



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 013 T2** 2006.01.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 124 881 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 013.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/24850**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 956 643.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/24808**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **04.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 69/00** (2006.01)
C08G 69/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

105656 P 26.10.1998 US

(73) Patentinhaber:

**INVISTA Technologies S.a.r.l., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**MARCHILDON, Keith, Ernest, Kingston, CA;
MUTEL, Turgut, Ahmet, Kingston, CA**

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHES POLYMERISATIONSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN
AUS OMEGA-AMINONITRILEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Genauer gesagt, die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Reaktion von ω -Aminonitrilen in einem mit Wasserdampf gespülten mehrstufigen Gegenstromreaktor.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyamide werden herkömmlicherweise durch Kondensationspolymerisation einer zweiwertigen Säure, wie z. B. Adipinsäure, und eines Diamins, wie z. B. Hexamethyldiamin, oder durch Polymerisation von Lactamen, wie z. B. ϵ -Caprolactam, hergestellt. Weitere Verfahren sind bekannt, welche die Herstellung von Polyamiden durch Reaktion von ω -Aminonitrilen mit Wasser beinhalten. Zum Beispiel offenbart Greenwalt, US-A-2 245 129, die Herstellung von Polyamiden durch Erhitzen von ω -Aminonitrilen in Gegenwart von Wasser in einem zweistufigen Prozeß. Im ersten Schritt wird das Reaktionsgemisch in einem geschlossenen Reaktionsbehälter erhitzt, um Polyamid mit niedrigem Molekulargewicht zu bilden. Im zweiten Schritt wird das freigesetzte Ammoniak und überschüssiges Wasser bei Atmosphärendruck oder Unterdruck unter gleichzeitigem und/oder anschließend Erhitzen des Polyamids entfernt, um das Molekulargewicht des Polyamids zu erhöhen. Curatolo et al., US-A-4 568 736, offenbart die Verwendung von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen als Katalysatoren während der Reaktion von ω -Aminonitrilen zur Bildung von Polyamiden. Marks, US-A-5 109 104, offenbart die diskontinuierliche Polymerisation von ω -Aminonitrilen zu hochwertigen Polyamiden. In der internationalen Patentanmeldung PCT/EP/97/04640, die der internationalen Veröffentlichungsnummer WO 98/0889 entspricht, wird ein Verfahren zur Erzeugung eines Polyamids durch Reaktion eines Aminonitrils mit Wasser bei aufeinanderfolgenden abgestuften Temperaturen und abgestuften Drücken offenbart. Bekannt ist außerdem die Erzeugung von Polyamid in einer kontinuierlichen reaktiven Destillationsäule mit bedeutender Gegenstromdestillation einer wäßrigen Salzlösung eines Diamins und von Dicarbonsäure, wie z. B. in US-A-3 900 450 offenbart. In einer neueren internationalen Patentanmeldung PCT/EP/98/08239, die der internationalen Veröffentlichungsnummer WO 99/43732 entspricht, die nach dem Prioritätsdatum der vorliegenden Patentanmeldung veröffentlicht wurde, wird die Reaktion eines Aminonitrils mit Wasser durch reaktive Destillation gelehrt.

[0003] Die meisten auf diesem Gebiet offenbarten Verfahren waren diskontinuierlich, mit begleitenden

möglichen Nachteilen hohen Betriebsaufwands, der Ungleichmäßigkeit des Endprodukts innerhalb der Charge und der Ungleichmäßigkeit des Produkts von einer Charge zur anderen. Die vorliegende Erfindung stellt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus ω -Aminonitrilen bereit, das diese Probleme löst.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0004] Angesichts der obigen Tatsachen bietet die vorliegende Erfindung ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung von Polyamid aus ω -Aminonitril in einem vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktor, wobei die Temperaturregelung für einzelne Stufen entscheidend ist, um mit hohem Wirkungsgrad ein brauchbares Produkt zu erzielen. Genauer gesagt, das Polyamid, aus dem ein brauchbares Produkt hergestellt werden kann (d. h. Polyamidvorpolymer, aus dem schließlich Produkte mit zahlengemittelten Molekulargewichten von mehr als 14000 entstehen können) ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung dadurch charakterisiert, daß es nicht in Reaktion getretene Nitrilendgruppen von weniger als 20 Gramm-äquivalent endständigem Nitril pro Million Gramm Polyamid enthält. Ferner ist die Polymerlinearität von verwendbarem Polyamid dadurch gekennzeichnet, daß dieses weniger als 25 und vorzugsweise weniger als 10 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid enthält.

[0005] Um die Erzeugung eines kommerziell verwendbaren Produkts mit hohem Wirkungsgrad in einem kontinuierlichen Gegenstromreaktorbetrieb zu erreichen, ist jetzt entdeckt worden, daß das Temperaturprofil entlang der Vertikalsäule und der Reaktor-druck gesteuert werden müssen. Genauer gesagt, die Wahl der Reaktorbedingungen (besonders der oberen Reaktorstufen) muß die Absorption von flüchtigen Ausgangsreaktanten unterstützen und gleichzeitig ihren Verlust an flüchtigen Nebenprodukten in dem austretenden Wasserdampf minimieren. Ferner muß die Auswahl und Steuerung der Reaktorbedingungen dazu beitragen, den Gegenstrom aus flüchtigen Nebenprodukten zum stromaufwärts liegenden Teil des Prozesses zu lenken, wo sie mit geringerer Wahrscheinlichkeit die Polymerisationsreaktion begrenzen oder umkehren.

[0006] Diese beiden Vorteile werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren, zum Beispiel in dem Fall, wo dem Flüssigkeitszufluß ein Katalysator zugesetzt wird, teilweise aufgrund der Temperatur mindestens einer obersten Stufe des Reaktors realisiert, die zwischen 190 und 220°C gehalten wird, während die Temperatur mindestens einer untersten Stufe des Reaktors zwischen 260 und 290°C und der Druck zwischen 0,69 MPa Überdruck (100 psig) und 2,07 MPa Überdruck (200 psig) gehalten wird. In dem Fall ohne Zusatz eines Katalysators zum Flüssigkeitszu-

fluß ist die Temperatur mindestens einer obersten Stufe des Reaktors zwischen 230 und 250°C zu halten, die Temperatur mindestens einer untersten Reaktorstufe wird zwischen 260 und 290°C gehalten, und der Druck wird zwischen 2,76 MPa Überdruck (400 psig) und 5,52 MPa Überdruck (800 psig) gehalten. Zur Förderung der obigen Vorgänge bieten die diskreten Stufen der vorliegenden Erfindung Orte, wo Wärme ohne weiteres zugeführt oder entfernt werden kann, um die Temperatur und Zusammensetzung der Stufe zu steuern. Ein bevorzugtes Temperaturprofil entlang der Säule erfordert, daß die Temperatur der obersten Stufe 2 bis 10°C, besonders bevorzugt 5°C beträgt, d. h. höher ist als die Temperatur, die einem Partialdruck entspricht, bei dem der Druck von reinem Wasserdampf zahlenmäßig gleich dem Betriebsdruck des Reaktors ist, Gleichzeitig erfordern die unteren Stufen des Reaktors für dieses bevorzugte Temperaturprofil, daß eine Temperatur zwischen 260 und 290°C, vorzugsweise von etwa 270°C gehalten wird.

[0007] Folglich bietet die vorliegende Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamid aus ω -Aminonitril mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors (**100**), wobei der Reaktor mit einem Rührwerk (**28**) zur Ausführung des mechanischen Mischens in den unteren zwei oder drei Stufen des Reaktors sowie mit einer inneren perforierten Sperreinrichtung zur Erzeugung mehrerer Stufen und zum Herstellen eines Kontakts zwischen einem ω -Aminonitrilstrom und einem im Gegenstrom dazu fließenden Wasserdampfstrom ausgestattet ist;
- b) Einleiten eines ω -Aminonitril-Reaktantenstroms (**24**) in der Nähe des oberen Endes des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors;
- c) Einleiten eines wasserdampfhaltigen Stroms (**25**) in mindestens eine der untersten Stufen des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors;
- d) entweder:
 - d1) Halten mindestens einer obersten Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 230°C und 250°C, Halten mindestens einer untersten Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 260°C und 290°C und Halten des Drucks zwischen 2,76 MPa(ü) (400 psig) und 5,52 MPa(ü) (800 psig), wobei die Hydrolyse des ω -Aminonitrils und die Polymerisation in Abwesenheit eines Katalysators erfolgen; oder
 - d2) Halten mindestens einer obersten Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 190°C und 220°C, Halten mindestens einer untersten Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 260°C und 290°C und Halten des Drucks zwischen 0,69 MPa(ü) (100 psig) und 2,07 MPa(ü) (300 psig), wobei die Hydrolyse des ω -Aminonitrils und die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators erfolgen, und wobei die Polymerline-

arität des gewonnenen Polyamids ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß es weniger als 10 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid enthält;

e) Entnahme eines wasserdampf- und ammoniakhaltigen Stroms als Überkopfprodukt des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors; und

f) Gewinnung eines polyamidhaltigen Produktstroms vom Boden des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors, wobei das Polyamid dadurch gekennzeichnet ist, daß es nicht umgesetzte Nitrilendgruppen von weniger als 20 Grammäquivalent pro Million Gramm Polyamid aufweist, und wobei die Polymerlinearität des gewonnenen Polyamids ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß es weniger als 25 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid aufweist.

[0008] Die Linearität des gewonnenen Polyamids ist ferner dadurch charakterisiert, daß dieses weniger als 25 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid, vorzugsweise weniger als 10 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid enthält.

[0009] Die vorliegende Erfindung bietet ferner eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens, wobei die Herstellung von Polyamid aus ω -Aminonitril in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt wird, und wobei die Temperatur mindestens einer obersten Stufe des Reaktors zwischen 190 und 220°C gehalten wird, die Temperatur mindestens einer untersten Stufe des Reaktors zwischen 260 und 290°C und der Druck zwischen 0,69 MPa(ü) (100 psig) und 2,07 MPa(ü) (300 psig) gehalten wird, und wobei die Polymerlinearität des gewonnenen Polyamids ferner dadurch charakterisiert ist, daß dieses weniger als 10 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid enthält.

[0010] Die vorliegende Erfindung bietet eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens, wobei die Herstellung von Polyamid aus ω -Aminonitril in Abwesenheit eines Katalysators ausgeführt wird, und wobei die Temperatur mindestens einer obersten Stufe des Reaktors zwischen 230 und 250°C, die Temperatur mindestens einer untersten Stufe des Reaktors zwischen 260 und 290°C und der Druck zwischen 2,76 MPa(ü) (400 psig) und 5,52 MPa(ü) (800 psig) gehalten werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Seitenansicht einer Ausführungsform eines vertikalen mehrstufigen Reaktors, der für die Durchführung des erfindungsgemäßen kontinuierlichen Polymerisationsprozesses verwendbar ist. Der Reaktor ist unter Verwendung perforierter Sperreinrichtungen **12-21** in diskrete Stu-

fen 1-11 unterteilt.

[0012] **Fig. 2** zeigt eine Schnittansicht des vertikalen mehrstufigen Reaktors entlang den Linien II-II.

[0013] **Fig. 3** zeigt eine schematische geschnittene Seitenansicht eines vertikalen mehrstufigen Reaktors, die das Vorhandensein eines unabhängigen Heizelements 29-37 in jeder Reaktorstufe und die Gegenwart eines Teilkondensors am oberen Ende der Säule darstellt.

[0014] **Fig. 4** zeigt eine schematische geschnittene Seitenansicht eines vertikalen mehrstufigen Reaktors, die ein Verfahren zur Verminderung des Feuchtigkeitsgehalts des Polymerprodukts durch Zufuhr von Stickstoff 40 zur Reaktorsäule darstellt.

[0015] **Fig. 5** zeigt schematisch ein bevorzugtes Verfahren zur Behandlung des aus der mehrstufigen Reaktorsäule austretenden Produkts, wie z. B. die Abtrennung von Wasserdampf 44 von dem flüssigen Produktstrom 45.

[0016] **Fig. 6** zeigt eine schematische geschnittene Seitenansicht einer Reaktorstufe, die ein rundes zentrales Fallrohr mit einem doppelkegelförmigen Anbauteil am Boden zur Ablenkung der Gasblasen enthält.

[0017] **Fig. 7** zeigt eine schematische geschnittene Seitenansicht einer Reaktorstufe, die mehrere dreieckförmig angeordnete Fallrohre enthält, wobei jedes Fallrohr in einem Winkel zu einer ausgedehnten Ellipsoidplatte abgeschrägt ist, um die Gasblasen abzulenken.

[0018] **Fig. 8** zeigt eine Schnittansicht der vertikalen Reaktorstufe von **Fig. 7**, die über die vertikale Reaktorstufe von **Fig. 6** gestapelt ist, entlang den Linien VIII-VIII.

AUSFÜHRUNGSARTEN DER ERFINDUNG

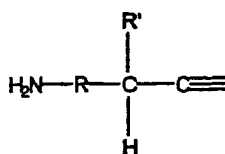
[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein kontinuierlicher Prozeß zur Herstellung von Polyamiden durch Reaktion von ω -Aminonitrilen in einem mehrstufigen Gegenstromsäulenreaktor. Das ω -Aminonitril wird durch Reaktion mit gelöstem Wasser hydrolysiert, das durch Wasserdampf zugeführt und ergänzt wird, der im Gegenstrom zur Strömungsrichtung der ω -Aminonitrile und späterer Reaktionsprodukte fließt, und unter den Betriebsbedingungen der Säule polymerisiert, um ein Polyamid zu bilden.

[0020] Eine Lösung von ω -Aminonitril wird kontinuierlich in der Nähe des oberen Endes eines mehrstufigen Säulenreaktors zugeführt. Das Einsatzmaterial ist vorzugsweise reines ω -Aminonitril oder eine wäßrige Lösung, die vorzugsweise etwa 80 bis 95

Gew.-% ω -Aminonitril enthält. Das ω -Aminonitril-Einsatzmaterial wird der Säule mit einer Temperatur zugeführt, welche die Einstellung und das Halten der gewünschten Temperaturen in der Säule besonders erleichtert, wobei die Zuflußtemperatur im allgemeinen zwischen der Temperatur, die erforderlich ist, um das Einsatzgut im wesentlichen im geschmolzenen Zustand zu halten (d. h. in dem Zustand, in dem es gepumpt werden kann) und der Temperatur der Flüssigkeit am Eintrittspunkt innerhalb der Säule liegt. Gesättigter Wasserdampf oder Wasserdampf, der einen kleinen Wasseranteil enthält, oder überhitzter Dampf bei einer Temperatur bis etwa zur Temperatur der Flüssigkeit innerhalb des Reaktors am Eintrittspunkt des Wasserdampfs, wird kontinuierlich einer oder mehreren unteren Stufen des Säulenreaktors mit einer Massendurchflußgeschwindigkeit (lb/h) zugeführt, die mindestens 30% des Massendurchsatzes des Einsatzguts beträgt und vorzugsweise annähernd gleich diesem Massendurchsatz ist.

[0021] Das Einsatzgut enthält wahlweise einen Katalysator. Sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen werden bevorzugt, wie z. B. diejenigen, die in Curatolo et al., US-A-4 568 736, offenbart werden. Zum Beispiel können phosphorige Säure, Phosphonsäure, alkyl- und arylsubstituierte Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Phosphorsäure, Gemische davon und dergleichen eingesetzt werden. Jede Phosphorverbindung, die während der Reaktion zu einer oxygenierten Phosphorsäure oder einem Salz hydrolysiert, ist gleichfalls verwendbar. Die sauerstoffhaltigen Phosphorkatalysatoren werden typischerweise in einem auf das ω -Aminonitril bezogenen Gewichtsanteil von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 Gew.-%, zugesetzt. Bevorzugte Katalysatoren sind unter anderem Phosphorsäure, phosphorige Säure, Phenylphosphinsäure und 2-(2'-Pyridyl)ethylphosphonsäure.

[0022] ω -Aminonitrile, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind diejenigen, die in Curatolo et al., US-A-4 568 736, beschrieben werden, und haben die folgende Formel:



wobei R ein zweiwertiges organisches Radikal und R' Wasserstoff oder ein einwertiges organisches Radikal ist. Bevorzugte Verbindungen sind ω -Aminoalkylnitrile, wobei R ein lineares aliphatisches Radikal und R' Wasserstoff oder ein lineares aliphatisches Radikal ist, und wobei das ω -Aminoalkylnitril 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthält. Repräsentative ω -Aminonitrile sind unter anderem 6-Aminocapronitril, 12-Aminolauronitril, 3-Aminopropionitril und 4-Cyanoanilin. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das ω -Amino-

nitril 6-Aminocapronitril. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es notwendig, daß das ω -Aminonitril unter den im Säulenreaktor herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen und bei der Flüssigkeitszusammensetzung im Reaktor vollständig oder weitgehend in der Flüssigkeit innerhalb des Säulenreaktors löslich ist und unter den Bedingungen im unteren Drittel des Reaktors vollständig löslich ist.

[0023] Das ω -Aminonitril-Einsatzgut kann ein Gemisch von ω -Aminonitrilen sowie von anderen polyamidbildenden Monomeren enthalten, die mit dem ω -Aminonitril reagieren. Zu diesen Monomeren gehören diejenigen, die, jedes für sich genommen, Amidbildungsfähigkeit aufweisen, wie z. B. Lactame, Aminoalkylamide und Aminosäuren. Sie können in einem beliebigen Verhältnis zu den ω -Aminonitrilen beigemengt werden. Beispiele sind Caprolactam, 6-Aminocaproamid und 6-Aminocapronsäure. Eine weitere Klasse von Monomeren sind diejenigen, die in Kombination mit anderen Monomeren zugesetzt werden müssen, um Amidbindungen zu bilden. Derartige Monomere sind zweiwertige Säuren, Diamine, Diamide und Dinitrile. Sie können einzeln in kleinen Anteilen von im allgemeinen nicht mehr als etwa 50 Mol pro Million Gramm Polymerendprodukt beigemengt werden, um eine gewünschte Differenz zwischen Carboxyl- und Amin-Enden zu erzielen. Sie können als stöchiometrisch ausgeglichene Paare von komplementärer Funktionalität in beliebigem Verhältnis zu den ω -Aminonitrilen beigemengt werden. Beispiele sind Adipinsäure, Hexamethylendiamin, Adipamid und Adiponitril. Diese anderen Komponenten können als Flüssigkeit oder als Feststoff zugesetzt werden, der zusammen mit dem ω -Aminonitril eingeschlämmt wird. Alle Komponenten sollten unter den Temperatur- und Druckbedingungen und bei der Flüssigkeitszusammensetzung innerhalb der Säule vollständig oder weitgehend in dem Säulenreaktor löslich sein und unter den Bedingungen im unteren Drittel des Reaktors vollständig löslich sein.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut anwendbar, wenn ein größerer Teil des Einsatzgutes Verbindungen aufweist, die Nitrilgruppen enthalten. Das Einsatzgut kann außerdem eine Polyamid-Vorpolymerfraktion enthalten. Zum Beispiel kann ein Teil des in dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Vorpolymers zusammen mit dem Einsatzgut dem Kreislauf wieder zugeführt werden. Dieser Teil ist typischerweise Vorpolymermaterial, das bei der Weiterverarbeitung aus dem Polymer entfernt wird, z. B. durch Verdunstung oder Flüssig-Extraktion, und macht bis zu etwa 10 Gew.-% des Produktstroms aus. Ein größerer Anteil könnte verarbeitet werden. Durch die Einbeziehung dieses Materials wird die Produktionskapazität des Säulenreaktors vermindert.

[0025] Standard-Destillationssäulen eignen sich zur

Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wenn die Verweilzeiten in den Stufen verlängert werden, um ausreichend Zeit für die Hydrolyse der Nitrilgruppen bereitzustellen. Die erforderliche Flüssigkeitsverweilzeit im Reaktor beträgt etwa eine Stunde bis vier Stunden, um einen ausreichenden Nitrilhydrolysegrad zu erreichen.

[0026] Der Säulenreaktor ist mit Inneneinrichtungen ausgestattet, beispielsweise, aber nicht beschränkt auf Siebböden und Rührwerke, um einen wirksamen abgestuften Kontakt des im Gegenstrom fließenden Wasserdampfs mit dem flüssigen Reaktionsgemisch zu bewirken und eine im wesentlichen vollständige Hydrolyse der Nitrilgruppen und Entfernung von Ammoniak, das durch chemische Reaktion erzeugt wird, sicherzustellen. Wie in [Fig. 1](#) dargestellt, wird die innere Konfiguration eines im allgemeinen durch das Bezugszeichen **100** dargestellten mehrstufigen Reaktors, der sich zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung eignet, in diskrete Stufen **1-11** unterteilt, wobei perforierte Sperreinrichtungen **12-21** zwischen den Stufen verwendet werden. Die Barrieren, siehe [Fig. 2](#), enthalten kleine Perforationen **22**, die den Dampf von einer Stufe zur anderen nach oben fließen lassen, und ein größeres Rückfluß- bzw. Fallrohr **23**, das von jeder Stufe in und unter die Oberfläche des Reaktionsgemischs in der darunter liegenden Stufe führt und die Flüssigkeit von einer Stufe zur anderen abwärts fließen läßt. Die Anzahl der Stufen wird so gewählt, daß pro Volumeneinheit der Flüssigkeit eine hohe Stoffaustauschgeschwindigkeit und chemische Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird. Ein typischer Bereich sind 5 bis 15 Stufen.

[0027] Das ω -Aminonitril-Einsatzgut **24** wird in der Nähe des oberen Endes des mehrstufigen Säulenreaktors **100** kontinuierlich zugeführt, und Wasserdampf wird kontinuierlich einer oder mehreren von den untersten Reaktorstufen zugeführt. Der Wasserdampf kann gesättigter Dampf sein, oder Dampf, der einen geringen Wasseranteil enthält, oder überhitzter Dampf, wobei überhitzter Wasserdampf bevorzugt wird, um den Heizbedarf innerhalb des Reaktors zu minimieren. Wasserdampf und Ammoniakdampf werden am oberen Ende der Säule als Dampfstrom **26** entfernt. Polyamid-Produkt **27** wird kontinuierlich aus der untersten Stufe **11** entnommen. Die Säule weist vorzugsweise Mittel zur Abtrennung und Rückführung etwaiger ω -Aminonitril- und/oder Lactamanteile auf, die aus dem oberen Teil der Säule als Dampf oder als mitgeführte Flüssigkeit austreten. Ein derartiges Mittel ist ein Teilkondensator **46** (siehe [Fig. 3](#)) am Kopf der Säule. Durch Beeinflussung der Durchflußmenge und der Temperatur der Kühlflüssigkeit, die bei **47** in die Kühlungsseite des Teilkondensators eintritt und bei **48** austritt, wird der Kondensator **46** auf einer Temperatur gehalten, die ausreicht, um den größten Teil des ω -Aminonitrils und/oder Lactams zu kondensieren und zur Säule zurückzuführen und da-

bei der Entfernung von Wasserdampf und Ammoniak im Dampfstrom **26** zuzulassen. Zusätzlich können eine oder mehrere Stufen oberhalb der Eintragsstufe zu dem Säulenreaktor hinzugefügt werden, und über der obersten dieser Stufen kann ein Teilkondensator vorgesehen werden, um Rücklaufflüssigkeit bereitzustellen.

[0028] Die Temperatur in der Säule wird ausreichend hoch gehalten, damit das Reaktionsgemisch nicht gefriert. Die Temperatur in der obersten Stufe **1** der Säule wird auf einem niedrigeren Wert gehalten als die Temperatur in der untersten Stufe **11**. Die Kopftemperatur wird auf einem Wert gehalten, der hoch genug ist, um eine gute Hydrolysegeschwindigkeit des ω -Aminonitrils zu erreichen und dennoch eine übermäßige Verdampfung von ω -Aminonitrilen und/oder Lactamen zu vermeiden. Es ist möglich, eine kombinierte Auswahl der Temperatur der oberen Stufe und eines Teilkondensators anzuwenden, um den Abfluß dieser beiden Reaktanten zu minimieren. Die Temperatur der untersten Stufe **11** wird hoch genug eingestellt, um eine angemessene Polymerisationsgeschwindigkeit zu erzielen, aber nicht so hoch, daß man eine Zersetzung erhält. Zum Beispiel können sich sekundäre Amine bilden, wenn Aminenden miteinander kondensieren. Sekundäre Amine sind unerwünscht, weil sie Verzweigungspunkte im Polymer und einen Verlust an wünschenswerten Gebrauchseigenschaften erzeugen. Die Möglichkeit zur Bildung von sekundären Aminen besteht in der gesamten Säule; daher ist es wichtig, daß die mittlere Temperatur in den Stufen einen Wert nicht übersteigt, oberhalb dessen die Bildung von sekundären Aminen für das Produkt schädlich wird. Gemittelt über die unteren zwei Drittel des Reaktors, beträgt diese Temperatur annähernd 275°C. Da die Hydrolysereaktion exotherm ist, wird die Säule zur Temperaturregelung wahlweise mit einer Wassereinspritzeinrichtung **38** in allen oder in ausgewählten Stufen ausgestattet. Wenn das Einsatzgut 6-Aminocapronitril aufweist, wird die oberste Stufe vorzugsweise auf einer Temperatur zwischen etwa 190°C und 220°C mit Katalysator und zwischen 230°C und 250°C ohne Katalysator gehalten, und die unterste Stufe wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 275°C und 290°C betrieben. Alle oder die meisten Stufen sind vorzugsweise mit einer Einrichtung zur unabhängigen Temperaturregelung ausgestattet. Diese Regelung erfolgt am besten durch Verwendung eines heißen, fließenden, flüssigen Wärmeübertragungsmittels, das durch Mäntel, Rohrschlangen oder andere Wärmeübertragungseinrichtungen **29-37** fließt (siehe [Fig. 3](#)), die sowohl zum Heizen als auch zum Kühlen verwendet werden können.

[0029] Die Säule wird unter erhöhtem Druck betrieben, vorzugsweise über 0,34 MPa(ü) (50 psig), stärker bevorzugt bei 0,69 MPa(ü) (100 psig) bis 2,07 MPa(ü) (300 psig) mit Katalysator und bei 2,76

MPa(ü) (400 psig) bis 5,52 MPa(ü) (800 psig) ohne Katalysator, um eine im wesentlichen vollständige Hydrolyse der Nitrilenden in dem ω -Aminonitril zu erreichen, die erforderlich ist, um hochwertiges Polymer zu erhalten. Das Produkt sollte vorzugsweise nicht mehr als etwa 10 bis 20 Grammäquivalent nicht hydrolysierte Nitrilenden pro Million Gramm Polymer enthalten, damit sein Molekulargewicht später leicht auf das höchste mittlere Molekulargewicht erhöht werden kann, das für eine bestimmte Endanwendung erforderlich ist. Der Druck kann durch ein Druckregelventil **39** geregelt werden, dessen Öffnung kontinuierlich verstellt wird, um die Ausflußmenge des Dampfstroms **26** als Reaktion auf den gemessenen Druck im Behälter zu variieren. Unter den Temperaturbedingungen und bei der Konzentration von Wasser, funktionellen Amingruppen und Katalysator im Reaktor werden die Nitrilenden in Kombination mit funktionellen Amingruppen weitgehend in Amidbindungen umgewandelt, wobei Wasser verbraucht und Ammoniak freigesetzt wird. Das Ammoniak wird im Dampfstrom **26** aus dem Reaktor ausgetragen.

[0030] Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der Gegenstrombetrieb der Säule dazu führt, daß Ammoniak kontinuierlich durch Wasserdampf aus den unteren Teilen des Reaktors nach oben durch die oberen Teile und mit dem am Kopf austretenden Dampfstrom nach außen gespült wird. Aus zwei Gründen ist es wichtig, die Konzentration von Ammoniak im unteren Teil der Säule zu minimieren: Ammoniak reagiert mit Amidbindungen und spaltet diese auf und begrenzt daher die Zunahme des Molekulargewichts des Polymers, und Ammoniak im Dampf vermindert den Partialdruck von Wasserdampf in dem Dampf und damit die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Wassers, wodurch die Geschwindigkeit der Nitrilhydrolyse vermindert wird. Diese beiden Effekte wären besonders schädlich im unteren Teil des Reaktors, wo der Anteil an Amidbindungen am höchsten ist und wo die Geschwindigkeit der Nitrilhydrolyse bereits niedrig ist, weil wenige Nitrilenden übrig bleiben. Eine ähnliche Spülung von Ammoniak wird im Chargenbetrieb ausgeführt, indem gelöstes Wasser in das Ausgangsreaktionsgemisch eingeleitet und im Verlauf der Reaktion Wasserdampf oder Wasser in das Gemisch eingespritzt werden. Eine ähnliche Spülung von Ammoniak kann in einem kontinuierlichen Parallelstromprozeß ausgeführt werden, wo sich Dampf und Flüssigkeit in die gleiche Richtung bewegen, aber in diesem Fall müssen große Wasserdampfmengen eingesetzt werden, um das Ammoniak ausreichend zu verdünnen und ein angemessenes Molekulargewicht und eine ausreichende Hydrolyse der Nitrilenden zu erreichen.

[0031] In den oberen Stufen der Säule ist die Viskosität des Reaktionsgemischs niedrig genug, damit bei geeigneter Konstruktion der perforierten Sperrrichtungen **12-21** Gasblasen aus dem Wasserdampf

und Ammoniakdampf zu einer wirksamen Durchmischung im Reaktionsgemisch führen. Am Boden der Säule, wo die Viskosität am höchsten ist, wird vorzugsweise in einer oder mehreren von den untersten Stufen im Reaktor ein Mischer **28** eingesetzt. In dem in [Fig. 1](#) dargestellten Reaktor ist in den unteren zwei Stufen mechanisches Mischen vorgesehen.

[0032] Vorzugsweise ist das Mischen in jeder Stufe entweder durch richtige Anordnung von Rohrschlangen, um ein durch Gas verursachtes Durchmischen zu unterstützen, oder durch mechanisches Rühren in den untersten Stufen beeinflussbar, wo die Gasdurchmischung wegen hoher Viskositäten nicht ausreicht, um eine Flüssigkeitsumleitung zwischen den Stufen zu minimieren. Die Flüssigkeitsumleitung vermindert den gewünschten Reaktionswirkungsgrad und führt entweder zu einem größeren Reaktor, um bei einer gegebenen Durchflußgeschwindigkeit die gleiche Umsetzung zu erreichen, und/oder zu einem erhöhten Verhältnis von Nebenreaktionen zu der bevorzugten Reaktion, wodurch Qualitätsprobleme entstehen. Das Höhe/Durchmesser-Verhältnis für jede Stufe beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,2, um den gewünschten Mischwirkungsgrad zu erzielen.

[0033] Die Gesamtausbeute der Nitrilumsetzung im Säulenreaktor wird durch Axialvermischung zwischen den Stufen im Säulenreaktor als Ergebnis des Flüssigkeitsrückflusses durch die Fallrohre vermindert, ausgelöst durch große Blasen, die entweder in die Fallrohre eintreten oder Flüssigkeit in die Fallrohre pressen, wenn sie sich den Fallrohren nähern. Daraus resultiert entweder ein größerer Reaktor, um die gleiche Umsetzung bei gegebener Durchflußgeschwindigkeit zu erzielen, und/oder ein größeres Verhältnis von Nebenreaktionen zur bevorzugten Reaktion, wodurch Qualitätsprobleme entstehen. In dem vorliegenden Säulenreaktor werden die folgenden bevorzugten Fallrohranordnungen verwendet.

[0034] Wie in [Fig. 6](#) dargestellt, weist das runde zentrale Fallrohr **50** vorzugsweise ein doppelkegelförmiges Anbauteil **51** am Boden auf, um die Gasblasen **52** von dem Fallrohr abzulenken und den Eintritt von Gasblasen in das Fallrohr zu verhindern sowie um die aus dem Fallrohr austretende Flüssigkeit abzulenken. Der Zwischenraum zwischen dem Anbauteil **51** und dem Boden des Fallrohrs **50** ist entscheidend, um den Flüssigkeitsrückfluß in das Fallrohr zu minimieren, der durch das Druckfeld hervorgerufen wird, das durch Gasblasen erzeugt wird, die sich in der Nähe des Fallrohrausgangs bewegen. Der Spalt wird so eingestellt, daß der durch Flüssigkeitsdurchfluß erzeugte Druckabfall zwischen 13 mm (0,5 Zoll) und 25 mm (1,0 Zoll) Flüssigkeitssäule liegt.

[0035] Eine weitere bevorzugte Anordnung sind mehrere Fallrohre **53**, die in Dreieckform angeordnet sind, wie in [Fig. 7](#) dargestellt. Die Böden dieser Fall-

rohre **53** sind in einem Winkel zwischen 30 und 60° mit einer angeschweißten verlängerten elliptischen Platte **54** abgeschrägt, um die Gasblasen abzulenken. Flüssigkeit kann durch einen rechteckigen Schlitz eintreten, der durch den verlängerten Platten-Druckableitvorsatz geschützt wird. Die Schlitzabmessungen sind so ausgelegt, daß ein Druckabfall von 13 mm (0,5 Zoll) bis 25 mm (1,0 Zoll) Flüssigkeitssäule auftritt, um den Rückfluß zu minimieren. Die bevorzugte Anordnung von Fallrohren **50** und **53** in Beziehung zueinander ist in [Fig. 8](#) dargestellt, um einen maximalen Mischwirkungsgrad in der Stufe zu erzielen.

[0036] Die Reaktorstufen sind vorzugsweise als überflutete Schalen konfiguriert, um den Durchgang einer Rührwelle durch die Fallrohre zu erleichtern und die Abdichtung einer rotierenden Welle gegen Flüssigkeit zu vermeiden. Typischerweise ist mechanisches Mischen an den unteren zwei oder drei Stufen des Reaktors erforderlich, um die Flüssigkeitsumleitung zu minimieren. In diesen Stufen ist die durch Gasaustausch verursachte Vermischung (wie durch die Strömungspfeile in den [Fig. 6](#) und [Fig. 8](#) angedeutet) unter Umständen nicht ausreichend, um die gewünschte Mischungsgüte bei angetroffenen höheren Viskositäten zu erzielen. Auch wenn oberhalb gerührter Stufen Überlaufschalen verwendet werden können, werden dennoch überflutete Schalen gewählt, die eine Reaktorfüllstandkontrolle durch Messung in der obersten Stufe ermöglichen, wo sie am bequemsten ist.

[0037] Das aus dem Boden der Säule entnommene Polyamidprodukt **27** ist im allgemeinen ein Vorpolymer mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht zwischen etwa 3000 und 8000 und einer relativen Viskosität (RV) zwischen etwa 6 und 16 nach einer Korrektur bezüglich der Gegenwart von extrahierbaren Komponenten unter Verwendung der folgenden Formel:

$$1,0 - (RV_{\text{korrigiert}})^{1/2} = \{1,0 - (RV_{\text{nicht extrahiert}})^{1/2}\} / \{\text{Gewichtsanteil nicht extrahierbarer Bestandteile}\}$$

wobei der Gewichtsanteil für das hergestellte Produkt mit etwa 0,90 gemessen wird. Das Produkt enthält einen Anteil an gelöstem Wasser, der mehr oder weniger proportional zum Druck des Säulenreaktors ist. Bei typischen Betriebsdrücken reicht diese Feuchtigkeit aus, um die meisten Pelletierungsmethoden zu stören. Infolgedessen werden im Anschluß an den Säulenreaktor Mittel zur Druckminderung des Reaktionsgemischs und damit zur Verringerung des Feuchtigkeitsgehalts durch Verdunsten vorgesehen. Ein in [Fig. 5](#) dargestelltes bevorzugtes Verfahren besteht darin, das Gemisch durch ein Rohr **41** zu leiten, das so bemessen ist, daß es die Druckminderung zum größten Teil durch Reibungswiderstand gegen die Strömung herbeiführt, und das mit einer Heizung

ausgestattet ist, um die Verdunstungswärme zu kompensieren. Dem Rohr ist gewöhnlich ein Ventil oder eine Pumpe **42** zur Steuerung der Durchflußgeschwindigkeit vorgeschaltet. Am Ende des Rohrs befindet sich ein Behälter **43** oder ein größerer Rohrquerschnitt, der so bemessen ist, daß er eine nahezu vollständige Trennung von Dampf **44** und Flüssigkeit **45** zuläßt. Diese Trennung erfolgt bei ausreichend niedrigem Druck, um zumindest den Wassergehalt auf das Niveau zu senken, wo das Polymer pelletiert werden kann. Dieser Druck könnte über dem Atmosphärendruck liegen. Typischer ist ein Betrieb des Abscheiders bei Atmosphärendruck oder unter Vakuum. Der Abscheider **43** wird erhitzt, um das Polymer in dem geschmolzenen Zustand zu halten und eine optimale Temperatur einzustellen, typischerweise zwischen etwa 240°C und 285°C, um die weitere Entfernung von gelöster Flüssigkeit auszuführen, ohne eine übermäßige Zersetzung des Polymers zu verursachen. Der Abscheider **43** wird vorzugsweise gerührt, um die weitere Entfernung von gelöster Feuchtigkeit zu verbessern und für Durchmischung zu sorgen. Der Dampf **44**, der ϵ -Caprolactam und cyclische Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht sowie Wasserdampf enthält, kann durch Rückgewinnung des ϵ -Caprolactams unter Anwendung von dem Fachmann bekannten Verfahren in den Kreislauf zurückgeführt werden. Das Polyamid kann in dem Abscheider zurückgehalten werden, um das Molekulargewicht des Vorpolymers auf Werte zu erhöhen, die für die gewünschte Endanwendung geeignet sind, z. B. auf etwa 50 für Kleidungsfasern und Formteilanwendungen, etwa 60-70 für Teppichfaser und etwa 70 und mehr für Industriefaser. Durch den Betrieb des Abscheiders unter Vakuum wird das Molekulargewicht des Polyamidprodukts weiter erhöht. Das aus dem Abscheider entnommene Polyamidprodukt **45** kann unter Anwendung von dem Fachmann bekannten Verfahren pelletiert werden, wie z. B. durch Stranggießen. Wenn eine höhere relative Viskosität (RV) gewünscht wird, kann das pelletierte Polyamidprodukt durch Erhitzen der Pellets in einer fließenden Schutzgasatmosphäre, wie z. B. Stickstoff, oder in überhitztem Wasserdampf unter Anwendung von dem Fachmann bekannten Verfahren festphasenpolymerisiert werden.

[0038] Ein alternatives Verfahren zur Verringerung des Feuchtigkeitsgehalts des Polymers ist die Zufuhr von Stickstoff **40** zum Säulenreaktor an einer oder mehreren Stellen unterhalb des untersten Wasserdampfinjektionspunktes, wie in [Fig. 4](#) dargestellt.

[0039] Das Polyamidprodukt enthält im allgemeinen extrahierbare Verbindungen, wie z. B. ϵ -Caprolactam, und cyclische Oligomere mit niedrigem Molekulargewicht, die unter Anwendung bekannter Verfahren, wie z. B. durch Extraktion mit Wasser, entfernt werden können.

[0040] Die folgenden Beispiele werden dargestellt, um verschiedene Einzelaspekte und Merkmale der vorliegenden Erfindung ausführlicher darzulegen und weiter zu erläutern. Die Beispiele an sich sind nicht einschränkend gemeint und sollen die Erfindung erläutern, aber keineswegs übermäßig einschränken. Im folgenden wird die Natur der dargestellten Daten weiter gekennzeichnet.

TESTVERFAHREN:

[0041] Das in den Beispielen hergestellte Polycapramid (Nylon 6) wurde nach den Verfahren, die auf den Seiten 293 und 294 im Band 17 der "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", veröffentlicht von John Wiley & Sons, Inc., 1973, beschrieben sind, auf Amin- und Säure-Enden analysiert. Nitrilenden wurden durch Infrarotabsorption im Bereich von 2240-2245 cm^{-1} gemessen.

[0042] Die relative Viskosität (RV) der Polyamidproben wurde als das Verhältnis der Viskosität einer Lösung von 8,4 Gew.-% Polymer in einer Lösung von 90 Gew.-% Ameisensäure und 10 Gew.-% Wasser bei 25°C zu der in den gleichen Einheiten bei 25°C gemessenen Viskosität der Ameisensäure-Wasser-Lösung gemessen.

[0043] Der Linearitätsgrad der Polyamidprobe wurde durch Hydrolyse des Polymers mit wäßriger HCl und anschließendes Verdampfen von überschüssigem Wasser und von HCl gemessen. Der trockene Rückstand wurde dann mit einer Lösung von N,N-Dimethylformamiddimethylacetal, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$ in Methanol zur Reaktion gebracht. Die Zersetzungs-Spezies Iminobishehexansäure, IBHA, die von dem durch vollständig hydrolysiertes sekundäres Amin verursachten Verzweigungspunkt in dem sonst linearen Polyamid herrührt, wird als solche in den leichter flüchtigen Dimethylester von IBHA umgewandelt. Die methylierungsderivatisierten Zersetzungs-Spezies werden dann durch Gaschromatographie quantitativ analysiert. Die Verzweigungshäufigkeit in der Polyamidprobe wird dann in Grammäquivalent IBHA pro Million Gramm der Probe angegeben.

BEISPIEL 1

[0044] Ein Flüssigkeitsgemisch auf annähernd Raumtemperatur, das aus 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril und 10 Gew.-% Wasser bestand und 0,1 Gew.-% Phosphorsäure enthielt, bezogen auf das Endpolymer, wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von etwa 18,1 kg/h (40 lb/h) dem Kopf eines vertikalen Reaktors von 0,2 m (8 Zoll) Durchmesser zugeführt. Der Reaktor hatte eine Höhe von etwa 6 m (20 Fuß). Der Reaktor war in 11 Stufen unterteilt, jede Stufe war von der darüber und darunter liegenden Stufe durch eine horizontale perforierte Sperrreinrichtung getrennt.

tung getrennt. Die Barrieren bestanden aus runden Platten mit einer Dicke von 3,2 mm (1/8 Zoll) bis 10 mm (3/8 Zoll), mit 6 bis 16 Löchern von 3,2 mm (1/8 Zoll) Durchmesser, die auf Lochkreisen mit Durchmessern von 100 mm (4 Zoll) und 150 mm (6 Zoll) für den Dampfdurchgang gebohrt wurden, und waren mit einem oder drei Fallrohren für den Flüssigkeitsdurchgang ausgestattet. Die Barrieren waren in Abständen von 460 mm (18 Zoll) angeordnet. Alle Fallrohre hatten eine Länge von 200 mm (8 Zoll), was dazu führte, daß sie bis unter die Flüssigkeitsoberfläche in der darunter liegenden Stufe reichten. Bei Barrieren mit einem einzigen Fallrohr hatte das Fallrohr einen Innendurchmesser von 57,2 mm (2,25 Zoll) und war zentral angeordnet. Bei Barrieren mit drei Fallrohren hatten die Fallrohre einen Innendurchmesser von 38 mm (1,5 Zoll) und waren in Winkelabständen von 120° (in den Figuren nicht genau abgebildet) voneinander auf einem Kreis mit einem Durchmesser von 100 mm (4 Zoll) angeordnet. Alle Fallrohre waren an ihrer Bodenöffnung mit Ablenkvorrichtungen ausgestattet, um die Umleitung von Dampf durch die Fallrohre zu minimieren. Die abwechselnde Anordnung von Sperrplatten mit einem einzigen Fallrohr und Sperrplatten mit drei Fallrohren war beabsichtigt, um die Flüssigkeit besser in den Zonen zu verteilen. Die Reaktortemperatur wurde durch Beeinflussen des Heizölflusses zur Wärmeübertragungsfläche in jeder Zone so geregelt, daß vom Kopf zum Boden der Säule ein Temperaturgradient existierte, wobei die oberste Stufe auf 190°C und die unterste Stufe auf 284°C gehalten wurde. Aus der untersten Stufe ausströmende Flüssigkeit wurde kontinuierlich aus dem Boden des Reaktors entfernt.

[0045] Überhitzter Wasserdampf mit einer Temperatur von 220-230°C wurde kontinuierlich in den oberen Teil jeder der unteren drei Stufen zugeführt. Die gesamte Dampfmenge betrug 19,5 kg/h (43 lb/h), die wie folgt verteilt wurden: 2,3 kg/h (5 lb/h) zum oberen Ende (Dampfraum) von Stufe 11, 6,8 kg/h (15 lb/h) zum oberen Ende von Stufe 10 und 10,4 kg/h (23 lb/h) zum oberen Ende von Stufe 9. Dieser Dampf und etwaiger zusätzliche Dampf verflüchtigte sich aus der Flüssigkeit innerhalb des Reaktors, die von jeder Stufe durch die Vielzahl von kleinen Perforationen in der Barriere zur darüberliegenden Stufe floß, wodurch der Dampf in der darüberliegenden Stufe in engen Kontakt mit der Flüssigkeit gebracht wurde.

[0046] Durch die oberste Stufe strömender Dampf floß durch eine Kühlvorrichtung, die auf 185°C bis 190°C gehalten wurde und einen Teil des Dampfes kondensierte und kontinuierlich zur obersten Stufe zurückführte. Der nichtkondensierte Dampf wurde kontinuierlich aus dem Kopf des Reaktors ausgetragen. Die Geschwindigkeit des Dampfaustrags wurde kontinuierlich reguliert, um in dem Behälter einen Druck von 0,9 MPa(ü) (130 psig) zu halten. Die aus dem Boden des Behälters austretende Flüssigkeit

wurde analysiert, und es zeigte sich, daß sie einen Carboxylenden-Gehalt von 125 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe, einen Aminenden-Gehalt von 99 bis 101 und eine relative Viskosität von etwa 13,5, gemessen an dem nicht extrahierten Polymer, aufwies.

[0047] Die Flüssigkeit vom Boden des Reaktors wurde kontinuierlich durch ein Rohr gepumpt, in dem der Druck durch den Strömungsreibungswiderstand auf 0 MPa(ü) (0 psig) abnahm. Das Rohr mündete in ein auf 275-280°C gehaltenes Rührgefäß, aus dem Dampf frei entweichen konnte und das auf einem Druck von 0 MPa(ü) (0 psig) gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch in diesem Gefäß wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit entnommen, die annähernd gleich der Zuflußgeschwindigkeit war. Die mittlere Verweilzeit der Flüssigkeit in dem Gefäß betrug 15 bis 30 Minuten. Die aus dem Gefäß austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es zeigte sich, daß sie einen gleichmäßigen Nitrilenden-Gehalt zwischen 0 und 16 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe und von 4,9 Grammäquivalent IBHA pro Million Gramm der Probe aufwies.

BEISPIEL 2

[0048] Ein Flüssigkeitsgemisch auf annähernd Raumtemperatur, das aus 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril und 10 Gew.-% Wasser bestand und 0,1 Gew.-% Phosphorsäure enthielt, wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von etwa 25 kg/h (56 lb/h) der obersten Stufe des in Beispiel 1 beschriebenen Reaktors zugeführt. Die Reaktortemperatur wurde so geregelt, daß die oberste Stufe auf 210°C und die unterste Stufe auf 278°C war. Gesättigter Wasserdampf von 220-230°C wurde mit einer Gesamtgeschwindigkeit von etwa 23 kg/h (51 lb/h) in den oberen Teil jeder der vier untersten Stufen zugeführt. Der Druck in dem Behälter wurde auf 1,7 MPa(ü) (250 psig) gehalten. Die aus dem Boden des Behälters austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es wurde festgestellt, daß sie einen Carboxylgehalt von etwa 206 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe, einen Aminenden-Gehalt von etwa 196 und eine relative Viskosität von etwa 7,2 aufwies, gemessen an dem nicht extrahierten Polymer. Die Flüssigkeit wurde kontinuierlich durch ein Rohr und einen Behälter mit einem Druck von 0 MPa(ü) (0 psig) geleitet, wie in Beispiel 1 beschrieben, und die aus dem Behälter austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es wurde festgestellt, daß sie einen Nitrilenden-Gehalt von 0 bis 14 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe und 4,6 Grammäquivalent IBHA pro Million Gramm der Probe enthielt.

BEISPIEL 3

[0049] Ein Flüssigkeitsgemisch auf annähernd Raumtemperatur, das aus 90 Gew.-% 6-Aminocapro-

nitril und 10 Gew.-% Wasser bestand und 0,1 Gew.-% Phosphorsäure enthielt, wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 17 kg/h (37 lb/h) der obersten Stufe des in Beispiel 1 beschriebenen Reaktors zugeführt. Die Reaktortemperatur wurde so geregelt, daß sich die oberste Stufe auf 213°C und die unterste Stufe auf 281°C befand. Gesättigter Wasserdampf von 220-230°C wurde kontinuierlich in den oberen Teil jeder der drei untersten Stufen unmittelbar über der untersten Stufe mit einer Gesamtgeschwindigkeit von etwa 24 kg/h (54 lb/h) zugeführt. Der Druck in dem Behälter wurde auf 1,7 MPa(ü) (250 psig) gehalten. Dem oberen Ende der untersten Stufe wurde mit einer Geschwindigkeit von 5,4 kg/h (12 lb/h) kontinuierlich Stickstoff zugeführt. Die aus dem Boden des Behälters austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es wurde festgestellt, daß sie einen Carboxylgehalt von etwa 86 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe, 4,3 Grammäquivalent IBHA pro Million Gramm der Probe, einen Aminenden-Gehalt von etwa 71 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe, einen Nitrilenden-Gehalt von 0 bis 14 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe und eine relative Viskosität von etwa 18,1 aufwies, gemessen an dem nicht extrahierten Polymer. Die Analysenergebnisse zeigten, daß der Stickstoff Feuchtigkeit wirksam aus dem Polymer in den untersten Stufen entfernte. Es zeigte sich, daß es nicht möglich ist, das Polymer in Form von ununterbrochenen Strängen kontinuierlich aus dem Reaktor zu extrudieren, wie für das angewandte Pelletierverfahren erforderlich ist.

BEISPIEL 4

[0050] Ein Flüssigkeitsgemisch auf annähernd Raumtemperatur, das aus 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril und 10 Gew.-% Wasser in Abwesenheit eines Katalysators bestand, wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 18 kg/h (40 lb/h) kontinuierlich der obersten Stufe des in Beispiel 1 beschriebenen Reaktors zugeführt. Die Reaktortemperatur wurde so geregelt, daß sich die oberste Stufe auf 263°C und die unterste Stufe auf 284°C befand. Gesättigter Wasserdampf mit 240°C wurde dem oberen Teil jeder der vier untersten Stufen mit einer Gesamtgeschwindigkeit von etwa 20 kg/h (45 lb/h) kontinuierlich zugeführt. Der Druck im Behälter wurde auf 2,8 MPa(ü) (400 psig) gehalten. Die aus dem Boden des Behälters austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es wurde festgestellt, daß sie einen Carboxylgehalt von etwa 266 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe, einen Aminenden-Gehalt von etwa 300 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe und eine relative Viskosität von etwa 5,1 aufwies, gemessen an dem nicht extrahierten Polymer. Die Flüssigkeit wurde kontinuierlich durch ein Rohr und einen Behälter auf 0 MPa (0 psig) geleitet, wie in Beispiel 1 beschrieben, und die aus dem Behälter austretende Flüssigkeit wurde analysiert, und es wurde festge-

stellt, daß sie einen Nitrilenden-Gehalt von 0 bis 14 Grammäquivalent pro Million Gramm der Probe enthielt.

[0051] Nachdem die Erfindung auf diese Weise mit einem gewissen Ausführlichkeitsgrad beschrieben und veranschaulicht worden ist, dürfte erkennbar sein, daß die nachstehenden Ansprüche nicht so einzuschränken sind, sondern daß ihnen ein Umfang zu gewähren ist, der dem Wortlaut jedes Ansprachelements und dessen Äquivalenten entspricht.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamid aus ω -Aminonitril mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors (**100**), wobei der Reaktor mit einem Rührwerk (**28**) zur Ausführung des mechanischen Mischens in den unteren zwei oder drei Stufen des Reaktors sowie mit einer inneren perforierten Sperr-einrichtung zur Erzeugung mehrerer Stufen und zum Herstellen eines Kontakts zwischen einem ω -Aminonitrilstrom und einem im Gegenstrom dazu fließenden Wasserdampfstrom ausgestattet ist;
- b) Einleiten eines ω -Aminonitril-Reaktantenstroms (**24**) in der Nähe des oberen Endes des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors;
- c) Einleiten eines wasserdampfhaltigen Stroms (**25**) in mindestens eine der untersten Stufen des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors;
- d) entweder:
 - d1) Halten mindestens einer oberen Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 230°C und 250°C, Halten mindestens einer unteren Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 260°C und 290°C und Halten des Drucks zwischen 2,76 MPa(Ü) (400 psig) und 5,52 MPa(Ü) (800 psig), wobei die Hydrolyse des ω -Aminonitrils und die Polymerisation in Abwesenheit eines Katalysators erfolgen; oder
 - d2) Halten mindestens einer oberen Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 190°C und 220°C, Halten mindestens einer unteren Stufe des Reaktors auf einer Temperatur zwischen 260°C und 290°C und Halten des Drucks zwischen 0,69 MPa(Ü) (100 psig) und 2,07 MPa(Ü) (300 psig), wobei die Hydrolyse des ω -Aminonitrils und die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators erfolgen, und wobei die polymere Linearität des gewonnenen Polyamids ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß es weniger als 10 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid enthält;
- e) Entnahme eines wasserdampf- und ammoniakhaltigen Stroms als Überkopfprodukt des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors; und
- f) Gewinnung eines polyamidhaltigen Produktstroms vom Boden des vertikalen mehrstufigen Gegenstromreaktors, wobei das Polyamid dadurch gekennzeichnet ist, daß es nicht umgesetzte Nitrilendgrup-

pen von weniger als 20 Grammäquivalent pro Million Gramm Polyamid aufweist, und wobei die polymere Linearität des gewonnenen Polyamids ferner dadurch gekennzeichnet ist, daß es weniger als 25 Grammäquivalent sekundäre Aminverzweigungen pro Million Gramm Polyamid aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das ω -Aminonitril 6-Aminocapronitril ist und das Polyamid Nylon 6 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei dem Säulenreaktor an einer oder mehreren Stellen unterhalb der untersten Dampfeinspeisestelle Stickstoff zugeführt wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

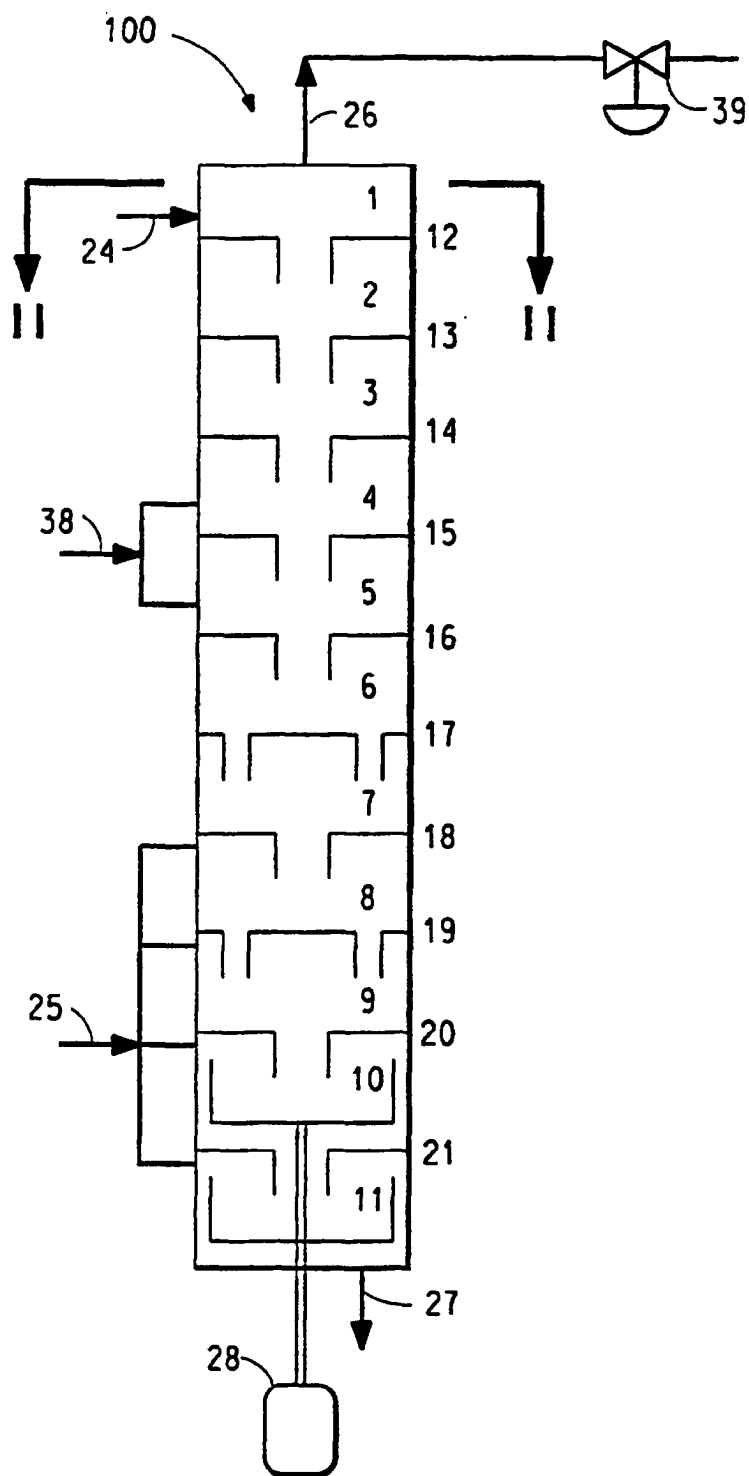


FIG. 1

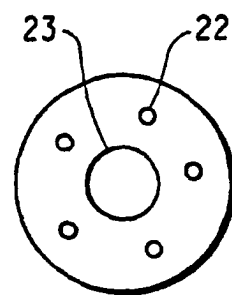


FIG. 2

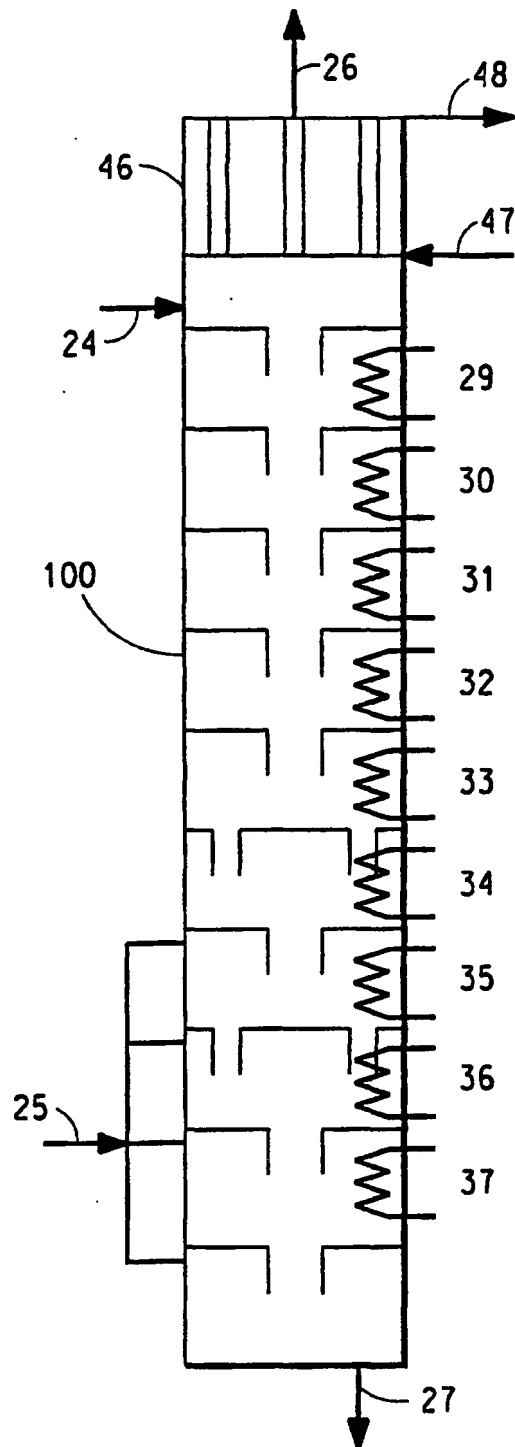


FIG. 3

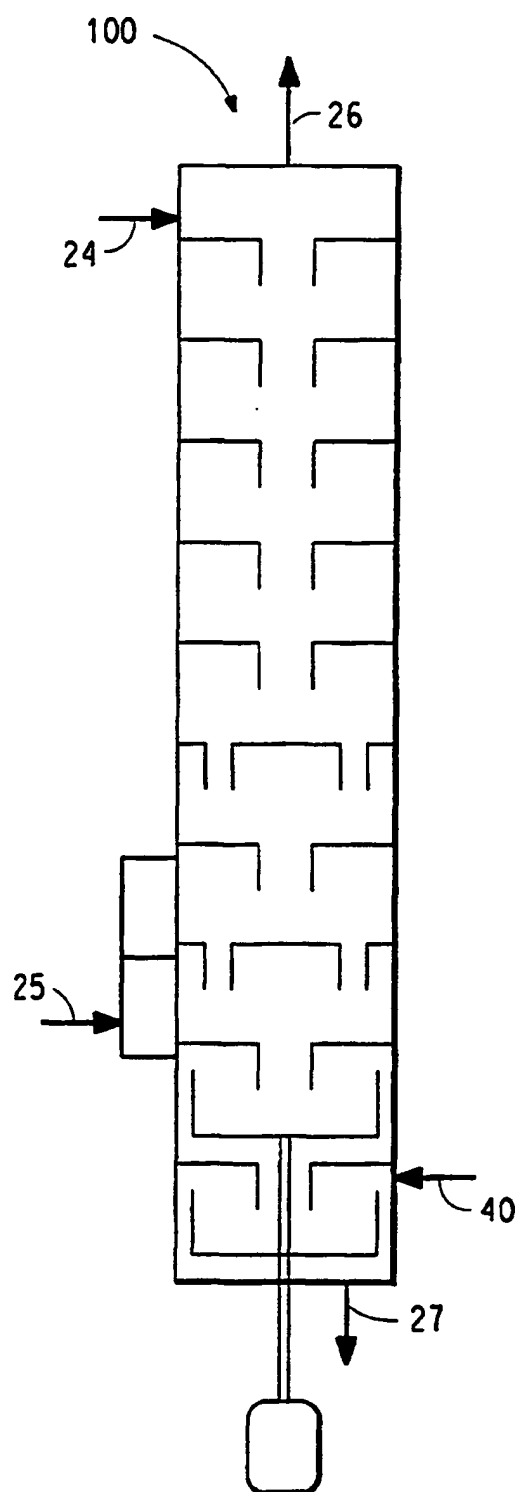
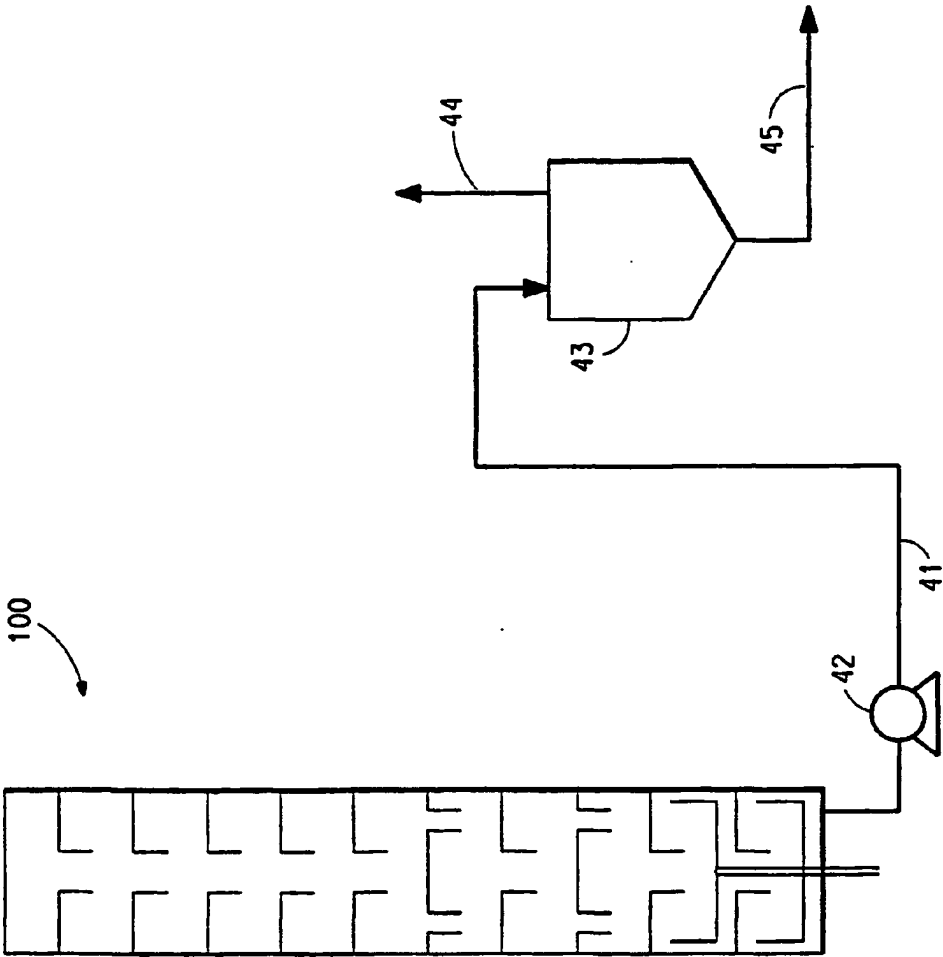


FIG. 4

FIG. 5



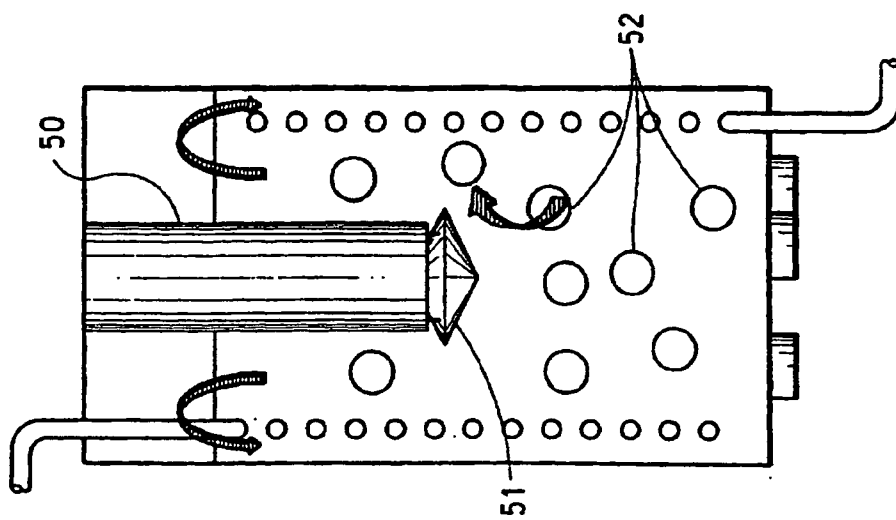


FIG. 6

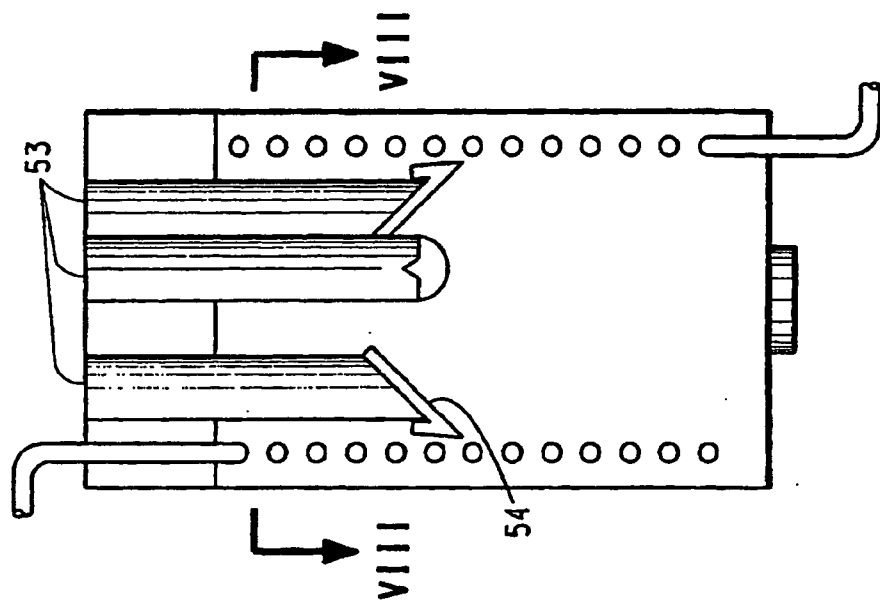


FIG. 7

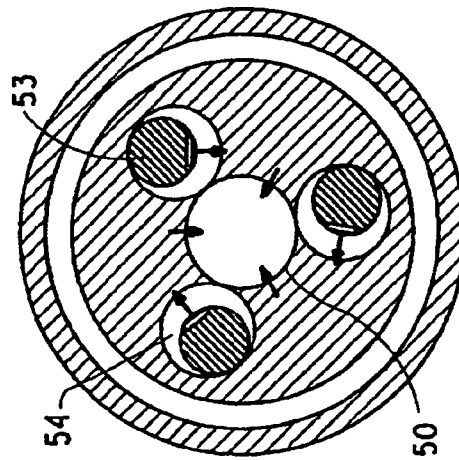


FIG. 8