

# Destillation und Kristallisation kombiniert

**MANFRED STEPANSKI**  
**PETER FÄSSLER**  
**SULZER CHEMTECH**

Diphenylmethandiisocyanat – kurz MDI – ist ein wichtiges Rohmaterial zur Herstellung von Polyurethanen. Sulzer Chemtech hat ein Verfahren entwickelt, das durch die Kombination von Destillation und Schmelzkristallisation die Herstellung von MDI mit deutlich geringeren Investitions- und Betriebskosten sowie niedrigerem Energieverbrauch als bei herkömmlichen Prozessen ermöglicht.

► Polyurethane sind ausgesprochen vielseitige Kunststoffe. Haupteinsatzgebiet ist die Herstellung von Hart- und Weichschaum. Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten finden Polyurethane eine breite Anwendung in der Automobil- und der Elektroindustrie, zur Wärme- und Kälte-dämmung, bei der Konstruktion technischer Teile und in der Möbelindustrie. Aber Polyurethane sind mehr als nur Schaum. Sie sind auch als Lacke und Klebstoffe verwendbar sowie zur Herstellung hoch belasteter Bauteile wie Rollen und Walzen (Bild 1).

## **Bewährte Prozesse kombiniert**

MDI entsteht aus einer Reaktion von Methylendianilin mit Phosgen. Nach der Reaktion liegt ein Gemisch aus monomeren MDI-

Isomeren (Bild 2) und Anteilen mit höherem Molekulargewicht vor. In mehreren Reinigungsstufen wird aus diesem Gemisch monomeres MDI isoliert. Konventionelle Anlagen benutzen zur Isomerentrennung entweder die Destillation oder die Schmelzkristallisation. Sulzer entwickelte einen Hybrid-Prozess, der beide Verfahren kombiniert (Bild 3): Nach der Reaktion wird das Roh-MDI zunächst destilliert, um höher siedende Verunreinigungen sowie leichtflüchtige Anteile abzuscheiden. In der Isomerendestillation werden dann ein Produkt mit über 60% 2,4'-MDI und ein vorkonzentriertes 4,4'-MDI gewonnen. In der nachfolgenden statischen Schmelzkristallisation schließlich wird das 4,4'-MDI auf eine Reinheit von über 99% konzentriert.



### Destillation mit geringem Druckverlust

In allen Prozessschritten kommt bewährte Sulzer-Technologie zum Einsatz. Die Destillationskolonne für Roh-MDI ist mit strömungsoptimierten MellapakPlus-Packungen ausgestattet, die hohen Produktdurchsatz bei außergewöhnlich geringem Druckverlust und niedriger Flüssigkeitsbeladung ermöglichen (vgl. auch STR 3/1999, S.24, sowie das Inserat auf der Rückseite dieser Ausgabe). Durch direkte Kondensation wird das destillierte MDI schnell auf Lagertemperatur abgekühlt oder direkt in der Isomerentrennkolonne weiterverarbeitet. Die sehr kurze Verweilzeit bei hoher Temperatur sorgt für eine schonende Destillation.

### Hoher Durchsatz und hohe Ausbeute

Die Destillation zur Isomerentrennung besteht aus einer Kolonne mit drei oder vier Betten, die mit hochwirksamen strukturierten Packungen ausgestattet sind. Beim Design stehen geringer Druckverlust und kurze Verweilzeiten im Mittelpunkt. Durch die hohen

**1** Die Mehrzahl der Räder für Inlineskates, Micro-Scooter oder Kickboards besteht aus Polyurethan. Dessen Herstellung benötigt MDI, das dank einem Verfahren von Sulzer Chemtech auf die notwendige Reinheit gebracht werden kann.

Durchsatzmengen ist selbst für große Anlagen mit bis zu 160 000 Jahrestonnen eine Destillationskolonne ausreichend, wogegen beim Einsatz herkömmlicher Technologie zwei Kolonnen notwendig wären.

Die schwerflüchtigen Sumpffractionen aus den beiden Destillationsschritten sind ein marktfähiges Produkt mit hohem Anteil an MDI-Polymeren. In der Recyclingeinheit werden Restmonomere aus dem Sumpfprodukt abgetrennt und dem Destillationsprozess erneut zugeführt. Durch diesen Schritt kann die Ausbeute an MDI-Monomer deutlich gesteigert werden.

### Trennung ohne Lösemittel

Das vorkonzentrierte 4,4'-MDI aus der Isomerendestillation wird kontinuierlich der Schmelzkristallisation zugeführt (vgl. auch STR 2/2002, S.6). In diesem Verfahrensschritt wird durch zyklisches Abkühlen und Erwärmen das Einsatzprodukt kristallisiert und von Unreinheiten durch Polymere oder andere Isomere befreit. Die statische Schmelzkristallisation sichert hervorragende Produktqualität und hohe Farbreinheit des 4,4'-MDI-Isomers. Der Prozess ist sehr robust, da außer für Standardpumpen und Ventile keinerlei Komponenten mit bewegten Teilen eingesetzt werden. Gleichzeitig ist er so flexibel, dass durch die Steuerung der Abkühlungs- und Erwärmungszyklen die Zusammensetzung des Endprodukts auf die spezifischen Bedürfnisse

des Betreibers maßgeschneidert werden kann (Bild 4).

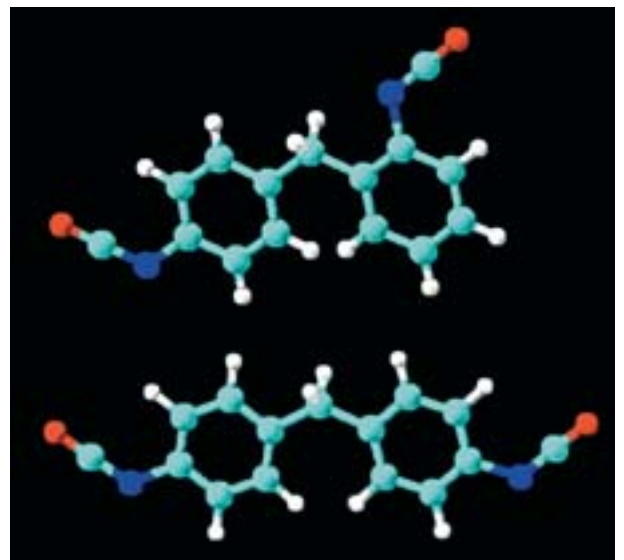
### Umsetzung in Großanlagen

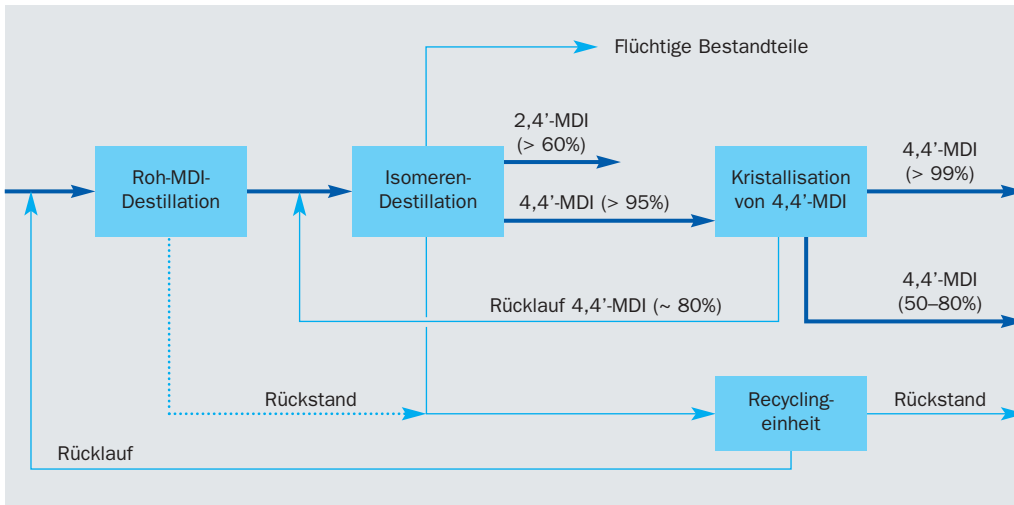
Für den Einsatz dieses neuen Prozesses im großindustriellen Maßstab führte Sulzer Chemtech zahlreiche Pilotversuche durch. Zwar können diese Versuche zur MDI-Destillation nicht alle Fragen zum Verhalten der beteiligten Stoffe beantworten, doch verfügt Sulzer Chemtech über langjährige Erfahrung mit der Destillation und der Kristallisation von MDI in Großanlagen und kann deshalb praktisch jede Unsicherheit beim Übertragen der Testergebnisse auf eine Großanlage ausschließen. Rückmeldungen aus der industriellen Praxis und zahlreiche Resultate

**2** Isomere sind chemische Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung nach Art und Anzahl der Atome übereinstimmen, jedoch verschiedene physikalische oder chemische Eigenschaften haben. Im Bild 2,4'-MDI (oben) und 4,4'-MDI (unten).

Chemische Elemente:

 C  N  O  H





**3** Stoffströme beim neuen Hybrid-Prozess zur Reinigung und Trennung von MDI-Isomeren. Ist in einer bestehenden Anlage bereits eine Komponente des Prozesses vorhanden, so kann durch Nachrüstung die Kapazität gesteigert werden.

aus Pilotversuchen ermöglichen Prozesssimulationen für ein breites Spektrum möglicher Einsatzprodukte. Dadurch kann die Auslegung der Anlagen sehr genau und zuverlässig an die Spezifikationen der Kunden angepasst werden.

Die weltweite Kapazität von MDI liegt bei rund 3,1 Mio. Jahrestonnen und steigt stetig mit jährlichen Raten von 4 bis 5%. In diesem Wachstumsmarkt wird der neue Hybrid-Prozess von Sulzer Chemtech eine wichtige Rolle spielen. Aus Asien ist bereits eine erste Bestellung eingetroffen; die Inbetriebsetzung ist für Mitte 2003 vorgesehen.

### Weitere Einsatzbereiche

Die Kombination von Destillation und Schmelzkristallisation ermöglicht die volle Nutzung der Vorteile des jeweiligen Trennprozesses, während die Nachteile eliminiert werden. Das hat gute Ausbeuten bei hoher Produktreinheit zur Folge. Die hohe Flexibilität erlaubt die Anpassung der Reinheit an die Marktnachfrage. Durch die optimierte Abstimmung der Komponenten aufeinander und die gezielte Steuerung der Wärmeströme in der Anlage sinkt der Verbrauch an Hochdruckdampf, Kühlwasser und elektrischer Energie im Vergleich zu herkömmlichen Anlagen. Da die Kolonnen

mit hochwirksamen Einbauten ausgerüstet sind, reduzieren sich für einen gegebenen Durchsatz die Baugröße und damit bei Neuanlagen die Investitionskosten. Aufgrund dieser Vorteile sieht Sulzer Chemtech weitere Einsatzmöglichkeiten in vielen Bereichen der organischen Chemie, die hohe Anforderungen an Produktqualität und niedrigen Energiebedarf haben. ◀

### KONTAKT IN EUROPA

Sulzer Chemtech AG  
Manfred Stepanski  
Industriestraße 8  
CH-9470 Buchs  
Schweiz  
Telefon +41 (0)81-755 45 27  
Telefax +41 (0)81-755 45 00  
E-Mail manfred.stepanski@sulzer.com

### KONTAKT IN ASIEN

Sulzer Chemtech Pte Ltd.  
Peter Fässler  
11 Tuas Avenue 18  
Singapore 638895  
Telefon +65 68 63 7527  
Telefax +65 68 61 1518  
E-Mail peter.w.faessler@sulzer.com

**4** In der Kristallisationsstufe wird eine Produktreinheit von über 99,5% erreicht.

Durch weiteres Schwitzen oder das Wiederholen des gesamten Zyklus kann jede gewünschte Reinheit des 4,4'-MDI erzielt werden.

