

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 965**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/36** (2006.01)

**C07C 265/14** (2006.01)

**C07C 211/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2010** **E 10766063 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014** **EP 2491001**

54 Título: **Procedimiento para la producción y el tratamiento preferentemente por destilación de difenilmetanodiisocianato (MDI)**

30 Prioridad:

**20.10.2009 EP 09173515**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, CHRISTIAN;  
ZAFRED, NIKOLAUS;  
HEUSSLER, ANDREAS;  
DENISSEN, LEO y  
KÖNIGSMANN, LUCIA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 469 965 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción y el tratamiento preferentemente por destilación de difenilmetanodiisocianato (MDI)

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción y el tratamiento por destilación de difenilmetanodiisocianato, en lo sucesivo denominado de forma abreviada como MDI, partiendo de una corriente de alimentación que contiene benceno, en el que se nitra benceno para dar nitrobenceno, éste se hidrogena para dar anilina, se hace reaccionar la anilina con formaldehído para dar metilendifenilamina (MDA) y se fosgena la MDA para dar MDI. A este respecto, en todas las etapas de procedimiento no se obtienen los productos puros, sino, en primer lugar, en cada caso, mezclas de productos, que se purifican antes del tratamiento adicional.

10 Para el tratamiento de las mezclas de productos de las diferentes etapas de procedimiento es necesario el uso de vapor a dos niveles de presión diferentes. A partir de la etapa de procedimiento exotérmica de la hidrogenación catalítica de nitrobenceno para dar anilina, se obtenía hasta el momento vapor a un único nivel de presión. Para una parte de las etapas de procedimiento en el procedimiento global es adicionalmente necesario adquirir vapor a un nivel de presión superior del exterior de la instalación.

15 Por el contrario era objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la producción y el tratamiento por destilación de MDI partiendo de una corriente de alimentación que contenga benceno, que pudiera hacerse funcionar de manera energéticamente autárquica o principalmente autárquica.

20 La solución consiste en un procedimiento para la producción y el tratamiento por destilación de difenilmetanodiisocianato (MDI), partiendo de una corriente de alimentación que contiene benceno, en el que en la etapa de procedimiento I se nitra la corriente de alimentación que contiene benceno para dar una mezcla de productos que contiene nitrobenceno, en

25 la etapa de procedimiento II la mezcla de productos que contiene nitrobenceno se trata preferentemente por destilación, obteniendo una corriente de alimentación que contiene nitrobenceno, que en la etapa de procedimiento III se alimenta a una hidrogenación para dar una mezcla de productos que contiene anilina en un reactor de lecho fluidizado, con evacuación del calor de reacción mediante enfriamiento por evaporación con agua, generándose vapor, en el que en

30 la etapa de procedimiento IV la mezcla de productos que contiene anilina se trata preferentemente por destilación, obteniendo una corriente de alimentación que contiene anilina, que en

la etapa de procedimiento V se hace reaccionar con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos para dar una corriente que contiene metilendifenilamina (MDA), que en

35 la etapa de procedimiento VI se purifica preferentemente por destilación, y en la etapa de procedimiento VII se alimenta a una fosgenación para dar una mezcla de productos que contiene MDI, que en

la etapa de procedimiento VIII se trata preferentemente por destilación para dar MDI puro, que se caracteriza porque en la etapa de procedimiento III se genera vapor a dos niveles de presión diferentes, que cubre parcial o completamente la demanda de energía para las etapas de procedimiento IV, VI y VIII, utilizándose dos reactores de lecho fluidizado estructuralmente iguales, de los que

- un primer reactor de lecho fluidizado se hace funcionar con una carga de anilina, para la que se diseñaron los reactores de lecho fluidizado y proporciona vapor a un primer nivel de presión inferior, y

40 - un segundo reactor de lecho fluidizado se hace funcionar con una carga reducida con respecto al primer reactor de lecho fluidizado, hasta que el segundo reactor de lecho fluidizado suministra vapor al nivel de presión necesario para las etapas de procedimiento IV, VI y VIII.

Etapas de procedimiento I

45 La etapa de procedimiento I, la nitración de una corriente de alimentación que contiene benceno para dar una mezcla de productos que contiene nitrobenceno, se lleva a cabo técnicamente en su mayor parte de manera continua, mediante mezclado de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, denominada mezcla ácida sulfonítrica, con benceno. Dado que la nitración tiene lugar esencialmente en la fase de ácido, el benceno tiene que difundirse desde la fase orgánica hasta la fase de ácido, donde reacciona con el ácido nítrico allí presente dando nitrobenceno.

50 Un procedimiento a escala industrial para la nitración de benceno se describe en el documento EP-B 0 771 783, según el cual se utiliza un equipo de mezclado que está diseñado como boquilla de chorro propulsor con un tubo interno central a través del que se conduce la mezcla ácida sulfonítrica, que funciona como chorro propulsor para el equipo de mezclado y aspira la corriente de alimentación que contiene benceno que se introduce en el espacio anular que rodea el tubo interno.

55 Este procedimiento se mejoró adicionalmente por BASF SE: según el procedimiento de BASF la reacción se lleva a cabo de manera adiabática en un reactor tubular, en un gran exceso de ácido sulfúrico, catalizando el ácido sulfúrico la reacción y funcionando como portador térmico, que evacua el elevado calor de reacción que se libera ( $\Delta H_R = -117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). La temperatura aumenta desde originalmente  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después de la reacción se separa la

fase orgánica de la fase ácida. El ácido sulfúrico se concentra y se recircula al procedimiento. La mezcla de productos que contiene nitrobenzoceno, también denominada nitrobenzoceno bruto, se lava con agua y sosa en una cascada de mezclador-decantador, para neutralizar el ácido sulfúrico aún presente y eliminar impurezas.

5 La nitración para dar nitrobenzoceno puede llevarse a cabo preferentemente en un reactor tubular con mezcladores estáticos, tal como se describe en el documento WO 01/64333.

#### Etapa de procedimiento II

10 En la etapa de procedimiento II la mezcla de productos que contiene nitrobenzoceno se purifica preferentemente por destilación, separándose benzoceno y agua como componentes de bajo punto de ebullición y se extrae una corriente de alimentación que contiene nitrobenzoceno, que se alimenta a la etapa de procedimiento III de la hidrogenación catalítica para dar una mezcla de productos que contiene anilina.

#### Etapa de procedimiento III

En la etapa de procedimiento III se lleva a cabo la hidrogenación catalítica de una corriente de alimentación que contiene nitrobenzoceno para dar una mezcla de productos que contiene anilina de acuerdo con la invención en un reactor de lecho fluidizado.

15 La realización a escala industrial del procedimiento en reactores de lecho fluidizado está establecida desde hace mucho tiempo y se describe en particular en el documento de patente alemana DE 1 114 820 y la patente adicional de la misma, la DE 1 133 394. La hidrogenación catalítica de nitrobenzoceno es, como es sabido, fuertemente exotérmica, de modo que causa dificultades para mantener la temperatura de reacción. Mantener la temperatura de reacción es en particular necesario para evitar que aparezcan resinaciones en el catalizador y con ello disminuya la actividad del catalizador en poco tiempo. Para dominar estos problemas, en el procedimiento del documento DE 1  
20 114 820, la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, alimentándose el material de partida, nitrobenzoceno, líquido en varios sitios a distintas alturas y el hidrógeno necesario para la hidrogenación junto con el nitrobenzoceno y/o en el fondo del reactor de lecho fluidizado. Para la evacuación del calor de reacción está previsto en el reactor de lecho fluidizado un sistema tubular con portador térmico que va a circular dentro del mismo, en particular agua. De acuerdo con la invención, el calor de reacción se evacua mediante enfriamiento por evaporación con agua, generándose vapor. Adicionalmente puede estar previsto también un enfriamiento por camisa.

En el procedimiento de acuerdo con la patente principal DE-A 1 114 820 se trabaja sin presión, a diferencia de esto en el procedimiento de acuerdo con la patente adicional DE-A 1 133 394, a presión elevada de al menos 3 atmósferas de sobrepresión, mediante lo cual se conseguirá una vida útil más larga del catalizador.

30 Como catalizadores se tienen en cuenta los metales pesados del grupo V a VII del Sistema Periódico así como del grupo del hierro y platino, por ejemplo cobre, molibdeno, wolframio, níquel, cobalto o mezclas de estos elementos, así como sus óxidos, sulfuros o halogenuros, eventualmente junto con boro o compuestos de boro. Pueden aplicarse también sobre soportes, tales como alúmina, silicatos naturales y artificiales, piedra pómez, óxido de hierro, magnesia, óxido de zinc, óxido de zirconio, óxido de titanio u óxido de torio. Los soportes pueden estar tratados con bromo, yodo, flúor o cloro. El catalizador se emplea en forma de grano o como polvo.

Debido a las propiedades de evacuación de calor muy buenas del lecho fluidizado, en el que para la evacuación de calor de reacción pueden realizarse densidades de corriente térmica en el intervalo de 10 a 100 kW por metro cuadrado, el reactor de lecho fluidizado puede diseñarse para la realización de la reacción isotérmica favorecida de manera claramente más sencilla en comparación con reactores tubulares, que tienen que enfriarse de forma costosa.

45 Sin embargo, el lecho fluidizado resulta desventajoso con respecto a la transferencia de materia, dado que por la formación de burbujas de gas pobres en sólidos está limitado de manera conocida el contacto entre catalizador y componentes de reacción. Esto tiene como consecuencia que una parte de los nitrocompuestos aromáticos no entra en contacto con el catalizador soportado en turbulencia y abandona la zona de reacción sin reaccionar. De esta manera no sólo disminuye la conversión, sino que resultan también otras desventajas: por ejemplo se ha comprobado que el nitrobenzoceno sin reaccionar en la anilina es perjudicial en la producción de difenilmetanodiisocianato (MDI), que es un producto intermedio importante en la cadena de valor de poliuretano.

50 La etapa de procedimiento III, la hidrogenación catalítica de nitrobenzoceno para dar anilina, se lleva a cabo por lo tanto de manera ventajosa en un reactor de lecho fluidizado mejorado, tal como se propone en el documento WO 2008/034770, concretamente en un reactor de lecho fluidizado en el que están previstas piezas montadas ulteriormente que dividen el lecho fluidizado en una pluralidad de celdas dispuestas en sentido horizontal así como una pluralidad de celdas dispuestas en sentido vertical en el reactor de lecho fluidizado, con paredes de celda que son permeables a los gases y que presentan aberturas que garantizan un índice de intercambio del catalizador heterogéneo en forma de partícula en dirección vertical en el intervalo de 1 a 100 litros por segundo por litro de volumen de reactor.

De manera especialmente preferente, como piezas montadas ulteriormente en el lecho fluidizado se utilizan

5 empaquetamientos de canales en cruz, es decir, empaquetamientos con chapas de metal, revestimientos de metal plegado o de tejido, permeables a los gases doblados dispuestos en dirección vertical en el reactor de lecho fluidizado paralelos entre sí con cantos doblados, que forman superficies dobladas con un ángulo de inclinación distinto de cero con respecto a la vertical, y formando las superficies dobladas de chapas de metal, revestimientos de metal plegado o de tejido sucesivos el mismo ángulo de inclinación, pero con signos contrarios, y formando de esta manera las celdas que se delimitan en dirección vertical por estrechamientos entre los cantos doblados.

Ejemplos de empaquetamientos de canales en cruz son empaquetamientos de los tipos Mellpack®, CY o BX de la empresa Sulzer AG, CH-8404 Winterthur o los tipos A3, BSH, B1 o M de la empresa Monz GmbH, D-40723 Hilden.

10 En los empaquetamientos de canales en cruz se forman en dirección vertical entre dos chapas de metal, revestimientos de metal plegado o de tejido en cada caso sucesivos, por medio de la estructura doblada de los mismos, espacios huecos, es decir, celdas, que se delimitan por estrechamientos entre los cantos doblados.

15 En el reactor de lecho fluidizado, en particular en las piezas montadas ulteriormente que forman celdas, están previstos transmisores de calor, en los que circula agua como portador térmico, que absorbe el calor de reacción de la hidrogenación y de este modo se evapora. Los transmisores de calor pueden estar diseñados en forma de placa o en forma tubular y pueden estar dispuestos en el reactor de lecho fluidizado en sentido vertical, horizontal o de forma inclinada.

#### Etapa de procedimiento IV

20 La mezcla de productos que contiene anilina obtenida en la etapa de procedimiento III se trata en la etapa de procedimiento IV preferentemente por destilación, obteniendo una corriente de alimentación que contiene anilina, que en la etapa de procedimiento V se hace reaccionar con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos para dar una corriente que contiene metilendifenilamina (MDA).

#### Etapa de procedimiento V

25 La producción de MDA se conoce en general y se realiza habitualmente mediante reacción continua o discontinua de anilina con formaldehído en presencia catalizadores ácidos. En esta reacción, cuyo producto principal es la 4,4'-MDA, se forma una pequeña cantidad del producto secundario indeseado N-metil-MDA. Este producto secundario repercute negativamente en particular en la siguiente reacción de la MDA con fosgeno para la producción de metilendi(fenilisocianato), también denominado MDI, dado que la N-metil-MDA representa el compuesto precursor para productos secundarios clorados en el MDI y se pretenden contenidos lo más bajos posible en cloro en el MDI.

30 Para la disminución de N-metil-MDA como producto secundario en la producción de MDA se conocen distintos procedimientos:

35 de manera ventajosa la etapa de procedimiento V se lleva a cabo tal como se describe en el documento EP-B 1 053 222, disponiéndose previamente en un procedimiento semicontinuo anilina y eventualmente catalizador ácido, alimentándose formaldehído y opcionalmente catalizador ácido a través de un órgano de mezclado a un circuito, en el que se mueven anilina, eventualmente catalizador ácido y eventualmente el formaldehído ya añadido, y después de la alimentación de al menos el 50% de toda la cantidad de formaldehído que va a alimentarse, se calienta la mezcla de reacción a una temperatura superior a 75 °C. Este modo de proceder permite obtener un porcentaje mayor de oligómeros de MDA superiores de lo que es posible con un modo de proceder continuo con relaciones molares altas de anilina con respecto a formaldehído sin realimentación de la MDA. De esta manera es posible una minimización del contenido en productos secundarios indeseados.

40 De acuerdo con el modo de procedimiento preferido para la etapa de procedimiento V se obtiene un MDI bruto con un bajo contenido en cloro hidrolizable, inferior al 0,1%, en particular inferior al 0,045%, así como con un color claro, expresado por índice de color de yodo en una dilución de 1 : 5 en monoclorobenceno inferior a 30, de manera especialmente preferente inferior a como 11.

45 El producto de procedimiento de la etapa de procedimiento V, que habitualmente se denomina también MDA bruta, es decir una mezcla que contiene metilendifenilamina (MDA), por ejemplo 2,2'-, 2,4'-, y/o 4,4'-MDA como MDA monomérica, y habitualmente MDA polimérica, también denominada polimetilendi-(fenilamina), contiene preferentemente menos del 0,09 % en peso de N-metil-MDA.

#### Etapa de procedimiento VI

50 La corriente que contiene MDA (MDA bruta), obtenida en la etapa de procedimiento V, en la etapa de procedimiento VI se purifica preferentemente por destilación y en la etapa de procedimiento VII se alimenta a una fosgenación para dar una corriente que contiene MDI.

#### Etapa de procedimiento VII

La fosgenación puede llevarse a cabo preferentemente en disolventes habituales, de manera especialmente preferente en disolventes inertes, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, clorados, por ejemplo monoclorobenceno,

5 diclorobencenos tales como por ejemplo o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobencenos, los toluenos y xilenos correspondientes, cloroetilbenceno, monoclorodifenilo, cloruro de alfa- o beta-naftaleno y ésteres dialquílicos de ácido ftálico, tales como ftalato de iso-dietilo, preferentemente tolueno, mono- y/o diclorobenceno, en reactores habituales, por ejemplo tanques agitadores, cascadas de tanques agitadores, columnas y/o reactores tubulares a 10 temperaturas conocidas de por ejemplo 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, de manera especialmente preferente de 70 a 100 °C y una presión de 0,5 a 10 bar (de 50 a 1000 kPa), preferentemente de 0,8 a 5 bar (de 80 a 500 kPa), de manera especialmente preferente de 0,8 a 1,5 bar (de 80 a 150 kPa) en una o varias etapas. Por ejemplo la fosgenación puede llevarse a cabo mediante una reacción en dos etapas en presencia de al menos un disolvente orgánico inerte, llevándose a cabo la primera reacción de la fosgenación en un mezclador estático y la segunda etapa de la fosgenación en un aparato de tiempo de permanencia y ascendiendo en el aparato de tiempo de permanencia las relaciones en masa de fosgeno con respecto a cloruro de hidrógeno al mismo tiempo en la fase líquida a 10-30: 1 y en la fase gaseosa a 1-10: 1.

Como mezclador estática para la primera etapa de la fosgenación se emplean los dispositivos conocidos, en particular boquillas.

15 La temperatura en la primera etapa de la fosgenación asciende habitualmente a de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 120 °C, de manera especialmente preferente de 90 a 120 °C.

Como aparato de tiempo de permanencia se emplean los aparatos conocidos, preferentemente máquinas agitadoras, en particular cascadas de tanques agitadores con 2 a 6 tanques agitadores, o columnas, en particular aquéllas con < 10 pisos teóricos.

20 En el caso del uso de máquinas agitadoras como aparatos de tiempo de permanencia se utilizan, tal como se expuso anteriormente, en particular cascadas de tanques agitadores con al menos 2, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 5 tanques agitadores. En principio puede utilizarse también una cascada con más de 6 tanques agitadores, que una ampliación del número de tanques agitadores aumenta por encima de 6 pero sólo aún el coste en aparatos, sin que se produzca una mejora mensurable del producto final. La mezcla de la primera etapa de la fosgenación se produce habitualmente con una temperatura de 70 - 120 °C, preferentemente de 85-105 °C en la primera máquina agitadora. Las temperaturas en las máquinas agitadoras ascienden preferentemente, conjuntamente o diferentes individualmente, a 75 - 120 °C, de manera especialmente preferente a 80 - 110 °C. Las presiones en las máquinas agitadoras ascienden habitualmente diferentes individualmente o conjuntamente a 1,0-3,0 en sobrepresión, preferentemente a 1,2-2,5 en sobrepresión.

30 La mezcla de productos que contiene MDI, obtenida en la etapa de procedimiento VII, que contiene difenilmetanodiisocianatos (MDI monomérico) y polifenileno-polimetileno-poliisocianatos (MDI polimérico), tiene habitualmente un contenido isomérico en difenilmetanodiisocianato del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 70 % en peso, un contenido en NCO del 29 al 33 % en peso, preferentemente del 30 al 32 % en peso, con respecto a la mezcla de MDI bruto, y una viscosidad, determinada según la norma DIN 51550 a 25 °C, de 35 preferentemente como máximo 2500 mPa.s., preferentemente de 40 a 2000 m Pa.s.

La mezcla de productos que contiene MDI, obtenida en la etapa de procedimiento VII, (MDI bruto) se trata en la etapa de procedimiento VIII preferentemente por destilación para dar MDI puro.

#### Etapa de procedimiento VIII

40 En el presente caso se denomina MDI puro una mezcla que contiene al menos el 98,0 % en peso de 4,4'-MDI y además como máximo el 2,0 % en peso de 2,4'-MDI, debiendo ser el índice de acidez, determinado según la norma ASTM D1638-74, como máximo de 10 ppm.

Preferentemente, la purificación en particular por destilación de la mezcla de productos que contiene MDI, obtenida en la etapa de procedimiento VII, va precedida de un proceso de separación, en el que el fosgeno y opcionalmente disolvente se eliminan del MDI bruto.

45 En el caso de un proceso de separación de este tipo, el MDI bruto puede conducirse en uno o varios aparatos con superficies interiores mayores y distribuirse en estas superficies, de modo que los componentes muy volátiles se escapen. En el caso de los equipos puede tratarse por ejemplo y preferentemente de un evaporador de película descendente o de capa fina o una columna empaquetada de diseño adecuado. Los gases inertes pueden alimentarse como medio de separación y/o aplicarse vacío sobre los instrumentos. Las temperaturas durante este 50 proceso de separación ascienden preferentemente a menos de 210 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 190 °C.

A continuación, en la etapa de procedimiento VIII se obtiene por destilación MDI puro, por ejemplo a presiones de 2 a 50 mbar (de 0,2 a 5 kPa), preferentemente de 2 a 20 mbar (de 0,2 a 2 kPa), y temperaturas de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 230 °C, de manera especialmente preferente de 210 a 230 °C.

55 El MDI puro se estabiliza a continuación habitualmente con un antioxidante a base de fenoles con impedimento estérico y/o al menos un fosfito de arilo.

De acuerdo con la invención la etapa de procedimiento III fuertemente exotérmica, la hidrogenación catalítica de nitrobenzeno para dar una mezcla de productos que contiene anilina se utiliza de manera técnicamente más sencilla, más elegante, para proporcionar vapor a dos niveles de presión diferentes, y con ello se hace funcionar toda la instalación, que comprende todas las etapas de procedimiento I a VIII, de manera energéticamente autárquica o principalmente autárquica.

El diseño complejo de los reactores de lecho fluidizado que se utilizan para la hidrogenación catalítica de nitrobenzeno debe efectuarse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, únicamente una vez, dado que se descubrió que es posible proporcionar de manera sencilla vapor a dos niveles de presión diferentes, haciéndose funcionar un primer reactor de lecho fluidizado con carga completa, es decir con la carga para la que se diseñó, y un segundo reactor de lecho fluidizado únicamente con carga parcial. De esta manera, a la misma temperatura de reacción,  $T_R$ , se generan coeficientes de transmisión térmica  $k$  invariables, así como a igual superficie de transmisión térmica  $A$  una menor cantidad de calor  $Q$  y, por lo tanto es mayor la temperatura del portador térmico  $T_W$  que evacua el calor de reacción y de manera correspondiente la presión de vapor del mismo.

Las relaciones anteriores pueden reproducirse mediante la ecuación,

$$Q = k \cdot A \cdot (T_R - T_W)$$

en la que

$Q$  significa la cantidad de calor generada mediante la hidrogenación catalítica en el reactor,

$k$  significa el coeficiente de transmisión térmica,

$A$  significa la superficie de transmisión térmica,

$T_R$  la temperatura de reacción y

$T_W$  la temperatura del transmisor de calor.

La cantidad de calor  $Q$  es directamente proporcional a la capacidad de producción del reactor.

El coeficiente de transmisión térmica  $k$  está determinado por las propiedades del catalizador y varía en el intervalo de aproximadamente  $500 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  a aproximadamente  $1000 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ . Por regla general el valor  $k$  aumenta con un tiempo de permanencia de catalizador creciente, en particular mediante coquización del catalizador y el aumento de la densidad de partículas relacionada con ello.

Esto puede aprovecharse en una variante de procedimiento preferida cargando los dos reactores de lecho fluidizado con catalizadores que se hayan usado ya durante diferentes duraciones de tiempo, concretamente haciendo funcionar el reactor de lecho fluidizado cargado con catalizador más reciente con una carga que lleva a la generación del vapor al nivel de presión inferior, y haciendo funcionar el reactor de lecho fluidizado que está cargado con el catalizador que se haya usado ya durante más tiempo, con una carga que lleva a la generación de vapor a un nivel de presión superior.

De acuerdo con la invención se preparan dos reactores de lecho fluidizado que son estructuralmente iguales, entendiéndose por "estructuralmente iguales" no aparatos idénticos en todos los detalles, sino únicamente aparatos esencialmente iguales, en particular aparatos con igual superficie de transmisión térmica  $A$ .

La temperatura de reacción  $T_R$  en los reactores de lecho fluidizado se regula en particular a un valor en el intervalo de aproximadamente  $280$  a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente a un valor en el intervalo de aproximadamente  $290$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Preferentemente, el agua para la evacuación del calor de reacción del reactor de lecho fluidizado se alimenta a través de un tambor colector de vapor a un intercambiador de calor de haz tubular dispuesto en el espacio interior del reactor de lecho fluidizado, y el vapor generado mediante la absorción del calor de reacción mediante enfriamiento por evaporación en el intercambiador de calor de haz tubular se descarga al exterior a través de una válvula reguladora, por medio de la cual se regula la presión de vapor al primer nivel de presión o segundo nivel de presión.

Preferentemente, el primer nivel de presión se regula a un valor en el intervalo de aproximadamente  $16$  a  $30 \text{ bar}$  (de  $1,6$  a  $3,0 \text{ MPa}$ ) de presión absoluta.

Según sea necesario, en lugar de un único primer o segundo reactor de lecho fluidizado pueden utilizarse en cada caso dos o varios reactores de lecho fluidizado.

Es también posible conmutar los reactores de lecho fluidizado, que proporcionan en cada caso vapor de nivel de presión inferior o superior, durante el funcionamiento en marcha mediante medidas técnicas adecuadas de manera flexible entre los dos tipos de funcionamiento.

Además, es también posible, con la instalación existente, reaccionar de manera flexible a la demanda de anilina aumentando la carga de anilina del reactor de lecho fluidizado que se utilizó previamente para la generación de vapor a un nivel de presión superior, y en su lugar se adquiere vapor a un nivel de presión superior del exterior.

La invención se explica en detalle a continuación por medio de un ejemplo de realización.

- 5 Sobre la base de la ecuación indicada anteriormente para la cantidad de calor generada durante la hidrogenación catalítica de nitrobenzeno,

$$Q = k \cdot A \cdot (T_R - T_W),$$

- 10 para un reactor con una capacidad de producción deseada de 120 kt/a así como con un calor de reacción que va a evacuarse de 15,9 MW, una temperatura de reactor de 280 °C, un coeficiente de transmisión térmica  $k$  de 550 W/m<sup>2</sup>.K y una presión de tambor colector de vapor de 30 bar (3,0 MPa) de presión absoluta, resulta una superficie de transmisión térmica necesaria de 600 m<sup>2</sup>.

- 15 Un segundo reactor de lecho fluidizado, con igual superficie de transmisión térmica, de 600 m<sup>2</sup>, se hace funcionar con una presión de tambor colector de vapor correspondientemente mayor, concretamente 42 bar (4,2 MPa) de presión absoluta, para garantizar el suministro de vapor a las etapas de procedimiento IV, VI y VIII. Debido a la menor diferencia de temperatura entre lecho de catalizador y transmisor de calor puede evacuarse una menor cantidad de calor, de 10,5 MW, y de manera correspondiente, el segundo reactor de lecho fluidizado puede hacerse funcionar únicamente con una menor capacidad, de 80 kt/a, es decir con una carga parcial.

- 20 Por lo tanto, mediante el funcionamiento de los dos reactores de lecho fluidizado con igual superficie de transmisión térmica, de en cada caso 600 m<sup>2</sup>, haciéndose funcionar un primer reactor con carga completa y un segundo con carga parcial, se obtiene vapor a dos niveles de presión, concretamente de 30 bar (3,0 MPa) de presión absoluta y vapor a 40 bar (4,0 MPa) de presión absoluta.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción y el tratamiento por destilación de difenilmetanodiisocianato (MDI), partiendo de una corriente de alimentación que contiene benceno, en el que en la etapa de procedimiento I se nitrifica la corriente de alimentación que contiene benceno para dar una mezcla de productos que contiene nitrobenceno, en la etapa de procedimiento II la mezcla de productos que contiene nitrobenceno se trata preferentemente por destilación, obteniendo una corriente de alimentación que contiene nitrobenceno, que en la etapa de procedimiento III se suministra a una hidrogenación catalítica para dar una mezcla de productos que contiene anilina en un reactor de lecho fluidizado, con evacuación del calor de reacción mediante enfriamiento por evaporación con agua, generándose vapor, en el que en la etapa de procedimiento IV la mezcla de productos que contiene anilina se trata preferentemente por destilación, obteniendo una corriente de alimentación que contiene anilina, que en la etapa de procedimiento V se hace reaccionar con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos para dar una corriente que contiene metilendifenilamina (MDA), que en la etapa de procedimiento VI se purifica preferentemente por destilación, y en la etapa de procedimiento VII se alimenta a una fosgenación para dar una mezcla de productos que contiene MDI, que en la etapa de procedimiento VIII se trata preferentemente por destilación para dar MDI puro, **caracterizado porque** en la etapa de procedimiento III se genera vapor a dos niveles de presión diferentes, que cubre parcial o completamente la demanda de energía para las etapas de procedimiento IV, VI y VIII, utilizándose dos reactores de lecho fluidizado estructuralmente iguales, de los que
- un primer reactor de lecho fluidizado se hace funcionar con una carga de anilina para la que se diseñaron los reactores de lecho fluidizado y proporciona vapor a un primer nivel de presión inferior, y
  - un segundo reactor de lecho fluidizado se hace funcionar con una carga reducida con respecto al primer reactor de lecho fluidizado, hasta que el segundo reactor de lecho fluidizado proporcione vapor al nivel de presión superior necesario para las etapas de procedimiento IV, VI y VIII.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agua para la evacuación del calor de reacción del reactor de lecho fluidizado se alimenta a través de un tambor colector de vapor a un intercambiador de calor de haz tubular dispuesto en el espacio interior del reactor de lecho fluidizado, y el vapor generado mediante la absorción del calor de reacción mediante enfriamiento por evaporación en el intercambiador de calor de haz tubular se descarga al exterior a través de una válvula reguladora, mediante la que se regula la presión de vapor al primer nivel de presión o al segundo nivel de presión.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el primer nivel de presión se regula a una presión en el intervalo de 16 a 30 bar (de 1,6 a 3,0 MPa) de presión absoluta y el segundo nivel de presión a  $\geq 40$  bar (4,0 MPa) de presión absoluta.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la temperatura de reacción en los reactores de lecho fluidizado se regula a un valor en el intervalo de 280 a 320 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la temperatura de reacción en los reactores de lecho fluidizado se regula a un valor en el intervalo de 290 a 300 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los dos reactores de lecho fluidizado están cargados con catalizadores que se han usado ya durante diferentes duraciones de tiempo, **caracterizado porque** el reactor de lecho fluidizado cargado con catalizador más reciente se hace funcionar con una carga que lleva a la generación del vapor al nivel de presión inferior, y el reactor de lecho fluidizado que está cargado con el catalizador que se ha usado ya durante más tiempo, se hace funcionar con una carga que lleva a la generación de vapor al nivel de presión superior.