(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 179 010 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
06.06.2018 Bulletin 2018/23

(21) Numéro de dépôt: **08761433.5**

(22) Date de dépôt: **07.07.2008**

(51) Int Cl.:
C10L 5/48 *(2006.01)* ***C10L 5/00*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2008/058754

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/013118 (29.01.2009 Gazette 2009/05)

(54) NOUVELLE UTILISATION DES COKES ISSUS DE LA FABRICATION DU TOLUENE DIISOCYANATE

NEUE VERWENDUNG VON KOKSEN AUS DER HERSTELLUNG VON TOLUOLDIISOCYANAT

NOVEL USE OF COKES FROM THE PRODUCTION OF TOLUENE DIISOCYANATE

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **20.07.2007 FR 0705280**

(43) Date de publication de la demande:
28.04.2010 Bulletin 2010/17

(73) Titulaire: **Vencorex France**
69800 Saint-Priest (FR)

(72) Inventeurs:
- **VASTRA, Johann**
  F-69700 Montagny (FR)
- **MATHIEU, Corinne**
  F-69360 Ternay (FR)

(74) Mandataire: **Dennemeyer & Associates S.A.**
Landaubogen 1-3
81373 München (DE)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 269 218
DE-A1- 4 104 305
US-A- 4 287 069
US-A- 4 834 003
US-A- 5 446 196

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 179 010 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention a pour objet une nouvelle utilisation des cokes issus de la fabrication du toluène diisocyanate.

[0002] Plus précisément, l'invention concerne l'utilisation de ces résidus comme additif de combustible.

[0003] Au cours de la synthèse du toluène diisocyanate (TDI), il y a coproduction dans la phase finale de purification, d'un résidu solide nommé « cokes de TDI » qui est constitué essentiellement de polyurées.

[0004] Actuellement, ces résidus de fabrication sont détruits au sein des filières de cimenterie.

[0005] La Demanderesse était à la recherche d'une solution permettant la valorisation desdits sous-produits.

[0006] On a proposé selon US 4 287 069, la mise en oeuvre de cokes de TDI dans le traitement des boues d'épuration permettant ainsi l'élimination de l'eau et l'utilisation de ces résidus comme source énergétique.

[0007] On a également décrit dans US 4 834 003, le traitement de boues à forte teneur en eau, à l'aide de résidus de TDI.

[0008] Il a maintenant été trouvé que les cokes de TDI pouvaient faire l'objet d'une autre application.

[0009] En effet, il a été trouvé que la substitution d'une partie d'un combustible utilisé dans une chaudière à combustible, par des cokes de TDI, conduisait à une baisse des rejets gazeux polluants tels que oxyde d'azote, gaz carbonique, composés organiques volatils, tout en conservant un pouvoir calorifique inférieur équivalent.

[0010] Ainsi, l'objet de la présente invention est l'utilisation des cokes issus de la fabrication du toluène diisocyanate comme additif à un combustible utilisé dans les chaudières à combustible afin de réduire l'émission de rejets gazeux polluants.

[0011] Dans le présent texte, on entend par « combustible », une substance capable de brûler en vue de produire de la chaleur ou de la force motrice.

[0012] Selon une variante préférée de l'invention, il a été trouvé que les cokes de TDI pouvaient se substituer partiellement aux combustibles solides classiques tels que le charbon naturel ou artificiel, le bois, la lignite ou leur mélange.

[0013] Dans l'exposé qui suit de l'invention, on désignera par « charbon », n'importe lequel des combustibles solides précités.

[0014] Conformément à l'invention, une partie du charbon, avantageusement de 1 à 10 % du poids du charbon peut être remplacée par des cokes de TDI.

[0015] Ainsi, les cokes de TDI peuvent être brûlés en chaudières, en substitution avantageuse d'une partie de charbon.

[0016] Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, les cokes de TDI sont utilisés à des températures de préférence supérieures à 900°C, plus préférentiellement supérieure à 1000°C : la température maximale étant généralement de l'ordre de 1500°C.

[0017] Une optimisation de la température de l'injection permet d'éviter les risques de corrosion de la chaudière par l'acide chlorhydrique présent dans les fumées et pouvant être produit au cours de la combustion.

[0018] La combustion des résidus de coke de TDI et de charbon s'effectue généralement sous atmosphère d'air ou d'air enrichi en oxygène.

[0019] L'utilisation des cokes de TDI en remplacement partiel d'un combustible poursuit un double intérêt :

- baisser les coûts de combustion des polyurées pour les producteurs de TDI car ceux-ci doivent être éliminés,
- baisser les coûts d'accès à la vapeur pour les exploitants d'installations chimiques concernées par les hausses actuelles de prix des énergies fossiles.

[0020] Par rapport au charbon seul, la combustion des cokes de TDI en substitution au charbon à une teneur inférieure ou égale à 10 % en masse dans le charbon, se traduit par :

- une diminution substantielle des rejets d'oxyde d'azote,
- un rejet de CO_2 équivalent au charbon ; son pouvoir calorifique inférieur (PCI) est proche de celui du charbon,
- aucun rejet de composés organiques volatiles (COV),
- l'absence de rejet SO_2 généré, puisque les polyurées ne contiennent pas de soufre mais l'apparition d'un rejet d'HCl gaz en proportion de la teneur en chlore des polyurées toujours inférieur à 2 % du poids des cokes,
- un taux de cendres faible facilitant l'entretien des chaudières.

[0021] Par « PCI » ou pouvoir calorifique inférieur, on entend la quantité totale de chaleur dégagée par la combustion.

[0022] Les cokes qui sont obtenus suite à la concentration des résidus de distillation du TDI, sont utilisés comme matières premières dans l'invention.

[0023] Ils sont du type de ceux obtenus lors de la préparation du TDI à partir de toluène diamine.

[0024] En fait, on entend dans le présent texte, par « TDI » ou toluène diisocyanate, le 2,4-toluènediisocyanate, le 2,6-toluènediisocyanate ou un mélange d'isomères. Généralement, ce dernier comprend 80 $\pm$ 2 % de 2,4-toluènediisocyanate et 20 $\pm$ 2 % de 2,6-toluènediisocyanate ainsi qu'à titre d'impuretés en une teneur généralement inférieure à

4 %, les autres isomères : 2,3-toluènediisocyanate, 2,5-toluènediisocyanate, 3,4-toluènediisocyanate et 3,5-toluènediisocyanate. Ledit mélange résulte de la fabrication du TDI à partir de la TDA.

[0025] En effet, le procédé de préparation du TDI consiste le plus souvent à effectuer la phosgénation de la « TDA » ou « toluène diamine » qui est d'une manière semblable au TDI, un mélange d'isomères de 2,4-toluènediamine et de 2,6-toluènediamine et qui est obtenu le plus souvent par hydrogénation catalytique du dinitrotoluène.

[0026] Le dinitrotoluène est obtenu par double nitration du toluène. Les opérations de nitration n'étant pas sélectives, le dinitrotoluène est également un mélange d'isomères de 2,4-dinitrotoluène et de 2,6-dinitrotoluène.

[0027] Classiquement, la production du dinitrotoluène s'effectue selon un procédé en deux étapes comme décrit notamment dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 15, p 927 et suivantes (3ème édition) et par H. Hermann et al dans l'ouvrage Nitration, Recent Laboratory and Industrial Developments, (Lyle F. Albright , Richard V. C. Carr, Robert J. Schmitt, American Chemical Society, Washington DC 1996).

[0028] La première étape consiste à effectuer la nitration du toluène avec l'acide nitrique, en présence d'acide sulfurique puis la séparation du mononitrotoluène obtenu à partir du mélange réactionnel et ensuite une deuxième étape de nitration du mononitrotoluène obtenu à l'aide d'acide nitrique et en présence d'acide sulfurique suivie par la séparation du dinitrotoluène obtenu.

[0029] Le mélange dénommé « TDA » est obtenu par hydrogénation catalytique dudit mélange correspondant de 2,4-dinitrobenzène et de 2,6-dinitrotoluène obtenu suite à la dinitration du toluène.

[0030] Le catalyseur utilisé peut être de nature variée, nickel supporté, nickel de Raney, métal noble supporté tel que palladium, platine, rhodium etc..

[0031] La réaction d'hydrogénation peut être conduite en l'absence ou en présence d'un solvant organique, de préférence un alcool ou un éther et plus particulièrement l'isopropanol ou le tétrahydrofurane.

[0032] Ces procédés sont largement décrits dans la littérature.

[0033] On obtient en fin d'hydrogénation une solution aqueuse de TDA à environ 50 à 65 %, de préférence aux environs de 60 % en poids.

[0034] Pour isoler la TDA à partir du mélange réactionnel, une méthode actuellement connue consiste à effectuer la distillation dudit mélange permettant d'obtenir en tête de distillation l'eau, l'ammoniaque et des impuretés organiques légères, des traces de TDA et en pied de distillation un mélange comprenant essentiellement la TDA.

[0035] L'un des procédés de préparation de TDI comprend la réaction de la TDA et du phosgène.

[0036] On peut se référer à l'US 3 544 611 pour la description des conditions opératoires.

[0037] Le procédé décrit est un procédé en deux étapes comprenant la réaction de la TDA et du phosgène en excès, en présence d'un solvant organique à une température variant entre 40 et 120°C sous une pression comprise entre environ 10 et 50 bars puis la décomposition des chlorures de carbamoyle formés par chauffage à une température comprise entre 120 et 180°C et également sous pression d'au moins 10 bars et comprise entre 10 et 50 bars.

[0038] Par « solvants organiques », on entend le plus souvent un hydrocarbure aliphatique, cycloaliphatique, aromatique, halogéné ou non.

[0039] On peut citer plus particulièrement les paraffines tels que notamment, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, la décaline ; les hydrocarbures aromatiques comme notamment le benzène, le toluène, les xylènes ; les hydrocarbures halogénés aromatiques comme le monochlorobenzène, les dichlorobenzènes.

[0040] Dans une étape suivante, on soumet le mélange réactionnel à une distillation sous pression conçue pour obtenir, en pied de distillation, le TDI dans le solvant organique et du phosgène résiduel et en tête de distillation, une phase gazeuse comprenant du phosgène et de l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction.

[0041] L'étape de distillation est conduite sous pression comprise entre 10 et 30 bars, la pression étant mesurée en tête de colonne.

[0042] Cette étape vise à obtenir en pied de distillation le TDI en solution dans le solvant.

[0043] Le produit obtenu comprend le TDI dans le solvant organique mais également du phosgène résiduel et des impuretés telles que chlorures de carbamoyle et acide chlorhydrique.

[0044] Selon une variante préférée de l'invention, on élimine le phosgène présent dans le produit obtenu, par distillation dans une colonne à distiller.

[0045] La température de distillation, mesurée en pied de colonne varie entre 150°C et 200°C, et se situe de préférence aux environs de 180°C.

[0046] On récupère en pied de colonne, le TDI dans le solvant organique et en tête de colonne, le flux de phosgène et une fraction de solvant (entre 10 et 30 % en poids) qui est ensuite condensé pour d'une part alimenter le reflux de la colonne et d'autre part être recyclé à l'étape de phosgénation.

[0047] La condensation du flux gazeux récupéré en tête de distillation est effectuée par passage dans un ou plusieurs échangeurs thermiques refroidis à une température de -15°C à 40°C.

[0048] Le diisocyanate recueilli en pied peut être récupéré à partir de sa solution dans le solvant organique selon les procédés classiques de séparation telle que la distillation.

[0049] La température de distillation est fonction de la nature du solvant organique.

[0050] On récupère en pied de colonne le TDI et des résidus lourds et en tête de colonne, le solvant organique.

[0051] On obtient après élimination du solvant, une phase liquide comprenant du TDI et moins de 10 % en poids de résidus lourds (exprimés par rapport au poids du TDI et des résidus lourds) et plus généralement de 5 à 10 % de résidus lourds.

[0052] Ces résidus sont majoritairement constitués de polyurées et de leurs dérivés tels que carbodiimides, trimères de TDI polymérisés, iminotrimères polymérisés.

[0053] Cette phase liquide va être traitée pour conduire à des cokes. Elle va faire l'objet d'une préconcentration pour épuiser le flux en TDI et obtenir les résidus sous une forme solide.

[0054] Pour ce faire, on soumet ladite phase, à une distillation flash à une température comprise entre 150 et 175°C sous une pression réduite variant entre 50 et 100 mbar.

[0055] On obtient en tête de distillation, du TDI et en pied de distillation, des résidus lourds comprenant moins de 50 % de TDI, de préférence entre 40 et 45 %.

[0056] On soumet la phase liquide constituée par les résidus lourds, à une deuxième distillation à une température comprise entre 160 et 175°C sous une pression réduite variant entre 15 et 50 mbar.

[0057] On obtient en tête de distillation du TDI et en pied de distillation des résidus lourds comprenant moins de 35 % de TDI, de préférence entre 20 et 30 %.

[0058] On effectue une concentration de cette phase liquide en la soumettant à une distillation qui est conduite dans un appareil permettant de récupérer les résidus sous forme solide.

[0059] Il s'agit d'un évaporateur en continu qui peut se présenter sous la forme d'une vis sans fin en particulier un évaporateur LIST®.

[0060] L'opération est effectuée entre 230 et 260°C entre 20 mbar et 35 mbar.

[0061] En sortie, on obtient une phase solide comprenant essentiellement les résidus lourds nommés « cokes » et moins de 10 % en poids de TDI, de préférence moins de 5 % en poids de TDI et de préférence entre 0,1 et 4 % en poids de TDI.

[0062] Il est à noter que la teneur résiduelle en chlore hydrolysable n'excède pas 2 % du poids des cokes, de préférence moins de 1 % en poids.

[0063] On donne ci-après des exemples mettant en évidence l'intérêt d'utiliser les cokes de TDI comme substituant partiel du charbon.

Exemples

[0064] Des mesures effectuées lors de l'essai de combustion de coke de TDI à 5 % en poids par rapport au charbon, sont résumées dans le tableau ci-dessous et comparées à ce qu'est un fonctionnement standard au charbon.

[0065] *HCl* est dosé par chromatographie ionique après absorption dans l'eau déminéralisée (NF EN 1911-1,2,3).

[0066] SO_2 est dosé par chromatographie ionique après absorption dans une solution de peroxyde d'hydrogène (NF ISO 11 632).

[0067] Les NO_x sont dosés par chimiluminescence (NF X 43 018 et NF X 43 300).

[0068] CO_2 est dosé par absorption infrarouge (NF X 20 380).

[0069] *CO* est dosé par absorption infrarouge (NF X 43 012 et NF X 20 361).

[0070] *Dioxines et furanes* sont dosés par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, après extraction et absorption sur résine XAD2 (NF 1948-1,2,3).

[0071] Les *COV (composés organiques volatils)* sont mesurés sur un prélèvement par détection par ionisation de flamme (NF EN 13 526).

[0072] Les résultats d'essais comparant le fonctionnement avec un charbon comprenant 5 % de cokes de TDI comparé avec 100 % de charbon sont consignés dans le tableau (I).

Tableau (I).

Unités : mg/Nm³ de fumées sèches ramenées à 6 % d'O_2	Fonctionnement charbon avec 5 % en masse de coke	Fonctionnement 100 % charbon
HCl	39,07	sans objet
SO_2	1126,0	1274,1
NO_x	751,1	770,6
COV	< 0,6	0,8
CO_2	11,7 % sur gaz sec	12,0 % sur gaz sec

(suite)

Unités : mg/Nm³ de fumées sèches ramenées à 6 % d'O_2	Fonctionnement charbon avec 5 % en masse de coke	Fonctionnement 100 % charbon
*CO**	40,5	45,2
*Dioxines et furanes***	0,002 ng/Nm³	sans objet : pas de chlore
* Les faibles valeurs en CO attestent du fait que dans chaque cas, la combustion est complète. ** En matière de dioxines, les mesures sont 50 fois inférieures aux normes françaises limites fixées pour les activités d'incinération (0,1 ng/Nm³).		

Revendications

1. Utilisation des cokes issus de la fabrication du toluène diisocyanate comme additif à un combustible utilisé dans une chaudière à combustible afin de réduire l'émission de rejets gazeux polluants.

2. Utilisation selon la revendication 1 **caractérisée par le fait que** le combustible est le charbon naturel ou artificiel, le bois, la lignite ou leur mélange.

3. Utilisation selon la revendication 1 **caractérisée par le fait que** le combustible est le charbon.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisée par le fait que** les cokes de TDI remplacent de 1 à 10% du poids dudit combustible.

5. Utilisation selon la revendication 1 **caractérisée par le fait que** les cokes de TDI sont utilisés à des températures supérieures à 900°C, et de préférence supérieures à 1000°C.

6. Utilisation selon la revendication 1 **caractérisée par le fait que** les cokes de TDI comprennent majoritairement des polyurées de TDI ou leurs dérivés.

7. Utilisation selon la revendication 1 **caractérisée par le fait que** les cokes de TDI proviennent de la fabrication du TDI obtenu suite à la phosgénation de la TDA.

Patentansprüche

1. Verwendung von Koksen aus der Herstellung von Toluoldiisocyanat als Zusatzstoff zu einem Brennstoff, verwendet in einem Brennstoffkessel, um die Emission von umweltverschmutzenden Abgasen zu reduzieren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennstoff natürlicher oder künstlicher Kohlenstoff, Holz, Lignit oder ihre Mischung ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennstoff Kohlenstoff ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kokse von TDI 1 bis 10 Gew.-% des Brennstoffs ersetzen.

5. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kokse von TDI bei Temperaturen von mehr als 900 °C und vorzugsweise von mehr als 1000 °C verwendet werden.

6. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kokse von TDI zum Großteil Polyharnstoffe von TDI oder ihre Derivate umfassen.

7. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kokse von TDI aus der Herstellung des TDI, erhalten nach der Phosgenierung von TDA, stammen.

Claims

1. A use of cokes from the production of toluene diisocyanate as an additive for a fuel used in a fuel-fired boiler so as to reduce emissions of polluting gaseous discharges.

2. The use according to claim 1, **characterised in that** the fuel is natural or synthetic coal, wood, lignite or a mixture thereof.

3. The use according to claim 1, **characterised in that** the fuel is coal.

4. The use according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the TDI cokes replace 1% to 10% of the weight of said fuel.

5. The use according to claim 1, **characterised in that** the TDI cokes are used at temperatures higher than 900°C, preferably higher than 1000°C.

6. The use according to claim 1, **characterised in that** the TDI cokes mostly include TDI polyureas or the derivatives thereof.

7. The use according to claim 1, **characterised in that** the TDI cokes come from the production of TDI obtained following TDA phosgenation.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4287069 A **[0006]**
- US 4834003 A **[0007]**
- US 3544611 A **[0036]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **KIRK-OTHMER.** Encyclopedia of Chemical Technology. vol. 15, 927 **[0027]**
- **H. HERMANN et al.** Recent Laboratory and Industrial Developments. American Chemical Society, 1996 **[0027]**