

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCIÓN

Mo 1461-Su.

7.7.2503

Int. Cl.:	C08G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE  
POLIAMINAS.

*Solicitante:* MOBAY CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en Penn Lincoln Parkway West, Pittsburgh,  
Pensilvania 15205, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con un  
procedimiento mejorado para la producción de compuestos  
de poliamino-polifenil-(poli)metileno mediante condensación  
de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador  
ácido. Más particularmente, esta invención se relaciona

con la separación de la mezcla de reacción de poliamina, sal y agua, que se genera neutralizando la mezcla acidica con hidroxido sódico cuando se utiliza ácido clorhídrico como catalizador, en una fase orgánica y una fase acuosa, seguido por el tratamiento de la fase orgánica con agua, tras lo cual esta mezcla se separa en una segunda fase orgánica y una segunda fase acuosa, cuya segunda fase orgánica se fracciona para recuperar el producto de poliamina.

En la técnica ya se han sugerido varios métodos para la producción de compuestos de poliamino-polifenil-(poli)metileno, tal como diamino difenilmetano (MDA) y, en general, la técnica mas popular de todas ellas se puede describir en términos amplos como la condensación de anilina con formaldehido o un donador de formaldehido. El procedimiento mas comun comienza con una mezcla de anilina y ácido clorhídrico, un catalizador ácido fuerte, o comienza con una mezcla de anilina y una combinación de catalizador ácido debil, tal como un ácido orgánico, junto con cloruro sódico. El formaldehido, o donador de formaldehido, se añade a estas mezclas con el fin de generar las estructuras poliamino-polifenil-(poli)metileno, descritas normalmente como poliaminas de tipo MDA.

Una vez completada la condensación acidica, el catalizador ácido, es decir ácido clorhídrico, se elimina normalmente por neutralización con hidroxido sódico. La mezcla de reacción neutralizada forma dos capas que se separan. En aquellos casos en donde se utilizan ácido orgánicos debiles junto con cloruro sódico, como catalizador, no es necesaria ninguna neutralización caústica.

En su lugar, se lleva a cabo una simple separación de fases de la mezcla de condensación que ya no es homogénea, para la separación de la sal (cloruro sódico). La fase orgánica separada, que contiene la poliamina de tipo MDA, la anilina sin reaccionar y agua disuelta, se procesa entonces a través de una unidad de destilación en donde se destilan el agua y la anilina dejando como residuo de destilación a la poliamina de tipo MDA.

Sin embargo, en todos estos procedimientos conocidos, la separación de la sal en la etapa de separación de fases no es completa y se introduce una cantidad de sal indeseablemente grande en la unidad de destilación, en donde se deposita, causando así frecuentes interrupciones, necesarias para la limpieza de la unidad. En adición, se deposita también sal en los tanques de almacenamiento de poliamina (MDA) y en los diversos filtros de las unidades de producción interiores. La insuficiente eliminación de sal no es provocada por una separación de fases incompleta. De hecho, la capa de poliamina típica, bien separada, es un líquido claro y está libre de cualquier sólido en suspensión.

Se ha encontrado ahora que por lo menos uno de los componentes de la mezcla de producto de poliamina, bajo las condiciones de reacción y separación, forma un complejo con la sal, cuyo complejo es soluble en el producto de poliamina en bruto, trasportándose así junto con la poliamina hasta que se separa por destilación y se deposita en la columna y/o se transporta por la poliamina a otras etapas de procesado. En la preparación de MDA a partir de anilina y formaldehído utilizando un sistema catalítico

acídico que proporciona cloruro sódico en la mezcla producto en bruto, el componente particular de la mezcla MDA que forma un complejo de sal es 4,4'-diamino-difenilmetano (4,4'-MDA). Este complejo se puede describir como  $(4,4'\text{-MDA})_3\text{NaCl}$ .  
5 Puesto que es soluble en MDA en bruto, el complejo de sal no puede ser separado por la separación de fases y se transporta en consecuencia con el MDA. Debido a la inestabilidad del complejo en agua caliente, que le disocia en sentido contrario a su formación, en 4,4'-MDA y cloruro sódico, se  
10 puede descomponer lavando el MDA en bruto con agua caliente y efectuando luego una separación de fases en una fase sustancialmente orgánica que tiene MDA y en una fase sustancialmente acuosa que tiene cloruro sódico. Esta fase orgánica prácticamente libre de cloruro sódico, se puede destilar  
15 entonces para recuperar MDA libre de agua, prácticamente puro, sin riesgos de producir atascos en la columna de destilación debido a grandes depósitos de sal.

Preferiblemente, la mezcla de MDA original, agua y de producto que contienen sal, se somete a la  
20 primera separación de fases convencional, para proporcionar una primera fase acuosa de salmuera y una primera fase orgánica que contiene MDA. El lavado se puede realizar entonces añadiendo agua al MDA en bruto, caliente, de la primera separación, y agitando la mezcla que se forma.  
25 El agua añadida puede ser agua caliente, es decir a unos 70°C o mas, o agua fría. En el caso de agua fría, la mezcla se calienta a la temperatura deseada (superior a 70°C) despues de añadir el agua. Se lleva a cabo entonces una segunda separación de fases para proporcionar una segunda fase orgánica y una segunda fase acuosa, que contiene el cloruro  
30

sódico generado de la descomposición del complejo de sal. La segunda fase orgánica, que constituye ahora el MDA en bruto lavado, tiene exactamente la misma apariencia óptica que antes del lavado, pero está esencialmente libre de cloruro sódico. Se puede procesar fácilmente a través de la unidad de destilación, reduciendo drásticamente, y a caso eliminando de modo completo, cualquier interrupción. El producto final de MDA libre de agua y anilina, representa un líquido claro a temperatura ambiente, mientras que el MDA sin lavar, según esta invención, es turbio debido a la sal y aducto precipitados.

La cantidad de agua caliente empleada puede ser desde un 2% aproximadamente en volumen, basado en la fase orgánica, hasta varios 100%, por ejemplo 300 a 500% en volumen, basado en la fase orgánica. La cantidad real de agua caliente utilizada, desde luego, se determinará normalmente mediante las consideraciones prácticas de la cantidad de sal a eliminar y de reducir al mínimo la cantidad de líquido a manejar. Normalmente, la cantidad empleada de agua caliente será de por lo menos 5% en volumen aproximadamente, basado en la fase orgánica, pero normalmente no será superior al 100% en volumen aproximadamente, basado en la fase orgánica. Generalmente, la gama más práctica de utilización del agua caliente, es de 10 a 50% en volumen aproximadamente, basado en la fase orgánica. La temperatura del agua caliente es de por lo menos 70°C. Preferiblemente, se utiliza agua hirviendo bajo presión atmosférica. Sin embargo, también se pueden emplear temperaturas superiores a 100°C, si la unidad de lavado se opera bajo presión con el fin de evitar la vaporización del agua,

que debe permanecer en estado líquido durante la etapa de contacto con agua o de lavado. Otra ventaja del proceso de la invención consiste en que el MDA lavado es más estable a las temperaturas normales de almacenamiento, del orden del 100-150°C aproximadamente, que el MDA sin lavar. El material inorgánico que contiene MDA o el complejo antes descrito, es menos estable y disocia amoníaco.

Los nuevos aspectos de esta invención residen en el tratamiento de la mezcla producto que contiene poliamina en lugar del procedimiento empleado en la condensación. En consecuencia, se puede utilizar cualquiera de las condensaciones de HCl y/o NaCl conocidas de anilina con formaldehído. De este modo, cualquier procedimiento que proporcione una mezcla producto que contenga la poliamina, sal y agua, resulta adecuado para su incorporación en el presente procedimiento, incluyendo, por ejemplo, el procedimiento básico de combinar cantidades estequiométricas o inferiores a éstas de amina aromática de formaldehído o el proceso más sofisticado de obtención de mezclas de poliamina, ricas en diaminas, añadiendo una mezcla de la anilina y catalizador ácido a zonas de reacción separadas mantenidas a distintas temperaturas, como se describe en la patente USA nº 3.825.598 de Eifler y Finkel.

El procedimiento según la invención se puede efectuar con anilina o mezclas de anilina con sus productos de condensación con formaldehído de los tipos de diaril y poliaril metano.

El formaldehído usado en el procedimiento según la invención, se puede emplear en forma de una solución acuosa o acuosa-metanólica, e incluso en forma de un

donador de formaldehído, por ejemplo metilal, trioxano o para-formaldehído. Preferiblemente, en el proceso según la invención, se emplea una solución acuosa de formaldehído.

5 En el procedimiento según la invención, se pueden emplear, como catalizador ácido clorhídrico acuoso, gas ácido clorhídrico o donadores de ácido clorhídrico, tal como cloruro amónico. Cuando se utiliza un ácido debil, tal como, por ejemplo algunos de los ácidos orgánicos, se utiliza también en el sistema de reacción una sal inorgánica, por ejemplo NaCl, LiCl, NaBr, LiBr, MgCl<sub>2</sub>, BeCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>.

10 Al objeto de describir esta invención detalladamente, se hace referencia a los siguientes ejemplos los cuales se describirán en conexión con el dibujo adjunto, que representa un diagrama de flujos simplificado de un proceso de poliamina como el que incorpora la presente invención.

15 En el dibujo adjunto, las líneas 10, 12 y 14 representan la introducción de anilina, formaldehído o donador de formaldehído y catalizador ácido en el sistema de reacción 16, en donde se forma el compuesto polifenil-poli-amino-(poli)metileno (MDA). Naturalmente, debe entenderse que el sistema de reacción real ilustrado por el reactor 16 puede consistir, de hecho, en varios reactores diferentes, mantenidos a distintas temperaturas, en donde se efectua  
20 la precondensación y trasposición. En cualquier caso, el reactor 16 es representativo de un sistema a partir del cual, por vía de la línea 18, se extrae una corriente producto que contiene poliamina. La línea de trazos 20 se muestra en el dibujo para indicar el procedimiento opcional de añadir  
25 un material básico, tal como hidróxido sódico, para neutrali-

zar el restante ácido clorhídrico de la línea 18. En el caso de que el catalizador empleado sea un catalizador ácido débil con cloruro sódico, entonces no es necesario efectuar la neutralización. En cualquier caso, la corriente producto que entra en el separador 22 es una mezcla de reacción que contiene poliamina que está compuesta también de agua y solución de sal.

En los siguientes ejemplos, la anilina se introduce por la línea 10 y el formaldehído por la línea 12. El catalizador empleado en los siguientes ejemplos es ácido clorhídrico, ácido bromídrico o ácido fórmico junto con cloruro sódico, tal y como se indica en los ejemplos individuales. En aquellos ejemplos en donde se utiliza ácido clorhídrico como catalizador, este se neutraliza con hidróxido sódico después de terminarse la reacción de condensación. De este modo, en todos los ejemplos, la mezcla producto introducida en el separador 22 es una mezcla producto que contiene MDA, agua y una solución en agua de una sal sódica. En general, esta mezcla producto es la que se trata en los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1

En este ejemplo, los reactantes, en forma de corrientes continuas, que fluyen a velocidades de 62,5 kg/min. de anilina, 27,2 kg/min de una solución acuosa al 37% de formaldehído y 36,9 kg/min de un ácido clorhídrico acuoso al 32%, se introducen, por ejemplo, por las líneas 10, 12 y 14 respectivamente. El calor generado por la reacción exotérmica se elimina por medio de un intercambiador de calor, no mostrado en el dibujo. La mezcla de reactantes y precondensados que sale del inter-

cambiador de calor a unos 50°C, se introduce entonces en un reactor, tal como el reactor 16, en donde se mantiene a una temperatura de 100°C hasta el término de la reacción. La mezcla producto acidica, que contiene MDA, se extrae del reactor 20 por medio de la línea 18 y se neutraliza por mezcla con una corriente de hidroxido sódico acuoso al 50% que fluye a una velocidad de 31 kg/min e introducida por la línea 20, proporcionandó con ello una corriente de producto MDA neutralizado. La corriente continua de mezcla producto, que contiene MDA y una solución alcalina de cloruro sódico en agua, a una temperatura de 100°C aproximadamente, se alimenta al separador 22, en donde se separa en una primera fase orgánica superior que contiene producto MDA y en una primera fase de salmuera, acuosa, inferior, que contiene el cloruro sódico generado. La fase inferior de salmuera, acuosa, se extrae del separador 22 por la línea 24, mientras que la primera fase orgánica superior, que contiene producto MDA, se retira por la línea 26. (El analisis separado de la muestra de la línea 26 indica que esta primera fase orgánica contiene 1100 partes por millón de cloruro sódico. Después de la separación de agua y anilina sin reaccionar mediante destilación en vacío, la fase producto que contiene MDA se caracteriza por tener una viscosidad de 170 cps (80°C.) y un contenido en diamina del 51%).

Se introduce agua, a una temperatura de 100°C, en la corriente de la línea 26 por medio de la línea 28, en una relación volumétrica de agua a MDA de 1:3. Esta mezcla de la primera fase orgánica y agua se pasa al mezclador 30, en donde se agita homogéneamente, tras lo cual

se pasa por medio de la línea 32 al interior de un segundo  
separador 34. Nuevamente, se produce aquí una separación  
en una segunda fase acuosa superior y una segunda fase  
orgánica inferior que contiene MDA en bruto lavado. El agua  
5 de lavado de la fase acuosa se extrae del separador 34 por  
la línea 36, mientras que el MDA lavado se pasa, por medio  
de la línea 38, al fraccionador 40. (El análisis separado  
de una muestra de la línea 38 indica que tiene un contenido  
en cloruro sódico de sólo 20 ppm). El producto MDA lavado  
10 de la línea 38 se somete a distalación en el fraccionador  
40 y la anilina sin reaccionar y el agua disuelta se separan  
por cabeza por la línea 42, mientras que el producto MDA  
se retira como corriente de cola del fraccionador 40 por  
medio de la línea 44. La viscosidad y contenido en diamina  
15 no se alteran in versus el producto separado sin lavar de  
la línea 26.

Fue posible una operación prolongada  
del fraccionador 40 sin necesidad de limpieza debido a  
taponamientos por depósitos de sal.

20 EJEMPLO 2

En este ejemplo, la misma corriente  
que la descrita en el ejemplo 1 se pasa por medio de la  
línea 18 al separador 22, en donde se separa en una fase  
inferior de salmuera acuosa que se retira por la línea 24  
25 y una fase orgánica superior que contiene producto MDA.  
Esta fase, que tiene la misma composición de la corriente  
separada del separador 22 por medio de la línea 26 en el  
ejemplo 1, se pasa ahora, por medio del conducto 46, mos-  
trado en el dibujo como una línea de trazos, y se introduce  
30 directamente al fraccionador 40. Esta material se fracciona

entonces y se retira una corriente de agua y anilina por cabeza por la línea 42, mientras que el producto MDA final se retira por la línea 44. En este ejemplo, el producto MDA final es turbio y la columna de fraccionamiento 40 puede ser interrumpida para llevar a cabo la limpieza, cada 5-7 días de operación, en promedio.

EJEMPLO 3

En este ejemplo, se sigue el mismo procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que el catalizador introducido por la línea 14 es ácido bromhídrico. en lugar de ácido clorhídrico. Como en el ejemplo 1, la mezcla producto que contiene MDA de la línea 18 se neutraliza por mezcla con una corriente de hidróxido sódico introducida por la línea 20, para proporcionar una corriente de producto MDA neutralizado que contiene tanto MDA como una solución alcalina de bromuro sódico en agua. Esta corriente, a una temperatura de unos 100°C, se alimenta al separador 22 en donde se separa en una primera fase orgánica superior y una primera fase de salmuera, acuosa, inferior. La fase de salmuera, acuosa, inferior se retira del separador 22 y del sistema por vía de la línea 24, mientras que la primera fase orgánica superior, que contiene producto MDA, se retira por la línea 26.

Se introduce agua, a una temperatura de unos 100°C, en la corriente de la línea 26, por medio de la línea 28, en una relación volumétrica de agua a MDA de 1:3 aproximadamente. Esta mezcla de primera fase orgánica y agua se pasa al mezclador 30 en donde se agita completamente, para pasar entonces, por medio de la línea 32, al segundo separador 34. De nuevo, existe aquí una separación

en una segunda fase acuosa superior y en una segunda fase orgánica inferior que contiene MDA en bruto lavado. El agua de lavado y la fase acuosa se retiran del separador 34 y del sistema por vía de la línea 36, mientras que el MDA lavado se pasa, por medio de la línea 38, al fraccionador 40. La destilación se efectúa en el fraccionador 40 para separar la anilina sin reaccionar y el agua disuelta como una fracción de cabeza, la cual se extrae por la línea 42, mientras que el producto MDA se recupera como corriente de cola del fraccionador 40 por medio de la línea 44.

Al operar de este modo es factible la utilización continua del fraccionador 40 sin la necesidad de interrumpir la columna para proceder a la limpieza de la misma debido al taponamiento producido por depósitos de sal. La introducción directa de la primera fase orgánica superior, es decir, la corriente de la línea 26, en el fraccionador 40, por medio de la línea 46, se traduce en la producción de producto MDA que es turbio, debiéndose interrumpir la columna de fraccionamiento 40, una vez a la semana, para proceder a la limpieza debido al taponamiento por depósitos de sal.

#### EJEMPLO 4

En este ejemplo, los reactantes iniciales, introducidos por las líneas 10, 12 y 14, son anilina, formaldehído y una mezcla de ácido fórmico y cloruro de sódico, respectivamente. En esta operación, no es necesario llevar a cabo la neutralización cáustica, tal y como se representa por la introducción de hidróxido sódico en la línea 20, y la mezcla producto que contiene MDA, cloruro sódico y agua se pasa directamente al separador 22. De nuevo,

se utiliza el procedimiento de esta invención en donde se introduce agua, a una temperatura de 100°C, por vía de la línea 28, en la primera corriente orgánica que tiene MDA de la línea 26, en una relación volumétrica de 1:3 de agua a MDA. Esta mezcla se agita entonces en el mezclador 30, se pasa por medio de la línea 32 al separador 34, en donde la fase de agua de lavado se separa y se retira por la línea 36, pasándose la fase orgánica que contiene MDA, por la línea 38, al fraccionador 40. La destilación de esta mezcla proporciona una fracción de cabeza de agua y anilina que se separa por la línea 42 y una fracción de cola de MDA que se separa por la línea 44. Se puede llevar a cabo una utilización extensiva de la columna de destilación sin necesidad de interrumpir su funcionamiento para proceder a la limpieza de los depósitos de sal.

#### EJEMPLO 5

En este ejemplo, los reactantes iniciales introducidos en el reactor 16, por las líneas 10, 12 y 14 son 1) una mezcla de anilina y MDA 2) formaldehído y 3) ácido clorhídrico, respectivamente. Después de llevar a cabo la reacción de condensación, la mezcla producto que contiene MDA se retira del reactor 16 por la línea 18 y se neutraliza por mezcla con una corriente de hidróxido sódico introducida por la línea 20, para proporcionar una corriente de producto de MDA neutralizado.

La corriente continua de mezcla producto, que contiene MDA y una solución alcalina de cloruro sódico en agua, a una temperatura de 100°C, se alimenta al separador 22, en donde se separa en una primera fase orgánica superior y en una primera fase de salmuera, acuosa,



Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO MEJORA  
DO PARA LA PRODUCCION DE POLIAMINAS; caracterizándose por  
lo siguiente:

5 1<sup>o</sup>.- Procedimiento mejorado para la  
producción de poliaminas, particularmente del tipo poliamino-  
polifenil-(poli)metileno (MDA), caracterizado porque com-  
prende condensar anilina y formaldehído utilizando un ca-  
talizador ácido y neutralizar opcionalmente al catalizador,  
para proporcionar una mezcla producto que contiene la polia-  
10 mina, una sal y agua; someter la mezcla producto a una pri-  
mera separación para proporcionar una primera fase predo-  
minante orgánica que contiene la poliamina y una primera  
fase acuosa que contiene una solución de la sal en agua;  
poner en contacto la primera fase orgánica con agua, mien-  
15 tras se mantiene una temperatura superior a 70°C aproxima-  
damente, con el fin de formar una mezcla de contacto; someter  
la mezcla de contacto a una segunda separación para propor-  
cionar una segunda fase predominantemente orgánica que  
contiene la poliamina y una segunda fase acuosa; y recuperar  
20 la segunda fase orgánica.

2<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindica-  
ción 1<sup>a</sup>, caracterizado porque adicionalmente la segunda  
fase orgánica se somete a destilación, para separar, de la  
poliamina, la anilina sin reaccionar y el agua.

25 3<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindica-  
ción 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el agua se utiliza en una  
cantidad de como mínimo 2% en volumen, basado en la primera  
fase orgánica.

30 4<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindica-  
ción 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador es ácido

clorhídrico y, después de la condensación, el catalizador se neutraliza en hidróxido sódico.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico débil empleado en combinación con una sal metálica de un halógeno.

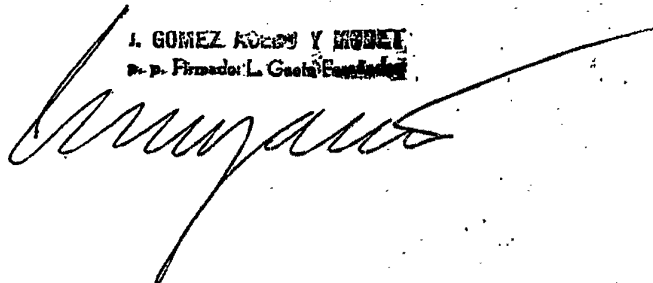
10 6ª.- Procedimiento mejorado para la producción de poliaminas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

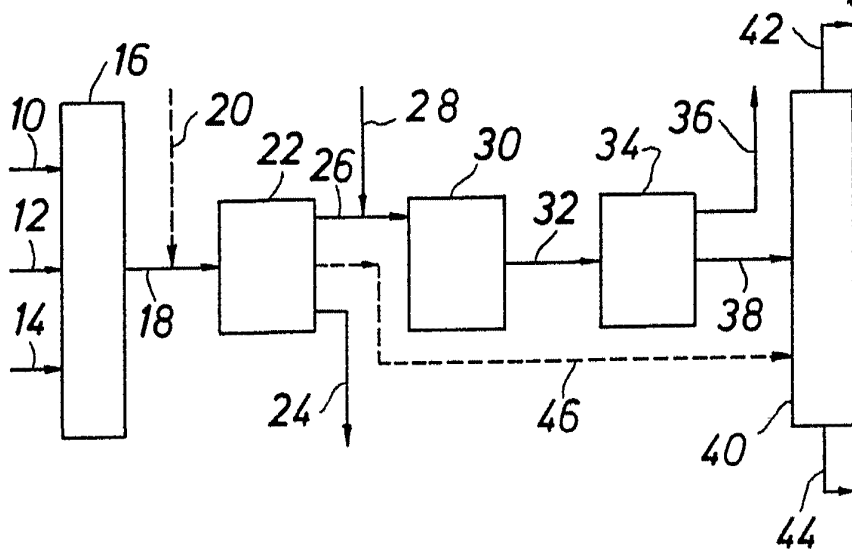
Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 NOV. 1975

MOBAY CHEMICAL CORPORATION.

L. GOMEZ ADONIS Y MOBAY  
p. p. Firmado: L. Gomez Adonis





COALA  
VARIABLE

Madrid, 13 NOV 1976

J. ROYER AGUIRRE Y CA  
S. Elizalde, I. G. M. Fernández