



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110461908 B

(45) 授权公告日 2022.07.22

(21) 申请号 201880021746.7

(22) 申请日 2018.04.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110461908 A

(43) 申请公布日 2019.11.15

(30) 优先权数据
62/485,058 2017.04.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/027213 2018.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/191445 EN 2018.10.18

(73) 专利权人 英威达纺织(英国)有限公司
地址 英国曼彻斯特

(72) 发明人 布赖恩·迪内希·卡乌席瓦
利恩·芒斯特尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 陈平

(51) Int.Cl.
C08G 69/28 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
G01N 21/65 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103974997 A, 2014.08.06
CN 1708349 A, 2005.12.14
CN 1474843 A, 2004.02.11
审查员 高斌

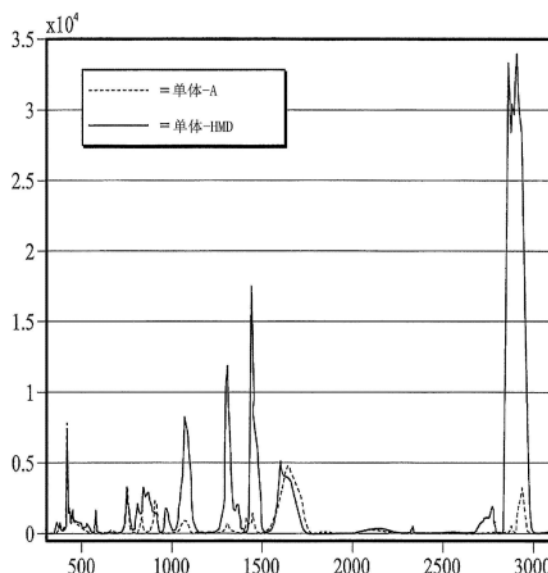
权利要求书1页 说明书13页 附图8页

(54) 发明名称

用于聚酰胺化过程的前体制备中的单体平衡控制

(57) 摘要

本公开题为“用于聚酰胺化过程的前体制备中的单体平衡控制”。公开了一种用于测量和/或控制用于制备尼龙的缩聚反应工艺的进料中的盐平衡的方法。该方法采用拉曼光谱。



1. 一种用于测量和控制聚酰胺前体溶液的二酸-二胺平衡的过程控制方法,包括:
 - a) 通过以下方式,对二酸-二胺平衡创建拉曼光谱的预测模型:
 - i) 获得一系列具有不同的已知二酸:二胺摩尔比的聚酰胺前体溶液的拉曼光谱;
 - ii) 对所述已知摩尔比与所述获得的拉曼光谱之间的关系进行建模;
 - b) 将(a) (ii)的所述模型应用于对其中二酸:二胺平衡未知的聚酰胺前体溶液所观察的拉曼光谱;以及
 - c) 确定所述溶液(b)的二酸:二胺平衡。
2. 根据权利要求1所述的过程控制方法,还包括将步骤(c)中确定的二酸:二胺平衡与设定值进行比较。
3. 根据权利要求2所述的过程控制方法,还包括响应于所确定的二酸:二胺平衡与所述设定值的所述比较,调节至少一个过程变量。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中被调节的所述过程变量选自:二羧酸的流量或富二羧酸进料流的流量、二胺的流量或富二胺进料流的流量、停留时间、以及添加剂的流量。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述建模(ii)包括偏最小二乘法统计分析。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述聚酰胺前体溶液包含二羧酸、二胺和水。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述二羧酸包括己二酸。
8. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述二胺包括六亚甲基二胺。
9. 一种制备聚酰胺的方法,包括根据前述权利要求中任一项所述的过程控制方法。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述聚酰胺为尼龙6,6。

用于聚酰胺化过程的前体制备中的单体平衡控制

技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于制备适于作为用于聚酰胺化的进料的盐水溶液的方法。应用拉曼光谱和化学计量建模来提供摩尔平衡的估计,其可用于表征和控制用于向聚酰胺化过程供应合适前体的连续、间歇或半间歇工艺或进料系统。

背景技术

[0002] 成功的聚酰胺制备需要精确控制盐溶液的起始单体平衡。一般来讲,这通过首先制备原料的近似平衡溶液,继之以一个或多个调节步骤来实现。这些过程可以连续、半间歇或间歇工艺方案进行。

[0003] 含有二胺和二羧酸的水溶液的制备为它们转化成可用聚酰胺的一个重要而常见的中间步骤。制备这些溶液的工业方法需要负担得起并且能够使工艺料流维持于其期望的组成和浓度的控制方案。有效的控制提高了聚合物质量并且避免了不期望的固体沉淀。有几种方法适用于近似控制初始制备步骤。仅基于第一混合步骤的进料速率的控制可用体积、重量或其它常规过程仪器实现。在线pH仪器也是可用的。基于pH的系统的最佳结果需要对将由pH仪器分析的侧流的稀释度和温度进行广泛控制。

[0004] 此前已知的盐生产设施通常依赖pH仪器作为控制的基础。pH仪器具有有限的精度,这是由于其准确度由用于校准其的缓冲溶液决定。此外,pH仪器遭受漂移和结垢。pH测量的准确度使得其需要盐储存和共混以减少盐平衡变化,从而防止用于制备聚合物的盐的盐特性波动。储存盐较为昂贵并且限制所用盐的最大浓度。

[0005] 可在半间歇或间歇操作内通过以下迭代步骤实现对单体平衡的微调:采集样品以进行实验室pH测试,随后在容器中进行调节。

[0006] US 3,730,685涉及自动执行溶液滴定的方法。

[0007] US 4,213,884和US 4,251,653涉及用于制备浓盐溶液的两步法。

[0008] US 4,442,260涉及利用盐进料的重量作为关键过程控制参数来制备浓盐水溶液的多步法。

[0009] US 5,801,278涉及直接制备基本呈固体颗粒形式的盐的方法,其中pH变化被用作工艺一致性的指标。

[0010] US 9,561,999涉及利用pH测量控制盐单体平衡的两步盐方法。

[0011] 可将一组最新申请的相应方面放在一起考虑以示出当前控制系统的相对复杂性:WO 2014/179057、WO 2014/179058、WO 2014/179060、WO 2014/179061、WO 2014/179062、WO 2014/179064、WO 2014/179065和WO 2014/179066。这些参考文献涉及各种特征,包括失重进料器,以限制粉状二羧酸的进料速率的变化;用于稀释度和温度控制的样品回路,以用于在线pH测量;离线pH测量;使用折射计测量浓度的样品回路;密度测量;以及使用所述系统的各种测量值建立预测模型,以调谐摩尔平衡和浓度的控制。

[0012] US 8,772,439涉及用于制备盐水溶液的早先专利的两步法。二酸-二胺平衡由pH决定。

[0013] US 8,802,810涉及用于制备脂族、脂环族和芳族二酸的不同组合的盐水溶液的多步法。二酸与二胺之间的摩尔平衡基于pH。

[0014] US 9,561,999涉及pH对温度、组成和浓度的敏感性。

[0015] US 4,233,234涉及尼龙盐水溶液的连续制备,然后其中一小部分本体流被取出,稀释至10%的浓度,并且测量pH。pH信号用于根据需要控制注入本体流中修整二胺的量来调谐摩尔平衡。

[0016] US 2,130,947A涉及作为控制点的pH曲线的拐点,以确保二胺和二羧酸处于将聚合为高分子量的摩尔比。

[0017] 本领域中测量盐平衡的另一种技术为近红外(NIR)光谱学。参见例如US 5,532,487、US 6,169,162、US 6,696,544和US 6,995,233。NIR的优点在于使用耐用的在线探针。然而,仪器的校准可能颇具挑战性并且必须维持校准。此外,近红外区对含水量和温度变化非常敏感。与pH系统不同,NIR系统不要求含水量和温度保持固定;然而,为了取得成功,NIR处理器必须具有准确的浓度和温度数据作为PLS模型的输入。NIR校准集必须结合那些变量,并且必须为后续模型提供可靠且精确的数据。这些灵敏度较为苛刻并且降低了技术的稳健性。

[0018] 这两种方法的限制可见于生产现场的设计中。为了确保下游聚合设备稳定而一致的操作,较常见的是在盐制备后使用大型中间储存容器。这有助于通过使设定点周围的短期波动最终得到平衡来克服仪器中的随机误差。因为存储容量很昂贵,希望提供一种不需要存储大量材料来平衡组成的短期波动的控制方法。

[0019] 最老的方法是从间歇过程取出样品以进行离线稀释和温度调节,随后进行pH测量和任何所需的批次调节。较新的方法使这一过程自动化并且通常在连续盐工艺的情况下执行,其中通过稀释和温度控制,继之以在线pH仪器来转移滑流。为了最小化随时间推移的漂移,可将实验室pH测量结果与在线pH结果进行比较,并且可相应地调节在线仪器。此类改进也已经应用于基于NIR的系统。

[0020] 用于监测和控制聚酰胺化体系的仪器既昂贵又不适当。需要一种方法来降低成本和复杂性。因此,期望提供一种用于分析聚酰胺化进料流的相对简单、更低成本的在线方法,该方法在工艺条件的正常范围内可靠、一致且精确地运行。此类简单而可靠的方法在聚酰胺制造中是非常期望的。该方法还需要能够承受以商业规模实现。

[0021] 另一种分析方法为拉曼光谱,如授予Schne11等人的美国专利4,620,284中所公开。Schne11等人的专利涉及使用拉曼光谱直接鉴定混合物中的组分的方法。并非所有混合物都不能容易地通过拉曼光谱进行分析。有时,溶液中两种分子的组合产生新的峰,该峰不是单独在溶液中的任一组分的特征。一些溶液可出于以下项产生光谱特征:(i)各个组分本身;(ii)溶液中组分间的相互作用;以及(iii)溶液中组分的总浓度。所列因素在产生光谱特征中的确切作用尚未完全理解。特别地,处于不同盐平衡的聚酰胺盐水溶液可能产生似乎不提供足以确定盐平衡的信息的光谱。

[0022] 因此,问题在于开发出一种控制用于制备聚酰胺的盐水溶液中的二酸与二胺之间平衡的实时在线测量方法。

发明内容

[0023] 公开了使用拉曼光谱与化学计量建模的组合来测量和/或控制用于制备聚酰胺，尤其是尼龙的缩聚反应过程的进料中的盐平衡的方法。

[0024] 公开了一种用于测量和控制聚酰胺前体溶液的二酸-二胺平衡的过程控制方法，包括：

[0025] a) 通过以下方式，对二酸-二胺平衡创建拉曼光谱预测模型：

[0026] i) 获得一系列具有不同的已知二酸：二胺摩尔比的聚酰胺前体溶液的拉曼光谱；

[0027] ii) 对所述已知摩尔比与所述获得的拉曼光谱之间的关系进行建模；

[0028] b) 将(a) (ii) 的所述模型应用于对其中二酸：二胺平衡未知的聚酰胺前体溶液所观察的拉曼光谱；以及

[0029] c) 确定所述溶液(b)的二酸：二胺平衡。

[0030] 所公开的过程控制方法的一个方面还包括将步骤(c)中确定的二酸：二胺平衡与设定值进行比较。

[0031] 所公开的过程控制方法的另一方面还包括响应于所确定的二酸：二胺平衡与设定值的比较，调节至少一个过程变量。

[0032] 在所公开的过程控制方法的一个方面，聚酰胺前体溶液包含至少一种二羧酸、至少一种二胺以及水。

[0033] 在所公开的过程控制方法的另一方面，二羧酸包括己二酸。

[0034] 在所公开的过程控制方法的一个方面，二胺包括六亚甲基二胺(HMD)。

[0035] 在所公开的过程控制方法的另一方面，步骤(c)中所调节的过程变量选自：二羧酸的流量或富二羧酸进料流的流量、二胺的流量或富二胺进料流的流量、停留时间、以及添加剂的流量。

附图说明

[0036] 图1为根据实施例1的一个实施方案的己二酸和HMD溶液的叠加拉曼光谱的表示。

[0037] 图2为根据实施例1的表1组成的所测拉曼光谱的表示。

[0038] 图3为根据实施例1的图2数据的四分量PLS模型可预测性的表示。对每个样品记录一系列连续光谱，使用四分量PLS模型分析各个获得的光谱，从而提供估计的DE值。

[0039] 图4为实验室分析数据[X轴上]与平均估计的DE值[Y轴上]之间的奇偶图的表示。根据实施例1，由十二点数据开发出四分量PLS模型。

[0040] 图5为使用根据实施例1数据的替代建模方法的分析可预测性的表示。

[0041] 图6为根据实施例4的一个实施方案的前馈控制布置的示意图。

[0042] 图7为根据实施例5的一个实施方案的反馈控制布置的示意图。

[0043] 图8为根据实施例6的一个实施方案的反馈控制布置的示意图。

[0044] 图9为根据实施例7的一个实施方案的过程控制布置的示意图。

具体实施方式

[0045] 本公开公开了一种用于测量和控制聚酰胺前体溶液的二酸-二胺平衡的过程控制方法，包括：

[0046] a) 通过以下方式,对特征值创建拉曼光谱预测模型:

[0047] i) 获得一系列具有不同的已知二酸:二胺摩尔比的聚酰胺前体溶液的拉曼光谱;

[0048] ii) 对所述已知摩尔比与所述获得的拉曼光谱之间的关系进行建模;

[0049] b) 将(a) (ii) 的模型应用于对二酸:二胺平衡未知的聚酰胺前体溶液所观察的拉曼光谱;以及

[0050] c) 确定溶液(b)的二酸:二胺平衡。

[0051] 所公开的过程控制方法可包括将步骤(c)中所确定的二酸:二胺平衡与设定值进行比较,并且还可包括响应于所确定的二酸:二胺平衡与设定值的比较,调节至少一个过程变量。

[0052] 聚酰胺前体溶液可包含二羧酸、二胺和水。二羧酸可为己二酸,并且二胺可为六亚甲基二胺。

[0053] 还公开了一种制备尼龙-6,6的方法,包括将聚酰胺前体溶液给料于间歇、半间歇或连续聚合器。该方法可通过调节以下项中的一者或多者来控制:二羧酸的流量或富二羧酸进料流的流量、二胺的流量或富二胺进料流的流量、停留时间、以及添加剂的流量。

[0054] 二胺和二羧酸的盐的热缩聚为经由聚合(也称为聚酰胺化)来制备聚酰胺的最重要手段之一。二胺和二羧酸组分首先在有效形成酸碱中和盐的条件下反应,然后使该盐经受缩聚条件以制备聚酰胺。在一些情况下,聚酰胺可经由氨基酸、氨基腈、或内酰胺的聚合而制备。

[0055] 聚酰胺化或聚合方法可包括如下步骤:盐撞击(strike)步骤,其中采用适当的单体平衡来制备聚酰胺(例如尼龙6,6)盐溶液;蒸发步骤,其中从盐溶液蒸发掉一部分水;高压釜过程,其中将盐溶液置于热和压力下以进行聚酰胺化;以及挤出/切割步骤,其中实质最终的聚合物原料形成。如本领域技术人员通常所理解,也可包括其它步骤。

[0056] 公开了使用拉曼光谱与化学计量建模的组合来测量和/或控制用于制备尼龙的缩聚反应过程的进料中的盐平衡的方法。

[0057] 所应用的化学计量分析包括校准。可基于所测量的化学体系特性,诸如压力、流、温度、红外、拉曼、NMR光谱和质谱,开发出校准模型并使用该模型来预测所关注的特性。示例包括开发出与分析物浓度的多波长光谱响应相关的多变量模型。该方法所涉及的校准数据为通过采集多个参考样品的数据,包括各个样品的分析物浓度和盐单体平衡以及该样品的相应光谱。可使用多变量校准技术诸如偏最小二乘回归法或主成分回归法来构建使多变量响应与分析物浓度相关联的数学模型。此类模型可用于预测新(未知)样品的浓度。

[0058] 本公开涉及应用化学计量建模和拉曼光谱分析作为在线分析和控制盐组成的手段。有利的是,拉曼光谱对温度或水分波动的敏感性相对较小,并因此提供了更加基本上稳定的信号。对温度和浓度敏感性的下降导致部署配置不太复杂。

[0059] 相比于pH测量,拉曼光谱可在提供更简单的部署方案的工艺条件下收集。与采用NIR建模相比,对湿度和温度较小的敏感性提供了较少的噪声和误差源。足够的稳定性使得能够在平衡点与生产之间使用不具有大型缓冲存储器的工厂配置。

[0060] 通过将现有技术探针与高质量光谱仪器和化学计量建模相组合,获得了能够以适于控制单体平衡的精度提供快速而准确的反馈的系统。速度、精度和稳健性允许考虑成本较低并且可减少或消除平衡盐溶液储存的工艺设计。

[0061] 通过改变体系的组成并且收集光谱,随后分析采集的样品并且分析光谱,开发出用于特定体系的化学计量模型。然后使用所得的模型:通过动态地分析输入光谱,并且获得最终溶液平衡的估计。

[0062] 各种市售的数学分析软件包非常适合于开发出不同溶液所产生的光谱与溶液的特定浓度、温度和总浓度之间的关系的数学模型。

[0063] 用于化学计量分析和建模的市售软件包的非限制性示例可包括Simca[Sartorius Stedim Biotech;<http://umetrics.com/products/simca>]、PLS Toolbox或Solo[Eigenvector;<http://www.eigenvector.com>]、The Unscrambler X[Camo Software;<http://www.camo.com/rt/Resources/chemometrics.html>]、GRAMS[ThermoFisher;<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/INF-15000>]、Horizon[ABB;<http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/ft-ir-and-ft-nir-software/horizon-mb-qa-software>]、PLSplus IQ[Adept Scientific;<http://www.adeptscience.co.uk/products/lab/gramsai/plsplus-iq-spectroscopy-chemometrics-toolbox.html>]等等。这些软件包的任一个可直接接受光谱响应,例如实施例1中获得的拉曼光谱,并且提供滤波,归一化、衍生化或其它修改以支持基础特征估计的建模和生成。

[0064] 或者,可导出上述化学计量建模的处理过的数据文件,以经其它技术进行分析。该方法的一个示例可为在一般多变量分析中使用任何特定范围的光谱响应的峰高或峰面积,诸如通过使用实施例3中的MiniTab分析所示的。可商购获得几种软件包来执行此类分析。

[0065] 用于拉曼光谱测量的仪器探针可插入流动管线、滑流、主工艺容器、转移容器或测量容器、或任何其它合适的工艺点中。另选地,拉曼探针可位于实验室样品采集点中。探针位置的选择必须适用于所利用的具体工艺设计和控制方案。

[0066] 在如实施例4中所述并在图6中示意性表示的一个实施方案中,用于拉曼光谱测量的仪器探针可插入富酸溶液的流动管线中。在如实施例5中所述并在图7中示意性表示的另一个实施方案中,用于拉曼光谱测量的仪器探针可插入盐平衡工艺容器的输出流动管线中。在如实施例6中所述并在图8中示意性表示的又一个实施方案中,用于拉曼光谱测量的仪器探针可插入酸稀释工艺容器的输出流动管线中。在如实施例7中所述并在图9中示意性表示的一个实施方案中,用于拉曼光谱测量的仪器探针可浸没在盐溶液供应容器的内容物中。过程控制领域的技术人员将理解应用可涉及任何这些自身,或者组合有与过程控制结构集成的其它过程控制仪器和设备。

[0067] 合适的盐溶液包括聚酰胺的含水前体,其可被加入间歇或连续聚合器中进行缩合反应,以制备尼龙。此类前体列表是本领域公知的,并且可包括适于制造尼龙6,6、尼龙6,12、尼龙6,10、尼龙4,6等以及它们的任何共聚物或共混物的那些。所包含的聚合物添加剂将不偏离设想的实施方案。

[0068] 拉曼探针固定在如期望的实施方案所需的合适工艺位置中。照明激光从光谱仪经由光纤电缆通过探针传输并进入工艺流体中。探针的镜头也收集散射光。然后散射光被过滤,使得仅包括拉曼散射光。然后该散射光被分离,使得其可作为波长的函数被处理成一系列散射光强度。这些数据由计算机使用诸如本领域技术人员所熟悉的光谱处理软件进行处理。可根据需要将多个单独的光谱共同添加到单一复合光谱中以实现所期望的分辨率,其

中共同添加的光谱的数目取决于所需的实施方案、配置、仪器和分辨率。共同添加的光谱数目确定了采样率的周期性。使用偏最小二乘法[或PLS]化学计量模型分析这些拉曼光谱,以给出实时盐单体平衡的连续估计。然后该单体平衡估计可用于通过精确计量加入工艺的二胺和/或二酸的流量来校正与目标有任何偏差的盐单体平衡。

[0069] 二单体聚酰胺为衍生自二羧酸和二胺的缩聚的那些。例如,己二酸和六亚甲基二胺通常聚合形成尼龙6,6。共聚酰胺通常由含有多于两种单体的水溶液或水溶液的共混合物制得。

[0070] 二羧酸组分适当地为分子式(I)的至少一种二羧酸: $H_2O_2C-R_1-CO_2H$;其中 R_1 表示二价脂族、脂环族或芳族基团或共价键。 R_1 适当地包含2至20个碳原子,优选2至12个碳原子,更优选2至10个碳原子。 R_1 可为包含2至12个碳原子、或2至10个碳原子,例如2、4、6或8个碳原子的直链或支链,优选直链的亚烷基,未取代的亚苯基,或未取代的环己基。任选地, R_1 可含有一个或多个醚基团。优选地, R_1 为包含2至12个碳原子、或2至10个碳原子,例如2、4、6或8个碳原子的亚烷基,更优选直链亚烷基。

[0071] 合适的二酸的示例包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、己烷-1,6-二酸(己二酸)、辛烷-1,8-二酸(辛二酸)、壬二酸、癸烷-1,10-二酸(癸二酸)、十一烷二酸、十二烷-1,12-二酸、马来酸、戊烯二酸、创伤酸、粘康酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-或1,3-苯二乙酸、1,2-或1,3-环己基二乙酸、苯-1,2-二羧酸(邻苯二甲酸)、苯-1,3-二羧酸(间苯二甲酸)、苯-1,4-二羧酸(对苯二甲酸)、4,4'-氧基双(苯甲酸)、4,4-二苯酮二甲酸、2,6-萘二羧酸、对叔丁基间苯二甲酸和2,5-呋喃二羧酸以及它们的混合物。优选的二羧酸为己二酸。这些二酸可以粉末形式、熔融形式、作为粉饼、作为浆液或作为水溶液提供。这些二酸可以具有低含量杂质的纯形式提供,或者它们可与其它二酸或单体以一定掺合比提供。

[0072] 二胺组分适当地为式(II)的至少一种二胺: $H_2N-R_2-NH_2$;其中 R_2 表示二价脂族、脂环族或芳族基团。 R_2 适当地包含2至20个碳原子,优选4至12个碳原子,更优选4至10个碳原子。 R_2 可为包含4至12个碳原子,更优选4至10个碳原子,例如4、6或8个碳原子的直链或支链,优选直链的亚烷基,未取代的亚苯基,或未取代的环己基。任选地, R_2 可含有一个或多个醚基团。优选地, R_2 为包含4至12个碳原子、或4至10个碳原子,例如2、4、6或8个碳原子的亚烷基,更优选直链亚烷基。

[0073] 合适的二胺的示例包括乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺(腐胺)、戊亚甲基二胺(尸胺)、六亚甲基二胺、2-甲基戊亚甲基二胺、七亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、3-甲基六亚甲基二胺、2,2-二甲基戊亚甲基二胺、辛二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、壬二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、癸二胺、5-甲基壬烷二胺、异佛尔酮二胺、十一撑二胺、十二撑二胺、2,2,7,7-四甲基辛二胺、双(对氨基环己基)甲烷、双(氨基甲基)降莰烷、任选地被一个或多个 C_1 至 C_4 烷基基团取代的 C_2 - C_{16} 脂族二胺、脂族聚醚二胺和呋喃二胺诸如2,5-双(氨基甲基)呋喃、苯二甲胺以及它们的混合物。六亚甲基二胺为优选的二胺。其通常含有一部分水以改善处理方面,但其也可以无水形式提供。其也可以更稀释的形式提供给工艺,以提高计量精度。

[0074] 除了这些双官能单体之外,有时包括其它单体也是有用的。这些单体可包括单官能羧酸,诸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、苯甲酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、月

桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻脑酸、棕榈酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸(sapienic acid)、硬脂酸、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、芥酸等。这些单体还可包括内酰胺,诸如 α -乙内酰胺、 α -丙内酰胺、 β -丙内酰胺、 γ -丁内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -戊内酰胺、己内酰胺等。这些单体还可包括内酯,诸如 α -乙酰内酯、 α -丙内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 γ -戊内酯、己内酯等。这些单体可包括双官能醇,诸如单甘醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、驱蚊醇、对薄荷烷-3,8-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇等。单体可包括具有一个羧酸官能团和一个胺官能团的那些,诸如6-氨基己酸、5-氨基戊酸、7-氨基庚酸等。可使用具有较高官能度的分子,诸如甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺等。这些单体也可作为合适的羟胺,诸如乙醇胺、二乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、4-氨基-1-丁醇、3-氨基-1-丁醇、2-氨基-1-丁醇、4-氨基-2-丁醇、戊醇胺、己醇胺等。应当理解,前体溶液可包含任何这些单体而不脱离本公开。

[0075] 聚合物的合适示例可包括但不限于AABB型聚酰胺(尼龙)树脂,诸如PA22、PA46、PA66、PA77、PA610、PA612、PA1010、PA1212等。在聚合物工业中,术语“聚酰胺”可与“尼龙”互换使用,两者对于聚合物科学领域的技术人员具有相同的含义。例如,聚酰胺6(PA6)也称为尼龙6(N6)。同样,聚酰胺66(PA66)也称为尼龙66或尼龙-6,6(N66)。

[0076] 合适的聚酰胺的示例包括但不限于聚四亚甲基己二胺(PA46)、聚己二酰己二胺(PA66)、聚六亚甲基月桂酰胺(PA612)、以及它们的任意组合。其它示例可包括但不限于无定形和半芳香共聚酰胺,诸如聚对苯二甲酰己二胺(称为“6T”)、聚间苯二甲酰己二胺(称为“6I”)、2-甲基-1,5-五亚甲基对苯二甲酰胺(称为“MPMD-T”或“DT”)、2-甲基-1,5-五亚甲基异酰胺(称为“MPMD-I”或“DI”),以及它们的组合诸如“66/6T”、“66/6I”、“6I/6T”、“DT/DI”、“66/DT/DI”等。

[0077] 应当理解,由二胺和二酸制备聚酰胺的概念还涵盖其它合适的共聚单体诸如氨基酸或内酰胺的概念。在不限制范围的情况下,氨基酸的示例可包括:6-氨基己酸;7-氨基庚酸;11-氨基十一酸;12-氨基月桂酸。在不限制本公开的范围的情况下,内酰胺的示例可包括:己内酰胺、庚内酰胺(enantholactam);月桂内酰胺。所公开方法的合适进料可包括二胺、二酸、氨基酸和内酰胺的混合物,并且可包括单官能单体以及多官能单体。

[0078] 实施例

[0079] 实施例1:利用拉曼光谱进行PLS模型开发

[0080] 一升带夹套的反应器被构造为具有适于近似在搅拌器高度处或约300mL填充线处固定1/2"直径探针的侧孔口。采用适当的工艺配件,将1/2"直径MarqMetrix Performance Ball-probe(购自MarqMetrix Inc.,Seattle,Washington)固定就位。该探针经由5米光纤线连接至HyperFlux PRO Plus拉曼光谱仪(购自Tornado Spectral Systems,Toronto,Ontario)。该HyperFlux PRO Plus利用具有495mW功率的785nm激光器。收集的各光谱文件为共添加的25个收集自750毫秒曝光的光谱。

[0081] 通过小心地称取表1所示的组分,并且在搅拌下将该体系加热至约75°C,制备初始溶液。所使用的六亚甲基二胺(HMD)含有20%的水(表数据对此有说明)。用高精度分析天平称量各组分,并由重量数据计算单体含量。在表1中,单体平衡表征为“DE”,其表示如下计算的端差:从毫当量的羧酸基团减去毫当量的胺基团,并且经由溶液中的总固体重量对该差

值进行归一化。单体平衡可以其它方式评估,诸如通过直接滴定或经由校准pH测试。在表1中,使用重量分析法。

[0082] 对于每种组合物收集多个光谱。在收集光谱之后,通过小心称取更多的己二酸(AA)或80%六亚甲基二胺(HMD)来修正溶液,并且在各个步骤中加入水以保持浓度。

[0083] 表1

	总固体	AA	HMD	DE	平均值	
步骤	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[毫当量/kg]	温度[°C]	
1	57.00	31.7225	25.2775	-16.08	75.4	
2	57.00	31.7300	25.2696	-11.86	74.8	
3	57.00	31.7331	25.2650	-9.74	74.8	
[0084] 4	57.00	31.7366	25.2605	-7.53	74.8	
5	57.00	31.7471	25.2507	-2.07	74.9	
6	57.00	31.7887	25.2113	19.83	74.9	
7	57.00	31.6817	25.3224	-39.39	75.1	
8	57.01	31.6992	25.3066	-30.43	74.9	
9	57.01	31.7162	25.2918	-21.87	74.8	
	10	57.01	31.7322	25.2756	-13.17	74.8
[0085] 11	57.01	31.7460	25.2640	-6.35	74.8	
12	57.01	31.7589	25.2506	0.81	74.8	

[0086] 图1为己二酸和HMD溶液的叠加拉曼光谱的表示。在图1中,X轴为以 cm^{-1} 计的光谱波长,Y轴为其对应所测量的强度。图1数据证实存在着光谱在例如波长区 $800\text{--}900\text{cm}^{-1}$ 、约 1400cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 、约 1750cm^{-1} 处有所不同的几个波长范围。

[0087] 图2为根据表1组成所测量拉曼光谱的表示。很明显相比于各个单体所获的图1光谱,图2光谱显示出不同的特征。相比于图1,在图2中主峰缺失,出现了一些其它峰,并且光谱内的相对峰高也发生偏移。

[0088] 最常见公布的拉曼研究发现了特定波长处的明显差异,这使得相对强度的简单模型能够表征行为。然而,该方法对于图2数据是不可能的,因为就应用相对强度的简单模型而言,对表2组成所测的拉曼光谱并未在特定波长处显示出明显差异。图2数据在任何特定波长处未显示出明显差异。

[0089] 意料不到且令人惊奇地发现,在对图2拉曼光谱数据应用偏最小二乘法(PLS)分析时,在PLS模型内出现了明显差异的几个波长范围。

[0090] 在收集所有光谱之后,使用SimcaP[可从MKS Data Analytics Systems of Malmo商购获得,Sweden]对其进行分析。这导致开发出具有优异预测能力的四分量PLS模型,如由约0.988的R平方值所表示。

[0091] 下表2为由图2数据的拉曼光谱分析所获得的PLS模型结果的汇总。

[0092] 表2

分量	R2X	R2X (cum)	本征值	R2Y	R2Y (cum)	Q2	限制	Q2 (cum)
0	浓度							
[0093] 1	0.116	0.116	12.5	0.756	0.756	0.714	0	0.714
2	0.196	0.312	26.2	0.198	0.954	0.795	0	0.941
3	0.134	0.446	17.9	0.0229	0.977	0.465	0	0.969
4	0.03...	0.479	4.55	0.0167	0.993	0.615	0	0.988

[0094] 图3为用于预测图2数据的DE的PLS模型表示。在图3中，X轴为对表1组成而言PLS模型预测的DE值，Y轴为它们得自重量法的相应DE值。对于每个DE值，一组多点数据代表以优异的再现性收集和分析的多个拉曼光谱。通过图3数据点的线[未示出]的R平方值为约0.988，表明优异的模型可预测性。因此，图3示出PLS模型对用于开发其的光谱子集的描述能力。

[0095] 因此，实施例1展示了拉曼光谱测量用于实现稳健的过程控制的实际用途，以在聚酰胺化步骤之前达到适当的单体平衡。

[0096] 实施例2:对于实验室分析的组成的PLS模型可预测性

[0097] 根据实施例1方法的模型方法用于预测在操作期间收集并使用实验室级pH/滴定分析进行离线分析的过程样品。

[0098] 图4为由实验室分析确定的DE[示于X轴上]与使用由表1的十二点组成数据开发的PLS模型预测的DE值[示于Y轴上]之间的奇偶图。在图4中，实线连接正方形数据点，虚线为具有约0.994斜率的其相应线性拟合。从数据匹配的质量明显看出，实施例1模型方法获得了优异的可预测性，并因此可为用于在聚合期间实现单体平衡的稳健过程控制的可用技术。因此，图4示出由实施例1光谱数据开发的PLS模型如何针对该实施例的过程样品执行。

[0099] 实施例3:利用拉曼光谱进行另选的统计模型开发

[0100] 使用表1组成的实施例1光谱数据，以下六个特定范围确定为在PLS建模中很重要并且被选择用于有意义的分析：

[0101] 范围1[R1]:1639-1762cm⁻¹

[0102] 范围2[R2]:2825-2901cm⁻¹

[0103] 范围3[R3]:1088-1125cm⁻¹

[0104] 范围4[R4]:895-914cm⁻¹

[0105] 范围5[R5]:961-985cm⁻¹

[0106] 范围6[R6]:825-836cm⁻¹

[0107] 针对每个范围，对与图2中六个波长范围相对应的强度进行积分。然后在多变量统计分析[MiniTab统计软件包]中使用各范围的积分。该分析得到用于预测DE值的以下多变量模型：

[0108] $DE = -32845 + 1765[R1] - 4.51[R2] - 125.9[R3] + 1095[R4] - 94[R5] - 379[R6] - 30.2[R1]^2 - 16.8[R4]^2$

[0109] 图5为使用该实施例的替代建模方法的分析可预测性的表示。在图5中，将经由重量分析确定的表1数据的DE值绘制在X轴上，并将以上多变量模型方程的预测DE值绘制在Y轴上。图5中所示的虚线获得了0.941的R平方值，并且表明以上多变量模型的较好可预测性。对于图5中的每个X轴数据点，多点数据集表示数据的再现性。

[0110] 因此,实施例3示出了拉曼光谱测量用于实现稳健的过程控制的实际用途,以在聚酰胺化步骤之前达到适当的单体平衡。

[0111] 实施例4:进料混合物的前馈过程控制

[0112] 在该实施例中,在前馈过程控制方案中,应用实施例1的预测DE方法的PLS模型来确定单体平衡,即DE值。图6为此类前馈控制布置的示意图。

[0113] 如图6中所示,流动管线11示意性地示出携载含有约58重量%总固体的富酸进料混合物[以摩尔计约2.43:1AA:HMD]。进料混合物通过直列式静态混合装置12。拉曼光谱探针13插入静态混合装置12的流动管线11下游。流动进料混合物的拉曼光谱在拉曼光谱仪装置14中测量并通过计算机15使用根据实施例1的四分量PLS分析进行分析。

[0114] 预测DE的PLS模型为要分析的进料提供单体平衡或DE值预测。所得的信号(如图6中的虚线所示)按前馈方式积分,以计量和控制通过阀供给管线16后续加入的40重量%HMD水溶液,从而实现期望的单体平衡。具有期望单体平衡[DE值]的进料正向输送给下游聚合过程。

[0115] 静态混合装置12是可选的。如果需要,混合操作可任选地经由搅拌容器或通过泵来实现。在一些工艺设计中,可发现组分可混溶性和内流湍流足以使得不需要额外的混合。

[0116] 实施例5:盐平衡容器的反馈过程控制

[0117] 在该实施例中,在反馈过程控制方案中,应用实施例1的预测DE方法的PLS模型来确定单体平衡,即DE值。图7为此类反馈控制布置的示意图。

[0118] 如图7示意性地示出,在给料于下游聚合过程之前,使用挡板式盐平衡工艺容器111来达到适当的单体平衡。如图7中所示,盐平衡容器中的混合可通过马达驱动的搅拌器112、外部泵循环回路113或这两者的组合来实现。循环回路113中的热交换器装置114为盐平衡容器内容物提供所需的温度监测/控制。盐平衡容器111接收含有约58重量%总固体、脱矿质[DM]水和附加HMD的富酸进料[约2.43:1AA:HMD,以摩尔计]。发现只要HMD的流量在可控制范围内,就可使用对工艺设计师方便的任何二酸:二胺摩尔比而不脱离本公开,并且此类考虑在本领域中是公知的。相似地,在不脱离本公开的情况下,可方便地使用其它浓度的富酸进料。盐平衡容器在顶部空间中维持的惰性[氮气]覆盖层下操作。

[0119] 如图7中所示,拉曼光谱探针115安装在盐平衡容器111的输出管线116中。流动输出管线混合物的拉曼光谱通过光谱仪装置117来测量,并通过计算机118使用根据实施例1或实施例2的四分量PLS分析进行分析。

[0120] 预测DE的PLS模型为要分析的混合物提供单体平衡或DE值预测的估计。所得的信号(如图7中的虚线所示)以反馈方式积分,以计量和控制经由入口管线119向循环回路113的泵121加入40重量%HMD水溶液。盐平衡容器内容物的单体平衡[或DE值]由此使用图7中所示的反馈控制方案进行监测和调节。将具有期望单体平衡的输出管线进料混合物送入下游工艺。

[0121] 尽管未示出,四分量PLS分析信号可以反馈模式用于盐平衡容器的一种或两种单体进料控制。也可将其以前馈模式组合到如实施例4所述的修整二胺体系中。也可应用两者的组合,以保持整个过程稳定。另选地,该信号可用于控制富酸进料向容器的输入流量。

[0122] 还发现,HMD控制回路的调谐可通过结合二次仪器[图7中未示出]来改善。这些可包括盐进料或盐输出管线上的流量计、盐平衡容器上的水平仪、阀动作指示器或组件内的

其它仪器。此类调谐的改善并不代表偏离对于盐平衡容器内单体平衡在控制回路中使用拉曼仪器的该实施例。

[0123] 还发现盐平衡容器的流连接布置不限于使用拉曼仪器控制单体平衡的原理。在图7中,例如,在连接到酸溶解容器之前,将单一HMD进料与DM水进料混合。在不脱离本发明的情况下,这些可单独地直接连接至容器。在不脱离该实施例的情况下,也可应用多于一个HMD进料。例如,可经由拉曼仪器反馈来控制纯或稀释HMD的一个或多个修整进料,并且可改变一个或多个粗HMD进料以使修整进料保持于其控制范围的最佳部分内。在不脱离该实施例的情况下,拉曼探针本身也可布置在独立的滑流、旁路、再循环样品罐或其它布置中。

[0124] 还发现盐平衡罐内混合体系的设计不限于使用拉曼仪器控制单体平衡的原理。可使用不同的搅拌器设计。可使用不同的导流板设计和布置。可使用喷射混合器来补充或替代机械混合器。可使用不同的容器比例[L/D或纵横比]。许多变型形式在本领域中是公知的。希望拉曼信号基于盐平衡容器的内容物的代表性样品,使得需要良好的混合,但是可以改变如何实现该混合的细节而不脱离本公开。

[0125] 实施例6:酸溶解容器的反馈过程控制

[0126] 在该实施例中,在反馈过程控制方案中,应用实施例1的预测DE方法的PLS模型来确定单体平衡,即DE值。图8为此类反馈控制布置的示意图。

[0127] 如图8示意性地示出,在给料于下游聚合过程之前,使用挡板式酸溶解工艺容器211来达到适当的单体平衡。如图8中所示,酸溶解容器211中的混合可通过马达驱动的搅拌器212、外部泵循环回路213或这两者的组合来实现。循环回路213中的热交换器装置214为酸溶解容器内容物提供所需的温度监测/控制。酸溶解容器211经由螺旋输送机215接受固体己二酸[AA]进料,并且经由管线216接受脱矿质水和HMD。酸溶解容器211可任选地在顶部空间中维持的惰性氮气覆盖层(诸如氮气)下操作,或者对于某些组成,其可在环境条件下操作。

[0128] 如图8中所示,拉曼光谱探针217安装在循环回路213中。循环进料混合物的拉曼光谱在光谱仪装置218中测量,并通过计算机219使用根据实施例1或实施例2的四分量PLS分析进行分析。

[0129] 预测DE的PLS模型为要分析的混合物提供单体平衡或DE值预测的估计。所得信号(如图8中的虚线所示)以反馈方式积分,以计量和控制二胺进料速率[图8中示出],或者其可任选地用于改变酸进料器的螺杆速度[图8中未示出],或者其可任选地严格用于数据收集并估计组成以进行下游流量控制。将具有所期望单体平衡的输出管线进料混合物送入下游工艺。

[0130] 还发现,HMD控制回路的调谐可通过结合二次仪器[图8中未示出]来改善。这些可包括平均化螺旋加料器的AA进料速率或盐输出管线上的流量计或混合罐上的水平仪或组件内的其它仪器。此类调谐的改善并不代表偏离对于酸溶解容器内单体平衡在控制回路中使用拉曼仪器的该实施例。

[0131] 还发现酸溶解容器的流连接布置不限于使用拉曼仪器控制单体平衡的原理。在图8中,例如,在连接到酸溶解容器之前,将单一HMD进料与DM水的进料混合。在不脱离该实施例的情况下,这些可单独地直接连接至容器。在不脱离该实施例的情况下,也可应用多于一个HMD进料。例如,可经由拉曼仪器反馈来控制纯或稀释HMD的一个或多个修整进料,并且可

改变一个或多个粗HMD进料以使修整进料保持于其控制范围的最佳部分中。水和HMD进料的连接也可在容器周围的其它点处进行,诸如在循环泵的抽吸处或热交换器回路或另一旁通回路中或容器内液位以下进行。此类公知的流布置变型形式对于工艺设计师而言是出于方便,并不表示偏离该实施例。

[0132] 还发现酸溶解罐内混合体系的设计不限于使用拉曼仪器控制单体平衡的原理。可使用不同的搅拌器设计。可使用不同的导流板设计和布置。可使用喷射混合器。可使用不同的容器比例[L/D或纵横比]。许多变型形式在本领域中是公知的。希望拉曼信号基于酸溶解容器的内容物的代表性样品,使得需要良好的混合,但是可以改变如何实现该混合的细节而不脱离该实施例。

[0133] 实施例7:盐溶液供应容器的在线过程控制

[0134] 在该实施例中,应用实施例1的预测DE方法的PLS模型来确定可对向聚合器供应进料的盐溶液供应容器所作的二胺调节。图9为此类过程控制布置的示意图。

[0135] 如图9示意性地示出,在给料于下游聚合过程之前,使用挡板式盐溶液供应容器311来微调单体平衡。如图9中所示,盐溶液供应容器中的混合可通过马达驱动的搅拌器312来实现。来自上游制盐工艺的盐溶液供应给盐溶液供应容器。

[0136] 如图9中所示,拉曼光谱探针313浸没在盐溶液供应容器311的内部。盐溶液供应容器内容物的拉曼光谱在光谱仪装置314中测量,并通过计算机315使用根据实施例1或实施例2的四分量PLS分析进行分析。

[0137] 预测DE的PLS模型为要分析的混合物提供即时单体平衡或DE值预测。对所得的信号(如图9中的虚线所示)积分,以精细调节供应容器[图9中所示]中盐溶液批料的总二胺装料,其维持并控制下游聚合过程所需的最终单体平衡。供应容器内容物被泵送到下游工艺。发现使用稀释的HMD代替纯HMD作为进料在某些情况下提供控制的改善,这并不代表偏离该实施例。还发现使用多于一个HMD进料-诸如用于粗调的大量进料和用于微调的小量进料并且其中多个进料可以或不可处于相同的浓度-提供控制的改进,并且不认为偏离该实施例。

[0138] 在不脱离该实施例的情况下,也可改变用于控制总HMD装料的仪器选择。如果该系统以连续或半连续模式(其中调节HMD的流量)使用作为单体平衡的微调,则发现图9的布置是合适的。另选的布置可以间歇或半间歇模式(其中使用全部HMD装料)使用。其中,发现在一些情况下在磅秤上使用小装料罐也是合适的仪器布置。有利的是利用估计盐装料-通过合计盐进料上的流量计或经由水平仪或其它装置获得-来调谐HMD装料或流量。

[0139] 因为这是具有快速反馈的自动化系统,发现使用多次HMD注射进行批量调节并不麻烦并且可有助于微调。如果采用单一HMD添加或采用多个周期的HMD添加和光谱采样,则不偏离该实施例。

[0140] 可在装载到聚合过程期间以该方式监测盐溶液供应容器批次。来自盐溶液供应容器的复合共添加光谱用于聚合操作所需的单体平衡。

[0141] 实施例8:使用过程采样和离线分析进行控制

[0142] 在不存在所公开的使用拉曼光谱分析的在线控制方案(如实施例4至7所述)的情况下,从采样点抽取进料样品;其位置在图6、7、8或9中示意性地示出。在每种情况下,所采集的进料样品需要适当地调节、处理、运输到实验室并且离线分析。由实验室分析,诸如pH/滴定方法,确定单体平衡。与目标单体平衡有偏差则说明了对进料流和其它进料装置的任

何必要调节。从获取过程样品的时间到实验室分析变得可用于控制的时间,存在数小时的时间延迟。从维持稳态下游工艺条件的观点出发,这种取样与单体平衡确定之间的时间间隔是不可取的。在该方法中,离线分析不断致力于追赶实时过程条件。尤其是当过程经历任何阶跃变化瞬态或不稳定条件时,这变得很困难。总体聚酰胺化过程遭受延迟的过程调节以及材料损失增加的脱靶生产。

[0143] 虽然已经具体描述了本公开的例示性实施方案,但是应当理解,在不脱离本公开的精神和范围的情况下,各种其它修改形式将对于本领域技术人员显而易见并且可以容易地进行。因此,不旨在使本发明的权利要求书的范围限于本文所述的实施例和具体实施方式,而是将权利要求书解释为涵盖本公开中存在的可取得专利新颖性的所有特征,包括本公开所属领域的技术人员将视为其等同物的所有特征。

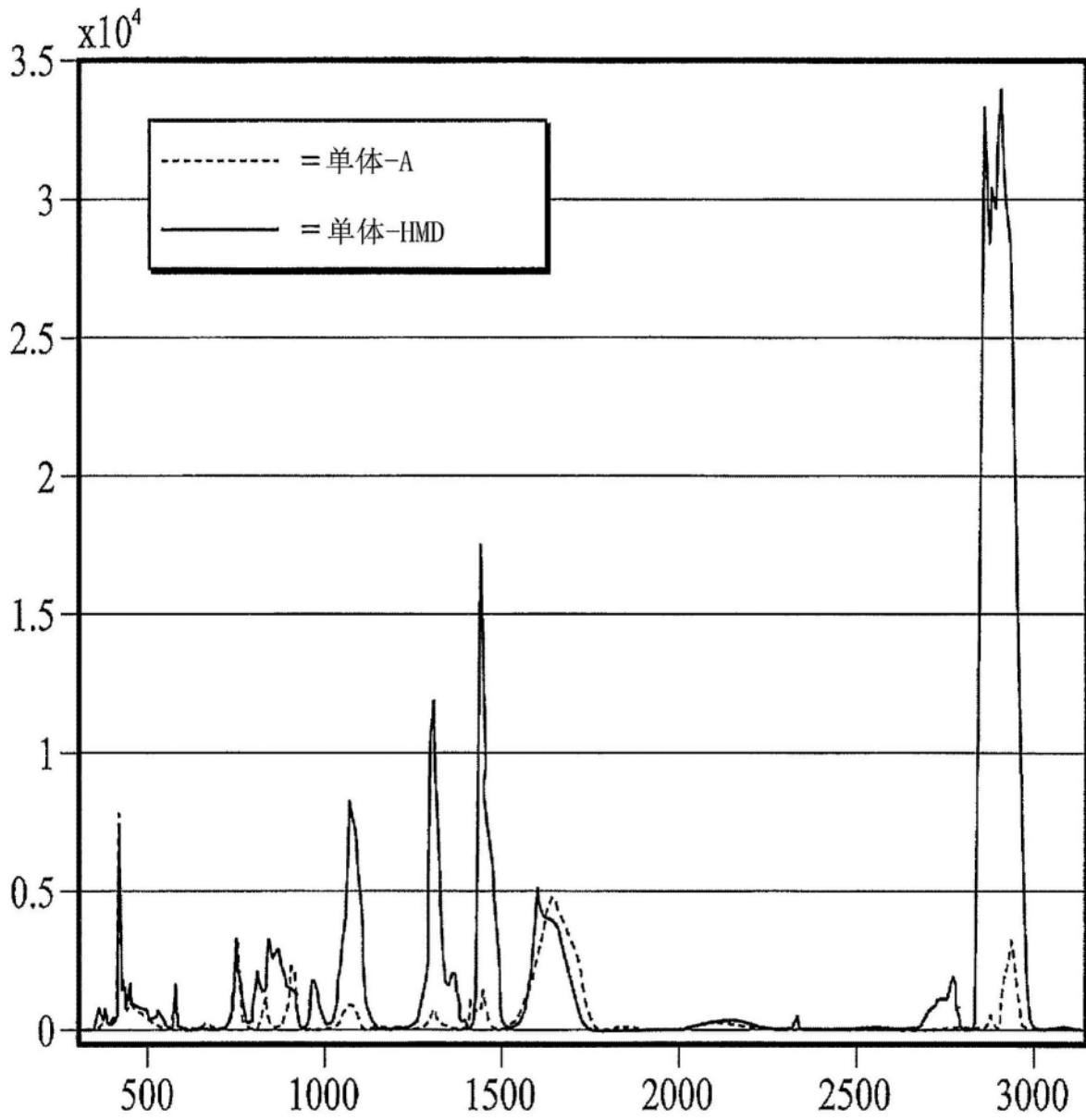


图1

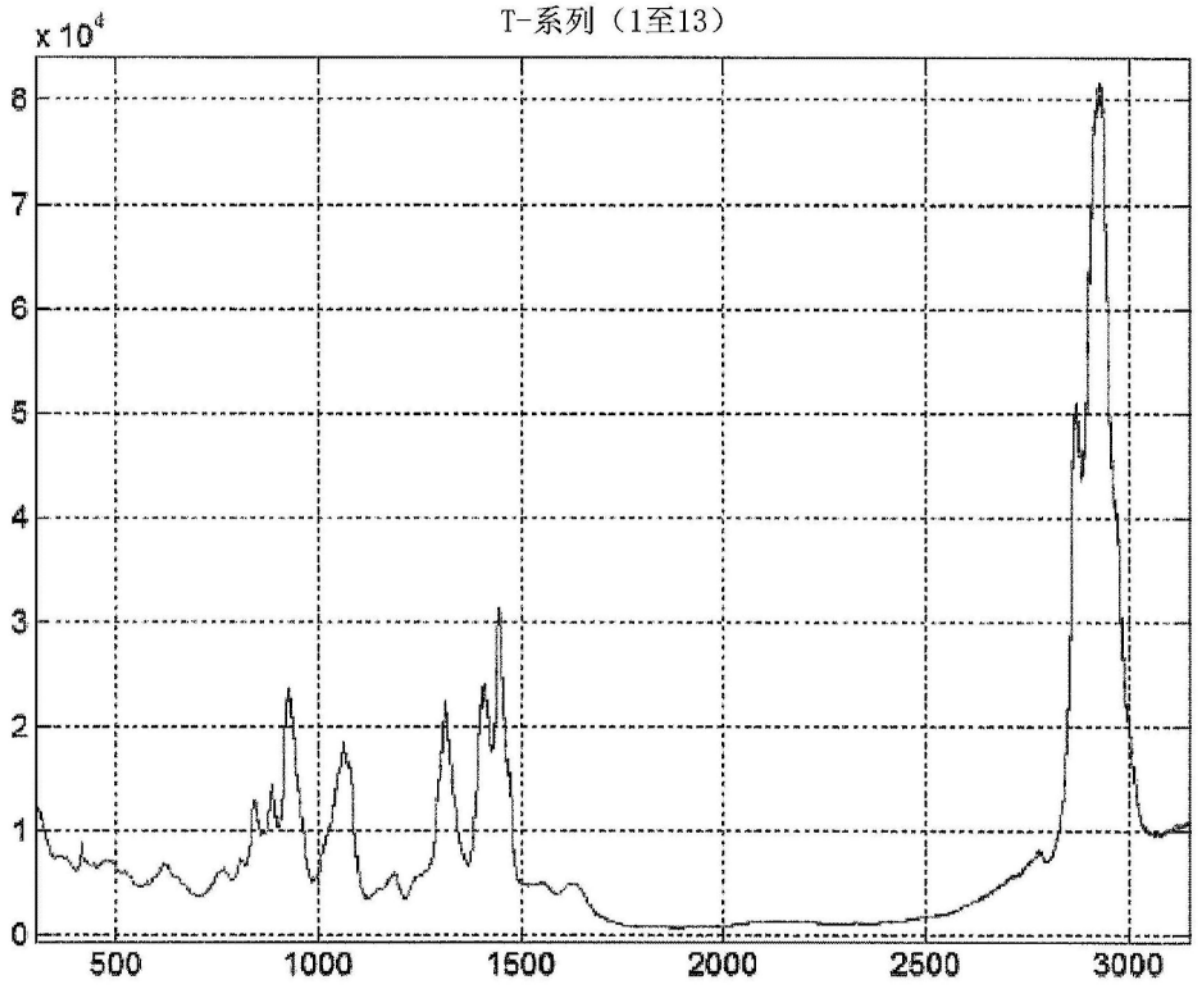


图2

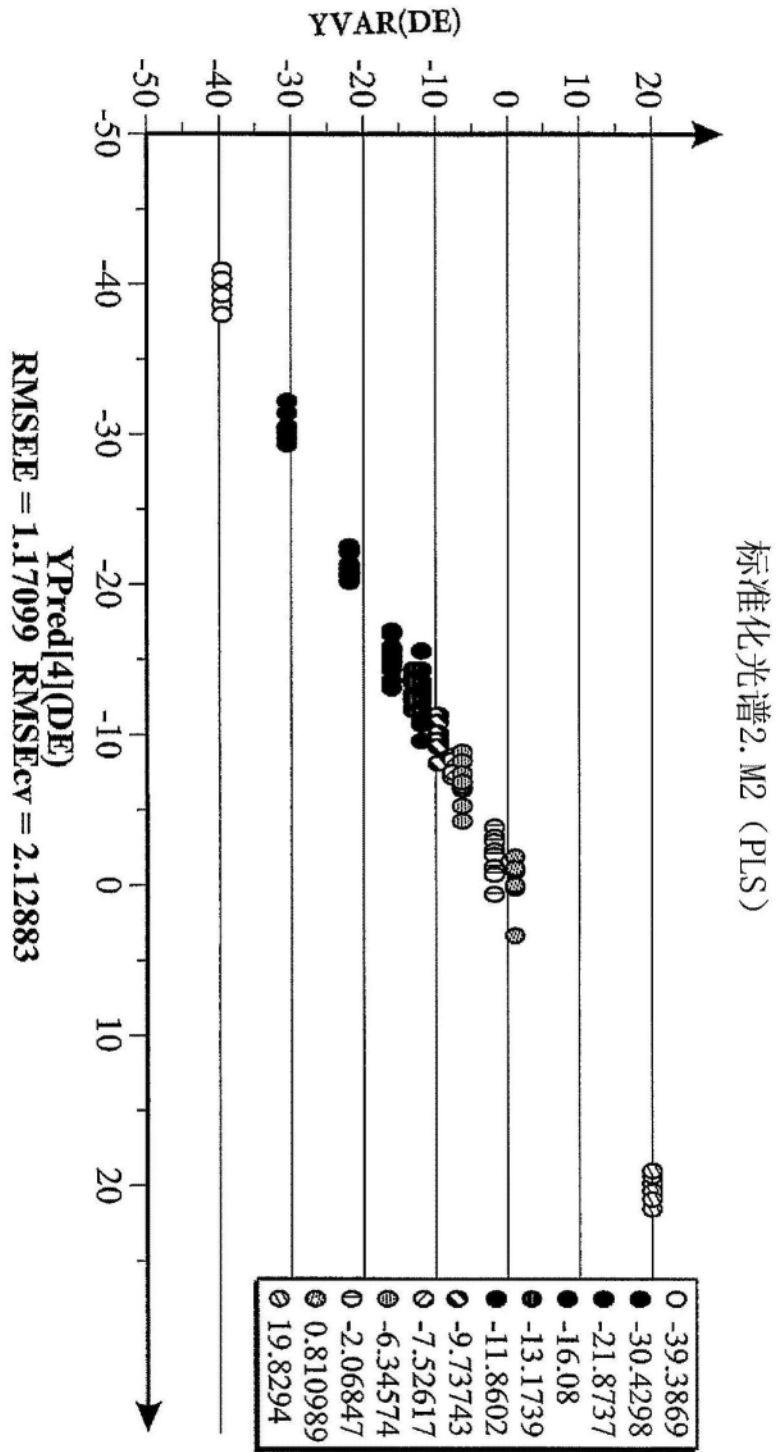


图3

趋势DE对平均值（计算的DE）

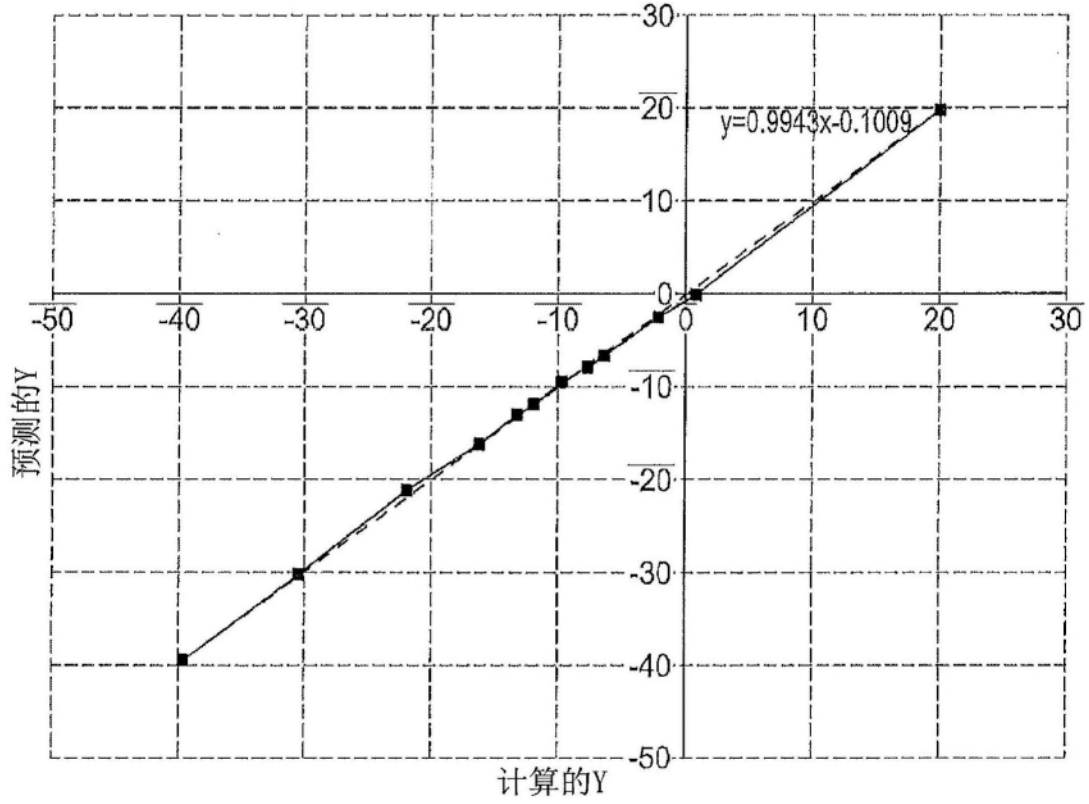


图4

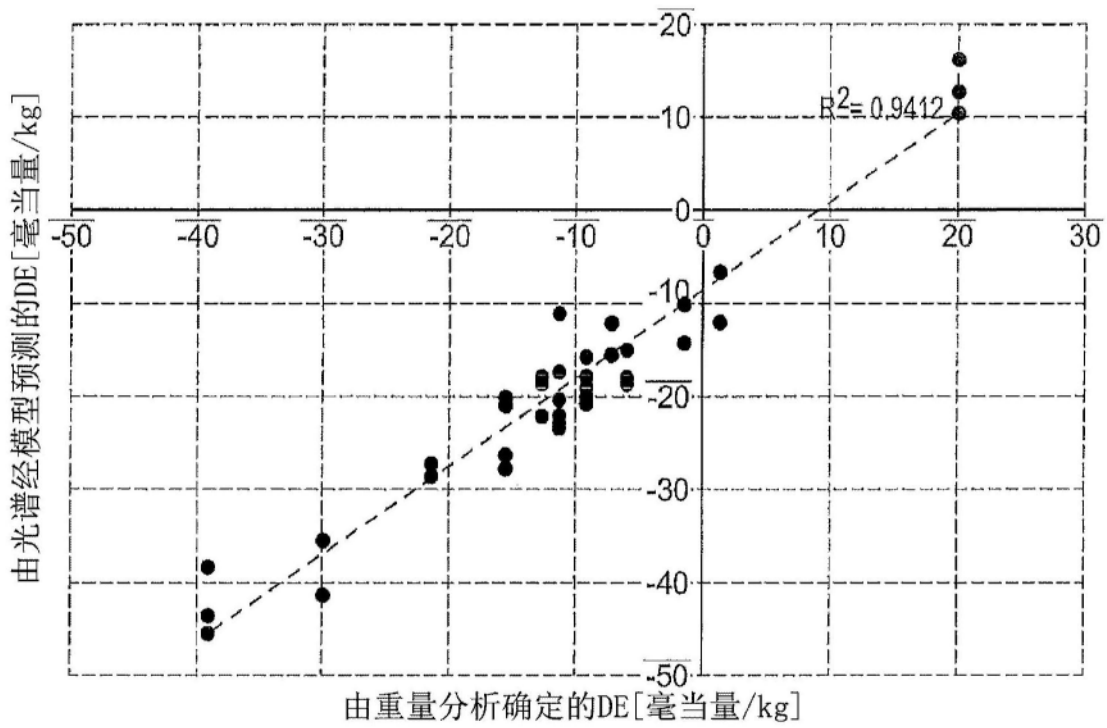


图5

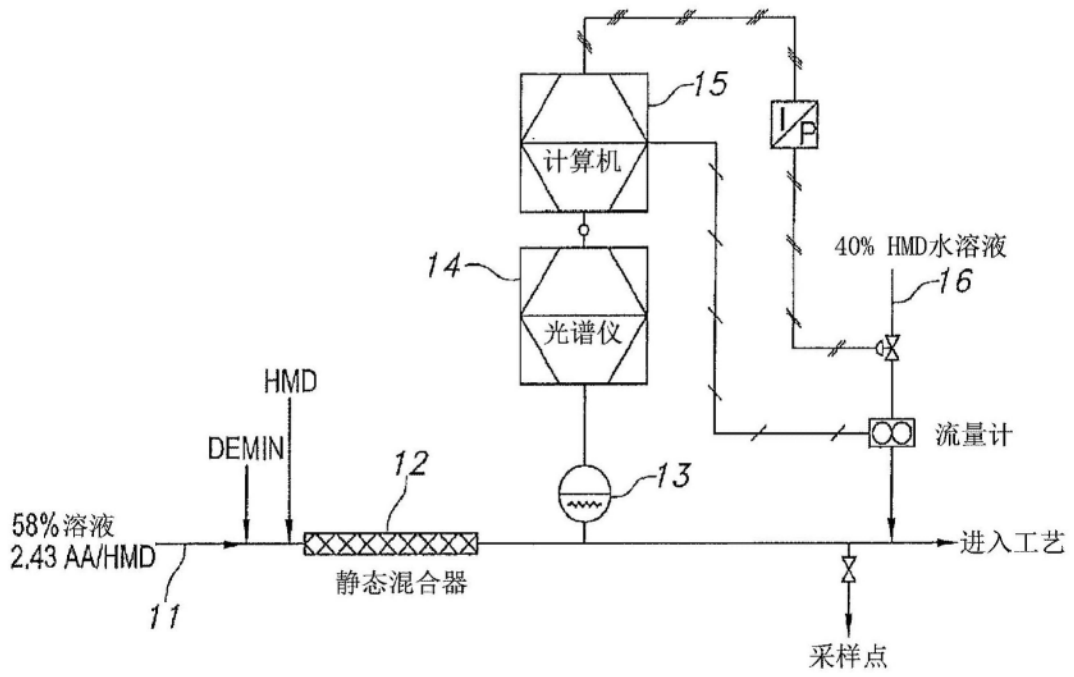


图6

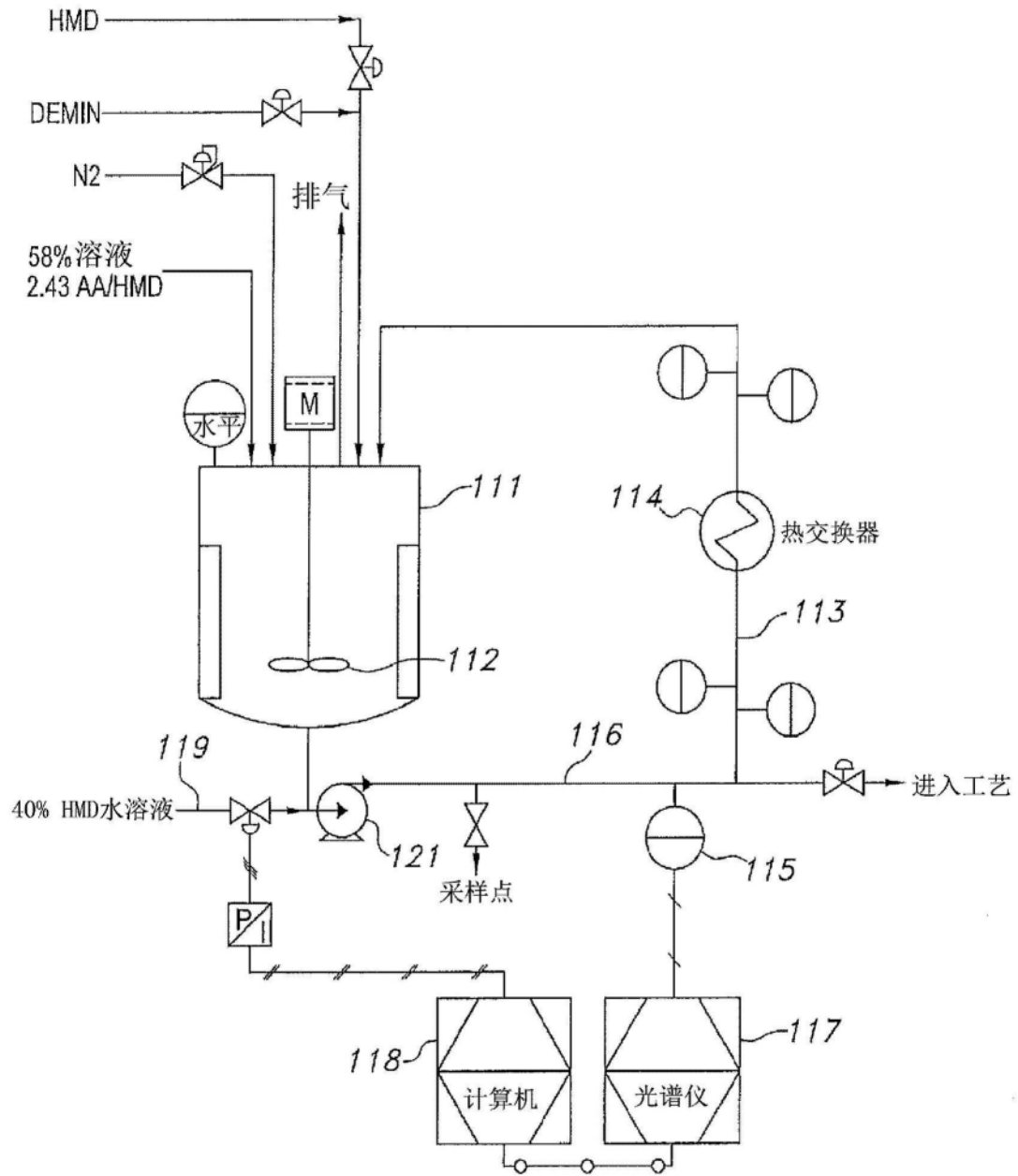


图7

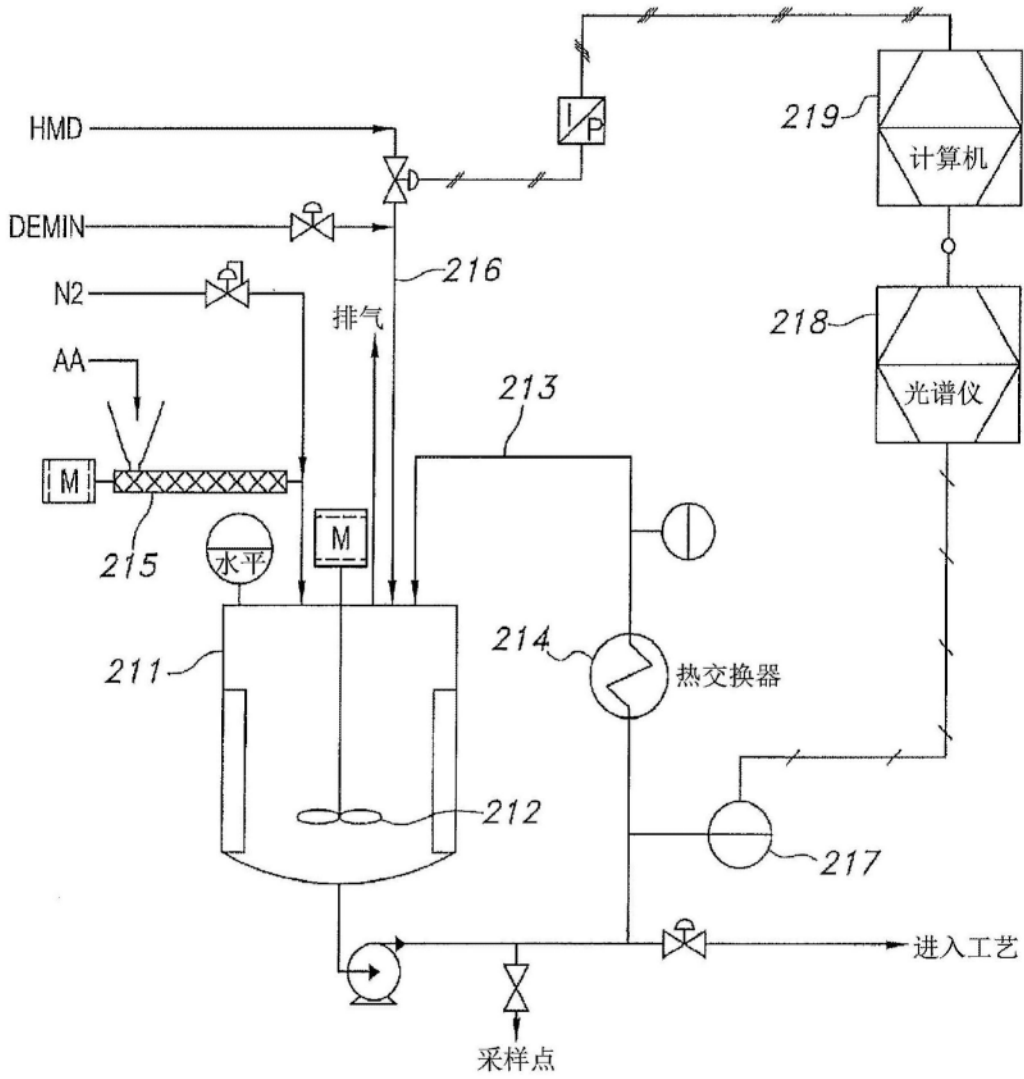


图8

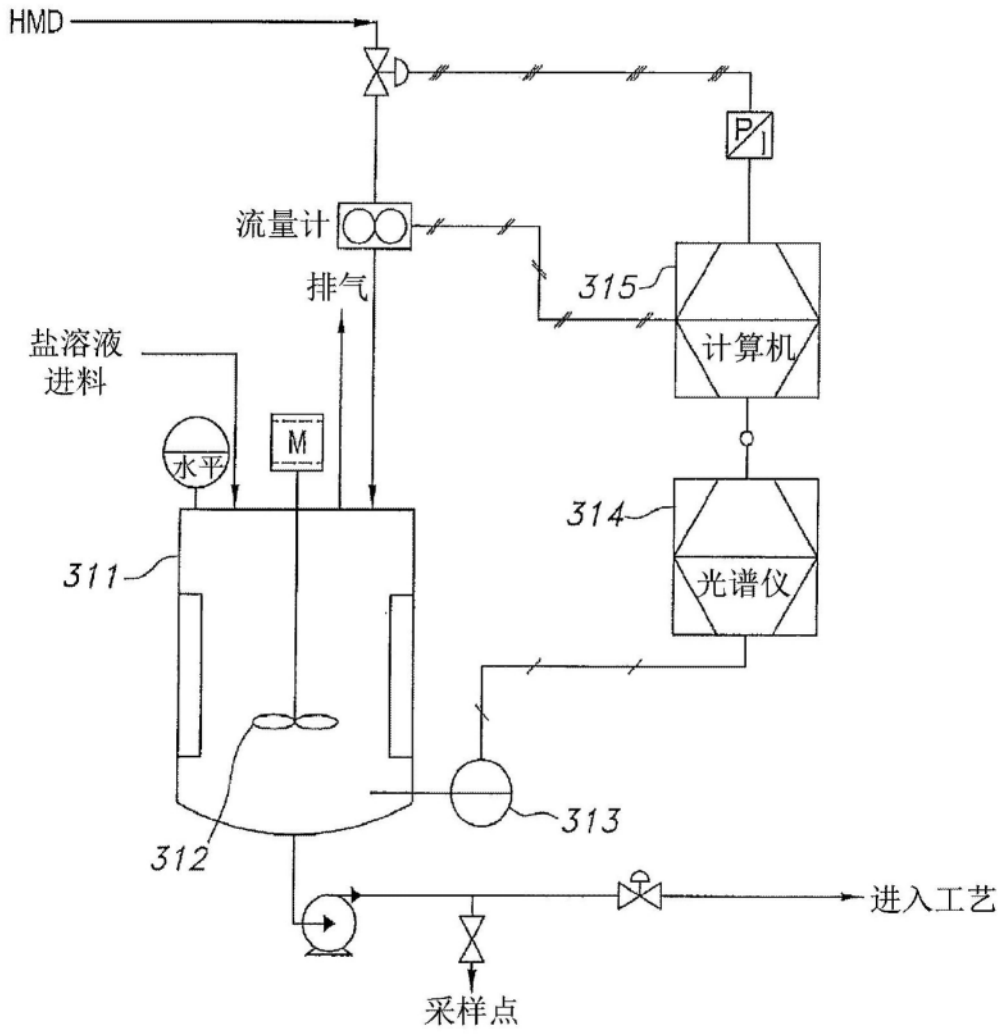


图9