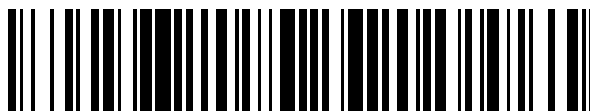


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 302**

51 Int. Cl.:

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

B01J 8/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11005653 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2546227**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una solución acuosa de sales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2016

73 Titular/es:

UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE

72 Inventor/es:

SIEBECKE, EKKEHARD;
BÄR, MIRKO y
RAUE, EBERHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 582 302 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una solución acuosa de sales

La invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de solución de sales, en particular para la producción de adipato de hexametildiamina y a un dispositivo para la realización de un procedimiento de este tipo.

5 De acuerdo con la invención se propone hacer reaccionar, en una primera etapa, una cantidad subestequiométrica de alcanodiamina en relación con ácido alcanodicarboxílico en el agua y, en una segunda etapa posterior, llevar a cabo una dosificación posterior con alcanodiamina, teniendo lugar el ajuste de las relaciones estequiométricas a través de una medición del valor de pH a temperatura constante.

10 En el estado de la técnica se conocen procedimientos para la producción continua de soluciones acuosas de sales de ácidos alcanodicarboxílicos y alcanodiaminas, que se necesitan en particular como producto de partida para la producción de poliamidas.

15 De este modo, el documento EP 0 000 158 B1 describe un procedimiento continuo para la producción de una solución acuosa de sales de ácidos alcanodicarboxílicos y alcanodiaminas. La producción de la solución salina se consigue después mediante reacción de los ácidos alcanodicarboxílicos correspondientes con las alcanodiaminas respectivas en una solución acuosa de la sal que va a producirse en cada caso, conduciéndose la solución acuosa salina en el circuito, haciendo reaccionar en primer lugar ácidos dicarboxílicos con alcanodiaminas en una cantidad menor y entonces se añade la cantidad restante de cantidad alcanodiamina.

20 Un procedimiento adicional para la síntesis de adipato de hexametildiamina a partir de ácido adípico y hexametildiamina para la producción de nailon 66 se conoce por el documento EP 0 122 005 B1. En este procedimiento se produce en primer lugar una solución acuosa de la sal y entonces, en una etapa de procedimiento posterior se consigue mediante evaporación, una concentración de la solución. Por último, entonces en este procedimiento evidentemente, para compensar las pérdidas de la hexametildiamina con la evaporación, se lleva a cabo una dosificación posterior de la hexametildiamina hasta una relación equimolar de hexametildiamina con respecto a ácido adípico.

25 En cambio, se ha mostrado en este caso que los procedimientos del estado de la técnica no llevan aún en todos los puntos a un resultado satisfactorio. De este modo, es difícil en particular la dosificación posterior tal como se propone en el documento EP 0 000 158 B1. Se ha comprobado que con ello no puede realizarse una composición estequiométrica exacta.

30 También el procedimiento, tal como se describe en el documento EP 0 122 005 B1, presenta aún desventajas, dado que en el mismo, el ácido alcanodicarboxílico se utiliza como solución acuosa. También con ello aparecen por lo tanto durante la reacción pérdidas por evaporación, que ya no pueden controlarse con exactitud.

35 A partir de esto, es por lo tanto el objetivo de la presente invención proponer un procedimiento continuo mejorado para la producción de soluciones acuosas de sales mediante reacción de ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono y alcanodiamina con 6 a 12 átomos de carbono. Además es un objetivo de la presente invención indicar un dispositivo correspondiente para ello.

El objetivo se consigue con respecto al procedimiento mediante las características de la reivindicación 1 y en lo referente al dispositivo, mediante las características de la reivindicación 13. Las reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

40 Por lo tanto, de acuerdo con la invención se propone por lo tanto obtener la solución salina porque se dosifica el ácido alcanodicarboxílico como sólido a través de al menos un primer sitio de alimentación en un primer reactor y se dosifica una cantidad subestequiométrica de la alcanodiamina no diluida en al menos un segundo sitio de alimentación así como al mismo tiempo agua en un tercer sitio de alimentación del primer reactor. La solución salina formada de este modo se transfiere de manera continua a un segundo reactor conectado aguas abajo y en el segundo reactor tiene lugar entonces la dosificación posterior con la alcanodiamina. Ahora es esencial para la invención que las relaciones estequiométricas en el primer y segundo reactor se ajusten a través de una medición del valor de pH a temperatura constante.

De acuerdo con la invención, el primer reactor y el segundo reactor son reactores agitados.

50 Una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que el ácido alcanodicarboxílico se introduce como sólido en el primer reactor y con ello es posible una dosificación exacta del sólido. El ácido alcanodicarboxílico como sólido se dosifica a este respecto preferentemente a través de un equipo dosificador con medición gravimétrica de flujo en el primer reactor. De acuerdo con la invención se introduce adicionalmente la alcanodiamina así mismo de forma no diluida en el reactor, de modo que también en este caso puede detectarse exactamente una previsión exacta de la cantidad necesaria para las relaciones estequiométricas necesarias. Es esencial además que entonces en el primer reactor con la alcanodiamina no diluida en la cantidad predeterminada se suministre al mismo tiempo agua, para producir la solución acuosa correspondiente. El ajuste de las relaciones estequiométrica tiene lugar a este respecto a través de una medición de pH a temperatura constante. Las relaciones

- estequiométricas del ácido alcanodicarboxílico con respecto a la alcanodiamina en el primer reactor se ajustan a este respecto de modo que se encuentran en el intervalo de 1 : 0,80 a 0,99, preferentemente de 1 : 0,85 a 0,99 y de manera especialmente preferente de 1 : 0,95 a 0,99. La presión que debe mantenerse en el primer reactor, se encuentra en el intervalo de 0,9 a 1,2 bar (absoluta) y la temperatura en el intervalo de 70 a 120, en particular de 80 a 95 °C, de manera muy especialmente preferente a 90 °C.
- En el primer reactor se mantiene la solución acuosa a una concentración de sales de ácidos alcanodicarboxílicos, alcanodiaminas del 50 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 63 % en peso.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una segunda etapa se transfiere la solución salina así producida de manera continua a un segundo reactor conectado aguas abajo.
- En el segundo reactor se procede ahora de modo que en el mismo se efectúa una dosificación posterior con la alcanodiamina, controlándose también en este caso a su vez, la relación estequiométrica a través de una medición del valor de pH, a temperatura constante.
- Debido a que ahora, tal como se propone en la invención, se procede en dos etapas y en cada etapa individual tiene lugar el ajuste de la relación molar de ácido alcanodicarboxílico con respecto a alcanodiamina a través de una medición del valor de pH, puede garantizarse que en el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una solución salina del ácido alcanodicarboxílico con la alcanodiamina en relaciones molares ideales, sin que, a este respecto, aparezcan pérdidas por evaporación o que tenga lugar una sobredosificación de uno de los componentes de reacción. También pueden incluirse posibles pérdidas por evaporación.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención es además favorable cuando tanto en el primer reactor como en el segundo reactor se efectúa el suministro de los eductos, en particular el suministro del ácido alcanodicarboxílico, en forma sólida bajo una atmósfera de gas protector.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede estar diseñado a este respecto también de modo que el agua y el gas inerte para el primer y/o segundo reactor se conduce en el circuito.
- El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse en principio en todos los ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono y todas las alcanodiaminas con 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferidos de los ácidos alcanodicarboxílicos son ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodioco, ácido dodecanodioco así como mezclas de los mismos. Ejemplos de alcanodiaminas son hexametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecanmetilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano y bis(4-aminociclohexil)propano-2,2.
- La invención se refiere además a un dispositivo para realizar el procedimiento descrito anteriormente.
- El dispositivo se caracteriza en particular porque están previstos dos reactores, que están conectados entre sí, presentando el primer reactor sitios de alimentación separados para los eductos. El primer reactor de acuerdo con la invención tiene por lo tanto al menos un primer sitio de alimentación para el ácido alcanodicarboxílico, al menos un segundo sitio de alimentación para la alcanodiamina y al menos un tercer sitio de alimentación para el agua. El segundo reactor presenta al menos así mismo un sitio de alimentación para la alcanodiamina. El dispositivo tiene además también equipos para la medición del valor de pH, la solución acuosa de sales en el primer y/o segundo reactor y una unidad de control que, por medio del valor de pH medido, permite una dosificación posterior de la alcanodiamina en el segundo reactor.
- Los reactores son de acuerdo con la invención reactores agitados, que pueden estar dotados también de un revestimiento de calentamiento o enfriamiento o en cambio, que presenten un equipo de calentamiento o enfriamiento.
- La invención se explica en detalle a continuación por medio de las Figuras 1 a 4.
- la Figura 1 muestra el cambio del valor de pH en función de la concentración de una solución salina de AH a 90 °C,
- la Figura 2 muestra gráficamente el cambio del valor de pH en función de la temperatura de una solución salina de AH del 63 %,
- la Figura 3 muestra el cambio del valor de pH con la adición de HMD a una solución salina de AH al 63 % a 90 °C y
- la Figura 4 muestra esquemáticamente un dispositivo para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Las Tablas reproducidas en las siguientes Figuras 1 a 3 se refieren a Ejemplos en los que se ha llevado a cabo la producción de una solución salina de AH (adipato de hexametilendiamina) a una solución acuosa al 63 % a 90 °C a partir de ácido adípico sólido (ASS) así como solución líquida de hexametilendiamina (HMD).

La Figura 1 muestra ahora la dependencia del valor de pH de la concentración de la sal de AH a 90 °C. Como se desprende de la Figura 1, en el intervalo interesante desde el punto de vista de la técnica de procesos del 60 al 63 % de contenido de sal de AH en la solución acuosa a 90 °C no se ha establecido dependencia alguna del valor de pH de la concentración de sal de AH.

5 En la Figura 2 se sometió a ensayo la dependencia del valor de pH de la temperatura.

Tal como se desprende de la Figura 2, se muestra una fuerte dependencia del valor de pH de la temperatura de soluciones salinas de AH al 63 %. A una temperatura final de 90 °C se determinó un valor de pH de la solución salina acuosa de AH al 63 % de $\text{pH} = 7,31$. En el intervalo de temperatura interesante para el proceso de 70 a 90 °C el valor de pH varía de manera aproximadamente lineal con la temperatura. Por °C de aumento de temperatura se observa una disminución del valor de pH de aproximadamente 0,01 unidades de pH.

10 En la Figura 3 está representado ahora el cambio del valor de pH con la adición de HMD a la solución salina de AH al 63 % a 90 °C. Como se desprende de la Figura 3, la adición de 1 ml de solución de HMD (corresponde aproximadamente a 7 mmoles), es decir, un exceso de HMD del 0,1 % en moles con respecto a la solución salina de AH al 63 %, lleva al aumento del valor de pH de aproximadamente 0,01 unidades de pH.

15 Tal como resulta de las Figuras 1 a 3 discutidas anteriormente, es posible por lo tanto el ajuste de la relación molar a través de una medición del valor de pH con la condición de que la temperatura se mantenga constante, con una fiabilidad suficiente.

En la Figura 4 está ahora representado esquemáticamente un dispositivo de acuerdo con la invención para llevar a cabo el procedimiento.

20 El dispositivo de acuerdo con la invención se compone, en el ejemplo de realización de acuerdo con la Figura 4, de un reactor agitado 1 y un reactor agitado 2, que están conectados entre sí a través de una conducción 3. En el reactor agitado 1 está previsto al menos un primer sitio de alimentación 4, que sirve para el suministro de ácido adípico en forma de polvo sólido. El ácido adípico (*adipic acid*) se introduce a este respecto en el reactor agitado 1 a partir de una BigBag no representada u otro recipiente de transporte adecuado a través de un dispositivo de dosificación correspondiente (igualmente no representado). El reactor agitado 1 dispone entonces además de un

25 segundo sitio de alimentación 5, que sirve para el suministro de la diamina, en este caso, en el caso de ejemplo de la hexametildiamina (HMD), y un sitio de alimentación 6 adicional para el suministro de agua.

El reactor agitado de acuerdo con la invención está dotado, tal como se desprende de la Figura 4, de una unidad de agitación 7 y presenta además una espiral de calentamiento o enfriamiento 8. En el reactor agitado 1 se efectúa la dosificación tal como se describió anteriormente, en relación subestequiométrica y la realización de la reacción se controla de modo que se ajusta una concentración de aproximadamente el 63 % en el reactor agitado 1. A través de la conducción 3 y una bomba 9 se transfiere entonces la solución salina al reactor agitado 2, dosificándose en este caso hexametildiamina (HMD) adicional a través del sitio de alimentación 10. La cantidad dosificada depende a este respecto de la medición del valor de pH (no representado) y se determina automáticamente. El reactor agitado

30 35 2 está dotado de una salida 11 en el fondo, de modo que la solución salina de AH generada puede transportarse a través de una bomba a un depósito de almacenamiento opcionalmente presente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción en continuo de una solución acuosa de sales mediante reacción de ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono y alcanodiaminas con 6 a 12 átomos de carbono con las siguientes etapas:
- 5 a) se dosifica como sólido una cantidad definida de ácido alcanodicarboxílico a través de al menos un primer sitio de alimentación en un primer reactor de agitación y se dosifica una cantidad subestequiométrica de la alcanodiamina no diluida en al menos un segundo sitio de alimentación, así como al mismo tiempo agua en al menos un tercer sitio de alimentación del primer reactor de agitación, para la producción de una solución salina acuosa en el reactor de agitación,
- 10 b) la solución salina formada se transfiere de manera continua en un segundo reactor de agitación conectado aguas abajo y
- c) tiene lugar una dosificación posterior con la alcanodiamina en el segundo reactor de agitación, ajustándose las relaciones estequiométricas en el primer y el segundo reactores de agitación mediante una medición del valor de pH a temperatura constante.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el primer reactor de agitación se mantiene un valor de pH de 6,0 a 7 y en el segundo reactor de agitación se mantiene un valor de pH de 6,8 a 7,8, preferentemente de 7,0 a 7,4.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en el primer reactor de agitación se mantiene una relación estequiométrica de ácido alcanodicarboxílico con respecto a alcanodiamina de 1 : 0,80 a 0,99, preferentemente de 1 : 0,85 a 0,99 y de manera especialmente preferente de 1 : 0,95 a 0,99.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el primer reactor de agitación se mantiene la solución acuosa a una concentración de sales de ácido alcanodicarboxílico y alcanodiaminas del 50 al 65 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción en el primer y el segundo reactores de agitación se lleva a cabo a temperaturas de 70 °C a 120 °C, en particular de 80 °C a 95 °C, de manera especialmente preferente a 90 °C.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cantidad de alcanodiamina y agua dosificada en el primer reactor de agitación se determina en función de la cantidad de ácido alcanodicarboxílico dispuesto previamente.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido alcanodicarboxílico se dosifica en el primer reactor de agitación mediante un equipo dosificador con medición gravimétrica de flujo.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al primer y/o al segundo reactores de agitación se suministra gas inerte a través de al menos una conducción, para garantizar una atmósfera de gas inerte en los reactores de agitación.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agua y el gas inerte para el primer y/o el segundo reactores de agitación se conducen en circuito.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los ácidos alcanodicarboxílicos se seleccionan del grupo que consiste en ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodico, ácido dodecanodico así como mezclas de los mismos.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la alcanodiamina se selecciona del grupo que consiste en hexametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano y bis(4-aminociclo-hexil)propano-2,2.
- 45 12. Dispositivo para la producción en continuo de una solución acuosa de sales mediante reacción de ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono y alcanodiaminas con 6 a 12 átomos de carbono que comprende:
- 50 a) un primer reactor de agitación (1) para la reacción de los ácidos alcanodicarboxílicos con la alcanodiamina, presentando el primer reactor de agitación (1) al menos un primer sitio de alimentación (4) para los ácidos alcanodicarboxílicos, al menos un segundo sitio de alimentación (5) para la alcanodiamina y al menos un tercer sitio de alimentación (6) para el agua, presentando el primer reactor de agitación (1) un equipo de calentamiento o enfriamiento (8) para ajustar una temperatura constante,
- b) un segundo reactor de agitación (2), que está conectado al primer reactor de agitación (1) y que presenta al menos un sitio de alimentación adicional (10) para la alcanodiamina, presentando el segundo reactor de agitación (2) un equipo de calentamiento o enfriamiento para ajustar una temperatura constante, así como

c) dispositivos de medición para la medición del valor de pH de la solución acuosa de sales en el primer y/o el segundo reactores de agitación y

d) una unidad de control que, basándose en el valor de pH medido, regula una dosificación posterior de la alcanodiamina en el segundo reactor de agitación.

- 5 13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el segundo reactor de agitación (2) está conectado a un depósito de almacenamiento.

Figura 1

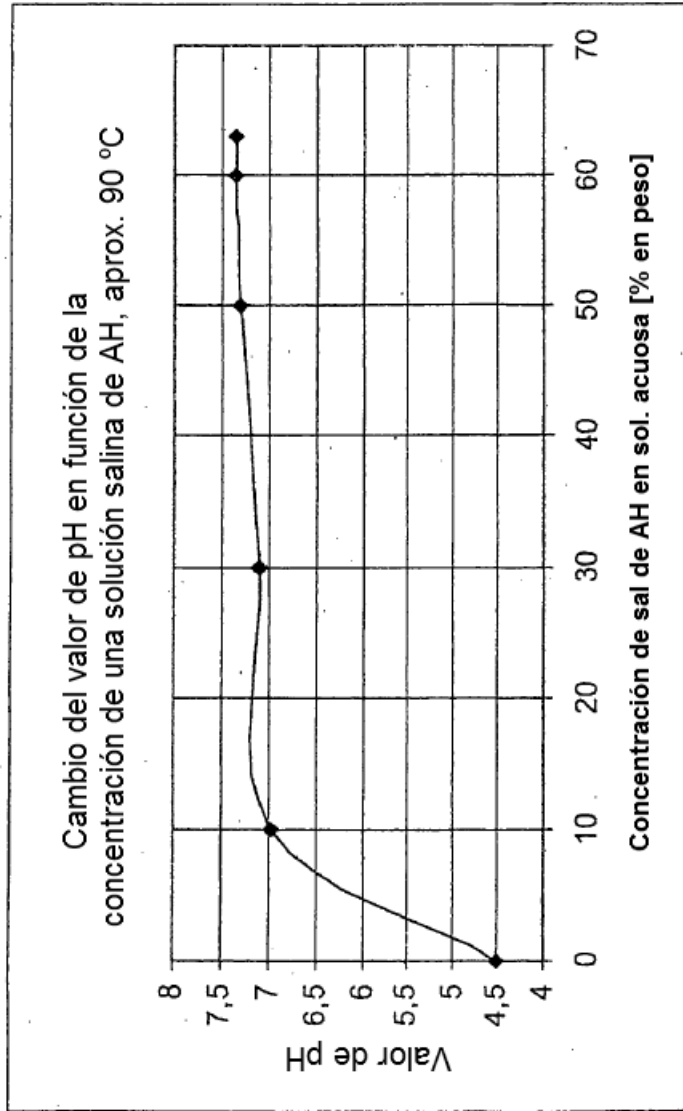


Figura 2

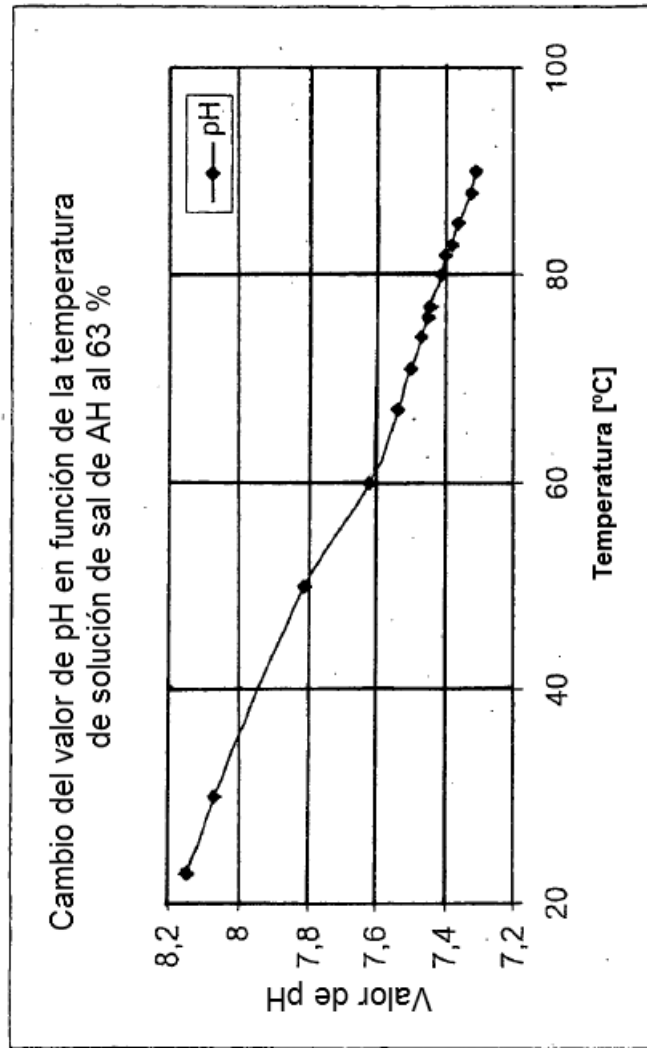


Figura 3

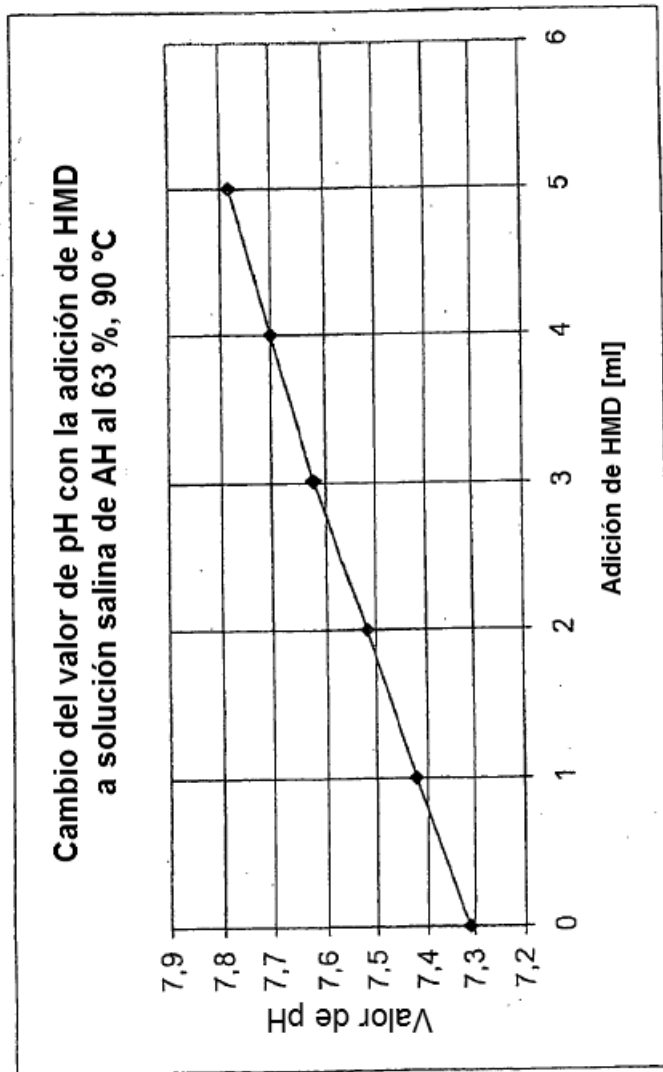


Figura 4

