(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5373972号
(P5373972)

(45)発行日　平成25年12月18日(2013.12.18)　(24)登録日　平成25年9月27日(2013.9.27)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 209/86 (2006.01)　　C07C 209/86
C08G 12/08 (2006.01)　　C08G 12/08
C07C 211/50 (2006.01)　　C07C 211/50

請求項の数 14　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2012-527260 (P2012-527260)
(86)(22)出願日　平成22年7月22日 (2010.7.22)
(65)公表番号　特表2013-503827 (P2013-503827A)
(43)公表日　平成25年2月4日 (2013.2.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2010/060627
(87)国際公開番号　WO2011/026690
(87)国際公開日　平成23年3月10日 (2011.3.10)
審査請求日　平成24年5月16日 (2012.5.16)
(31)優先権主張番号　09167225.3
(32)優先日　平成21年9月2日 (2009.9.2)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　500030150
ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
アメリカ合衆国ユタ州８４１０８，ソルト・レイク・シティ，ハンツマン・ウェイ５００
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行
(74)代理人　100092967
弁理士　星野　修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の側と第１の側に対向する第２の側とを有する膜を含むパートラクション装置を供給する工程と、
メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームを該膜の該第１の側と接触させ、有機ストリームを該膜の該第２の面と接触させて、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを、該膜を介して該水性ストリームから該有機ストリームに移動させる工程と、
を含む、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す方法であって、
水性ストリームと有機ストリームを膜と接触させる前に、４０ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有する液体で膜を湿潤させる、上記方法。
【請求項２】
前記液体が、１０ｍＭ／ｍより高くて４０ｍＮ／ｍ未満の範囲の表面張力を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記液体がトルエンである、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記液体がアルコールである、請求項１～２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記アルコールが、１５ｍＮ／ｍより高くて３５ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有する、請

求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記液体が、シクロヘキサノール、エタノール、またはメタノールである、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記液体による湿潤後の膜が、０．２バールより高い水破過圧を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
膜が１枚の多孔質シートからなる、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
膜が、少なくとも２枚の積み重ねた多孔質シートを含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記多孔質シートの少なくとも１枚が０．０５ミクロン未満の平均細孔径を有する、請求項８～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
パートラクション工程において使用される有機ストリームがアニリンを含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
パートラクション時の水性ストリームと有機ストリームの温度が５０℃～２００℃の範囲である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
パートラクション時に使用される水性ストリームと有機ストリームとの体積比が２０／１～２／１の範囲である、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームを供給する工程と、
該水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法によって取り出す工程と、
を含む、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを得る方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す方法、およびメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを得る方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
メチレン架橋ポリフェニルポリアミンの製造は、一般によく知られており、例えば国際特許出願第WO2009037087号と国際特許出願第WO2009037088号に開示されている。従来のジアミノジフェニルメタン法を表１に示す。
【０００３】
アニリンとホルムアルデヒドを、酸触媒（一般には塩酸）の存在下にてメチレン架橋ポリフェニルポリアミンに転化させる。反応器からの流出物を、塩基（一般には苛性ソーダ）を使用して中和する。中和した流出物を、相分離器によって、有機相〔実質的にメチレン架橋ポリフェニルポリアミンからなり、ジアミノジフェニルメタン（ＤＡＤＰＭ）を含む〕と水性ブライン相（水、塩、および微量のＤＡＤＰＭとアニリンを含む）とに分ける。
【０００４】
有機相をさらに処理してＤＡＤＰＭを回収する。水性相については、処理を施してから、この相中の水を水処理装置（一般には生物学的洗浄装置）に供給することができる。
水性相をアニリンで洗浄して残留ＤＡＤＰＭを抽出・回収し、洗浄操作を施したこの液

体をもう一度、水性ブライン相と、有機相（実質的にアニリンとＤＡＤＰＭからなり、微量の水を含有する）と、水性相とに分ける。一般には、この洗浄・分離操作は、１つの装置にて行われる。

【０００５】

水性相は、この２回目の分離操作の前でも後でも、酸触媒の中和によってもたらされる塩のほぼ全てを含む。水性相は一般に、ブラインと呼ばれる。現在知られているプロセスでは、このブラインを、２回目の相分離の後にさらに処理して、いわゆるアニリンストリッピング塔によってブラインから残留アニリンを除去してから、このブラインを廃水処理ユニットにて処理する。

【０００６】

国際特許出願第WO2009037087号と国際特許出願第WO2009037088号において説明されているように、効果的な相分離を果たすためには、有機相と水性ブライン相の密度差が充分に大きくなければならない。このためにはしばしば、塩を加えたり、または蒸発によってブラインから水を除去したりすることが必要となる。しかしながら、どちらも、プロセスに対する追加コストの原因となることは明らかである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】国際公開WO2009037087

【特許文献２】国際公開WO2009037088

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

したがって、水性ストリームから（特に、ＤＡＤＰＭ製造プロセスにおけるブラインストリームから）ＤＡＤＰＭを取り出すための代替プロセスが求められており、種々のプロセス条件（例えば、水性ストリームにおける種々のブライン濃度や種々のＤＡＤＰＭ濃度）のもとで実施する上で充分に堅牢で信頼性があって、しかもブライン濃度（水性相中の塩の量）を調整する必要のない代替プロセスが求められている。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記の目的は、本発明の第１の態様に従って、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す方法によって達成することができる。

【００１０】

本発明に従って、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す方法は、

第１の側と該第１の側に対向する第２の側とを有する膜を含むパートラクション装置（a pertraction equipment）を供給する工程と、

メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームを該膜の第１の側と接触させ、有機ストリームを該膜の第２の側と接触させて、これによりメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを、膜を介して水性ストリームから有機ストリームに移動させる工程と、

を含む。

【００１１】

本発明の方法はさらに、水性ストリームと有機ストリームを膜と接触させる前に、４０ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有する液体で膜を湿潤させる工程を含む。

有機相は、アニリンを含むか、さらにはアニリンからなるのが好ましい。

【００１２】

膜を湿潤させるのに使用する液体は、３５ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有するのがさらに好ましい。膜を湿潤させるのに使用する好ましい液体は、有機相中に溶解する液体であり、好ましいのはアニリンである。トルエン、メタノール、エタノール、またはシクロヘキ

サノールを使用するのがさらに好ましい。

【００１３】

ここで言う表面張力は、２０℃での表面張力であると理解しなければならない。

膜を湿潤させるのに使用するこうした液体も湿潤剤と呼ばれる。

従って、パートラクションを開始する前に、膜を湿潤（あるいはいわば予備湿潤）させてから、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームおよび有機ストリームと膜とを接触させる。ここで湿潤は、４０ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有する適切な液体（必要に応じてトルエン、シクロヘキサノール、エタノール、またはメタノール）を使用して行う。１０ｍＮ／ｍより高くて４０ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有する液体（例えば、１５ｍＮ／ｍより高くて３５ｍＮ／ｍ未満の表面張力を有するアルコール）を使用するのが好ましい。湿潤および予備湿潤は、膜の実質的に全ての細孔をこうした適切な液体で充填し、これによって細孔から空気を追い出すことであると理解しなければならない。

【００１４】

液体の表面張力は、フィンランドのKibron社のAquaPi張力計を使用して測定する。例えば、トルエンは、AquaPi張力計による測定にて２２ｍＮ／ｍの液体表面張力を有し、メタノールは、AquaPi張力計による測定にて２２．７ｍＮ／ｍの液体表面張力を有し、エタノールは、AquaPi張力計による測定にて２２．１ｍＮ／ｍの液体表面張力を有し、シクロヘキソノールは、AquaPi張力計による測定にて３４ｍＮ／ｍの液体表面張力を有する。表面張力はすべて、室温（すなわち２０℃）にて測定する。

【００１５】

ひとたび空気が湿潤剤によって追い出されると、湿潤剤は、特にアニリンが有機相として使用される場合は、有機相によってより容易に置き換えられる。したがって細孔が有機相（一般にはアニリン）で充填され、これによりパートラクションが起こるようになる。

【００１６】

アニリンによる湿潤または予備湿潤は、可能ではあるものの困難である。膜の細孔中にアニリンを押し込むには高い圧力（一般には０．５バール以上）が必要とされ、このことが操作条件を複雑にし、膜自体とモジュール全体の物理的完全性を危うくする可能性がある。

【００１７】

幾つかの実施態様によれば、膜は、液体による湿潤後に、０．２バール以上の圧力によってウォーター・ブレイク（a water break）を起こすことがある。

湿潤剤による湿潤後の、膜にかかる圧力によるウォーター・ブレイクは、膜の２つの表面間にて測定される圧力差によるものであり、この圧力差は、膜を通して水を強制的に送るのに必要である。

【００１８】

この測定は、破過セル（a breakthrough cell）を使用して行われ、加えられた圧力と、結果的としてこの圧力により膜を通過する透過物のフラックスとを測定する。水フラックス（あるいは、この特定の方法においてはブラインフラックス）が、圧力とともに直線的に増大し始めると、破過圧力に達する。

【００１９】

湿潤剤による湿潤後の膜の破過圧力は０．５バールより高いのが好ましい。

有機相（例えばアニリン）に対して、例えば０．５バール過剰の圧力をブライン相に加えても、一般には、有機相（例えばアニリン相）中へのブラインの破過を起こさせるのには、また有機相の有機液体（例えばアニリン）を膜の細孔から追い出すには充分ではない。しかしながらこの過剰圧力は、有機相（例えばアニリン）が膜を流れ去るのを防ぐに足る圧力であり、したがって膜の表面もしくは細孔上に物質移動のための界面エリアが確保され、これによって有機相（例えばアニリン）によるメチレン架橋ポリフェニルポリアミンの抽出を行うことができる。

【００２０】

幾つかの実施態様によれば、膜は、多孔質材料の１枚のシートとして供給することがで

きる。多孔質材料のシートを以後多孔質シートと呼ぶ。
幾つかの実施態様によれば、膜は１枚の多孔質シートからなってよい。
【００２１】
幾つかの実施態様によれば、膜は、少なくとも２枚の積み重ねた多孔質シートを含んでよい。
「少なくとも２枚のシートを積み重ねる」とは、それぞれのシートが、他のシートのうちの少なくとも１枚のシートと、該シートの表面の一方に沿って接触している、ということを意味している。複数のシートにより層状膜が形成され、シートはすべて互いに実質的に平行である。
【００２２】
多孔質シートの２つ以上の層を含む膜を使用すると、膜の細孔径が、特に膜の細孔径分布の標準偏差が減少するので、有益な効果がもたらされる。
幾つかの実施態様によれば、１枚以上の多孔質シートの少なくとも１つが０．０５ミクロン以下の平均細孔径を有してよい。
【００２３】
複数の積み重ねた多孔質シートの場合、積み重ねた多孔質シートのそれぞれが、最大で０．０５ミクロンまでの範囲の平均細孔径を有するのが好ましい。
言うまでもないことであるが、シートの表面に沿ってすべての細孔が、平均細孔径に等しい同一の細孔径を有するわけではない。シートの細孔の寸法は、統計的分布に従うパラメーターであり、平均と標準偏差によって特徴づけられる。
【００２４】
細孔の実質的に全てが、あるいはさらに細孔の全てが、０．０５ミクロンより大きい細孔径を有しないのが好ましい（特に、１枚だけの多孔質シートが膜として使用される場合）。
【００２５】
膜（必要に応じて、そのシートの一部もしくは全部）は疎水性膜であるのが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ化エチレンプロピレン（すなわち、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンのコポリマー、ＦＥＰとも呼ばれる）、ペルフルオロアルコキシ（ＰＦＡ）、またはこれらの組み合わせ物から得られる膜などがある。具体的には、Dyneon（商標）ＴＦＭ（商標）ＰＴＦＥまたはあらゆる変性ＰＴＦＥなどがある。
【００２６】
膜（必要に応じて、そのシートの一部もしくは全部）は、最大で０．０５ミクロンの細孔径と高い疎水性を有してよい。膜は、フラットなシート、管状構造物、および必要に応じて、中空繊維構造物として使用することができる。膜は、セラミック膜であっても高分子膜であってもよい。膜は、ＰＴＦＥ、ＰＦＡ、ＰＶＤＦ、ＰＰ、ＰＥＥＫ、ポリカーボネート、炭素、または他の任意の適切な（必要に応じて疎水性の）材料から製造するのが好ましい。膜の厚さは、最大で２ｍｍであってよいが、１ｍｍを含んで１ｍｍまでの範囲であるのが好ましい。
【００２７】
１層からなる多孔質シートとしての膜の、または多孔質シートの積み重ねを含む膜の細孔径は、水性ストリームから有機ストリームへと膜を流れるメチレン架橋ポリフェニルポリアミンの物質移動に影響を及ぼす。この平均細孔径とその偏差を選択することで、一方ではメチレン架橋ポリフェニルポリアミンの物質移動が経済的に許容しうるレベルに保持されるが、他方では膜の水性抵抗（aqueous resistance）が増大する。後者は、水が膜を通過するのに必要な圧力が充分に高く保持され、したがってシステムは、通常のプロセス変動（例えば圧力変動）を受けつつあるプロセスにおいて操作することができる、ということを意味している。細孔径および細孔径の均一性（すなわち、所定の細孔径の、平均細孔径からの偏差がかなり小さいこと）により、膜に対する水の破過が防止される。
【００２８】

水性ストリームは、ＤＡＤＰＭ製造ユニットのブライン廃棄ストリームの１つであってよい（例えば、一般には、国際特許出願第WO2009037087号および国際特許出願第WO2009037088号に記載のストリーム）。水性ストリームは、ＤＡＤＰＭ反応器の流出物を中和した後の、相分離器によって得られるブラインストリームであるのが好ましい。

【００２９】

幾つかの実施態様によれば、パートラクション工程において使用される有機ストリームは、アニリンを含むか、アニリンをより実質的に含むか、あるいは完全にアニリンからなる。パートラクションにおいて使用される有機相は、ＤＡＤＰＭ製造ユニットの供給ストリームとして使用されるアニリンのフラクションであるのが好ましい。これとは別に、湿潤状態のアニリン（溶存水を含むアニリン）もしくはトルエンも使用することができる。

【００３０】

膜がパートラクションモジュール中に保持され、このモジュールは、それぞれ膜の一方の側に存在する２つの液体ストリームが流れるのを可能にするのに適している。フッ化エチレンプロピレン（すなわち、ＦＥＰとも呼ばれる、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとのコポリマー）、ペルフルオロアルコキシ（ＰＦＡ）、またはこれらの組み合わせ物から供給される膜を使用するのが好ましい。これらの材料は、膜と接触するフレーム部分に熱的に融合一体化することができるからである。このようなフレーム部分は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ化エチレンプロピレン（すなわち、ＦＥＰとも呼ばれる、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとのコポリマー）、ＴＦＭＰＴＦＥ（変性ＰＴＦＥ）、ペルフルオロアルコキシ（ＰＦＡ）、またはこれらの組み合わせ物から供給されるのが好ましい。必要に応じて他のポリマーフレーム部分（例えば、ポリプロピレンフレーム部分）も使用することができ、フレーム部分は必要に応じて、適切な溶接温度を使用して膜に融合一体化することができる。

【００３１】

膜は、モジュール中に平らなシートとして（すなわち、平らな表面に従って実質的に保持される）、円筒状管として、またはらせん状にねじれた膜として配置することができる。管状膜の場合は、水性ストリームが管中を流れ、有機ストリームが管の外側を流れる（あるいはこの逆）。

【００３２】

２つのストリームは、カウンターストリーム（counter-stream）（すなわち、２つのストリームが、膜に沿って反対方向に流れる）として、あるいはクロスストリーム（cross stream）として流れるのが好ましい。純然たる水性ストリーム（the purest aqueous stream）が純然たる有機ストリーム（the purest organic stream）と合流するのが好ましい。

【００３３】

液体が膜（一般にはフレーム中に保持される）の間を流れるのを可能にすべく、液体が膜間を流れるのを可能にするための、そして液体が膜の側部と接触するのを可能にするための流路スペースをつくり出すために、膜間にスペーサーを設けることができる。これらのスペーサーも、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ化エチレンプロピレン（すなわち、ＦＥＰとも呼ばれる、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとのコポリマー）、ＴＦＭＰＴＦＥ、ペルフルオロアルコキシ（ＰＦＡ）、またはこれらの組み合わせ物から供給されるのが好ましい。

【００３４】

幾つかの実施態様によれば、パートラクション時の水性ストリームと有機ストリームの温度は５０℃～２００℃の範囲であってよい。

上記の有機ストリームの使用による、水性ストリームからのメチレン架橋ポリフェニルポリアミンのパートラクション（特に、水性ストリームがメチレン架橋ポリフェニルポリアミン製造ユニットのブラインストリームであって、有機ストリームがアニリンストリームである場合）は、５０℃～２００℃（さらに好ましくは７５℃～１２５℃）の範囲のプロセス温度で行うのが好ましい。さらに、パートラクション時に、水性ストリームと有機

ストリームが熱エネルギーを交換してよい。

【００３５】

パートラクションを行うためには、有機ストリームと比較して水性ストリームに過圧を供給しなければならない。水性ストリームと有機ストリームとの間の適切な圧力差は、０．１バールと膜の水性抵抗によって限定される圧力（例えば最大で１バールの場合がある）との間で変わってよい。極めて安定した圧力差を使用するのが好ましい〔例えば、プロセシング時に０．１バール未満の圧力偏差（pressure deviation）を有する〕。圧力を安定に保つためには、静圧を使用するのが好ましい。

【００３６】

幾つかの実施態様によれば、パートラクション時に使用される水性ストリームと有機ストリームとの体積比は２０／１～２／１の範囲であってよい。

パートラクション時に使用される水性ストリームと有機ストリームとの体積比は１０／１～５／１の範囲であるのが好ましい。

【００３７】

したがって、本発明の第２の態様によれば、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを得る方法が提供される。

本発明に従ってメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを得る方法は、

メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームを供給する工程と、

本発明の第１の態様による方法によって、該水性ストリームからメチレン架橋ポリフェニルポリアミンを取り出す工程と、

を含む。

【００３８】

メチレン架橋ポリフェニルポリアミンを含む水性ストリームは、アニリンとホルムアルデヒドとを酸触媒（一般には塩酸）の存在下にてメチレン架橋ポリフェニルポリアミンに転化させ、次いで反応器流出物を塩基（一般には苛性ソーダ）を使用して中和した後に得られるブラインであってよい。中和した流出物は、相分離を使用することにより、有機相（実質的に、メチレン架橋ポリフェニルポリアミンとアニリンからなる）と水性ブライン相（水、塩、および微量のＤＡＤＰＭとアニリンを含む）に分けることができる。

【００３９】

ブライン濃度が変動しても、パートラクションの性能にあまり影響を及ぼすことはない。しかしながら、より高濃度のブライン（例えば、濃度８％以上のブライン）を使用するのが好ましい。有機相中のブライン濃度が高くなるにつれて、水性相と有機相との間の分配係数が増大する（すなわち、使用されるブライン濃度が高くなるほど、有機相に移されるＤＡＤＰＭが多くなる）、ということが見出された。この効果は、ブライン濃度を、低ブライン濃度から最大で１０％までのブライン濃度に変えたときに顕著になる。８％以上の（例えば１０％以上の、例えば１０％～１２％の範囲の）ブライン濃度を使用するのが好ましい。

【００４０】

ブライン濃度（パーセント値で表示）は、ブラインの単位重量当たりの溶解塩の重量を表わしている。

水性ストリームは、一般には約２０００ｐｐｍ～３０００ｐｐｍのＤＡＤＰＭを含有するが、高濃度のブラインストリームは、約２００ｐｐｍ～３００ｐｐｍのＤＡＤＰＭを含有することがある。ブライン濃度が高くなると、分配係数にも影響を及ぼすので、該ストリームを洗浄するのに必要とされるアニリンの量が大幅に減少する。

【００４１】

パートラクションを開始する前に、トルエン、エタノール、またはメタノールを使用して膜を湿潤させるのが好ましい。

本発明の方法のいずれかを使用することの利点は、洗浄工程（ブラインをアニリンで洗浄し、引き続き再び洗浄混合物を、ＤＡＤＰＭを含む有機アニリン相とアニリンを含むブライン相とに分ける）をパートラクション工程で置き換えることができる、という点であ

る。これによって得られるメリットは、パートラクションを実施する上で、ブラインを、相分離を効率的に行うに足る所望の密度にするのにブラインの蒸発除去の必要がない、ということである。したがって、蒸発除去を行うためのエネルギーが必要とされないので、経済的なメリットが得られる。本発明の方法を使用すると、抽出工程が、プロセスパラメーターの変動に対してより堅牢で且つ信頼性の高いものとなる。水性ストリーム中に遊離有機物質が存在していても処理することができる。

【００４２】

独立クレームと従属クレームは、本発明の特定の特徴と好ましい特徴を述べている。ある従属クレームからの特徴は、必要に応じて、独立クレームまたは他の従属クレームの特徴と組み合わせることができる。

【００４３】

本発明の上記の特性、特徴、および利点、ならびに他の特性、特徴、および利点は、本発明の原理を例証している添付図面と併せて考察されている、以下に記載の詳細な説明から明らかとなろう。この説明は、単に例としてなされているだけであり、この説明によって本発明が限定されることはない。下記において引用されている参照数字は、添付図面の数字を表わしている。

【図面の簡単な説明】

【００４４】

【図１】図１は、従来のＤＡＤＰＭ製造プロセスの概略図である。

【図２】図２は、本発明のＤＡＤＰＭ製造プロセスの概略図である。

【図３】図３は、図２のＤＡＤＰＭ製造プロセスにおけるパートラクションユニットを幾らか詳細に示した図である。

【図４】図４は、パートラクションモジュールの横断面の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００４５】

本発明を、特定の実施態様に関して説明する。

留意しておかねばならないことは、クレームにおいて使用されている「含む（comprising）」という用語は、その後に記載の手段に限定されると解釈すべきではなく、他の要素もしくは工程を除外しない、という点である。したがって、言及されている特徴、工程、または成分の存在を明記しているが、１つ以上の他の特徴、工程、または成分（あるいはこれらの群）の存在もしくは付加を除外しない、と解釈しなければならない。したがって、「手段ＡとＢを含む装置」という表現の範囲は、成分ＡとＢだけからなる装置に限定されるべきではない。本発明に関して、該装置の関連成分が単にＡとＢである、ということを意味している。

【００４６】

本明細書全体を通して、「１つの実施態様」あるいは「ある実施態様」という言い方がなされている。こうした言い方は、該実施態様に関して説明されているある特定の特徴が、本発明の少なくとも１つの実施態様中に含まれる、ということを示している。したがって、本明細書中の種々の場所において「１つの実施態様では」あるいは「ある実施態様では」というフレーズが現われても、必ずしも全て同じ実施態様に言及しているわけではない（そういうこともありうるが）。さらに、特定の特徴もしくは特性を、１つ以上の実施態様において任意の適切な仕方で組み合わせることができ、これは当業者には明らかであろう。

【００４７】

下記の用語は、単に本発明の理解に役立つように与えられている。

特に明記しない限り、成分の「重量％（％ｗ）」すなわち重量パーセントとは、成分が存在していてその一部となっている組成物の総重量に対する該成分の重量を表わす。

【００４８】

「メチレン架橋ポリフェニルポリアミン」（ＤＡＤＰＭまたはＭＤＡとも呼ばれる）という用語は、ジアミノジフェニルメタン異性体（例えば、４，４’－ジアミノジフェニル

メタン、２，４’－ジアミノジフェニルメタン、及び／又は２，２’－ジアミノジフェニルメタン）と、これら異性体のより高級の同族体もしくはより高級のポリマーとの両方を含む。

【００４９】

特に明記しない限り、液体の表面張力は、フィンランドのKibron社のAquaPi張力計を使用して、室温（すなわち２０℃）にて測定する。

図１と比較して、図２では、ＤＡＤＰＭ反応器流出物を苛性ソーダで中和した後の、相分離の水性相であるブラインをパートラクションユニット１０１が処理する。

【００５０】

このパートラクションユニットの詳細を図３に示す。

パートラクションユニット１０１は、パートラクションモジュール３０５を含む。管状もしくはフラットな形態の膜を含んでいて、２つの液体ストリームが膜のそれぞれ一方の側に接触するのを可能にするパートラクションモジュール３０５に、アニリンとＤＡＤＰＭで汚染されたブラインストリーム３０１を、必要に応じてポンプ３０３によって第１の液体ストリームとして、そしてアニリンストリーム３０７を、必要に応じてポンプ３０９によって第２の液体ストリームとして供給する。水性ストリームは、ＤＡＤＰＭ製造ユニットのブラインストリームの１つであってよく、この特定の実施態様では、反応器流出物の中和後に据え付けられている相分離器のブラインストリームである。

【００５１】

アニリンストリーム３０７とブラインストリーム３０１が、パートラクションユニットを、それぞれインフロー側３１１と３１７からそれぞれアウトフロー側３２１と３２７へと流れる。パートラクションモジュール３０５は、インフロー側３１７でのアニリンストリーム３０７が、アウトフロー側３２１でのブラインストリーム３０１と衝突するように設計されている。したがってフレッシュなアニリンが、パートラクションユニット３０５を通過しつつ、パートラクションによってＤＡＤＰＭが取り除かれたブラインストリームと衝突する。パートラクションモジュール３０５を通過したアニリンは、インフロー側にてＤＡＤＰＭが取り除かれていないブラインストリームと衝突する。

【００５２】

パートラクションモジュール膜（例えばＰＴＦＥ膜）はかなり疎水性であってよい。起動時においては、アニリンもブラインも、膜の細孔から空気を簡単には追い出すことができない。したがって、膜を通過させる物質移動は達成するのが困難である。細孔中のアニリンを圧力によって強制的に追い出すには、あまりにも高い圧力（０．５バールを超える圧力）が必要され、起動後の膜の安全な作動が損なわれることがある。

【００５３】

起動する前に、４０ｍＮ／ｍ未満（さらに好ましくは３５ｍＮ／ｍ未満）の表面張力を有する湿潤用液体を使用して細孔を充填する。これは、モジュールに湿潤剤を充填し、湿潤剤を膜中に浸透させることによって行うことができる。圧力を幾らかかけてよい。いったん湿潤されたら、起動前に過剰の湿潤剤を取り除いてよい。

【００５４】

起動後、膜中の湿潤用液体がアニリン中に溶解する。トルエン、シクロヘキサノール、エタノール、またはメタノールを使用するのが好ましい。より好ましいのはトルエンとメタノールであり、最も好ましいのはメタノールである。なぜならこの物質は、取扱いが簡単であって、分離も容易であり、通常の製造プロセスを大幅に変える必要が全くないからである。

【００５５】

膜が湿潤剤で湿潤されると、そしてその後に湿潤剤がアニリンで置き換えられると、水相またはブライン相は、低い圧力では膜を通過することができないが、より高い圧力ではブライン相の破過が起こりうる。したがって、ブライン側をより高い圧力にし、次いでアニリン側をより高い圧力にする、という微妙な圧力差を与えるのが好ましい。これにより、アニリンが確実に膜の表面に留まり、そしてアニリンとブラインとの間に物質移動のた

めの界面エリアが確実につくり出されるが、ブラインが疎水性膜を破過するような大きすぎる圧力差であってはならない。

【００５６】

バランスの良い制御可能な圧力差（すなわち、アニリン側よりブライン側に過圧）を膜に与えるために、パートラクションモジュール３０５を出たアニリンが、管と弁で構成されるオーバーフローシステム３３２を介して、大気圧に保持されている容器３３０に供給される。これらの管は、通常の作動条件下では、パートラクションモジュール３０５からのアニリン流出物で完全には充填できないほどの大きな寸法となるように設計されている。したがって、最高位Ｈ１に位置する開放弁により、パートラクションモジュール３０５中のアニリンストリームの静圧が決まる。

【００５７】

同様に、パートラクションモジュール３０５を出たブラインが、管と弁で構成されるオーバーフローシステム３４２を介して、大気圧に保持されている容器３４０に供給される。これらの管は、通常の作動条件下では、パートラクションモジュール３０５からのブライン流出物で完全には充填できないほどの大きな寸法となるように設計されている。

【００５８】

オーバーフローシステム３３２と３４２は、液体を供給するための供給ラインと、液体を排出するための排出ラインを有しており、この供給ラインと排出ラインは、少なくとも１つの中間管（intermediate tube）によって互いに連結されているが、図３に示すように、少なくとも２つの中間管のそれぞれが弁を含むのが好ましい。供給ライン、排出ライン、および中間管のそれぞれは、液体の最大供給量が、液体の流れ方向に垂直な方向の断面の内表面全体を液体が占めることなく、中間管を通過できるような寸法に設計されている。

【００５９】

これらの中間管により、液体は、供給ラインから排出ラインへと流れることができる（弁の場合は、弁が開放状態であるとき）。オーバーフローシステムが２つ以上の中間管を有するとき、オーバーフローシステムは、中間管が種々の高さに位置するように据え付けられる。オーバーフローシステムの最高位置は、中間管のうちの１つによってもたらされる。

【００６０】

排出ラインを所定の圧力（例えば大気圧）に保持することで、中間管により、あるいはこのような中間管が２つ以上ある場合は、開放弁を有していて、最も低い場所に位置する中間管により、液体供給ラインにおける過剰圧力が決まる。

【００６１】

図２と３におけるパートラクションユニット１０１においては、開放弁３４４（最高位Ｈ２に位置する）により、パートラクションモジュール３０５中のブラインストリームの静圧が決まる。高度差Ｈ２－Ｈ１により圧力差Δｐが決まり、このΔｐが、パートラクションモジュールの膜全体にわたってブラインとアニリンとの間に確立される。

【００６２】

オーバーフローシステム３３２と３４２における適切な弁を慎重に開放することによって、アニリンストリームとブラインストリームとの間の圧力差Δｐを調整することができる。圧力差Δｐは、実際には、パートラクションモジュール３０５中の２つのストリーム間にて生じる静圧である。こうした静圧の配置により、相間の圧力差の慎重な微調整が可能となり、ブライン側の圧力があまりにも高すぎると、膜の漏れを引き起こす。この場合は、圧力差がかなり小さくなる（一般には１バール未満であるが、０．５バール未満であるのがさらに好ましい）。

【００６３】

ブライン３４６（容器３４０においてＤＡＤＰＭを含有していない）を、図１と２に示すアニリンストリッパーにおいて処理する。

アニリン３３６（ＤＡＤＰＭを含有）を反応器の供給物に再循環し、アニリンとホルム

アルデヒド（ホルマリンとして供給）をＤＡＤＰＭに転化させる。

【００６４】

さて、パートラクションユニット１０１のパートラクションモジュール３０５について説明すると、下記のような膜を使用した。

・Gore $DISSO_3$LVE（登録商標）オゾネーションモジュール。ＰＴＦＥ／ＰＦＡから造られた中空繊維膜モジュール。細孔径は０．０２ミクロンであって、内径２ｍｍ、外径３ｍｍ、および厚さ０．５ｍｍを有する中空繊維。この膜の気孔率は６５％である。０．９バールの圧力差にて水が破過を起こし始める。

【００６５】

・Donaldson＃１３２５。ＰＴＦＥから造られたフラットシート膜で、０．０５ミクロンの細孔径と２０ミクロンの厚さを有する。膜の気孔率は８０％を超える。０．７バールの圧力差にて水が破過を起こし始める。

【００６６】

２４０リットル／時の流量のブラインストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションモジュールの一方の側に供給した。該ブラインストリームは、約０．８重量％のＮａＣｌと約２０００ｐｐｍのＤＡＤＰＭを含有していた。１３０リットル／時の流量の、ＤＡＤＰＭを含有しないアニリンストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションユニットの他方の側に向流にて供給した。モジュールとブラインストリームおよびアニリンストリームとを接触させる前に、モジュールをトルエンで予備湿潤させた。８０℃の温度にてＤＡＤＰＭの３０％が除去され、アニリンストリーム側に移行した。この場合の物質移動係数は７＊１０$^{-6}$ｍ／ｓであった。

【００６７】

別の実験にて、２５０リットル／時の流量のブラインストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションモジュールの一方の側に供給した。該ブラインストリームは、約１２．８重量％のＮａＣｌと約４５０ｐｐｍのＤＡＤＰＭを含有していた。１５０リットル／時の流量の、ＤＡＤＰＭを含有しないアニリンストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションモジュールの他方の側に向流にて供給した。モジュールとブラインストリームおよびアニリンストリームとを接触させる前に、モジュールをトルエンで予備湿潤させた。８５℃の温度にてＤＡＤＰＭの５５％が除去され、アニリンストリーム側に移行した。この場合の物質移動係数は１．２＊１０$^{-5}$ｍ／ｓであった。

【００６８】

さらに別の実験にて、１２０リットル／時の流量のブラインストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションユニットの一方の側に供給した。該ブラインストリームは、約１２．６７重量％のＮａＣｌと約２４０ｐｐｍのＤＡＤＰＭを含有していた。７５リットル／時の流量の、ＤＡＤＰＭを含有しないアニリンストリームを、Gore $Disso_3$lveオゾネーションユニットの他方の側に向流にて供給した。モジュールとブラインストリームおよびアニリンストリームとを接触させる前に、モジュールをメタノールで湿潤させた。９０℃の温度にてＤＡＤＰＭの６４％が除去され、アニリンストリーム側に移行した。この場合の物質移動係数は２．７＊１０$^{-5}$ｍ／ｓであった。

【００６９】

フラットシート膜のモジュール構造は、アニリンまたはブラインに対して化学的に抵抗性のあるものでなければならない。必要に応じて１枚、２枚、もしくはそれ以上の膜（それぞれの膜が、必要に応じて多くの多孔質シートの積み重ね物である）の積み重ね物を作製するために、そして必要に応じてスペーサーによって隔離されるようにするために、耐薬品性のプラスチック〔例えば、膜に対して熱溶接できるフッ素樹脂（例えばＰＴＦＥ、ＰＦＡ、ＰＶＤＦ、およびＴＦＭ等）やポリプロピレン〕を使用する接合技術を利用することができる。このようにして、充分に耐薬品性のあるモジュールを造り上げることができる。

【００７０】

モジュール４００の１つの例を図４に概略的に示す。フレーム４０１は幾つかの膜４１

０を保持し、それぞれの膜が２枚の同一多孔質シート４１２と４１４を含む。シート４１２と４１４が、それらの表面の一方に沿って互いに接触する（すなわち、シート４１２の表面４２２が、シート４１４の表面４２４と接触する）。隣接した膜４１０の間に、スペーサー４３０が設けられている。したがって流路（例えば、流路４３１、４３２、および４３３）がもたらされる。アニリンとブラインは、膜４１０のそれぞれがアニリンストリームと接触する１つの表面を有するように、そして膜の他方の側がブラインストリームと接触するようにフローチャンネルに供給される。例えば、アニリンを流路４３１に供給することで、シート４１４の表面４３４（膜４１４の表面である）はアニリンストリームと接触することができる。ブラインを流路４３３に供給することで、シート４１２の表面４３２（膜４１４の表面である）はブラインストリームと接触することができる。

【００７１】

パートラクションを行う前に、膜を湿潤剤で予備湿潤させる必要がある。アニリン自体は、膜内部の細孔から空気を追い出すことができない。アニリンは、膜の疎水性細孔中に入り込むのに充分な疎水性をもたず、したがってブラインストリームからアニリンストリームへのＤＡＤＰＭの物質移動は起こらない。パートラクションモジュールとして使用できるようにするには膜を予備湿潤させる必要があり、予備湿潤に使用できる代表的な溶媒はトルエンやアルコール（例えばエタノール）であるが、ＤＡＤＰＭプロセス中に既に存在している物質であるメタノールであるのが好ましい。いったん予備湿潤されたら、使用した溶媒もしくは湿潤剤を、アニリン中に溶解させることによって除去する。したがって、細孔中の溶媒がアニリンと置き換わり、引き続き細孔がアニリンで湿潤され、これによりブラインからアニリンへのＤＡＤＰＭの移動を確実に果たすことができる。

【００７２】

ブラインからアニリンへのＤＡＤＰＭの取り出し効率は分配係数に依存し、分配係数はａ．ｏ．ブライン濃度と温度の関数である。分配係数は、アニリン中のＤＡＤＰＭ濃度に対するブライン中のＤＡＤＰＭ濃度であると定義される。分配係数は、ブライン濃度が高くなるにつれて大きくなり、温度が高くなるにつれて小さくなる。驚くべきことに、温度が高くなるにつれて物質移動が大幅に増大した。これは、温度がより高くなると解離する塩とＤＡＤＰＭとの間に形成される塩錯体によるものである。したがって、ブラインとＤＡＤＰＭとの間で生成しうる錯体もしくは塩による汚染のおそれを少なくするために、また相間の物質移動を向上させるために、本発明の方法は、充分に高い温度（例えば５０℃以上、好ましくは８０℃以上）にて操作するのが好ましい。

【００７３】

理解しておかねばならないことは、本発明に従った実施態様を提供するために好ましい実施態様及び／又は材料について説明してきたけれども、本発明の要旨を逸脱することなく種々の改良や変更を行うことができる、という点である。例えば、実施例において有機相として使用されているアニリンは、本発明を逸脱しない範囲において他の有機液体（例えばトルエン）で置き換えることができることは言うまでもない。さらに、言うまでもないことであるが、使用されるアニリン液体の組成は、本発明を逸脱しない範囲において変わってよい（例えば、多少の水を含んでもよい）。

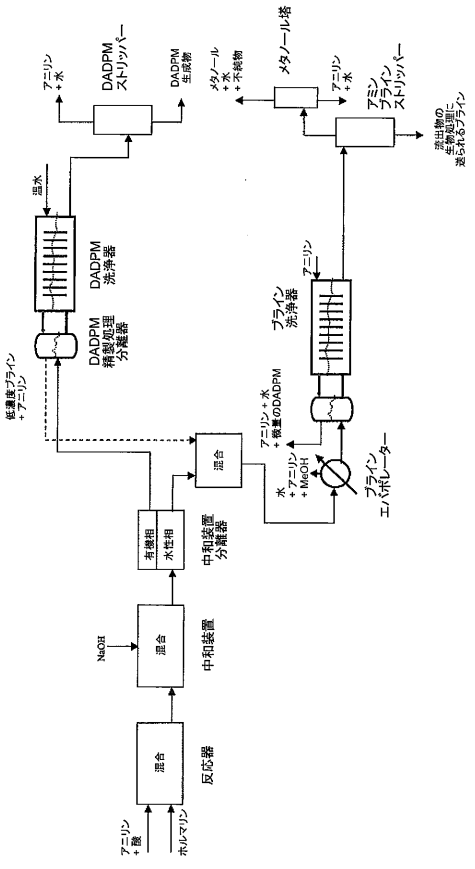
【符号の説明】

【００７４】

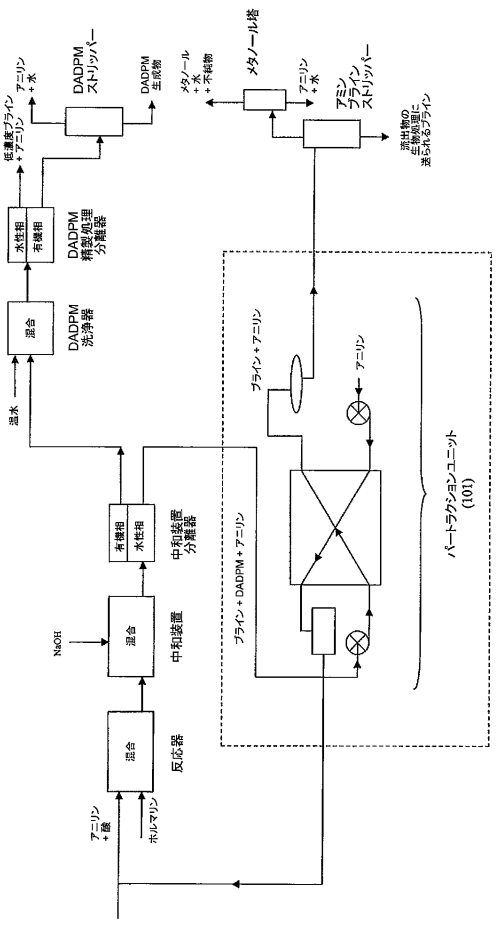
１０１　パートラクションユニット
３０１　ブラインストリーム
３０３　ポンプ
３０５　パートラクションモジュール
３０７　アニリンストリーム
３０９　ポンプ
３１１　インフロー側
３２１　アウトフロー側
３３０　容器

３３２　オーバーフローシステム
３３４　開放弁
３３６　アニリン
３４０　容器
３４２　オーバーフローシステム
３４４　開放弁
３４６　ブライン
４００　モジュール
４０１　フレーム
４１０　膜
４１２　多孔質シート
４１４　多孔質シート
４２２　表面
４２４　表面
４３０　スペーサー
４３１　流路
４３２　表面
４３３　流路
４３４　表面

【図１】



【図２】



【図３】

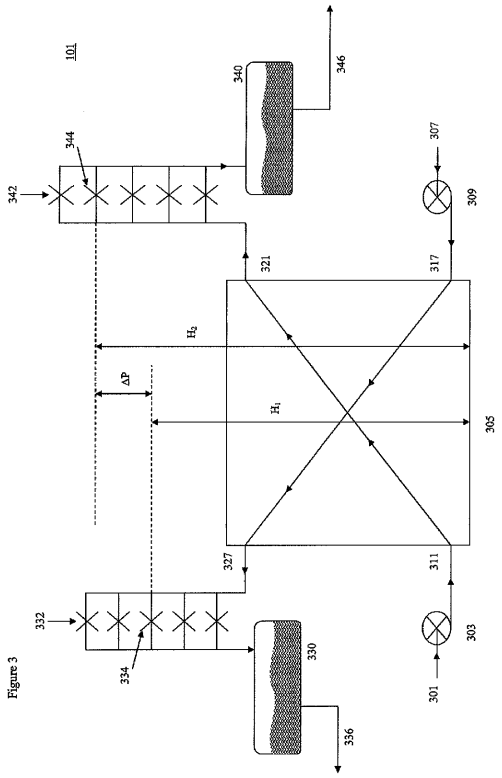


Figure 3

【図４】

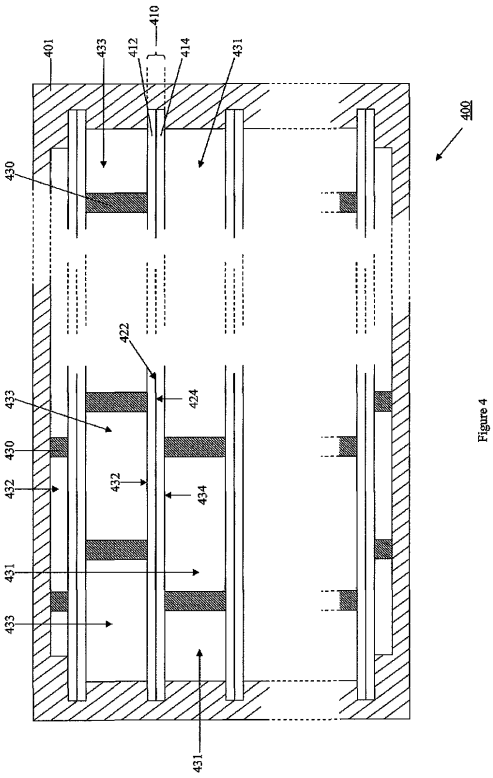


Figure 4

フロントページの続き

(74)代理人 100126985
弁理士 中村 充利
(72)発明者 ムーアザー，ラバー
ベルギー国 １３００ ワーフェル，リュ・デュ・フォンド・デ・メイズ ３８
(72)発明者 クール，ヨハネス・ローデウェイク
ベルギー国 ３０１０ ケッセルーロー，ワインベルゲンストラート ２２
(72)発明者 シェファー，ラモン
ベルギー国 ３０１８ ウェイグマール，クローンストラート １２

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 国際公開第２００９／０３７０８７（WO，Ａ１）
特表２００６－５２０３９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２７９８０３（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５１７２１２（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５１３１２６（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５４２９２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１２５２７６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１８９９６９（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５０５８２１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３０７８４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ２０９／８６
Ｃ０７Ｃ ２１１／５０
Ｃ０７Ｃ ２０９／７８