



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1006673-0 B1



(22) Data do Depósito: 25/03/2010

(45) Data de Concessão: 28/01/2020

(54) Título: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA (A) DE SAIS DE DIÁCIDOS E DIAMINA(S)

(51) Int.Cl.: C08G 69/28; C07C 51/41.

(30) Prioridade Unionista: 09/04/2009 FR 09 52333.

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): SÉBASTIEN LOMEL; JEAN-FRANÇOIS THIERRY; VÉRONIQUE BOSSENNEC.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010053946 de 25/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/115727 de 14/10/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/10/2011

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA (A) DE SAIS DE DIÁCIDOS E DIAMINA(S) A presente invenção trata de um processo de fabricação de uma solução de um sal de diácidos e de diamina(s) para a fabricação de poliamida. A presente invenção trata, mais particularmente, de um processo de fabricação de solução aquosa de sais de diácidos e diamina(s) obtidos por mistura de pelo menos dois diácidos e de pelo menos uma diamina, a uma concentração em peso de sal compreendida entre 40 e 70%, que consiste em realizar em uma primeira etapa uma solução aquosa de diácido(s) e diamina(s) que apresenta uma relação molar diácido/diamina inferior a 1 a partir de um diácido e de uma diamina, e em uma segunda etapa em ajustar a relação molar diácidos/diamina(s) a um valor compreendido entre 0,9 e 1,1, e em fixar a concentração em peso de sal, por adição de outro diácido e eventualmente de água e/ou de diamina complementares.

**“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA (A) DE SAIS
DE DIÁCIDOS E DIAMINA(S)”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata de um processo de fabricação de uma solução de um sal de diamina(s) e de diácidos para a fabricação de poliamida.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Para obter poliamidas com monômeros diácidos e diaminas de peso molecular elevado, é geralmente utilizada uma solução aquosa de um sal formado por reação entre uma molécula de diamina e uma molécula de diácido. Essa solução é aquecida para evaporar a água em um primeiro tempo e depois para iniciar a polimerização por policondensação, para obter cadeias macromoleculares que compreendem funções amidas.

[003] A solução de sal contém geralmente quantidades essencialmente estequiométricas de diácido(s) e diamina(s). A concentração em peso de sal Nylon (sal adipato de hexametilenodiamônio), utilizado como matéria prima para a fabricação de poliamida, mais precisamente de PA66, está geralmente compreendida entre 50% e 65%. Essa solução é geralmente armazenada antes de ser transportada, se houver necessidade, e depois alimentada nas instalações de polimerização.

[004] Foram propostos diversos processos de fabricação de solução de sal de diácido(s) e de diamina(s). Para a fabricação de sal Nylon, esses processos consistem geralmente em adicionar o ácido adípico na hexametilenodiamina, ou o contrário, em meio aquoso, evacuando ou não o calor produzido pela reação de neutralização.

[005] Para a fabricação de copoliamidas, em particular de copoliamidas a partir de diácidos aromáticos, de ácido adípico e de hexametilenodiamina, certo número de monômeros de natureza diferente são

utilizados. A montante da reação de polimerização dessas copoliamidas, durante a preparação da solução de sal de diácidos e de diamina(s) a partir desses diferentes monômeros, são encontrados problemas de dissolução desses diferentes monômeros. Por exemplo, a dissolução é às vezes impossível, ou o tempo de dissolução é muito longo, ou devem ser utilizadas soluções muito diluídas. Isso pode ocasionar problemas de produtividade, de qualidade do produto, de armazenamento e transporte da solução para a instalação de polimerização.

[006] Procuram-se, portanto, processos de preparação de solução de ácidos e de diamina(s) que não apresentem esses problemas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[007] Para esse fim, a presente invenção propõe um processo de fabricação de uma solução aquosa (A) de sais de diácidos e diamina(s) obtidos por mistura de pelo menos dois diácidos e de pelo menos uma diamina a uma concentração em peso de sal compreendida entre 40 e 70% caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

[008] - produzir em um reator uma solução aquosa (A') de diamina(s) e diácido(s), que possui uma relação molar diácido/diamina inferior a 1, de preferência inferior ou igual a 0,9, por alimentação no referido reator que contém um líquido a uma temperatura compreendida entre 55 e 95°C (limites incluídos), de preferência entre 60 e 90°C (limites incluídos) que compreende água e diamina, de um fluxo (B') que compreende um diácido, eventualmente de um fluxo que compreende diamina, eventualmente de um fluxo que compreende água; as vazões do ou dos fluxos de alimentação sendo controlada(s) para ter constantemente uma temperatura da solução no reator inferior à temperatura de ebulição sob a pressão de operação desse reator; as quantidades de água e de diamina do líquido bem como as vazões dos fluxos de alimentação sendo controladas para ter constantemente uma relação molar

diácido(s)/diamina(s) inferior a 1; o diácido do fluxo (B') sendo um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono superior a 10 ou um diácido aromático;

[009] - misturar a solução aquosa (A') proveniente da primeira etapa com um fluxo (B'') que compreende pelo menos um diácido, o diácido sendo um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono inferior ou igual a 10, e eventualmente água e/ou diamina complementares; a fim de obter uma solução aquosa (proveniente da mistura de (A') e (B'')) que possui uma relação molar diácidos/diamina(s) compreendida entre 0,9 e 1,1, de preferência compreendida entre 0,98 e 1,02 (limites compreendidos); essa solução sendo levada a uma temperatura no máximo igual à temperatura de ebulição da solução à pressão de operação por pelo menos a liberação de calor da reação entre a(s) diamina(s) e os diácidos; isso é feito a fim de obter a solução (A) de diácidos e diamina(s) na concentração e na composição desejadas.

[010] Por temperatura de ebulição, deve-se entender a temperatura de ebulição da solução contida em um reator à pressão de trabalho ou de operação do processo.

[011] Como diaminas apropriadas para a presente invenção pode ser citada a hexametilenodiamina (HMD) como monômero preferido e mais particularmente utilizado, e também a heptametileno diamina, a tetrametileno diamina, a octametileno diamina, a nonametileno diamina, a decametileno diamina, a metil-2 pentametileno diamina, a undecametileno diamina, a dodecametileno diamina, a xilileno diamina, a isoforona diamina. É possível utilizar uma mistura de vários monômeros diaminas.

[012] No processo da presente invenção, a diamina pode ser utilizada em forma pura ou em forma de solução aquosa concentrada. Para a HMD, uma solução que compreende pelo menos 50% em peso de diamina, de

preferência pelo menos 85% e mais vantajosamente ainda 90% em peso aproximadamente pode ser utilizada. Todavia, os fluxos que compreendem a diamina podem conter outros compostos sem sair do âmbito da presente invenção.

[013] Como diácido aromático, ou diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono superior a 10, apropriado para a presente invenção, podem ser citados o ácido dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, naftaleno dicarboxílico, por exemplo. O diácido preferido é o ácido tereftálico.

[014] Como diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono inferior ou igual a 10, apropriado para a presente invenção, podem ser citados o ácido adípico, subérico, sebácico, azelaico, pimélico, o ácido ciclohexano dicarboxílico. O diácido preferido é o ácido adípico.

[015] Os diácidos são geralmente utilizados em forma de pó. Todavia, eles podem também estar em forma de solução aquosa ou de suspensão.

[016] Vantajosamente é utilizada uma mistura de diácido aromático e de diácido alifático. A proporção molar de diácido aromático em relação ao diácido alifático está compreendida entre 5 e 80%, de preferência entre 20 e 50%. De preferência o diácido aromático é o ácido tereftálico, e o diácido alifático é o ácido adípico. Vantajosamente a proporção molar de ácido tereftálico em relação aos diácidos está compreendida entre 5 e 80%, de preferência entre 20 e 50%.

[017] Como para os fluxos que compreendem a diamina, os fluxos que compreendem o diácido podem conter outros compostos, tais como solventes, sem sair com isso do âmbito da presente invenção.

[018] Limitadores de cadeia podem ser introduzidos durante a

realização do processo da presente invenção, por exemplo, na primeira etapa do processo de preparação da solução aquosa (A') ou no fluxo (B''). A título de exemplo de limitadores de cadeias podem ser citados, por exemplo, o ácido benzoico, o ácido acético etc.

[019] A primeira etapa do processo da presente invenção consiste em preparar uma solução aquosa (A') de diamina(s) e diácido(s), que possui uma relação molar diácido/diamina inferior a 1, de preferência inferior ou igual a 0,9.

[020] A preparação dessa solução aquosa (A') consiste em alimentar em um líquido que compreende água e diamina, um fluxo (B') que compreende o diácido. Vantajosamente a água e a diamina do líquido representam a totalidade da água e da diamina da solução (A'). Quando a água e a diamina do líquido não representarem a totalidade da diamina e da água do líquido, um fluxo de diamina e/ou um fluxo de água podem igualmente ser alimentados no reator, além do fluxo (B') que compreende o diácido. A diamina do líquido (A') é vantajosamente a hexametilenodiamina.

[021] A concentração de água no líquido pode variar dentro de uma ampla faixa. Todavia, ela é suficientemente elevada para permitir a dissolução do diácido do fluxo (B') e, portanto, a obtenção da solução (A') dentro de um prazo razoável. Vantajosamente a concentração de água do líquido é superior ou igual a 30% em peso.

[022] O líquido está a uma temperatura compreendida entre 55 e 95°C (limites compreendidos), de preferência entre 60 e 90°C (limites compreendidos). Isso permite colocar-se nas melhores condições para proceder à dissolução do diácido do fluxo (B'). O líquido pode ser aquecido ou não.

[023] O líquido pode também compreender uma parte do diácido alifático ou cicloalifático que possui um número de átomos de carbono inferior

ou igual a 10, correspondente ou não ao diácido introduzido no fluxo (B'').

[024] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção e quando o processo for descontínuo, o reator, no início da primeira etapa do processo, pode conter uma pequena quantidade de solução aquosa (A) ou de solução aquosa (A'), denominada carga inicial. Essa solução aquosa é uma pequena parte da solução (A) ou da solução (A') preparada em uma operação anterior.

[025] A quantidade dessa solução (A) ou solução (A') presente no reator no início da primeira etapa é igual à pelo menos aproximadamente 5%, vantajosamente entre 5 e 40%, de preferência entre 10% e 35% em peso da quantidade total de solução (A) ou da solução (A') a ser produzida no reator.

[026] Vantajosamente, de acordo com uma característica da presente invenção são minimizadas as trocas de calor entre o reator e o ambiente, ou o meio externo, ou seja, que o reator funciona em modo quase adiabático.

[027] A temperatura no reator durante a alimentação do fluxo (B') pode elevar-se por causa da reação de neutralização entre a diamina e o diácido. Todavia, a temperatura da solução no reator, durante toda a operação e em fim de etapa, será sempre inferior à temperatura de ebulição da solução sob a pressão de operação.

[028] O diácido do fluxo (B') é um diácido aromático, ou um diácido alifático ou cicloalifático que compreende mais de 10 átomos de carbono. Trata-se vantajosamente do ácido tereftálico.

[029] A concentração em água da solução (A') pode variar dentro de uma ampla faixa, em função da concentração do sal final desejada e, portanto, da quantidade de água eventualmente aportada pelo fluxo (B'').

[030] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, a temperatura da solução (A') é superior ou

igual a 75°C, a fim de evitar qualquer aparecimento de fase sólida na solução (A').

[031] A realização da primeira etapa do processo da presente invenção permite realizar uma dissolução muito boa do diácido do fluxo (B').

[032] Em uma segunda etapa do processo da presente invenção, são misturadas a solução (A') proveniente da primeira etapa com um fluxo (B'') que compreende pelo menos do diácido, e eventualmente água e/ou diamina complementares. Isso permite obter uma solução aquosa (proveniente da mistura de (A') e (B'')) que possui uma relação molar diácidos/diamina(s) compreendida entre 0,9 e 1,1, de preferência compreendida entre 0,98 e 1,02 (limites compreendidos). Essa etapa permite a obtenção de uma solução de diácidos e diaminas na concentração e na composição desejadas.

[033] Água pode ser igualmente adicionada para ajustar a concentração em sal de diácido(s)/diamina(s) a uma concentração em peso superior a 40%, de preferência compreendida entre 50 e 65% em peso. A água pode ser vantajosamente misturada ao fluxo de ácido.

[034] O diácido do fluxo (B'') é um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono inferior ou igual a 10. Trata-se vantajosamente do ácido adípico.

[035] Vantajosamente o fluxo (B'') é uma solução aquosa de diácido e de diamina com uma relação molar diácido/diamina compreendida entre 1,5 e 5 e uma concentração na água das espécies dissolvidas compreendida entre 40 e 75%, de preferência entre 45 e 65%. A diamina do fluxo (B'') é vantajosamente a hexametilenodiamina. A temperatura do fluxo (B'') é suficientemente elevada para evitar qualquer aparecimento de fase sólida no fluxo (B''). O calor da reação de neutralização da amina pelo ácido provoca um aumento da temperatura no reator de preparação do fluxo (B''), para atingir no máximo a temperatura de ebulição da mistura à pressão de

operação.

[036] Por espécies dissolvidas, entende-se o conjunto das espécies diácidos e diaminas presentes no meio em forma livre ou iônica (sal) ou outra.

[037] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, e quando o processo for descontínuo, o reator de preparação do fluxo (B''), em início de preparação do fluxo (B''), pode conter uma pequena quantidade de fluxo (B''), denominada carga inicial. Essa carga inicial é uma pequena parte do fluxo (B'') preparado na operação anterior.

[038] A quantidade dessa carga inicial presente no reator em início de preparação do fluxo (B'') é igual à pelo menos aproximadamente 5%, vantajosamente entre 5 e 40%, de preferência entre 10% e 35% em peso da quantidade total de fluxo (B'') a ser produzido no reator.

[039] Vantajosamente, de acordo com uma característica da presente invenção, são minimizadas trocas de calor entre o reator e o ambiente, ou o meio externo, ou seja, o reator funciona em modo quase adiabático.

[040] De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, o processo da presente invenção compreende uma etapa adicional de ajuste da relação molar diácidos/diamina, por exemplo, a um valor compreendido entre 0,995 e 1,005. Essa etapa é de preferência realizada por adição de diamina e de água.

[041] O processo da presente invenção é realizado vantajosamente mantendo o(s) reator(es) sob atmosfera isenta de oxigênio, como por exemplo, sob uma atmosfera constituída por nitrogênio, gases nobres, vapor de água ou suas mistura.

[042] Em um modo de realização preferido, a atmosfera isenta de oxigênio é obtida por alimentação contínua de um fluxo de nitrogênio, ou por

manutenção de uma pressão de nitrogênio no(s) reator(es) e por geração de vapor de água pela ebulição da solução.

[043] Nesse último caso, é vantajoso que o escapamento ou evacuação do nitrogênio seja realizada através de um condensador montado no(s) reator(es). Assim, a água levada com o nitrogênio é condensada e reciclada no(s) reator(es).

[044] Esse modo de realização permite igualmente a evacuação do oxigênio presente, por exemplo, em forma dissolvida, na solução e, portanto evita uma oxidação dos monômeros, em particular da diamina. O oxigênio pode ser aportado em particular pelos monômeros diácidos.

[045] De acordo com outro modo de realização, o reator é mantido sob atmosfera isenta de oxigênio por alimentação, por exemplo, de nitrogênio no reator vazio, e manutenção dessa atmosfera de nitrogênio nos enchimentos e drenagens do reator.

[046] Nesse modo de realização, o oxigênio dissolvido será evacuado por arraste pelo nitrogênio que escapa do reator durante seu enchimento. Essa evacuação é efetuada, de preferência, através de um condensador para assim condensar o vapor de água arrastado pelo nitrogênio.

[047] De preferência o(s) reator(es) é(são) dotado(s) de uma isolamento térmica para limitar as trocas de calor com o meio externo e limitar assim as perdas de calor.

[048] O processo da presente invenção pode ser realizado com um modo descontínuo ou um modo contínuo. Esses dois modos de realização são descritos detalhadamente a seguir.

[049] O processo da presente invenção pode ser realizado em qualquer tipo de reator. Mas particularmente, os reatores nos quais são introduzidos materiais sólidos compreendem uma agitação mecânica e podem ser equipados com meios que permitem mantê-los em temperatura, em

particular durante os períodos de parada ou de mudança de campanha de fabricação. Para obter uma homogeneização da solução no reator, um anel de circulação externo que compreende uma bomba pode ser utilizado.

[050] O processo da presente invenção pode ser realizado em um reator único, ou em vários reatores. Esses reatores podem, por exemplo, ser montados em paralelo ou em série.

[051] De acordo com o processo da presente invenção, a relação molar diácidos/diamina pode ser vantajosamente controlada e ajustada pela medida do pH da solução e a adição de diácido e/ou diamina complementar em função do resultado dessa medida de pH.

[052] A solução de sal obtida de acordo com o processo da presente invenção pode ser alimentada diretamente em uma instalação de polimerização, ou pode ser armazenada em um reservatório de armazenamento ou em contêineres apropriados para o transporte, antes eventualmente transferência, e utilização.

[053] Uma descrição detalhada de dois modos de realização do processo da presente invenção é realizada a seguir em relação às Figuras 1 e 2 anexas nas quais:

- a Figura 1 representa um esquema sinótico de uma instalação que permite realizar o processo de acordo com um modo de realização descontínuo, e

- a Figura 2 representa um esquema sinótico de uma instalação que permite realizar o processo de acordo com um modo de realização contínuo.

[054] A presente invenção é também ilustrada pelos exemplos de fabricação de soluções de sal obtidas de acordo com o modo de realização descontínuo do processo.

[055] Na descrição a seguir, serão utilizados os termos ácido

adípico (AA), ácido tereftálico (AT) e hexametenodiamina (HMD) para designar os diácidos e a diamina. Todavia, esse processo aplica-se igualmente a outros diácidos e a outras diaminas indicados acima.

[056] Na Figura 1, está descrito um primeiro modo de realização do processo da presente invenção que funciona de acordo com o modo descontínuo. A instalação compreende um primeiro reator (1) agitado, no qual são adicionados ácido adípico (2), geralmente em forma de um pó, e um fluxo (3) líquido de hexametenodiamina. Água (4) é também introduzida nesse reator.

[057] Os diferentes produtos são adicionados no reator (1) que contém uma pequena quantidade de solução de ácido adípico e de hexametenodiamina na água, rica em ácido adípico, e chamada carga inicial. Essa solução aquosa é vantajosamente uma pequena parte da solução preparada em uma operação anterior e possui, vantajosamente, como composição, sensivelmente a composição final da solução que será preparada nesse reator (1), ou seja, uma relação molar diácido/diamina igual a aproximadamente 2,4 e uma concentração em peso de espécies dissolvidas de aproximadamente 57%.

[058] A instalação compreende igualmente um segundo reator agitado (5), no qual são adicionados água (4), um fluxo (9) líquido de hexametenodiamina, e ácido tereftálico (13), geralmente em forma de pó.

[059] A hexametenodiamina e a água são adicionadas no reator (5) que contém uma pequena quantidade de solução de ácido tereftálico, de ácido adípico e de hexametenodiamina em água, denominada carga inicial. Essa solução aquosa é vantajosamente uma pequena parte da solução (A) preparada em uma operação anterior e possui vantajosamente, como composição, sensivelmente a composição final da solução (A) que será preparada nesse reator (5), ou seja, uma relação molar diácido/diamina igual a

aproximadamente 1,017 e uma concentração em peso de espécies dissolvidas de aproximadamente 52%. O ácido tereftálico é em seguida introduzido no reator (5). Obtém-se a dissolução completa do ácido tereftálico.

[060] A solução do reator (1) é em seguida alimentada no reator (5) por uma bomba (7). Esse reator (5) é dotado de um condensador (8) e vantajosamente de um anel externo de circulação da solução e/ou de um agitador (não representados).

[061] Nesse segundo reator (5), a solução do reator (1) é alimentada para obter uma relação molar diácidos/HMD próxima de 1,017. Da mesma forma que para o primeiro reator (1), nenhuma troca de calor significativa é vantajosamente realizada com o meio externo. Assim, o calor da reação de neutralização da amina pelo ácido provoca um aumento da temperatura no reator (5) para atingir no máximo a temperatura de ebulição da mistura à pressão de operação. A água que evapora é condensada no condensador (8) para obter um refluxo total da água.

[062] No modo ilustrado que é o modo preferido da presente invenção, a solução obtida no segundo reator (5) é alimentada em um terceiro reator (10) dotado de um meio de homogeneização (não representado) e eventualmente de um condensador (11).

[063] Esse terceiro reator (10), também chamado de reator de ajuste, compreende uma adição 6 de HMD e de água para ajustar a relação diácidos/HMD a um valor, por exemplo, compreendido entre 0,995 e 1,005, e ajustar se necessário, a concentração de sal ao valor desejado.

[064] A solução assim obtida pode ser utilizada diretamente em uma instalação de polimerização ou ser armazenada em um reservatório de armazenamento (12) ou em contêineres apropriados para o transporte.

[065] Na Figura 2, está descrito um segundo modo de realização do processo da presente invenção. Esse segundo modo de realização trata de

um processo que funciona de acordo com um modo contínuo. Da mesma forma que no primeiro modo de realização, o processo compreende uma primeira etapa de dissolução do ácido adípico realizada no reator (14). O ácido adípico é alimentado por um sistema de parafuso sem fim (15), simultaneamente à água (16) e à diamina (30) em forma pura ou solução aquosa para obter no reator (14) uma solução que contém uma relação molar diácido/diamina compreendida entre 1,5 e 5, de preferência próxima de 2,4, e uma concentração em peso de espécies dissolvidas compreendida entre 40 e 75%, por exemplo, igual a 57%.

[066] Para obter uma homogeneização da solução no reator (14), um anel de circulação externo (18) que compreende uma bomba (19) é ilustrado. O reator (14) é também dotado de uma agitação mecânica (não representada). Uma parte da solução que circula no anel alimenta um reator (20).

[067] Como no primeiro modo de realização, o processo compreende uma etapa de dissolução do ácido tereftálico realizada no reator (21). O ácido tereftálico é alimentado por um sistema de parafuso sem fim (29), simultaneamente à água (16) e à diamina (26) em forma pura ou solução aquosa para obter no reator (21) uma solução que contém uma relação molar diácido/diamina inferior a 1, por exemplo, próxima de 0,48, e uma concentração em peso de espécies dissolvidas, por exemplo, igual a 49%.

[068] Para obter uma homogeneização da solução no reator (21), um anel de circulação externo (17) que compreende uma bomba (27) é ilustrado. O reator (21) é igualmente dotado de uma agitação mecânica (não representada). Uma parte (22) da solução que circula no anel alimenta um reator (20).

[069] O reator (20) é equipado com um anel externo (28) de neutralização que compreende uma bomba (25).

[070] Como no primeiro modo de realização, o calor liberado pela neutralização permite um aumento da temperatura da solução até atingir, no máximo, a temperatura de ebulição da solução à pressão de operação.

[071] Para condensar a água assim evaporada, um condensador (23) está previsto no reator 20.

[072] A solução produzida no reator (20) é dirigida (fluxo (24)) para reservatórios não representados.

[073] Os exemplos a seguir ilustram mais claramente o processo da presente invenção e suas vantagens e características.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SAL 66/6T 66/34 (PROPORÇÃO MOLAR) A

52% EM PESO DE ACORDO COM O PROCESSO DESCONTÍNUO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A')

[074] Uma solução aquosa de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando ácido tereftálico (11,2 kg), a um líquido cuja temperatura é igual a 80°C, e este último é obtido por adição de hexametilenodiamina (18,2 kg de uma solução aquosa a 90% em peso) e de água desmineralizada (27,4 kg) no reator (5); esse reator contém uma carga inicial de 22 kg de uma solução aquosa de ácido tereftálico, de ácido adípico (na proporção molar 34/66) e de hexametilenodiamina que apresenta uma relação molar diácidos/diamina = 1,017 a uma temperatura de 103°C e uma concentração em peso de espécies dissolvidas próxima de 52%.

[075] Vantajosamente essa carga inicial é uma pequena parte da solução (A) obtida no reator (5) em uma operação de fabricação anterior.

[076] O tempo de adição do ácido tereftálico é da ordem de 4 minutos e sua salificação com a hexametilenodiamina conduz a uma elevação de temperatura do meio. O reator é dotado de uma agitação mecânica. A

dissolução do ácido tereftálico é obtida ao cabo de um minuto após o fim de introdução do ácido tereftálico. A solução aquosa obtida apresenta uma concentração em espécies dissolvidas de 49,5% em peso e a temperatura final da solução é de 95°C.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (B'')

[077] Uma solução aquosa de ácido adípico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando simultaneamente ácido adípico em pó (18,8 kg) e a hexametilenodiamina (6,7 kg de uma solução aquosa a 90% em peso a uma temperatura de 45°C) no reator (1), isolado termicamente, que contém uma solução aquosa obtida por adição de água (18 kg) em uma carga inicial de 14 kg de solução aquosa de ácido adípico e de hexametilenodiamina que apresenta uma relação molar AA/HMD = 2,5 a uma temperatura de 63°C e uma concentração em peso de espécies dissolvidas de 57%.

[078] Vantajosamente essa carga inicial é uma pequena parte da solução (B'') obtida no reator (1) em uma operação de fabricação anterior. O reator é dotado de uma agitação mecânica. Em fim de preparação, as espécies dissolvidas (57% em peso) consistem em 75,6% em peso de ácido adípico e 24,4% em peso de hexametilenodiamina. A temperatura final da solução é de 63°C.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A)

[079] 43,6 kg (ou seja, aproximadamente 75,7%) da solução (B'') preparada anteriormente são então transferidos para o reator (5) da Figura 1, isolado termicamente e equipado com um condensador (8). A relação diácidos/diamina da solução obtida é próxima da estequiometria (relação molar diácidos/HMD = 1,017).

[080] A energia ou calor liberada pela reação de neutralização provoca a elevação da temperatura do meio até a temperatura de ebulição, ou

seja, 103°C aproximadamente no exemplo descrito. Os vapores produzidos são condensados no condensador (8) e formam um refluxo total no reator (5). A energia evacuada pela condensação dos vapores corresponde à energia de neutralização em excesso.

[081] A concentração e o pH da solução são ajustados em seguida por adição de 0,34 kg de uma solução aquosa de HMD a 90% em peso e a uma temperatura de 45°C, após transferência de uma parte da solução (100 kg) em um terceiro reator (10). No fim dessa etapa, a solução é uma solução aquosa que contém 52% em peso de sal 66/6T com uma relação molar diácidos/HMD igual a 1,003 e um pH igual a 7,20. O pH é medido a 40°C em uma amostra da solução diluída com água para obter uma concentração em espécies dissolvidas igual a 100 g/L.

[082] A solução obtida é armazenada em seguida em um reservatório (12) ilustrada na Figura 1.

EXEMPLO 2

PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SAL 66/6T 66/34 (PROPORÇÃO MOLAR) A 52% EM PESO DE ACORDO COM O PROCESSO DESCONTÍNUO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A')

[083] Uma solução aquosa de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando ácido tereftálico (11,2 kg), a um líquido cuja temperatura é igual a 80°C, e este último é obtido por adição de hexametilenodiamina (24,9 kg de uma solução aquosa a 90% em peso) e de água desmineralizada (27,4 kg) no reator (5), e este último contém uma carga inicial de 22 kg de uma solução aquosa de ácido tereftálico, de ácido adípico (na proporção molar 34/66) e de hexametilenodiamina que apresenta uma relação molar diácidos/diamina = 1,017 a uma temperatura de 103°C e uma concentração em peso de espécies dissolvidas próxima de 52%.

[084] Vantajosamente essa carga inicial é uma pequena parte da

solução (A) obtida no reator (5) em uma operação de fabricação anterior.

[085] O tempo de adição do ácido tereftálico é da ordem de 4 minutos e sua salificação com a hexametilenodiamina conduz a uma elevação de temperatura do meio. O reator é dotado de uma agitação mecânica. A dissolução do ácido tereftálico é obtida ao cabo de dois minutos após o fim de introdução do ácido tereftálico. A solução aquosa obtida apresenta uma concentração em espécies dissolvidas de 52,7% em peso e a temperatura final da solução é de 96°C.

PREPARAÇÃO DA CALDA (B'')

[086] Uma calda aquosa de ácido adípico é preparada adicionando ácido adípico em pó (18,8 kg) no reator (1), isolado termicamente e mantido a 70°C por aquecimento, o reator que contém uma calda aquosa obtida por adição de água (18 kg) em uma carga inicial de 14 kg de calda aquosa de ácido adípico a uma temperatura de 70°C e uma concentração em peso de ácido adípico (sólido+dissolvido) de 51 %.

[087] Vantajosamente essa carga inicial é uma pequena parte da calda (B'') obtida no reator (1) em uma operação de fabricação anterior. O reator é dotado de uma agitação mecânica. Em fim de preparação, a calda aquosa apresenta uma concentração em ácido adípico (sólido+dissolvido) de 51 % em peso. A temperatura final da calda é de 70°C.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A)

[088] 36,8 kg (ou seja, aproximadamente 72,4%) da calda (B'') preparada anteriormente são então transferidos para o reator (5) da Figura 1, isolado termicamente e equipado com um condensador (8). A relação diácidos/diamina da solução obtida é próxima da estequiometria (relação molar diácidos/HMD = 1,017).

[089] A energia ou calor liberada pela reação de neutralização provoca a elevação da temperatura do meio até a temperatura de ebulição, ou

seja, 103°C aproximadamente no exemplo descrito. Os vapores produzidos são condensados no condensador (8) e formam um refluxo total no reator (5). A energia evacuada pela condensação dos vapores corresponde à energia de neutralização em excesso.

[090] A concentração e o pH da solução são ajustados em seguida por adição de 0,34 kg de uma solução aquosa de HMD a 90% em peso e a uma temperatura de 45°C, após transferência de uma parte da solução (100 kg) em um terceiro reator (10). No fim dessa etapa, a solução é uma solução aquosa que contém 52% em peso de sal 66/6T com uma relação molar diácidos/HMD igual a 1,003 e um pH igual a 7,20. O pH é medido a 40°C em uma amostra da solução diluída com de a água para obter uma concentração em espécies dissolvidas igual a 100 g/L.

[091] A solução obtida é armazenada em seguida em um reservatório (12) ilustrada na Figura 1.

EXEMPLO 3

PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SAL 66/6T 56/44 (PROPORÇÃO MOLAR) A 52% EM PESO DE ACORDO COM O PROCESSO DESCONTÍNUO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A')

[092] Uma solução aquosa de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando ácido tereftálico (14,3 kg), a um líquido cuja temperatura é igual a 80°C, e este último é obtido por adição de hexametilenodiamina (19,1 kg de uma solução aquosa a 90% em peso) e de água desmineralizada (30,4 kg) no reator (5), e este último contém uma carga inicial de 22 kg de uma solução aquosa de ácido tereftálico, de ácido adípico (na proporção molar 44/56) e de hexametilenodiamina que apresenta uma relação molar diácidos/diamina = 1,017 a uma temperatura de 103°C e uma concentração em peso de espécies dissolvidas próxima de 52%.

[093] Vantajosamente essa carga inicial de solução é uma

pequena parte da solução (A) obtida no reator (5) em uma operação de fabricação anterior.

[094] O tempo de adição do ácido tereftálico é da ordem de 4 minutos e sua salificação com a hexametilenodiamina conduz a uma elevação de temperatura do meio. O reator é dotado de uma agitação mecânica. A dissolução do ácido tereftálico é obtida ao cabo de três minutos após o fim de introdução do ácido tereftálico. A solução aquosa obtida apresenta uma concentração em espécies dissolvidas de 50% em peso e a temperatura final da solução é de 95°C.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (B'')

[095] Uma solução aquosa de ácido adípico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando simultaneamente ácido adípico em pó (15,9 kg) e de a hexametilenodiamina (5,7 kg de uma solução aquosa a 90% em peso a uma temperatura de 45°C) no reator (1), isolado termicamente, que contém uma solução aquosa obtida por adição de água (15,1 kg) em uma carga inicial de 14 kg de solução aquosa de ácido adípico e de hexametilenodiamina que apresenta uma relação molar AA/HMD = 2,5 a uma temperatura de 63°C e uma concentração em peso de espécies dissolvidas de 57%.

[096] Vantajosamente essa carga inicial de solução é uma pequena parte da solução (B'') obtida no reator (1) em uma operação de fabricação anterior. O reator é dotado de uma agitação mecânica. Em fim de preparação, as espécies dissolvidas (57% em peso) consistem em 75,6% em peso de ácido adípico e 24,4% em peso de hexametilenodiamina. A temperatura final da solução é de 63°C.

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A)

[097] 36,7 kg (ou seja, aproximadamente 72,4%) da solução (B'') preparada anteriormente são então transferidos para o reator (5) da Figura 1,

isolado termicamente e equipado com um condensador (8). A relação diácidos/diamina da solução obtida é próxima da estequiometria (relação molar diácidos/HMD = 1,017).

[098] A energia ou calor liberada pela reação de neutralização provoca a elevação da temperatura do meio até a temperatura de ebulição, ou seja, 103°C aproximadamente no exemplo descrito. Os vapores produzidos são condensados no condensador (8) e formam um refluxo total no reator (5). A energia evacuada pela condensação dos vapores corresponde à energia de neutralização em excesso.

[099] A concentração e o pH da solução são ajustados em seguida por adição de 0,34 kg de uma solução aquosa de HMD a 90% em peso e a uma temperatura de 45°C, após transferência de uma parte da solução (100 kg) em um terceiro reator (10). No fim dessa etapa, a solução é uma solução aquosa que contém 52% em peso de sal 66/6T com uma relação molar diácidos/HMD igual a 1,003.

[0100] A solução obtida é armazenada em seguida em um reservatório (12) ilustrada na Figura 1.

EXEMPLO 4

PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SAL 66/6T 66/34 (PROPORÇÃO MOLAR) A

52% EM PESO DE ACORDO COM O PROCESSO DESCONTÍNUO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A')

[0101] Uma solução aquosa de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando ácido tereftálico (11,2 kg), a um líquido cuja temperatura é igual a 80°C, e este último é obtido por adição de hexametilenodiamina (18,2 kg de uma solução aquosa a 90% em peso) e de água desmineralizada (27,4 kg) no reator (5).

[0102] O tempo de adição do ácido tereftálico é da ordem de 4 minutos e sua salificação com a hexametilenodiamina conduz a uma elevação

de temperatura do meio. O reator é dotado de uma agitação mecânica. A dissolução do ácido tereftálico é obtida ao cabo de um minuto após o fim de introdução do ácido tereftálico. A solução aquosa obtida apresenta uma concentração em espécies dissolvidas de 48,5% em peso e a temperatura final da solução é de 95°C.

EXEMPLO 5 (COMPARATIVO)

PRODUÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE SAL 66/6T 66/34 (PROPORÇÃO MOLAR) A

52% EM PESO DE ACORDO COM O PROCESSO DESCONTÍNUO

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO (A')

[0103] Uma solução aquosa de ácido tereftálico e de hexametilenodiamina é preparada adicionando ácido tereftálico (11,2 kg), a um líquido cuja temperatura é igual a 50°C, e este último é obtido por adição de hexametilenodiamina (18,2 kg de uma solução aquosa a 90% em peso) e de água desmineralizada (27,4 kg), no reator (5).

[0104] O tempo de adição do ácido tereftálico é da ordem de 4 minutos e sua salificação com a hexametilenodiamina conduz a uma elevação muito ligeira de temperatura do meio. O reator é dotado de uma agitação mecânica.

[0105] A adição do ácido tereftálico conduz à formação de aglomerados de grande tamanho cuja dissolução não é obtida após várias horas (mantendo a temperatura a 50°C).

[0106] Esse modo de preparação não permite a obtenção de uma solução (A') homogênea, em relação ao modo de preparação de acordo com o exemplo 4 da presente invenção, por exemplo.

[0107] Esse modo de preparação não convém para a preparação de uma solução homogênea.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA (A) DE SAIS DE DIÁCIDOS E DIAMINA(S), obtidos por mistura de pelo menos dois diácidos e de pelo menos uma diamina a uma concentração em peso de sal compreendida entre 40 e 70%, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- produzir, em um reator, uma solução aquosa (A') de diamina(s) e diácido(s), que possui uma relação molar diácido/diamina inferior a 1, por alimentação no referido reator que contém um líquido a uma temperatura compreendida entre 55 e 95°C (limites incluídos), que compreende água e diamina, de um fluxo (B') que compreende um diácido, eventualmente de um fluxo que compreende diamina e eventualmente de um fluxo que compreende água; as vazões do fluxo ou dos fluxos de alimentação sendo controlada(s) para ter constantemente uma temperatura da solução no reator inferior à temperatura de ebulição da solução sob a pressão de operação; as quantidades de água e de diamina no líquido bem como as vazões dos fluxos de alimentação sendo controladas para ter constantemente uma relação molar diácido(s)/diamina(s) inferior a 1; o diácido do fluxo (B') sendo um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono superior a 10 ou um diácido aromático;

- misturar a solução aquosa (A') proveniente da primeira etapa com um fluxo (B'') que compreende pelo menos um diácido, o diácido sendo um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono inferior ou igual a 10, e eventualmente água e/ou diamina complementares; a fim de obter uma solução aquosa proveniente da mistura de (A') e (B'') que possui uma relação molar diácidos/diamina(s) compreendida entre 0,9 e 1,1; essa solução sendo levada a uma temperatura no máximo igual à temperatura de ebulição da solução à pressão de operação por pelo menos a

liberação de calor da reação entre a(s) diamina(s) e os diácidos; a fim de obter a solução (A) de diácidos e diamina(s) à concentração e à composição desejadas.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solução aquosa (A') de diamina(s) e diácido(s) possuir uma relação molar diácido/diamina inferior ou igual a 0,9.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pela etapa que consiste em produzir, em um reator, uma solução aquosa (A') de diamina(s) e diácido(s), que possui uma relação molar diácido/diamina inferior a 1, ser alcançada por alimentação, no referido reator que contém um líquido a uma temperatura compreendida entre 60 e 90°C (limites incluídos) que compreende água e diamina, de um fluxo (B') que compreende um diácido, eventualmente de um fluxo que compreende diamina, eventualmente de um fluxo que compreende água; as vazões do fluxo ou dos fluxos de alimentação sendo controlada(s) para ter constantemente uma temperatura da solução no reator inferior à temperatura de ebulição da solução sob a pressão de operação; as quantidades de água e de diamina do líquido bem como as vazões dos fluxos de alimentação sendo controladas para ter constantemente uma relação molar diácido(s)/diamina(s) inferior a 1; o diácido do fluxo (B') sendo um diácido alifático ou cicloalifático que compreende um número de átomos de carbono superior a 10 ou um diácido aromático.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pela solução aquosa proveniente da mistura de (A') e (B'') possuir uma relação molar diácidos/diamina(s) compreendida entre 0,98 e 1,02.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo reator ser mantido sob atmosfera isenta de oxigênio.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pela diamina da solução (A') e do fluxo (B'') ser hexametilenodiamina.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo diácido do fluxo (B') ser ácido tereftálico.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo diácido do fluxo (B'') ser ácido adípico.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pela solução (A) apresentar uma proporção molar de ácido tereftálico, em relação aos diácidos, compreendida entre 5 e 80%.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pela solução (A) apresentar uma proporção molar de ácido tereftálico, em relação aos diácidos, compreendida entre 20 e 50%.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo líquido compreender a totalidade da água e da diamina da solução (A').

12. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fluxo (B'') ser uma solução aquosa de diácido e de diamina com uma relação molar diácido/diamina compreendida entre 1,5 e 5 e uma concentração na água das espécies dissolvidas compreendida entre 40 e 75%.

13. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fluxo (B'') ser uma solução aquosa de diácido e de diamina com uma relação molar diácido/diamina compreendida entre 1,5 e 5 e uma concentração na água das espécies dissolvidas compreendida entre 45 e 65%.

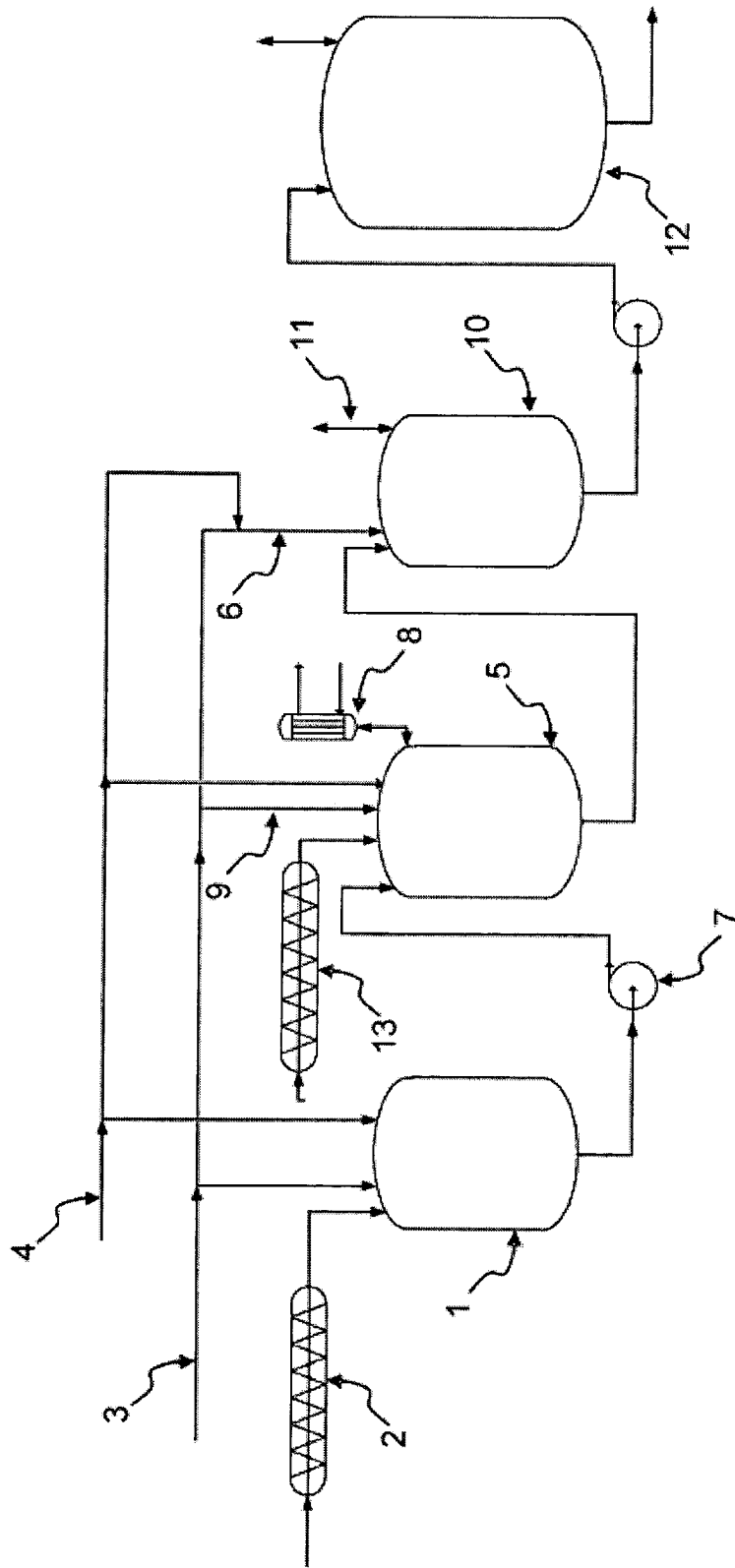


Fig.1

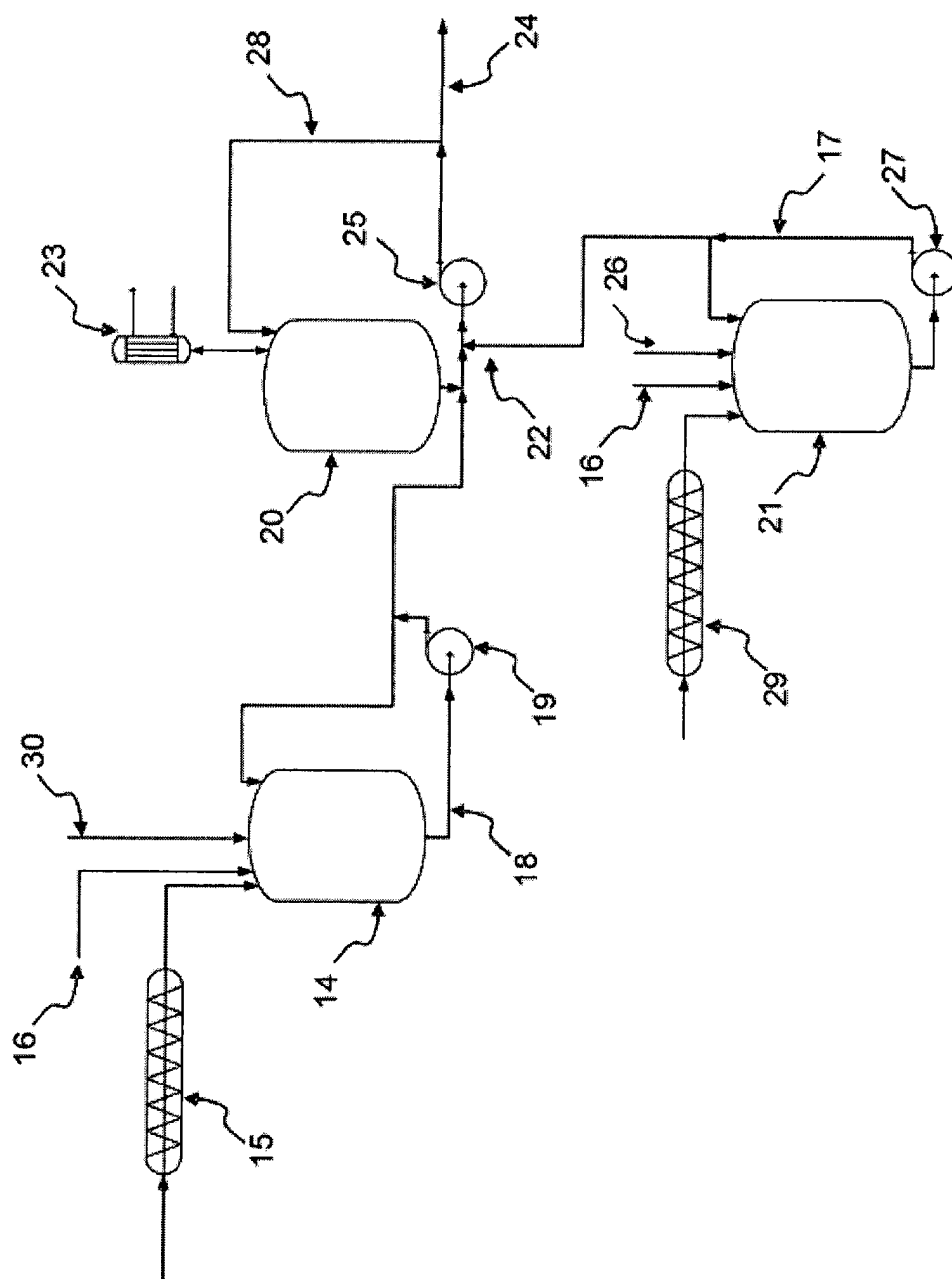


Fig. 2