DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 139 588

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	139 588	(44)	09.01.80	3(51)	C 08 G 69/14
(21)	WP C 08 G / 208 743	(22)	28.10.78		

(71) siehe (72)

(72) Wiltzer, Karlheinz, Dipl.-Ing.; Brütting, Hans; Ebert, Baldur; Bauer, Utz, Dipl.-Ing.; Blechschmidt, Klaus, Dr. Dipl.-Ing.; Richardt, Hans, Dipl.-Chem.; Schleußinger, Friedrich; Lausmann, Peter, Dipl.-Ing.; Ebenroth, Alexander, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiefaserkombinat Schwarza ,,Wilhelm Pieck'', 6822 Rudolstadt

(54) Kontinuierliches Verfahren zur Reaktionsablaufvergleichmäßigung bei der Polyamid-6-Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft die kontinuierliche Polymerisation bei Atmosphärendruck unter Zusatz von mehr Wasser als reaktionstechnisch notwendig. Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Polyamid mit gleichmäßigen Qualitätsparametern. Das wird erreicht, indem die im Verfahren verbleibende Wassermenge auf konstante Mengen eingestellt wird. Erfindungsgemäß wird die Siedetemperatur des Produktes, das sich im ersten Produktniveau befindet, durch Veränderung der Temperatur des in das Produktniveau dosierten Reaktionsgemischstromes oder durch Veränderung der Rückflußmenge bei der Rückflußkühlung der Dämpfe konstant eingeregelt. Die Erfindung wird verwendet beim sogenannten VK-Verfahren zur Herstellung von Polyamid, um hohe Qualität der Endprodukte zu erhalten.

8 Seiten

Titel der Erfindung

Kontinuierliches Verfahren zur Reaktionsablaufvergleichmäßigung bei der Polyamid 6-Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die kontinuierliche Polymerisation von ε -Caprolactam beim sogenannten VK-Verfahren, wobei Wassermengen über der reaktionstechnisch notwendigen zugesetzt werden, wie bei der Zugabe von wässrigen Suspensionen erforderlich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren zur Verbesserung des Reaktionsablaufes und zur Vergleichmäßigung der Qualitätsparameter beim Polymerisationsverfahren von ε -Caprolactam in kontinuierlich arbeitenden und offenen Systemen, den sogenannten VK-Rohren, bekannt.

So wurde vorgeschlagen, solche Siedetemperaturen im Produktniveau zu fahren, daß hohe Reaktionsgeschwindigkeiten durch Wirken eines Optimums der Einflußparameter Temperatur und des Initiators Wasser eingestellt werden. Zur Einstellung eines solchen Optimums ist unter anderem erforderlich, das Reaktionsgemisch vorzuwärmen. Die Vorwärmung des Reaktionsgemisches kann dabei außerhalb des VK-Verfahrens (DL-PS 55 822, DL-PS 120 211) oder auch innerhalb

(DL-PS 84 485, DL-PS 102 715), zum Beispiel durch Verdüsen oder Versprühen, durchgeführt werden.

Die Qualitätsparameter des Polyamids hängen entscheidend von der Konstanz der Reaktionsbedingungen beim Reaktionsstart ab. Die Siedetemperatur im Produktniveau muß konstant gefahren werden, damit die Reaktion durch konstante Wassermengen initiiert wird. Bei allen bekannten Verfahren können konstante Siedetemperaturen im Niveau nicht gewährleistet werden.

Die bekannten Verfahren, bei denen die Vorwärmung außerhalb des VK-Verfahrens durchgeführt wird, haben alle das Ziel, das Reaktionsgemisch mit konstanter Temperatur in das Produktniveau eintreten zu lassen.

Wird die Vorwärmtemperatur auf einen exakten Wert eingeregelt, so schwankt die Siedetemperatur im Produktniveau. Verursacht wird das durch die Vermischung von relativ heißem Produkt mit unterschiedlichen Mengen an vorgewärmtem, aber aus reaktionstechnischen Gründen weniger heißem, eindosiertem Reaktionsgemisch im zeitlichen Ablauf der Polymerisation. Die zu dosierende Reaktionsgemischmenge ändert sich zwangsläufig, um ein konstantes Produktniveau einregeln zu können.

Wird Reaktionsgemisch zwecks Vorwärmung auf beheizte Wände im Reaktor versprüht oder verdüst, so ändert sich die Vorwärmtemperatur in Abhängigkeit von der dosierten Reaktionsgemischmenge. Mit steigender Menge verringert sich die Temperatur nach der Vorwärmung an den beheizten Wänden. Die Mischtemperatur im Niveau, die der Siedetemperatur entspricht und hauptsächlich durch Vermischung von heißem Produkt mit vorgewärmtem Reaktionsgemisch eingestellt wird, nimmt mit steigender Dosiermenge ab und mit fallender zu.

Beim VK-Verfahren ab Produktdurchsätzen von 1 t/d muß aus wirtschaftlichen Gründen verdampfendes Lactam mittels Rück-

flußkolonnen zurückgehalten werden. Die Temperatur des Rückflusses befindet sich unter der Temperatur des Produktes, so daß die Misch- bzw. Siedetemperatur im Produktniveau durch den Rückfluß ebenfalls beeinflußt wird. Auch bei konstanter Kühlwirkung am Rückflußkühler kann die kondensierende Dampfmenge oberhalb des Produktniveaus nicht konstant gehalten werden, da klimatische Einflüsse wirtschaftlich nicht ausgeschlossen werden können.

Änderungen der Wasserzugabe, z. B. durch Schwankungen des Wassergehaltes der Mattierungssuspension, beeinflussen ebenfalls die Mischtemperatur im Produktniveau.

Die unterschiedlichen Siedetemperaturen im Produktniveau verursachen unterschiedliches Ausdampfen von überschüssigen Wasser und es verbleiben unterschiedliche Wassermengen im Produkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich in Abhängigkeit vom Wasergehalt und das chemische Gleichgewicht wird zu veränderten Zeitpunkten eingestellt. Die mittlere Produktverweilzeit während des VK-Verfahrens muß so verlängert werden, daß garantiert das chemische Gleichgewicht eingestellt wird.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad des Endpolymerisates verändert sich und schwankt, da das Wasser das chemische Gleichgewicht der Polykondensationsreaktion beeinflußt. Die Verarbeitungseigenschaften des Polyamids zu textilen Erzeugnissen werden wegen der Schwankungen des Durchschnittspolymerisationsgrades verschlechtert.

Ziel der Erfindung

Es soll durch Anwendung der Erfindung beim VK-Verfahren Polyamid hergestellt werden, bei dem die Qualitätsparameter, insbesondere der Durchschnittspolymerisationsgrad, vergleichmäßigt werden, wodurch die mittlere Verweilzeit des Produktes während des Verfahrens verringert werden kann und die Qualität der Endprodukte verbessert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es besteht die Aufgabe, beim VK-Verfahren mit mindestens einer Wasserentgasung, wobei zu Beginn des Verfahrens mehr Wasser zugesetzt wird als reaktionstechnisch notwendig, die im Produkt des ersten Niveaus verbleibende Wassermenge durch Einstellung einer konstanten Siedetemperatur nicht schwanken zu lassen.

Erfindungsgemäß wird die Siedetemperatur durch Verfahrensparamter außerhalb des reagierenden Produktes auf einen konstanten Wert eingestellt. Es wird die Temperatur des Produktes im ersten Produktniveau oder direkt unterhalb des ersten Produktniveaus oder direkt über diesem Niveau durch Veränderung der Temperatur des in das Produktniveau dosierten Lactam - beziehungsweise Reaktionsgemischstromes und/oder durch Veränderung der Rückflußmenge bei der Rückflußkühlung der Dämpfe, die aus dem ersten Produktniveau aufsteigen, konstant eingeregelt.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wird mittels VK-Verfahren bei Atmosphärendruck und einer Entgasung Polyamid 6 hergestellt.
Das dosierte Reaktionsgemisch besteht aus ε -Caprolactam und 0,12 % Essigsäure. Das Wasser wird innerhalb der TiO_2-Suspension direkt in den VK-Reaktor zugegeben. Die Wasserbelastung des VK-Reaktors beträgt 1,3 %.

Reaktionsgemisch und TiO_2-Suspension werden auf der Produktoberfläche verteilt. Die aus der Produktoberfläche aufsteigenden Dämpfe werden mittels eines Rückflußkühlers so kondensiert, daß das Lactam im Reaktor zurückgehalten wird.

Es soll Polyamid mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 135 produziert werden. Um diesen Polymerisationsgrad einstellen zu können, darf sich die im Produkt verbleibende

Gesamtwassermenge von 0,4 % nicht wesentlich ändern. Die Siedetemperatur für das Produktgemisch, dessen Gesamtwassermenge 0,4 % entspricht, beträgt 226 °C. Die Siedetemperatur wird 0,5 cm oberhalb des Produktniveaus gemessen. Sie wird eingeregelt durch Veränderung der Vorwärmtemperatur des Reaktionsgemisches. Die Reaktionsgemischvorwärmtemperatur ändert sich dabei zwischen 216 und 225 °C. Die verbleibende Schwankung der Siedetemperatur beträgt ± 0,5 grd.

Im weiteren Ablauf der Polymerisation steigt die Produkttemperatur bis auf 275 °C und wird in der Homogenisierungsphase auf 240 °C abgesenkt. Die mittlere Produktverweilzeit beträgt 18,5 Std.

Das Polymerisat nach Abschluß des VK-Verfahrens hat einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 135. Änderungen des Durchschnittspolymerisationsgrades sind nicht feststellbar; sie liegen innerhalb der Analysengenauigkeit.

Ausführungsbeispiel 2:

Es wird verfahren wie im Beispiel 1. Die Einregelung der Siedetemperatur von 226 °C im Produktniveau wird aber durch Veränderung des Rückflusses des Rückflußkühlers durchgeführt, wobei in diesem Fall die Temperatur des vorgewärmten Reaktionsgemisches auf einen konstanten Wert von 219 °C eingestellt wird. Die Rückflußmenge wird beeinflußt durch Veränderung der Kühlwirkung am Rückflußkühler. Die Siedetemperatur im Produktniveau wird in Abhängigkeit von der Kühlwassermenge des Rückflußkühlers geregelt. Die Genauigkeit der Siedetemperatur ist unverändert gegenüber der bereits geschilderten Technologie, so daß auch hier keine Änderungen des Durchschnittspolymerisationsgrades feststellbar sind.

Wird die Siedetemperatur nicht in Abhängigkeit von äußeren Parametern, wie Reaktionsgemischvorwärmtemperatur und Rückflußmenge vom Rückflußkühler, geregelt, so schwankt die Sie-

detemperatur um ca. 5 grd. Der Durchschnittspolymerisationsgrad bleibt deshalb nicht konstant. Er ändert sich zwischen 132 und 138.

Der spezifische Energieverbrauch für die Polymerisation im VK-Rohr wird durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens um 4 % gesenkt.

Bei der Weiterverarbeitung zu textilen Seiden, wobei in den Weiterverarbeitungsstufen Extraktion und Trocknung, Spinnerei und Reckerei für alle Polymerisate die spezifischen Technologien unverändert beibehalten werden, wird der Anteil höchster Qualität durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens um 2 % erhöht.

Erfindungsanspruch

Kontinuierliches Verfahren zur Reaktionsablaufvergleichmäßigung bei der Polyamid 6-Herstellung aus ε -Caprolactam und gegebenenfalls Zuschlagstoffen unter Wasserüberschuß mit mindestens einer Wasserentgasung, insbesondere zur Herstellung von Feinseidenpolymerisat,

gekennzeichnet dadurch,

daß die Temperatur des Produktes im ersten Produktniveau oder direkt unterhalb des ersten Produktniveaus oder direkt über diesem Niveau durch Veränderung der Temperatur des in das Produktniveau dosierten Lactam- beziehungsweise Reaktionsgemischstromes und/oder durch Veränderung der Rückflußmenge bei der Rückflußkühlung der Dämpfe, die aus dem ersten Produktniveau aufsteigen, konstant eingeregelt wird.