

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390929 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.05.15(22) Дата подачи заявки
2021.02.15

(51) Int. Cl. *B29B 9/06* (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01)
B01J 2/20 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛ ИЗ ПОЛИАМИДА 6

(86) PCT/EP2021/053623

(87) WO 2022/171307 2022.08.18

(71) Заявитель:
Т.Е.Н ЦИММЕР ГМБХ (DE)

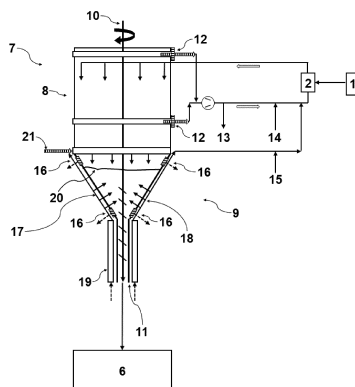
(72) Изобретатель:

Дайсс Штефан, Шварц Раймунд,
Хельдманн Карл-Хайнц, Баумерт
Мартин, Камп Эва-Мария (DE)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Способ и устройство для изготовления гранул полиамида 6, в которых не требуется промежуточная сушка, а происходит комбинированное гранулирование и экстракция. В зависимости от предполагаемого использования гранулы могут быть использованы непосредственно или подвергнуты дальнейшим стадиям обработки.



A1

202390929

202390929

A1

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛ ИЗ ПОЛИАМИДА 6

Настоящее изобретение относится к способу и устройству для изготовления гранул полиамида 6, в которых нет необходимости в промежуточной сушке, а выполняется комбинированное гранулирование и экстракция. В зависимости от предполагаемого использования гранулы могут быть использованы непосредственно или подвергнуты дополнительным стадиям обработки.

Известный уровень техники

В крупномасштабном промышленном производстве полиамида 6 (ПА 6) чаще всего используется метод полимеризации ϵ -капролактама с раскрытием цикла в расплаве с добавлением воды. После достаточного времени реакции достигается равновесное состояние, при котором расплав ПА 6 содержит около 10 мас.% ϵ -капролактама. Помимо мономера также могут быть обнаружены заметное количество циклического димера, а также тримера, тетрамера, пентамера и гексамера. В зависимости от условий реакции содержание может варьироваться в пределах 7 – 14 мас.% Перед дополнительной переработкой их необходимо удалять, так как они настолько сильно ухудшают свойства полимера, что, например, формование волокна вообще невозможно.

Эта цель обычно достигается экстракцией гранулированного полимера водой. Недавно для этой цели также стали использовать горячие инертные газы, сочетая при этом экстракцию с твёрдофазной полимеризацией/поликонденсацией. Обзор различных методов изготовления полиамидов и сополиамидов можно найти в «Kunststoff-Handbuch», volume 3 «Technische Thermoplaste», sub-volume 4 «Polyamide», edited by G.W. Becker and Braun, Hanser-Verlag Munchen und Wien, 1998, стр. 22 - 75. Альтернативные методы деомеризации и удаления олигомеров давно являются предметом исследований. Однако на сегодняшний день все альтернативы либо не достигают уровня экстракции, необходимого для ответственных применений, либо связаны с другими серьёзными недостатками, такими как часто засоряющиеся аппараты, низкая производительность, дорогостоящие устройства или подверженные сбоям процессы.

Как следствие, влажная экстракция с использованием горячей воды по-прежнему является почти исключительно используемым способом в промышленности. С этой целью расплав полимеризованного ПА 6 перерабатывают в гранулы, которые затем экстрагируют противотоком или прямотоком водой в процессах экстракции с временем пребывания в течение нескольких часов. Из большого количества экстрагированной воды, образующейся в результате этих процессов, ϵ -капролактаму приходится извлекать трудоёмким способом путем выпаривания содержащейся воды. Этот процесс

концентрирования требует значительного количества энергии, так как должно быть испарено количество воды в диапазоне до нескольких тонн в час. Кроме того, требуются соответственно большие испарители, чтобы справиться с количеством экстракционной жидкости, что приводит к крупным конструкциям установки.

На стадии влажного гранулирования температура технологической жидкости, которой обычно является вода, как правило находится в диапазоне около 70 - 99°C, т.е. ниже точки кипения воды, чтобы избежать повышенного давления в системе влажного гранулирования. При дальнейшем повышении температуры быстро в системе возникает очень высокое давление, которое может достигать 15 бар и это осложняет процесс. Поскольку содержание около 4 мас.% экстрагируемых веществ в воде для гранулирования повышает её температуру кипения, также возможен нагрев на несколько градусов выше 100°C без повышенного давления.

В EP 2 217 638 B1 описан усовершенствованный способ экстракции гранул РА 6, в котором для влажного гранулирования и последующего в технологической схеме экстракционного устройства используется одна и та же технологическая жидкость. Особенно предпочтительна технологическая жидкость, состав которой соответствует составу после экстракции. Обычно в качестве технологической жидкости используется вода, и во время экстракции концентрацию низкомолекулярного экстракта в экстракционной воде доводят до около 10 мас.%. Однако при влажном гранулировании поддерживается концентрация не более 4 мас.%, так как большее количество экстрагируемых веществ в воде вызывает чрезмерное пенообразование, что затрудняет очистку гранул и, следовательно, весь процесс. С другой стороны, введение в экстракцию воды для гранулирования с 4 мас.% экстрагируемого вещества привело бы к значительному снижению концентрации экстрагируемого вещества по сравнению с нормальным значением около 10 мас.%. Для решения проблемы избыточного пенообразования в EP 2217638 B1 предлагается применение повышенного давления на стадии влажного гранулирования. Предпочтительно давление составляет ≥ 4 бар. Особая температура технологической текучей среды не упоминается и, следовательно, будет находиться в обычном диапазоне около 70 - 99°C, упомянутом выше. Это эффективно предотвращает пенообразование и, следовательно, позволяет использовать концентрацию экстрагируемых веществ около 10 мас.% во время гранулирования и экстракции, а также создать двойной замкнутый контур между влажным гранулированием и экстракцией. В то же время можно обойтись без сушки перед экстракцией, поскольку технологическая жидкость одинакова на обеих стадиях. Таким образом, общий процесс является более экономичным и быстрым.

Однако для полимеризации в твёрдом состоянии этот процесс требует последующей стадии, которая оптимизирует кристалличность или кристаллическую структуру, соответственно, и стадии увеличения молекулярной массы полиамида до практически требуемых значений для дальнейшего использования. Если гранулы не подвергались воздействию определённой температуры для оптимизации кристаллизации (например, связывание отдельных цепей с кристаллами, перекристаллизация) они будут слипаться при твёрдофазной полимеризации/поликонденсации. Кроме того, процесс не нацелен специально на особо критичные циклические димеры во время экстракции. В центре внимания находится не требуемая остаточная концентрация экстрагируемых веществ в гранулах, а возможность экстракции мономерных и олигомерных экстрагируемых веществ в целом и повторного введения их в полимеризацию без необходимости удаления огромного количества воды и дальнейшего соответствия концентрации ϵ -капролактама в общем процессе.

DE 3710803 A1 раскрывает способ экстракции ϵ -капролактама и его олигомеров из полиамидных гранул с помощью перегретого водяного пара. В этом способе во время экстракции также достигается увеличение молекулярной массы. Гранулы полиамида вводят в зону обработки сверху с температурой не ниже 100°C и медленно продвигают вниз через зону обработки, нагреваясь до $130 - 210^{\circ}\text{C}$ за счёт перегретого водяного пара с температурой $130 - 210^{\circ}\text{C}$, проходящего противотоком через зону обработки. В нижней секции зоны обработки экстрагированные сухие гранулы с увеличенной молекулярной массой могут быть удалены, в то время как пар, выходящий сверху, включающий ϵ -капролактam и его олигомеры, подаётся в дистилляционную колонну, например колонну с колпачковыми тарелками или колонну с ситчатыми тарелками для дальнейшего разделения. Время пребывания в зоне обработки составляет около 20 - 60 часов. По сравнению с классической влажной экстракцией при очистке и рециркуляции требуется значительно меньше воды. Однако для получения перегретого пара воду необходимо нагревать до гораздо более высоких температур.

Кроме того, этот способ также не предназначен специально для циклических димеров, и гранулы, подаваемые в зону обработки, должны иметь определённую повышенную температуру. Кроме того, гранулы требуют специальной температурной обработки/перекристаллизации, чтобы они не слипались. В этом процессе градиент температуры в зоне обработки должен контролироваться очень точно, и температура должна повышаться очень медленно. Последнее приводит к снижению производительности и повышению стоимости процесса.

В DE 10037030 A1 описан способ получения полиамидов, в котором мономеры

полимеризуют при давлении водяного пара, по меньшей мере, 3 бар абс., предпочтительно около 6 бар абс., и гранулирование проводят в жидкости при гидравлическом давлении, по меньшей мере 3 бар абс., предпочтительно около 7 бар абс. Целью этого предложения было уменьшение количества загрязнений расплава и соответственно гранул. Эти грязные частицы могут образовываться при удалении реакционной воды при полимеризации в экструдерах-дегазаторах. При этом на стенках экструдера образуются слои и налёты, которые постоянно смываются расплавом и уносятся. Если они вступают в контакт с кислородом, они быстро чернеют и ухудшают внешний вид и механические свойства полимера. Изобретатели обнаружили, что для того чтобы избежать образования грязных частиц, на стадии полимеризации требуется давление по меньшей мере 3 бар абс.

Гранулирование предпочтительно проводят в воде при температуре 20 - 95°C, особенно предпочтительно при 50°C. Время пребывания в ванне для гранулирования предпочтительно составляет от 0,1 с до 4 мин, особенно предпочтительно 1 - 40 с. Жидкость возвращают в цикл после отделения от гранул, и гранулы либо высушивают, либо используют ещё влажными на поверхности. Заключительная стадия представляет собой постполимеризацию гранул, при которой гранулы нагревают в течение 2 - 24 часов до температуры предпочтительно на 150 - 30°C ниже температуры плавления.

Примеры показывают, что важно, чтобы давление при полимеризации составляло по меньшей мере 3 бар абс. для достижения низких показателей загрязнения, и чтобы давление при гранулировании составляло по меньшей мере 3 бар абс. для того, чтобы иметь возможность производить однородные гранулы или просто гранулы. Однако не упоминается влияние на экстракцию ϵ -капролактама и его олигомеров вообще или циклических димеров в частности. Причина повышенного давления при влажном гранулировании заключается просто в том, что расплав при полимеризации под повышенным давлением во избежание образования грязных частиц не может быть сформирован в гранулы требуемого качества. Только если давление после головки экструдера близко или немного выше, чем при полимеризации, могут быть получены пригодные для использования гранулы.

Способ экстракции полиамидных гранул, в котором конкретно рассматривается содержание димеров в гранулах, раскрыт в DE 19752182 A1. Способ включает две зоны экстракции, где в первой зоне снижение содержания преимущественно циклических димеров достигается путём экстракции при температуре 100 - 140°C влажным раствором 15 - 40 мас.% ϵ -капролактама. Во второй зоне производится экстракция водой при температуре на 5 - 40°C ниже. Общее время экстракции составляет 5 - 20 часов. В заявке особо отмечается, что при добавлении ϵ -капролактама в экстракционную воду в первой

зоне достигается стабилизирующий эффект, который позволяет достичь концентрации олигомеров в экстракционной воде до 6 мас.% без нежелательных отложений при её дополнительной обработке.

Этот процесс работает с гранулами, которые сразу после гранулирования подаются в первую зону экстракции после удаления транспортной воды с помощью подходящего разделительного устройства. Таким образом, это классическая двухстадийная процедура с гранулами, которая требует промежуточной сушки, чтобы иметь постоянную низкую концентрацию воды в гранулах и не оказывать разбавляющего эффекта на экстракционную жидкость. Сушку обычно проводят с использованием, например, центробежных сушилок до тех пор, пока не будет достигнут уровень содержания воды ниже 1 мас.% перед поступлением на стадию экстракции. Это содержание воды включает воду, поглощенную гранулами, а также остаточную поверхностную воду.

Все эти способы имеют недостаток, заключающийся в том, что содержание циклических димеров не может быть снижено быстро, и требует больших усилий. Кроме того, процессы влажной экстракции по-прежнему включают много экстракционной воды. Для извлечения экстрактов с целью их возвращения в процесс полимеризации экстракт необходимо предварительно концентрировать выпариванием с большими энергозатратами. Кроме того, многие процессы борются с избыточным пенообразованием при влажном гранулировании и/или экстракции при попытках увеличить содержание экстрагируемых веществ в рабочих жидкостях. Это происходит, в частности, в системах, работающих под давлением.

Сложные обычные процессы влажной экстракции с классической предварительной экстракцией циклических димеров представляют собой огромный фактор затрат в общем процессе производства полиамида 6. Поэтому особенно важно сделать весь процесс экстракции, включая предварительную экстракцию циклических димеров, более рентабельным при сохранении или даже улучшении свойств продукта.

Цель изобретения

Задачей настоящего изобретения было создание нового способа и нового устройства, которые свободны от описанных выше недостатков известного уровня техники. Особая цель состоит в том, чтобы способ приводил к гранулам с низким остаточным количеством циклических димеров, а перекристаллизация позволяла использовать их непосредственно в способе полимеризации/поликонденсации в твёрдом состоянии, в частности, избегая необходимости медленного нагревания гранул. Кроме того, целью является обеспечение более высокой экономической эффективности и меньшего числа стадий процесса по сравнению со стандартным процессом влажной

экстракции.

Описание изобретения

Цель изобретения достигается с помощью способа и устройства по независимым пунктам формулы изобретения. Преимущественные осуществления являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения.

В контексте данной заявки термин «полиамид 6» или «ПА 6» следует понимать как включающий также сополимеры ПА 6, такие как ПА 6/66.

Кроме того, в контексте этой заявки термин «температурный градиент» не обязательно означает равномерное изменение температуры. Вместо этого он преимущественно относится к последовательности температурных зон с последовательно повышающейся или понижающейся температурой.

Согласно изобретению, способ изготовления гранул полиамида 6 включает стадии

- а) получения расплава полиамида 6;
 - б) подачи расплава в систему влажного гранулирования, работающую с жидкостью и производящую из расплава гранулы;
 - в) перемещения гранул из системы влажного гранулирования с жидкостью в верхнюю секцию вертикального сосуда, имеющего цилиндрическую секцию и коническую нижнюю секцию, соединенную с трубой, включающей шнек и/или поворотную задвижку для перемещения гранул;
 - г) экстракции циклических димеров и олигомеров из гранул;
- в котором
- стадия г) проходит в системе влажного гранулирования,
 - после отстаивания в коническую нижнюю секцию вертикального сосуда гранулы вместе с остаточным количеством жидкости перемещают шнеком и/или поворотной задвижкой по трубе из вертикального сосуда;
 - жидкость в системе влажного гранулирования и вертикальном сосуде включает водный раствор ϵ -капролактама,
 - жидкость в системе влажного гранулирования поддерживают при температуре между $T_g + x \cdot (T_m - T_g)$ и $y \cdot T_m$, где T_g и T_m представляют температуру стеклования и температуру плавления полиамида 6, $x = 0,5 \div 0,8$ и $y = 0,95 \div 1,0$,
 - коническую нижнюю секцию вертикального сосуда охлаждают,
 - в системе влажного гранулирования и вертикальном сосуде поддерживают давление 4 - 12 бар, и
 - жидкость циркулирует между системой влажного гранулирования и вертикальным сосудом, при этом часть её выводят из циркуляции, и остаточное

количество жидкости, выходящее из вертикального сосуда с гранулами по трубе, и выведенную часть восполняют свежей жидкостью.

В контексте настоящей заявки под «цилиндрическим» сечением понимают сечение в виде математического определения общего цилиндра, в частности общего прямого цилиндра, причём определение явно включает особые формы призмы, в частности прямая призма и кубоид. Предпочтительно, это прямой круглый цилиндр или прямая призма с площадями основания от шестиугольных до икосеттрагональных. В зависимости от формы цилиндрической секции вертикального сосуда коническая нижняя секция может, например, иметь коническую, полусферическую, пирамидальную или эквивалентную форму, способствующую сбору осевших гранул вокруг шнека и/или поворотной задвижки. Наиболее предпочтительно он имеет коническую форму. Предпочтительные осуществления способа дополнительно включают стадию е) подачи экстрагированных гранул на дополнительную обработку. Дополнительная обработка может, например, включать экстракцию мономера и олигомеров, стадии увеличения молекулярной массы полимера, такие как полимеризация в твёрдом состоянии, и/или непосредственное использование для производства формованных изделий или плёнок, или прядение в текстильные волокна и/или нити. Особенно предпочтительное осуществление включает в качестве дополнительной обработки на стадии д) сушку, экстракцию ϵ -капролактама и олигомеров и/или полимеризацию/поликонденсацию в твёрдом состоянии.

Гранулы транспортируются шнеком и/или поворотной задвижкой по трубе из вертикального сосуда. Если одной поворотной задвижки недостаточно для снижения давления, можно последовательно использовать две или три задвижки для ступенчатого снижения давления. В тех случаях, когда в прямом процессе в качестве следующего шага сразу следует заключительная стадия влажной экстракции, одна или две поворотных задвижек является одним из подходящих вариантов. Если процесс проводится как двухстадийный процесс, включающий альтернативные вторичные стадии экстракции, такие как вакуумная экстракция, экстракция перегретым паром или экстракция инертным газом, гранулы будут транспортироваться от конца трубы с помощью экструдера или дополнительной поворотной задвижкой на следующую технологическую стадию. То есть устройство будет включать шнек или одну или несколько поворотных задвижек на верхнем конце трубы для разделения и снижения давления, а также экструдер или дополнительную поворотную задвижку на нижнем конце трубы для транспортировки гранул на следующую стадию процесса.

Давление в системе влажного гранулирования и вертикальном сосуде, согласно изобретению, поддерживается в пределах 4 -12 бар, предпочтительно 4,5 - 11 бар, более

предпочтительно 5 - 10 бар, более предпочтительно 5,5 - 9,5 бар.

Гранулы оседают под действием силы тяжести в коническую секцию вертикального сосуда. Время, необходимое для прохождения через цилиндрическую секцию сосуда, заполненного жидкостью, составляет 10 - 30 с, в зависимости от плотности полимера, концентрации жидкости, размера гранул и размера сосуда. Условия процесса во время этой нормальной работы регулируют таким образом, чтобы уровень гранул находился в конической нижней секции вертикального сосуда. Поскольку коническая нижняя секция и жидкость в ней охлаждаются, гранулы затвердевают и частично кристаллизуются, что препятствует их слипанию.

Температура, при которой находится жидкость согласно изобретению, находится в пределах $T_g + x(T_g - T_m)$ и $y \cdot T_m$, где T_g и T_m представляют температуру стеклования и температуру плавления полиамида 6. Коэффициенты x и y в этой формуле равны $x = 0,5 \div 0,8$ и $y = 0,95 \div 1,0$. Предпочтительно коэффициент равен $x = 0,55 \div 0,75$, более предпочтительно $x = 0,6 \div 0,7$. Предпочтительно коэффициент равен $y = 0,96 \div 0,99$, более предпочтительно $y = 0,97 \div 0,98$. Предпочтительной комбинацией x и y является $x = 0,6$ и $y = 0,99$, более предпочтительно $x = 0,7$ и $y = 0,98$. Регулирование температуры жидкости в системе влажного гранулирования в указанном диапазоне, позволяет гранулам оставаться жидкими или стеклообразными на протяжении всей операции экстракции. Другими словами, это означает, что температуру жидкости регулируют так, чтобы она находилась в диапазоне, начиная с 50 – 80% разницы между температурой стеклования и температурой плавления выше температуры стеклования и заканчивая 95 - 100% температуры плавления для обеспечения жидкого или стеклообразного состояния полимера во всей системе влажного гранулирования. При этом учитываются различные полимеры полиамида 6 и его сополимеров и их соответствующие термические свойства. Например, гомополимер полиамида 6 можно выдерживать при температуре 150 - 210°C, предпочтительно 160 - 210°C, более предпочтительно 170 - 210°C, более предпочтительно 180 - 200°C. Следовательно, вязкость гранул на порядок ниже, чем у твёрдых гранул, используемых в обычном процессе влажной экстракции. Это означает также, что диффузионные процессы внутри ещё жидкой или стеклообразной гранулы на порядок быстрее, чем в твёрдой грануле. Следовательно, требуется значительно более короткое время экстракции. Время пребывания в системе влажного гранулирования, которая уже включает экстракцию циклических димеров и олигомеров, может составлять менее пяти минут.

По сравнению со стандартной системой влажного гранулирования, где время пребывания обычно составляет около 15 - 20 с, это время немного больше, но оно уже

включает время, необходимое в известном уровне техники для стадии промежуточной сушки и предварительной экстракции для циклических димеров. Следовательно, время процесса для обеих стадий резко сокращается, и можно обойтись без промежуточной сушки. Это приводит к более быстрому производству, меньшим затратам на оборудование, меньшим требованиям к пространству и значительно меньшим затратам энергии. Что касается затрат на энергию, важными факторами являются не только то, что можно сэкономить на сушке, но и то, что количество воды, которое обычно приходится выпаривать при регенерации экстрактов для повторного использования в полимеризации, уменьшается, поскольку можно пропустить стадию предварительной экстракции полностью.

В предпочтительных осуществлениях охлаждение конической нижней секции вертикального сосуда осуществляется с помощью внешней охлаждающей рубашки и/или впрыскивания охлаждающей жидкости. Особенно предпочтительно охлаждение осуществляется путём впрыскивания охлаждающей жидкости в коническую нижнюю секцию вертикального сосуда. Это осуществление обеспечивает очень эффективное охлаждение секции, поскольку гранулы в конусе препятствуют усилению конвекции жидкости за счёт перемешивания. Таким образом, в зависимости от условий процесса одной охлаждающей рубашки может оказаться недостаточно для охлаждения гранул в жидкости до требуемой температуры. Наиболее предпочтительно охлаждающая жидкость, которая была введена в коническую нижнюю секцию, также отводится из конической нижней секции. Вводимая охлаждающая жидкость может отводиться из конической нижней секции через сетчатые или ситчатые вставки, установленные в стенке конической нижней секции, препятствующие извлечению гранул, но обеспечивающие выход охлаждающей жидкости. Такое «закольцовывание» охлаждающей жидкости внутри конической нижней секции обеспечивает лишь минимальный обмен с более тёплой жидкостью в цилиндрической секции вертикального сосуда и позволяет избежать турбулентности в секции, через которую проходят гранулы.

Жидкость внутри вертикального сосуда должна двигаться как можно более ламинарно, чтобы поддерживать чётко разделённые температурные зоны и избегать вращения проходящих гранул. По сути, это служит двум целям. Одна из них заключается в том, чтобы дать гранулам достаточно времени в высокотемпературной секции кристаллизации, чтобы они приобрели требуемый уровень оптимизированной кристалличности. А вторая в том, чтобы быстро охлаждать гранулы в холодной конической нижней секции, чтобы их можно было выгрузить без прилипания или деформации. Следовательно, при вводе охлаждающей жидкости в коническую нижнюю

секцию это следует делать лишь с небольшим избыточным давлением только для компенсации противодействия и в нескольких местах или по окружности вместо использования сильной струи в одном месте. Также необходимо соответствующим образом спроектировать цилиндрическую секцию вертикального сосуда и, в частности, его верхнюю секцию с вводом потока жидкости/гранул из системы влажного гранулирования. Для обоих этих вариантов предпочтительно выбирать охлаждающую жидкость из группы, состоящей из воды, водного раствора ϵ -капролактама и ϵ -капролактама. Особенно предпочтительным является водный раствор ϵ -капролактама. Однако в качестве дополнительного средства для введения свежей жидкости и регулирования концентрации жидкости в вертикальном сосуде можно использовать охлаждение хотя бы частично с использованием чистой воды или ϵ -капролактама. Фактически это означает, что весь процесс проводится с использованием одной жидкости. Предпочтительно охлаждающая жидкость отбирается на стадии конечной экстракции, которая может следовать за настоящей предварительной экстракцией. Такая заключительная стадия экстракции обычно проводится при температуре 110 - 120°C в нижней секции экстракционного сосуда, поскольку давление, создаваемое водяным столбом/высотой жидкости внутри сосуда, позволяет использовать эту температуру без закипания воды.

Предпочтительно время пребывания в системе влажного гранулирования составляет ≤ 5 мин. Более предпочтительно время пребывания составляет ≤ 4 мин, более предпочтительно ≤ 3 мин, более предпочтительно ≤ 2 мин, более предпочтительно ≤ 1 мин. Время пребывания может составлять по меньшей мере 15 с, предпочтительно, по меньшей мере 30 с. Предпочтительно время пребывания составляет от 15 с до 5 мин, более предпочтительно от 30 с до 4 мин, более предпочтительно от 30 с до 3 мин, более предпочтительно от 30 с до 2 мин, более предпочтительно от 30 с до 1 мин. . Необязательно, экстракцию стадии г) продолжают в вертикальном сосуде. Эта операция является дополнительным вариантом, который особенно актуален, если время пребывания в системе влажного гранулирования недостаточно для перекристаллизации или экстракции, например, в случаях, когда температуру расплава и/или водного раствора ϵ -капролактама пришлось снизить из-за эксплуатационных проблем. Как упоминалось выше, время нахождения гранул в цилиндрическом сечении вертикального сосуда при отстаивании составляет около 10 - 30 с. За это короткое время экстракция практически не происходит. Для достижения этой дополнительной экстракции олигомера в вертикальном сосуде вертикальный сосуд быть снабжён дополнительным вводом для водного раствора ϵ -капролактама в нижней части цилиндрической секции, предпочтительно в её нижней

половине, более предпочтительно в её нижней трети. Там в нижнюю часть цилиндрической секции вводят водный раствор ϵ -капролактама при температуре выше температуры жидкости в конической нижней секции и до температуры, используемой в системе влажного гранулирования, тем самым создавая температурный градиент в вертикальном сосуде. Предпочтительно температура составляет 130 - 180°C, более предпочтительно температура составляет 140 - 170°C. Поскольку этот дополнительный водный раствор ϵ -капролактама имеет более высокую температуру, чем охлаждающая жидкость конечной экстракции или внешнего источника, он (в первую очередь) не смешивается с охлаждающей жидкостью и, следовательно, может дополнительно способствовать экстракции. Таким образом создаётся температурный градиент в вертикальной ёмкости, состоящей из трёх зон: холодной зоны в конической нижней секции, горячей зоны в верхней часть цилиндрической секции, где горячие гранулы и жидкость поступают в вертикальную ёмкость из системы влажного гранулирования, и промежуточной зоны между ними вокруг зоны перехода от цилиндрической к конической секции. В таком осуществлении уровень гранул расположен выше конической нижней секции. Гранулы экстрагируются только тогда, когда они находятся над конической нижней секцией. Как только они продвигаются дальше вниз в охлаждаемую коническую нижнюю секцию по пути к выходу из вертикального сосуда, экстракция практически прекращается.

В осуществлениях водный раствор ϵ -капролактама имеет содержание ϵ -капролактама 40 – 80 мас.%, предпочтительно 45 – 75 мас.%, более предпочтительно 50 – 70 мас.%, наиболее предпочтительно 55 – 65 мас.%. В отличие от содержания ϵ -капролактама около 4 мас.%, которое накапливается при обычном влажном гранулировании в воде, такое высокое содержание ϵ -капролактама значительно увеличивает извлечение циклических димеров. Изобретатели обнаружили, что в способе, согласно изобретению, оптимальная экстракция составляет около 60 мас.%.

Предпочтительно в системе влажного гранулирования используется массовое соотношение жидкости к гранулам от 1:1 до 3:1, более предпочтительно от 1:1 до 2,5:1, более предпочтительно от 1:1 до 2:1, более предпочтительно от 1:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 1:1 до 1,25 :1. Поскольку целью изобретения является максимально возможное уменьшение количества жидкости, в частности воды, которая должна испаряться и перерабатываться позже в процессе, концентрация гранул в ванне устанавливается максимально высокой. Ограничивающими факторами являются экстракция (предел растворимости зависит от температуры бани) и риск слипания жидких или стекловидных гранул. Следовательно, должно быть достаточно жидкости для

растворения циклических димеров и для разделения гранул. Однако в вертикальном сосуде и, в частности, в его конической нижней секции массовое отношение жидкости к гранулам может быть ниже 1. Например, было обнаружено, что соотношение 0,8:1 является практичным.

В предпочтительных осуществлениях ϵ -капролактама или водный раствор ϵ -капролактама смешивают с расплавом перед подачей в систему влажного гранулирования. Поскольку расплав в полимеризационном устройстве, например VK-трубе, уже содержит значительное количество воды, для этих случаев предпочтительно использовать чистый ϵ -капролактама. ϵ -капролактама или раствор можно вводить в расплав и смешивать. В зависимости от типа устройства, используемого для подачи расплава полиамида 6, это может быть сделано в насосе расплава на конце VK-трубы, где происходит полимеризация, или в конечной зоне экструдера, расплавляя гранулы для экстракции. Было обнаружено, что это улучшает скорость экстракции и/или достигаемые уровни концентрации циклических димеров. Можно предположить, что этот эффект обусловлен тем, что ϵ -капролактама (или его раствор) уже присутствует в ядре гранул при их создании, т.е. раствор ϵ -капролактама не должен диффундировать извне в гранулу, прежде чем он сможет экстрагировать циклические димеры.

В предпочтительных осуществлениях воду и/или ϵ -капролактама дозируют в жидкость между вертикальным сосудом и системой влажного гранулирования для поддержания постоянной концентрации жидкости. В дополнение к этому, определённое количество насыщенной экстрактом жидкости выводится из циркуляции, чтобы избежать накопления экстрактов в контуре.

В ещё одном осуществлении шнек проходит не по всей длине трубы, и вода закачивается противотоком к гранулам в трубу и отводится в точке ниже шнека. Затем холодная вода, подаваемая снизу в трубу, удаляет ϵ -капролактама, прилипший к поверхности гранул. Такое очищающее действие необходимо, если вертикальный сосуд не подключен напрямую к системе влажной экстракции, но гранулы готовятся к альтернативным дополнительным процессам, таким как вакуумная экстракция, экстракция перегретым паром или экстракция инертным газом. Поверхностный ϵ -капролактама может привести к тому, что гранулы слипнутся. Для этой цели труба может быть снабжена ситами, прилегающими к концу шнека. Все экраны необходимы для обеспечения того, чтобы сбрасывалась только вода или водный раствор, но не гранулы.

В предпочтительных осуществлениях труба по меньшей мере частично охлаждается. В частности, охлаждается поверхность вокруг шнека, если охлаждается не вся труба. Из-за узкого зазора между шнеком и трубой, например, в половину диаметра

гранулы и длины шнека, в связи с этим дополнительным внешним охлаждением трубы, вертикальный сосуд отделён от последующей стадии дополнительной обработки, такой как окончательная экстракция, с точки зрения давления и температуры.

Трубу предпочтительно охлаждают до температуры 5 - 100°C, более предпочтительно 10 - 80°C, более предпочтительно 20 - 60°C, более предпочтительно 25 - 50°C, более предпочтительно 30 - 40°C, более предпочтительно 30 - 35°C. При охлаждении водный раствор ϵ -капролактама в области шнека имеет повышенную плотность, что дополнительно способствует отделению предварительной экстракции согласно изобретению от дополнительной стадии обработки. Это действует как дополнительное сопротивление или дополнительное уплотнение, препятствующее проталкиванию гранул в периферийной области для дополнительной обработки, например, на заключительной стадии влажной экстракции.

Особенно предпочтительное устройство для изготовления гранул полиамида 6 содержит:

- средства для получения расплава полиамида 6;
- систему влажного гранулирования, работающую при повышенном давлении;
- вертикальный сосуд, имеющий цилиндрическую секцию и коническую нижнюю секцию, при этом коническая нижняя секция снабжена охлаждающими средствами и соединена с трубой, включающей шнек и/или поворотную задвижку для подачи гранул; и
- контур циркуляции водного раствора ϵ -капролактама через систему влажного гранулирования и вертикальный сосуд.

Предпочтительно средства охлаждения конической нижней секции вертикального сосуда включают внешнюю охлаждающую рубашку и/или одно или несколько впускных отверстий для охлаждающей жидкости. Эти впускные отверстия для охлаждающей жидкости могут включать один штуцер или кольцо штуцеров или сито или сетчатую структуру, которая предпочтительно имеет кольцевую конструкцию. Они могут быть расположены в одном или нескольких местах по высоте конической нижней секции. В отдельном осуществлении охлаждающая рубашка может совмещаться с впускными отверстиями за счёт выполнения стенки конической нижней секции в виде поллой стенки с перфорированной внутренней стенкой и сплошной наружной стенкой.

В некоторых осуществлениях шнек проходит не по всей длине трубы, конец безшнекового участка трубы, удалённый от шнека, снабжён средством для прокачки воды через трубу к шнеку, а конец безшнекового участка трубы, ближайший к шнеку, снабжён средством для удаления воды. Предпочтительно средства для удаления воды включают сита, которые установлены в стенке трубы рядом с концом шнека, как указано выше.

В предпочтительных осуществлениях труба охлаждается по меньшей мере частично на участке, включающем шнек, с помощью охлаждающей рубашки. Из-за зазора между шнеком и трубой, например, в половину диаметра гранулы, длины шнека и т.д. в связи с охлаждением трубы вертикальный сосуд отличается от конечной экстракции в отношении давления и температуры. Охлаждение водного раствора ϵ -капролактама в шнековой секции вызывает повышенную плотность раствора, что дополнительно способствует отделению систем.

В дополнительных предпочтительных осуществлениях нижняя секция цилиндрической секции вертикального сосуда снабжена впускным отверстием для водного раствора ϵ -капролактама. Это впускное отверстие, как описано выше, затем используется для подачи горячего водного раствора ϵ -капролактама в вертикальный сосуд для проведения дополнительной экстракции гранул. Он может быть установлен как отказоустойчивый вариант при неполадках в работе устройства подачи расплава или системы влажного гранулирования.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 представляет схему способа согласно известному уровню техники.

Фиг. 2 представляет схему способа согласно изобретению.

Фиг. 3 представляет схему способа и устройства согласно изобретению.

Фиг. 4 представляет схему способа и устройства согласно изобретению с дополнительной возможностью экстракции.

Фиг. 5 представляет схему способа и устройства согласно изобретению с возможностью очистки гранул.

Описание фигур

Далее изобретение описано с помощью иллюстративных фигур. Они предоставлены только для иллюстрации изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие. Фиг. 1 представляет схематический чертёж примера процесса известного уровня техники. Мономеры обычно полимеризуют в VK трубе (1), необязательно, перед которой проводят стадию предварительной полимеризации при повышенном давлении (не показана на фигуре). Отсюда расплав, температура которого находится в диапазоне около 220 - 245°C (в зависимости от типа полиамида или сополиамида), направляют в систему влажного гранулирования (2), где расплав экструдирован в водяную баню, обычно имеющую температуру около 70 - 99°C. Время пребывания в водяной бане обычно составляет от секунд до нескольких минут.

Затем гранулы перемещают водой в сушилку (3). Эта сушилка (3) может иметь различную конструкцию в зависимости от требуемой степени сушки. Если гранулы не

адсорбировали много воды, сушилка (3) может быть, например, центрифугой или ситом (необязательно работающим с горячими газами, особенно инертными газами, таким как азот), по существу, удаляющими поверхностную воду из гранул. Однако, если содержание воды в гранулах слишком велико, требуется сушильное устройство, использующее повышенную температуру и продувку газом. Как правило, гранулы доводят до остаточного содержания воды около 1 мас.%, прежде чем они поступают на стадию предварительной экстракции циклических димеров (4). Это необходимо, так как каждую дополнительную воду, переносимую со стадии гранулирования на стадию экстракции, впоследствии придётся удалять путём выпаривания из экстрагирующей жидкости перед её повторным использованием в полимеризации.

По меньшей мере содержание остаточного мономера и олигомеров должно быть снижено, чтобы получить пригодный для использования полимер. Это выполняют на стадии экстракции (5). Однако, поскольку содержание циклических димеров особенно критично для гранул, которые будут использоваться для прядения в текстильные волокна и/или нити, в настоящее время почти в всех установках предусмотрена стадия предварительной экстракции циклических димеров (4), перед стадией экстракции (5), чтобы специально снизить на первой стадии концентрацию циклических димеров до уровня, подходящего для этих применений с жёсткими требованиями. Общее время пребывания на такой комбинированной стадии предварительной экстракции/экстракции обычно составляет около 18 - 24 часов.

После экстракции гранулы направляют на дополнительную обработку (6) после (дополнительной) стадии сушки при необходимости. Дополнительная обработка может включать стадии способа увеличения молекулярной массы полимера, такие как полимеризация в твёрдом состоянии, или непосредственное использование для производства формованных изделий или плёнок, или прядение в текстильные волокна и/или нити.

На фиг. 2 представлен схематический чертёж примера способа согласно изобретению. На первый взгляд видно, что по сравнению со способом известного уровня техники, показанным на фиг. 1, способ, согласно изобретению, не нуждается в сушилке (3) и стадии предварительной экстракции циклических димеров (4). Следовательно, установка может иметь более компактную компоновку. В этом примере процесса расплав получается в VK трубе (1), в которой полимеризуется ϵ -капролактam. В других осуществлениях вместо VK трубы (1) можно использовать простой экструдер для подачи расплава в случаях, когда необходимо экстрагировать неэкстрагированные гранулы. Расплав экструдирован в систему влажного гранулирования (2), которая работает с

текучей средой, включающей водный раствор ϵ -капролактама с содержанием ϵ -капролактама 40 – 80 мас.%. Там расплав гранулируется, а циклические димеры и олигомеры экстрагируются из гранул жидкостью. Давление в системе влажного гранулирования (2) поддерживается на уровне 4 - 12 бар.

Как показано на фиг. 2, в некоторых осуществлениях, как и в известном уровне техники, может следовать стадия экстракции (5) для снижения содержания остаточного мономера и олигомеров, а затем дополнительная обработка (6). В других осуществлениях стадия экстракции (5) может быть исключена, и вместо неё дополнительная обработка (6) может представлять собой комбинированную экстракцию и полимеризацию в твёрдом состоянии, при которой после промежуточной сушки гранулы нагревают горячим паром или газами, которые вызывают испарение остаточного мономера и олигомеров и полимеризацию одновременно.

Примеры

Пример процесса и устройства согласно осуществлению настоящего изобретения показан на фиг. 3. Это самая основная схема процесса.

Расплав ПА6 по VK трубе (1) подают в систему влажного гранулирования (2) для разрезания на гранулы. Температуру расплава устанавливают на уровне 230 - 260°C, предпочтительно около 245°C. В отделение резки системы влажного гранулирования (2) подают жидкость, представляющую собой водный раствор ϵ -капролактама с концентрацией ϵ -капролактама 50 мас.%. Температуру жидкости доводят до 150°C, а давление доводят до 4,2 бар. В течение 4,5 минут пребывания в системе влажного гранулирования (2) из гранул экстрагируются циклические димеры и олигомеры.

Отсюда экстрагированные жидкостью гранулы подаются в верхнюю секция вертикального сосуда (7), предназначенного для седиментации. Вертикальный сосуд (7) включает цилиндрическую секцию (8) и коническую нижнюю секцию (9) конической формы, соединенную с трубой (11), включающей шнек (10). Давление и температура в цилиндрической секции (8) вертикального сосуда (7) поддерживаются на том же уровне, что и в системе влажного гранулирования (2). Горячие гранулы проходят через цилиндрическую секцию (8) и накапливаются в конической нижней секции (9). Вместе с остаточной жидкостью они подаются отсюда из вертикального сосуда (7) с помощью шнека (10) по трубе (11).

С помощью насоса в трубопроводе жидкость может быть возвращена в систему влажного гранулирования (2) из выпускных отверстий для жидкости (12), расположенных в верхней и нижней частях цилиндрической секции (8). Эти выпускные отверстия для жидкости (12) снабжены ситами для предотвращения засасывания гранул в трубопровод.

Часть жидкости выводится из циркуляции через выход для промывочной жидкости (13) во избежание накопления экстрагируемых веществ. Удалённое количество жидкости и остаточное количество жидкости, выходящей из вертикального сосуда с гранулами по трубе (11), восполняются свежей жидкостью. Это можно сделать путём подачи в контур водного раствора ϵ -капролактама подходящей концентрации или, как показано на фиг. 3, путём отдельной подачи свежего ϵ -капролактама через впускное отверстие для ϵ -капролактама (14) и воды через ввод для воды (15).

Коническая нижняя секция (9) вертикального сосуда (7) снабжена ситами (16) как вариант для удаления жидкости из него. Кроме того, он окружен внешней охлаждающей рубашкой (17) и впускными отверстиями для охлаждающей жидкости (18). Как показано на фиг. 3, через впускное отверстие для водного раствора ϵ -капролактама (21) холодный раствор также можно закачивать в коническую нижнюю секцию (9) сверху. Во избежание турбулентности раствор перекачивают медленно. Он будет опускаться в коническую нижнюю секцию (9), так как её температура ниже, чем у жидкости в цилиндрической секции (8) вертикального сосуда (7), а, следовательно, её плотность выше.

Предпочтительно охлаждающая жидкость для всех целей берётся с конечной стадии влажной экстракции после предварительной экстракции циклических димеров и олигомеров и имеет температуру, например, 100°C. Следовательно, она включает водный раствор ϵ -капролактама, подобно жидкости, циркулирующей между системой влажного гранулирования (2) и вертикальным сосудом (7), т.е. на протяжении всего процесса используется один тип жидкости. Если для охлаждения гранул требуется более низкая температура, жидкость из последней стадии влажной экстракции может быть дополнительно разбавлена холодной водой, чтобы отрегулировать соответствующую температуру охлаждающей жидкости. Как видно на фиг. 3, охлаждающая жидкость, используемая во внешней охлаждающей рубашке (17), в таком случае может подаваться в контур между системой влажного гранулирования (2) и вертикальным сосудом (7). Гранулы, попадающие в охлаждаемую коническую нижнюю секцию (9), быстро охлаждаются до температуры окружающей жидкости. За короткое время, необходимое для того, чтобы гранулы прошли через цилиндрическую секцию (8), практически не происходит никакой измеримой дополнительной экстракции. В этом случае уровень гранул (20) регулируют так, чтобы он был близким к верхнему концу конической нижней секции (9).

Труба (11) снабжена охлаждающей рубашкой (19) для дальнейшего охлаждения гранул на пути к дополнительной переработке (6), в данном случае окончательной влажной экстракции, и для повышения герметичности шнека (10).

На фиг. 4 показан вариант дополнительной экстракции олигомера в пределах цилиндрического участка (8) вертикального сосуда (7). Процесс и устройство, по существу, такие же, как на фиг. 3, со следующими отличиями.

В камеру резки системы влажного гранулирования (2) подаётся жидкость, представляющая собой водный раствор ϵ -капролактама с концентрацией 60 мас.% ϵ -капролактама. Температуру жидкости доводят до 160°C, а давление доводят до 5,1 бар. Время пребывания в системе влажного гранулирования (2) составляет 2 минуты. В отличие от фиг. 3, через ввод для водного раствора ϵ -капролактама (21) в вертикальный сосуд (7) закачивается не холодный раствор, а раствор, имеющий температуру выше температуры жидкости в конической нижней секции (9) и до температуры, используемой в системе влажного гранулирования (2), предпочтительно при температуре 140 - 160°C. При этом в вертикальном сосуде (7) создаётся температурный градиент с тремя зонами: холодная зона в пределах нижней конической секции (9), горячая зона в верхней секции цилиндрической секции (8) и промежуточная зона между ними. В этом варианте уровень гранул (20) расположен над нижней конической секцией (9). Время пребывания гранул между более высоким уровнем гранул (20), используемым в этом варианте осуществления, и более низким уровнем гранул (20), используемым на фиг. 3, составляет 10 - 30 мин. Дальнейшая экстракция происходит только в течение этого времени пребывания в промежуточной зоне.

Фиг. 5 представляет осуществление, в котором вертикальный сосуд (7) не подключен напрямую к влажной экстракции в качестве дополнительной обработки (6), но гранулы подготавливают к альтернативным дополнительным процессам, таким как вакуумная экстракция, экстракция перегретым паром или экстракция инертным газом. Гранулы должны быть выгружены и высушены центробежной сушилкой перед такой дополнительной обработкой (6). В зависимости от конкретных граничных условий дополнительной обработки (6) перед дополнительной обработкой могут потребоваться дополнительные стадии сушки. Процесс и устройство, по существу, такие же, как на фиг. 4, со следующими отличиями.

В камеру резки системы влажного гранулирования (2) подают жидкость, представляющую собой водный раствор ϵ -капролактама с концентрацией 70 мас.% ϵ -капролактама. Температуру жидкости доводят до 170°C, а давление доводят до 5,9 бар. Время пребывания в системе влажного гранулирования (2) составляет 1 минуту.

Труба (11) выполнена длиннее, чем на фиг. 4, и длина шнека (10) менее всей её длины. Труба (11) снабжена ситами (22) в области ниже шнека (10). Холодную воду подают средством для нагнетания воды (23) противотоком к гранулам в трубе (11) и

отводят через сита (22) для удаления ϵ -капролактама, прилипшего к поверхности гранул. Средство для перекачки воды (23) может быть либо насосом, либо просто нагнетательным штуцером, который соединён с устройством одной из последующих стадий обработки, которые используют воду при повышенном давлении.

Здесь также необходимо следить за тем, чтобы гранулы не могли проходить сверху вниз по трубе (11). В этом отношении большое значение имеет более интенсивное охлаждение трубы (11), чтобы поддерживать уплотнение в нисходящем направлении через студенистую структуру смеси ϵ -капролактама/воды в периферийной области.

Список ссылочных позиций

- 1 VK труба
- 2 система влажного гранулирования
- 3 сушилка
- 4 стадия предварительной экстракции циклических димеров
- 5 стадия экстракции
- 6 дополнительная обработка
- 7 вертикальный сосуд
- 8 цилиндрическая секция
- 9 коническая нижняя секция
- 10 шнек
- 11 труба
- 12 выход для жидкости
- 3 выход для промывающей жидкости
- 14 ввод для ϵ -капролактама
- 15 ввод для воды
- 16 сито
- 17 внешняя охлаждающая рубашка
- 18 ввод для охлаждающей жидкости
- 19 рубашка охлаждения
- 20 уровень гранул
- 21 ввод для водного раствора ϵ -капролактама
- 22 сито
- 23 средство для перекачки воды

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления гранул полиамида 6, включающий стадии, на которых осуществляют:

а) приготовление расплава полиамида 6;

б) подачу расплава в систему (2) влажного гранулирования, работающую с жидкостью и производящую гранулы из расплава;

в) перемещение гранул из системы (2) влажного гранулирования жидкостью в верхнюю секцию вертикального сосуда (7), имеющего цилиндрическую секцию (8) и коническую нижнюю секцию (9), соединенную с трубой (11), включающей шнек (10) и/или поворотную задвижку для подачи гранул;

г) экстракцию циклических димеров и олигомеров из гранул;

в котором

- стадию (г) осуществляют в системе (2) влажного гранулирования,

- после седиментации в нижней конической секции (9) вертикального сосуда (7) гранулы вместе с остаточными количествами жидкости транспортируют шнеком (10) и/или поворотной задвижкой по трубе (11) из вертикального сосуда (7);

- причем жидкость в системе (2) влажного гранулирования и вертикальном сосуде (7) включает водный раствор ϵ -капролактама,

- жидкость в системе (2) влажного гранулирования поддерживают при температуре от $T_g + x \cdot (T_m - T_g)$ до $y \cdot T_m$, где T_g и T_m представляют температуру стеклования и температуру плавления полиамида 6, $x = 0,5 \div 0,8$ и $y = 0,95 \div 1,0$,

- нижнюю коническую секцию (9) вертикального сосуда (7) охлаждают,

- в системе (2) влажного гранулирования и вертикальном сосуде (7) поддерживают давление 4 - 12 бар, и

- жидкость циркулируют между системой (2) влажного гранулирования и вертикальным сосудом (7), при этом часть её выводят из циркуляции, а остаточное количество жидкости выходят из вертикального сосуда (7) с гранулами по трубе (11), причем выведенную часть пополняют свежей жидкостью.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию е) подачи экстрагированных гранул на дополнительную обработку (6).

3. Способ по п. 2, в котором дополнительная обработка (6) на стадии е) включает сушку, экстракцию ϵ -капролактама и олигомеров и/или полимеризацию/поликонденсацию в твёрдом состоянии.

4. Способ по любому из пп. 1 – 3, в котором охлаждение конической нижней секции (9) вертикального сосуда (7) осуществляют с помощью внешней охлаждающей

рубашки (17) и/или введения охлаждающей жидкости.

5. Способ по п. 4, в котором охлаждающую жидкость, вводимую в нижнюю коническую секцию (9), отводят из нижней конической секции (9).

6. Способ по пп. 4 или 5, в котором охлаждающую жидкость выбирают из группы, состоящей из воды, водного раствора ϵ -капролактама и ϵ -капролактама.

7. Способ по любому из пп. 1 – 6, в котором экстракцию на стадии г) продолжают в вертикальном сосуде (7).

8. Способ по п. 7, в котором водный раствор ϵ -капролактама вводят в нижнюю часть цилиндрической секции (8) вертикального сосуда (7) при температуре выше температуры жидкости в конической нижней секции (9) и до температуры, используемой в системе (2) влажного гранулирования, тем самым создавая температурный градиент в вертикальном сосуде (7).

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, в котором время пребывания в системе влажного гранулирования (2) составляет ≤ 5 мин.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, в котором водный раствор ϵ -капролактама имеет содержание ϵ -капролактама 40 – 80 мас. %.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, в котором массовое соотношение жидкости и гранул в системе (2) влажного гранулирования составляет от 1:1 до 3:1.

12. Способ по любому из пп. 1 - 11, в котором трубу (11) охлаждают по меньшей мере частично.

13. Способ по п. 12, в котором трубу (11) охлаждают до температуры 5 - 100°C.

14. Способ по любому из пп. 1 - 13, в котором воду и/или ϵ -капролактамы дозируют в жидкость между вертикальным сосудом (7) и системой (2) влажного гранулирования для поддержания постоянной концентрации жидкости.

15. Способ по любому из пп. 1 - 14, в котором длина шнека (10) меньше всей длины трубы (11), а воду закачивают противотоком относительно гранул в трубу (11) и отводят в точке, расположенной ниже шнека.

16. Способ по любому из пп. 1 - 15, в котором ϵ -капролактамы или водный раствор ϵ -капролактама смешивают с расплавом перед вводом в систему (2) влажного гранулирования.

17. Устройство для изготовления гранул полиамида 6, включающее:

- средство для приготовления расплава полиамида 6;
- систему (2) влажного гранулирования, работающую при повышенном давлении;
- вертикальный сосуд (7), имеющий цилиндрическую секцию (8) и коническую нижнюю секцию (9), при этом коническая нижняя секция (9) снабжена охлаждающими

средствами и соединена с трубой (11), включающей шнек (10) и/или поворотную задвижку для подачи гранул; и

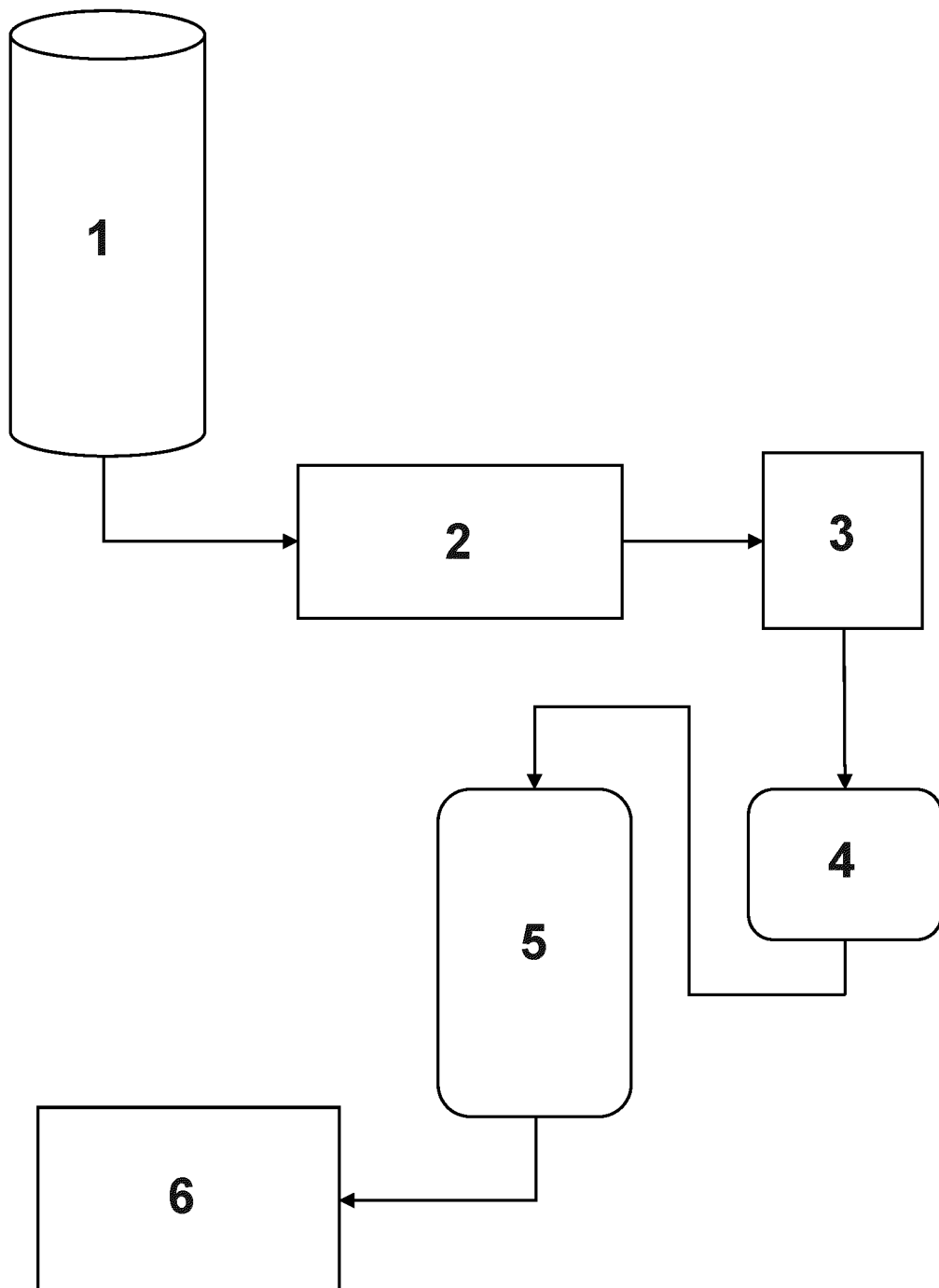
- контур циркуляции водного раствора ϵ -капролактама через систему (2) влажного гранулирования и вертикального сосуда (7).

18. Устройство по п. 17, в котором средства охлаждения конической нижней секции (9) вертикального сосуда (7) включают внешнюю охлаждающую рубашку (17) и/или одно или несколько впускных отверстий (18) для охлаждающей жидкости.

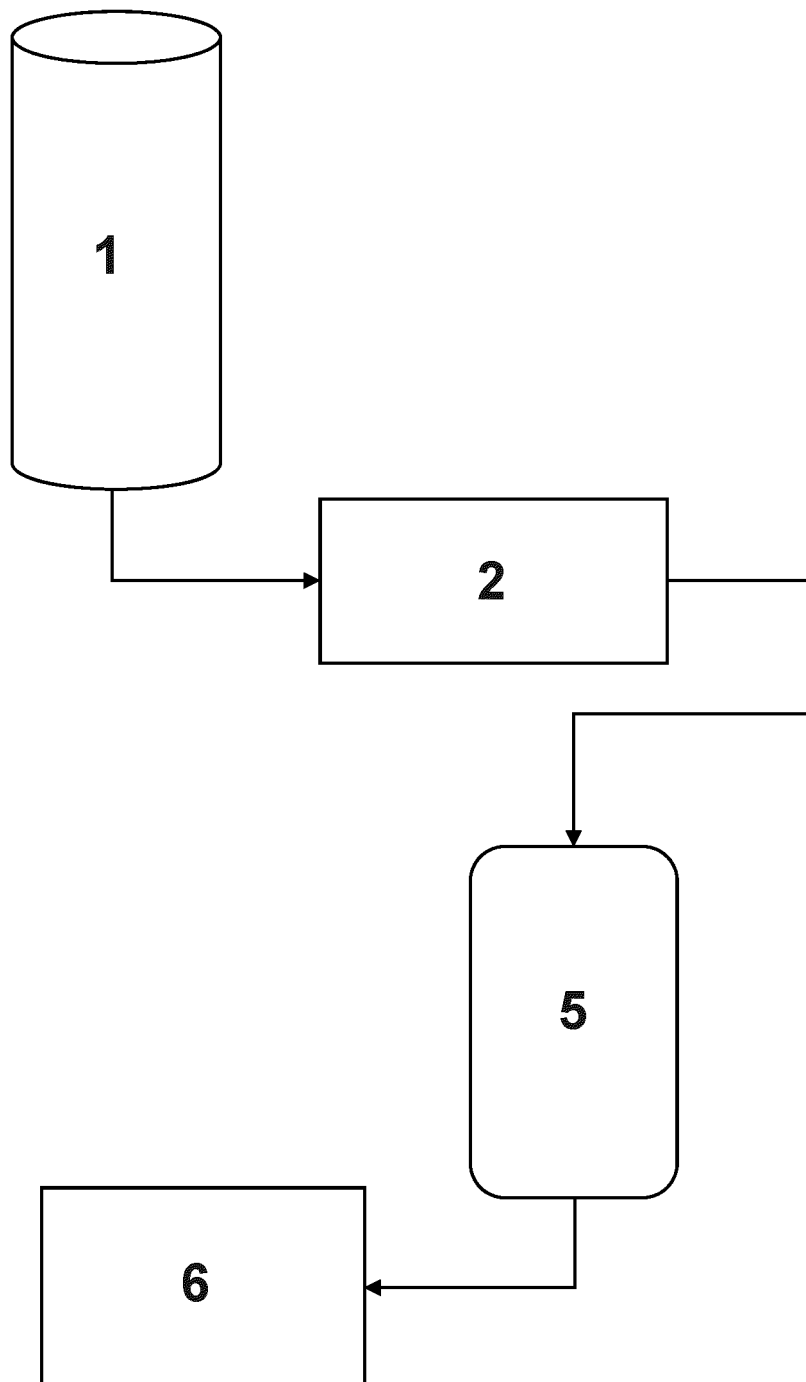
19. Устройство по пп. 17 или 18, в котором длина шнека (10) меньше всей длины трубы (11) и конец безшнекового участка трубы, удалённого от шнека (10), снабжён средством для перекачивания воды по трубе (11) к шнеку (10), а конец безшнекового участка трубы, ближний к шнеку (10), снабжён средством для удаления воды.

20. Устройство по любому из пп. 17 - 19, в котором труба (11) охлаждается по меньшей мере частично в секции, содержащей шнек (10), с помощью охлаждающей рубашки (19).

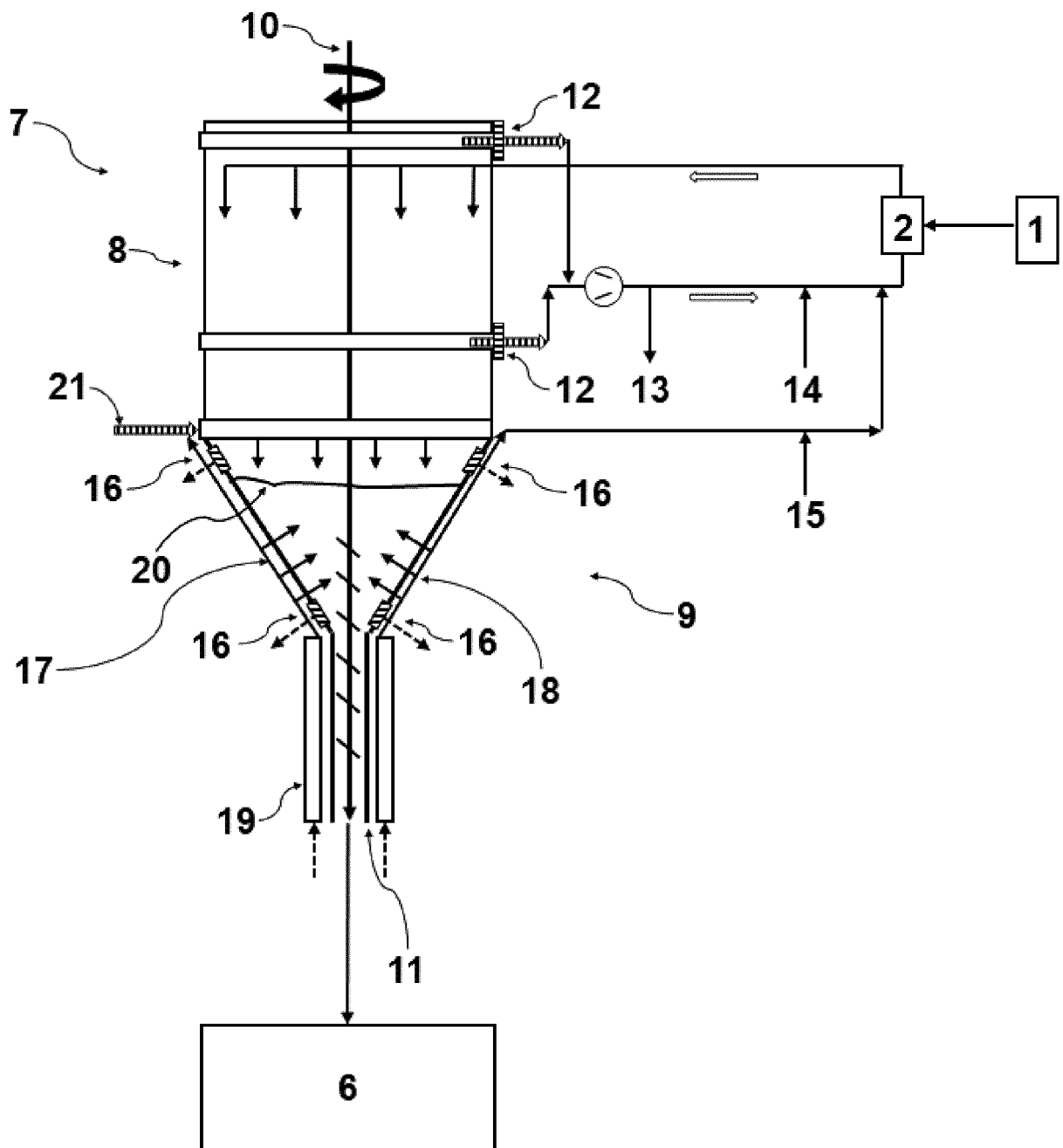
21. Устройство по любому из пп. 17 - 20, в котором нижняя часть цилиндрической секции (8) вертикального сосуда (7) снабжена впускным отверстием для водного раствора ϵ -капролактама.



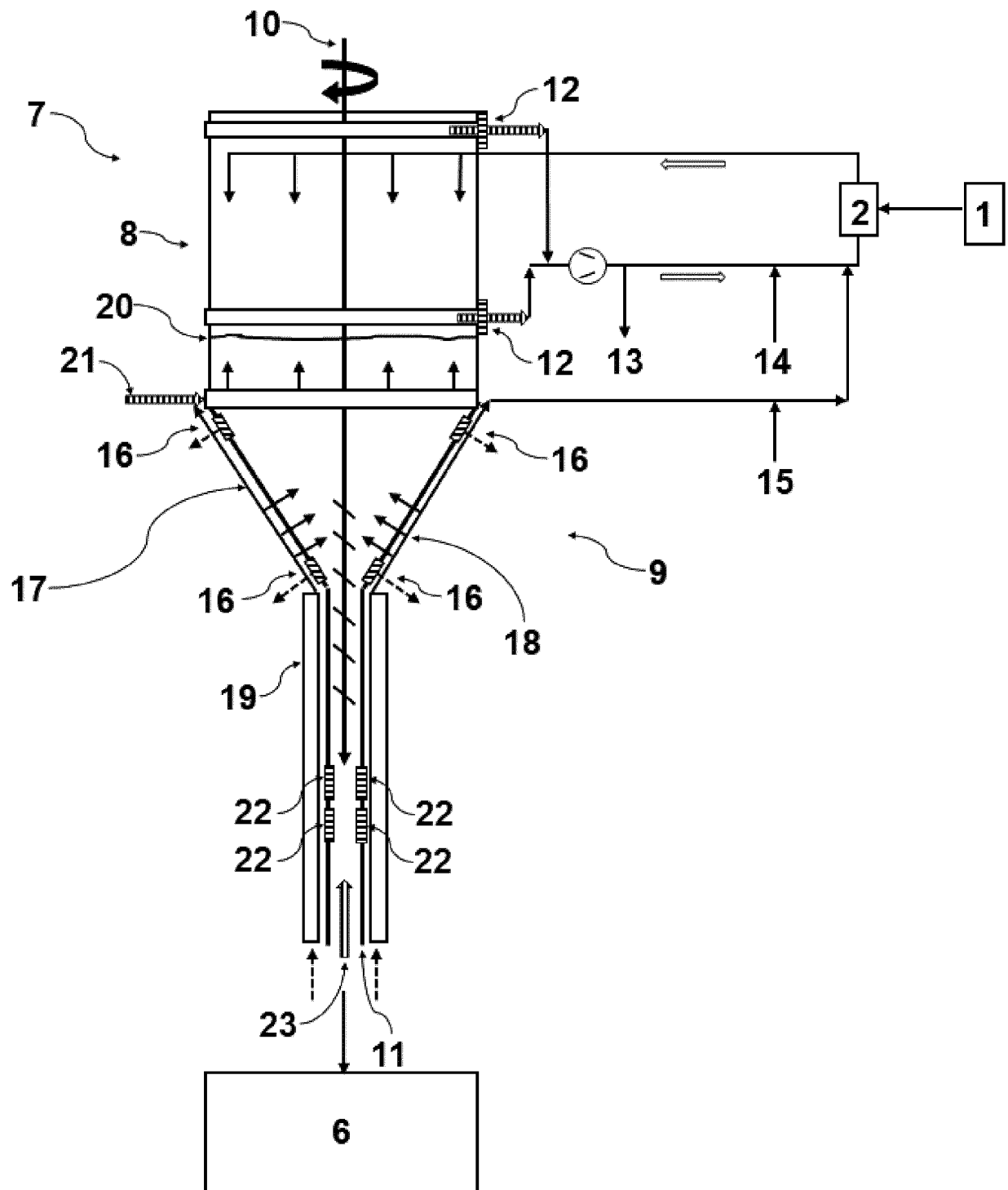
ФИГ. 1
(предшествующий уровень техники)



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 5