracção mássica de 0,2% (fluxo F-II). No fundo da coluna (fluxo F-III) é extraído 4,4'-MDI com uma unidade isomérica de 99% (0,4 kg/h). O fluxo lateral F-IV, que é extraído do quarto inferior da zona da parede de separação, é composto por 2,2'-MDI (a menos de 0,1%), 2,4'-MDI (a 55%) e 4,4'-MDI (a 45%). Na coluna com parede de separação F a pressão na parte superior é de 6 mbar. O refluxo na extracção de destilado é de 21:1 e na extracção do fluxo lateral é de 1,4:1. A zona de rectificação, tal como a zona do fundo, apresentam, cada uma, 8 níveis de separação. A zona de pré-fraccionamento possui 8 níveis de separação em cima e 20 em baixo. A zona principal de fraccionamento apresenta 22 níveis de separação em cima e 6 em baixo. Como elemento de transferência de matéria são utilizadas, na coluna com parede de separação F, embalagens estruturadas com 500 m²/m³ de superfície específica. 67% do fluxo são conduzidos à zona de pré-fraccionamento e 33% à zona principal de fraccionamento.

Para obtenção de uma maior pureza química do 4,4'-MDI, os fluxos A-III e/ou F-III podem ser transportados a uma

coluna de destilação adicional, sem parede de separação, por exemplo para uma destilação rápida.

Exemplo 3:

É realizada uma destilação de uma só etapa, com uma coluna com parede de separação E, conforme a Figura 1. Na coluna com parede de separação E adicionam-se 6,33 kg/h de uma mistura isomérica composta por 2,2'-MDI (a 0,6%), 2,4'-MDI (a 10,8%), 4,4'-MDI (a 87,9%) e 0,7% de impurezas altamente ebulientes (fluxo de alimentação E-I). A corrente de fundo E-III atinge 0,4 kg/h e é composta por 4,4'-MDI (99%) e 1% de impurezas. O fluxo superior E-II é uma mistura isomérica, composta por 2,4% de 2,2'-MDI, 41,0% de 2,4'-MDI e 56,6% de 4,4'-MDI. A pureza do 4,4'-MDI, que é extraído como fluxo lateral E-IV com 4,37 kg/h, atinge uma fracção mássica de 98,9%.

Como elemento de transferência de matéria, na coluna com parede de separação E são utilizadas embalagens estruturadas com uma superfície específica de 500 m²/m³. 67% do fluxo são conduzidos à zona de pré-fraccionamento e 33% à zona principal de fraccionamento. A pressão superior é de 6 mbar. O refluxo na extracção de destilado é de 6,5:1 e na extracção do fluxo lateral é de 1,8:1. A zona de rectificação apresenta 8 níveis de separação e a zona de derivação um máximo de 4 níveis de separação. A zona de pré-fraccionamento possui 8 níveis de separação em cima e 16 em baixo. A zona principal de fraccionamento possui 16 níveis de separação em cima e 8 em baixo.

Para um novo processamento, o fluxo superior E-II (Fig. 1) pode ser adicionado ou a uma coluna de destilação tradicional, ou a uma coluna com parede de separação, cuja

corrente de fundo pode ser adicionada a uma percentagem diminuta de 2,2'-MDI, ou então a uma coluna de destilação convencional. No fundo desta segunda coluna de destilação convencional é obtido 4,4'-MDI puro e no fluxo da parte superior é obtido um produto rico em 2,4'-MDI.

Exemplo 4:

É realizada uma destilação em duas etapas, em duas colunas com parede de separação - H e J - conforme a Fig. 3. Nesta, a mistura isomérica é adicionada a uma composição contendo 0,5% de 2,2'-MDI, 11,1% de 2,4'-MDI e 88,4% de 4,4'-MDI na primeira coluna - H - na zona da parede de separação (fluxo H-I, 6,33 kg/h). Como produto de fundo H-III (0,4 kg/h) é obtido um 4,4'-MDI de elevado teor (unidade isomérica 99 %), com impurezas. O teor em 4,4'-MDI na extracção do fluxo lateral H-N (4,38 kg/h) é de 98,8%. Com o H-IV são obtidos 77% do 4,4'-MDI alimentado.

Como elemento de transferência de matéria são utilizadas na coluna H, com parede de transferência, embalagens estruturadas com 500 m²/m³ de superfície específica. 67% do líquido são transportados para a zona de pré-fraccionamento e 33% para a zona principal de fraccionamento. A pressão superior é de 6 mbar. O refluxo na extracção de destilado é de 6,5:1 e na extracção de fluxo lateral é de 1,8:1. A zona de rectificação apresenta 8 níveis de separação e a zona de derivação um máximo de 4 níveis de separação. A zona de pré-fraccionamento possui 8 níveis de separação em cima e 16 em baixo. A zona principal de fraccionamento possui 16 níveis de separação em cima e 8 em baixo.

O produto superior H-II é uma mistura isomérica

enriquecida de grupos de isocianato orto-estáveis que, para a obtenção de produtos ricos em 2,4'-MDI, deve ainda ser separado. O produto superior H-II da primeira coluna H é em seguida conduzido para a segunda coluna J, com parede de separação, na zona da parede de separação.

Como produto de fundo J-III da coluna J é obtido, na parte isomérica, um 4,4'-MDI (0,43 kg/h), sem 2,2'-MDI, com 1% de 2,4'-MDI. O fluxo lateral J-IV tem uma composição de 0,05% de 2,2'-MDI, 55% de 2,4'-MDI e 45% de 4,4'-MDI. Com o produto superior (fluxo J-II, 0,15 kg/h) é extraído do sistema o 2,2'-MDI, composto por 23,5% de 2,2'-MDI, 75% de 2,4'-MDI e 1,5% de 4,4'-MDI.

Na coluna com parede de separação J a pressão superior é de 6 mbar. O refluxo na extracção de destilado é de 21:1 e na extracção de fluxo lateral é de 1,4:1. A zona de rectificação, tal como a zona de fundo apresentam, cada uma delas, 8 níveis de separação. A zona de pré-fraccionamento possui 8 níveis de separação em cima e 20 em baixo. A zona principal de fraccionamento apresenta 22 níveis de separação em cima e 6 em baixo. Como elemento de transferência de matéria são utilizados na coluna com parede de separação J embalagens estruturadas com 500 m²/m³ de superfície específica. 67% do líquido são conduzidos para a zona de pré-fraccionamento e 33% para a zona principal de fraccionamento.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para a conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento de Patente Europeia. Embora muito cuidado tenha sido tomado na compilação das referências, erros e omissões não podem ser excluídos e o IEP não assume qualquer responsabilidade neste sentido.

Documentos de Patente citados na descrição

- DE 2322574 A [0004]
- DE 2631168 A [0005]
- DE 2425658 A [0005]
- DE 2933601 A [0006]
- DE 3145010 A [0006]
- US 2471134 A [0010]
- DE 2631168 A [0014]

Lisboa, 30/08/2010.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a destilação de uma mistura isomérica de di-isocianato de difenilmetano, composta, pelo menos, por 2,2'-di-isocianato de difenilmetano, 2,4'-di-isocianato de difenilmetano e 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, **caracterizado pelo facto de** a destilação ser realizada em pelo menos uma etapa e de ser utilizada pelo menos uma coluna com parede de separação.

2. Processo segundo a reivindicação 1, **caracterizado pelo facto de** a mistura isomérica de di-isocianato de difenilmetano conter uma percentagem de 75 a 95% em peso de 4,4'-di-isocianato de difenilmetano.

3. Processo segundo as reivindicações 1 ou 2, **caracterizado pelo facto de** a destilação decorrer em duas etapas, com uma coluna com parede de separação na segunda etapa da destilação, em que o produto superior da primeira etapa da destilação é conduzido à coluna com parede de separação da segunda etapa da destilação.

4. Processo segundo uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo facto de**, após a destilação na coluna com parede de separação, o produto de fundo da coluna com parede de separação ser submetido a uma nova destilação.

5. Processo segundo uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo facto de** a destilação decorrer em duas etapas e de, em cada uma delas, se utilizar uma coluna com

parede de separação, em que o produto superior da primeira coluna com parede de separação é conduzido à segunda coluna com parede de separação.

Lisboa, 30/08/2010.

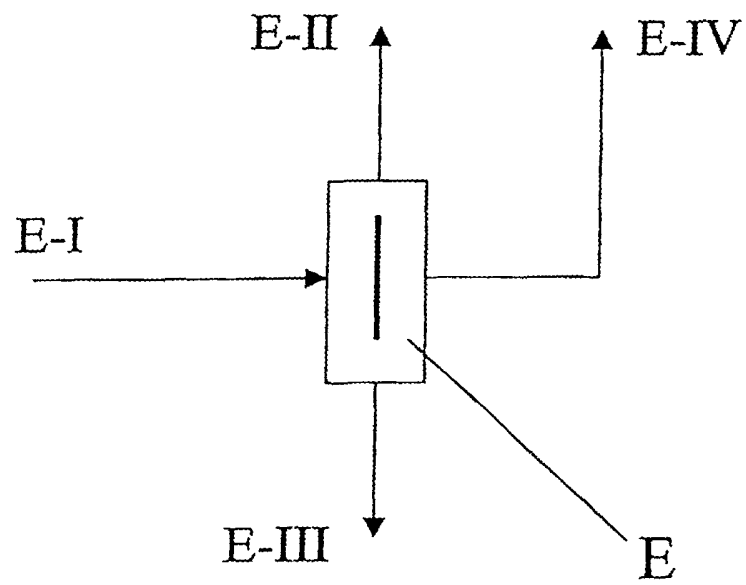


Fig. 1

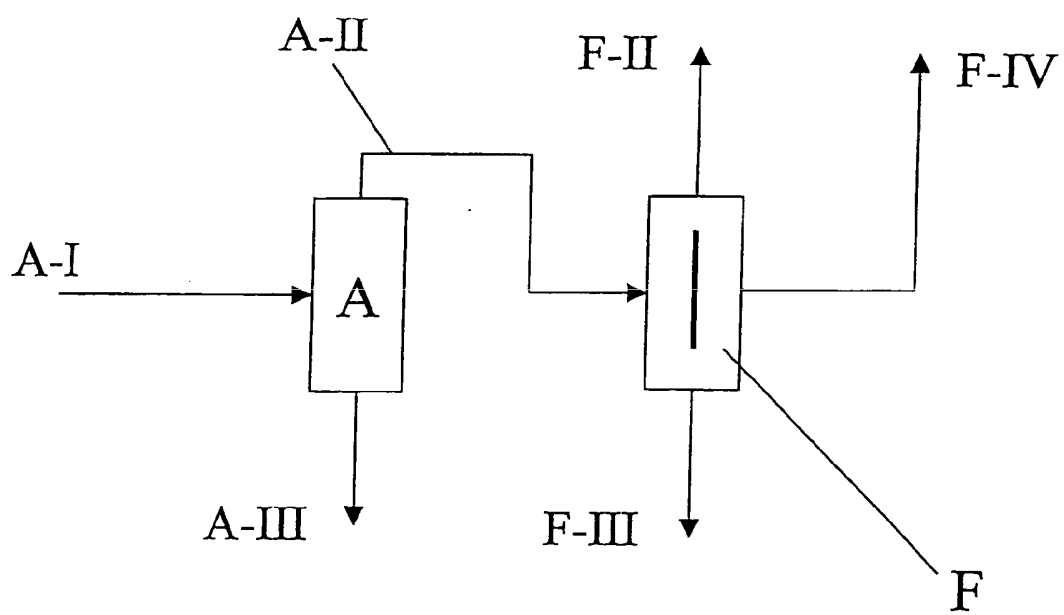


Fig. 2

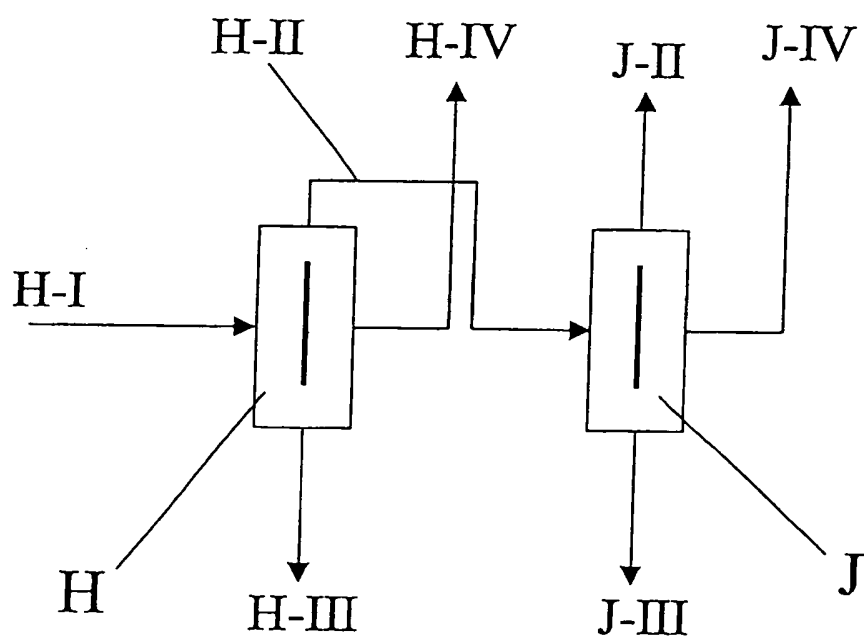


Fig. 3