

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 738**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08J 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2010 PCT/EP2010/060627**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11026690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2010 E 10737860 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2473548**

54 Título: **Método para retirar polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa**

30 Prioridad:

02.09.2009 EP 09167225

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

27.09.2018

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**MOUZER, RABAH;
KOOLE, JOHANNES LODEWIJK y
SCHEFFER, RAMON**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 683 738 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).

MÉTODO PARA RETIRAR POLIFENIL-POLIAMINAS CON PUENTE DE METILENO DE UNA CORRIENTE ACUOSA

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un método para retirar polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa y a un método para producir polifenil-poliaminas con puente de metileno.

10 La producción de polifenil-poliaminas con puente de metileno en general se conoce bien y se describe en, por ejemplo, los documentos WO2009037087 y WO2009037088. En la figura 1, se muestra un procedimiento de diaminodifenilmetano convencional. La anilina y el formaldehído se convierten, en presencia de un catalizador de ácido, normalmente ácido clorhídrico, en polifenil-poliaminas con puente de metileno. El efluente de los reactores se neutraliza usando una base, normalmente sosa cáustica. El efluente neutralizado se separa por medio de un separador de fases, en una fase orgánica, que consiste sustancialmente en polifenil-poliaminas con puente de metileno, que comprenden diaminodifenilmetano (DADPM), y anilina, y una fase acuosa de salmuera, que comprende agua, sal y trazas de DADPM y anilina. La fase orgánica se trata adicionalmente para recuperar el DADPM. La fase acuosa debe tratarse antes de que el agua de esta fase pueda proporcionarse a una planta de tratamiento de residuos, normalmente una planta de depuración biológica. La fase acuosa se lava con anilina para extraer y recuperar el DADPM remanente, y se separa de nuevo el líquido de la operación de lavado una segunda vez en una fase acuosa de salmuera y una fase orgánica, consistiendo esta última sustancialmente en anilina y DADPM con algunas trazas de agua, y una fase acuosa. Normalmente, este lavado y separación se realizan en un aparato.

25 La fase acuosa, tanto antes como después de esta segunda separación, comprende casi totalmente sal proporcionada por la neutralización del catalizador de ácido. Las fases acuosas se denominan normalmente salmuera. En los procedimientos que se conocen en la actualidad, esta salmuera, después de la segunda separación de fases, se trata adicionalmente para retirar la anilina remanente de la salmuera por medio de una denominada columna de separación de anilina, antes de tratar la salmuera en una unidad de tratamiento de aguas residuales.

30 Tal como se explica en los documentos WO2009037087 y WO2009037088, la diferencia de densidad de las fases orgánicas y la salmuera acuosa debe ser suficientemente grande, con el fin de obtener una separación de fases eficaz. Esto requiere a menudo o bien la adición de sal o bien eliminar el agua de la salmuera mediante evaporación. Está claro que ambas opciones generan costes adicionales para el procedimiento.

35 Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento alternativo para retirar DADPM de corrientes acuosas, en particular de corrientes de salmuera en procedimientos de producción de DADPM, alternativa que sea suficientemente robusta y fiable para trabajar en condiciones de procedimiento variables, tales como concentraciones de salmuera variables y concentraciones de DADPM variables en la corriente acuosa, y esto sin la necesidad de ajustar la concentración de salmuera (la cantidad de sal en la fase acuosa).

40 Los objetivos anteriores pueden conseguirse mediante un método para retirar polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa que comprende las polifenil-poliaminas con puente de metileno según un primer aspecto de la presente invención.

45 Un método para retirar polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa que comprende las polifenil-poliaminas con puente de metileno según la presente invención comprende las etapas de:

50 - proporcionar un equipo de pertracción que comprende una membrana con un primer lado y un segundo lado opuesto a este primer lado;

55 - poner una corriente acuosa que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno en contacto con el primer lado de la membrana y poner una corriente orgánica en contacto con el segundo lado de la membrana, provocando de este modo que las polifenil-poliaminas con puente de metileno se transfieran desde la corriente acuosa a través de la membrana hasta la corriente orgánica;

60 en el que, antes de poner la corriente acuosa y la corriente orgánica en contacto con la membrana, la etapa de humedecer la membrana con un líquido que tiene una tensión superficial de menos de 40 mN/m, siendo dicho líquido tolueno, metanol, etanol o ciclohexanol.

La fase orgánica comprende preferiblemente o incluso consiste en anilina.

65 Más preferiblemente, el líquido usado para humedecer la membrana tiene una tensión superficial de menos de 35 mN/m. Los líquidos preferidos usados para humedecer la membrana son líquidos que se disuelven en la fase orgánica, que es preferiblemente anilina. La tensión superficial a la que se hace referencia debe entenderse como la tensión superficial a 20°C. Este líquido usado para humedecer la membrana también se denomina agente

humectante. Por tanto, antes de comenzar la pertracción, la membrana se humedece o, dicho de otro modo, se humedece previamente, antes de poner la membrana en contacto con tanto la corriente acuosa, que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno, como la corriente orgánica, humectación que se realiza usando un líquido adecuado que tiene una tensión superficial de menos de 40 mN/m, que es tolueno o ciclohexanol, etanol o metanol. Preferiblemente, se usa un líquido que tiene una tensión superficial de más de 10 mN/m y menos de 40 mN/m, por ejemplo, un alcohol, por ejemplo, un alcohol con una tensión superficial de más de 15 mN/m y menos de 35 mN/m. La humectación y humectación previa deben entenderse como llenar sustancialmente todos los poros de la membrana con este líquido adecuado, expulsando de este modo el aire de los poros. La tensión superficial de líquido se mide usando el tensiómetro AquaPi de la empresa Kibron Inc., Finlandia. Como ejemplo, el tolueno tiene una tensión superficial de líquido, medida usando el tensiómetro AquaPi, de 22 mN/m, el metanol tiene una tensión superficial de líquido, medida usando el tensiómetro AquaPi, de 22,7 mN/m, el etanol tiene una tensión superficial de líquido, medida usando el tensiómetro AquaPi, de 22,1 mN/m y el ciclohexanol tiene una tensión superficial de líquido, medida usando el tensiómetro AquaPi, de 34 mN/m. Todas las tensiones superficiales se miden a temperatura ambiente, es decir, 20°C. Una vez que el aire ha sido expulsado por el agente humectante, se sustituye más fácilmente por la fase orgánica, en particular en el caso en que se usa anilina como fase orgánica y, por tanto, los poros se llenarán de fase orgánica, normalmente anilina, para que tenga lugar la pertracción.

La humectación o humectación previa con anilina es difícil, de llegar a ser posible. Normalmente requiere una presión alta, normalmente más de 0,5 bar, para introducir la anilina en los poros de las membranas, lo cual es complicado en condiciones operacionales y puede hacer peligrar la integridad física de la propia membrana y el módulo en su totalidad.

Según algunas realizaciones, la membrana, tras la humectación con el líquido, puede tener una presión de penetración del agua de más de 0,2 bar.

La presión de penetración de agua de la membrana, tras la humectación con el agente humectante, es la diferencia de presión medida entre las dos superficies de la membrana, presión que es necesaria para forzar al agua a pasar a través de la membrana. Esta medición se realiza usando una celda de penetración, que mide la presión aplicada y el flujo resultante del permeado a través de la membrana debido a esta presión. La presión de penetración se alcanza cuando el flujo de agua (o en este método particular, el flujo de salmuera) comienza a aumentar linealmente con la presión. Preferiblemente, la presión de penetración de la membrana, tras la humectación con un agente humectante, es de más de 0,5 bar.

Se aplica una sobrepresión, por ejemplo, de 0,5 bar, en la fase de salmuera en comparación con la fase orgánica, por ejemplo, anilina, ya que normalmente ésta no es suficiente para que la salmuera penetre en la fase orgánica, por ejemplo, una fase de anilina, y expulse el líquido orgánico de la fase orgánica, tal como anilina, de los poros de la membrana. Sin embargo, esta presión será suficiente para evitar que la fase orgánica, por ejemplo, anilina, fluya a través de la membrana y garantiza una zona de interfase sobre la superficie o poros de la membrana para la transferencia de masa, permitiendo que tenga lugar la extracción de polifenil-poliaminas con puente de metileno por medio de una fase orgánica tal como anilina.

Según algunas realizaciones, la membrana puede proporcionarse como una lámina de material poroso. Una lámina de material poroso se denomina a continuación en el presente documento lámina porosa.

Según algunas realizaciones, la membrana puede consistir en una lámina porosa.

Según algunas realizaciones, la membrana puede comprender al menos dos láminas porosas apiladas.

Las al menos dos láminas están apiladas, lo cual quiere decir que las láminas están en contacto con al menos una de las otras láminas a lo largo de una de sus superficies. Las láminas forman una membrana estratificada, siendo sustancialmente todas las láminas paralelas entre sí. El uso de una membrana que comprende dos o más capas de láminas porosas tiene un efecto beneficioso, ya que se reduciría el tamaño de poro y, más particularmente, la desviación estándar de la distribución del tamaño de poro de la membrana.

Según algunas realizaciones, al menos una de las una o más láminas porosas pueden tener un tamaño de poro promedio de menos de o igual a 0,05 micrómetros. Preferiblemente, en el caso de una pluralidad de láminas porosas apiladas, cada una de las láminas porosas apiladas puede tener un tamaño de poro promedio en el intervalo de hasta 0,05 micrómetros.

Se entiende que a lo largo de la superficie de la lámina, no todos los poros tienen un tamaño de poro idéntico, igual al tamaño de poro promedio. Las dimensiones de los poros de la lámina son un parámetro sujeto a distribución estadística, caracterizada por un promedio y una desviación estándar.

Preferiblemente, casi ningún poro o incluso ningún poro tiene un tamaño de poro de más de 0,05 micrómetros, esto en particular si se usa únicamente una lámina porosa como membrana.

La membrana, opcionalmente algunas o todas de sus láminas, es preferiblemente una membrana hidrófoba, tal como membranas proporcionadas de politetrafluoroetileno (PTFE), etileno-propileno fluorado (es decir, un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno, denominado también FEP), perfluoroalcoxilo (PFA) o combinaciones de los mismos. Tales como el PTFE Dyneon™ TFM™ o cualquier PTFE modificado.

La membrana y opcionalmente algunas o todas de sus láminas pueden tener un tamaño de poro de 0,05 micrómetros como máximo y una hidrofobicidad alta. Las membranas pueden usarse como láminas planas, estructuras tubulares y son opcionalmente estructuras fibrosas huecas. Pueden ser membranas cerámicas o poliméricas. Las membranas están compuestas preferiblemente por PTFE, PFA, PVDF, PP, PEEK, policarbonato, carbono o cualquier otro material adecuado y opcionalmente hidrófobo. El grosor de las membranas puede ser de hasta 2 mm, pero preferiblemente están en el intervalo de hasta e incluyendo 1 mm.

El tamaño de poro de la membrana, o bien como una lámina porosa de una capa o bien que comprende un apilamiento de láminas porosas, influye en la transferencia de masa de polifenil-poliaminas con puente de metileno que fluyen a través de la membrana desde la corriente acuosa hasta la corriente orgánica. Por un lado, la selección de este tamaño de poro promedio, y su desviación, mantiene la transferencia de masa de las polifenil-poliaminas con puente de metileno en un nivel aceptable desde un punto de vista económico, mientras que por el otro lado, aumenta la resistencia acuosa de la membrana. Esto último quiere decir que la presión necesaria para forzar al agua a fluir a través de la membrana se mantiene suficientemente alta, por tanto, el sistema puede hacerse funcionar en un procedimiento que está sujeto a fluctuaciones de procedimiento normales, tales como fluctuaciones de presión. El tamaño de poro y la uniformidad del tamaño de poro, es decir, la desviación sustancialmente pequeña del tamaño de poro respecto al tamaño de poro promedio, evita la penetración de agua a través de la membrana.

La corriente acuosa puede ser una de la corriente residual de salmuera de una unidad de producción de DADPM, tal como se describe en general en, por ejemplo, los documentos WO2009037087 y WO2009037088. Preferiblemente, es la corriente de salmuera posterior a la neutralización del efluente del reactor de DADPM, obtenida por medio de un separador de fases.

Según algunas realizaciones, la corriente orgánica usada en la etapa de pertracción comprende o incluso consiste sustancial o completamente en anilina. La fase orgánica usada en la pertracción es preferiblemente una fracción de la anilina que se usa como corriente de alimentación de la unidad de producción de DADPM. Como alternativa, puede usarse anilina húmeda (anilina con agua disuelta) o tolueno.

Las membranas se mantienen en un módulo de pertracción, adecuado para permitir que las dos corrientes de líquido fluyan, cada una en un lado de la membrana. Se prefiere el uso de la membrana que se proporciona de etileno-propileno fluorado (es decir, un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno, denominado también FEP), perfluoroalcoxilo (PFA) o combinaciones de los mismos. Esto se debe a que estos materiales pueden soldarse térmicamente a las partes del bastidor que están en contacto con la membrana. Tales partes de bastidor se proporcionan preferiblemente de politetrafluoroetileno (PTFE), etileno-propileno fluorado (es decir, un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno, denominado también FEP), PTFE TFM, que es un PTFE modificado, y perfluoroalcoxilo (PFA) o combinaciones de los mismos. Opcionalmente, también pueden usarse otras partes de bastidor poliméricas, tales como partes de bastidor de polipropileno, partes de bastidor que pueden soldarse opcionalmente a la membrana usando temperaturas de soldadura apropiadas.

Las membranas pueden estar colocadas en un módulo como láminas planas, es decir, estando sujetas sustancialmente conforme a una superficie plana, o como tubos cilíndricos, o como una membrana enrollada en espiral. En el caso de las membranas tubulares, la corriente acuosa puede fluir por el tubo, la corriente orgánica por la cara externa de los tubos o viceversa. Preferiblemente, las dos corrientes fluyen en contracorriente, es decir, las corrientes fluyen en sentidos opuestos a lo largo de la membrana, o en corriente cruzada. Preferiblemente, la corriente acuosa más pura se encuentra con la corriente orgánica más pura.

Para permitir que fluya líquido entre las membranas, normalmente mantenidas en un bastidor, pueden proporcionarse espaciadores entre las membranas, con el fin de crear espacio de canales para permitir al líquido fluir entre las membranas y para que entre en contacto con los lados de las membranas. También estos espaciadores se proporcionan preferiblemente de polipropileno (PP), politetrafluoroetileno (PTFE), etileno-propileno fluorado (es decir, un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno, denominado también FEP), PTFE TFM, y perfluoroalcoxilo (PFA) o combinaciones de los mismos.

Según algunas realizaciones, la temperatura de la corriente acuosa y la corriente orgánica durante la pertracción puede estar en el intervalo de 50°C a 200°C.

La pertracción de las polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa usando una corriente orgánica tal como se ha expuesto anteriormente, en particular cuando la corriente acuosa es una corriente de salmuera de una unidad de producción de polifenil-poliaminas con puente de metileno y la corriente orgánica es una corriente de anilina, se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de procedimiento que oscilan entre 50°C y 200°C, más preferentemente en el intervalo de 75°C a 125°C. Durante la pertracción, las corrientes acuosa y

orgánica también pueden intercambiar energía térmica.

5 Para realizar la pertracción, ha de proporcionarse una sobrepresión en la corriente acuosa en comparación con la corriente orgánica. Las diferencias de presión adecuadas entre las corrientes acuosa y orgánica pueden variar entre 0,1 bar y la presión definida por la resistencia acuosa de la membrana, que puede ser, por ejemplo, de hasta 1 bar. Preferiblemente, se usa una diferencia de presión muy estable, por ejemplo, que tenga una desviación de presión durante el procedimiento de menos de 0,1 bar. Con el fin de mantener la presión estable, se usan preferiblemente presiones estáticas.

10 Según algunas realizaciones, la razón en volumen de corriente acuosa con respecto a corriente orgánica usada durante la pertracción puede estar en el intervalo de 20/1 a 2/1.

15 La razón en volumen de corriente acuosa con respecto a corriente orgánica usada durante la pertracción puede estar preferiblemente en el intervalo de 10/1 a 5/1.

Por tanto, según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir polifenil-poliaminas con puente de metileno.

20 Un método para producir polifenil-poliaminas con puente de metileno según la presente invención comprende las etapas de:

- proporcionar una corriente acuosa que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno y
- 25 - retirar las polifenil-poliaminas con puente de metileno de dicha corriente acuosa mediante un método según el primer aspecto de la presente invención.

30 La corriente acuosa que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno puede ser una salmuera obtenida tras la conversión de anilina y formaldehído, en presencia de un catalizador de ácido, normalmente ácido clorhídrico, en polifenil-poliaminas con puente de metileno, y la neutralización del efluente usando una base, normalmente sosa cáustica. El efluente neutralizado puede separarse usando una separación de fases, en una fase orgánica, que consiste sustancialmente en polifenil-poliaminas con puente de metileno y anilina, y una fase acuosa de salmuera, que comprende agua, sal y trazas de DADPM y anilina. Las variaciones en la concentración de salmuera pueden influir, únicamente en menor medida, en el rendimiento de la pertracción. Sin embargo, se usan preferiblemente salmueras más concentradas, tales como salmuera al 8% o más concentrada. Se descubrió que el coeficiente de distribución entre la fase acuosa y la orgánica aumenta con concentraciones de salmuera mayores en la fase orgánica, es decir, cuanto mayores son las concentraciones de salmuera que se usan, más DADPM se transfiere a la fase orgánica. Este efecto puede percibirse principalmente cuando se varía la concentración de salmuera desde concentraciones bajas de salmuera hasta concentraciones de salmuera del 10%. Preferiblemente, se usan concentraciones de salmuera de más del 8%, tal como más del 10%, por ejemplo, en el intervalo del 10% al 12%.

40 La concentración de salmuera, expresada como porcentaje, se refiere al peso de la sal disuelta por unidad de peso de la salmuera.

45 Una corriente acuosa puede contener normalmente alrededor de 2000 a 3000 ppm de DADPM, mientras que las corrientes concentradas de salmuera pueden tener un contenido de alrededor de 200 a 300 ppm de contenido de DADPM. Como la concentración más alta de salmuera también tiene un efecto sobre el coeficiente de distribución, la cantidad de anilina necesaria para lavar la corriente se reduce significativamente.

50 Antes de comenzar la pertracción, la membrana se humedece preferiblemente usando tolueno, etanol o metanol.

55 Una ventaja del uso de cualquiera de los métodos según la invención es que se reemplaza una etapa de lavado, lavado de la salmuera con anilina y separación posterior de la mezcla de lavado de nuevo en una fase orgánica de anilina que comprende DADPM y una fase de salmuera que comprende anilina, por la etapa de pertracción. El beneficio es que, para realizar la pertracción, no se necesita la evaporación de salmuera para conseguir que la salmuera tenga una densidad deseada (concentración de salmuera) suficiente para realizar la separación de fases eficazmente. Como tal, no se requiere energía para realizar la evaporación, por tanto, se obtiene un beneficio económico. El uso de un método según la presente invención puede hacer que la etapa de extracción sea más robusta y fiable con respecto a fluctuaciones de parámetros de procedimiento. Puede hacerse frente a la presencia de compuestos orgánicos libres en la corriente acuosa.

60 Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen peculiaridades particulares y preferidas de la invención. Las peculiaridades de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con peculiaridades de las reivindicaciones independientes o de otras dependientes según proceda.

65 Las anteriores y otras peculiaridades, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, teniéndola en cuenta conjuntamente con los dibujos adjuntos, que ilustran, a

modo de ejemplo, los principios de la invención. Esta descripción se proporciona a efectos de ejemplo únicamente, sin limitar el alcance de la invención. Las figuras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

5 La figura 1 es una vista esquemática de un procedimiento de producción de DADPM convencional.

La figura 2 es una vista esquemática de un procedimiento de DADPM según la presente invención.

10 La figura 3 muestra esquemáticamente algunos detalles de una unidad de pertracción del procedimiento de DADPM de la figura 2.

La figura 4 muestra esquemáticamente una sección transversal de un módulo de pertracción.

15 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares. Se hace constar que el término “que comprende”, usado en las reivindicaciones, no debe interpretarse como restringido a los medios que se enumeran después del mismo; no excluye otros elementos o etapas. Por tanto, debe interpretarse como que especifica la presencia de las peculiaridades, etapas o componentes indicados tal como se hace referencia a los mismos, pero no impide la presencia o adición de una o más peculiaridades, etapas o componentes diferentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión “un dispositivo que comprende los medios A y B” no debe limitarse a dispositivos que consisten únicamente en los componentes A y B. Quiere decir que en lo que respecta a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B. A lo largo de esta memoria descriptiva, se hace referencia a “una realización”. Tal referencia indica que se incluye una peculiaridad particular, descrita en relación con la realización, en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de la frase “en una realización” en diversos puntos a lo largo de esta memoria descriptiva no se refieren todas necesariamente a la misma realización, aunque podrían hacerlo. Además, las peculiaridades o características particulares pueden combinarse de cualquier forma adecuada en una o más realizaciones, tal como sería evidente para un experto habitual en la técnica.

25 Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención.

30 A menos que se especifique lo contrario, el término “%p” o porcentaje en peso de un componente se refiere al peso del componente con respecto al peso total de la composición en la que está presente el componente y de la cual forma parte. El término “polifenil-poliaminas con puente de metileno”, denominadas también DADPM o MDA, incluye tanto isómeros de diaminodifenilmetano, tales como 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano y/o 2,2'-diaminodifenilmetano, como homólogos superiores de los mismos o polímeros superiores de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, la tensión superficial del líquido se mide usando el tensiómetro AquaPi de la empresa Kibron Inc., Finlandia, a temperatura ambiente, es decir, 20°C.

40 En comparación con la figura 1, una unidad 101 de pertracción trata la salmuera, que es la fase acuosa de la separación de fases después de que el efluente del reactor de DADPM se neutralizara con sosa cáustica tal como se muestra en la figura 2. En la figura 3, se muestran detalles de esta unidad de pertracción. La unidad 101 de pertracción comprende un módulo 305 de pertracción. A un módulo 305 de pertracción que comprende las membranas, o bien en forma tubular o bien plana, y que permite que dos corrientes de líquido entren en contacto cada una con un lado de las membranas, se le dota de una corriente 301 de salmuera contaminada con anilina y DADPM, opcionalmente por medio de una bomba 303, como primera corriente de líquido, y de una corriente 307 de anilina, opcionalmente por medio de una bomba 309, como segunda corriente. La corriente acuosa puede ser una de las corrientes de salmuera de una unidad de producción de DADPM y, en esta realización particular, es la corriente de salmuera del separador de fases, instalado después de la neutralización del efluente del reactor. Tanto la corriente 307 de anilina como la corriente 301 de salmuera fluyen a través de la unidad de pertracción desde su lado 311, 317 de flujo de entrada respectivamente hasta su lado 321, 327 de flujo de salida respectivamente. El módulo 305 de pertracción está diseñado de tal modo que la corriente 307 de anilina en su lado 317 de flujo de entrada se encuentra con la corriente 310 de salmuera en su lado 321 de flujo de salida. Como tal, la anilina nueva se encuentra con la corriente de salmuera que se ha depurado de DADPM por pertracción al pasar a través de la unidad 305 de pertracción. La anilina que ha pasado a través del módulo 305 de pertracción se encuentra con la corriente de salmuera que no se ha depurado de DADPM en su lado de flujo entrada.

55 La membrana de los módulos de pertracción, que es, por ejemplo, de PTFE, puede ser muy hidrófoba. En la puesta en marcha, ni la anilina ni la salmuera pueden expulsar fácilmente el aire de los poros de la membrana. Por tanto, es difícil obtener transferencia de masa a través de la membrana. Forzar la anilina en los poros mediante presión requiere demasiada presión (presión > 0,5 bar) y puede comprometer el funcionamiento seguro de la membrana tras la puesta en marcha.

60 Antes de la puesta en marcha, se usa un líquido de humectación con una tensión superficial de menos de 40 mN/m, y más preferiblemente menos de 35 mN/m para llenar el poro. Esto puede conseguirse llenando el módulo de agente humectante y permitiendo que el agente humectante penetre en la membrana. Puede usarse algo de presión. Una vez humedecida, el exceso de agente humectante puede evacuarse antes de la puesta en marcha. Tras la puesta

en macha, el líquido de humectación en la membrana se disuelve en anilina. Preferiblemente, se usa tolueno, ciclohexanol, etanol o metanol. Aunque se prefieren más el tolueno y el metanol, el metanol es el más preferido, porque este producto puede tratarse y separarse fácilmente, y su uso no requiere ningún cambio importante en los procedimientos de producción normales.

A medida que la membrana se humedece con el agente humectante, que después se reemplaza por anilina, la fase de salmuera o agua no puede pasar a través de la membrana a bajas presiones, aunque a presiones más altas puede producirse la penetración de la fase de salmuera. Por tanto, se proporciona preferiblemente una diferencia de presión delicada que somete al lado de la salmuera a una presión más alta que al lado de la anilina. Esto garantiza que la anilina permanezca en la superficie de la membrana y crea una zona de interfase entre la anilina y la salmuera para la transferencia de masa, pero tampoco debe ser demasiado alta como para que la salmuera penetre a través de la membrana hidrófoba.

Con el fin de proporcionar una diferencia de presión bien equilibrada y controlable sobre las membranas, es decir, una sobrepresión en el lado de la salmuera en comparación con el lado de la anilina, se proporciona la anilina que sale del módulo 305 de pertracción, a través de un sistema 332 de desagüe de tuberías y válvulas, a un recipiente 330 que se mantiene a presión atmosférica. Los tubos están diseñados de modo que la dimensión de los tubos sea demasiado grande como para llenarse completamente de efluente de anilina del módulo 305 de pertracción en condiciones de funcionamiento normales. Como tal, la válvula 334 abierta, situada en la elevación más alta H1 definirá la presión estática en la corriente de anilina en el módulo 305 de pertracción.

De una forma similar, la salmuera que sale del módulo 305 de pertracción se proporciona a un recipiente 340 que se mantiene a presión atmosférica, a través de un sistema 342 de desagüe de tuberías y válvulas. Los tubos están diseñados de modo que la dimensión de los tubos sea demasiado grande como para llenarse completamente de efluente de salmuera del módulo 305 de pertracción en condiciones de funcionamiento normales.

Los sistemas 332 y 342 de desagüe tienen una línea de alimentación para alimentar un líquido, y una línea de descarga para permitir la salida de líquido, estando dicha alimentación y descarga acopladas entre sí por medio de al menos un tubo intermedio, pero preferiblemente al menos dos tubos intermedios (tal como se muestra en la figura 3) que comprenden cada uno una válvula. Cada uno de la línea de alimentación, la línea de descarga y el(los) tubo(s) intermedio(s) está dimensionado de modo que pueda pasar la alimentación máxima de líquido a través del tubo sin que el líquido ocupe toda la superficie interna de una sección transversal en una dirección perpendicular a la dirección de flujo del líquido. Los tubos intermedios permiten que fluya líquido desde la alimentación hasta la descarga, en el caso de las válvulas, cuando se abre la válvula. Cuando el sistema de desagüe tiene más de un tubo intermedio, el sistema de desagüe se instala de modo que los tubos intermedios estén colocados a altitudes diferentes. La altitud más alta del sistema de desagüe la proporciona uno de los tubos intermedios. Al mantener la línea de descarga a una presión dada (por ejemplo, atmosférica), el tubo intermedio, o en el caso de más de uno de tales tubos intermedios, el tubo intermedio con la válvula abierta y colocado en la altitud más baja según están instalados, definirá una sobrepresión en la línea de alimentación de líquido.

En la unidad 101 de pertracción en las figuras 2 y 3, la válvula 344 abierta, situada en la elevación más alta H2 definirá la presión estática en la corriente de salmuera en el módulo 305 de pertracción. La diferencia en elevación H2-H1 definirá la presión Δp que se establece entre la salmuera y la anilina a lo largo del módulo de pertracción sobre la membrana. La presión Δp entre la anilina y la salmuera puede ajustarse abriendo cuidadosamente las válvulas apropiadas en ambos sistemas 332 y 342 de desagüe. La presión Δp es, de hecho, una presión estática que se produce entre las dos corrientes en el módulo 305 de pertracción. Esta disposición de presión estática permite un ajuste fino cuidadoso de la diferencia de presión entre las fases, ya que una presión demasiado alta sobre el lado de la salmuera dará como resultado fugas en la membrana. En este caso, estas diferencias de presión son muy bajas, normalmente de menos de 1 bar, pero más preferentemente menos de 0,5 bar.

La salmuera 346, liberada de DADPM en el recipiente 340, se trata adicionalmente en el separador de anilina tal como se muestra en las figuras 1 y 2.

La anilina 336, con el DADPM, se recircula a la alimentación del reactor que convierte la anilina y el formaldehído (alimentado como formalina) en DADPM.

Pasando ahora al módulo 305 de pertracción de la unidad 101 de pertracción, se usó la siguiente membrana:

- MÓDULO DE OZONIZACIÓN DISSO₃LVE® de Gore, que es un módulo de membrana de fibras huecas a base de PTFE/PFA. Tamaño de poro de 0,02 micrómetros y fibras huecas con un diámetro interno de 2 mm, un diámetro externo de 3 mm y un grosor de 0,5 mm. La porosidad de esta membrana es del 65%. El agua comienza a penetrar a una diferencia de presión de 0,9 bar.

- N.º 1325 de Donaldson, que es una membrana de láminas planas a base de PTFE con un tamaño de poro de 0,05 micrómetros y un grosor de 20 micrómetros. La porosidad de la membrana es mayor del 80%. El agua comienza a penetrar a una diferencia de presión de 0,7 bar.

Se alimentó una corriente de salmuera con un flujo de 240 l/h en un lado del módulo de ozonización Disso₃lve de Gore, la corriente de salmuera contenía aproximadamente el 0,8% en peso de NaCl y contenía aproximadamente 2000 ppm de DADPM. Se alimentó una corriente de anilina sin DADPM y un flujo de 130 l/h al otro lado de la unidad de ozonización Disso₃lve de Gore en contracorriente. Antes de poner en contacto el módulo con la salmuera y la anilina, el módulo se humedeció previamente con tolueno. A una temperatura de 80°C, se retiró el 30% del DADPM y se transfirió a la anilina. El coeficiente de transferencia de masa en este caso fue de $7 \cdot 10^{-6}$ m/s.

En otro experimento, se alimentó una corriente de salmuera con un flujo de 250 l/h a un lado del módulo de ozonización Disso₃lve de Gore, la corriente de salmuera contenía aproximadamente el 12,8% en peso de NaCl y contenía aproximadamente 450 ppm de DADPM. Se alimentó una corriente de anilina sin DADPM y un flujo de 150 l/h al otro lado del módulo de ozonización Disso₃lve de Gore en contracorriente. Antes de poner en contacto el módulo con la salmuera y la anilina, el módulo se humedeció previamente con tolueno. A una temperatura de 85°C, se retiró el 55% del DADPM y se transfirió a la anilina. El coeficiente de transferencia de masa en este caso fue de $1,2 \cdot 10^{-5}$ m/s.

En otro experimento, se alimentó una corriente de salmuera con un flujo de 120 l/h a un lado de la unidad de ozonización Disso₃lve de Gore, la corriente de salmuera contenía aproximadamente el 12,67% en peso de NaCl y contenía aproximadamente 240 ppm de DADPM. Se alimentó una corriente de anilina sin DADPM y un flujo de 75 l/h al otro lado de la unidad de ozonización Disso₃lve de Gore en contracorriente. Antes de poner en contacto el módulo con la salmuera y la anilina, el módulo se humedeció previamente con metanol. A una temperatura de 90°C, se retiró el 64% del DADPM y se transfirió a la anilina. El coeficiente de transferencia de masa en este caso fue de $2,7 \cdot 10^{-5}$ m/s.

La construcción del módulo de la membrana de láminas planas ha de ser químicamente resistente a la anilina o salmuera. Técnicas de unión en las que se usan plásticos químicamente resistentes, por ejemplo, fluoroplásticos tales como PTFE, PFA, PVDF, TFM, PTFE, pero también, por ejemplo, polipropileno, que se sueldan térmicamente sobre las membranas, opcionalmente para producir apilamientos de 1, 2 o más membranas (siendo cada uno opcionalmente un apilamiento de varias láminas porosas) y que están opcionalmente separadas por medio de espaciadores. De este modo, puede construirse un módulo suficientemente quimiorresistente.

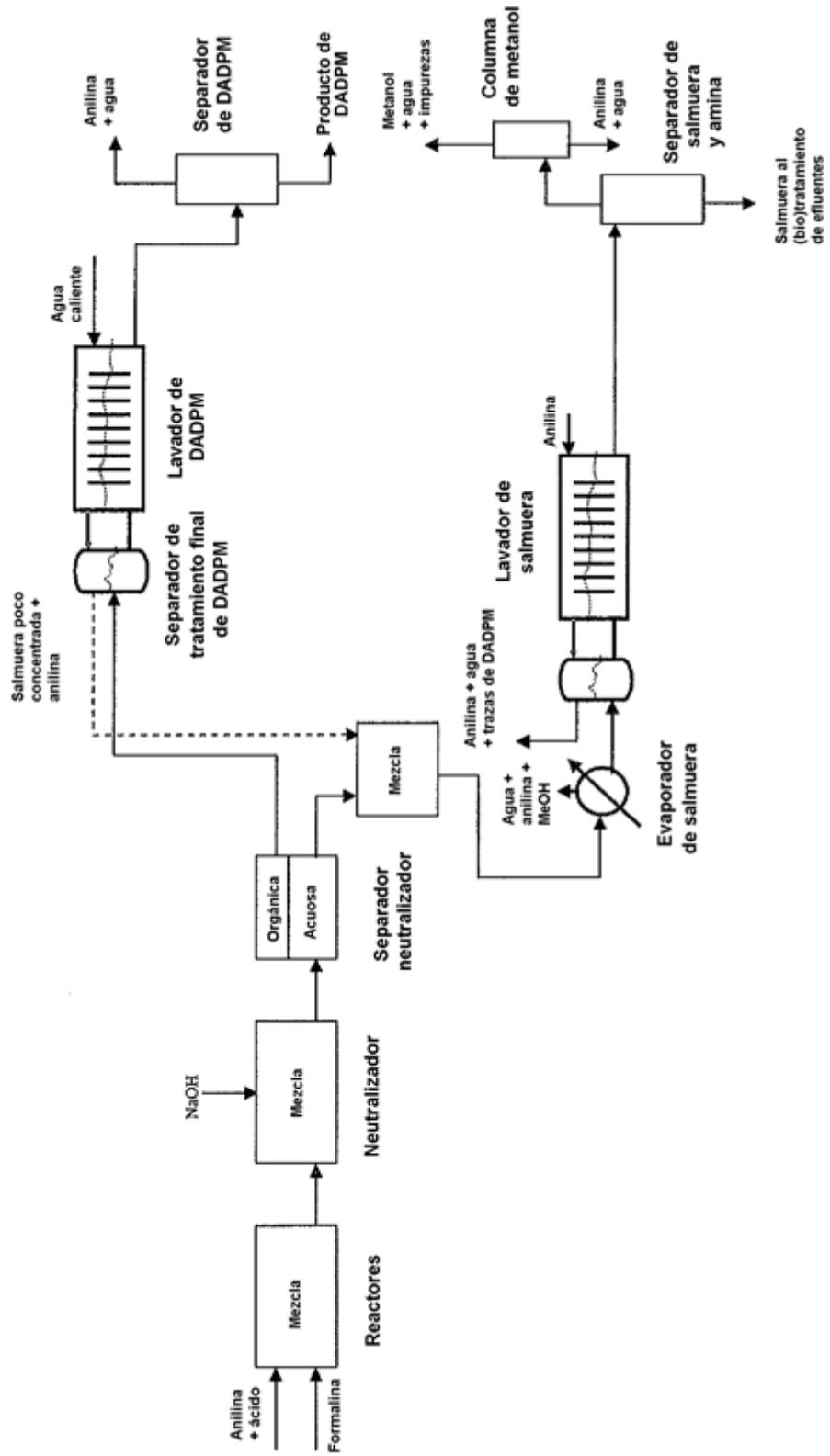
En la figura 4, se muestra esquemáticamente un ejemplo de un módulo 400. Un bastidor 401 sostiene varias membranas 410, comprendiendo cada membrana dos láminas 412 y 414 porosas idénticas. Las láminas 412 y 414 están en contacto entre sí a lo largo de sus superficies, es decir, la superficie 422 de la lámina 412 está en contacto con la superficie 424 de la lámina 414. Entre membranas 410 adyacentes, se proporcionan espaciadores 430. Como tales canales de flujo se proporcionan, por ejemplo, los canales 431, 432 y 433. La anilina y salmuera se proporcionan a los canales de flujo de modo que cada membrana 410 tiene una superficie que está en contacto con la corriente de anilina, el otro lado de la membrana está en contacto con la corriente de salmuera. Como ejemplo, se proporciona anilina a los canales 431, permitiendo que la superficie 434 de la lámina 414, que es una superficie de la membrana 414, entre en contacto con la corriente de anilina. Se proporciona salmuera a los canales 433, permitiendo que la superficie 432 de la lámina 412, que es una superficie de la membrana 414, entre en contacto con la corriente de salmuera.

Es necesario humedecer previamente la membrana con un agente humectante antes de que pueda producirse la pertracción. La anilina no puede expulsar por sí misma el aire de los poros dentro de la membrana. No es suficientemente hidrófoba como para entrar en los poros hidrófobos de la membrana y, por tanto, no tendrá lugar la transferencia de masa de DADPM desde la salmuera hasta la anilina. En necesario humedecer previamente la membrana antes de que pueda usarse como módulo de pertracción, los disolventes típicos que pueden usarse son: tolueno, alcoholes, por ejemplo, etanol, pero preferentemente metanol que es una sustancia que ya está presente en el procedimiento de DADPM. Una vez que se ha humedecido previamente, se elimina el disolvente o agente humectante usado disolviéndolo en anilina. Por tanto, el disolvente en los poros se intercambia por anilina y, entonces, los poros se humedecen posteriormente con anilina garantizando que pueda tener lugar la transferencia de DADPM desde la salmuera hasta la anilina. La eficacia de retirada del DADPM desde la salmuera hasta la anilina depende del coeficiente de distribución, que es una función de, entre otros, la concentración de salmuera y la temperatura. El coeficiente de distribución se define como la concentración de DADPM en la anilina con respecto a la concentración de DADPM en la salmuera. El coeficiente de distribución aumentó con concentraciones de salmuera más altas y disminuye a temperaturas más altas. Sorprendentemente, la transferencia de masa aumentó significativamente a temperatura más alta, lo cual se debe a un complejo salino formado entre el DADPM y la sal que se disocia a temperaturas más altas. Por tanto, el método funciona preferiblemente a una temperatura suficientemente alta, más alta de 50°C y preferiblemente más alta de 80°C, para reducir la posible acumulación de un complejo o sal que puede formarse entre la salmuera y el DADPM, y para obtener una transferencia de masa mejorada entre las fases.

REIVINDICACIONES

1. Método para retirar polifenil-poliaminas con puente de metileno de una corriente acuosa que comprende dichas polifenil-poliaminas con puente de metileno, comprendiendo el método las etapas de:
 - 5 - proporcionar un equipo de pertracción que comprende una membrana con un primer lado y un segundo lado opuesto a dicho primer lado;
 - 10 - poner una corriente acuosa que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno en contacto con dicho primer lado de dicha membrana y poner una corriente orgánica en contacto con dicho segundo lado de dicha membrana, provocando de este modo que las polifenil-poliaminas con puente de metileno se transfieran desde dicha corriente acuosa a través de dicha membrana hasta dicha corriente orgánica;
 - 15 en el que, antes de poner la corriente acuosa y la corriente orgánica en contacto con dicha membrana, la membrana se humedece con un líquido que tiene una tensión superficial de menos de 40 mN/m, siendo dicho líquido tolueno, ciclohexanol, etanol o metanol.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho líquido tiene una tensión superficial en el intervalo de más de 10 mN/m y menos de 40 mN/m.
- 20 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho líquido es tolueno.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho líquido es un alcohol.
- 25 5. Método según la reivindicación 4, en el que dicho alcohol tiene una tensión superficial de más de 15 mN/m y menos de 35 mN/m.
6. Método según la reivindicación 5, en el que dicho líquido es ciclohexanol, etanol o metanol.
- 30 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la membrana, tras la humectación con dicho líquido, tiene una presión de penetración de agua de más de 0,2 bar.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la membrana consiste en una lámina porosa.
- 35 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la membrana comprende al menos dos láminas porosas apiladas.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en el que al menos una de dichas láminas porosas tiene un tamaño de poro promedio de menos de 0,05 micrómetros.
- 40 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la corriente orgánica usada en la etapa de pertracción comprende anilina.
- 45 12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura de la corriente acuosa y la corriente orgánica durante la pertracción está en el intervalo de 50°C a 200°C.
13. Método según la reivindicación 1 a 12, en el que la razón en volumen de corriente acuosa con respecto a corriente orgánica usada durante la pertracción está en intervalo de 20/1 a 2/1.
- 50 14. Método para producir polifenil-poliaminas con puente de metileno, comprendiendo el método las etapas de:
 - proporcionar una corriente acuosa que comprende polifenil-poliaminas con puente de metileno y
 - 55 - retirar las polifenil-poliaminas con puente de metileno de dicha corriente acuosa mediante un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

Figura 1: Procedimiento de DADPM convencional



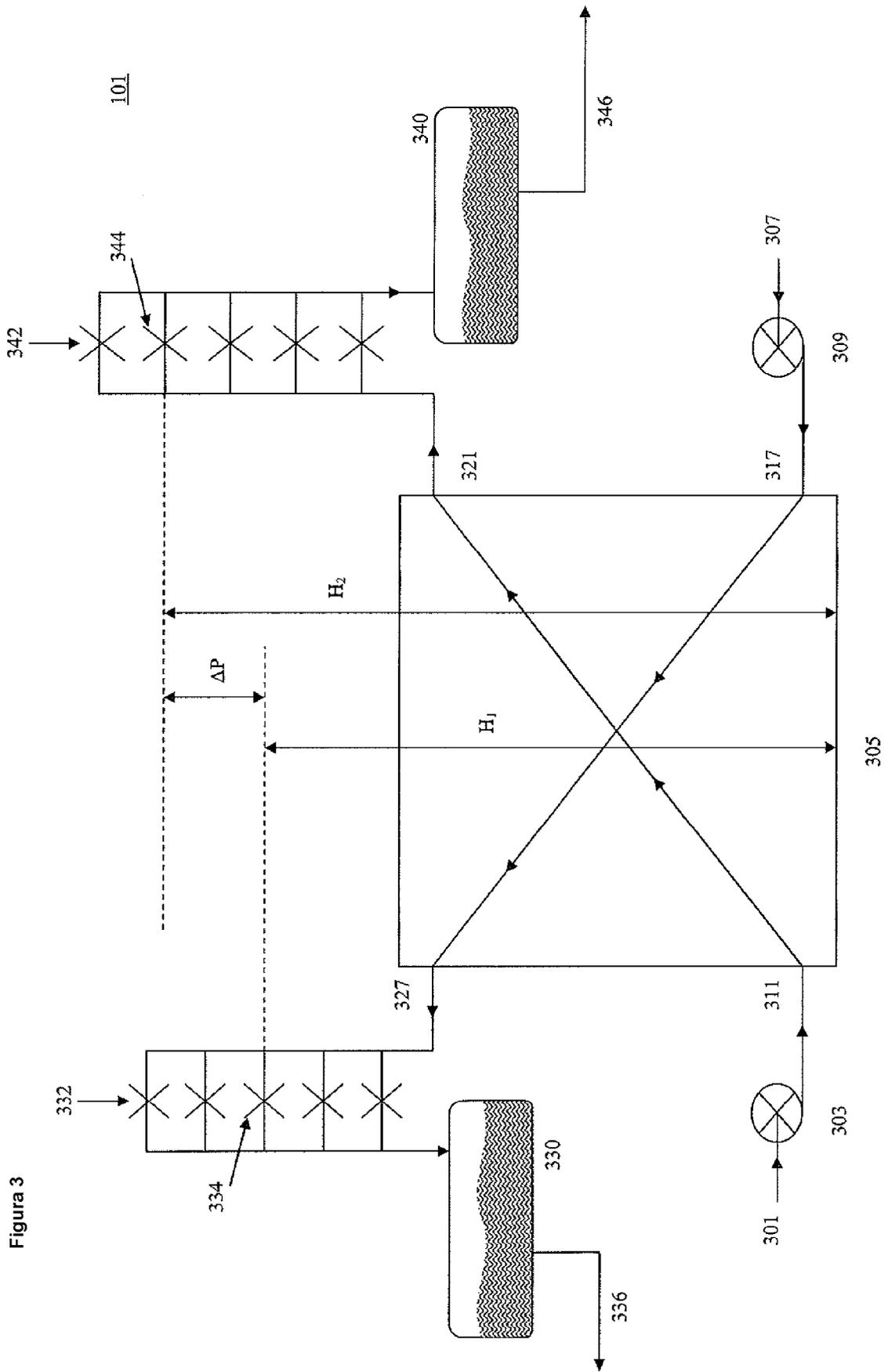


Figure 3

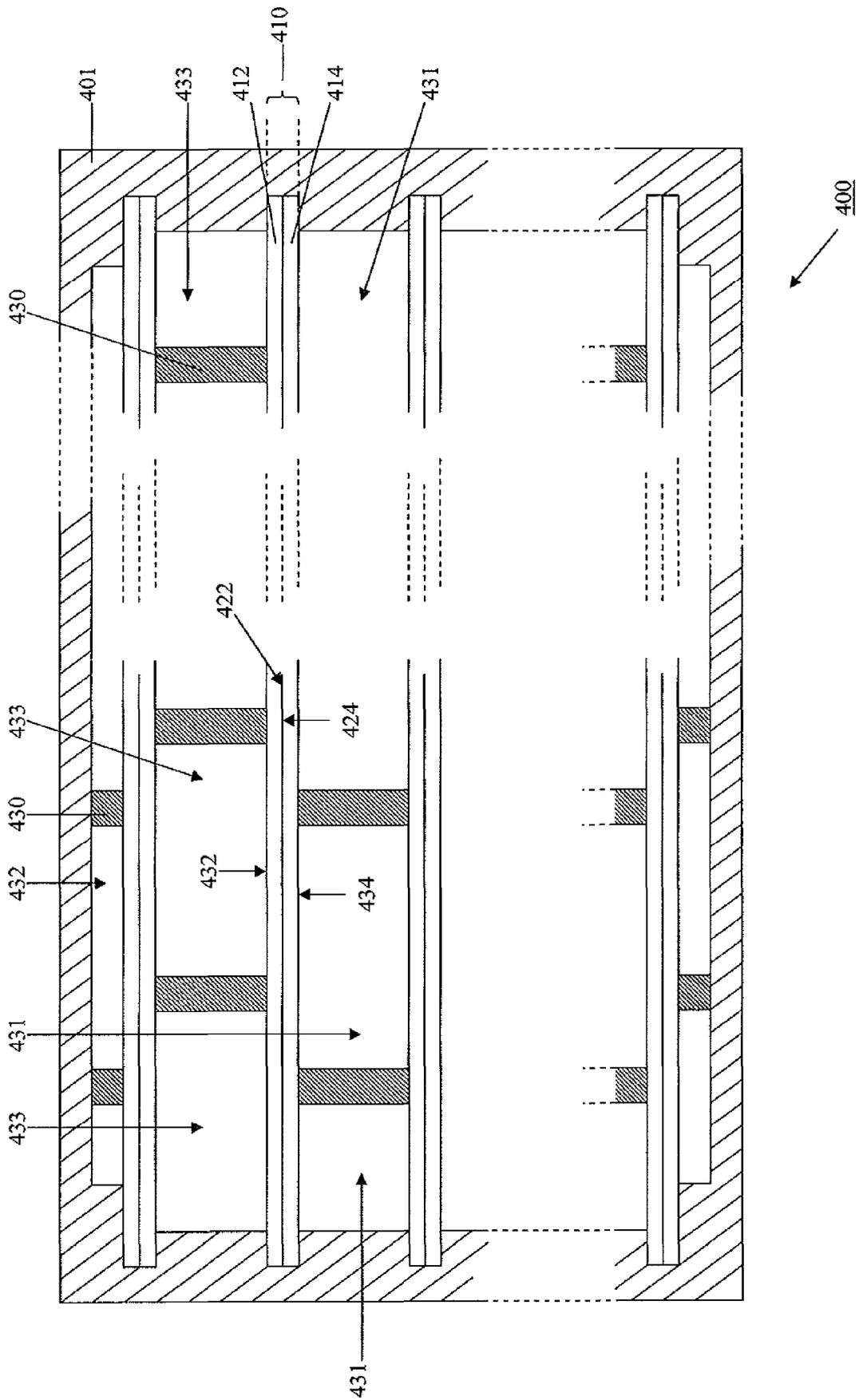


Figura 4