

(11) Número de Publicação: **PT 1873142 E**

(51) Classificação Internacional:  
**C07C 263/10** (2007.10) **C07C 265/14** (2007.10)

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

(22) Data de pedido: <b>2007.06.13</b>	(73) Titular(es): <b>BAYER MATERIALSCIENCE AG</b> <b>51368 LEVERKUSEN</b>	<b>DE</b>
(30) Prioridade(s): <b>2006.06.26 US 474795</b>		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2008.01.02</b>	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2009.11.04</b> <b>003/2010</b>	<b>FRITZ POHL DR.</b>	<b>DE</b>
	<b>RICARDO SERRA</b>	<b>DE</b>
	<b>MATTHIAS EHLERS</b>	<b>DE</b>
	<b>JEFFREY S. BOLTON</b>	<b>DE</b>
	<b>GARY B. SOLAK</b>	<b>US</b>
	(74) Mandatário: <b>MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA</b> <b>AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ISOCIANATOS**

(57) Resumo:

**RESUMO**

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ISOCIANATOS"**

Os isocianatos são produzidos por meio da reacção de uma amina orgânica com fosgénio, num processo que inclui, pelo menos, três fases. A primeira fase é realizada num misturador dinâmico. A segunda fase é realizada em, pelo menos, um reactor. A terceira fase é realizada em, pelo menos, um aparelho de separação de materiais. A pressão no reactor da segunda fase deverá ser superior ou igual à pressão do misturador dinâmico. A pressão no aparelho de separação de materiais deverá ser inferior à pressão no reactor da segunda fase.

DESCRIÇÃO

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO CONTÍNUA DE ISOCIANATOS"**

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de isocianatos por meio da reacção de aminas orgânicas com fosfogénio, no qual a reacção é realizada em, pelo menos, três fases. A primeira fase é realizada num misturador dinâmico. A segunda fase é realizada em, pelo menos, um reactor. A terceira fase é realizada em, pelo menos, um aparelho de separação de materiais. A pressão no reactor da segunda fase deverá ser superior ou igual à pressão do misturador dinâmico. A pressão no aparelho de separação de materiais deverá ser inferior à pressão no reactor da segunda fase.

O processo de preparação de isocianatos a partir de aminas e fosfogénio é já conhecido. Dependendo do tipo de aminas, a reacção é levada a cabo na fase gasosa ou na fase líquida e de forma descontínua ou de forma contínua (W. Siefken, *Liebigs Ann.* 562, 75 (1949)).

A preparação contínua de isocianatos orgânicos por meio da reacção de aminas orgânicas primárias tem sido descrita em várias ocasiões e é realizada a uma escala industrial.

Veja-se, por exemplo, *Kunststoffhandbuch*, volume 7 (*Polyurethane*), 3.<sup>a</sup> edição revista, e Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, p. 76 *et seq.* (1993). Em especial, os isocianatos aromáticos TDI (toluenodiisocianato), MDI (difenilmetanodiisocianato), PMDI (polimetilenopolifenilenopoliisocianato) e misturas dos dois últimos, e os isocianatos alifáticos HDI (hexametilenodiisocianato) e IPDI (diisocianato de isofoforona) são preparados em todo o mundo a uma escala industrial.

As sínteses industriais modernas dos isocianatos aromáticos MDI e TDI e dos diisocianatos alifáticos HDI e IPDI são realizadas quase exclusivamente através de processos contínuos. Um processo contínuo para a realização da reacção em vários recipientes de fluxo contínuo pode, por exemplo, ser consultado na patente de invenção DE-A-844-896.

A forma de realização contínua do processo normalmente ocorre em duas fases. Na primeira fase da fosgenação, a amina é feita reagir com fosgénio para dar origem ao cloreto de carbamoil, cloreto de hidrogénio e cloridrato de amina correspondentes. A reacção entre a amina e o fosfogénio é muito rápida e fortemente exotérmica, e

prosseque mesmo sob baixas temperaturas. Para minimizar a formação de subprodutos e de sólidos, a amina e o fosfógeno, ambos opcionalmente em solvente orgânico, deverão ser rapidamente misturados, de forma que a primeira fase de fosgenação ocorra num misturador, frequentemente um bico. Na segunda fase da fosgenação, o cloreto de carbamoil decompõe-se para formar o isocianato e cloreto de hidrogénio desejados e o cloridrato de amina é fosgenado para formar o cloreto de carbamoil. A temperatura da segunda fase de fosgenação é normalmente superior do que aquela da primeira fase.

A reacção entre as aminas e o fosfógeno na fase líquida é muito rápida sob todas as temperaturas e pressões industrialmente convencionais, por isso, é desejável uma boa mistura de forma a suprimir reacções secundárias. Assim sendo, a fosgenação das aminas primárias num reactor misturador semelhante à primeira fase da fosgenação, foi descrita em várias ocasiões.

Os misturadores podem basicamente ser divididos em misturadores dinâmicos (por exemplo, agitadores, turbinas ou sistemas rotor/estator) e misturadores estáticos (por exemplo, misturadores Kenics, misturadores Schaschlik ou misturadores SMV, bem como misturadores a jacto, como bicos

ou misturadores T (*Fortschr. Verf. Technik* 23, 1985, 373; *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 1987, 1184)).

Os misturadores considerados úteis em tais processos incluem bicos como os bicos de ranhura anular (patente de invenção DE-A-17 92 660), bicos de fieira anular (patente de invenção DE-A-37 44 001), bicos de mistura a jacto suave (patente de invenção EP-A-0 065 727), bicos de jacto de câmara angular (patente de invenção DD-A-300 168), bicos de triplo caudal (patente de invenção DD-A-132 340), câmaras de mistura de contra-corrente (patente de invenção DE-PS 1 146 872), bicos de Pitot (patente de invenção FR-A-69 428) e bicos de mistura Venturi (patente de invenção DE-AS 1 175 666). São também conhecidos os misturadores em linha (patente de invenção US-A-3 321 283), bombas de mistura centrífugas ou de reacção (patente de invenção EP-A-0 291 819), reactores tubulares (patente de invenção US-A-3 226 410) ou misturadores de microestruturas (patente de invenção EP-A-0 928 785).

A patente de invenção DD-A-132 340 descreve um processo destinado à fosgenação de aminas sob pressão e temperatura elevada, na presença de um solvente homogéneo, para dar origem a mono-, di- e poliisocianatos. Neste processo, uma mistura de amina e monoclorobenzeno e uma mistura de

fosgénio e monoclorobenzeno, divididas em várias correntes parciais, são introduzidas em paralelo num reactor. Uma parte da mistura de fosgénio e monoclorobenzeno é introduzida de forma central e a mistura de amina e monoclorobenzeno é introduzida em volta desta corrente central. A mistura de fosgénio e monoclorobenzeno é rodeada pela mistura de amina e monoclorobenzeno. A título de exemplo, a mistura de poliamina e monoclorobenzeno é alimentada anularmente no reactor de fosgenação a 150°C. Antes de entrar no reactor, a mistura é preparada num movimento rotativo através de um dispositivo de rotação adequado. Uma mistura de fosgénio e monoclorobenzeno aquecida a 150°C é introduzida num reactor como co-reagente. A velocidade relativa dos dois co-reagentes é de aproximadamente 15 m/seg.

A patente de invenção EP-A-0 830 894 descreve um reactor de mistura para a fosgenação de aminas primárias, no qual a entrada para um material é formada no eixo da câmara de mistura e a entrada para (pelo menos um) outro material assume a forma de um elevado número de bicos dispostos numa simetria rotacional relativamente ao eixo da câmara de mistura. Cada um dos bicos possui uma lingueta

amovível na direcção do eixo do bico. A lingueta tem a capacidade de libertar os sólidos que aderem ao bico.

Foram definidos vários aparelhos para a segunda fase de fosgenação, que é opcionalmente utilizada em simultâneo como um tanque de separação de fases. A preparação de isocianatos a partir das correspondentes aminas por fosgenação ocorre em reactores de tanque agitado (veja-se, por exemplo, a patente de invenção DE-OS 14 68 445), numa série de reactores de tanque agitado (patente de invenção DE-PS 844 896), colunas de reacção compacta (por exemplo, patente de invenção WO-A-99/54289) ou colunas não compactas (por exemplo, *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, 4.<sup>a</sup> edição (1977), volume 13, pág. 351 *et seq.*). Os reactores de circulação também são utilizados para criar um sistema de recirculação, de forma a permitir um tempo de residência suficiente, para uma conversão completa no caso de um volume de reacção limitada (*holdup* ou tempo de retenção).

A síntese dos isocianatos geralmente ocorre na primeira fase, a uma temperatura bastante reduzida e na segunda fase, a uma temperatura significativamente mais elevada num aparelho de retenção. Este procedimento é frequentemente designado por fosgenação a quente e frio (*cold-hot*

*phosgenation*), descrita, por exemplo, em W. Siefken, *Liebigs Annalen der Chemie* 562 (1949), pág. 96. Em primeiro lugar, é preparada uma suspensão das substâncias intermédias de cloreto de carbamoil e cloridrato de amina a uma baixa temperatura, em especial a 0°C ou à temperatura ambiente, mas não excedendo os 60°C, e esta suspensão é, posteriormente, convertida no isocianato a altas temperaturas, em particular no intervalo situado entre 100 e 200°C, num aparelho de retenção. Tais processos de duas fases são descritos na obra *Kunststoffhandbuch*, volume 7, Carl Hanser Verlag, Munique-Viena, pág. 76 *et seq.* (1993) e, por exemplo, nas patentes de invenção DE-A-20 58 032, DE-A-21 53 268 e DE-A-1 233 854.

Uma desvantagem do procedimento de duas fases com uma baixa temperatura na primeira fase e uma temperatura elevada na segunda fase (fosgenação a quente e frio) diz respeito às baixas taxas de reacção e, conseqüentemente, aos baixos rendimentos de espaço e tempo, devido às baixas temperaturas da primeira fase da reacção. As baixas temperaturas (alta solubilidade do fosgénio) e os longos tempos de reacção (reactores de grandes dimensões) implicam também um elevado tempo de retenção do fosgénio, que não é desejável por razões de segurança. As baixas temperaturas

também são problemáticas devido à precipitação massiva do cloreto de carbamoil formado como substância intermédia, que se decompõe rapidamente a temperaturas elevadas. Tal facto envolve o risco de bloqueio e de depósitos. Além disso, o arrefecimento dos reagentes e subsequente aquecimento da mistura de reacção não é vantajoso em termos energéticos. Para se obterem rendimentos económicos de espaço e tempo, é necessário trabalhar sob temperaturas elevadas em todas as fases dos processos industriais para a preparação de isocianatos orgânicos através da fosgenação de aminas orgânicas primárias. No entanto, sob temperaturas elevadas, a solubilidade do fosgénio na mistura de reacção diminui e com ela o excesso de fosgénio disponível para a reacção, já que a reacção normalmente ocorre na fase líquida, mas é necessária uma grande quantidade de fosgénio para se obterem altos rendimentos de isocianatos. A patente de invenção EP-A-0 716 079 descreve a influência da pressão e da temperatura na reacção e o excesso de fosgénio. A redução do excesso de fosgénio sob temperaturas elevadas é geralmente contrariada por um aumento da pressão da reacção.

A patente de invenção DE-OS 17 68 439 descreve um processo para a preparação contínua de isocianatos

orgânicos que se caracteriza pela combinação de uma alta temperatura acima dos 180°C e uma alta pressão de 20 a 150 atm, juntamente com uma alta concentração de fosgênio na região da reacção. A quantidade de fosgênio introduzida é 2,5 a 5,5 vezes superior à quantidade estequiométrica. A pressão altamente elevada e a temperatura muito elevada têm a capacidade de produzir rendimentos aceitáveis de espaço e tempo. O tempo de residência dos reagentes na zona de reacção é de 5 a 60 segundos. O solvente preferido é clorobenzeno. A desvantagem do processo consiste no baixo rendimento e qualidade provocados pela elevada formação de subprodutos, em especial ureias, devido à temperatura elevada.

A patente de invenção EP-A-0 065 727 descreve um processo que utiliza um bico e um reactor tubular. Neste processo, os monoisocianatos e poliisocianatos orgânicos são preparados de forma contínua numa reacção de fase única através da combinação contínua de soluções de monoaminas ou poliaminas primárias em solventes orgânicos inertes com quantidades em excesso de fosgênio diluído num solvente inerte, sob pressões de 10 a 1000 bar, preferivelmente de 25 a 150 bar, e temperaturas entre 120°C e entre 300°C, preferivelmente entre 150°C e entre 250°C, numa câmara de

mistura e opcionalmente numa zona de reacção a jusante, com processamento contínuo. A solução de fosgénio, usado em excesso, é continuamente introduzida numa câmara de mistura e o componente de amina, usado em proporções estequiométricas, é introduzido com recurso a um bico de mistura a jacto suave. O bico de mistura a jacto suave, essencial no processo, possui um diâmetro interno de 0,1 a 30 mm. Uma pressão diferencial de pelo menos 0,5 bar, preferivelmente de 1 a 200 bar, e mais preferivelmente de 3 a 50 bar, é mantida na solução de amina introduzida através do bico. A razão molar do fosgénio e dos grupos amina situa-se entre 2:1 e 30:1, preferivelmente entre 3:1 e 18:1.

A zona de pós-reacção pode ser um reactor tubular, um reactor multitubular de leito fixo ou, por exemplo, uma série de reactores de tanque agitado. O tempo de residência médio no recipiente de mistura e a zona de reacção a jusante é de entre 5 segundos e 5 minutos. A mistura de reacção que deixa a zona de pós-reacção é expandida num recipiente de expansão sob pressão normal numa ou mais fases, sendo que a temperatura cai até os 50°C e os 150°C. As fases gasosa e líquida são separadas no recipiente de

expansão. O solvente usado é preferivelmente clorobenzeno ou o-diclorobenzeno.

A patente de invenção GB-A-827 376 descreve um processo contínuo para a preparação de isocianatos aromáticos através da reacção de uma amina na forma livre num solvente, ou sob a forma de um sal rapidamente decomposto em amina, suspenso num solvente, e uma solução de fosgénio num solvente inerte, sob pressão superior a  $3 \cdot 10^5$  Pa. Neste processo descrito, os reagentes são introduzidos em simultâneo, com mistura, na extremidade inferior de um reactor tubular vertical. A fase líquida é recolhida num tanque, a partir do qual é retirada para isolamento do isocianato. Este tanque pode ser um aparelho separador de fases que é operado sob a mesma pressão, comunica com o orifício de saída de líquidos através de um tubo de descarga e possui uma válvula de borboleta no orifício de saída de líquidos. O líquido separado no tanque é introduzido numa coluna operada sob pressão atmosférica ou sobrepressão e temperatura elevada, sendo o fosgénio residual e o cloreto de hidrogénio separado na forma gasosa no topo. O fosgénio em excesso é condensado (preferivelmente com água de refrigeração) fora da mistura de cloreto de hidrogénio e fosgénio separada no tanque, e

assim o cloreto de hidrogénio separados desta forma é expandido e aspirado. Os reagentes são introduzidos no reactor tubular através de uma bomba comum ou duas bombas separadas, ou são misturados num bico Venturi, preferivelmente com orifícios de entrada separados para os dois reagentes, e transferidos desse ponto para o reactor tubular. A temperatura no reactor tubular situa-se entre os 80°C e os 200°C e uma pressão inferior a  $3 \cdot 10^5$  Pa, no limite máximo da pressão do vapor da mistura de reacção e preferivelmente entre os 15 e os  $20 \cdot 10^5$  Pa.

A patente de invenção US-A-3 226 410 descreve um processo contínuo para a preparação de isocianatos aromáticos através da mistura de uma corrente de uma amina aromática numa corrente de fosgénio, num reactor tubular com números de Reynolds superiores a 2100 (preferivelmente entre 5000 e 2,000 000) e a temperaturas entre os 60°C e os 90°C e preferivelmente entre 80°C e 85°C. A quantidade de fosgénio é de, pelo menos, 1 mol, preferivelmente entre 6 a 12 moles, por mol de amina. Após o pré-aquecimento, se adequado, a solução de reacção é posteriormente transferida para um segundo reactor, em especial, um tanque ou coluna, que se encontra a uma temperatura entre os 110°C e os 135°C, e preferivelmente entre os 110°C e os 120°C. A

concentração de amina situa-se entre os 2 e os 25% por peso, e preferivelmente entre os 5 e os 10% por peso, e a concentração de fosgénio situa-se entre os 10 e os 100% por peso, e preferivelmente entre os 10 e os 60% por peso. A pressão sob a qual a corrente de fosgénio é transferida para o reactor tubular situa-se entre os 50 e os 170 psig; a pressão da corrente de amina deverá ser superior de forma a prevenir possível mistura em fluxo reverso (*backmixing*). A fase líquida, que contém isocianato, solvente, quantidades relativamente pequenas de subprodutos, cloreto de hidrogénio e fosgénio diluídos no solvente, é retirada do segundo reactor separadamente da fase gasosa, que contém cloreto de hidrogénio, solvente, fosgénio e traços de isocianato. Os solventes usados são hidrocarbonetos clorados que são inertes e apresentam um ponto de ebulição mais baixo do que os isocianatos. O clorobenzeno é especialmente preferido.

Sob uma pressão de 45 psig ou superior, o segundo reactor é seguido de um tanque de retenção e um recipiente amortecedor a partir do qual o material é transferido sob regulação contínua para uma coluna, para remoção do fosgénio em excesso.

O fosgénio, cloreto de hidrogénio e solvente são conduzidos no topo e recirculados no tanque de fosgénio. O produto do fundo, composto por isocianato e solvente, é conduzido para separação do solvente por destilação, preferivelmente numa das fases. O solvente separado do isocianato é utilizado para absorver o fosgénio residual da corrente de cloreto de hidrogénio. O fosgénio retirado do segundo reactor e do tanque amortecedor é condensado em duas fases e recirculado no tanque de fosgénio. A mistura de fosgénio e cloreto de hidrogénio não condensáveis é transferida para um absorvente de fosgénio no qual é introduzido o solvente obtido na separação do solvente.

O gás não absorvido, principalmente o cloreto de hidrogénio, é posteriormente feito reagir num absorvente, resultando em ácido clorídrico aquoso.

O reactor tubular deverá ser construído de forma semelhante a um reactor com escoamento tipo pistão (*plugflow reactor*) sem curvas, bolsas ou outros acessórios internos, que podem produzir zonas mortas, de forma prevenir a deposição de sólidos. Os elevados números de Reynolds e a concepção do reactor com tubos rectos deverão permitir que o líquido limpe de forma contínua os depósitos aglomerados nas paredes.

A patente de invenção DE-A-27 47 524 descreve um processo contínuo para a preparação de isocianatos aromáticos, no qual o reactor é suficientemente aquecido para impedir que o fosgénio adicionado provoque arrefecimento e, conseqüentemente, a formação de depósitos aglomerados da substância intermédia de cloreto de carbamoil na parede do reactor. É descrito um reactor com escoamento tipo pistão composto por dois tubos coaxiais nos quais os dois reagentes, amina e fosgénio, num solvente orgânico, são introduzidos separadamente em contra-corrente e misturados na extremidade do tubo interno. Refere-se que o fluxo reverso (*backmixing*) na zona de alimentação é eliminado, minimizando a formação de subprodutos. Uma camisa de vapor é usada para controlar a temperatura e impedir que a zona de mistura seja bloqueada com a substância intermédia de cloreto de carbamoil. Refere-se que as temperaturas necessárias se situam entre os 90°C e os 140°C e as temperaturas indicadas situam-se geralmente entre os 90°C e os 200°C.

No entanto, a temperatura inicial situa-se entre os 60°C e os 90°C. O limite superior da pressão é determinado por considerações práticas. É mencionado o valor de 2 atm como sendo a pressão confortável. A concentração de amina

no solvente inerte é de 2 a 20% e preferivelmente de 5 a 10%. Diclorobenzeno é o solvente inerte preferido.

Um reactor tubular é também o aparelho preferido para o processo descrito na patente de invenção WO-A-96/16028 para a preparação de isocianatos com isocianato como solvente. A patente de invenção WO-A-96/16028 descreve um processo contínuo de uma só fase em que a amina primária, opcionalmente diluída num solvente inerte, é feito reagir com fosgénio, sendo que 10 a 60% por peso são diluídos no isocianato, com base na solução de isocianato e fosgénio, a temperaturas situadas entre os 60°C e os 180°C e pressões situadas entre 1 e 30 bar, dando origem ao isocianato correspondente. A razão molar do fosgénio e amina usados é situa-se entre 4:1 e 1:1, e o isocianato usado como solvente é livre de sólidos e apresenta um valor de cloro hidrolisável inferior a 2%.

A patente de invenção DE-A-198 17 691 descreve um processo de duas fases para a preparação de misturas de difenilmetanodiisocianato (MDI) e polimetilenopolifenilenopoliisocianato (PMDI), com um conteúdo reduzido de produtos clorados e um reduzido índice de iodo.

Neste processo, as correspondentes misturas de difenilmetanodiaminas (MDA) e polifenilenopolimetilenodiaminas (PMDA) são feitas reagir com fosgénio na presença de, pelo menos, um solvente orgânico, a temperatura elevada, e o fosgénio e solvente em excesso são separados após a conclusão da fosgenação, e o produto da reacção é termicamente tratado. As razões molares do fosgénio e do cloreto de hidrogénio no aparelho de retenção da segunda fase da fosgenação são simultaneamente de 10 a 30:1 na fase líquida, e de 1 a 10:1 na fase gasosa. Na segunda fase da fosgenação, os cloretos de carbamoil e cloridratos de amina formados na primeira fase da fosgenação, ou seja, num misturador estático, passam através de um aparelho de retenção, no qual os cloridratos de amina são fosgenados nos cloretos de carbamoil correspondentes, e os cloretos de carbamoil são clivados nos isocianatos e cloreto de hidrogénio correspondentes. A temperatura da primeira fase situa-se, convencionalmente, entre os 40°C e os 150°C, preferivelmente entre os 60°C e os 130°C, e mais preferivelmente entre os 90°C e os 120°C. Os misturadores estáticos usados na primeira fase são preferivelmente bicos. Exceptuando os agitadores mecânicos e os reactores

de tanque agitado, o aparelho de retenção usado na segunda fase é preferivelmente uma coluna, em particular, uma coluna de reacção predominantemente com < 10 placas. É particularmente vantajoso operar a coluna em contracorrente. A temperatura da base da coluna situa-se, preferivelmente, entre os 80°C e os 120°C, e mais preferivelmente entre os 90°C e os 110°C. A pressão do topo da coluna situa-se preferivelmente entre 1,0 e 4,7 atm, mais preferivelmente entre 2,0 e 3,7 atm.

A patente de invenção US-A-3 544 611 também descreve um processo para a preparação de isocianatos orgânicos sob alta pressão (entre 10 a 50 bar) usando uma coluna de reacção. O primeiro passo na preparação do isocianato, nomeadamente na reacção entre a amina e o fosgénio para gerar a substância intermédia cloreto de carbamoil, é realizado num reactor circular (circuito de mistura). O segundo passo da reacção, nomeadamente a decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato, ocorre numa coluna de reacção a jusante do circuito de mistura, obtendo-se uma mistura de cloreto de hidrogénio e fosgénio no topo da coluna. O fosgénio obtido é recirculado no topo da coluna. O fosgénio é retirado de um orifício de saída do líquido na

secção de rectificação da coluna e é novamente recirculado na reacção (circuito de mistura).

A separação do fosgénio residual da mistura de reacção retirada do fundo da coluna de reacção ocorre numa outra coluna, na qual o fosgénio é retirado do topo, condensado em duas fases de forma análoga àquela realizada na primeira coluna, e recirculada num circuito de mistura da reacção. A reacção que origina o isocianato é completada na coluna de reacção. Refere-se que, surpreendentemente, rendimentos mais elevados de isocianato são obtidos através da reacção a altas temperaturas de pelo menos 10 atm.

Uma coluna de reacção é também utilizada na patente de invenção DE-A-37 36 988, que descreve um processo contínuo para a preparação de monoisocianatos ou poliisocianatos orgânicos numa reacção de uma só fase, através da reacção da amina, diluída num solvente orgânico, com fosgénio, diluído num solvente orgânico, numa coluna de reacção a uma temperatura inferior a 150°C. A mistura de reacção é conduzida pela coluna de reacção de forma contínua, desde o fundo até ao topo. A coluna de reacção possui, pelo menos, 10 câmaras separadas umas das outras por bandejas perfuradas. A concentração da amina no solvente inerte situa-se entre os 5 e os 40% por peso, preferivelmente

entre os 7 e os 20% por peso. Os solventes preferidos são o clorobenzeno ou diclorobenzeno, ou misturas dos mesmos. O fosgênio é usado sob a forma de solução entre 30 a 65% por peso ou, preferivelmente, numa solução entre 40 a 65% por peso, em solvente inerte.

A razão equivalente de amina e fosgênio é de 1:1,5 a 1:7, preferivelmente entre 1:2 e 1:5. A temperatura no topo da coluna situa-se preferivelmente entre os 70°C e os 130°C, mais preferivelmente entre os 90°C e os 125°C e no máximo 150°C. O tempo médio de residência na coluna de reacção é, no máximo, de 120 minutos, preferivelmente num máximo de 60 minutos. A pressão na coluna situa-se entre os 1,2 e os 3 bar abs e preferivelmente entre os 1,5 e os 2,5 bar abs.

Como aparelho de retenção, a patente de invenção DE-A-37 44 001 propõe uma coluna de bandejas perfuradas através da qual o material flui do fundo para o topo e que possui > 10 bandejas perfuradas e preferivelmente entre 20 a 50 bandejas perfuradas, um tempo máximo de residência de 120 minutos e preferivelmente no máximo de 60 minutos, uma velocidade de líquido de 0,05 a 0,4 m/s preferivelmente de 0,1 a 0,4 m/s, e velocidade de gás entre 2 a 20 m/s e preferivelmente entre 3,5 a 10 m/s. As bandejas perfuradas

integradas de forma horizontal formam 10 a 50 câmaras. A temperatura do topo da coluna de reacção é inferior a 150°C, preferivelmente entre 70°C e 130°C, e mais preferivelmente entre 90°C e 125°C. A pressão no topo da coluna situa-se entre 1,2 e 3 bar (abs) e preferivelmente entre 1,5 e 2,5 bar (abs). É utilizado um bico na primeira fase da fosgenação.

Os processos supra citados prosseguem com rendimentos significativamente mais elevados de espaço e tempo do que aqueles das fosgenações a frio e quente convencionais. Uma desvantagem destes processos, tal como acontece com as fosgenações a frio e quente, consiste no facto de a fosgenação do cloridrato de amina e a decomposição do cloreto de carbamoil ocorrerem no mesmo reactor, o que conduz a tempos de residência mais longos e tempos de retenção do fosgénio mais elevados, promovendo a reacção secundária de isocianato já formado com amina, dando origem a ureias.

Em muitos processos, a reacção de fosgénio com amina é realizada num reactor circular ou reactor com reciclo no qual, para além das correntes de alimentação de amina e fosgénio, opcionalmente num solvente, é recirculada pelo menos uma parte da mistura de reacção. Esta diluição

através da recirculação da mistura de reacção formada serve, por um lado, para otimizar a facilidade de manuseamento da mistura de reacção, que é atribuível à acção do solvente do isocianato em preparação (patente de invenção DE-A-1 192 641), e principalmente, para controlar a temperatura ou otimizar a dissipação do calor de forma a obter temperaturas mais baixas. A reacção entre a amina e o fosgénio é fortemente exotérmica. Se o curso da reacção e o design do aparelho forem desfavoráveis, as temperaturas mais elevadas provocam uma maior formação de subprodutos que, no caso do toluenodiisocianato (TDI), conduz a uma perda do rendimento e à produção de alcatrão. As ureias são os principais subprodutos obtidos.

A patente de invenção DE-A-26 24 285 descreve um processo de circuito de mistura para a preparação contínua de isocianatos orgânicos a partir de aminas orgânicas e fosgénio na presença de solventes orgânicos, na qual o fosgénio é misturado com a solução de reacção circulada. A mistura de reacção resultante e as aminas ou solução de amina são introduzidas na mistura e na zona de reacção de forma a produzir uma dissipação de energia de 5 a 1000 kJ por m<sup>3</sup> de mistura de reacção recirculada, acrescida da solução de amina adicionada. A reacção ocorre a

temperaturas entre 90°C e entre 220°C, preferivelmente entre 120°C e 180°C, e num intervalo de pressão de 1 a 10 bar, preferivelmente de 1 a 3 bar. Os tempos de residência situam-se entre os 10 e os 180 minutos. A razão molar da amina e fosgénio é calculada de forma a 1 a 10 mol, preferivelmente de 1,3 a 4 mol, estarem presentes por grupo amino na mistura de reacção. Os rendimentos são de 88 a 98% por peso, com base na amina usada.

O processo do circuito de mistura descrito na patente de invenção DE-A-26 24 285 é adicionalmente descrito na patente de invenção EP-A-0 150 435. Esta patente de invenção descreve um processo para a preparação contínua de isocianatos orgânicos através da reacção de aminas orgânicas com fosgénio na presença de solventes orgânicos, no qual o cloreto de hidrogénio é separado e parte da mistura de reacção é circulada, e em que o conteúdo de cloreto de hidrogénio da mistura de reacção recirculada após a separação do cloreto de hidrogénio para a adição de aminas é igual ou inferior a 0,5% por peso, preferivelmente entre 0,01 e 0,4% por peso, com base no peso total da mistura de reacção, antes da adição de aminas, e a razão molar de grupos fosgénio e amina nas aminas orgânicas situa-se entre 12 e 200:1. A reacção é levada a cabo a

temperaturas de 100°C a 220°C, preferivelmente entre 120°C e 180°C, num intervalo de pressão entre 5 e 100 bar, preferivelmente entre 15 e 50 bar.

Da mesma forma, a patente de invenção DE-A-34 03 204 é um desenvolvimento da patente de invenção DE-A-26 24 285. É descrito um processo para a preparação contínua de isocianatos orgânicos, preferivelmente poliisocianatos, através da reacção de aminas orgânicas, preferivelmente poliaminas, com fosgénio na presença de solventes orgânicos, sob uma pressão de, por exemplo, 5 a 100 bar, a temperaturas elevadas de, por exemplo, 100°C a 220°C, em que parte da mistura de reacção é circulada, preferivelmente de acordo com o princípio de circulação natural, o conteúdo de cloreto de hidrogénio da mistura de reacção antes da adição de aminas é inferior a 0,5% por peso, com base no peso total da mistura de reacção, e a razão molar de grupos fosgénio e amino nas aminas orgânicas situa-se entre 12 e 200:1.

A patente de invenção DE-A-32 12510 também descreve um processo para a preparação contínua de isocianatos orgânicos usando um reactor com reciclo. A amina orgânica primária, em estado praticamente disperso, é colocada em contacto com um excesso de fosgénio, a uma pressão

manométrica ou sobrepressão de 10 kg/cm<sup>2</sup>, ou seja, 10 bar, e a uma temperatura entre 60°C e 100°C, em que é formado um cloreto de carbamoil orgânico correspondente a partir da amina orgânica e cloridrato intermédio, e o cloreto de hidrogénio é formado enquanto subproduto. A conversão nesta primeira fase é tal que 30 a 70% do cloreto de carbamoil é convertido em isocianato. A mistura de reacção é mantida a uma pressão manométrica ou sobrepressão de 10 kg/cm<sup>2</sup> e a uma temperatura de 120°C a 160°C, em que é obtida a conversão do cloridrato em cloreto de carbamoil e é concluída a conversão de cloreto de carbamoil em isocianato. A reacção ocorre num reactor com reciclo (linha de recirculação) ou num recipiente de reacção semelhante a um tanque. No primeiro caso, o fosgénio juntamente com o solvente é circulado numa linha de recirculação tubular, e a amina é misturada num circuito de mistura. O tempo de residência situa-se entre os 30 e os 120 minutos numa primeira fase, e entre 10 a 120 minutos na segunda fase. O solvente escolhido é o-diclorobenzeno.

As patentes de invenção GB-A-763 535 e DE-A-18 11 609 descrevem reactores circulares ou reactores com reciclo (circuitos de mistura enquanto sistema de reacção). O isocianato orgânico é preparado através da reacção de uma

amina com fosgênio numa reacção contínua de uma só fase com a recirculação de isocianato, solvente e fosgênio por reagir. A pressão suficiente no processo descrito na patente de invenção GB-A-763 535 é de 5 a 20 libras por polegada quadrada (psi), a temperatura da reacção é de 90°C a 180°C, a concentração de TDA no solvente é de 5 a 30%, o excesso estequiométrico de fosgênio é de pelo menos 25% e preferivelmente de 70 a 110%, e os solventes usados são hidrocarbonetos aromáticos clorados, preferivelmente o-diclorobenzeno. Na patente de invenção DE 18 11 609, a amina orgânica, opcionalmente em o-diclorobenzeno ou outro solvente, e o fosgênio em excesso são misturados sob elevada pressão de corte na mistura de reacção em circulação, sendo possível, graças à mistura, seleccionar condições que diferem da patente de invenção GB 763 535. A pressão da reacção é preferivelmente de pelo menos 1,8 a  $14 \cdot 10^5$  Pa, preferivelmente  $4,2 \cdot 10^5$  Pa ou  $3,5 \cdot 10^5$  Pa. A temperatura de reacção preferida referida situa-se entre os 102°C e os 130°C e, para a toluenodiamina, entre os 90°C e os 120°C. O excesso de fosgênio situa-se entre os 50 e os 200%, preferivelmente nos 70%.

A recirculação também é utilizada na patente de invenção GB-A-1 034285, que descreve um processo contínuo

para a preparação de isocianatos orgânicos através da reacção de fosgénio com uma poliamina primária na presença de um solvente orgânico inerte, sendo os reagentes alimentados separadamente num reactor tubular, onde são colocadas em contacto, e uma mistura do mesmo solvente, sendo a mistura de reacção e o fosgénio recirculados através deste reactor tubular. O reactor usado pode ser um circuito de dois tanques cilíndricos entre os quais é recirculada a mistura de reacção, ou um reactor tubular anular. A mistura de reacção pode ser agitada através de agitadores. A temperatura no reactor tubular situa-se entre os 8°C e os 50°C. A pressão é a pressão atmosférica ou ligeiramente superior. A concentração da poliamina primária medida no solvente situa-se entre os 2 e os 20% por peso. A quantidade de fosgénio adicionada à corrente de circulação forçada situa-se entre os 5 e os 20 mol de fosgénio por mol de grupos amino na solução de poliamina adicionada. O solvente orgânico inerte usado é clorobenzeno ou o-diclorobenzeno.

A patente de invenção JP-A-57 048 954 descreve um processo para a preparação de isocianatos orgânicos, em que a solução de amina primária é introduzida a montante de um misturador estático ou misturador de pás localizado num

reactor com reciclo. Uma solução de fosgénio em isocianato orgânico circula no reactor com reciclo.

A patente de invenção DE-A-100 27 779 descreve um processo para a preparação de isocianatos através da reacção de amina com fosgénio, em que o isocianato é usado como solvente e a reacção é realizada numa coluna de reacção, sendo a totalidade ou parte da fase condensada no fundo da coluna de reacção recirculada na secção de rectificação da coluna de reacção. O número de placas de separação na coluna de reacção varia entre 5 e 60. A temperatura situa-se entre os  $-20^{\circ}\text{C}$  e os  $300^{\circ}\text{C}$  e a pressão absoluta situa-se entre os 0,2 e os 60 bar.

Uma desvantagem do reactor circular ou processos de circuitos de mistura, em termos de energia, consiste nas baixas temperaturas na primeira fase e nas altas temperaturas na segunda fase. Visto a reacção entre uma amina orgânica e o fosgénio ser fortemente exotérmica, é necessário um arrefecimento intenso na primeira fase, de forma a manter a temperatura de reacção desejada. A segunda reacção, nomeadamente a decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato, é marcadamente endotérmica, de forma que a mistura de reacção tem de ser novamente aquecida na segunda fase.

No entanto, uma desvantagem específica, em especial num procedimento de uma só fase, consiste nos rendimentos químicos marcadamente baixos comparativamente com os processos de passagem integral (*straight-through processes*), pois o isocianato já formado reage com a amina, resultando em ureias no circuito de mistura graças à mistura em fluxo reverso. Para suprimir esta segunda reacção, impõe-se com frequência uma baixa concentração máxima de isocianato em *steady-state*, o que, por sua vez, implica baixos rendimentos de espaço e tempo.

A patente de invenção EP-A-0 570 799 descreve um processo em que a reacção entre a amina e o fosgénio para dar origem ao isocianato é realizada na fase gasosa. A fosgenação em fase gasosa é conhecida pela preparação de diisocianatos alifáticos (patente de invenção EP-A-0 289 840), diisocianatos aromáticos (patente de invenção EP-A-0 570 799), diisocianatos cíclicos (patente de invenção EP-A-1 078 918) e triisocianatos (patente de invenção EP-A-0 749 958). As patentes de invenção EP-A-0 749 958, EP-A-0 676 392 e EP-A-0 289 840 descrevem processos para a preparação de diisocianatos e triisocianatos alifáticos por fosgenação de fase gasosa, em que a mistura dos reagentes no orifício de entrada para o reactor tubular descrito é realizada por

meio de bicos ou combinação de bicos e intervalos anulares entre bico e tubo. O critério essencial para a mistura consiste num número de Reynolds RE de >4700 no tubo. Na patente de invenção EP-A-0 570 799 é indicado um misturador de jacto para a preparação de diisocianatos aromáticos por fosgenação em fase gasosa.

As desvantagens da fosgenação em fase gasosa dizem respeito ao facto de os componentes da reacção terem de ser evaporados, as reacções ocorrem a temperaturas muito altas, por isso a fosgenação em fase gasosa é restrita à conversão de aminas que possam ser evaporadas sem decomposição, e a mistura de reacção e isocianatos formados são sujeitos a pressão térmica, resultando na elevada formação de subprodutos e baixos rendimentos.

Foram já encetadas várias tentativas de minimizar as desvantagens fundamentais dos processos da fosgenação em fase gasosa líquida supra descritos através da preparação dos cloretos de carbamoil adequados numa primeira fase sob condições optimizadas para esta reacção, e posterior decomposição numa segunda fase ou fases adicionais, resultando nos isocianatos a preparar.

A patente de invenção DE-A-2 252 068 descreve um processo para a preparação de isocianatos orgânicos a

partir de amina e fosgénio, em que a amina, pré-aquecida a uma temperatura abaixo do seu ponto de decomposição sob pressão superatmosférica, é reagida com fosgénio pré-aquecido na presença de um excesso de um isocianato orgânico como solvente, a temperaturas e pressões tais que a reacção prossegue numa fase líquida homogénea e, posteriormente, numa segunda fase, o cloreto de carbamoil intermédio é termicamente clivado sob uma pressão mais baixa. Numa variante preferida, a primeira fase é realizada adiabaticamente.

Os componentes da reacção são alimentados sob temperaturas situadas entre os 120°C e os 180°C. A temperatura da mistura de reacção no orifício de saída é mantida entre os 180°C e os 250°C e a pressão situa-se entre as 100 e as 300 atm. O tempo de residência dos componentes na primeira zona de reacção deverá situar-se entre os 5 e os 150 segundos. A segunda fase de reacção é realizada isotermicamente. A temperatura no orifício de entrada situa-se entre os 120°C e os 250°C e a pressão situa-se entre as 3 e as 30 atm. O tempo de residência situa-se entre os 3 e os 30 minutos. O isocianato recolhido da segunda fase é arrefecido até entre 50°C a 80°C antes da sua recirculação.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 descreve um processo de duas ou múltiplas fases que produz isocianatos com rendimentos químicos muito elevados e rendimentos de espaço e tempo elevados e com baixo tempo de retenção do fosgénio, sendo esta circunstância atribuível ao facto de, de acordo com as reivindicações, para além da desejada formação de cloreto de carbamoil, o processo ter em conta a formação de cloridrato de amina que ocorre como reacção secundária na reacção da amina com fosgénio.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 cita I. I. Konstantinov, A. I. Kormucheshkina, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 49 (3), pp. 596-599, que refere que a fosgenação de cloridrato de amina é muito lenta e representa a fase determinante da velocidade de todo o ciclo de reacção que conduz ao isocianato. Konstantinov também apresenta medições cinéticas e quantifica as velocidades de reacção, de acordo com as quais a velocidade da reacção de fosgenação do cloridrato ser consideravelmente mais lenta do que aquela da amina livre.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 também menciona a patente de invenção GB-A-1 212 249, de acordo com a qual a formação de cloridrato de amina também conduz a uma perda de rendimento de isocianato devido à formação de ureia, e

corroborar esse facto, pois a solubilidade dos cloridratos de amina é bastante reduzida nas misturas de reacção correspondentes e também na maioria dos solventes comerciais, por isso o problema da produção de sólidos é drasticamente exacerbada pela formação de cloridrato.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 também menciona a patente de invenção DE-A-33 23 882, que descreve um processo contínuo para a fosgenação a quente de cloridrato de amina, ou mistura do mesmo com cloreto de carbamilo, suspenso em solvente, com fosgénio em excesso a uma temperatura situada entre os 80°C e os 200°C, preferivelmente entre 100°C e os 180°C. O processo é caracterizado pelo facto de os sólidos serem retidos no reactor por meio de um dispositivo de separação e o isocianato formado durante a reacção, em solução no solvente, é retirado continuamente do reactor. Os sólidos são preferivelmente separados com um filtro. De acordo com o referido na patente de invenção WO-A-2004/056756, as desvantagens do processo de fosgenação do cloridrato descritas na patente de invenção DE 33 23 882 dizem respeito ao laborioso manuseamento dos sólidos, ao risco de bloqueio da tubagem e em especial das válvulas de controlo e medidores de caudal, ao longo tempo de residência (que

exige aparelhos de grandes dimensões com elevados tempos de retenção do fosgénio) e às drásticas condições de reacção e baixos rendimentos.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 menciona também a patente de invenção DE-A-24 04 773, que descreve um processo para a preparação de mono-, di- e/ou poliisocianatos a partir de aminas primárias e fosgénio, no qual as aminas primárias são misturadas com, pelo menos, 3 mol de fosgénio por grupo amino na ausência de um solvente, sendo a mistura de reacção simultaneamente pulverizada até uma granulometria média de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , e a suspensão resultante do cloreto de carbamoil e cloridrato de amina em fosgénio é convertida nos correspondentes isocianatos a temperaturas situadas entre os 100°C e os 180°C, preferivelmente entre 120°C e 160°C, e pressões situadas entre os 14 e os 55 bar, preferivelmente entre 21 e 41 bar. Trata-se de um processo de duas fases em que, na primeira fase, a amina primária e os materiais base de fosgénio são misturados a temperaturas de -30°C a 60°C, preferivelmente entre 0°C e 50°C, sob pressão normal ou, preferivelmente, sob pressão elevada e, em especial, entre 14 e 55 bar, sendo as partículas simultaneamente pulverizadas até uma granulometria média de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferivelmente entre 1

e 50µm. A amina é introduzida no fosgénio sob a forma líquida, um fundido ou opcionalmente um pó. São descritos vários dispositivos de mistura e pulverização. A segunda fase inclui a reacção do cloridrato de amina com fosgénio, para resultar em cloreto de carbamoil, e a decomposição do último em isocianato e cloreto de hidrogénio num recipiente sob pressão, a temperaturas situadas entre os 100°C e os 180°C, preferivelmente entre os 120°C e os 160°C, e pressões de 14 a 55 bar, preferivelmente de 21 a 41 bar. Conforme correctamente corroborado na patente de invenção WO-A-2004/056756, este processo é bastante dispendioso a uma escala industrial.

A base do processo descrito na patente de invenção WO-A-2004/056756 consiste no facto de, contrariamente aos ensinamentos gerais, a segunda reacção, ou seja, a fosgenação do cloridrato de amina, prosseguir com elevadas concentrações de fosgénio e elevadas temperaturas, com uma elevada velocidade de reacção. As pressões elevadas são, por isso, favoráveis a esta reacção, pois implicam elevadas concentrações de fosgénio na fase líquida. Além disso, as temperaturas elevadas são favoráveis à obtenção de altos rendimentos de espaço e tempo.

O processo descrito na patente de invenção WO-A-2004/056756 para a preparação de poliisocianatos através da reacção de amins orgânicas com fosgénio caracteriza-se pelo facto de a reacção ser realizada em pelo menos três fases, sendo a primeira delas levada a cabo num misturador, a segunda em pelo menos um aparelho de retenção e a terceira fase em pelo menos um aparelho de separação de materiais, sendo a pressão em cada fase subsequente mais reduzida do que na fase anterior.

Na primeira fase do processo descrito na patente de invenção WO-A-2004/056756, a amina é basicamente convertida em cloreto de carbamoil e cloridrato de amina. Na segunda fase, o cloridrato de amina formado na primeira fase é convertido em cloreto de carbamoil. Na terceira fase, o cloreto de carbamoil é separado em isocianato e cloreto de hidrogénio. No processo descrito, a reacção entre a amina orgânica e o fosgénio é realizada em três ou mais fases num solvente inerte, preferivelmente tolueno ou clorobenzeno, diclorobenzeno ou misturas dos mesmos, e com excesso de fosgénio, sendo a pressão reduzida em cada uma das fases. A primeira fase da fosgenação envolve um misturador estático e preferivelmente um bico. A pressão a montante do bico situa-se preferivelmente entre os 3 e os 70 bar,

preferivelmente entre 15 a 45 bar. A diferença de pressão ao longo do bico é de, pelo menos, 0,5 bar. A temperatura na primeira fase situa-se preferivelmente entre os 80°C e os 190°C, mais preferivelmente entre os 90°C e os 150°C. A segunda fase envolve um ou mais aparelhos de retenção e preferivelmente, um aparelho de retenção que seja operado a uma pressão de 2,5 a 35 bar, e temperaturas entre os 80°C e os 190°C, preferivelmente entre os 90°C e os 150°C, em que a pressão a jusante do bico é expandida até atingir a pressão do aparelho de retenção da segunda fase através de uma válvula ou outro dispositivo adequado a tal fim. O reactor da terceira fase do processo descrito é operado a uma pressão de 2 a 20 bar, preferivelmente de 3,5 a 16 bar, e a temperaturas situadas entre os 80°C e os 190°C, sendo a pressão a jusante do reactor de retenção da segunda fase expandida até atingir a pressão do terceiro reactor através de uma válvula ou outro dispositivo adequado a tal fim.

A vantagem do processo de acordo com a patente de invenção WO-A-2004/056756 reside no facto de, ao contrário dos processos convencionais descritos, as duas fases de reacção (fosgenação do cloridrato de amina em cloreto de carbamoil e decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato e cloreto de hidrogénio) serem parcial ou

totalmente realizadas em fases ou reactores separados, e também no facto de a formação de cloridrato de amina, que ocorre como reacção secundária na reacção da amina com o fosgénio, ser particularmente tida em conta no ajuste das condições de reacção. Assim, através do ajuste mutuamente independente da pressão óptima e da temperatura óptima para cada reacção, e através da escolha do design de reactor mais favorável para cada um dos casos, é possível obter-se rendimentos químicos muito elevados, rendimentos de espaço e tempo muito elevados e, ao mesmo tempo, um tempo de retenção de fosgénio muito reduzido.

A patente de invenção WO-A-2004/056756 menciona várias vezes o facto de, em cada um dos casos, a pressão da fase subsequente deverá ser inferior do que aquela da fase posterior. O processo de acordo com a patente de invenção WO-A-2004/056756 terá, necessariamente, de ter pelo menos três fases de pressões distintas.

### **RESUMO DA INVENÇÃO**

O objecto da presente invenção consiste no desenvolvimento de um processo multifásico que produza isocianatos com elevados rendimentos químicos e altos

rendimentos de espaço e tempo, com um baixo tempo de retenção do fosgénio. Concluiu-se que a mistura dos edutos, amina e fosgénio, é muito importante para o rendimento do processo e o evitar de formação de sólidos indesejados. É, por isso, essencial proporcionar um processo para a preparação de isocianatos, em que a mistura pode ser optimizada de forma independente do fluxo, pois alguns processos industriais apresentam variações consideráveis de fluxo.

Surpreendentemente, concluiu-se que as reacções parciais também podem ser realizadas separadamente, conforme descrito na patente de invenção WO-A-2004/056756, se a pressão da segunda fase for igual ou superior à pressão da primeira fase. Concluiu-se também que, ao usar um misturador dinâmico, as condições que diferem da patente de invenção WO-A-2004/056756 podem ser seleccionadas por forma a permitir que os dispositivos de mistura mecânicos sejam carregados dentro de amplos limites, sem perda de eficácia nos termos do propósito pretendido, nomeadamente o da criação das condições óptimas de mistura para os reagentes da primeira fase. Assim, ao usar um misturador dinâmico, é sempre possível assegurar as condições óptimas de mistura, mesmo quando o fluxo varia ou é deliberadamente

alterado. Tal é impossível quando se utilizam bicos ou misturadores estáticos.

### **DESCRIÇÃO MINUCIOSA DA INVENÇÃO**

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de isocianatos através da reacção de amins orgânicas com fosfogénio, no qual a reacção é realizada em, pelo menos, três fases. A primeira fase é realizada num misturador dinâmico. A segunda fase é realizada em, pelo menos, um reactor. A terceira fase é realizada em, pelo menos, um aparelho de separação de materiais. A pressão no reactor da segunda fase deverá ser superior ou igual à pressão do misturador dinâmico. A pressão no aparelho de separação de materiais deverá ser inferior do que a pressão no reactor da segunda fase.

Na primeira fase do processo de acordo com a invenção, a amina é basicamente convertida em cloreto de carbamoil e cloridrato de amina. Na segunda fase, o cloridrato de amina formado na primeira fase é basicamente convertido em cloreto de carbamoil. Na terceira fase, o cloreto de carbamoil é basicamente separado em isocianato e cloreto de hidrogénio. No processo de acordo com a invenção, a reacção

entre a amina orgânica e o fosgênio é realizada em três ou mais fases num solvente inerte, preferivelmente tolueno ou clorobenzeno, diclorobenzeno ou misturas destes, e com fosgênio em excesso. Uma característica essencial da invenção reside no facto de a mistura ocorrer num misturador dinâmico, sendo que a pressão no reactor da segunda fase é superior ou igual à pressão do misturador dinâmico, e a pressão no aparelho de separação é inferior à pressão do reactor da segunda fase.

A primeira fase da fosgenação ocorre num misturador dinâmico, preferivelmente num reactor de mistura como aquele descrito, por exemplo, na patente de invenção EP 0 291 819 B1, coluna 1/linha 44 a coluna 2/linha 49, e cuja construção detalhada se encontra descrita em referência às Figuras 1 e 2, na coluna 4/linha 34 à coluna 5/linha 46, preferivelmente num reactor de mistura como aquele descrito na patente de invenção EP 0 830 894 B1 nos parágrafos 0005 a 0011/0012 a 0014, e cuja construção detalhada é descrita em referência às Figuras 1 a 4, parágrafos 0016 a 0022.

Os reactores de mistura adequados são aqueles que:

(1) possuem uma câmara de mistura e uma câmara de separação a montante nas suas estruturas, com uma simetria essencialmente rotativa;

(2) permitem a introdução de pelo menos o primeiro material no eixo da câmara de mistura, por exemplo, através de um tubo curvo que entra pela parede lateral da câmara de separação;

(3) permitem a passagem de pelo menos uma corrente do segundo material para a câmara de separação através de um grande número de perfurações paralelas concêntricas ao eixo dos reactores de mistura;

(4) possuem uma câmara de mistura contendo elementos do rotor conduzidos através de um veio, e elementos do estator ligados à estrutura;

(5) possuem um orifício de saída da câmara de mistura que pode formar um impulsor que conduz a mistura de reacção para o tubo de saída do reactor de tanque agitado; e

(6) possibilitam a mistura dos componentes sob condições óptimas, independentemente do fluxo, por meio de um motor mecânico externo.

Os reactores de mistura descritos na patente de invenção EP 0 830 894 B1 diferem dos reactores de mistura descritos na patente de invenção EP 0 291 819 B1 pelos seguintes factos:

a) os parafusos situam-se em cada uma das suas perfurações, dispostos em simetria rotativa em relação ao eixo da câmara de mistura;

b) estes parafusos podem ser movidos através de um anel de transporte comum e um eixo inserido através da estrutura da câmara de separação;

c) se se formarem depósitos aglomerados e/ou bloqueios nas perfurações, os últimos poderão ser limpos através da deslocação axial dos parafusos, e

d) os tempos não produtivos para limpeza das perfurações podem, assim, ser reduzidos a poucos segundos.

No entanto, qualquer misturador dinâmico que assegure a mistura íntima por meio de peças mecânicas, por exemplo, dispositivos de mistura rotativa e em especial bombas

centrífugas multifásicas, é adequado a uma utilização na primeira fase do processo da presente invenção.

A pressão no misturador dinâmico da primeira fase situa-se preferivelmente entre os 3 e os 35 bar. A temperatura na primeira fase situa-se preferivelmente entre os 80°C e os 220°C, preferivelmente entre os 90°C e os 180°C.

A segunda fase é realizada em pelo menos um reactor, ou seja, um aparelho de retenção adequado para a realização de reacções químicas, que seja hidraulicamente ligado ao misturador dinâmico da primeira fase. Se existirem dois ou mais reactores em operação, estes podem ser ligados entre si em paralelo ou em série. A pressão na segunda fase situa-se preferivelmente entre os 3 e os 70 bar, preferivelmente entre os 3 e os 3 bar. A temperatura na segunda fase situa-se preferivelmente entre os 80°C e os 220°C, preferivelmente entre os 90°C e os 180°C.

Tipos de reactores adequados para a segunda fase são os reactores tubulares, os reactores de tanque agitado e os aparelhos de retenção não misturados. O reactor pode também ser equipado com um circuito bombeado que, por sua vez, pode conter um permutador de calor para ajustar a

temperatura do reactor. Os reactores tubulares são particularmente preferidos.

No aparelho de separação de materiais da terceira fase, o cloreto de carbamoil é convertido em isocianato e a mistura de reacção é separada numa fase gasosa e numa fase líquida. A fase gasosa é essencialmente composta por cloreto de hidrogénio e, dependendo da pressão e da temperatura, opcionalmente parte do excesso de fosgénio usado e parte dos vapores do solvente. O aparelho de separação de materiais da terceira fase do processo de acordo com a invenção é operado a uma pressão situada entre os 0,5 e os 20 bar, preferivelmente entre os 0,5 e os 16 bar. A jusante do reactor da segunda fase, a pressão é expandida até atingir a pressão do aparelho de retenção de materiais da terceira fase através de uma válvula ou outro dispositivo adequado para esse fim. A temperatura da terceira fase situa-se entre os 80°C e os 220°C. Para além dos permutadores de calor com descarga de gás separada, dos reactores de tanque agitado, das séries de reactores de tanque agitado, das colunas de bandejas perfuradas ou outros aparelhos para a separação de materiais, um tipo de reactor particularmente adequado para o aparelho de separação de materiais da terceira fase é uma torre (de

reacção), por exemplo, uma torre (de reacção) como aquela descrita na patente de invenção DE-37 36 988 C1, coluna 3, linhas 2-64. O aparelho de separação de materiais da terceira fase também pode ser utilizado para remover o fosgénio em excesso da mistura de reacção. Tal como o reactor da segunda fase, o aparelho de separação de materiais da terceira fase também pode ser um aparelho de grandes dimensões. Neste caso, poderá em alternativa assumir a forma de dois ou mais aparelhos idênticos ou distintos, preferivelmente, uma combinação de um permutador de calor com descarga de gás separada e uma torre (de reacção), ou uma combinação de torre(s) de reacção e coluna(s) de reacção, preferivelmente ligadas em série em ambos os casos.

A mistura de reacção descarregada da terceira fase é preferivelmente preparada através de métodos convencionais para remover qualquer fosgénio presente e para separar o solvente. Tal processo pode ser seguido por outros passos de preparação; por exemplo, no caso da preparação de TDI, o TDI bruto é sujeito a separação pelas caldeiras elevadas e a purificação por destilação. O fosgénio, cloreto de hidrogénio e opcionalmente o solvente são separados através de métodos conhecidos dos vapores do aparelho de separação

de materiais da terceira fase, e são opcionalmente recirculados.

Os solventes usados são preferivelmente hidrocarbonetos aromáticos clorados, tais como o clorobenzeno, diclorobenzeno, triclorobenzeno ou misturas dos mesmos, hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos como o tolueno, xileno, benzeno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano e bifenil, cetonas como 2-butanona ou metil isobutil cetona, ésteres como isoftalato dietílico, acetato etílico ou acetato butílico, ou nitrilos como acetonitrilo, e sulfolano.

Ao contrário dos processos convencionais, as vantagens do processo de acordo com a invenção incluem:

1. as duas fases de reacção (fosgenação do cloridrato de amina em cloreto de carbamoil e decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato e cloreto de hidrogénio) são parcial ou totalmente realizadas em fases ou reactores separados, possibilitando a obtenção de rendimentos químicos muito elevados, rendimentos de espaço e tempo elevados e ao mesmo tempo um tempo de retenção do fosgénio muito reduzido através do ajuste mutuamente

independente da pressão óptima e da temperatura óptima para cada reacção, e através da escolha do design de reactor mais favorável para cada um dos casos; e

2. a mistura de reagentes na primeira fase da reacção, que é necessária para a rápida reacção entre a amina e o fosgénio para originar cloreto de carbamoil e cloreto de hidrogénio com a produção de partículas de cloridrato de amina de dimensões muito reduzidas, é sempre assegurada nesta fase, de forma extensivamente independente da carga, através do uso de um misturador dinâmico, pois os misturadores mecânicos podem ser carregados dentro de limites muito amplos sem perda de eficácia no que respeita a criação das condições óptimas de mistura para os reagentes da primeira fase.

O processo da presente invenção pode ser realizado adiabática ou isotermicamente. As diferenças no design do aparelho são determinadas com base nas condições de todas as reacções, em particular as condições da fosgenação do cloridrato de amina em cloreto de carbamoil e da decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato e cloreto de hidrogénio. Enquanto que para

a fosgenação do cloridrato de amina são necessárias altas pressões, são vantajosas baixas pressões para a decomposição do cloreto de carbamoil. Podem ser seleccionados tempos de residência para o reactor de fosgenação do cloridrato de amina mais curtos do que aqueles da decomposição do cloreto de carbamoil, reduzindo o tempo de retenção geral do fogsénio. A remoção do cloreto de hidrogénio formado é vantajosa para a decomposição do cloreto de carbamoil pois o equilíbrio entre cloreto de carbamoil e isocianato é, conseqüentemente, alterado a favor do desejado isocianato. Poderá ser concedida especial atenção a este facto ao escolher-se um permutador de calor com descarga de gás separada ou uma combinação de torre(s) de reacção e coluna(s) de reacção, ligadas em série, como aparelhos para a terceira fase. O fogsénio em excesso também pode ser removido em simultâneo. No entanto, a remoção do fogsénio em excesso nesta fase não é obrigatória e também pode ser realizada numa fase subsequente.

Por outro lado, a remoção do cloreto de hidrogénio do reactor da segunda fase será deveras desvantajosa, pois (1)

a formação de subprodutos do isocianato com cloridrato de amina é promovida pela alteração do equilíbrio do cloreto de carbamoil e isocianato a favor do isocianato; (2) o fosgênio necessário para a fosgenação do cloridrato de amina também seria removido juntamente com o cloreto de hidrogénio; e (3) o gás de cloreto de hidrogénio libertado da mistura de reacção, e em especial o fosgênio evaporado, provocam o arrefecimento da mistura de reacção, o que poderia levar à precipitação massiva do cloreto de carbamoil sólido e cloridrato de amina.

Para a obtenção de bons rendimentos químicos através da baixa formação de subprodutos, as condições da reacção da primeira e segunda fases necessárias para as rápidas reacções entre amina e fosgênio para originar cloreto de carbamoil e cloreto de hidrogénio e entre cloreto de hidrogénio e amina para originar cloridrato de amina, bem como a reacção entre o cloridrato de amina com fosgênio para originar cloreto de carbamoil, são as pressões elevadas, que viabilizam a obtenção de altas concentrações de fosgênio na fase líquida e, conseqüentemente, elevados excessos de fosgênio. Além disso, uma boa mistura dos reagentes da primeira fase é sempre necessária para a produção de partículas de cloridrato de amina de pequenas

dimensões, razão pela qual o processo de acordo com a invenção usa um misturador dinâmico de forma a permitir a introdução de grandes energias de mistura extensiva e independentemente da carga.

Conforme descrito pela primeira vez na patente de invenção WO-A-2004/056756, o cloridrato de amina diluído e partículas de cloridrato de amina de dimensões muito reduzidas reagem rapidamente com fosgénio em elevadas concentrações e temperaturas elevadas, ao contrário do demonstrado na arte anterior. No entanto, surpreendentemente, contrariamente ao descrito na patente WO-A-2004/056756, as partículas de cloridrato de amina reactivas podem ser produzidas e reagidas quando a pressão no reactor da segunda fase é superior ou igual à pressão no misturador dinâmico, e a pressão do aparelho de separação de materiais da terceira fase é mais reduzida do que a pressão no reactor da segunda fase. A amina diluída e as partículas de cloridrato de amina obtidas através deste processo reagem muito rapidamente com fosgénio no reactor da segunda fase e, por isso, não necessitam de um longo tempo de residência. São úteis elevadas concentrações de fosgénio. As pressões mais elevadas não produzem um efeito indesejável na fosgenação do cloridrato de amina, por isso,

concentrações mais elevadas de fosgénio na fase líquida podem preferivelmente ser obtidas através de pressões mais elevadas. Os reactores aquecidos são úteis na segunda fase, pois permitem a compensação de quaisquer quedas da temperatura provocadas pela decomposição endotérmica do cloreto de carbamoil.

A principal reacção da terceira fase, ou seja, a decomposição do cloreto de carbamoil em isocianato e cloreto de hidrogénio, é uma reacção de equilíbrio dependente da pressão. É alterada pelas baixas pressões a favor do desejado isocianato. Visto esta reacção não exigir fosgénio, as baixas concentrações de fosgénio na fase líquida, características das pressões baixas, não interferem. Pelo contrário, elas resultam num baixo tempo de retenção do fosgénio no aparelho de separação de materiais da terceira fase, o que é favorável em termos de segurança. A retenção do fosgénio na totalidade do processo, mas opcionalmente também nos aparelhos individuais, pode assim ser significativamente reduzida comparativamente com os processos convencionais em séries de reactores de tanque agitado ou numa torre de reacção.

A fosgenação do cloridrato de amina não tem de ser concluída na segunda fase. Da mesma forma, a decomposição

do cloreto de carbamoil pode ter início na segunda fase. No entanto, preferivelmente, o design do reactor da segunda fase, no que respeita ao tempo de residência e outros parâmetros de engenharia do processo, é tal que a fosgenação do cloridrato de amina se encontra o mais completa possível e a decomposição do cloreto de carbamoil avançou o menos possível.

Se a fosgenação do cloridrato de amina e a decomposição do cloreto de carbamoil forem realizadas numa fase ou num reactor, de acordo com os desenvolvimentos actuais, a pressão necessária para a fosgenação do cloridrato de amina provoca uma baixa conversão do cloreto de carbamoil em isocianato e, conseqüentemente, tempos de residência longos. Uma concentração de fosgénio elevada e tempos de residência longos (grandes volumes de reacção) significam, por sua vez, uma grande retenção de fosgénio. Tal também ocorre com pressões e temperaturas elevadas, que levantam problemas de segurança. A separação espacial das duas reacções - a fosgenação do cloridrato de amina sob alta pressão na segunda fase da fosgenação e a decomposição do cloreto de carbamoil sob baixa pressão na terceira fase da fosgenação - origina altos rendimentos químicos, altos rendimentos de espaço e tempo e em especial uma baixa

retenção do fosgénio na totalidade do processo e opcionalmente também nos aparelhos individuais.

A separação espacial das primeira e segunda fases não é absolutamente necessária, pois uma alta pressão aumenta a concentração de fosgénio na fase líquida, o que é benéfico para a primeira reacção entre a amina e o fosgénio, e para a segunda reacção entre o cloridrato de amina e o fosgénio. Além disso, a mistura dos reagentes ocorre de forma muito rápida num misturador dinâmico, por isso, mesmo se as primeira e segunda fases do processo ocorrerem num aparelho comum, em primeiro lugar ocorre a mistura dos reagentes na região do misturador dinâmico e de seguida ocorre a subsequente reacção na região de retenção do aparelho comum.

Além disso, o processo pode ser realizado em todas as fases a uma temperatura elevada e opcionalmente, de forma isotérmica. Em particular, comparativamente com as fosgenações a quente e frio convencionais, esta obtém altos rendimentos de espaço e tempo e, conseqüentemente, pouca retenção do fosgénio e usa aparelhos mais pequenos acoplados com rendimentos químicos mais elevados. Além disso, é economizada uma apreciável quantidade de energia ao evitar a necessidade de arrefecer a mistura de reacção

na primeira fase para depois a reaquecer na segunda e subsequentes fases. Ao evitar a precipitação de cloridrato de amina sob a forma de sólidos, é possível evitar tempos de residência longos, tal como acontece apenas em alguns casos através de um sistema de recirculação (reactores circulares). Embora o sistema de recirculação também apresente uma baixa retenção do foscénio, por exemplo, como uma série de reactores de tanque agitado, este caracteriza-se por um aumento da formação de subprodutos, em especial de ureias. Para evitar a formação de ureias, a concentração de aminas ou isocianatos deverá manter-se baixa, resultando em rendimentos de espaço e tempo muito baixos.

As temperaturas e pressões usadas dependem, em certa medida, da amina usada. Preferivelmente, o foscénio em excesso deverá consistir em, pelo menos, 70% da entrada estequiométrica no caso dos difenilmetanodiisocianato (MDI), polimetilenopolifenilenopoliisocianatos (PMDI) ou misturas dos dois, em pelo menos 150% da entrada estequiométrica no caso do toluenodiisocianato (TDI) e diisocianato de isoforona (IPDI), e em pelo menos 250% da entrada estequiométrica no caso do hexametilenodiisocianato (HDI).

O tempo de residência na primeira fase (misturador dinâmico) é convencionalmente muito curto e definido pelo design do aparelho. Varia entre os 0,1 e os 60 segundos, preferivelmente entre os 0,1 e os 10 segundos. O tempo médio de residência no reactor da segunda fase pode preferivelmente situar-se entre os 1 segundo e os 30 minutos. Tempos médios de residência de 5 segundos a 10 minutos são particularmente preferidos, e tempos médios de residência situados entre os 10 segundos e os 5 minutos são ainda mais preferidos. O tempo médio de residência da mistura de reacção no aparelho de separação de materiais ou na correspondente combinação de aparelhos da terceira fase, por exemplo, o permutador de calor com descarga de gás separada, a torre (de reacção) ou a combinação de torre (de reacção) e coluna (de reacção), ligadas em série, também depende do seu design e carga. É de no máximo 60 minutos para a fase líquida.

A concentração de amina no solvente inerte também depende da amina e do solvente utilizados. Pode variar entre os 5% e os 60% por peso, preferivelmente entre os 25% e os 50% por peso no caso das difenilmetanodiaminas (MDA) e/ou polifenilenopolimetilenodiaminas (PMDA) ou misturas das duas, entre os 5% e os 30% por peso e preferivelmente

entre os 15% e os 30% no caso da toluenodiamina (TDA), entre os 5% e os 50% por peso e preferivelmente entre os 15% e os 30% em peso no caso da hexametilenediamina (HDA), e entre os 5% e os 30% por peso, preferivelmente entre os 10% e os 20% por peso no caso da isoforonodiamina (IPDA), com base em cada um dos casos no peso da solução. A concentração de fosgénio no solvente inerte pode situar-se entre os 5% e os 70% por peso, preferivelmente entre os 30% e os 70% por peso, com base no peso da solução. É preferível usar o mesmo solvente que aquele usado para a amina. Também é possível omitir o solvente por completo.

A invenção será descrita de forma minuciosa através dos Exemplos que se seguem.

## **EXEMPLOS**

### **Exemplo 1**

Num reactor de mistura idêntico àquele descrito na patente de invenção EP-A-0 830 894, 10 t/h de uma solução a 18,0% por peso de toluenodiamina (TDA) em ortodichlorobenzeno a uma temperatura de 80°C e 17 t/h de uma solução a 61,9% por peso de fosgénio em orto-

diclorobenzeno, a uma temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , foram misturados e reagidos de forma contínua sob entrada de energia de 35 kW. A pressão no reactor era de 7,6 bar e a temperatura no orifício de saída do reactor era de  $96,3^{\circ}\text{C}$ .

Após um tempo médio de residência de 2,1 segundos no reactor, a mistura de reacção foi transmitida através do impulsor do reactor para o reactor tubular a jusante com uma camisa de aquecimento e a operar a 7,7 bar, onde foi mantida a  $>95^{\circ}\text{C}$  por um período de residência de 14 segundos, após o qual foi expandida através de uma válvula de controlo para uma torre de reacção aquecida dividida por bandejas perfuradas em câmaras e a operar a uma pressão máxima de 1,7 bar, que correspondia ao aparelho de separação de fases.

A mistura de reacção foi alimentada no fundo da torre de reacção e, à medida que viajou pelo aparelho, foi aquecida uniformemente por meio de aquecedores de segmentos, de forma que a fase gasosa separada, e a fase líquida, deixaram o aparelho a uma temperatura de  $125^{\circ}\text{C}$ .

A fase gasosa arrastada continha uma mistura (11,2 t/h) de fosgénio (7,2 t/h, 64,3% por peso), cloreto de hidrogénio (2 t/h, 17,8% por peso), orto-diclorobenzeno (2 t/h, 17,8% por peso) e pequenas quantidades de diferentes

ebulidores (tetracloroeto de carbono, clorofórmio, azoto, monóxido de carbono, dióxido de carbono). Esta mistura foi conduzida para separação de cloreto de hidrogénio e fosgénio através de métodos conhecidos.

A fase líquida excedente da torre (15,8 t/h) continha toluenodiisocianato (2,48 t/h, 15,7% por peso), ortodichlorobenzeno (12,6 t/h, 81% por peso), fosgénio (0,4 t/h, 2,6% por peso), cloreto de hidrogénio (<20 kg/h, <0,1% por peso) e pequenas quantidades de ebulidores (<100 kg/h, <0,6% por peso).

Foi obtido um rendimento de TDI de 96,7%, com base no TDA usado.

### **Exemplo 2**

Num reactor de mistura idêntico àquele descrito na patente de invenção EP-A-0 830 894, 76,5 kg/h de uma solução a 30,0% por peso de MDA em (peso molecular médio: 242 g/mol) em monoclorobenzeno a uma temperatura de 106°C e 88,3 kg/h de uma solução a 45% por peso de fosgénio em monoclorobenzeno, a uma temperatura de 4°C, foram misturados e reagidos de forma contínua sob entrada de

energia de 0,75 kW. A pressão no reactor era de 18,5 bar e a temperatura no orifício de saída do reactor era de 128°C.

Após um tempo médio de residência de 3 segundos no reactor, a mistura de reacção foi transmitida através do impulsor do reactor para o reactor tubular a jusante e bem isolado, a operar a 19 bar, onde foi mantida à temperatura da região do orifício de saída do reactor por um período de residência de 99 segundos, após o qual, a uma temperatura de 123°C, foi expandida através de uma válvula de controlo para um tubo permutador de calor aquecido a uma pressão de 0,5 bar, que correspondia ao aparelho de separação de fases para a clivagem do cloreto de carbamoil.

A mistura de reacção foi alimentada no fundo do tubo permutador de calor aquecido, onde arrefeceu até aos 97°C devido à expansão e à clivagem endotérmica do cloreto de carbamoil e, à medida que viajou ao longo do tubo, foi aquecida, de forma que a fase gasosa separada, e a fase líquida, deixaram o aparelho a uma temperatura de 130°C.

A fase gasosa arrastada continha uma mistura (100,5 kg/h) de fosgénio (17,5 kg/h, 17,4% por peso), cloreto de hidrogénio (15,7 kg/h, 15,6% por peso), monoclorobenzeno (67,3 kg/h, 67,0% por peso) e pequenas quantidades de diferentes ebulidores (tetracloreto de carbono,

clorofórmio, azoto, monóxido de carbono, dióxido de carbono). Esta mistura foi conduzida para separação de cloreto de hidrogénio e fosgénio através de métodos conhecidos.

A fase líquida excedente do tubo permutador de calor (64,4 kg/h) com um tempo médio de residência de 162 segundos continha MDI (28,7 kg/h, 44,6% por peso), monoclorobenzeno (34,9 kg/h, 54,2% por peso), fosgénio (0,4 kg/h, 0,6% por peso) e pequenas quantidades de cloreto de hidrogénio diluído (0,4 kg/h, 0,6% por peso).

A fase líquida retirada do tubo permutador de calor foi libertada do cloreto de hidrogénio, do fosgénio e do monoclorobenzeno e foi sujeita a um tratamento térmico posterior. A mistura dos difenilmetanodiisocianatos e polifenilenopolimetilenodiisocianatos preparados de acordo com este método caracteriza-se pelas seguintes propriedades dos produtos:

- Viscosidade a 25°C 193 mPas
- Conteúdo de NCO 31,0%
- Cor E 430 0,093<sup>1)</sup>
- Cor E 520 0,016<sup>1)</sup>

1) 1,0 g de isocianato obtido foi diluído em clorobenzeno e diluído em 50 ml de clorobenzeno. A extinção da solução resultante foi determinada em comprimentos de onda de 430 nm com um fotómetro Dr. Lange LICO 300.

Embora a invenção tenha sido minuciosamente descrita nos Exemplos citados com um intuito ilustrativo, deverá ter-se em conta que tais detalhes servem apenas esse propósito e que poderão ser realizadas variações por parte dos conhecedores da arte, sem que se afastem da essência e do âmbito da invenção, excepto se delimitadas pelas reivindicações.

## **REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

*A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o IEP não assume nenhuma responsabilidade.*

### **Patentes de invenção citadas na descrição**

- DE 844896 A [0004]
- DE 1792660 A [0008]
- DE 3744001 A [0008] [0029]
- EP 0065727 A [0008] [0016]
- DE 2950216 A [0008] [0016]
- DD 300168 A [0008]
- DD 132340 A [0008] [0009]
- DE 1146872 [0008]
- FR 60428 A [0008]
- DE 1175666 [0008]
- US 3321283 A [0008]
- EP 0291819 A [0008] [0062]
- US 3226410 A [0008] [0018]
- EP 0928785 A [0008]
- EP 0830894 A [0010] [0083] [0089]
- DE 1468445 [0011]
- DE 844896 [0011]
- DE 2058032 A [0013]
- DE 2153268 A [0013]

- DE 1233854 A [0013]
- EP 0716079 A [0014]
- DE 1768439 [0015]
- GB 827376 A [0017]
- DE 2747524 [0022]
- WO 9616028 A [0024]
- DE 19817691 A [0025]
- US 3544611 A [0026]
- DE 3736988 A [0028]
- DE 1192641 A [0028]
- DE 2624285 A [0032] [0033] [0034]
- EP 0150435 A [0033]
- DE 3403204 A [0034]
- DE 3212510 A [0035]
- GB 1811609 A [0036]
- DE 1811609 [0036]
- GB 1034285 A [0037]
- JP 57048954 A [0038]
- DE 10027779 A [0039]
- EP 0570799 A [0042]
- EP 0289840 A [0042]
- EP 1078918 A [0042]
- EP 0749958 A [0042]
- EP 0676392 A [0042]
- DE 2252068 A [0045]
- WO 2004056756 A [0046] [0047] [0048] [0049]  
[0050] [0051] [0052] [0053] [0054] [0055] [0057]  
[0073]
- GB 1212249 A [0048]
- DE 3323882 A [0049]
- DE 3323882 [0049]

- DE 2404773 A [0050]
- EP 0291819 B1 [0060]
- EP 0830894 B1 [0060][0062]
- DE 3736988 C1 [0067]

**Literatura não relacionada com patentes, citada na descrição**

- **W. SIEFKEN.** *Liebigs Ann.*, 1949, vol. 562, 75 [0002]
- *Kunststoffhandbuch.* Carl Hanser Verlag, 1993, vol.7, 76 [0003] [0013]
- *Fortschr. Verf. Technik*, 1985, vol. 23, 373 [0007]
- *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, 1184 [0007]
- *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 1977, vol. 13, 351 [0011]
- **W. SIEFKEN.** *Liebigs Ann.*, 1949, vol. 562, 75 [0002]
- **I.I. KONSTANTINOV; A.I. KORMUCHESHKINA.** *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1976, vol. 49 (3), 596-599 [0047]

**Reivindicações**

1. Processo para a preparação de isocianatos por meio da reacção de uma amina orgânica com fosgénio em pelo menos três fases, que incluem:

- a) uma primeira fase realizada num misturador dinâmico,
- b) uma segunda fase realizada em pelo menos um reactor, e
- c) uma terceira fase realizada em pelo menos um aparelho de separação de materiais

no qual (1) a pressão do reactor da segunda fase é superior ou igual à pressão do misturador dinâmico da primeira fase, e (2) a pressão do aparelho de separação de materiais da terceira fase é inferior à pressão no reactor da segunda fase.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o isocianato produzido é difenilmetanodiisocianato (MDI), polimetilenopolifenilenopoliisocianato (PMDI), misturas de MDI e PMDI, toluenodiisocianato (TDI),

hexametilendiisocianato (HDI) ou diisocianato de isoforona (IPDI).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual é usado um reactor tubular, um reactor tanque com agitação ou um aparelho de retenção sem acessórios internos móveis como reactor da segunda fase.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o tempo de residência no reactor da segunda fase se situa entre 1 segundo e entre 30 minutos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual um permutador de calor com descarga de gás separada, ou uma coluna de reacção, ou uma torre de reacção, ou uma combinação de pelo menos uma torre de reacção e pelo menos uma coluna de reacção ligadas em série, é usado como aparelho de separação de materiais na terceira fase.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o fosgénio é separado no aparelho de separação de materiais da terceira fase.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a pressão do reactor da segunda fase é superior à pressão do misturador dinâmico da primeira fase.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, no qual a pressão do reactor da segunda fase é aumentada através de uma bomba ou outro dispositivo capaz de aumentar a pressão.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a pressão do misturador dinâmico da primeira fase se situa entre os 3 e os 70 bar, a pressão do reactor da segunda fase se situa entre os 3 e os 70 bar, e a pressão do aparelho de separação de materiais da terceira fase se situa entre os 0,5 e os 20 bar.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a temperatura do misturador dinâmico da primeira fase, do reactor da segunda fase e do aparelho de separação de materiais da terceira fase se situa entre os 80°C e os 220°C.

**11.** Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual um hidrocarboneto aromático ou hidrocarboneto aromático clorado é usado como solvente.

Lisboa, 30/12/2009