



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118660871 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 17

(21) 申请号 202380019033.8

(22) 申请日 2023.01.27

(30) 优先权数据

22154093.3 2022.01.28 EP

22208656.3 2022.11.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/052067 2023.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/144337 EN 2023.08.03

(71) 申请人 CAP III 有限公司

地址 荷兰乌蒙德

(72) 发明人 贾斯珀·威尔达科特

马里杰克·海尔德·莱恩·格鲁泰
尔特

安娜·代特·崔皮尔 付文静

约翰·托马斯·廷格

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

专利代理师 肖善强

(51) Int. Cl.

C07D 201/12 (2006.01)

C07D 223/10 (2006.01)

C07D 201/04 (2006.01)

C07D 201/16 (2006.01)

C08J 11/14 (2006.01)

B09B 3/45 (2006.01)

B09B 3/70 (2006.01)

B09B 3/80 (2006.01)

C08J 11/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

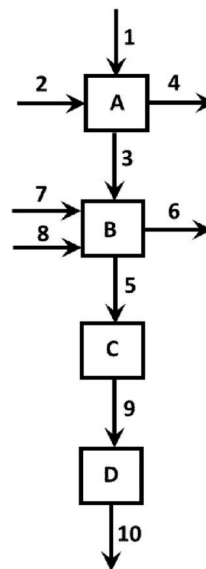
权利要求书3页 说明书33页 附图2页

(54) 发明名称

用于从含尼龙6的多组分材料回收 ϵ -己内
酰胺的方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于从含尼龙6的多组分材料中,尤其多层膜中回收 ϵ -己内酰胺的改良方法。此外,本发明提供:一种被配置成实施本发明的该方法的工厂;以及可通过本发明的该方法获得的该经回收 ϵ -己内酰胺,其具有小于每千克经纯化 ϵ -己内酰胺2.5千克CO₂当量的产品碳足迹(基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。



1. 一种用于在工厂中回收来源于含尼龙6的多组分材料的经纯化 ϵ -己内酰胺的方法, 其中所述工厂包含:

尼龙6解聚合区段,

回收区段, 以及

纯化区段,

且其中所述方法包含以下步骤:

a) 提供通过用一种或多种有机溶剂萃取已经从含尼龙6的多组分材料获得的预浓缩的含尼龙6的材料, 以获得固态预浓缩的含尼龙6材料, 与所述含尼龙6的多组分材料相比, 其富集尼龙6;

b) 使所述预浓缩的含尼龙6材料于所述解聚合区段中, 在存在水的情况下解聚合, 以获得包含重量比为2:1至15:1的水与 ϵ -己内酰胺的蒸汽流;

c) 在所述回收区段中从该蒸汽流回收粗 ϵ -己内酰胺; 以及

d) 在所述纯化区段中纯化所述粗 ϵ -己内酰胺以获得经纯化 ϵ -己内酰胺。

2. 如权利要求1的方法, 其中

d) 所述纯化包含以下步骤:

(i) 用有机溶剂萃取所述粗 ϵ -己内酰胺, 藉此获得水相及有机相, 且其中该有机相包含该有机溶剂、 ϵ -己内酰胺以及杂质;

(ii) 任选地, 通过至少部分地用水置换该有机溶剂来转换该溶剂, 藉此获得包含水、 ϵ -己内酰胺以及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相, 且其中该溶剂转换步骤(ii)是选自一种基于用水反萃取的方法及一种基于溶剂调换蒸馏的方法, 其中蒸馏出该有机溶剂且装入水; 以及

(iii) 通过蒸馏移除沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质而获得经纯化 ϵ -己内酰胺。

3. 如权利要求1或2的方法, 其中所述含尼龙6的多组分材料为多层膜, 其含有至少一个包含尼龙6或由尼龙6组成的层及至少一个不包含尼龙6的层, 特别是其中所述至少一个包含尼龙6或由尼龙6组成的层是包夹于两个或以上不包含尼龙6的层之间。

4. 如权利要求1至3中任一项的方法, 其中所述含尼龙6的多组分材料包含尼龙6及至少一种非尼龙6聚合物, 且其中所述尼龙6是以单独域形式和/或以与所述至少一种非尼龙6聚合物的混合物形式存在于所述含尼龙6的多组分材料中。

5. 如权利要求1至4中任一项的方法, 其中以所述含尼龙6的多组分材料的总重量计, 该含尼龙6的多组分材料中的尼龙6的重量分率在1wt.%至75wt.%、更优选1wt.%至60wt.%、甚至更优选2wt.%至35wt.%且最优选3wt.%至25wt.%的范围内。

6. 如权利要求1至5中任一项的方法, 其中步骤a) 中的所述萃取包含以下步骤:

(i) 将所述一种或多种有机溶剂添加至该所述含尼龙6的多组分材料;

(ii) 进行相分离以获得液态萃取相和至少部分固态相, 所述液态萃取相包含溶剂和来自所述含尼龙6的多组分材料的经溶解组分, 所述至少部分固态相包含该含尼龙6的多组分材料的未溶解组分及任选的溶剂;

(iii) 从所述液态萃取相移除所述溶剂, 且若其中存在溶剂, 也从所述至少部分固态相移除所述溶剂, 以获得两个固相, 其中之一为所述预浓缩的含尼龙6材料, 与用作起始材料的所述含尼龙6的多组分材料相比, 其富集尼龙6。

7. 如权利要求1至6中任一项的方法,其中在步骤a)中用于萃取的有机溶剂从所述含尼龙6的多组分材料中优先溶解非尼龙6化合物,和/或在步骤a)中所用的有机溶剂优先溶解来自所述含尼龙6的多组分材料的尼龙6。

8. 如权利要求1至7中任一项的方法,其中

(i) 在步骤a)中的所述萃取之前,已对所述含尼龙6的多组分材料进行预处理,特别是洗涤和/或机械尺寸减小步骤;和/或

(ii) 其中步骤b)中的所述预浓缩的含尼龙6材料的所述解聚合是在180°C至400°C、优选200°C至350°C、更优选220°C至340°C且最优选240°C至325°C范围内的温度下进行;和/或

(iii) 其中存在于步骤b)中的所述水是以蒸汽形式,其优选具有在220°C至575°C、优选275°C至500°C范围内的温度的过热蒸汽的形式装入步骤b)中的所述解聚合区段。

9. 如权利要求1至8中任一项的方法,其中步骤b)中的所述预浓缩的含尼龙6材料的所述解聚合是在不存在或存在催化剂的情况下实施,其中所述催化剂是选自酸催化剂及碱催化剂,该酸催化剂是选自由以下组成的组:正磷酸、硼酸、硫酸、有机酸、有机磺酸、前述酸的盐、 Al_2O_3 及 SiO_2 及其组合,尤其正磷酸;且所述碱催化剂是选自由以下组成的组:碱金属氢氧化物、碱金属盐、碱土金属氢氧化物与碱土金属盐、有机碱与固体碱及其组合,特别是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠以及碳酸氢钾。

10. 如权利要求2至9中任一项的方法,其中

在步骤d) (i) 之后,用水或用碱性水溶液洗涤在步骤d) (i) 中获得的所述有机相,和/或其中在步骤d) (iii) 中的所述蒸馏移除之前,添加碱金属氢氧化物,优选NaOH。

11. 如权利要求1至10中任一项的方法,其中在步骤d) (ii) 中的所述蒸馏移除之前,通过以下获得包含水、 ϵ -己内酰胺以及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相:

至少部分地用水置换所述有机溶剂,且其中所述溶剂置换步骤是选自一种基于用水再萃取的方法及一种基于溶剂置换蒸馏的方法,其中蒸馏出该有机溶剂且装入水;以及

任选地随后通过选自高锰酸钾、高锰酸钠以及过氧化氢的氧化剂氧化;和/或

任选地随后用酸性阳离子交换树脂和/或碱性阴离子交换树脂处理;和/或

任选地随后在存在选自雷氏镍、镍/二氧化硅、镍/氧化铝、钆/氧化铝、铈/氧化铝、铂/碳及钯/碳的氢化催化剂的情况下氢化。

12. 如权利要求1至11中任一项的方法,其中在步骤d) 中使用的所述纯化区段中,从环己酮肟的贝克曼重排获得的粗 ϵ -己内酰胺与在步骤c) 中回收的所述粗 ϵ -己内酰胺一起纯化。

13. 一种用于从含尼龙6的多组分材料产生经纯化 ϵ -己内酰胺的化学工厂,其中所述工厂包含:

A. 尼龙6预浓缩区段,

B. 解聚合区段,

C. 回收区段,以及

D. 纯化区段,且

其中所述工厂被配置成用于实施如权利要求1至12中任一项中所定义的方法。

14. 一种经纯化 ϵ -己内酰胺,其根据如权利要求1至12中任一项中所定义的方法通过使由含尼龙6的多组分材料产生的尼龙6解聚合而获得,其中所述 ϵ -己内酰胺具有小于每千克

经纯化的 ϵ -己内酰胺2.5千克CO₂当量的产品碳足迹。

15.一种从含尼龙6的多组分材料回收的 ϵ -己内酰胺的用途,其用于降低 ϵ -己内酰胺生产工厂的碳足迹,所述 ϵ -己内酰胺生产工厂至少也由环己酮肟的贝克曼重排产生 ϵ -己内酰胺。

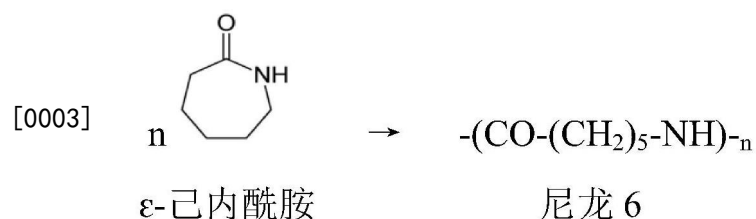
用于从含尼龙6的多组分材料回收ε-己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收来源于含尼龙6的多组分材料,尤其多层膜的ε-己内酰胺的方法。此外,本发明涉及一种工厂,其被配置成实施本发明的方法,且涉及可通过本发明的方法获得所回收的ε-己内酰胺。

背景技术

[0002] 1938年,Paul Schlack发明了尼龙6(CAS编号:25038-54-4),也称为聚酰胺6、聚(己内酰胺)、聚(己烷-6-内酰胺)、聚(6-氨基己酸)、聚(六亚甲基己二酰胺)或聚[亚胺基(1-侧氧基己烷-1,6-二基)]。一般而言,尼龙6是通过在约260°C的温度下、在惰性氛围中进行ε-己内酰胺的开环聚合而合成:



[0004] 产生原始ε-己内酰胺的方法描述于例如可通过https://doi.org/10.1002/14356007.a05_031.pub3以电子方式获得的Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry的第25章“Caprolactam”(2018年5月25日),Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA, Weinheim, Germany中。

[0005] 产生尼龙6的方法描述于例如可通过https://doi.org/10.1002/14356007.a21_179.pub3以电子方式获得的Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry的章节“Polyamides”(2013年1月15日),Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA, Weinheim, Germany中。

[0006] 如今,尼龙6成为世界上生产最多的合成聚酰胺且具有多种对工业应用有利的特性,包括高机械强度,特别是劲度、硬度及韧度;良好电绝缘特性;良好可染性;良好可加工性;良好UV光防护;良好抗疲劳性;及针对气体、芳香、烃溶剂及来自食物的低极性芳香物质的良好阻挡功能。这种有利的特性集合为尼龙6广泛用于诸如建筑、消费品、电子电器、运输及包装的迥然不同的行业中的原因。然而,使用尼龙6的缺点在于其比聚烯烃聚乙烯及聚丙烯更昂贵。聚烯烃又具有缺点:归因于其不良气体阻挡功能、其低耐温性及其难以黏合特性,其工业实用性更为有限。

[0007] 因此,尼龙6广泛地用作多组分材料中的组分,在大多数情况下与聚烯烃组合。尤其,相关的含尼龙6的多组分材料例如可挠性调气或控气包装膜,其通常用以维持含食物包装内部的某一氛围以改良带包装产品的储存寿命。大部分当今的包装膜为多层膜,其通常包含二至15层,但也可包含更多层。11层共挤铸膜的实例以下:尼龙6/TIE/PE(1)/TIE/尼龙6/EVOH/PA/TIE/PE(2)/PE(3)/PE(4),其中TIE为黏结层,EVOH为乙烯-乙烯醇,PA为除尼龙6外的聚酰胺,且PE(1)、PE(2)、PE(3)及PE(4)为不同等级的聚乙烯。在此类多组分材料中

使用尼龙6的典型目的在于赋予机械强度及耐穿刺性特性和/或阻挡特性以限制气体交换及芳香损耗。含尼龙6的多层膜尤其允许在包装内部维持优化调气,尤其是作为关键的某一氧浓度,例如以使新鲜产品的新鲜度保持较长时间段。多层膜的使用能够使成本降低,因为更便宜的聚合物可部分地替换更昂贵的聚合物,诸如尼龙6。尼龙6也为铝及其他金属膜的极佳替代物。

[0008] 包含超过一种(聚合物)组分的多组分材料在工业应用中具有吸引力,因为例如二种(或更多种)不同组分的交替分层是一种获得与纯组分相比具有新特性的复合材料的方式。若干不同材料层的组合可例如改良膜的机械及物理特性,包括耐穿刺性、耐撕裂性及抗热性以及湿气及气体(尤其氧气)阻挡特性。由于可持续监测多组分材料的特性在改变所采用组分及所采用组分层的厚度后如何变化,因此可相对容易地研发具有所需特性的新颖复合材料。

[0009] 在多组分材料,尤其多层膜中,聚烯烃层通常与由极性聚合物,如尼龙6、尼龙66、EVOH(乙烯-乙烯醇)或PVDC(聚偏二氯乙烯)构成的层组合。另外,通常需要包含特殊黏着聚合物或黏结树脂(例如聚胺酯及酸/酸酐接枝聚烯烃)的黏结层作为二种不能良好黏附的不同组分之间的中间层。如上文所阐述,在多组分材料中使用尼龙6已变得十分常见,以便改良此类材料的机械及气体阻挡特性。尼龙6通常与其他材料组合的另一重要原因在于节省成本相当高的尼龙6的成本。

[0010] 关于这样的含尼龙6的多组分材料的生产及使用的环境问题是与过程中及消费后产生的废料有关。这样的问题可通过自不再使用或丢弃的多组分材料回收利用个别组分,诸如尼龙6来减轻。作为包装材料,含尼龙6的多层膜为尤其具有相关性的废料来源。这样的废料通常含有大量尼龙6。因此,若存在回收来自这样的复合废弃材料的尼龙6的可行方法,则此将不仅有益于环境,而且提供一种具有经济价值的尼龙6的新来源。

[0011] 以上适用于在使用尼龙6的方法,尤其膜生产过程中产生的过程中废料。针对有限数目个应用,这样的废料可回收及再用作再研磨。然而,材料的光学及机械特性受再研磨不利影响,且每当重复一次再利用及加工的循环时均发生进一步劣化。因此,再利用及加工的循环不能随心地频繁重复。

[0012] 另外,根据现有方法再循环的尼龙6一般不列入“食品级塑料”,其在很大程度上限制应用。

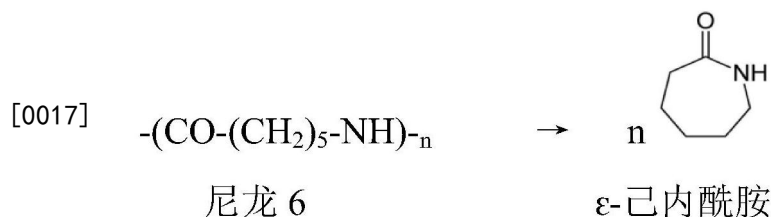
[0013] 机械再循环(还称为材料再循环或回塑(back-to-plastics)再循环或再研磨)是指旨在通过机械过程(研磨、洗涤、分离、干燥、再造粒及混配)回收塑料,由此产生可转化为替代原始塑料的塑料产品的循环物的操作。当前,大部分原始塑料是由之前从未使用或加工的石油化学原料,诸如天然气、煤炭或原油产生。在机械再循环过程中,聚合物链或多或少保持完整。机械再循环为一种废料的降级循环形式,因为所回收材料具有比原始材料低的质量及功能性。

[0014] 解聚合或化学再循环为一种将聚合物转化成其单体组分(在聚合物为尼龙6的情况下, ϵ -己内酰胺)的技术。所回收单体的规格决定其可替代原始单体用于所有应用抑或仅有限量的应用。原始单体是由之前从未使用或加工的石油化学原料,诸如天然气、煤炭或原油产生。

[0015] 紧接在再研磨含尼龙6材料之后,已研发出将尼龙6解聚合成其有价值的单体 ϵ -己

内酰胺的方法。这样的方法通常将尼龙6塑料制品用作起始材料,尼龙6塑料制品是例如通过射出成型、挤压、自旋或其他加工步骤产生。

[0016] 尼龙6至 ϵ -己内酰胺的解聚合为 ϵ -己内酰胺的开环聚合的逆反应:



[0018] 用于尼龙6的解聚合的方法已知。此类方法可在分批运行模式下、在半连续模式下(通常在将尼龙6分批(再)装入解聚合反应器的情况下)或在连续模式下运行。

[0019] L.A.Dmitrieva、A.A.Speranskii、S.A.Krasavin及Y.N.Bychkov,“Regeneration ofε-Caprolactam From Wastes In the Manufacture of Polycaproamide Fibres and Yarns”,Fibre Chemistry,第229-241页,1986年3月,(译自Khimicheskie Volokna,第4期,第5-12页,1985年7月至8月)为一篇描述用于在使用及不使用催化剂的情况下解聚合尼龙6的方法的文献综述

[0020] 可通过<https://doi.org/10.1002/app.1984.070291227>以电子方式获得的A.A.Ogale, “Depolymerization of Nylon 6: Some Kinetic Modeling Aspects”, Journal of Applied Polymer Science, 第29卷, 1984, 第3947-3954页为一篇描述尼龙6的解聚合动力学的论文。

[0021] 一般而言,将纯尼龙6基本上解聚合成ε-己内酰胺单体的化学再生(regeneration)或再循环方法的现有技术包含在高温下在存在水的条件下进行的水解降解步骤及通过蒸汽蒸馏再生(reclaiming)所形成单体的步骤。水解降解步骤可在存在及不存在催化剂二种情况下执行。可使用诸如磷酸及硼酸的酸性化合物以及诸如碳酸钾及氢氧化钠的碱性化合物作为催化剂。

[0022] US5929234描述一种回收来自含聚己内酰胺废弃材料的ε-己内酰胺的方法。解聚合在不存在添加催化剂的情况下,利用过热蒸汽,在约250℃至约400℃的温度下,及在约1atm至约100atm范围内且实质上小于水在形成含ε-己内酰胺蒸汽流的温度下的饱和蒸汽压力的压力下进行。

[0023] 早已知通过回收尼龙6聚合工厂中的萃取液、再循环尼龙6废品(即实质上不含非尼龙6材料的尼龙6聚合物)或由几乎纯尼龙6制成的产品(例如渔网)而自基本上纯的尼龙6再生 ϵ -己内酰胺。

[0024] 举例而言,DE4211609揭露一种通过在存在少量碳酸钾的情况下,在250-320℃下热裂解聚酰胺6来回收ε-己内酰胺的方法以及一种纯化所回收ε-己内酰胺的方法。DE4211609描述不仅适用于纯聚酰胺6产品,而且适用于含玻璃纤维及含填充物的聚酰胺6产品,并且适用于含有抗冲击改质剂的产品的方法。DE4211609所用的“聚酰胺6”是指纯聚酰胺6以及以聚酰胺6计优选大于80重量%的聚酰胺。

[0025] CN103467378揭露一种通过使用回收的废料锦纶丝及残余物产生 ϵ -己内酰胺的方法,其中将磷酸用作解聚合的催化剂。在解聚合过程期间将过热蒸汽装入反应系统中。

[0026] US5869654揭露一种回收来自聚己内酰胺加工废料的 ϵ -己内酰胺的方法,其中聚

己内酰胺可选自废品尼龙6聚合材料和/或寡聚材料,诸如纱线废料、碎屑废料或挤压渣。该方法包含以下步骤:在不存在添加催化剂的情况下,使聚己内酰胺废料与过热蒸汽,在约250°C至约400°C的温度下,及在约1.5atm至约100atm的范围内且实质上小于水在形成含 ϵ -己内酰胺的蒸汽流的温度下的饱和蒸汽压力的压力下接触。

[0027] JP2000038471揭露一种用于自模制体解聚合尼龙6树脂以获得 ϵ -己内酰胺的方法,尤其解聚合汽车树脂部件,诸如尼龙6紧固部件、电气部件、主体机构部件及外部部件,其中尼龙6占模制体中总有机化合物的90重量%或90重量%以上。

[0028] 尽管已研发出用于将几乎纯净的废料尼龙6解聚成其有价值的单体 ϵ -己内酰胺的方法,但回收来自含尼龙6的多组分材料,尤其具有中至高尼龙6含量(例如40wt.%至80wt.%)的此类材料的 ϵ -己内酰胺仍为巨大挑战。回收来自具有低尼龙6含量(例如小于40wt.%)的含尼龙6的多组分材料的 ϵ -己内酰胺更加困难。具有中至高尼龙6含量的含尼龙6产品为例如地毯。高质量地毯通常包含至多55wt.%含尼龙6的表面纤维。其余部分为背衬(支撑)材料。

[0029] 基于现有方法,自具有低及甚至中至高尼龙6含量的含尼龙6材料再生 ϵ -己内酰胺在商业上尚不可行或尚未成功。

[0030] 最常报导的关于回收来自具有中至高尼龙6含量的含尼龙6材料的 ϵ -己内酰胺的问题为低回收产率。一方面,此低回收产率是归因于难以自非尼龙6材料分离所形成的 ϵ -己内酰胺。另一方面,低回收产率是归因于引起氨的产生的分解反应,且归因于解聚合混合物的不均匀性,因为解聚合混合物的高黏度阻止了有效混合,使得发生局部过热及昂贵过热蒸汽(用作剥除剂)的高消耗值。

[0031] 机械预处理步骤(例如自地毯的背衬刮除表面纤维,或研磨,之后进行密度分离,如沉浮分离及风筛选(wind-sifting))的引入允许产生含有大于90wt.%的尼龙6的经加工地毯材料原料,其可用于上文所描述的现有技术解聚合方法中。然而,此机械预处理主要应用于地毯及其他基于尼龙6的织物生产机构内部的不合格材料(消费前废料)。还不可转移至其他非地毯的含尼龙6的多组分材料。

[0032] 当前,尚无可用于以经济上合理的方式回收来自含尼龙6的多组分材料的高纯度 ϵ -己内酰胺的方法,尽管迫切需要此类方法。尤其,迫切需要更高要求的含尼龙6的多组分材料起作用,例如对低至中等尼龙6含量(例如1wt.%至35wt.%)的多组分材料起作用的 ϵ -己内酰胺回收方法,且迫切需要自不能通过简单机械预处理步骤(如刮除或研磨,之后进行密度分离)预浓缩的复合的含尼龙6的多组分产物回收 ϵ -己内酰胺。最后,需要允许回收来自含尼龙6的多组分材料,如多层膜的 ϵ -己内酰胺的方法,其中尼龙6层通常夹在非尼龙6组分之间,因此不可自这样的材料的外表面接近。

[0033] 用于回收来自含尼龙6的多组分材料的 ϵ -己内酰胺的现有技术方法未能产生可用以替换原始 ϵ -己内酰胺等级以用于高要求应用的高质量 ϵ -己内酰胺等级。

[0034] 目前,尚无可用于回收来自含尼龙6的多组分材料的高纯度 ϵ -己内酰胺的方法,尽管迫切需要此类方法。尤其,迫切需要可替换原始 ϵ -己内酰胺等级以用于高要求应用,如纺织纤维生产期间的高速熔融纺丝的高纯度 ϵ -己内酰胺回收方法。

[0035] 此外,需要允许以经济上合理的方式回收来自含尼龙6的多组分材料的高纯度 ϵ -己内酰胺的方法。回收的高纯度 ϵ -己内酰胺的生产成本应与原始高纯度 ϵ -己内酰胺的生产

成本相似或更低。

[0036] 而且,需要在不使用如高锰酸钾(KMnO_4)的氧化剂或如(经活化)碳及硅藻土的吸附剂的情况下,纯化通过含尼龙6的多组分材料的解聚合获得的粗 ϵ -己内酰胺。基于这样的氧化剂及吸附剂的技术相当费力且产生固体废料。

[0037] 此外,需要提供来自含尼龙6的多组分材料的高纯度等级 ϵ -己内酰胺,其碳足迹明显低于通过例如通过原始环己酮肟的贝克曼重排(Beckmann rearrangement)新合成而获得的 ϵ -己内酰胺。

[0038] 最后,需要允许在工业规模上回收来自含尼龙6的多组分材料的 ϵ -己内酰胺的方法,以便加工每年废弃的大量含尼龙6的多组分材料。

发明内容

[0039] 本发明的目标在于满足上文所描述的需求中一个或多个及克服与现有技术方法相关的缺点。

[0040] 尤其,本发明的目标在于提供一种以经济上可靠的方式且以高回收产率回收来自含尼龙6的多组分废弃材料的高纯度 ϵ -己内酰胺的方法。尤其,本发明的目标在于提供一种适合于回收来自尼龙6含量至多35wt.%的含尼龙6的多组分废弃材料以及来自复合的含尼龙6的多组分材料,尤其含尼龙6的多层膜的 ϵ -己内酰胺的方法。

[0041] 本发明的目标还在于提供一种回收来源于含尼龙6的多组分材料的高纯度 ϵ -己内酰胺的方法,该高纯度 ϵ -己内酰胺可替换高纯度原始 ϵ -己内酰胺用于所有应用,包括用于细纺织纤维生产的尼龙6的高速熔融纺丝。

[0042] 本发明的另一目标在于一种用于回收来自含尼龙6的多组分废弃材料的高纯度等级 ϵ -己内酰胺的方法,其特征在于碳足迹明显低于用于通过例如通过环己酮肟的贝克曼重排新合成而产生 ϵ -己内酰胺的方法。

[0043] 因此,本发明还旨在提供一种降低含尼龙6的多组分废弃材料及自其制得的产品的环境负担的方法。

[0044] 所有或至少一些前述目标是通过如权利要求1及15的方法、如权利要求13的工厂和/或如权利要求14的产品解决。

[0045] 出乎意料地,发现高纯度等级 ϵ -己内酰胺可通过本发明的以下方法以高产率自含尼龙6的多组分材料获得。本发明的方法利用一种工厂,其包含(A)尼龙6预浓缩区段,(B)解聚合区段,(C)回收区段,及(D)纯化区段。本发明的方法包含以下步骤:

[0046] a) 在尼龙6预浓缩区段,用一种或多种有机溶剂萃取含尼龙6的多组分材料,以获得固态预浓缩的含尼龙6材料,与含尼龙6的多组分材料相比,其富集尼龙6;

[0047] b) 使预浓缩的含尼龙6材料于解聚合区段中,在存在水的情况下解聚合,以获得包含重量比为2:1至15:1的水与 ϵ -己内酰胺的蒸汽流;

[0048] c) 于回收区段中自该蒸汽流回收粗 ϵ -己内酰胺;以及

[0049] d) 于纯化区段中纯化该粗 ϵ -己内酰胺以获得经纯化 ϵ -己内酰胺。

[0050] 出人意料地,根据本发明组合特定顺序的加工步骤及加工条件,即,上文所定义的尼龙6预浓缩、解聚合、回收及纯化步骤的顺序,允许以高产率且以直接且经济上合理的方式回收来自含尼龙6的多组分材料的高等级 ϵ -己内酰胺。自若干视角来看,本发明的方法在

经济上合理且有利。首先,本发明的方法适合于各种各样的含尼龙6的多组分材料,其可例如在其总体组成、在其尼龙6含量和/或在材料内尼龙6的分布方面有所不同。其次,本发明的方法允许有效地将尼龙6与非尼龙6化合物分离,使得可获得高纯度等级 ϵ -己内酰胺。第三,通过本发明的方法自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6如此有效,使得可以高产率获得 ϵ -己内酰胺。最后,本发明的方法允许产生碳足迹明显低于如下 ϵ -己内酰胺的 ϵ -己内酰胺,该 ϵ -己内酰胺通过例如通过环己酮肟的贝克曼重排新合成 ϵ -己内酰胺而产生。本发明的方法允许有效地加工废弃的含尼龙6的多组分材料且降低这类产品的环境负担。尤其,本发明的方法允许产生碳足迹小于每千克经纯化 ϵ -己内酰胺2.5千克CO₂当量的经纯化 ϵ -己内酰胺,该碳足迹与传统上与自环己酮肟的贝克曼重排获得的“原始” ϵ -己内酰胺的产生相关联的每千克 ϵ -己内酰胺7.5至6.5kg CO₂当量相比明显改良(基于源于ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。除非另有说明,否则本文所陈述的产品碳足迹之值是基于源自ecoinvent版本3.7.1之数据且位置为欧洲。

[0051] 紧接着本发明之该方法,本发明还提供一种化学工厂,其适合于自含尼龙6的多组分材料产生经纯化 ϵ -己内酰胺,该化学工厂至少包含(A)尼龙6预浓缩区段,(B)解聚合区段,(C)回收区段,及(D)纯化区段,其中该工厂及尤其这类四个区段被配置成实施本发明的方法。

[0052] 本发明还提供经纯化 ϵ -己内酰胺,其可通过本发明的方法获得且产品碳足迹小于每千克经纯化 ϵ -己内酰胺2.5千克CO₂当量(基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。最后,本发明提供一种自含尼龙6的多组分材料回收的 ϵ -己内酰胺的用途,其用于降低 ϵ -己内酰胺生产工厂的碳足迹,该 ϵ -己内酰胺生产工厂至少也由环己酮肟的贝克曼重排产生 ϵ -己内酰胺。

[0053] 本发明的有利实施方式是指示于附属权利要求中且更详细说明于下文。

具体实施方式

[0054] 优选实施方式的详细说明

[0055] 含尼龙6的多组分材料

[0056] 本发明的方法使用含尼龙6的多组分材料作为起始材料。含尼龙6的多组分材料通常为固态,尤其固态块体、网状物、薄片或膜材料。

[0057] 多组分材料包含二种或更多种组分。其通常用作将不同组分的特性组合至单一材料的方式。如本文所用的术语“组分”是指化学物质。在优选实施方式中,含尼龙6的多组分材料包含尼龙6及至少一种非尼龙6聚合物作为组分。二种或更多种组分可作为单独域存在于多组分材料中(例如以皮芯组配、海岛组配、并排组配、多层组配或其他组配)。或者或另外,多组分材料可包含不同组分的混合物(例如以聚合物共混物形式)。例如在多层膜包含一层单一聚合物及额外一层填充有聚合物填充粒子的聚合物共混物或聚合物基质的情况下,这样的两个实施方式的混合物还是可能的。通常,尼龙6以单独域形式和/或以与至少一种非尼龙6聚合物的混合物形式存在于含尼龙6的多组分材料中。

[0058] 优选地,多组分材料的组分为至少二种不同聚合物,其中之一为尼龙6或包含尼龙6。在一个实施方式中,多组分材料的至少二种组分包含聚合物或由聚合物组成。在此实施方式中,多组分材料可包含其他非聚合物组分。然而,优选地,大于80wt.%的多组分材料是

由聚合物构成。本文所用的术语“聚合物”是指术语普通意义,即,由重复单元构成的大分子(例如寡聚物)或巨分子。如本文所用的聚合物可具有合成来源,诸如塑料,包括聚丙烯、尼龙6以及聚苯乙烯;或具有天然来源,诸如淀粉或蛋白质。如本文所用的术语“聚合物”还包括均聚物、共聚物以及聚合物共混物。天然及合成来源的聚合物是通过许多称为单体的小分子的聚合产生。均聚物仅由一种类型的单体制备。共聚物由可以无规或嵌段组配的不同类型的单体制备。如本文所用的“聚合物共混物”或“共混物”是指两种或更多种聚合物的组成物且通常通过挤压获得。共混物可为或可不为可混溶的,其可经相分离或可未经相分离。

[0059] 在一个实施方式中,多组分材料的至少一个组分包含尼龙6或由尼龙6组成,且多组分材料的至少一种其他组分包含不同于尼龙6的聚合物或由该聚合物组成。不同于尼龙6的聚合物可选自由以下组成的组:聚烯烃(尤其聚乙烯及聚丙烯)、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚己内酯、聚酰胺(除聚酰胺6外)、聚酯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-共-丙烯酸共聚物、聚甲醛、乙烯-乙醇、聚胺酯以及其组合,尤其共混物。就所获得 ϵ -己内酰胺纯度及产率而言,尤其良好的结果可在不同于尼龙6的聚合物是选自由以下组成的组时达成:聚烯烃(尤其聚乙烯及聚丙烯)、聚酰胺(除聚酰胺6外,尤其聚酰胺6,6、聚酰胺4,6、聚酰胺6,10、聚酰胺12)以及其组合。

[0060] 在本发明的方法中采用的多组分材料包含尼龙6。本文所用的术语“尼龙6”是指聚己内酰胺。本文所用的术语“含尼龙6的多组分材料”是指包含两种或两种以上组分的多组分材料,组分中的一种为或包含尼龙6。用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料中的尼龙6的重量分率(weight fraction)对于实践本发明而言并非关键,且可在0.5wt.%至99wt.%范围内。然而,与实际上成功应用的现有技术的方法所需的大于80wt.%含量的尼龙6相比,本发明的方法的特殊优势为仅含有较低含量的尼龙6的多组分材料也有效。因此,根据特定有利实施方式,用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料中的尼龙6的重量分率为1wt.%至75wt.%,更优选1wt.%至60wt.%,更优选2wt.%至35wt.%,且最优选3wt.%至25wt.%。若未另外指示,则本文中所述的所有wt.%值始终以含尼龙6的多组分材料的总重量计。

[0061] 含尼龙6的多组分材料可具有任何形状,包括(多丝)纱线、碎屑、膜或任何成型形式。用于本发明的方法的含尼龙6的多组分材料的形状并不关键。

[0062] 优选地,用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料为多层材料,其中至少一个层包含尼龙6或由尼龙6组成。本文所用的术语“多层材料”是指组织于不同层中的材料。这类层的相对位置、厚度和/或组成可不同。这类层可属于同一类型或不同类型。优选地,多层材料含有至少一个不包含尼龙6的层。在另一优选实施方式中,多层材料包含在多层材料的相对侧上的两个表层作为最外层,其中两个表层均不包含尼龙6,因此,尼龙6含于夹在表层之间的一个层中。可用于表层中的适合聚合物的非限制性实例包括聚丙烯、聚乙烯、聚氧化乙烯、聚己内酯、聚酰胺(除尼龙6外)、聚酯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、乙烯-乙醇、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-共-丙烯酸共聚物、聚甲醛以及这类中的两个或多个的共混物。本发明的方法的特定优势在于其对其中尼龙6不需要在材料表面暴露或可接近的多层材料有效。

[0063] 多层材料可含有阻挡层以作为含非尼龙6的表层或中间层。阻挡层可由任何具有

阻挡特性的材料形成。阻挡层可包含以下或由以下组成：有机材料，例如碳；无机材料，例如金属、陶瓷、氧化物；聚合物材料；或其组合。可用于阻挡层中或用作阻挡层的除尼龙6外的适合聚合物的非限制性实例包括：聚对苯二甲酸伸乙酯、乙烯-乙烯醇、聚偏二氯乙烯共聚物、聚酰胺（非尼龙6）、聚酮、这类中的两个或多个的共混物；以及包含这类中一个或多个的与其他聚合物的共混物。

[0064] 多层材料可包含将至少一个含尼龙6层与多层材料中的其他层连接的黏结层或黏着层。可用作黏结层或黏着层的适合聚合物的非限制性实例包括：烯烃嵌段共聚物，诸如以商品名INTUNE™(The Dow Chemical Company)出售的以丙烯-基的嵌段共聚物及以商品名INFUSE™(The Dow Chemical Company)出售的乙烯-基的嵌段共聚物；极性乙烯共聚物，诸如与乙酸乙烯酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯的共聚物；离聚物；顺丁烯二酸酐接枝乙烯聚合物及共聚物；聚胺酯黏着剂；这类中的两个或多个的共混物；以及包含这类中一个或多个的与其他聚合物的共混物。

[0065] 在优选实施方式中，如本文所用的“层”是指“膜”。更优选地，用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料自身为膜，即含有至少一个包含尼龙6或由尼龙6组成的层的多层膜。优选地，多层膜含有至少一个包含尼龙6或由尼龙6组成的层及至少一个不包含尼龙6的层。多层膜可通过任何膜迭层和/或共挤出技术产生。如本文所用的术语“膜”定义为厚度小于1mm的薄片。膜中的“层”可极薄，如在纳米层的情况下。如本文所用的“膜”可以在平面意义上不一定“平坦”的形状形式，诸如型材、型坯、管状物等。在优选实施方式中，如本文所用的术语“膜”是指由大于80wt.%的聚合物材料组成或包含大于80wt.%的聚合物材料的膜。在本发明的方法中使用多层膜是有利的，因为其常见为废品。现今的大部分包装膜为多层膜。根据实际上尤其相关的实施方式，如本文所用的“多层膜”为包装膜，尤其调气包装膜，其皆描述于上文背景部分中。

[0066] 归因于膜层的间的紧密连接，在本发明之前，极难回收来自含尼龙6的多层膜的高等级ε-己内酰胺，尤其当尼龙6含量如上文所指示低于80wt.%时，和/或当至少一个含尼龙6的层夹在多层膜中的两个可能为但不一定为表层的含非尼龙6的层之间且因此不太能接近时。当在步骤a)中用作含尼龙6的多组分材料时，这样的类型的多层膜因此以现本发明的尤其有利实施方式。因此，详言之，用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料可为多层膜，其含有至少一个包含尼龙6或由尼龙6组成的层，其夹在（即嵌入）两个或以上不包含尼龙6的层之间。当然，多层膜可在这样的层之间的任何位置、在这样的层上方或在下方包含含或不含尼龙6的其他层。

[0067] 本发明的方法具有不同于现有技术的方法的优势，现有技术的方法例如受限于需要进行机械预加工步骤的来源于地毯的含尼龙6的纤维，本发明的方法不限于此且尤其还可成功地应用于多层膜。在特定实施方式中，用于本发明的方法中的含尼龙6的多组分材料不为地毯或来源于地毯的材料。在另一实施方式中，其不为织物或来源于织物的材料。在另一实施方式中，其不包含尼龙6纤维。

[0068] 可能的预处理步骤

[0069] 用于步骤a)中的来源于含尼龙6的多组分材料的材料已通过用一种或多种溶剂萃取含尼龙6的多组分材料获得，以获得固态预浓缩的含尼龙6材料，与含尼龙6的多组分材料相比，其富集尼龙6。此举更详细地描述于下文。在此预处理之前或之后，可有利地对材料进

行其他预处理步骤,这类预处理步骤描述于下文中。

[0070] 在进行本发明的方法步骤a)之前,含尼龙6的多组分材料优选地经历预处理,尤其机械尺寸减小和/或洗涤步骤。因此,机械尺寸减小和/或洗涤区段可先于本发明的方法中的尼龙6预浓缩区段。优选地,将含尼龙6的多组分材料碎成片,之后在步骤a)中于尼龙6预浓缩区段中用一种或多种有机溶剂萃取。含尼龙6的多组分材料的此机械预处理,即机械粉碎或碎片化,可例如通过切割、撕碎、磨碎、研磨、切削达成。在优选实施方式中,将含尼龙6的多组分材料以碎片形式装入步骤a),这类碎片沿碎片的最长轴线具有平均0.01至100cm、优选0.05至10cm且最优选0.1至5cm的长度。技术人员可通过首先获取碎片的代表样本、随后量测这样的碎片(例如50个碎片)中的各个的最长轴线的长度以及最后计算所有这样的个别量测结果的平均值而容易地测定所用碎片沿最长轴线的平均长度。优选粒子尺寸还可就平均粒子重量而描述。优选地,含尼龙6的多组分材料的碎片的平均粒子重量为0.1毫克至100千克、优选1毫克至10千克、更优选10毫克至1千克且最优选10毫克至100克。使用具有前述尺寸的含尼龙6的多组分材料的碎片具有如下优势:表面积增加和/或碎片可更容易处置和/或与有机溶剂混合,该有机溶剂是在尼龙6预浓缩区段中添加以用于萃取。

[0071] 任选地,在尼龙6预浓缩之前清洁含尼龙6的多组分材料。此为有利的,因为移除的所有(黏附)污迹将因此不干扰本发明的方法的下一步骤。

[0072] 如本文所用,术语“清洁”定义为移除黏附至含尼龙6的多组分材料或与含尼龙6的多组分材料混合的非尼龙6材料的任何过程。清洁为有利的,因为移除的所有非尼龙6材料将因此不干扰本发明的方法的下一步骤。

[0073] 任选地,通过用溶剂、优选水洗涤清洁含尼龙6的多组分材料,之后装入尼龙6预浓缩区段。此为有利的,因为移除了所有(附着)污迹,其因此不干扰本发明的方法的下一步骤。优选地,将浓度相对于溶剂在0至30重量%范围内的洗涤剂添加至溶剂以改良洗涤效率。在另一优选实施方式中,洗涤过程包括在无洗涤剂的情况下利用(清洁)洗涤溶剂的最终冲洗步骤,以便移除存在的附着至含尼龙6的多组分材料的残余洗涤剂及污迹。优选地,将洗涤溶剂加热以进一步促进洗涤过程。任选地,在清洁步骤之后且在装入尼龙6预浓缩区段的前干燥含尼龙6的多组分材料。此举具有如下优势:其中添加以用于萃取的溶剂不会被洗涤溶剂稀释或混杂洗涤溶剂。洗涤优选地在摩擦下实施。不同类型的工业洗涤系统可在市场获得,如旋转塑料垫圈及(高速)摩擦垫圈。任选地,经含尼龙6的多组分材料的机械尺寸减小及洗涤组合于例如所谓的湿式压碎机中。

[0074] 任选地,在含尼龙6的多组分材料的机械粉碎或碎片化之前,移除引起用于机械粉碎或碎片化的设备严重磨损的金属碎片、岩石及其他干扰材料。优选地,在含尼龙6的多组分材料的机械粉碎或碎片化之前或之后,如下文进一步描述,移除含非尼龙6的材料,如含聚乙烯、聚丙烯及尼龙6,6的材料。可以机械方式或手动完成外来材料的移除。这样的干扰材料的移除具有如下优势:可在很大程度上降低用于机械粉碎或碎片化的设备的维护成本。另外,在机械粉碎或碎片化之后获得的材料的尼龙6含量高于不移除干扰材料。

[0075] 任选地,将外来材料与已以机械方式粉碎或碎片化的含尼龙6的多组分材料分离。为此目的,可应用各种分离方法,包括但不限于密度分离及磁性分离。在密度分离中,将不同密度的材料置于中等密度的液体中,其中较不密集的材料自更密集沉降材料浮起及分离。实际上,密度分离通常通过一系列密度分离阶段完成。例如,在一个阶段中,分离出如岩

石、沙石及金属(包括铁及铅)的高密度材料,而在另一阶段中,分离出如聚烯烃聚丙烯及聚乙烯的低密度材料。磁性分离为通过使用磁体吸引磁性材料来分离混合物的组分的方法。通常用于磁性分离的该方法将磁性材料与非磁性材料进行拆分。移除经粉碎或碎片化的含尼龙6的多组分材料中的外来材料为有利的,因为此类材料可干扰本发明的方法的后续步骤。

[0076] 任选地,优选经洗涤且减小尺寸的含尼龙6的多组分材料经致密化。优选地,含尼龙6的多组分材料的致密化是通过装入至熔炉(例如挤压机)或过于(机械)压实机中或于造团机中压实来进行。优选经清洁和/或减小尺寸的含尼龙6的多组分材料的致密化具有体积密度增大的优势,其在于不同位置处进行预处理的情况下降低中间储存及运输的成本(参见下文)。

[0077] 在熔炉中,使含尼龙6的多组分材料熔融。优选地,过滤所得聚合物熔融物。此举具有移除固体杂质的优势。随后使经熔融且任选地经过滤的聚合物熔融物冷却且优选地进料至制粒机。制粒机将产物切割成粒料。可在宽广限度内选择粒料(通常还称为颗粒)的尺寸及形状。一般而言,粒料的形状为圆柱形(来源于切短成碎片的细股线)。然而,其他形状,如(非完美)球体还为可能的。可在宽广限度内选择粒料的尺寸。通常,粒料的直径在1至10mm、优选2至7mm、更优选3至5mm范围内。在优选实施方式中,粒料的长度在1至50mm、优选2至25mm、更优选3至15mm范围内。

[0078] 优选经清洁及减小尺寸的含尼龙6的多组分材料的制粒具有体积密度增大的优势,其在于不同位置处进行预处理的情况下降低中间储存及运输的成本(参见下文)。除密度增大之外,制粒还提供其他益处,诸如待处理材料的均匀形状及结构,其有利于(自动)进料至应用于通过用溶剂萃取而进行尼龙6预浓缩的设备中。

[0079] 进行含尼龙6的多组分材料的预处理的场所及通过用溶剂萃取进行尼龙6预浓缩所处的场所可相同。然而,优选地,预处理步骤中一个或多个在不同位置,例如在专门预处理废弃聚合材料及尤其含尼龙6的多组分材料的位置进行。已在各个位置预处理的含尼龙6的多组分材料随后可装运至通过用溶剂萃取进行尼龙6预浓缩所处的场所。

[0080] 因此,根据本发明的特定有利实施方式,在步骤a)之前,在预处理区段[A]中对包含含尼龙6的多组分材料的物质进行预处理及预浓缩,以获得来源于含尼龙6的多组分材料的材料,尤其在清洁区段中进行清洁,和/或在机械尺寸减小区段和/或致密化区段及萃取区段中进行机械尺寸减小。

[0081] 尼龙6预浓缩步骤a)

[0082] 在本发明的方法的步骤a)中,在尼龙6预浓缩区段用一种或多种有机溶剂萃取含尼龙6的多组分材料,以获得固态预浓缩的含尼龙6材料,与含尼龙6的多组分材料相比,其富集尼龙6。此为本发明的方法的重要步骤,其确保可通过本发明获得的 ϵ -己内酰胺的高产率及高质量。当多层膜用作起始材料时,尤其当含尼龙6层夹在其他聚合物层之间且因此不可直接接近以解聚合时,此步骤尤其重要。当包含尼龙6及至少一种非尼龙6聚合物的多组分材料用作起始材料,尤其当尼龙6以单独域形式和/或以与至少一种非尼龙6聚合物的混合物形式存在于含尼龙6的多组分材料中且因此不可直接接近以解聚合时,含尼龙6的多组分材料的预浓缩还尤其重要。

[0083] 根据本发明的尼龙6预浓缩区段中的萃取通常包含以下步骤:

[0084] (i) 将一种或多种有机溶剂添加至含尼龙6的多组分材料;

[0085] (ii) 进行相分离以获得液态萃取相及至少部分固态相,该液态萃取相包含溶剂及来自含尼龙6的多组分材料的经溶解组分,该至少部分固态相包含含尼龙6的多组分材料的未溶解组分及任选的溶剂;

[0086] (iii) 自液态萃取相移除溶剂,且若其中存在溶剂,也由至少部分固态相移除溶剂,以获得两个固相,其中之一为预浓缩的含尼龙6材料,与用作起始材料的含尼龙6的多组分材料相比,其富集尼龙6。

[0087] 当然,步骤(i)还包括用溶剂处理,即,使溶剂及含尼龙6的多组分材料在足以允许待萃取的含尼龙6的多组分材料的组分溶解的条件下接触足够的时间。步骤(ii)中的相分离可通过任何已知用于固相/液相分离的适合手段进行。适合的相分离手段例如过滤器、离心机、旋风器。步骤(iii)中的溶剂移除有利地通过溶剂蒸发进行,藉此获得以剩余固态沉淀物形式的自含尼龙6的多组分材料萃取的经溶解组分。然而,存在且可使用各种技术,其能够自经溶解化合物回收溶剂。这样的技术为技术人员已知,且包括冷却、蒸发、蒸馏、通过添加沉淀剂(用于沉积经溶解聚合物的溶剂)沉淀以及其组合。

[0088] 如本文所用的术语“萃取(extraction)”、“萃取(extracted)”或“萃取(extracting)”是指借助于溶剂自受质移除一种或多种组分,之后移除溶剂及回收萃取的组分的物理或化学方法。一种或多种溶剂可用于本发明的方法中以萃取尼龙6,在此情况下,在自液态含溶剂萃取相移除一种或多种溶剂之后获得以剩余固体残余物形式的预浓缩的含尼龙6材料,和/或以自含尼龙6的多组分材料萃取非尼龙6化合物,在此情况下任选地在移除任何附着溶剂之后剩余的未溶解的含尼龙6的多组分材料为本文所提及的预浓缩的含尼龙6材料。

[0089] 本文所用的术语“预浓缩”是指用一种或多种溶剂萃取含尼龙6的多组分材料随后移除溶剂以获得与用作起始材料的含尼龙6的多组分材料相比,富集尼龙6的材料。“富集尼龙6”是指与用作起始材料的含尼龙6的多组分材料相比富集。富集尼龙6定义为以在萃取后获得的固态含尼龙6材料中的聚合物的总重量计、以wt.%为单位的尼龙6含量与以用作起始材料的含尼龙6的多组分材料中的聚合物的总重量计、以wt.%为单位的尼龙6含量相比。此富集很大程度上视移除的非尼龙6化合物的分率而定。预浓缩的含尼龙6材料中的富集度有利地为1.1至50,特别1.2至30,且更特别1.5至10。倘若起始材料以总聚合物含量计具有20wt.%的尼龙6含量,且经预处理的含尼龙6相以总聚合物含量计具有80wt.%的尼龙6含量,则尼龙6的富集度(the degree of enrichment)为 $(80\text{wt.}\% \div 20\text{wt.}\%) = 4$ 。

[0090] 尼龙6预浓缩区段中用于萃取的溶剂可为有机溶剂或无机溶剂。优选地,溶剂为有机溶剂。用有机溶剂萃取含尼龙6的多组分材料具有如下优势:不同组分,尤其不同聚合物可通过其在某些溶剂中的不同溶解度而彼此分离,且尤其与待富集的尼龙6分离。

[0091] 萃取通常涉及(i)使含尼龙6的多组分材料与一种或多种溶剂接触,使得获得包含溶剂及来自含尼龙6的多组分材料的经溶解化合物的液态萃取相及由未溶解的含尼龙6的多组分材料组成的通常固态或部分固态的第二相,继之以(ii)相分离及(iii)溶剂移除以获得预浓缩的含尼龙6材料。

[0092] 如上文所说明,视使用(1)尼龙6溶解溶剂抑或(2)非尼龙6溶解溶剂而定,(1)在自包含经溶解尼龙6的液态萃取相移除溶剂之后或(2)自由未溶解的剩余含尼龙6的多组分材

料组成的固态或部分固态的第二相获得预浓缩的含尼龙6材料。还可组合二种或更多种不同、尤其互补的萃取。

[0093] 在溶剂超过一种的情况下,可同时或依序进行处理。若使用超过一种溶剂,则溶剂应在溶解尼龙6的能力方面有区别。在本发明的特定有利实施方式中,步骤a)包含至少双步骤程序,其中(i)首先用能够溶解非尼龙6组分的溶剂萃取含尼龙6的多组分材料,且随后(ii)用能够溶解尼龙6的溶剂处理且萃取来自彼第一萃取的未溶解的剩余含尼龙6的多组分材料,藉此在相分离之后,在自包含自彼第二萃取获得的经溶解尼龙6的液态萃取相移除溶剂之后,获得预浓缩的含尼龙6材料。当多层膜用作起始材料时,尤其当含尼龙6层经覆盖、尤其夹在其他聚合物层之间且因此不可被尼龙6溶解溶剂直接接近时,以此方式进行尤其有利。

[0094] 通过选择溶剂及处理条件(例如温度、处理长度及相对于含尼龙6的多组分材料的量的溶剂量),可影响萃取效果。视所用溶剂而定,步骤a)中的萃取可为以下类型:

[0095] -预浓缩步骤,其中优先自含尼龙6的多组分材料萃取非尼龙6化合物(则任选地在移除任何附着溶剂之后,获得的预浓缩的含尼龙6材料为未经萃取的含尼龙6的多组分材料);

[0096] -预浓缩步骤,其中优先自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6化合物(则在自包含溶剂及经溶解尼龙6的液态萃取相移除溶剂之后,获得预浓缩的含尼龙6材料);以及

[0097] -以依序方式优先自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6及非尼龙6化合物,即,依序进行非尼龙6化合物及尼龙6的萃取的组合。

[0098] 可利用适合作为用于非尼龙6化合物的选择性萃取剂的溶剂进行萃取,其中优先自含尼龙6的多组分材料萃取非尼龙6化合物。这样的溶剂为容易溶解非尼龙6化合物,而尼龙6在溶剂中的溶解受到限制的溶剂。这样的溶剂必须具有对非尼龙6化合物的溶解的高选择性。除溶剂的选择外,进行萃取的温度、处理时间及相对于含尼龙6的多组分材料的量的溶剂量还可对萃取选择性具有重大影响。因此,这样的参数的选择视必须选择性移除的含非尼龙6组分的类型而定。技术人员可通过简单测试溶解实验容易地测定哪些溶剂有效萃取给定含尼龙6的多组分材料中的相关的含非尼龙6组分。

[0099] 下文关于特定非尼龙6化合物提及的有机溶剂中的任一种或多种可用作本发明的方法中的溶剂。

[0100] 例如选自由脂族烃、环烷烃、芳族烃以及其混合物组成的组的溶剂尤其适用于溶解聚烯烃(例如LD、LLD以及HD聚乙烯及聚丙烯)。其在用于生产如石油及柴油的燃料的石油加工中作为沸腾馏分获得。前述沸腾馏分包括固体石蜡、石油蜡及石油溶剂,其各自可用作根据本发明的溶剂。还已知二甲苯的异构混合物或如甲苯的纯溶剂溶解聚烯烃。如四氯化碳的氯化烃还可用于溶解聚烯烃。

[0101] 包括芳族有机溶剂的多种溶剂可用于溶解聚苯乙烯聚合物。优选地,将苯、甲苯、二甲苯以及其混合物用作溶剂以溶解聚苯乙烯聚合物。最优选地,将二甲苯用于溶解聚苯乙烯聚合物。

[0102] 优选地使用溶剂四氢呋喃、环己烷、二噁烷及甲基乙基酮(MEK)以及其混合物溶解聚氯乙烯。

[0103] 可用以溶解其他(聚合)非尼龙6化合物的溶剂为技术人员所知或可容易地通过进

行测试溶解实验而鉴别。当选择用于尼龙6预浓缩区段中的萃取的溶剂时,本发明的方法的灵活性允许考虑其他因素,包括尤其稳定的商业可用性、处置简易性、健康态样及溶剂成本。

[0104] 在优选溶剂萃取非尼龙6化合物的萃取之后,通过自尼龙6预浓缩区段中获得的混合物进行相分离来移除未经溶解化合物。萃取应以如下方式进行:在用优先溶解非尼龙6化合物的溶剂萃取后,最大重量比的未经溶解化合物应为尼龙6。任选地,在移除所有附着溶剂之后,未经溶解材料则代表富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料。所用溶剂通常自萃取相回收且再用于尼龙6预浓缩区段。

[0105] 任选地,进行优先萃取非尼龙6化合物的萃取超过一次。通过选择另一溶剂和/或其他加工条件(例如另一萃取温度),可在额外萃取中移除在先前萃取中未移除的非尼龙6化合物。在每次萃取之后,获得经预处理、通常固态或部分固态的含尼龙6相,其尼龙6与由先前萃取所得的预浓缩的含尼龙6材料相比更浓。在每次萃取中,逐步自含尼龙6的多组分材料萃取愈来愈多的非尼龙6化合物。

[0106] 或者或作为上文所描述的利用非尼龙6溶解溶剂的萃取的互补萃取,可用适合用作尼龙6的选择性萃取剂的溶剂进行优先自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6的萃取。为了优先萃取尼龙6,使用溶解尼龙6而非尼龙6的溶解在溶剂中受到限制的这样的溶剂。换言之,应使用对尼龙6的溶解具有高选择性的溶剂。如同非尼龙6化合物的选择性溶解,尼龙6化合物的选择性溶解还可受溶剂、进行萃取的温度、处理时间以及相对于含尼龙6的多组分材料的量的溶剂量影响。

[0107] 自现有技术方法已知的用于萃取聚酰胺的溶剂可用于此尼龙6特异性萃取步骤。举例而言,EP603434揭露用于溶解包括尼龙6的聚酰胺的适合溶剂。溶剂包括浓无机酸、甲酸、氯乙酸、苯酚、甲酚、碱土金属卤化物的酒精溶液、诸如苯乙醇及苯甲醇的芳族醇,以及乙二醇、内酰胺及内酯。US5840773揭露用于溶解聚酰胺的溶剂,诸如尼龙6脂族醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、三级丁醇、戊醇、己醇、2-乙基丁醇4-甲基戊醇、1-庚醇、2-庚醇、4-庚醇、2,4-二甲基戊醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、2-壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十三醇、正十四醇、正十五醇、正十六醇、正十八醇以及其类似醇;以及经取代单羟醇及二羟醇,诸如2-甲氧基-1-乙醇及甲二醇。在US5840773的优选实施方式中,采用C₁-C₁₂醇。尤其,甲醇及乙醇优选地用作萃取剂。萃取剂可为脂族醇及水的混合物。US5840773进一步揭露已发现60分钟的萃取时间适合于聚酰胺6的甲醇萃取,其中萃取优选地于高压釜中在约135°C至约140°C的温度下实施。按照这样的思路,US5840773提及优先在至少约140°C的温度下将聚酰胺6,6溶解于甲醇中。在US5840773的实例IV中,应用约160°C的聚酰胺6,6萃取温度。

[0108] 任选地,进行优先萃取尼龙6的萃取超过一次。在每次萃取之后,获得预浓缩的含尼龙6材料,其尼龙6与由先前萃取所得的预浓缩的含尼龙6材料相比更浓。此似乎归因于通常包含非尼龙6化合物的预浓缩的含尼龙6材料中的杂质量通过每次萃取而逐渐降低。

[0109] 在优先用溶剂萃取尼龙6化合物的萃取之后,回收溶剂。藉此,首先例如通过过滤或离心自含有溶剂及尼龙6的液态萃取相移除未经溶解材料。萃取应以最大重量比的未经溶解化合物为非尼龙6化合物的方式进行。其次,自含尼龙6的液态萃取相回收溶剂以获得富集尼龙6的预浓缩的固态含尼龙6材料。可执行上述溶剂移除技术中的任一个,以将经溶

解含尼龙6材料与溶剂分离,这类技术包括冷却、蒸发、蒸馏、通过添加沉淀剂(用于沉积经溶解聚合物的溶剂)沉淀以及其组合。

[0110] 萃取还可为利用优先萃取非尼龙6化合物的溶剂及优先萃取尼龙6的溶剂的依序萃取的组合。通过依序萃取的此组合,获得尼龙6与仅预处理一次的含尼龙6相相比更浓的含尼龙6相。

[0111] 在本发明的实施方式中,首先在第一尼龙6预浓缩区段用优先自含尼龙6的多组分材料萃取非尼龙6化合物的溶剂萃取含尼龙6的多组分材料,以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料。在第二萃取中,用优先自富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料萃取尼龙6化合物的溶剂处理富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料,以获得尼龙6进一步富集的预浓缩的含尼龙6材料。此举随后可用于步骤b)中。举例而言,在第一萃取中,通过用石油溶剂萃取而自含尼龙6的多组分材料移除非尼龙6化合物LD聚乙烯。在第二萃取中,用甲醇或甲醇水溶液(例如水与MeOH重量比为1:19)进一步萃取富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料,藉此在移除溶剂(甲醇、水)之后获得更进一步预浓缩的固态含尼龙6材料。

[0112] 根据本发明的另一有利实施方式,首先在第一尼龙6预浓缩区段用优先自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6化合物的溶剂处理含尼龙6的多组分材料,以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料。在第二萃取中,用优先自富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料萃取非尼龙6化合物的溶剂处理富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料,以获得尼龙6进一步富集的预浓缩的含尼龙6材料。举例而言,在第一萃取中,用乙醇自含尼龙6的多组分材料萃取尼龙6,以在回收乙醇之后形成富集尼龙6的含尼龙6相。在第二萃取中,用甲苯自富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料进一步萃取非尼龙6组分,藉此获得尼龙6进一步富集的含尼龙6相。

[0113] 在0°C与350°C之间(在较高温度下,尼龙6分解)、更优选20°C与210°C之间以及最优选50°C与190°C之间的温度下,进行尼龙6预浓缩区段中利用溶剂的萃取。在此温度范围内,大部分溶剂的选择性萃取增强。

[0114] 萃取区段中的萃取,即用溶剂萃取所需的时间可由技术人员通过常规实验容易地测定。允许萃取的时间应优选地考虑含尼龙6的多组分材料的类型及其中所含尼龙6的量以及其可接近性。萃取所需的时间可在数秒至数小时范围内。优选地,萃取所需的时间大于5秒且小于6小时。更优选地,萃取所需的时间大于15秒且小于2小时。

[0115] 由于尼龙6预浓缩区段中的萃取,获得富集尼龙6的固态预浓缩的含尼龙6材料。就此而言,术语“固态”是指材料在室温(20°C)下的状态。在较高温度下,预浓缩的含尼龙6材料还可以熔融物形式存在。预浓缩的含尼龙6材料稳定,且可储存以供将来在本发明的方法的步骤b)中使用或转运至用于此目的的不同位置的解聚合区段。因此,类似于上文针对其他预处理步骤所说明,通过用溶剂萃取进行尼龙6预浓缩的场所及执行本发明方法的步骤a)至d)的位置可相同或不同。优选地,在不同位置,例如在专门预处理废弃聚合材料及尤其含尼龙6的多组分材料的位置进行预处理及预浓缩步骤中一个或多个。在各个位置经预处理且已预浓缩的含尼龙6的多组分材料随后可装运至执行本发明方法的步骤a)至d)中一个或多个的场所。

[0116] 解聚合步骤b)

[0117] 在本发明的步骤b)中,将富集尼龙6且在尼龙6预浓缩区段中获得的预浓缩的含尼龙6材料装入解聚合区段且解聚合以形成 ϵ -己内酰胺。所形成的 ϵ -己内酰胺以含 ϵ -己内酰

胺流形式自解聚合区段排出。解聚合区段包含一或多个串联和/或并联运行的解聚合反应器。

[0118] 任选地,在装入解聚合区段之前,将预浓缩的含尼龙6材料以机械方式压缩成较小体积。尤其,在装入解聚合区段之前,可例如通过机械压实或通过挤压熔融材料,继之以冷却及将其切割成一定尺寸,或通过形成此后通过冷却固化的熔融材料液滴来将预浓缩的含尼龙6材料压缩成密度增大的粒子。此类压缩具有中间储存及转运所需的体积较小的优势,且可有助于供料至解聚合区段。

[0119] 任选地,在装入解聚合区段之前,干燥预浓缩的含尼龙6材料。此举具有将较少溶剂或不将溶剂引入解聚合区段中的优势。解聚合区段中引入的溶剂可能不利地影响解聚合过程(例如解聚合反应速率降低,催化剂消耗较高,在解聚合区段所得的包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流可含有较多杂质)。

[0120] 优选地将预浓缩的含尼龙6材料作为固态相或作为熔融物进料至解聚合反应器。作为熔融物进料可通过使用挤压机、齿轮泵或其他技术人员已知的手段来达成。

[0121] 预浓缩的含尼龙6材料至解聚合反应器的进料可通过富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料的连续或间歇供料来实现。

[0122] 在解聚合区段中,预浓缩的含尼龙6材料经解聚合以形成 ϵ -己内酰胺。此通过使预浓缩的含尼龙6材料与优选地以蒸汽形式的水接触来达成。将以蒸汽形式的水进料至解聚合反应器允许任选地在无其他加热的情况下获得所需的包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流作为根据本发明的步骤b)的产物。还需要的此蒸汽流中的水与 ϵ -己内酰胺的2:1至15:1的重量比可通过调整进料至解聚合区段中的蒸汽与预浓缩的含尼龙6材料的比率来获得。在解聚合反应期间,可形成分解产物,包括 ϵ -己内酰胺的线性寡聚物及 ϵ -己内酰胺的环状寡聚物。另外,富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料的进料流还可含有其他组分,即杂质,诸如非尼龙6化合物及尼龙6预浓缩区段中应用的溶剂的残余物,这类组分在解聚合条件下保持稳定、反应或分解。因此,自解聚合区段移除的蒸汽流不仅包含水及 ϵ -己内酰胺,而且包含杂质。

[0123] 解聚合反应优选地在至少180°C但不高于400°C的温度下进行。用于解聚合反应的优选温度范围为200°C至350°C,更优选220°C至340°C,且最优选240°C至325°C。一般而言, ϵ -己内酰胺形成速率在高温下提高。低于400°C的温度优选,因为在高于400°C的温度下,会更频繁地发生尼龙6的副反应及杂质之反应,此将引起更多样和/或较多种杂质的形成。部分这样的杂质将最终存在于自解聚合反应器排出的含 ϵ -己内酰胺的产物流中。在本发明的优选实施方式中,在220°C至340°C或240°C至325°C范围内的温度下进行预浓缩的含尼龙6材料的解聚合。此温度范围使得可在纯化所获得粗产物之后获得尤其纯的 ϵ -己内酰胺。

[0124] 尼龙6的解聚合是在湿润条件下,即在存在水的情况下达成,水优选地以蒸汽,尤其过热蒸汽形式。

[0125] 优选地,将温度在100°C与600°C之间的过热蒸汽装入解聚合反应器。优选地,装入解聚合反应器的过热蒸汽具有至少为尼龙6的熔融温度的温度。优选地,装入解聚合反应器的过热蒸汽的能量含量足够高,使得进行解聚合反应及蒸发所形成 ϵ -己内酰胺不需要其他热量输入。在本发明的优选实施方式中,解聚合区段装入有温度在220°C至575°C范围内的过热蒸汽。在本发明的更优选实施方式中,解聚合区段装入有温度在275°C至500°C范围内

的过热蒸汽。

[0126] 可在存在额外解聚合剂,诸如氨、胺或包括甲醇及乙醇的醇的情况下进行预浓缩的含尼龙6材料在存在蒸汽的情况下的解聚合。

[0127] 最优选地,在存在催化剂的情况下实施解聚合。优选地,所用催化剂为(刘易斯(Lewis)或布恩斯特(Brønsted))酸或碱。酸催化剂可尤其选自由以下组成的组:正磷酸;对甲苯磺酸;硼酸;硫酸;有机酸;有机磺酸,包括二甲苯磺酸、4-磺基间苯二甲酸及其他磺化芳族烃;固体酸;前述酸的盐; Al_2O_3 ;及 SiO_2 ;以及其组合。碱催化剂可例如选自由以下组成的组:碱金属氢氧化物;碱金属盐;碱土金属氢氧化物;及碱金属,诸如碱土金属盐;有机碱及固体碱;以及其组合。优选地,将正磷酸、硼酸、有机酸、碱金属氢氧化物及碱金属盐用作催化剂。更优选地,使用正磷酸、磷酸钠、磷酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾。更优选地,使用正磷酸、对甲苯磺酸、硼酸及氢氧化钠。在一个尤佳实施方式中,将正磷酸用作解聚合的催化剂,在另一个中,使用对甲苯磺酸。

[0128] 尽管前述(刘易斯或布恩斯特)酸或碱被称为“催化剂”,但已知在解聚合反应期间消耗若干种催化剂,使得形成副产物。举例而言,众所周知,在用蒸汽解聚合尼龙6期间消耗磷酸,藉此产生含磷副产物。一般而言,这样的含磷副产物作为催化剂无效且代表宝贵的催化活性丧失。此外,尤其在较高温度下,如 H_3PO_4 的若干种催化剂倾向于聚合且(部分)丧失其催化活性。

[0129] 然而,在本发明的另一优选实施方式中,不将催化剂用于预浓缩的含尼龙6材料的解聚合。此举具有成本(催化剂成本及催化剂废料处置成本)较低的优势。然而,通常需要较高温度(及压力)。

[0130] 催化剂(及尤其正磷酸)的用途在于解聚合反应已在低温下开始且可在大气条件下进行。用于将尼龙6解聚合成 ϵ -己内酰胺的催化剂的适合浓度为技术人员已知且可通过常规实验容易地测定。若所用催化剂的浓度过低,则反应速率缓慢。相反,若所用催化剂的浓度过高,则反应快速,而且副反应增加。此外,催化剂成本增加,其为经济上不利的。通常,相对于解聚合反应器中所含的尼龙6,催化剂含量为0.01至100wt. %。优选地,催化剂含量为0.1至50wt. %。最优选催化剂浓度视应用于尼龙6的解聚合的催化剂的类型而定。对于催化剂正磷酸,优选含量为0.1至25wt. %,更优选1至20wt. %。催化剂对甲苯磺酸的优选含量为10至35wt. %。

[0131] 尼龙6的解聚合可在分批模式下、在半连续模式下或在连续模式下进行,这类模式全部为技术人员已知。如本文所用,术语“分批模式”、“半连续模式”及“连续模式”是指将含尼龙6原料,即富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料(及任选的催化剂)装入解聚合反应器的模式,及自解聚合反应器排出残余材料的模式。通常,残余材料包含非尼龙6化合物、未经解聚合尼龙6、 ϵ -己内酰胺、催化剂以及这样的组分的分解产物。

[0132] 在一优选实施方式中,在分批模式下进行尼龙6解聚合。在分批模式下,首先将原料,即富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料,以及任选的催化剂装入解聚合反应器。随后,将过热蒸汽装入解聚合反应器且 ϵ -己内酰胺以包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流形式自解聚合反应器排出。接下来,中断将过热蒸汽装入解聚合反应器。在自解聚合反应器移除残余材料之后,通过将原料(及任选的催化剂)装入解聚合反应器而开始新的循环。在一优选实施方式中,不在各个循环之间移除残余材料。

[0133] 在一特定有利实施方式中,在连续模式下进行尼龙6解聚合。在连续模式下,将含尼龙6原料(及任选的催化剂)连续地装入解聚合反应器中。同时,将过热蒸汽连续地装入解聚合反应器且 ϵ -己内酰胺以包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流形式自解聚合反应器连续地排出。另外,自解聚合反应器连续地排出残余材料。优选地,含尼龙6原料(及任选的催化剂)是以熔融物、固体碎片、浆液或溶液形式装入。更优选地,含尼龙6原料(及任选的催化剂)是以熔融物、浆液或溶液形式装入。

[0134] 在一优选实施方式中,在半连续模式下进行尼龙6解聚合。在半连续模式下,将含尼龙6原料(及任选的催化剂)间歇地装入解聚合反应器,同时将过热蒸汽连续地装入解聚合反应器,且 ϵ -己内酰胺以包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流自解聚合反应器连续地排出。残余材料在尼龙6解聚合的半连续模式下自解聚合反应器间歇地排出。

[0135] ϵ -己内酰胺呈以1:1至50:1、优选2:1至10:1、更优选3:1至8:1的重量比包含水及 ϵ -己内酰胺的蒸汽流形式离开解聚合区段。优选地,蒸汽流中的 ϵ -己内酰胺具有0.02至10MPa、更优选0.08至1.5MPa或最优选0.1至0.5MPa的压力。

[0136] 回收步骤c)

[0137] 在回收区段中,从自解聚合区段排出的含 ϵ -己内酰胺的蒸汽流回收 ϵ -己内酰胺。优选地,此回收通过蒸汽流的(部分)冷凝进行。

[0138] 自解聚合区段排出的含 ϵ -己内酰胺的蒸汽流包含 ϵ -己内酰胺、水及杂质。优选地,通过将产物流自解聚合反应器,优选自顶部送至蒸馏管柱来将 ϵ -己内酰胺与蒸汽流的剩余组分分离,由此获得作为顶部产物的富水相及作为底部产物的富 ϵ -己内酰胺相。优选地,通过将产物流自解聚合反应器,优选自顶部送至蒸馏管柱来将 ϵ -己内酰胺与蒸汽流的剩余组分分离,由此获得作为顶部产物的富水相及作为底部产物的富 ϵ -己内酰胺相。

[0139] 回收区段中回收的 ϵ -己内酰胺为粗物质,因为其含有诸如尼龙6分解产物的杂质或其他源于多组分起始材料的非尼龙6组分的杂质。在步骤c)中回收的粗 ϵ -己内酰胺包含水及 ϵ -己内酰胺,优选地,其为包含 ϵ -己内酰胺的水溶液。因此,在回收区段中回收的粗 ϵ -己内酰胺需要额外纯化以得到高纯度 ϵ -己内酰胺。因此,如本文所用的“粗”可定义为与作为本发明的方法的产物获得的经纯化 ϵ -己内酰胺相比纯度较低。

[0140] 优选地,粗 ϵ -己内酰胺包含在6wt.%至95wt.%、更优选20wt.%至90wt.%且最优选40wt.%至75wt.%范围内的 ϵ -己内酰胺。其余部分主要为水。

[0141] 纯化步骤d)

[0142] 在步骤d)中,在纯化区段[D]中纯化回收区段[C]中获得的粗 ϵ -己内酰胺,以得到高纯度 ϵ -己内酰胺。

[0143] 任选地,在装入纯化区段之前,过滤粗 ϵ -己内酰胺。过滤确保移除未溶解杂质,否则其可能阻碍进一步纯化过程。

[0144] 通过首先在步骤(i)中用有机溶剂萃取粗 ϵ -己内酰胺而自粗 ϵ -己内酰胺获得经纯化 ϵ -己内酰胺,藉此获得水相及包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相。藉以萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂优选地为芳族烃、脂族烃、环脂族烃、卤化烃和/或 C_4 - C_{10} 脂族醇或环脂族醇。任选地,藉以萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂优选地为混合萃取剂,其由芳族烃、脂族烃、环脂族烃、卤化烃和/或 C_4 - C_{10} 脂族醇或环脂族醇以及 C_5 - C_8 烷烃或 C_5 - C_8 环烷烃组成。若用于萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂是选自由环己烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、

4-甲基-2-戊醇(还称为MIBC甲基异丁基甲醇)、1-辛醇、2-乙基己醇及其混合物组成的组,则达成尤其良好的结果。更优选地,用于萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂是选自由苯、甲苯、醇及其混合物组成的组。更优选地,用于萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂是选自由甲苯、1-辛醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基己醇及其混合物组成的组。通常,有机溶剂与 ϵ -己内酰胺的重量比为0.01:1至40:1,优选0.01:1至20:1,更优选0.05:1至10:1,且最优选0.1:1至5:1。

[0145] 任选地,将用于萃取粗 ϵ -己内酰胺的有机溶剂与以下烷烃混合: C_mH_{2m+2} ,其中m为5至8;环烷烃;或 C_mH_{2m} ,其中m为5至8,使得形成混合萃取剂。若烷烃或环烷烃以混合萃取剂的总重量的5至90重量%且优选25至75重量%的范围存在于混合萃取剂中,则达成尤其良好的结果。

[0146] 在本发明的实施方式中,其中有机溶剂具有比粗 ϵ -己内酰胺低的密度,在逆流运行萃取管柱中实施步骤d) (i) 中利用有机溶剂的萃取,其中在管柱顶部引入待纯化的粗 ϵ -己内酰胺且在底部引入有机溶剂。萃取产生水相及包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相,其杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比相比粗 ϵ -己内酰胺中杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于此萃取, ϵ -己内酰胺比萃取之前更纯。

[0147] 在本发明的另一优选实施方式中,其中有机溶剂具有比粗 ϵ -己内酰胺高的密度,在逆流运行萃取管柱中实施步骤d) (i) 中利用有机溶剂的萃取,其中在管柱的下部引入待纯化的粗 ϵ -己内酰胺且在上部引入有机溶剂。萃取产生包含水及杂质的水相及包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相,其杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比相比粗 ϵ -己内酰胺中杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于此萃取, ϵ -己内酰胺比萃取之前更纯。

[0148] 任选地,在进入步骤d) (iii) 之前用水或用碱性水溶液洗涤包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相。若用碱性水溶液进行洗涤,则碱性溶液优选地为包含碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐,优选氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液。该碱金属氢氧化物溶液优选地包含0.5至2.0wt. %的氢氧化钠或氢氧化钾。

[0149] 技术人员可通过常规实验测定有效洗涤包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相所需的水或碱性水溶液的量。通常,相对于排除溶解于待洗涤有机相中的 ϵ -己内酰胺的有机溶剂的量,此量在0.1与5wt. %之间。优选地,在逆流运行洗涤管柱中实施用水或碱性水溶液洗涤包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相,其中在管柱的底部引入包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相且在顶部引入水或碱性水溶液。洗涤产生包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的经洗涤有机相及含残余物相。通常,含残余物相含有水及 ϵ -己内酰胺,且仅含一些微量杂质。由于洗涤,经洗涤有机相的杂质含量与有机相在洗涤之前的杂质含量相比降低。

[0150] 任选地,在本发明的方法的步骤d) (iii) 之前,在该步骤中通过蒸馏移除沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质来获得经纯化 ϵ -己内酰胺,包括一或多个方法步骤以降低本发明的方法的纯化步骤d) 的能量消耗,增强经纯化 ϵ -己内酰胺的质量,和/或简化沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的蒸馏移除。

[0151] 任选地,根据本发明的方法的步骤d) (ii),转换任选地用水或用碱性水溶液洗涤的包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的所获得有机相的溶剂,藉此包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相中的有机溶剂经水置换,且藉此获得包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相,且其中溶剂转换方法是选自基于用水反萃取的方法及基于溶

剂调换蒸馏的方法,其中蒸馏出有机溶剂且装入水。如本文所用的术语“置换”是指存在于包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相中的至少60重量%、优选至少80重量%且最优选至少90重量%、95重量%或98重量%的有机溶剂经水置换。

[0152] 二种溶剂转换替代方案描述于下文中。

[0153] 溶剂转换:第一替代方案:

[0154] 任选地,随后用水再萃取任选地经洗涤的 ϵ -己内酰胺溶剂相,藉此获得 ϵ -己内酰胺水相。因此,优选地,汽提和/或蒸馏此 ϵ -己内酰胺水相以移除残余溶剂。尽管用于回收 ϵ -己内酰胺的水的量并非关键,但所用水的量以所回收 ϵ -己内酰胺计重量通常为0.5至20倍。优选地,其重量为0.75至10倍,更优选重量为1至5倍。

[0155] 用水再萃取可在逆流运行萃取管柱中有利地实施,在管柱的底部引入待纯化的 ϵ -己内酰胺溶剂相且在顶部引入水。再萃取产生 ϵ -己内酰胺水相且产生包含杂质的溶剂相。通常,任选地在优选通过蒸馏纯化之后,再利用包含杂质的溶剂相。

[0156] 在另一优选实施方式中,其中已任选地经洗涤的包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相具有低于水的密度,在萃取管柱的下部引入有机相且在萃取管柱的上部引入水。反萃取产生包含杂质的有机溶剂相及包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相,其杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比相比反萃取之前包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相中的杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于反萃取,获得更纯的 ϵ -己内酰胺。优选地,任选地在纯化(优选通过蒸馏)之后再利用包含杂质的有机溶剂相。

[0157] 在另一优选实施方式中,其中包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相具有高于水的密度,在萃取管柱的上部引入有机相且在萃取管柱的下部引入水。反萃取产生包含杂质的有机溶剂相及包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相,其杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比相比反萃取之前包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相中的杂质与 ϵ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于反萃取, ϵ -己内酰胺比反萃取之前更纯。优选地,任选地在纯化(优选通过蒸馏)之后再利用包含杂质的有机溶剂相。

[0158] 通过蒸发水任选地汽提和/或蒸馏以移除残余溶剂的所得 ϵ -己内酰胺水相浓缩,藉此获得浓缩 ϵ -己内酰胺水相。此 ϵ -己内酰胺水相的 ϵ -己内酰胺含量相对于完整相通常在50与99.9wt.%之间。

[0159] 溶剂转换:第二替代方案:

[0160] 任选地,自任选地经洗涤的 ϵ -己内酰胺溶剂相蒸发有机溶剂,而非用水再萃取。可使用任何适合的蒸发容器,例如管柱。优选地,在存在水的情况下进行蒸发。更优选地,以共沸蒸馏的形式进行蒸发,在此情况下,有机溶剂作为共沸混合物蒸发。蒸发产生 ϵ -己内酰胺产物。通常, ϵ -己内酰胺产物为 ϵ -己内酰胺水相。此 ϵ -己内酰胺水相的 ϵ -己内酰胺含量相对于完整相通常在50与99.9wt.%之间。

[0161] 溶剂转换方法还可为基于溶剂调换蒸馏的方法,其中蒸馏出有机溶剂且装入水。在一优选实施方式中,溶剂转换方法为基于溶剂调换蒸馏的方法,其作为单段法执行,其中自包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相蒸馏出有机溶剂,且装入水。更优选地,在添加水的情况下以共沸蒸馏形式进行溶剂转换,在此情况下,有机溶剂作为包含有机溶剂及水的共沸混合物蒸发。共沸蒸馏的目的在于移除有机溶剂及添加水。优选地,移除实质上所有有机溶剂。在此上下文中的“实质上所有”是指移除包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的

有机相中存在的至少90重量%、优选至少95重量%且最优选至少98重量%或99重量%的有机溶剂。优选地,以液体形式添加水。更优选地,将以液态的水作为回流添加至蒸馏管柱的上部。更优选地,通过在蒸馏管柱中蒸馏出的共沸混合物的冷凝获得作为回流添加的部分水。

[0162] 任何适合的容器可用于溶剂转换方法,例如管柱,优选在连续模式下运行的蒸馏管柱。蒸馏管柱可包括塔板、填料或其组合。

[0163] 在另一优选实施方式中,溶剂调换蒸馏作为二段法执行。第一阶段为预浓缩阶段,且第二阶段为实际的溶剂调换蒸馏。

[0164] 将包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相装入第一阶段。在第一阶段中,通过蒸馏自在蒸馏管柱上部的包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相移除有机溶剂的第一馏分。优选地,此蒸馏在回流下进行。在回流下是指将以液相的有机溶剂装入蒸馏管柱的上部。更优选地,将通过蒸馏在蒸馏管柱的上部移除的一部分有机溶剂,在冷凝之后,以液体形式装入蒸馏管柱的上部。包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的剩余有机相自第一阶段排出且装入第二阶段。归因于第一阶段中的蒸馏,包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的剩余有机相的化学组成不同于装入第一阶段的包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相。一般而言,相比装入第一阶段的包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的有机相,包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的剩余有机相含有较高重量百分比量的 ϵ -己内酰胺及沸点高于 ϵ -己内酰胺的化合物,以及较低重量百分比的沸点低于 ϵ -己内酰胺的化合物。

[0165] 在第二阶段中,自包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的剩余有机相蒸馏出剩余有机溶剂,且装入水。更优选地,在第二阶段中,在添加水的情况下以共沸蒸馏形式进行溶剂转换,在此情况下,有机溶剂作为包含有机溶剂及水的共沸混合物蒸发。

[0166] 任何适合的容器可用于溶剂转换的各阶段,例如管柱,优选在连续模式下运行的蒸馏管柱。蒸馏管柱可包括塔板、填料或其组合。

[0167] 溶剂调换蒸馏(作为单段法或作为二段法执行)产生包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的水相,以及任选的残余有机溶剂。优选地,此水相的 ϵ -己内酰胺含量相对于完整水相在25重量%与99.9重量%之间,更优选在50重量%与99.5重量%之间,且最优选在85重量%与99重量%之间。

[0168] 因此,根据本发明的特定有利实施方式,在步骤d) (i) 中的粗 ϵ -己内酰胺的萃取之后,步骤d) 中的纯化还包含步骤(ii):基于溶剂调换蒸馏的溶剂转换。

[0169] 任选地,随后氧化和/或用离子交换树脂处理和/或氢化根据第一或第二溶剂转换替代方案的方法所获得的 ϵ -己内酰胺水相。

[0170] 在一优选实施方式中,将氧化剂,例如高锰酸钾、高锰酸钠和/或过氧化氢添加至 ϵ -己内酰胺水相。最优选地,将高锰酸钾用作氧化剂。

[0171] 优选地,以水溶液形式将氧化剂添加至 ϵ -己内酰胺水相,使得在通过氧化纯化期间获得稀释水溶液。氧化剂还可以固体形式添加。氧化剂还可以浆液形式添加。技术人员可通过常规实验测定有效氧化 ϵ -己内酰胺水相所需的氧化剂的量。氧化剂的精确量尤其在很大程度上视本发明的此方法中装入解聚合区段的尼龙6流的组成而定。优选地,相对于溶解于待氧化水相中的 ϵ -己内酰胺的量,氧化剂的量在0.01重量%与5重量%之间。

[0172] 在本发明的方法中用于氧化水溶液的温度可变化。优选地,在20°C至85°C范围内、

更优选30℃至80℃范围内的温度下用氧化剂氧化此水溶液,其中氧化剂是选自由以下组成的组:高锰酸钾、高锰酸钠及过氧化氢以及其组合,尤其高锰酸钾。

[0173] 用于用氧化剂氧化的时长可变化。优选地,在本发明的方法中,用氧化剂氧化 ϵ -己内酰胺水相进行1分钟至24小时,更优选2分钟至6小时,且最优选5分钟至2小时。

[0174] 用于用氧化剂氧化的 ϵ -己内酰胺水相中的 ϵ -己内酰胺的浓度可变化。优选地,用于氧化的水溶液包含重量比为5:1至1:5、更优选3:1至1:3且最优选2:1至1:2的 ϵ -己内酰胺与水。任选地,在将氧化剂添加至水相之前,调适 ϵ -己内酰胺与水的重量比。优选地,通过添加水或通过移除水来调适 ϵ -己内酰胺与水的重量比。

[0175] 在将高锰酸钾和/或高锰酸钠用作氧化剂的情况下,形成氧化锰(IV) (MnO_2) 固体粒子作为反应产物。技术人员可通过常规实验测定在氧化之后用于自水相有效移除氧化锰(IV) 固体粒子的最优选固液过滤程序。就此而言,常见做法为使用助滤剂,如活性碳粒子或硅藻土来改良过滤程序。

[0176] 在另一优选实施方式中,用离子交换树脂处理 ϵ -己内酰胺水相。任选地,首先用酸性阳离子交换树脂且随后用碱性阴离子交换树脂处理 ϵ -己内酰胺水相。任选地,首先用碱性阴离子交换树脂且随后用酸性阳离子交换树脂处理 ϵ -己内酰胺水相。优选地,阳离子交换树脂为磺化聚苯乙烯或苯乙烯-二乙烯苯共聚物,且阴离子交换树脂为含四级铵基聚苯乙烯或具有二级或三级胺基的交换树脂。 ϵ -己内酰胺水溶液的处理温度可为优选15℃至100℃,更优选35℃至70℃。为了以阳离子交换树脂及阴离子交换树脂有效进行杂质的吸附分离,待处理的 ϵ -己内酰胺水溶液的浓度可为优选5%至90%,更优选5%至70%。

[0177] 技术人员可通过常规实验测定用于自 ϵ -己内酰胺水相有效移除杂质且再生所负载离子交换树脂的最优选离子交换树脂及离子交换树脂量(的组合)。

[0178] 在另一优选实施方式中,在存在本身已知的氢化催化剂的情况下,氢化 ϵ -己内酰胺水相。可如例如EP635487中所描述有利地实施氢化。

[0179] 氢化温度一般在20℃与160℃之间。通常,将选择不会过低的温度,因为在低温下,反应时间较长。温度通常不会过高,因为高温对 ϵ -己内酰胺质量有负面影响。因此,温度优选在70℃与130℃之间,且最优选在80℃与100℃之间。

[0180] 氢化压力可在0.1MPa与15MPa之间。高压为有利的,因为其使得较大量氢气溶解于水- ϵ -己内酰胺混合物中。由于杂质含量通常不会过高而致使需要大量氢气,因此不需要过高的压力。极高压力还具有需要昂贵方法设备的缺陷。因此,压力通常在0.3MPa与5MPa之间。

[0181] 氢化催化剂可为任何已知非均质氢化催化剂。此类催化剂的实例为钨/氧化铝、铈/氧化铝、铂/碳、钨/碳、雷氏镍(Raney nickel)、镍/二氧化硅及镍/氧化铝。优选地,利用含镍催化剂。

[0182] 适合的镍催化剂通常具有相对于金属及载体在5wt.%与80wt.%之间的镍含量。除镍以外,催化剂可含有一些活化剂,诸如Zr、Mn、Cu或Cr。活化剂含量一般在1wt.%与20wt.%之间。

[0183] 若使用含钨非均质催化剂,则钨含量一般将在0.01wt.%与10wt.%之间。

[0184] 任选地,自 ϵ -己内酰胺水相蒸发水,任选地氧化和/或用离子交换树脂处理和/或氢化 ϵ -己内酰胺水相。在氧化和/或氢化和/或蒸发水之后,蒸馏 ϵ -己内酰胺水相,以回收高

纯度 ϵ -己内酰胺及蒸馏残余物。

[0185] 在本发明的方法的优选实施方式中,在步骤d) (iii)中的蒸馏移除之前,通过以下获得沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的水相:

[0186] 至少部分地用水置换有机溶剂,且其中溶剂置换步骤是选自一种基于用水再萃取的方法及一种基于溶剂置换蒸馏的方法,其中蒸馏出有机溶剂且装入水;以及

[0187] 任选地随后通过选自高锰酸钾、高锰酸钠以及过氧化氢的氧化剂氧化;和/或

[0188] 任选地随后用酸性阳离子交换树脂和/或碱性阴离子交换树脂处理;和/或

[0189] 任选地随后在存在选自雷氏镍、镍/二氧化硅、镍/氧化铝、钨/氧化铝、铈/氧化铝、铂/碳及钨/碳的氢化催化剂的情况下氢化。

[0190] 在本发明的方法的步骤d) (iii)中,通过蒸馏移除沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质而获得经纯化 ϵ -己内酰胺。通常,在减压下实施包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质的任选地经洗涤的有机相的蒸馏。在本发明的实施方式中,在小于50kPa、优选小于20kPa且更优选小于10kPa的压力下进行蒸馏。优选地,蒸馏管柱底部的蒸馏温度在100°C与200°C之间且更优选在110°C与180°C之间。蒸馏包括使低沸点有机杂质(具有低于 ϵ -己内酰胺的沸点)与 ϵ -己内酰胺分离和/或有机高沸点杂质(具有高于 ϵ -己内酰胺的沸点)与 ϵ -己内酰胺分离。

[0191] 在本发明的优选实施方式中,在步骤d) (ii)中的蒸馏移除之前,将碱金属氢氧化物,优选NaOH添加至有机相。优选地,添加的NaOH的量在每千克 ϵ -己内酰胺0.5至150mmol、更优选及最优选2至80mmol的范围内。此使得在后续蒸馏中尤其有效地蒸馏移除沸点低于及高于 ϵ -己内酰胺的杂质。

[0192] 根据本发明的纯化区段中的粗 ϵ -己内酰胺的纯化通常包含以下步骤:

[0193] (i) 用有机溶剂萃取粗 ϵ -己内酰胺,藉此获得水相及有机相,且其中有机相包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺以及杂质;

[0194] (ii) 任选地,通过至少部分地用水置换有机溶剂来转换溶剂,藉此获得包含水、 ϵ -己内酰胺以及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相,且其中溶剂转换步骤(ii)是选自一种基于用水反萃取的方法及一种基于溶剂调换蒸馏的方法,其中蒸馏出有机溶剂且装入水;以及

[0195] (iii) 通过蒸馏移除沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质而获得经纯化 ϵ -己内酰胺。

[0196] 在本发明的优选实施方式中,还在纯化区段中纯化自环己酮肟的贝克曼重排获得的粗 ϵ -己内酰胺,在回收区段中回收的粗 ϵ -己内酰胺除外。此举具有如下优势:通过根据本发明引入再循环的 ϵ -己内酰胺,可降低自环己酮肟的贝克曼重排重新产生 ϵ -己内酰胺的工厂的碳足迹。

[0197] 根据本发明方法获得的高纯度 ϵ -己内酰胺可用于使用技术人员熟知的方法制造尼龙6。随后可将尼龙6用于所有已知材料中,包括工程材料、纤维及膜。

[0198] 工厂

[0199] 本发明还提供可在其中实施上文所描述的本发明方法的工厂。因此,下文结合工厂特别描述的所有工厂特征还适用作本发明的方法的特定实施方式,且反之亦然。即,该工厂适合于实施本发明的方法。因此,应理解,已结合本发明的方法描述的内容同样适用于工厂实施方式。

[0200] 该工厂可对应于实例中的实验室装置。然而,优选地,该工厂为工业规模工厂。“工业规模”是指该工厂在一直运行的情况下具有至少500吨/年的 ϵ -己内酰胺生产能力(即,原则上能够生产该量的 ϵ -己内酰胺)。

[0201] 本发明的工厂适合于自含尼龙6的多组分材料产生经纯化 ϵ -己内酰胺,且至少包含以下四个区段:(A)尼龙6预浓缩区段、(B)解聚合区段、(C)回收区段以及(D)纯化区段。这样的区段及由此该工厂被配置成实施上文所描述的本发明的方法。

[0202] 另外,工厂可包含用以将含尼龙6的多组分材料碎成片的机械尺寸减小区段[0],和/或用以洗涤含尼龙6的多组分材料的洗涤区段[W]。机械尺寸减小区段[0]包含用于将含尼龙6的多组分材料机械碎片化成碎片的设备。此碎片化设备的非限制性实例为切割机、撕碎机、磨碎机、研磨机或切削机。

[0203] 尼龙6预浓缩区段[A]包含萃取设备,其中用一种或多种有机溶剂萃取含尼龙6的多组分材料。萃取设备可具有任何合乎需要的形式,诸如混合沉降萃取器、萃取管柱和/或离心萃取设备,且任选地在压力下运行。优选地在尼龙6预浓缩区段的萃取设备中,通过搅拌器将含尼龙6的多组分材料的碎片与有机溶剂混合。尼龙6预浓缩区段可包含其他单元,尤其允许一种或多种此区段中应用的有机溶剂的储存、回收及纯化,且允许此区段中形成的主要含非尼龙6所获得副产物及预浓缩的所需含尼龙6材料的收集及中间储存的单元。

[0204] 解聚合区段[B]包含一或多个串联和/或并联运行的解聚合反应器。将含尼龙6的多组分材料以固体形式或以熔融物形式,优选以熔融物形式进料至反应器。此进料可通过使用挤压机、齿轮泵或其他此项技术中已知的手段来达成。

[0205] 在生产期间,解聚合反应器至少部分填充有含尼龙6的原料、残余材料、 ϵ -己内酰胺(及任选的催化剂)。解聚合反应器可具有任何合乎需要的形式。优选反应器类型为搅拌式及非搅拌式气泡塔反应器、搅拌式反应器及挤压机型反应器。

[0206] 解聚合反应器必须配备有用于含尼龙6的多组分材料、过热蒸汽及任选的催化剂的进料的机构。另外,解聚合反应器必须配备有用于排出包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流以及残余材料的机构。

[0207] 蒸汽与反应器内容物之间的良好接触对于有效运行至关重要。此类接触可通过各种此项技术中一般已知的手段来达成。作为实例,蒸汽可使用多个入口,例如使用蒸汽分配器喷入材料。改良的接触可通过在反应器中包括机械搅动,例如使用旋转桨叶及静态鳍片的组合来达成。

[0208] 通常,解聚合将在0.5至6小时内完成。

[0209] 若高温的过热蒸汽不可在生产场所获得,则必须通过在所谓的过热器中使自锅炉获得的蒸汽过热来专门制造。

[0210] 回收区段[C]包含一或多个(优选部分)冷凝器,向其中装入包含 ϵ -己内酰胺及水的蒸汽流。此(部分)冷凝器可具有任何合乎需要的形式。优选地,冷凝器为蒸馏管柱,自其获得作为顶部产物的富水相及作为底部产物的富 ϵ -己内酰胺相。

[0211] 纯化区段[D]包含一或多件萃取设备、任选一个或多个溶剂转换设备、任选的氧化区段、任选的氢化区段以及一或多件蒸馏设备,向其中装入粗 ϵ -己内酰胺且自其排出高纯度 ϵ -己内酰胺。

[0212] 向萃取设备装入粗 ϵ -己内酰胺及有机溶剂,且排出包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及

杂质之有机相以及包含水及杂质之水相。萃取设备是选自混合沉降萃取器、萃取管柱、离心萃取器以及其组合。优选地,萃取设备为静态或搅拌式萃取管柱,如**KARR**[®]管柱、**SCHEIBEL**[®]、转盘塔(RDC)、脉冲管柱、筛板(静态)管柱、散堆填料(静态)管柱以及规整填料(SMVP)(静态)管柱。

[0213] 向溶剂转换设备装入水以及包含有机溶剂、 ϵ -己内酰胺及杂质之有机相,且排出有机溶剂以及包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的 ϵ -己内酰胺水相。用于基于再萃取的方法的溶剂转换设备是选自混合沉降萃取器、萃取管柱、离心萃取器以及其组合。优选地,再萃取设备为静态或搅拌式萃取管柱,如**KARR**[®]管柱、**SCHEIBEL**[®]、转盘塔(RDC)、脉冲管柱、筛板(静态)管柱、散堆填料(静态)管柱以及规整填料(静态)管柱。

[0214] 用于基于溶剂调换蒸馏的方法的溶剂转换设备优选地选自筛板蒸馏管柱、散堆填料蒸馏管柱以及规整填料蒸馏管柱。优选地,蒸馏管柱配备有再沸器、冷凝器及回流设备。蒸馏管柱可在大气压、次大气压或超大气压下运行。优选地,将水装入蒸馏管柱之上部,且自蒸馏管柱的下部排出包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相。

[0215] 氧化区段包含一或多个串联和/或并联运行的氧化反应器。将氧化剂以及包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的 ϵ -己内酰胺水相装入氧化区段。通常,装入以水溶液形式或以固体形式的氧化剂。在高锰酸钾或高锰酸钠用作氧化剂的情况下,氧化区段还包含过滤区段。氧化反应器可具有任何合乎需要的形式。优选反应器类型为搅拌式及非搅拌式反应器以及填充管柱型反应器。氧化反应器必须配备有用于进料包含水、 ϵ -己内酰胺及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的水相以及氧化剂的机构。另外,氧化反应器必须配备有用于排出包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的经氧化 ϵ -己内酰胺水相以及任选的所形成氧化锰(IV) (MnO_2) 固体粒子的机构。优选地,在20°C至85°C范围内的温度下且在大气条件下进行氧化。

[0216] 可通过沉降或通过固液过滤,优选地通过固液过滤移除任选的氧化锰(IV) (MnO_2) 固体粒子。常见的做法为使用助滤剂,如活性碳粒子来改良过滤程序。适合于分离氧化锰(IV) 固体粒子的过滤器系统为技术人员已知。向此过滤器系统装入包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的经氧化 ϵ -己内酰胺水相以及氧化锰(IV) 固体粒子的悬浮液,且排出经过滤的包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的经氧化 ϵ -己内酰胺水相。一般而言,氧化锰(IV) 固体粒子保留在过滤器系统中。优选地,此过滤器系统在半连续模式下运行,其中连续地装入及连续地排出悬浮液及经过滤相,同时在过滤器系统中收集经分离固体。偶尔,间杂地装入悬浮液,且自过滤器系统移除所收集固体。

[0217] 氢化区段包含一或多个串联和/或并联运行的氢化反应器。可采用在存在固态催化剂的情况下进行氢化的所有类型的反应器。优选地,氢化反应器为搅拌槽反应器或固定床反应器。

[0218] 将含氢气体流以及包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的 ϵ -己内酰胺水相装入氢化区段。自氢化区段排出经氢化的包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的 ϵ -己内酰胺水相以及任选地存在的含氢冲洗气体流。在正常运行条件下,氢化催化剂保留在氢化反应器中且仅在去活化之后更换。

[0219] 向蒸馏设备装入包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的 ϵ -己内酰胺水相,且排出高纯度 ϵ -己内酰胺、水及杂质(即低沸点有机杂质(具有低于 ϵ -己内酰胺的沸点)及高沸点有机杂质(具有高于 ϵ -己内酰胺的沸点))。蒸馏设备是选自筛板蒸馏管柱、散堆填料蒸馏管柱、规整

填料蒸馏管柱以及卧式及立式(升降式)薄膜蒸发器。优选地,蒸馏管柱配备有再沸器、冷凝器及回流设备。蒸馏设备可在大气压、次大气压或超大气压下,优选在次大气压下运行。

[0220] 优选地,蒸馏包括将水、低沸点有机杂质(具有低于 ϵ -己内酰胺的沸点)和/或高沸点有机杂质(具有高于 ϵ -己内酰胺的沸点)与 ϵ -己内酰胺分离。优选地,蒸馏包括在第一步骤中分离出水作为顶部产物,及产生含有低沸点杂质及高沸点杂质的 ϵ -己内酰胺作为底部产物。在第二步骤中,分离出低沸点杂质作为顶部产物,且获得含低沸点杂质的 ϵ -己内酰胺作为底部产物。在第三步骤中,分离出高纯度 ϵ -己内酰胺作为顶部产物,且产生包含 ϵ -己内酰胺及高沸点杂质的蒸馏残余物作为底部产物。任选地,组合第一步骤及第二步骤。

[0221] 优选地,在蒸馏移除水及杂质之前,将碱金属氢氧化物,优选NaOH添加至包含水、 ϵ -己内酰胺及杂质的经氧化 ϵ -己内酰胺水相。优选地,添加的NaOH的量在每千克 ϵ -己内酰胺0.5至100mmol及更优选每千克 ϵ -己内酰胺2至80mmol的范围内。此使得在后续蒸馏中尤其有效地蒸馏移除沸点低于及高于 ϵ -己内酰胺的杂质。

[0222] 本发明的方法可以连续、半连续或分批方式运行。因此,本发明的工厂还可被配置成允许这样的运行模式中一个或多个。在一优选实施方式中,工厂经组配而以连续或半连续方式运行本发明的方法。然而,非连续方法还为可能的。举例而言,本发明的工厂不必在一个位置含有所有本文所描述的区段。尤其,尼龙6预浓缩区段可位于第一位置,而解聚合区段、回收区段及纯化区段位于第二位置。类似地,机械尺寸减小区段还可位于不同场所。

[0223] 在本发明的特别利实施方式中,工厂可包含与新合成 ϵ -己内酰胺的工厂共享的纯化区段来作为纯化区段,其中纯化区段通常或实际上用于纯化通过其他方法,诸如通过环己酮肟的贝克曼重排产生的粗 ϵ -己内酰胺。以此方式,本发明提供自含尼龙6的多层材料回收的 ϵ -己内酰胺的用途,其用于降低 ϵ -己内酰胺生产工厂的碳足迹。以此方式处置还具有如下优势:可在本发明的方法中使用通过贝克曼重排反应产生 ϵ -己内酰胺的现有工厂的高度复杂纯化区段。此举具有成本效益,因为不需要为本发明的方法及工厂建构单独的纯化区段。出人意料的是,通过解聚合由含尼龙6的多组分材料产生的尼龙6获得的经回收 ϵ -己内酰胺可与通过其他方法,诸如通过环己酮肟的贝克曼重排产生的粗 ϵ -己内酰胺混合且一起纯化,而不会降低 ϵ -己内酰胺的质量。在申请人看来,此情况仅可能通过本发明的尼龙6预浓缩、解聚合及回收步骤的特殊组合实现,该组合产生格外纯的 ϵ -己内酰胺产物,其可与通过其他方法,诸如通过贝克曼重排产生的 ϵ -己内酰胺混合且一起纯化,而无所得产物的质量方面的缺点。

[0224] 产品

[0225] 本发明的方法允许产生高纯度及因此高质量的 ϵ -己内酰胺,其符合用于高要求应用的规格且同时归因于其降低的产品碳足迹及使用废料作为起始材料而尤其在经济上友好。在优选实施方式中,通过本发明的方法获得的 ϵ -己内酰胺满足以下规格中一个或多个,其中在下文实例部分中定义参数及量测方法:

[0226] PAN: max. 5

[0227] E290: max. 0.05

[0228] VB: max. 0.5mmol/kg

[0229] 碱度: max. 0.1mmol/kg

[0230] 酸度: max. 0.1mmol/kg

[0231] 通过本发明的方法产生的 ϵ -己内酰胺为尤其经济及环境友好的。相比传统地产生的 ϵ -己内酰胺(例如通过环己酮肟的贝克曼重排),通过本发明的方法产生的 ϵ -己内酰胺的碳足迹明显低得多。

[0232] 产品的环境影响一般表述为“产品碳足迹”。产品的碳足迹定义为由彼产品的形成引起的总排放,表述为每吨产品的以吨计的二氧化碳当量。产品的碳足迹尤其视原料、辅助材料、能量消耗、能源来源、产生方法及方法效率而定。产品的碳足迹的量化可如例如欧洲标准EN ISO 14040:2006 (Environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework)中所描述进行。

[0233] 产品碳足迹计算可由内部或外部(优选)经认证组织完成。这样的组织以基于例如LCA标准ISO 14040来验证及认证产品碳足迹计算。

[0234] J.Hong及X.Xu(“Environmental impact assessment of caprolactam production-a case study in China”;J.of Cleaner production 27(2012)103-108; DOI:10.1016/j.jclepro.2011.12.037)报导,在涉及基于煤的电力及蒸汽产生的情况下,通过环己酮肟的贝克曼重排获得的“原始” ϵ -己内酰胺对全球变暖的潜在影响为7.5吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺。若涉及基于天然气的电力及蒸汽产生,则 ϵ -己内酰胺产生方法中原始 ϵ -己内酰胺对全球变暖的潜在影响将降低至6.4吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺。

[0235] 根据本发明的方法获得的 ϵ -己内酰胺的产品碳足迹比新合成的或“原始” ϵ -己内酰胺中之一低得多。优选地,根据本发明的方法获得的 ϵ -己内酰胺的产品碳足迹小于4吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺,更优选小于3吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺,更优选小于2.5吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺,最优选小于2吨CO₂当量/吨 ϵ -己内酰胺(基于来源于ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。

附图说明

[0236] 在下文中,本发明将参考附图进行描述,这类附图描绘本发明的某些实施方式。然而,本发明如权利要求中所定义且如本文中所大体描述。其不应受限于出于例示性目的在以下附图中所示的实施方式。

[0237] 图1为本发明的方法的示意图,该方法包含于尼龙6预浓缩区段、解聚合区段、回收区段及纯化区段中执行的加工步骤。

[0238] 图2表示本发明的方法的尼龙6预浓缩步骤a)的三个实施方式,其中含尼龙6的多组分材料是用有机溶剂萃取以获得富集尼龙6的经预处理的含尼龙6相。

[0239] 图2a描述本发明的方法的尼龙6预浓缩步骤a)的实施方式,其中非尼龙6化合物是优先自含尼龙6的多组分材料萃取以获得其富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料。

[0240] 图2b描述本发明的方法的尼龙6预浓缩步骤a)的实施方式,其中尼龙6是优先自含尼龙6的多组分材料萃取以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料。

[0241] 图2c描述本发明的方法的尼龙6预浓缩步骤a)的实施方式,其中从含尼龙6的多组分材料萃取非尼龙6化合物与从所得含尼龙6相萃取尼龙6组合,后者富集尼龙6从而得到尼龙6相,从而进一步富集尼龙6。

[0242] 附图详细说明

[0243] 本发明的方法在图1中示意性地示出。该方法包含以下区段:

[0244] -尼龙6预浓缩区段[A],其中用(有机)溶剂[2]处理含尼龙6的多组分材料[1]以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料[3]以及包含非尼龙6化合物的第二相[4];

[0245] -解聚合区段[B],其中使富集尼龙6的经预处理尼龙6[3]解聚合成 ϵ -己内酰胺,其以含 ϵ -己内酰胺的产物蒸汽流[5]形式排出。另外,排出残余材料[6]。将过热蒸汽[7]及任选的催化剂[8]装入解聚合区段[B];

[0246] -回收区段[C],其中从自解聚合区段[B]排出的含 ϵ -己内酰胺的产物蒸汽流[5]回收粗 ϵ -己内酰胺[9];及

[0247] -纯化区段[D],其中纯化自回收区段[C]排出的粗 ϵ -己内酰胺[9],得到高纯度 ϵ -己内酰胺[10]。

[0248] 图2a描绘尼龙6预浓缩区段[A']中的萃取的实施方式,其中用优先自含尼龙6的多组分材料[1']萃取非尼龙6化合物的溶剂[2']处理含尼龙6的多组分材料[1'],以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料[3']及非尼龙6化合物富集的第二相[4']。

[0249] 图2b描绘尼龙6预浓缩区段[A'']中的萃取的实施方式,其中用优先自含尼龙6的多组分材料[1'']萃取尼龙6的溶剂[2'']处理含尼龙6的多组分材料[1''],以获得富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料[3'']及非尼龙6化合物富集的第二相[4'']。

[0250] 图2c描绘第一尼龙6预浓缩区段[A''']中的萃取的实施方式,其中用优先自含尼龙6的多组分材料[1''']萃取非尼龙6化合物的溶剂[2''']处理含尼龙6的多组分材料[1'''],以获得富集尼龙6的经预处理的含尼龙6相[3''']及非尼龙6化合物富集的第二相[4''']。在第二尼龙6预浓缩区段[A''''']中,用优先自富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料[3''']萃取尼龙6的第二溶剂[2''''']处理富集尼龙6的预浓缩的含尼龙6材料[3'''],以获得尼龙6进一步富集的经预处理的含尼龙6相[3''''']及非尼龙6化合物富集的另一相[4''''']。

[0251] 通过以下实施例说明本发明,但不意欲限制本发明。

[0252] 实施例

[0253] 用于实施例1及2以及4中且用于比较例中的起始材料为废弃多层包装膜,包含聚乙烯层及尼龙6层。尼龙6层埋于所用废弃多层包装膜中,即夹在其他层之间,因此不好接近。

[0254] 可如EP0849312或DE102016015198中所描述进行废弃多层包装膜的尼龙6预浓缩步骤a),其中将聚乙烯选择性地高温下溶解于有机溶剂中,例如石油溶剂(Sigma-Aldrich;CAS编号68551-17-7)或甲基环己烷中,藉此,所得混合物包含未溶解尼龙6以及包含有机溶剂及经溶解聚乙烯的有机溶液。在自所得混合物分离有机溶液之后获得未溶解尼龙6材料。可干燥所得未溶解尼龙6材料且任选地通过在氮气下熔融及随后转化成尼龙6与含尼龙6的多组分起始材料相比富集的固体粒子而致密化。

[0255] 为测定所获得 ϵ -己内酰胺的质量,量测以下参数:测定 ϵ -己内酰胺的高锰酸钾吸收值(PAN:ISO 8660-Plastics-Determination of permanganate absorption number of caprolactam-Spectrometric method,第二版ISO 8660;2002)。此外,量测290nm的波长下的吸收率(E290:ISO 7059-Caprolactam for industrial use-Determination of absorbance at a wavelength of 290nm;1982)。另外,测定挥发性碱含量(挥发性碱(VB):ISO 8661-Caprolactam for industrial use-Determination of volatile bases content-Titrimetric method after distillation,1988)。最后,通过在25°C的温度下,

使用Tashiro指示剂,在1:2比率的0.1wt./v_{乙醇}%亚甲基蓝:0.1wt./v_{乙醇}%甲基红中滴定来测定碱度或酸度,其在终点为灰色。首先将含有水及指示剂的烧瓶滴定至灰色,随后添加X克含Y wt.% ϵ -己内酰胺的 ϵ -己内酰胺水溶液(如通过折射率而测定),且使用0.01N H₂SO₄溶液(在溶液为碱性的情况下)或0.01N NaOH溶液(在溶液为酸性的情况下)将溶液滴定回灰色。

[0256] 随后通过以下给出碱度:

[0257] 碱度(mmol/Kg ϵ -己内酰胺) = $v \cdot t \cdot 1000 / (X \cdot Y)$

[0258] 其中:

[0259] v = 所添加H₂SO₄溶液的体积(ml)

[0260] t = H₂SO₄溶液的当量浓度(=0.01N)

[0261] X = 样本重量(g)

[0262] Y = ϵ -己内酰胺浓度(wt.%)

[0263] 随后通过以下给出酸度:

[0264] 酸度(mmol/Kg ϵ -己内酰胺) = $v \cdot t \cdot 1000 / (X \cdot Y)$

[0265] 其中:

[0266] v = 所添加NaOH溶液的体积(ml)

[0267] t = NaOH溶液的当量浓度(=0.01N)

[0268] X = 样本重量(g)

[0269] Y = ϵ -己内酰胺浓度(wt.%)

[0270] 可用于所有主要聚合应用而不由更纯质量的 ϵ -己内酰胺稀释的 ϵ -己内酰胺满足所有以下规格:

[0271] PAN: max.5

[0272] E290: max.0.05

[0273] VB: max.0.5mmol/kg

[0274] 碱度: max.0.1mmol/kg

[0275] 酸度: max.0.1mmol/kg

[0276] 实施例1

[0277] 使尼龙6解聚合及回收 ϵ -己内酰胺。

[0278] 用于解聚合及其他如下文所描述的加工步骤的材料可为任何含尼龙6的多组分材料或其衍生物。用于以下实施例的特定材料的尼龙6与含尼龙6的多组分起始材料相比富集,且如上文所描述自废弃多层包装膜制备。

[0279] 富集尼龙6的起始材料成形为珍珠样固体粒子(直径:3至4mm)。未溶解尼龙6材料中的聚乙烯含量为约1wt.%,如通过TGA(热解重量分析)所测定。

[0280] 在步骤b)中,将33.6g珍珠样固体粒子及9.8克20wt.%磷酸装入Premex高压釜。首先,在氮气下加热反应器内容物,随后在120分钟反应期间以4克/分钟的速率连续地注入过热蒸汽。将反应器中的温度及压力分别维持在260°C及0.11MPa。在反应期间,自反应器连续排出蒸汽流。

[0281] 在步骤c)中,为自所获得蒸汽回收粗 ϵ -己内酰胺,将蒸汽冷却至20°C。通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65°C)运行的旋转蒸发器(旋转式蒸发器)中蒸发来将由平均

28.3克的 ϵ -己内酰胺构成、其余大部分为水的冷凝物浓缩至 ϵ -己内酰胺浓度为平均49.6wt.%。(所得混合物粗 ϵ -己内酰胺为待纯化的混合物。)

[0282] 重复步骤b)及步骤c)五次。组合五种混合物,且在以下实施例及比较实验中将所得溶液用作储备溶液。

[0283] 此实施例显示,可在良好产率下且在无运行问题的情况下,通过解聚合来源于舍弃的尼龙6废弃多层包装膜的尼龙6,获得粗 ϵ -己内酰胺。

[0284] 实施例2

[0285] 通过萃取、苛性碱洗涤、再萃取、氧化及蒸馏来纯化。

[0286] 在步骤d) (i)中,在25°C下用100克溶剂混合物MIBC/环己烷(50wt.%:50wt.%)萃取实施例1中获得的70克粗 ϵ -己内酰胺一次且用50克该溶剂混合物萃取九次。组合十次所得的含 ϵ -己内酰胺相的溶剂混合物,且用7克苛性碱水溶液(2wt.%)洗涤。随后,在25°C下用50克水萃取经洗涤的含 ϵ -己内酰胺的溶剂混合物六次。组合六次所得的 ϵ -己内酰胺水相。自水及残余溶剂混合物蒸馏出 ϵ -己内酰胺水相,藉此获得水含量为50wt.%的浓缩 ϵ -己内酰胺溶液。在50°C下用相对于 ϵ -己内酰胺0.2wt.%的 KMnO_4 处理所得混合物2小时。随后借助于过滤自经氧化反应产物移除形成的固体。随后将每千克 ϵ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液添加至所得 ϵ -己内酰胺水溶液。

[0287] 在步骤d) (ii)中,进行水及沸点低于或高于 ϵ -己内酰胺的杂质的蒸馏移除。随后,通过在分批运行蒸馏装置中减压蒸馏来移除作为顶部产物的水及沸点低于 ϵ -己内酰胺的杂质。最后,在300Pa下回收经纯化 ϵ -己内酰胺作为顶部产物,而沸点高于 ϵ -己内酰胺的杂质作为底部产物保留于蒸馏装置中。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为:

[0288] PAN:5

[0289] E290:0.023

[0290] VB:0.167

[0291] 碱度:0.044

[0292] 根据此实施例,可推断符合主要聚合应用的所要求规格的经纯化 ϵ -己内酰胺可自解聚合的废弃多层包装膜碎片获得,通过萃取自这类碎片移除聚乙烯且通过用有机溶剂萃取、氧化及蒸馏来纯化。

[0293] 比较实验1

[0294] 通过蒸馏纯化。

[0295] 将每千克 ϵ -己内酰胺0.75mmol的氢氧化钠水溶液添加至实施例1中获得的35克粗 ϵ -己内酰胺。随后根据实施例2中所描述的程序蒸馏此混合物。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为:

[0296] PAN:73.5

[0297] E290:0.531

[0298] VB:0.718

[0299] 酸度:7.643

[0300] 此比较实验显示,解聚合通过萃取移除聚乙烯且通过蒸馏纯化的废弃多层包装膜碎片而获得的 ϵ -己内酰胺的质量极其不良,因为其不符合主要聚合应用的任何所需规格。

[0301] 比较实验2

[0302] 通过氧化及蒸馏来纯化。

[0303] 在50°C用相对于 ϵ -己内酰胺0.2wt.%的 KMnO_4 处理实施例1中获得的35克粗 ϵ -己内酰胺2小时。随后借助于过滤自经氧化反应产物移除形成的固体。随后将每千克 ϵ -己内酰胺0.75mmol氢氧化钠水溶液添加至所得 ϵ -己内酰胺水溶液。随后根据实施例2中所描述的程序蒸馏此混合物。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为：

[0304] PAN:11.7

[0305] E290:0.324

[0306] VB:0.657

[0307] 酸度:2.991

[0308] 此比较实验显示,解聚合通过萃取移除聚乙烯且通过氧化及蒸馏纯化的废弃多层包装膜碎片而获得的 ϵ -己内酰胺的质量极其不良,因为其不符合主要聚合应用中的任何所需规格。

[0309] 比较实验3

[0310] 通过萃取、苛性碱洗涤及再萃取来纯化。

[0311] 在50°C下用100克溶剂混合物MIBC/环己烷(50wt.%:50wt.%)萃取实施例1中获得的70克粗 ϵ -己内酰胺一次且用50克该溶剂混合物萃取九次。组合十次所得的含 ϵ -己内酰胺相的溶剂混合物,且用7克苛性碱水溶液(2wt.%)洗涤。随后,在25°C下用50g水再萃取经洗涤的含 ϵ -己内酰胺的溶剂混合物六次。组合六次所得的 ϵ -己内酰胺水相。自水及残余溶剂混合物蒸馏出 ϵ -己内酰胺水相,藉此获得 ϵ -己内酰胺含量为50.4wt.%的浓缩 ϵ -己内酰胺溶液。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为：

[0312] PAN:82

[0313] E290:1.2

[0314] 此比较实验显示,解聚合通过萃取移除聚乙烯且通过萃取及再萃取纯化的废弃多层包装膜碎片而获得的 ϵ -己内酰胺的质量极其不良,因为其不符合主要聚合应用中的所有所需规格。

[0315] 比较实验4

[0316] 通过萃取、苛性碱洗涤、再萃取及氧化来纯化。

[0317] 在50°C下用相对于 ϵ -己内酰胺0.04wt.%的 KMnO_4 处理比较实验3中获得的 ϵ -己内酰胺含量为50.4wt.%的浓缩 ϵ -己内酰胺溶液2小时。随后借助于过滤自经氧化反应产物移除形成的固体。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为：

[0318] PAN:83

[0319] E290:3.01

[0320] 此比较实验显示,解聚合通过萃取移除聚乙烯且通过萃取、再萃取及氧化纯化的废弃多层包装膜碎片而获得的 ϵ -己内酰胺的质量极其不良,因为其不符合主要聚合应用中的所有所需规格。

[0321] 实施例3

[0322] 计算经纯化 ϵ -己内酰胺的产品碳足迹

[0323] 模拟用于自包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜产生经纯化 ϵ -己内酰胺的根据本发明的连续方法。这样的包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜的尼龙6含量为

20wt.%。

[0324] 该方法包括：

- [0325] -将包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜切割成小碎片；
- [0326] -用水洗涤包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜的小碎片；
- [0327] -通过离心干燥经洗涤的包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜的小碎片；
- [0328] -用石油溶剂萃取聚乙烯；
- [0329] -通过离心分离未溶解的固态预浓缩含尼龙6材料；
- [0330] -用水洗涤为溶解的固态预浓缩含尼龙6材料；
- [0331] -通过离心分离经洗涤的未溶解的固态预浓缩含尼龙6材料及水性萃取物；
- [0332] -通过用活性炭处理使包含石油溶剂溶液的聚乙烯脱色；
- [0333] -通过冷却及部分蒸发石油溶剂而自含聚乙烯的石油溶剂溶液回收聚乙烯；
- [0334] -将所回收聚乙烯熔融且制粒；
- [0335] -将经洗涤的未溶解固态预浓缩含尼龙6材料熔融且制粒；
- [0336] -使制粒的含尼龙6材料中的尼龙6在 H_3PO_4 及过热蒸汽影响下解聚合；
- [0337] -通过部分冷凝自解聚合反应器排出的蒸汽来回收粗 ϵ -己内酰胺；
- [0338] -将粗 ϵ -己内酰胺蒸发浓缩至80wt.% ϵ -己内酰胺；
- [0339] -用苯逆流萃取浓缩的粗 ϵ -己内酰胺；
- [0340] -用经稀释的苛性碱溶液洗涤有机萃取物；
- [0341] -用水逆流萃取经洗涤有机萃取物；
- [0342] -蒸发浓缩水性萃取物；
- [0343] -用 $KMnO_4$ 氧化浓缩的萃取物且随后过滤经氧化反应产物以移除形成的固体；
- [0344] -添加苛性碱；
- [0345] -通过真空蒸馏回收纯 ϵ -己内酰胺。

[0346] 此方法的主要产物为聚乙烯及纯 ϵ -己内酰胺。纯 ϵ -己内酰胺回收产率为包含聚乙烯层及尼龙6层的废弃多层包装膜中的每千克尼龙6约0.8千克纯 ϵ -己内酰胺。利用能量回收焚烧所获得副产物。

[0347] 基于原材料的消耗值来计算经纯化 ϵ -己内酰胺的产品碳足迹,且上文所描述方法的效用基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据。尼龙6预浓缩区段中的产物经纯化 ϵ -己内酰胺与聚乙烯的间的环境影响的分布是基于这样的产物的重量比。

[0348] 结果显示,自包含聚乙烯层及尼龙6层的多层包装膜获得的经纯化 ϵ -己内酰胺的产品碳足迹小于2吨 CO_2 当量/吨 ϵ -己内酰胺(位置:欧洲)。

[0349] 实施例4

[0350] 使尼龙6解聚合及回收 ϵ -己内酰胺。

[0351] 用于解聚合及如下文所描述的其他加工步骤的材料的尼龙6与含尼龙6的多组分起始材料相比富集,且其如上文所描述自废弃多层包装膜制备。

[0352] 富集尼龙6的起始材料成形为珍珠样固体粒子(直径:3至4mm)。未溶解尼龙6材料中的聚乙烯含量为约1wt.%,如通过TGA(热解重量分析)所测定。

[0353] 在步骤b)中,将33.6g珍珠样固体粒子及9.8克20wt.%磷酸装入Premex高压釜。首先,在氮气下加热反应器内容物,随后在135分钟反应期间以2.7克/分钟的速率连续地注入

过热蒸汽。将反应器中的温度及压力分别维持在260°C及0.11MPa。在反应期间,自反应器连续排出蒸汽流。

[0354] 在步骤c)中,为自所获得蒸汽回收粗 ϵ -己内酰胺,将蒸汽冷却至20°C。冷凝物由26.1克 ϵ -己内酰胺构成,其余大部分为水。

[0355] 除现在将9.7克的20wt.%磷酸装入Premex高压釜且获得的冷凝物由26.9克 ϵ -己内酰胺构成以外,通过遵循相同程序,重复步骤b)及步骤c)。

[0356] 通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65°C)运行的旋转蒸发器(旋转式蒸发器)中蒸发来浓缩二种含 ϵ -己内酰胺的冷凝物,且此后组合成79.6wt.%的 ϵ -己内酰胺浓度。所得储备溶液粗 ϵ -己内酰胺为待纯化的混合物(参见实施例5)。

[0357] 粗 ϵ -己内酰胺的规格为:

[0358] PAN:280

[0359] E290:2.14

[0360] 此实施例显示,可在良好产率下且在无运行问题的情况下,通过解聚合来源于舍弃的尼龙6废弃多层包装膜的尼龙6,获得粗 ϵ -己内酰胺。

[0361] 实施例5

[0362] 通过萃取、再萃取、氧化及蒸馏来纯化。

[0363] 在步骤d)(i)中,通过添加6.7g水将实施例4中获得的43.4克粗 ϵ -己内酰胺稀释至68.9wt.%,在25°C下用77.5克苯萃取所获得溶液一次且用50克苯萃取四次。组合所得有机萃取物,且通过于在真空下运行(9.5kPa;水浴温度为约65°C)的旋转蒸发器中蒸发来浓缩至 ϵ -己内酰胺浓度为约24.5wt.%。随后,在约25°C的温度下用25克水分批萃取含 ϵ -己内酰胺的浓缩萃取物3次。组合三次所得的 ϵ -己内酰胺水相。自水及残余溶剂混合物蒸馏出 ϵ -己内酰胺水相,藉此获得水含量为49.5wt.%的浓缩 ϵ -己内酰胺溶液。 ϵ -己内酰胺水溶液在再萃取的后的规格为:

[0364] PAN:83

[0365] E290:1.15

[0366] 在50°C下用相对于 ϵ -己内酰胺0.2wt.%的 KMnO_4 处理所得混合物2小时。随后借助于过滤自经氧化反应产物移除形成的固体。随后将每千克 ϵ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液添加至氧化的后的 ϵ -己内酰胺水溶液。随后根据实施例2中所描述的程序蒸馏此混合物。经纯化 ϵ -己内酰胺的规格为:

[0367] PAN:<5

[0368] E290:<0.05

[0369] VB:<0.5mmol/kg

[0370] 碱度:<0.1mmol/kg

[0371] 酸度:<0.1mmol/kg

[0372] 根据此实施例,可推断符合主要聚合应用的所要求规格的经纯化 ϵ -己内酰胺可自解聚合的废弃多层包装膜碎片获得,通过萃取自这类碎片移除聚乙烯且通过用苯萃取、用水再萃取、氧化及蒸馏来纯化。

[0373] 虽然本发明已借助于若干优选实施方式予以说明,但一般本领域技术人员将认识到,可在仍保持在本发明的范畴及精神内的同时作出改变、包括转换成连续运行模式的修

改,以及改良。因此,除如随附申请权利要求书所阐述之外,不意欲限制本发明。

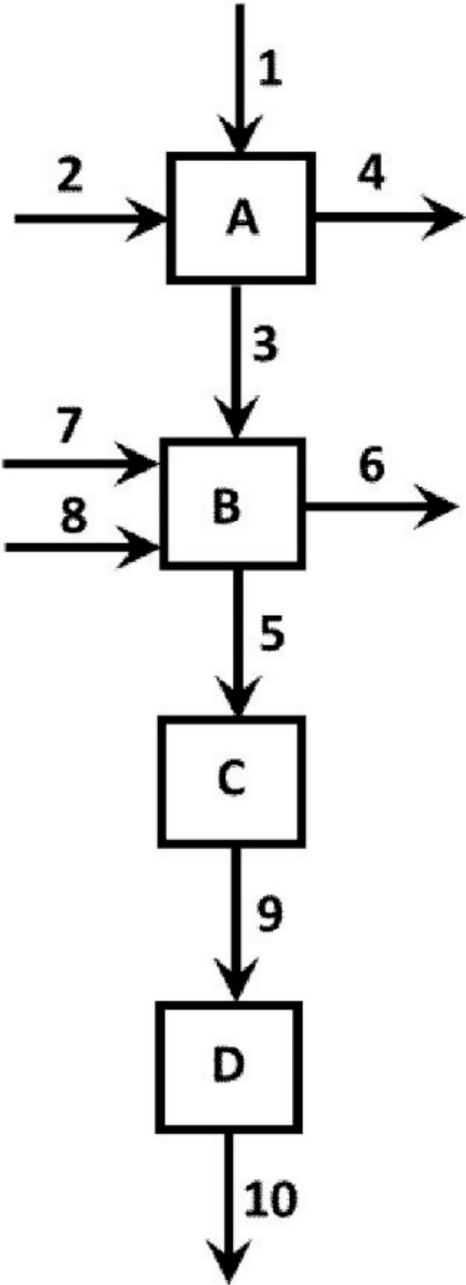


图1

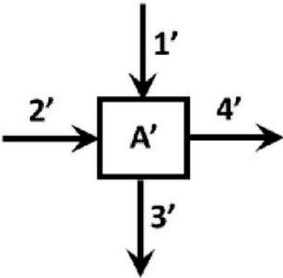


图2a

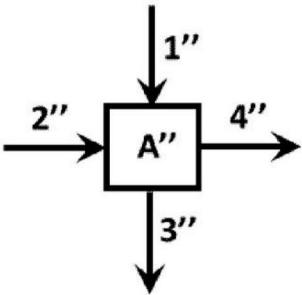


图2b

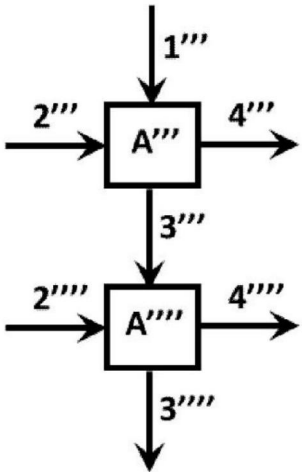


图2c