(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월19일
(11) 등록번호 10-1687437
(24) 등록일자 2016년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/02 (2006.01) *B01D 61/00* (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7008323
(22) 출원일자(국제) 2010년07월22일
심사청구일자 2015년04월02일
(85) 번역문제출일자 2012년03월30일
(65) 공개번호 10-2012-0092107
(43) 공개일자 2012년08월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060627
(87) 국제공개번호 WO 2011/026690
국제공개일자 2011년03월10일
(30) 우선권주장
09167225.3 2009년09월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002542925 A*
WO2009037088 A1*
JP2007513126 A
WO1993023150 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
헌트스만 인터내셔날, 엘엘씨
미국 84108 유타주 솔트레이크씨티 헌츠만 웨이 500
(72) 발명자
모우저, 라바
벨기에 비-1300 와브르 루 드 퐁 데 메이 38
쿨레, 요한네스 로데베크
벨기에 비-3010 케셀-로 벤베어겐스트라트 22
스케퍼, 라몬
벨기에 비-3018 베흐말 크룬스트라트 12
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 방법**

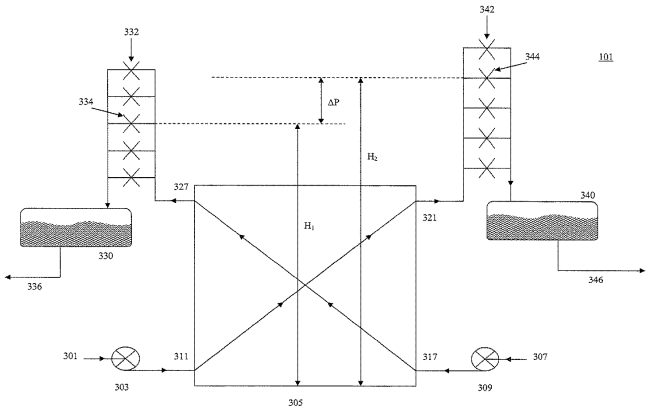
(57) 요 약

본 발명에 따라 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 방법은 하기 단계를 포함한다:

-첫번째 면 및 첫번째 면과 반대에 있는 두번째 면을 갖는 막을 포함하는 퍼트랙션(pertraction) 장비를 제공하

(뒷면에 계속)

대 표 도



는 단계;

-메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름을 막의 첫번째 면과 접촉시키고, 유기 흐름을 막의 두번째 면과 접촉시킴으로써, 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민이 수성 흐름으로부터 막을 통해 유기 흐름으로 이동되게 하는 단계.

상기 방법은 추가로 수성 흐름 및 유기 흐름을 막에 접촉시키기 전에, 40 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 액체로 막을 습윤처리(wetting)하는 단계를 포함한다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

첫번째 면 및 상기 첫번째 면과 반대에 있는 두번째 면을 갖는 막을 포함하는 퍼트랙션(pertraction) 장비를 제공하는 단계;

메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름을 상기 막의 상기 첫번째 면과 접촉시키고, 유기 흐름을 상기 막의 상기 두번째 면과 접촉시킴으로써, 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민이 상기 수성 흐름으로부터 상기 막을 통해 상기 유기 흐름으로 이동되게 하는 단계

를 포함하고, 여기서 수성 흐름 및 유기 흐름을 상기 막에 접촉시키기 전에 막을 40 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 액체로 습윤처리(wetting)하는, 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 제거 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 액체가 10 mN/m 초과 내지 40 mN/m 미만의 범위의 표면 장력을 갖는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체가 톨루엔인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체가 알콜인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 알콜이 15 mN/m 초과 내지 35 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 액체가 시클로헥사놀, 에탄올 또는 메탄올인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체로 습윤처리한 후 막이 0.2 bar 초과의 물 통과(break through) 압력을 갖는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 막이 하나의 다공성 시트로 이루어진 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 막이 두개 이상의 적층된 다공성 시트를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 하나 이상의 상기 다공성 시트가 0.05 마이크로미터 미만의 평균 구멍 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제1항, 제2항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼트랙션 단계에서 사용된 유기 흐름이 아닐린을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제1항, 제2항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼트랙션 동안 수성 흐름 및 유기 흐름의 온도가 50℃ 내지 200℃의 범위인 방법.

청구항 13

제1항, 제2항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼트랙션 동안 사용된 유기 흐름에 대한 수성 흐름의 부피비가 20/1 내지 2/1의 범위인 방법.

청구항 14

메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름을 제공하는 단계,

제1항, 제2항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 상기 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 단계

를 포함하는 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 방법 및 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 제조는 일반적으로 잘 알려져 있고 예를 들면 WO2009037087 및 WO2009037088에 기술되어 있다. 통상적인 디아미노디페닐메탄 공정은 도 1에 도시되어 있다.

[0003] 아닐린 및 포름알데히드는 산 촉매, 전형적으로 염산의 존재 하에 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민으로 전환된다. 반응기의 유출물은 염기, 전형적으로 가성 소다를 사용하여 중화된다. 중화된 유출물은 상 분리기의 수단에 의해, 실질적으로 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민으로 구성되고, 디아미노디페닐메탄(DADPM) 및 아닐린을 포함하는 유기상, 및 물, 염 및 DADPM과 아닐린의 미량을 포함하는 수성 염수상으로 분리된다.

[0004] 유기상은 DADPM을 회수하기 위해 추가로 처리된다. 이 상에서 물에 대해 처리될 수성상은 폐수 처리 시설, 전형적으로 생물학적 정화 시설에 제공될 수 있다.

[0005] 수성상은 아닐린으로 세척되어 잔류 DADPM을 추출 및 회수하고, 다시 세척 작업의 액체가 수성 염수상 및 유기상에서 두번째로 분리되며, 후자는 실질적으로 약간 미량의 물을 갖는 아닐린 및 DADPM, 및 수성상으로 구성된다. 전형적으로 이 세척 및 분리는 하나의 장치에서 완료된다.

[0006] 이 두번째 분리 전후 모두에서 수성상은 산 촉매의 중화에 의해 제공되는 거의 모든 염을 포함한다. 수성상은 전형적으로 염수로도 일컬어진다. 현재 알려진 공정에서는, 이 염수는 두번째 상 분리 후, 폐수 처리 단위에 염수가 처리되기 이전에, 이른바 아닐린 스트리핑 컬럼이라 불리는 수단으로 염수로부터 잔류 아닐린을 제거하도록 추가로 처리된다.

[0007] WO2009037087 및 WO2009037088에서 설명된 바와 같이, 유기상 및 수성 염수의 밀도 차이는 효과적인 상 분리를 얻기 위해 충분히 커야만 한다. 이는 종종 염의 첨가 또는 증발에 의한 염수로부터의 물의 제거를 요구한다. 둘 모두 공정에 추가 비용을 초래할 것임은 명백하다.

[0008] 그러므로 DADPM 제조 공정에서 수성 흐름, 특히 염수 흐름으로부터 DADPM을 제거하는 대체 공정에 대한 요구가 있으며, 상기 대체는 다양한 공정 조건, 예컨대 수성 흐름에서의 다양한 염수 농도 및 다양한 DADPM 농도 하에서 작동하도록 충분히 강건하고 신뢰성이 있으며, 염수 강도(수성상 내 염의 양)를 조정할 필요가 없다.

발명의 내용

[0009] 상기 목적은 본 발명의 첫번째 측면에 따른 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 방법으로 달성될 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0011] -첫번째 면 및 첫번째 면과 반대에 있는 두번째 면을 갖는 막을 포함하는 퍼트랙션(pertraction) 장비를 제공하는 단계;

[0012] -메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름을 막의 첫번째 면과 접촉시키고, 유기 흐름을 막의 두번째 면과 접촉시킴으로써, 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민이 수성 흐름으로부터 막을 통해 유기 흐름으로 이동되게 하는 단계.

[0013] 상기 방법은 추가로 수성 흐름 및 유기 흐름을 막에 접촉시키기 전에, 40 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 액체로 막을 습윤처리(wetting)하는 단계를 포함한다.

[0014] 유기상은 바람직하게는 아닐린을 포함하거나 심지어 아닐린으로 구성된다.

[0015] 더욱 바람직하게는, 막을 습윤처리 하는데 사용된 액체는 35 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는다. 막을 습윤처리하는데 사용되는 액체로는 유기상에 용해하는 액체가 바람직하며, 아닐린인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 톨루엔, 메탄올, 에탄올 또는 시클로헥사놀이 사용된다.

[0016] 지칭된 표면 장력은 20℃에서의 표면 장력으로 이해될 것이다.

[0017] 막을 습윤처리 하는데 사용된 이 액체는 또한 습윤제로도 지칭된다.

[0018] 따라서, 퍼트랙션을 시동하기 전에, 막은 젖어있거나, 또는 말하자면 막을 메틸-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름 및 유기 흐름 모두에 접촉시키기 전에, 사전-습윤처리 되어 있으며, 습윤처리는 40 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 적합한 액체, 임의로 톨루엔 또는 시클로헥사놀, 에탄올 또는 메탄올을 사용하여 완료된다. 바람직하게는 10 mN/m 초과 내지 40 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 액체, 예를 들면 알콜, 예를 들면 15 mN/m 초과 내지 35 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 알콜이 사용된다. 습윤처리 및 사전-습윤처리는 실질적으로 막의 모든 구멍을 이 적합한 액체로 채움으로써 구멍으로부터 공기를 배출하는 것으로 이해될 것이다.

[0019] 액체 표면 장력은 핀란드의 키브론 인크사(Kibron Inc.)의 아쿠아파이(AquaPi) 수분 장력계(tensiometer)를 사용하여 측정된다. 예로서, 톨루엔은 아쿠아파이 수분 장력계를 사용하여 측정했을 때 22 mN/m의 액체 표면 장력을 갖고, 메탄올은 아쿠아파이 수분 장력계를 사용하여 측정했을 때 22.7 mN/m의 액체 표면 장력을 가지며, 에탄올은 아쿠아파이 수분 장력계를 사용하여 측정했을 때 22.1 mN/m의 액체 표면 장력을 갖고, 시클로헥사놀은 아쿠아파이 수분 장력계를 사용하여 측정했을 때 34 mN/m의 액체 표면 장력을 갖는다. 모든 표면 장력은 실온, 즉 20℃에서 측정된다.

[0020] 습윤제에 의해 공기가 일단 배출된다면, 유기상으로의 치환이 더욱 쉽게 되는데, 특히 유기상으로 아닐린이 사용된 경우에 그러하며, 그로써 퍼트랙션을 행하기 위해 구멍은 유기상, 전형적으로 아닐린으로 채워질 것이다.

[0021] 아닐린으로의 습윤처리 또는 사전-습윤처리는 가능하다 하더라도 어렵다. 전형적으로 아닐린을 막의 구멍으로 밀어 넣는데 전형적으로 0.5 bar 초과의 고압을 요구하는데, 이는 작업 조건을 복잡하게 만들고, 막 자체의 물리적 완전성과 전체적으로의 모듈을 해칠 염려가 있을 수 있다.

[0022] 몇몇 실시양태에 따라, 막은 액체로의 습윤처리 후에, 0.2 bar 초과의 물 통과(break through) 압력을 가질 수 있다.

[0023] 습윤제로의 습윤처리 후, 막의 물 통과 압력은 막의 두 표면 사이에 측정된 압력 차이이며, 이 압력은 막을 통해 물을 밀어내는데 필수적이다.

[0024] 이 측정은 가한 압력과 이 압력에 의해 막을 통과한 투과물로 제조된 유량(flux)을 측정하는 통과 전지(cell)를 사용하여 이루어진다. 통과 압력은 물 유량(또는 특히 이 방법에서는, 염수 유량)이 압력에 따라 선형으로 증가하기 시작할 때 도달된다.

[0025] 바람직하게는 습윤제로의 습윤처리 후의 막의 통과 압력은 0.5 bar 초과이다.

[0026] 유기상, 예를 들면 아닐린에 비해서 염수상에는 과압, 예를 들면 0.5 bar가 가해지는데, 전형적으로 이는 유기상, 예를 들면 아닐린상 내로의 염수의 통과를 갖게 하고 유기상의 유기 액체, 예컨대 아닐린을 막의 구멍으로부터 배출시키는데 충분하지 않다. 그러나 이 압력은 유기상, 예를 들면 아닐린이 막을 통해 흐르는 것을 방지하는데 충분할 것이고 물질 전달을 위한 막의 표면 또는 구멍 상의 계면 영역을 보장하며, 유기상 예컨대 아닐

린으로의 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 추출이 일어나는 것을 가능케 한다.

[0027] 몇몇 실시양태에 따라, 막은 하나의 다공성 물질의 시트로 제공될 수 있다. 다공성 물질의 시트는 이하 다공성 시트로 지칭한다.

[0028] 몇몇 실시양태에 따라, 막은 하나의 다공성 시트로 구성될 수 있다.

[0029] 몇몇 실시양태에 따라, 막은 두개 이상이 적층된 다공성 시트를 포함할 수 있다.

[0030] 두개 이상의 시트가 적층된다는 것은 시트가 하나 이상의 다른 시트와 그의 표면들 중 하나를 따라 접촉한다는 것을 의미한다. 시트들은 층을 이룬 막을 형성하며, 모든 시트는 실질적으로 서로 평행하다.

[0031] 두개 이상의 다공성 시트의 층을 포함하는 막을 사용하는 것은 막의 구멍 크기 및 더욱 특히 막의 구멍 크기 분포의 표준 편차가 감소되는 것과 같은 유익한 효과를 갖는다.

[0032] 몇몇 실시양태에 따라, 하나 이상의 다공성 시트의 하나 이상은 0.05 마이크로미터 미만 또는 그와 동일한 평균 구멍 크기를 가질 수 있다.

[0033] 바람직하게는 적층된 다공성 시트가 복수인 경우에서, 각각의 적층된 다공성 시크는 0.05 마이크로미터 이하의 범위의 평균 구멍 크기를 가질 수 있다.

[0034] 시트의 표면을 따라서, 모든 구멍이 동일한 구멍 크기, 평균 구멍 크기와 동일한 구멍을 가지지는 않는 것이 이해된다. 시트의 구멍의 수치는 평균 및 표준 편차에 의해 특징되는 통계적 분포에 영향받는 파라미터이다.

[0035] 바람직하게는 실질적으로, 또는 하나도 0.05 마이크로미터 초과의 구멍 크기를 갖는 구멍이 없는 것이며, 이는 특히 오직 하나의 다공성 시트가 막으로서 사용될 경우이다.

[0036] 막, 임의로 그의 시트의 몇몇 또는 모두는 소수성 막, 예컨대 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(즉 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, FEP로도 지칭됨), 퍼플루오로알콕시(PFA) 또는 그의 조합인 것이 바람직하다. 예컨대 다이네온™(Dyneon™) TFM™ PTFE, 또는 임의의 개질된 PTFE이다.

[0037] 막, 및 임의로 그의 시트의 몇몇 또는 모두는 최대 0.05 마이크로미터의 구멍 크기 및 높은 소수성을 가질 수 있다. 막은 플랫 시트, 관상 구조로 사용될 수 있고 임의로 중공 섬유 구조이다. 그들은 세라믹 또는 중합체 막일 수 있다. 막은 바람직하게는 PTFE, PFA, PVDF, PP, PEEK, 폴리카르보네이트, 탄소 또는 임의의 다른 적합하고 임의로 소수성인 물질로 제조된다. 막의 두께는 2 ㎜ 이하일 수 있지만, 바람직하게는 1 ㎜ 이하 및 이를 포함하는 범위이다.

[0038] 단층 다공성 시트로서 또는 다공성 시트의 적층을 포함하는 막의 구멍 크기는 수성 흐름으로부터 막을 통해 유기 흐름으로 흐르는 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 물질 전달에 영향을 미친다. 반대로, 이 평균 구멍 크기의 선택, 및 그의 편차는 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민 물질 전달을 경제적으로 허용되는 수준으로 유지하는 반면, 반대로 막의 수성 내성을 증가시킨다. 후자는 막을 통해 물이 흐르도록 밀어내는데 필수적인 압력이 충분히 높게 유지되어, 시스템이 정상 공정 변동, 예컨대 압력 변동을 받는 공정에서 작동될 수 있음을 의미한다.

[0039] 구멍 크기 및 구멍 크기의 균일성, 즉 평균 구멍 크기에 대한 구멍 크기의 실질적으로 작은 편차는 막을 통한 물의 통과를 피한다.

[0040] 수성 흐름은 예컨대 일반적으로는 예를 들면 WO2009037087 및 WO2009037088에 기술되어 있는 DADPM 제조 단위의 염수 폐수 흐름 중 하나일 수 있다. 상 분리기의 수단으로 수득되는, DADPM 반응기의 유출물의 중화 후의 염수 흐름이 바람직하다.

[0041] 몇몇 실시양태에 따라, 퍼트랙션 단계에서 사용되는 유기 흐름은 아닐린을 포함하거나 심지어 실질적으로 또는 완전히 아닐린으로 구성된다. 퍼트랙션에서 사용되는 유기상은 DADPM 제조 단위의 공급 흐름으로 사용되는 아닐린의 분획이 바람직하다.

[0042] 별법으로, 습윤 아닐린(물에 용해된 아닐린) 또는 톨루엔이 사용될 수 있다.

[0043] 막은 두 액체 흐름이 흐르도록 하는데 적합하고 각각이 막의 한 면에 있는 퍼트랙션 모듈로 지지된다. 플루오르화 에틸렌 프로필렌(즉, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, FEP라고도 지칭됨), 퍼

플루오로알콕시(PFA) 또는 그의 조합으로부터 제공되는 막의 사용이 바람직하다. 이는 이들 물질이 막과 접촉하는 프레임의 부품에 열적으로 용접될 수 있기 때문이다. 그러한 프레임 부품은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(즉, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, FEP라고도 지칭됨), 개질된 PTFE인 TFM PTFE, 및 퍼플루오로알콕시(PFA) 또는 그의 조합으로부터 제공되는 것이 바람직하다. 임의로 또한 다른 중합체 프레임 부품, 예컨대 폴리프로필렌 프레임 부품이 사용될 수 있고, 프레임 부품은 임의로 적절한 용접 온도를 사용하여 막에 용접될 수 있다.

[0044] 막은 실질적으로 플랫 표면에 따라 고정된 플랫 시트로서, 또는 원통형 튜브로서 또는 나선식 권취 막(wound membrane)으로서 모듈 내에 위치할 수 있다. 관상 막의 경우에서, 수성 흐름은 튜브 내로, 유기 흐름은 튜브의 바깥 면으로 흐를 수 있고, 또한 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0045] 두 흐름이 반대-흐름, 즉 흐름이 막을 따라 반대 방향으로, 또는 교차 흐름으로 흐르는 것이 바람직하다. 가장 순수한 수성 흐름이 가장 순수한 유기 흐름을 만나는 것이 바람직하다.

[0046] 액체를 전형적으로 프레임 내에 고정된 막 사이로 흐르게 하기 위해서, 막 사이로 액체가 흐르게 하기 위한 채널 스페이스를 만들고 막의 면을 접촉시키기 위해 스페이서가 막 사이에 제공될 수 있다. 또한 이들 스페이서는 폴리프로필렌(PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌 프로필렌(즉 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, FEP라고도 지칭됨), TFM PTFE, 및 퍼플루오로알콕시(PFA) 또는 그의 조합으로부터 제공되는 것이 바람직하다.

[0047] 몇몇 실시양태에 따라, 퍼트랙션 동안 수성 흐름 및 유기 흐름의 온도는 50℃ 내지 200℃의 범위일 수 있다.

[0048] 상기에서 설명한 바와 같은 유기 흐름을 사용하는 수성 흐름으로부터의 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민의 퍼트랙션은, 특히 수성 흐름이 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민 제조 단위의 염수 흐름이고, 유기 흐름이 아닐린 흐름일 경우, 바람직하게는 50℃ 내지 200℃의 범위, 더욱 바람직하게는 75℃ 내지 125℃의 범위의 공정 온도에서 수행된다. 퍼트랙션 동안 수성 및 유기 흐름은 열 에너지 또한 교환할 수 있다.

[0049] 퍼트랙션을 수행하기 위해, 유기 흐름에 비해서 수성 흐름 내에 과압이 제공된다. 수성 및 유기 흐름 간의 적합한 압력차는 0.1 bar 내지 막의 수성 내성에 의해 정의되는 압력 사이에서 변할 수 있으며, 예를 들면 1 bar 이하일 수 있다. 바람직하게는 매우 안정적인 압력차, 예를 들면 공정 동안 0.1 bar 미만의 압력 편차를 갖는 압력이 사용된다.

[0050] 압력을 안정적이게 유지하기 위해, 바람직하게는 정적 압력이 사용된다.

[0051] 몇몇 실시양태에 따라, 퍼트랙션 동안 사용된 유기 흐름에 대한 수성 흐름의 부피비는 20/1 내지 2/1의 범위일 수 있다.

[0052] 퍼트랙션 동안 사용된 유기 흐름에 대한 수성 흐름의 부피비는 바람직하게는 10/1 내지 5/1의 범위일 수 있다.

[0053] 그러므로 본 발명의 두번째 측면에 따라, 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제조하는 방법이 제공된다.

[0054] 본 발명에 따른 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제조하는 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0055] -메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름을 제공하는 단계 및

[0056] -본 발명의 첫번째 측면에 따른 방법으로 상기 수성 흐름으로부터 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 제거하는 단계.

[0057] 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민을 포함하는 수성 흐름은 산 촉매, 전형적으로 염산의 존재 하에 아닐린 및 포름알데히드를 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민으로 전환시키고, 염기, 전형적으로 가성 소다를 사용하여 유출물을 중화한 후에 수득된 염수일 수 있다. 중화된 유출물은 상 분리를 사용하여, 실질적으로 메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민 및 아닐린으로 구성되는 유기상, 및 물, 염 및 DADPM과 아닐린의 미량을 포함하는 수성 염수상으로 분리될 수 있다.

[0058] 염수 강도 변동은 작은 정도로만 퍼트랙션의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 바람직하게는 더 강한 염수, 예컨대 8% 염수 또는 그 이상이 사용된다. 수성 및 유기상 간의 분포 계수는 유기상 내 더 높은 염수 강도로 증가된 것으로 밝혀졌고, 즉 더 높은 염수 강도가 사용되면, 더 많은 DADPM이 유기상으로 이동한다는 것이다. 이 효과는 주로 염수 농도를 낮은 염수 농도로부터 최대 10% 염수와 같은 농도로 변경시킬 때 눈에 띈다. 바람직하게는 8% 초과, 예컨대 10% 초과, 예를 들면 10% 내지 12%의 범위에 있는 염수 강도가 사용된다.

[0059] 백분율로 표현한 염수 강도는 염수의 중량 단위 당 용해된 염의 중량을 지칭한다.

[0060] 수성 흐름은 전형적으로 약 2000 내지 3000 ppm의 DADPM을 가질 수 있는 반면, 농축된 염수 흐름은 약 200 내지 300 ppm의 DADPM 함량을 가질 수 있다. 더 높은 염수 강도가 분포 계수에 효과를 미침에 따라, 흐름을 세척하는데 필요한 아닐린의 양은 상당히 감소된다.

[0061] 퍼트랙션을 시동하기 전에, 막은 바람직하게는 톨루엔, 에탄올 또는 메탄올을 사용하여 습윤처리된다.

[0062] 본 발명에 따른 임의의 방법의 사용의 장점은 염수를 아닐린으로 세척하고 후속으로 세척 혼합물을 DADPM을 포함하는 유기 아닐린상과 아닐린을 포함하는 염수상으로 다시 분리시키는 세척 단계가 퍼트랙션 단계로 대체된다는 것이다. 이점은 퍼트랙션을 수행하는 데에 있어서, 상 분리가 효과적으로 수행되도록 염수를 원하는 밀도(염수 강도)로 만드는 염수 증발이 불필요하다는 것이다. 그러므로 증발을 수행하는데 에너지가 요구되지 않으므로, 경제적인 이점이 얻어진다. 본 발명에 따른 방법의 사용은 추출 단계를 공정 파라미터 변동에 대해 더욱 강건하고 신뢰성 있게 만들 수 있다. 수성 흐름 내 자유 유기물의 존재가 처리될 수 있다.

[0063] 독립 및 종속항은 본 발명의 특정 및 바람직한 특징을 나타낸다. 종속항으로부터의 특징은 적절한 독립 또는 다른 종속항의 특징과 합해질 수 있다.

[0064] 본 발명의 상기 및 다른 특성, 특징 및 장점은 첨부된 도면과 함께 실시예의 방식으로 본 발명의 원리를 설명하는 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 이 설명은 단지 실시예 때문에 주어진 것이지, 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니다. 하기에 인용된 참조 도면은 첨부된 도면을 가리킨다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 통상의 DADPM 제조 공정의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 DADPM 공정의 개략도이다.

도 3은 개략적으로 도 2의 DADPM 공정의 퍼트랙션 단위의 몇몇 세부 사항을 도시한다.

도 4는 개략적으로 퍼트랙션 모듈의 단면을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 본 발명은 특정 실시양태와 관련하여 기술될 것이다. 청구항에서 사용된 용어 "포함하다"는 그 후 열거된 수단에 제한시켜 해석되어서는 안된다는 것에 주목해야 한다: 이는 다른 요소 또는 단계를 배제하지 않는다. 그러므로 이는 관련된 명시된 특징, 단계 또는 부품의 존재를 명시하지만 하나 이상의 다른 특징, 단계 또는 부품, 또는 그들의 군의 존재 또는 추가를 막지는 않는 것으로 해석되어야 한다. 따라서, "수단 A 및 B를 포함하는 장치"라는 표현의 범위는 부품 A 및 B만으로 구성되는 장치로 제한되어서는 안된다. 이는 본 발명과 관련하여 단지 장치의 관련 부품이 A 및 B라는 것이다.

[0067] 본 명세서에 걸쳐서, "한 실시양태" 또는 "하나의 실시양태"에 대한 언급이 있다. 그러한 언급은 실시양태와 관련된 특정 특징이 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 포함된다는 것을 나타낸다. 따라서, 본 명세서에 걸쳐서 다양한 곳에서의 "한 실시양태에서" 또는 "하나의 실시양태에서" 구절의 출현은 가능하더라도 모두 동일한 실시양태를 지칭할 필요는 없다. 게다가 특정 특징 또는 특성은 당업자에게 명백할 것이면 임의의 적합한 방식으로 하나 이상의 실시양태와 합해질 수 있다.

[0068] 하기 용어는 본 발명의 이해를 돕기 위해 단독으로 제공된다.

[0069] 다르게 명시되지 않으면, 용어 성분의 "%w" 또는 중량 퍼센트는 성분이 존재하고 그것이 일부인 경우 조성물의 전체 중량에 대한 성분의 중량을 지칭한다.

[0070] DADPM 또는 MDA로도 지칭되는 용어 "메틸렌-가교된 폴리페닐 폴리아민"은 디아미노디페닐메탄 이성질체, 예컨대 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄 및/또는 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 더 복잡한 그들의 상동체 또는 그들의 더 복잡한 중합체 모두를 포함한다. 다르게 명시되지 않으면, 액체의 표면장력은 핀란드의 키브론 인크사의 아쿠아파이 수분 장력계를 사용하여 실온, 즉 20℃에서 측정한다.

[0071] 도 1과 비교하여, 퍼트랙션 단위(101)는 염수를 처리하며, 도 2에 도시한 바와 같이 DADPM 반응기 유출물이 가성 소다로 중화된 후 상 분리 중 수성 상이 된다.

[0072] 이 퍼트랙션 단위의 세부사항은 도 3에 도시되어 있다.

[0073] 퍼트랙션 단위(101)는 퍼트랙션 모듈(305)을 포함한다. 관상 또는 플랫 형태인 막을 포함하고, 두 액체 흐름을 막의 각각의 한 면에 접촉하게 하는 퍼트랙션 모듈(305)은 임의로 첫번째 액체 흐름으로서의 펌프(303)의 수단으로 아닐린 및 DADPM으로 오염된 염수 흐름(301), 및 임의로 두번째 흐름으로서의 펌프(309)의 수단으로 아닐린 흐름(307)을 갖춘다. 수성 흐름은 DADPM 제조 단위의 염수 흐름 중 하나일 수 있고, 이 특정 실시양태에서, 이는 반응기 유출물의 중화 후에 설치된 상 분리기의 염수 흐름이다.

[0074] 아닐린 흐름(307) 및 염수 흐름(301)은 모두 퍼트랙션 단위를 통해 그의 유입 면(311)으로부터 각각(317) 그의 유출 면(321)으로, 각각(327) 흐른다. 퍼트랙션 모듈(305)은 그의 유입 면(317)에서의 아닐린 흐름(307)이 그의 유출 면(321)에서의 염수 흐름(310)을 만나도록 설계된다. 그로써 신선한 아닐린이 퍼트랙션 단위(305)를 통과하면서 퍼트랙션에 의해 DADPM가 정화된 염수 흐름을 만난다. 퍼트랙션 모듈(305)을 통과한 아닐린은 그의 유입 면에서 DADPM이 정화되지 않은 염수 흐름을 만난다.

[0075] 예를 들면 PTFE로 이루어진 퍼트랙션 모듈 막은 매우 소수성일 수 있다. 시동시, 아닐린 또는 염수는 막의 구멍으로부터 공기를 쉽게 배출할 수 없다. 그러므로 막을 통한 물질 전달 얻기 어렵다. 압력으로 아닐린을 구멍으로 밀어 넣는 것은 과다한 고압(압력 > 0.5 bar)을 요구하고 시동 후 막의 안정 기능을 위태롭게 할 수 있다.

[0076] 시동 전, 40 mN/m 미만, 보다 바람직하게는 35 mN/m 미만의 표면 장력을 갖는 습윤처리 액체가 구멍을 막는데 사용된다. 이는 습윤제로 모듈을 채움으로써 행해져서 습윤제가 막 내로 투과하도록 할 수 있다. 약간의 압력이 사용될 수 있다. 일단 습윤처리되면, 과량의 습윤제는 시동 전에 배기될 수 있다.

[0077] 시동 후, 막 내의 습윤처리 액체는 아닐린에 용해된다. 바람직하게는 톨루엔, 시클로헥사놀, 에탄올 또는 메탄올이 사용된다. 톨루엔 및 메탄올이 더욱 바람직하지만, 메탄올이 가장 바람직한데, 이 생성물이 쉽게 처리되고 분리될 수 있고 그의 용도가 정상 제조 공정에서 어느 주요 변경도 요구하지 않기 때문이다.

[0078] 막이 습윤제로 습윤처리되고 그 후 아닐린으로 대체됨에 따라, 염수상의 통과가 더 높은 압력에서는 일어날 수 있다 하더라도, 물 또는 염수상은 낮은 압력에서 막을 통과할 수 없다. 그러므로 염수 면을 아닐린 면보다 더 높은 압력에 두는 미묘한 압력차가 제공되는 것이 바람직하다. 이는 아닐린이 막의 표면에 머무르고 아닐린과 염수 사이에 물질 전달을 위한 계면적을 생성할 것을 보장하지만, 또한 염수에 대해서 너무 높아 소수성 막을 통과하지 않도록 해야 한다.

[0079] 막에 대해서 잘 균형잡히고 조절 가능한 압력차, 즉 아닐린 면에 비해 염수 면에의 과압을 제공하기 위해서, 퍼트랙션 모듈(305)을 떠나는 아닐린이 튜빙(tubing) 및 밸브의 오버플로우 시스템(332)을 통해 대기압으로 유지된 용기(vessel)(330)에 제공된다. 튜브는 튜브의 수치가 정상 작업 조건 하에서 퍼트랙션 모듈(305)로부터의 아닐린 유출물로 완벽히 채워지기에는 너무 크도록 설계된다. 이로써, 가장 높은 높이(H1)에 위치한 개방 밸브(334)가 퍼트랙션 모듈(305) 내 아닐린 흐름 내 정적 압력을 규정할 것이다.

[0080] 비슷한 방법에서, 퍼트랙션 모듈(305)을 떠나는 염수는 튜빙 및 밸브의 오버플로우 시스템(342)을 통해 대기압으로 유지된 용기(340)에 제공된다. 뷰트는 튜브의 수치가 정상 작업 조건 하에서 퍼트랙션 모듈(305)로부터의 염수 유출물로 완벽히 채워지기에는 너무 크도록 설계된다.

[0081] 오버플로우 시스템(332 및 342)은 액체에 공급하기 위한 공급 라인 및 액체를 떠나게 하는 배기 라인을 가지며, 공급 및 배기는 각각이 밸브를 포함하는 하나 이상의 중간 튜브, 바람직하게는 두개 이상의 중간 튜브(도 3에 도시된 것과 같음)의 수단으로 서로 연결된다. 각각의 공급 라인, 배기 라인 및 중간 튜브(들)는 최대 액체 공급이 액체 흐름 방향에 수직 방향인 단면의 완전한 내부 표면을 점유하는 액체 없이 튜브를 통과할 수 있는 수치를 갖는다.

[0082] 중간 튜브는 밸브가 열려있는 경우, 액체를 공급으로부터 배기로 흐르게 한다. 오버플로우 시스템이 하나 초과의 중간 튜브를 갖는 경우, 오버플로우 시스템은 중간 튜브가 다양한 고도에 위치하도록 설치된다. 오버플로우 시스템의 가장 높은 고도는 중간 튜브 중 하나에 의해 제공된다.

[0083] 배기 라인을 주어진 압력(예를 들면 대기압)으로 유지시킴으로써, 중간 튜브 또는 하나 초과의 그러한 중간 튜브의 경우, 개방 밸브를 갖고 가장 낮은 고도에 위치하게 설치된 중간 튜브는 액체 공급 라인 내 과압을 규정할 것이다.

[0084] 도 2 및 3에서 퍼트랙션 단위(101)에서, 가장 높은 높이(H2)에 위치한 개방 밸브(344)는 퍼트랙션 모듈(305) 내

염수 흐름 내 정적 압력을 규정할 것이다. 높이 차이(H2-H1)는 막에 대한 퍼트랙션 모듈 전반에서 염수와 아닐린 사이에 확립된 압력(△p)을 규정할 것이다.

[0085] 오버플로우 시스템(332 및 342) 모두에서 적절한 밸브를 조심스럽게 개방함으로써, 아닐린과 염수 사이의 압력(△p)은 조정될 수 있다. 압력(△p)은 사실 퍼트랙션 모듈(305) 내에서 두 흐름 사이에 나타나는 정적 압력이다. 염수 면 상의 너무 고압은 막의 누수를 야기하므로, 이 정적 압력 배열은 상 사이의 압력 차이의 세심한 미세-조정을 가능케 한다. 이 경우, 압력차는 매우 낮으며, 전형적으로 1 bar 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 bar 미만이다.

[0086] 용기(340) 내 DADPM이 없는 염수(346)는 도 1 및 2에서 도시한 바와 같이 추가로 아닐린 스트리퍼에서 처리된다.

[0087] DADPM을 갖는 아닐린(336)은 아닐린 및 포름알데히드(포르말린으로 공급됨)를 DADPM으로 전환시키는 반응기의 공급으로 재순환된다.

[0088] 퍼트랙션 단위(101)의 퍼트랙션 모듈(305)로 돌아오면, 하기 막이 사용된다:

[0089] · PTFE/PEA로 만들어진 중공 섬유 막 모듈인 고어(Gore) DISSO$_3$LVE® 오존화 모듈. 0.02 마이크로미터의 구멍 크기 및 2 mm의 내부 직경, 3 mm의 외부 직경 및 0.5 mm의 두께를 갖는 중공 섬유. 이 막의 다공도는 65%이다. 물은 0.9 bar의 압력차에서 통과하기 시작한다.

[0090] · 0.05 마이크로미터의 구멍 크기, 및 20 마이크로미터의 두께를 갖는 PTFE로 만들어진 플랫 시트 막인 도날드슨(Donaldson) #1325. 막의 다공도는 80% 초과이다. 물은 0.7 bar의 압력차에서 통과하기 시작한다.

[0091] 240 l/h의 흐름인 염수 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 모듈의 한 면에 공급했고, 염수 흐름은 약 0.8 중량%의 NaCl을 함유했고 약 2000 ppm의 DADPM을 함유했다. DADPM이 없고 130 l/h의 흐름인 아닐린 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 단위의 다른 면에 역류로 공급했다. 모듈에 염수와 아닐린을 접촉시키기 전에, 모듈을 톨루엔으로 사전-습윤처리했다. 80℃의 온도에서 30%의 DADPM을 제거했고 아닐린으로 이동시켰다. 이 경우 물질 전달 계수는 $7*10^{-6}$ m/s였다.

[0092] 또 다른 실험에서, 250 l/h의 흐름인 염수 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 모듈의 한 면에 공급했고, 염수 흐름은 약 12.8 중량%의 NaCl을 함유했고 약 450 ppm의 DADPM을 함유했다. DADPM이 없고 150 l/h의 흐름인 아닐린 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 단위의 다른 면에 역류로 공급했다. 모듈에 염수와 아닐린을 접촉시키기 전에, 모듈을 톨루엔으로 사전-습윤처리했다. 85℃의 온도에서 55%의 DADPM을 제거했고 아닐린으로 이동시켰다. 이 경우 물질 전달 계수는 $1.2*10^{-5}$ m/s였다.

[0093] 또 다른 실험에서, 120 l/h의 흐름인 염수 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 모듈의 한 면에 공급했고, 염수 흐름은 약 12.67 중량%의 NaCl을 함유했고 약 240 ppm의 DADPM을 함유했다. DADPM이 없고 75 l/h의 흐름인 아닐린 흐름을 고어 Disso$_3$lve 오존화 단위의 다른 면에 역류로 공급했다. 모듈에 염수와 아닐린을 접촉시키기 전에, 모듈을 톨루엔으로 사전-습윤처리했다. 90℃의 온도에서 64%의 DADPM을 제거했고 아닐린으로 이동시켰다. 이 경우 물질 전달 계수는 $2.7*10^{-5}$ m/s였다.

[0094] 플랫 시트 막의 모듈 구조물은 아닐린 또는 염수에 내화학성(chemically resistant)일 수 있다. 결합 기술은 막 상에 열용접(thermoweld)되어 임의로 1, 2, 또는 그 이상의 막의 적층(각각은 임의로 수많은 다공성 시트의 적층임)을 만들고 임의로 스페이서의 수단으로 분리되는 내화학성 플라스틱, 예를 들면 플루오로플라스틱 예컨대 PTFE, PFA, PVDF, TFM, PTFE, 또한 예를 들면 폴리프로필렌을 사용한다. 이 방법에서 충분히 내화학성인 모듈이 제조될 수 있다.

[0095] 모듈(400)의 예는 도 4에 개략적으로 도시되어 있다. 프레임(401)은 여러 막(410)을 지지하며, 각각의 막은 두 개의 동일한 다공성 시트(412 및 414)를 포함한다. 시트(412 및 414)는 그들의 표면 중 하나를 따라서 서로 접촉하며, 즉 시트(412)의 표면(422)은 시트(414)의 표면(424)과 접촉한다. 인접한 막(410) 사이에, 스페이서(430)가 제공된다. 그로써 흐름 채널, 예를 들면 채널(431, 432 및 433)이 제공된다. 각각의 막(410)이 아닐린 흐름과 접촉하는 하나의 표면을 갖고, 막의 다른 면이 염수 흐름과 접촉하도록 아닐린 및 염수가 흐름 채널에 제공된다. 예로써, 아닐린은 채널(431)에 공급되어 막(414)의 표면이 된 시트(414)의 표면(434)을 아닐린

흐름에 접촉하게 한다. 염수가 채널(433)에 제공되어 막(414)의 표면이 된 시트(412)의 표면(432)을 염수 흐름에 접촉하게 한다.

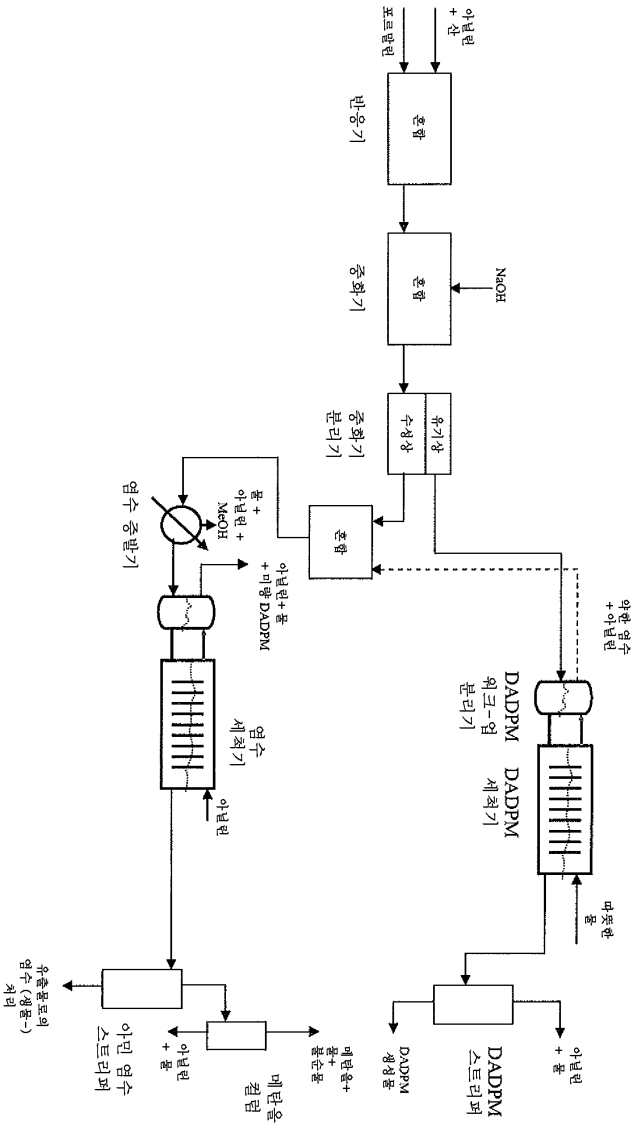
[0096] 퍼트랙션이 일어날 수 있기 전에 막을 습윤제로 사전-습윤처리하는 것은 필수적이다. 아닐린 그 자체는 막 내부의 구멍으로부터 공기를 배출할 수 없다. 막의 소수성 구멍에 들어가기에 충분히 소수성이지 않으므로, 염수로부터 아닐린으로의 DADPM의 물질 전달이 일어나지 않을 것이다. 막은 퍼트랙션 모듈로서 사용될 수 있기 전에 사전-습윤처리될 필요가 있고, 사용될 수 있는 전형적인 용매는: 톨루엔, 알콜, 예를 들면 에탄올, 그러나 우선적으로는 DADPM 공정에 이미 존재하는 물질인 메탄올이다. 일단 사전-습윤처리된다면, 사용된 용매 또는 습윤제는 그것을 아닐린에 용해시킴으로써 제거된다. 그에 따라 구멍에서의 용매는 아닐린으로 교환되고 구멍은 그 후 후속적으로 아닐린으로 습윤처리되어 염수로부터 아닐린으로의 DADPM 이동이 일어날 수 있음을 보장한다.

[0097] 염수로부터 아닐린으로의 DADPM의 제거 효율은 a.o. 염수 강도 및 온도의 함수인 분포 계수에 의존한다. 분포 계수는 아닐린 내 DADPM 농도 나누기 염수 내 DADPM 농도로 정의된다. 분포 계수는 더 높은 염수 농도에서는 증가했고 더 높은 온도에서는 낮아졌다. 놀랍게도, 물질 전달은 더 높은 온도에서 상당히 증가했는데, 이는 DADPM과 염 사이에 형성된, 더 높은 온도에서 해리하는 염 착체로 인한 것이다. 그러므로 방법은 바람직하게는 충분히 높은 온도, 50℃ 초과 및 바람직하게는 80℃ 초과에서 작동하여 염수와 DADPM 사이에서 형성될 수 있는 가능한 착체 또는 염의 부착물(fouling)을 감소시키고 상 간의 물질 전달을 증진시킨다.

[0098] 비록 본 발명에 따라 실시양태를 제공하기 위해 바람직한 실시양태 및/또는 물질이 논의되었지만, 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않는 다양한 변형 또는 변경이 이루어질 수 있음을 이해되어야 한다. 예로서, 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서, 실시예에서 유기상으로 사용된 아닐린은 다른 유기 액체, 예컨대 톨루엔으로 대체될 수 있음이 이해되어야 한다. 또한, 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서, 사용된 아닐린 액체의 조성은 예를 들면 더 많거나 적은 물을 포함하는 식으로 변할 수 있음이 이해되어야 한다.

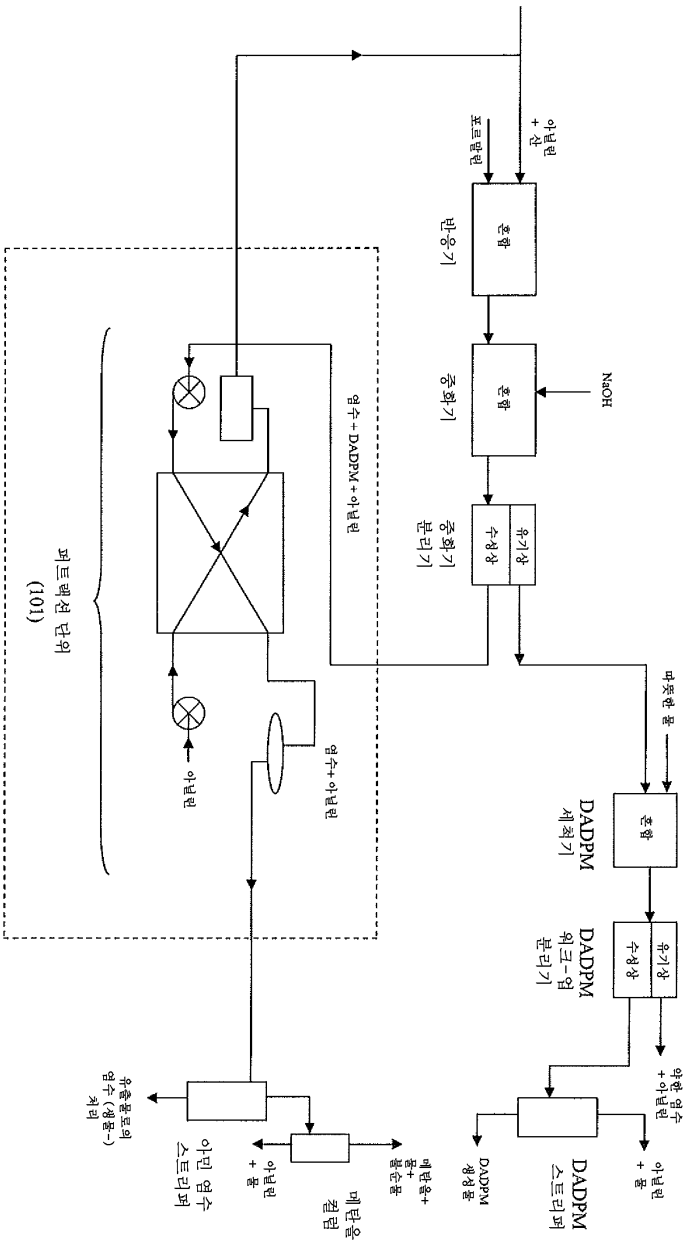
도면

도면1

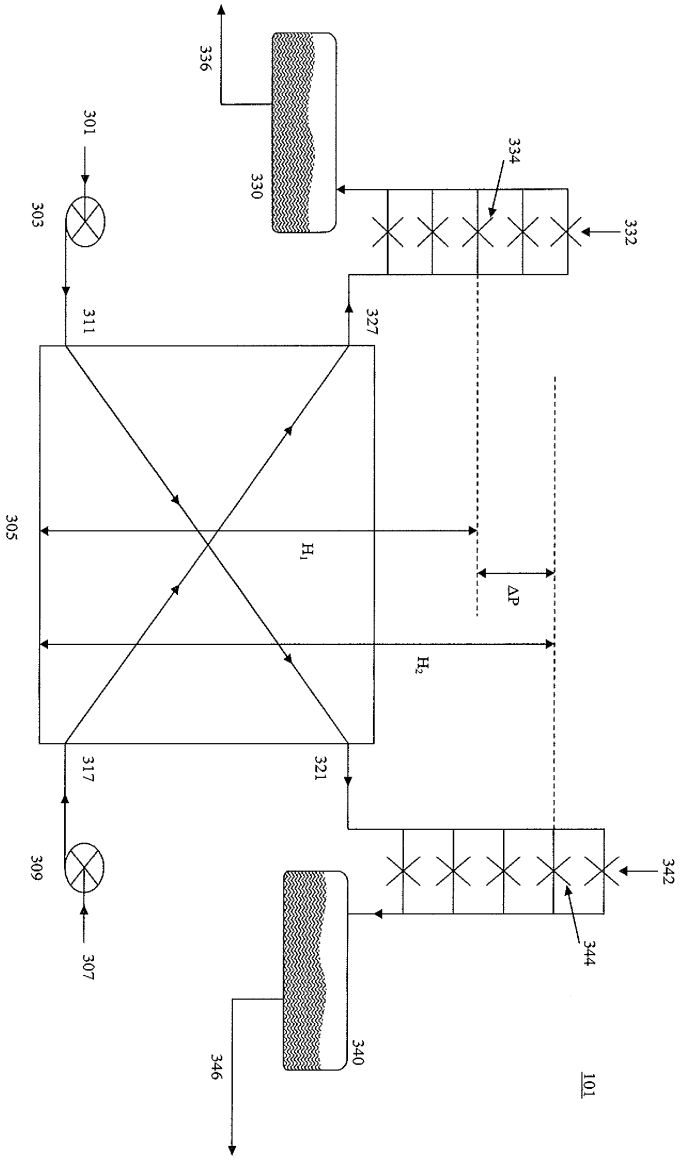


아닐린 + 산
포르밀린
혼합
반응기
혼합
중화기
NaOH
유기상
수성상
중화기 분리기
혼합
염수 중발기
물 + 아닐린 + MeOH
아닐린+물 + 미량 DADPM
염수 세척기
아닐린
아닐린 염수 + 아닐린
DADPM 워크-업 분리기
DADPM 세척기
마뜻한 물
아닐린 + 물
DADPM 스트리퍼
DADPM 생성물
메탄올 + 물 + 물 + 물 + 물 + 물
메탄올 컬럼
아닐린 + 물
아닌 염수 스트리퍼
유출물로의 염수 (생물-) 처리

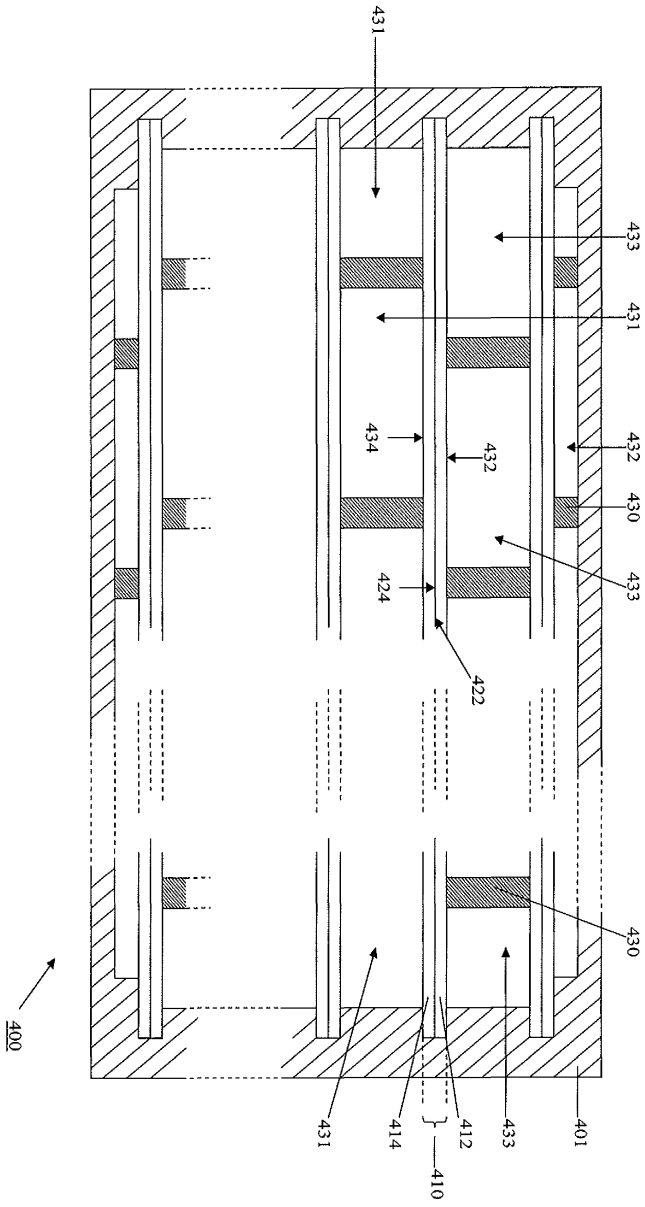
도면2


아닐린 + 산
포르말린
혼합
반응기
혼합
중화기
NaOH
유기상
수성상
중화기 분리기
염수 + DADPM + 아닐린
퍼트렉션 단위 (101)
아닐린
염수+아닐린
따뜻한 물
혼합
DADPM 세척기
유기상
수성상
DADPM 워크-업 분리기
약한 염수 + 아닐린
아닐린 + 물
DADPM 스트리퍼
DADPM 생성물
메탄올+ 물+ 불순물
메탄올 컬럼
아닐린 + 물
아민 염수 스트리퍼
유출물로의 염수 (생물-) 처리

도면3


336
301
330
334
303
332
311
327
305
H1
ΔP
H2
317
321
309
342
307
344
340
346
101

도면4


431
433
431
434
432
432
430
433
424
422
430
400
431
414
412
410
433
401