



(21) 申请号 201410321277.4

(22) 申请日 2014.07.07

(73) 专利权人 大连海新工程技术有限公司

地址 116000 辽宁省大连市高新园区七贤岭
任贤街1号

(72) 发明人 庞劲风 杨春光 王顺生 吕海波
赵利

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 贾汉生 李馨

(51) Int. Cl.

C08G 69/16(2006.01)

审查员 宋镇宇

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

锦纶6三釜聚合新工艺

(57) 摘要

本发明公开一种锦纶6切片连续聚合生产的新工艺,其通过以纯己内酰胺原料与以常规三效蒸发再经浓缩处理的回收料直接混合后,经预反应釜、前聚合釜、后聚合釜反应,再通过常规性的后续处理工艺,从而生产出高品质的锦纶6切片。与传统方法相比,本发明高效的利用了低浓度回收料,经过浓缩釜处理到所需的高浓度料液后,能连续稳定地生产;且所用原料中允许的回收料比例调整范围大,允许的物料含水范围大。整个工艺过程操作简易,设备结构简单,本发明中的三个反应釜有不同的工艺控制参数,有效的提高了物料的转化率。获得的锦纶6产品相对粘度为可以达到2.4~3.6,其强度和抗拉伸性能广泛适应于生产下游产品中。

1. 一种锦纶6三釜聚合工艺,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将浓缩到80%~95%的回收料与新鲜己内酰胺原料以不高于7:3的质量比例在混液罐内混合,混合后的料先经前预热器加热到150℃~220℃,再经后预热器加热到255℃~275℃;

(2) 经步骤(1)预热的混合物料进入预反应釜中裂解并反应;再进入前聚合釜减压脱水后进一步反应;最后进入后聚合釜中完成最终的反应;

其中,步骤(1)所述的浓缩到80%~95%的回收料,其由回收料先经三效蒸发装置处理到60%~80%浓度,然后再经浓缩釜将料液浓缩到80%~95%,其中,浓缩釜中料液始终处于循环搅拌状态中;

步骤(2)所述的预反应釜的压力为表压0.6~2.8MPa,物料的温度为240~280℃,物料的流经时间为20~50分钟;

步骤(2)所述的前聚合釜的压力控制在表压为0.1~0.6MPa,物料的温度为240~280℃,物料的流经时间为2~4小时;

步骤(2)所述的后聚合釜的压力通过顶部排气调节阀被控制在表压为0.005~0.03MPa,物料的温度为240~260℃,物料的流经时间为9~16小时。

2. 根据权利要求1所述的锦纶6三釜聚合工艺,其特征在于:步骤(1)中所述的前预热器的热源为后聚合釜冷却所带出的热量;后预热器的热源为高温气相热媒加热。

锦纶6三釜聚合新工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化纤纺丝原料锦纶6切片连续聚合生产的新工艺。

背景技术

[0002] 目前纺丝级锦纶6切片原料的生产都是以水作开环剂的聚合工艺,俗称水解聚合工艺。水解聚合工艺在工业化生产中,目前均因聚合釜数量不同而归类为一段式聚合釜工艺和二段式聚合釜工艺。

[0003] 一段式聚合,也叫单釜聚合,以瑞士Uhde Inventa-Fischer公司和意大利NOY公司为代表,该工艺的特点是控制简单,操作易上手,但聚合釜设备庞大,设备内部结构复杂,设备加工较困难,并且物料在聚合釜内停留时间较长(超过24小时)。

[0004] 二段式聚合,既双釜聚合,以德国的Lurgi Zimmer公司、PE公司以及Aquafil公司为代表,该工艺的特点是控制较一段式稍复杂,但聚合釜设备内部结构简单,设备加工容易,并且物料在聚合釜内停留时间较短(约12小时左右)。

[0005] 由于锦纶6聚合反应不够完全,转化率大约90%,而残存的总量约10%的单体及低聚体对聚合产品的质量有严重的影响,必须将其萃取出来再回收利用。回收料的处理利用一直是一大难题,尤其是含有的低聚物及环状二聚体环状三聚体…等,其化学活性较低,易析出,如果处理不当,不但容易堵塞设备管道,还会形成大量凝胶粒子,影响产品的质量。

[0006] 通常的回收料的处理方法是将浓缩的回收料通过加入少量化学试剂,经过高温气提及多次精馏等工艺手段,将回收料中的低聚体解聚成单体,再提取出纯净的己内酰胺。整个工艺过程复杂,能耗较高,仍有一定的废渣排放量。

[0007] 上述两种聚合工艺均未考虑直接将高比例的含有一定量低聚体的回收料作为原料进行再聚合的技术。

[0008] 本发明为三段式的三釜聚合,是针对含有高比例的回收料(含有一定量的低聚体)的原料而进行的聚合工艺装置研究,在保证产品质量的前提下,成品切片中回收料所占比例最高可达65%。

发明内容

[0009] 本发明以新鲜的原料(纯己内酰胺)与以常规三效蒸发再经浓缩处理的回收料(含有少量低聚体的己内酰胺)直接混合后,经三个反应釜(预反应釜、前聚合釜、后聚合釜)反应,再通过常规性的后续处理工艺,从而生产出高品质的锦纶6切片。

[0010] 本发明锦纶6三釜聚合工艺的技术方案包括以下步骤:

[0011] (1)将浓缩到80%~95%的回收料与新鲜己内酰胺原料以不高于7:3的质量比例在混液罐内充分混合,再先后经前预热器、后预热器预热;

[0012] (2)经步骤(1)预热的混合物料进入预反应釜中裂解并反应;再进入前聚合釜减压脱水后进一步反应;最后进入后聚合釜中完成最终的反应。

[0013] 在上文所述的技术方案中的新鲜原料及添加剂等辅料均按照常规方法准备。

[0014] 在上文所述的技术方案中,步骤(1)中所述的浓缩到80%~95%的回收料,其是由回收料先按照常规的三效蒸发处理到60~80%浓度,然后再经浓缩釜将料液精确浓缩到所需浓度80%~95%,浓缩料要始终处于循环搅拌状态中,防止杂质析出。

[0015] 实际生产中所述的具体选用的溶液浓度要根据产量以及新鲜原料、添加剂等辅料的加入比例来确定。

[0016] 在上文所述的技术方案中,步骤(1)中所述的浓缩到80%~95%的回收料与新鲜己内酰胺原料充分混合的过程中,混合料要始终处于循环搅拌状态,防止杂质析出。上文所述的回收料是指从萃取工段回收过来的含萃取物的水溶液;所述原料中允许的回收料比例调整范围为0~70%,允许的回收料的含水范围为1~15%;在优选的情况下,本发明实施例1中以35:80的质量比例混合,其获得的终产品的相对粘度达到2.48。

[0017] 在上文所述的技术方案中,步骤(1)中所述的混合后的料先经前预热器加热到150℃~220℃,再经后预热器加热到255℃~275℃。在优选的情况下,本发明实施例1中前预热器加热的温度为180℃,后预热器加热的温度为270℃,其获得的终产品的相对粘度达到2.48。

[0018] 在上文所述的技术方案中,步骤(2)中所述的被加热到指定温度的物料进入预反应釜,在这里控制物料温度240~280℃、通过顶部排气调节阀控制压力0.6~2.8MPa(G),物料在预反应釜内的流经时间为20~50分钟。物料中的低聚物在特定温度、压力下裂解并开始化学反应。物料在高温高平衡含水量的情况下,增加了反应活性,促使混合物料中的低聚体,尤其是环状低聚体发生裂解反应,重新加入到新的化学反应平衡中,并控制转化率在一个较低的范围;在优选的情况下,本发明实施例1中物料在预反应釜的温度为270℃、压力1.2MPa(G),物料在预反应釜内的流经时间为25分钟,其获得的终产品的相对粘度达到2.48。

[0019] 在上文所述的技术方案中,步骤(2)中所述的物料经出料泵被连续地送至下一个反应釜——前聚合釜,减压脱水后进一步反应,前聚合釜的压力通过顶部排气调节阀被控制在0.1~0.6MPa(G)范围内,物料温度240~280℃,物料的流经时间为2~4小时;由于压力的释放,物料的反应速度加快,转化率得到进一步提高;在优选的情况下,本发明实施例1中物料在前聚合釜的温度为275℃、压力0.3MPa(G),物料在预反应釜内的流经时间为2.5小时,其获得的终产品的相对粘度达到2.48。

[0020] 在上文所述的技术方案中,步骤(2)中所述的随后物料被连续地送至最后一个反应釜——后聚合釜中,物料压力通过顶部排气调节阀再次降低至0.005~0.03MPa(G),物料温度240~260℃;物料在釜内的流经时间被控制在9~16小时。经过一个较长的平衡时间就可以达到反应平衡,符合最终的熔体要求;在优选的情况下,本发明实施例1中物料在后聚合釜的温度为250℃、压力0.02MPa(G),物料在预反应釜内的流经时间为9小时,其获得的终产品的相对粘度达到2.48。

[0021] 在上文所述的技术方案中,步骤(1)中所述的前预热器的热源为后聚合釜冷却所带出的热量;后预热器的热源为高温气相热媒加热。有效的提高了热能的利用率,降低生产成本。

[0022] 在上文所述的技术方案中,步骤(2)后聚合釜制备获得的产品后再通过锦纶6切片熔体铸带切粒、切片萃取、切片干燥,从而生产出合格的锦纶6切片。最终产品的相对粘度可

以达到2.4~3.6。

[0023] 本发明的工艺技术有如下特点：

[0024] 1、与传统方法相比，本发明中高效的利用了常规方法生产的低浓度回收料，经过浓缩釜处理到所需的高浓度料液后，能连续稳定地生产；

[0025] 2、与传统方法相比，本发明中所用原料中允许的回收料比例调整范围大(0~70%)，允许的物料含水范围大(1~15%)；从而扩大了本发明原料的适应性。

[0026] 3、与传统方法相比，本发明中的新鲜料与回收料先混合均匀，再经两道预热器预热后再依次进入三个反应釜(预反应釜、前聚合釜、后聚合釜)；整个工艺过程操作简易，设备结构简单，加工容易，便于在产业上扩大应用。

[0027] 4、与传统方法相比，本发明中的三个反应釜(预反应釜、前聚合釜、后聚合釜)有不同的工艺控制参数，其控制压力逐步降低，有效的逐步提高了物料的转化率。获得的锦纶6产品相对粘度为可以达到2.4~3.6，其强度和抗拉伸性能广泛适应于生产下游产品中。

附图说明

[0028] 图1是本发明所述工艺流程示意图，其中：1.三效蒸发装置；2.浓缩釜；3.混液罐；4.喂料泵；5.前预热器；6.后预热器；7.预反应釜；8.齿轮出料泵；9.前聚合釜；10.齿轮泵；11.后聚合釜；12.热能循环系统。

具体实施方式

[0029] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明，但不以任何方式限制本发明。

[0030] 下面结合附图，对本发明做进一步的描述。

[0031] 实施例1

[0032] 本发明的具体实施例如附图1所示，采用本发明的三釜聚合技术，每天锦纶6切片产量100吨，使用约30吨的回收料，其过程如下：

[0033] 1、新鲜原料的准备：

[0034] 按常规方法准备的新鲜原料己内酰胺应为液体料，无论是用固体己内酰胺料熔融而来还是直接外购液体己内酰胺料，均用约85~100℃热水保温，并贮存在有氮气保护的贮罐中，然后用夹套保温泵送出。

[0035] 2、添加剂料的准备：

[0036] 本实施例仅列举使用一种添加剂的情况，即使用对苯二甲酸(PTA)。按照通用方法将PTA溶解在液体己内酰胺中，配成含PTA约6%浓度的己内酰胺溶液，贮存在有氮气保护且有90℃热水保温的贮罐中，然后用计量泵送出。

[0037] 3、回收料的准备及混合：

[0038] 将从萃取工段回收过来的含约10%萃取物的水溶液，经三效蒸发装置1浓缩至70%浓度左右，再经浓缩釜2将料液蒸发浓缩到约88%浓度后，直接与步骤1已准备好的新鲜己内酰胺原料按35:80的质量比例，在混液罐3中连续混合，最后经高压喂料泵4送出。

[0039] 其中，经浓缩釜2处理的浓缩料要始终处于循环搅拌状态中，防止杂质析出。

[0040] 在新鲜原料与已处理好的回收料经充分混合的过程中，混合料要始终处于循环搅

拌状态中,防止杂质析出;

[0041] 4、混合料的预热:

[0042] 经高压喂料泵4送出的混合原料先经前预热器5加热到约180℃,与经所述步骤2处理获得的添加剂料PTA溶液充分混合,然后经后预热器6加热到约270℃,进入到第一个反应器——预反应釜7中。

[0043] 其中,前预热器5的热源为后聚合釜11冷却所带出来的热量,即热能循环系统12;所述的热能循环系统12是由泵体和闭合管路组成的液体传送系统,其管内的循环水将用于冷却聚合釜11的热量为前预热器5提供热能。后预热器6由高温气相热媒加热。

[0044] 5、在预反应釜7内的反应:

[0045] 该预反应釜7内的压力被控制在约1.2MPa(G),物料温度大致为270℃,物料在该预反应釜7内流经时间约25分钟,然后经齿轮出料泵8送至第二个反应器——前聚合釜9中。

[0046] 6、在前聚合釜9内的反应:

[0047] 前聚合釜9内的压力被控制在约0.3MPa(G),物料温度大致为275℃,物料在该前聚合釜9内流经时间约2.5小时,然后用齿轮泵10送至后聚合釜11中。

[0048] 7、在后聚合釜11内的反应:

[0049] 后聚合釜11内的压力根据生产品种的需要被控制在约0.02MPa(G),物料温度被冷却在约250℃,物料在该后聚合釜11内平衡流经时间约9小时,最后用齿轮泵送出。

[0050] 8、常规性的后续处理工艺:

[0051] 用齿轮泵送出的料液熔体过滤器至铸带头、水下切料机、切片预萃取罐、切片萃取塔、切片干燥塔、切片冷却罐,最终得到合格的锦纶6民用切片,并按照常规方法检测相对粘度为2.48,其强度和抗拉伸性能广泛适应于生产下游产品中。

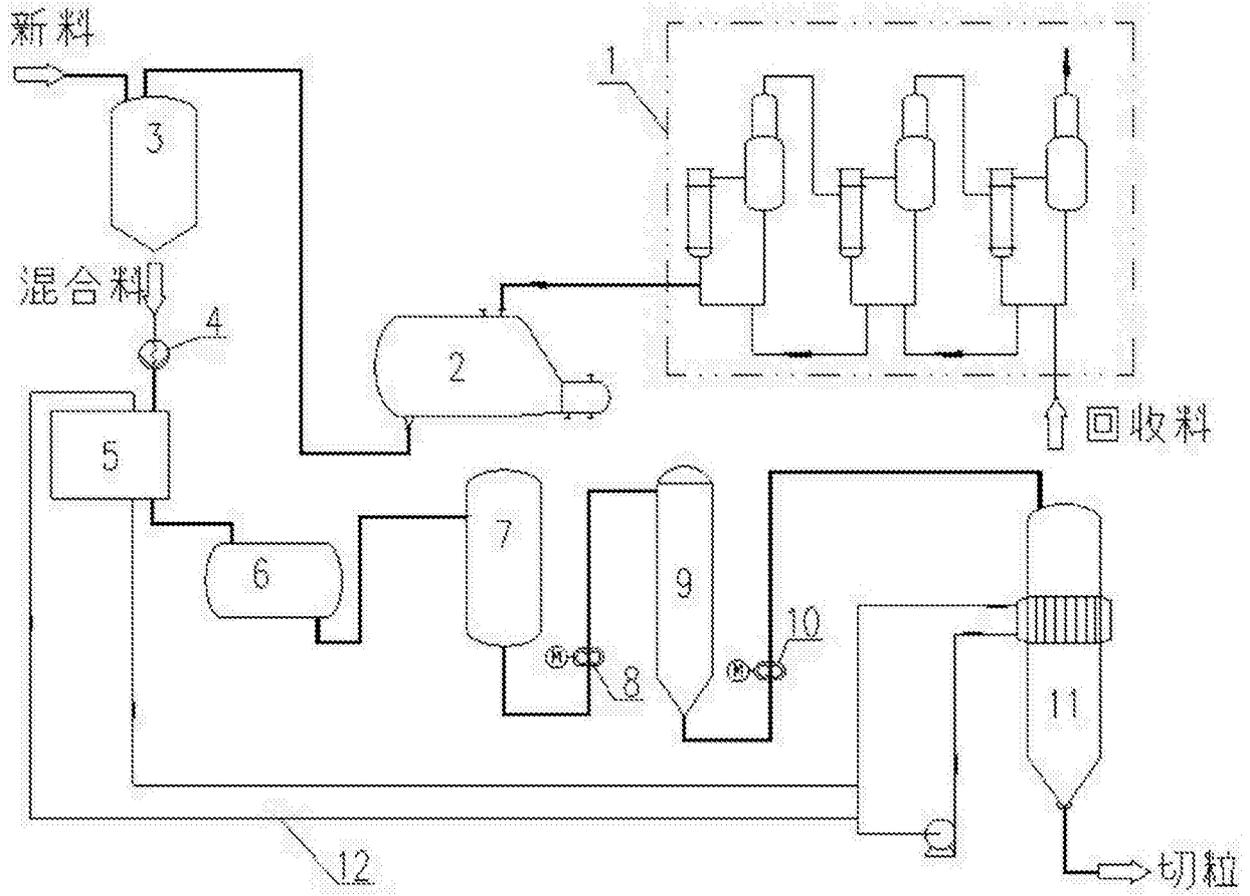


图1