

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96196811.7

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1078207C

[22] 申请日 1996.7.11 [24] 颁证日 2002.1.23

[21] 申请号 96196811.7

[30] 优先权

[32] 1995.7.12 [33] NL [31] 1000781

[86] 国际申请 PCT/NL96/00283 1996.7.11

[87] 国际公布 WO97/03048 英 1997.1.30

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.6

[73] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦赫特奥弗隆 1 号汤米森

[72] 发明人 Y·H·弗伦特什 M·P·G·思耶尔特
R·L·瓦尔特

审查员 冯吾战

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 从含尼龙废物中回收己内酰胺的方法

[57] 摘要

将尼龙 6 解聚并通过用烷基酚化合物萃取,从解聚产物中回收己内酰胺的方法。该方法的步骤包括 a) 用水于大约 200—400℃处理包含尼龙 6 的第一混合物,产生包含解聚尼龙 6 组分的第二混合物,其中第二混合物含有的己内酰胺的浓度为 5—35% (重量); b) 可选地从第二混合物分离不溶性物质; c) 用一种抽提剂萃取第二混合物,产生含水萃取液第三混合物和包含聚酰胺和抽提剂的有机相第四混合物,其中抽提剂为沸点高于己内酰胺沸点的烷基酚; d) 通过蒸馏从有机相第四混合物回收己内酰胺; e) 将含水萃取液第三混合物再循环到步骤 (a) 中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 从含有尼龙 6 的废料中回收己内酰胺的方法:

- 5 a) 用水于 200-400℃处理包含含尼龙 6 的废料的第一混合物，
 产生包含解聚尼龙 6 成分的第二混合物，
 b) 任选地从存在的不溶性废料中分离出第二混合物，
 c) 用一种有机萃取剂萃取所述第二混合物，产生含水萃余液第
 三混合物和包含聚酰胺和所述萃取剂的有机相第四混合物，
 d) 通过蒸馏从所述有机相第四混合物中回收己内酰胺，
10 e) 所述含水萃余液第三混合物再循环到步骤(a)中，

其特征在于，在第二混合物中己内酰胺的浓度为 5-35%重量，所用的
萃取剂为沸点高于己内酰胺沸点的烷基苯酚。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，进行步骤(a)的压力应
使得该体系处于液相中。

15 3. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，用相对于所
述第二混合物量为 5-100%体积的烷基苯酚萃取己内酰胺。

4. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，进行萃取步
骤(c)的温度为 50-220℃，压力为 1-20 巴。

20 5. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，于 1.3kPa 下
烷基苯酚的沸点比己内酰胺的沸点高 15℃以上。

6. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，烷基苯酚的
烷基部分含有 6-25 个碳原子。

7. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于，烷基苯酚的烷基部分
含有 9-15 个碳原子。

25 8. 按照权利要求 6 的方法，其特征在于，所用的烷基苯酚为十
二烷基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、正己基苯酚、2,4-二异丁基苯酚、
2-甲基-4,6-二叔丁基苯酚、3-乙基-4,6-二叔丁基苯酚、2,4,6-三叔丁基
苯酚或它们任意的混合物。

9. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，所述回收步骤(d)中的蒸馏为从有机相中蒸馏出己内酰胺、水和其它轻组分，产生包含己内酰胺的第五混合物，所述第五混合物经过

- 5 (i) 离子交换和氢化，或氢化和离子交换和随后
(ii) 蒸馏出其它轻组分以及
(iii) 通过蒸馏最后回收己内酰胺。

10 10. 按照权利要求 1-2 任一项的方法，其特征在于，所述回收步骤(d)中的蒸馏为从所述有机相中蒸馏出己内酰胺、水和其它轻组分，产生含有己内酰胺的第五混合物，将所述第五混合物浓缩，进行己内酰胺结晶，最后分离出结晶的己内酰胺。

说明书

从含尼龙废物中回收己内酰胺的方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一个从己转化为解聚产物的含尼龙废物中回收己内酰胺的方法。解聚后，使用烷基苯酚型溶剂从解聚产物中回收己内酰胺。

2. 相关技术的描述

含尼龙废物、特别是废地毯不仅表现出环境问题，而且如果可以从其中回收有用材料，那么还表现出潜在利用价值。例如，许多废地毯含有大量的尼龙，特别是尼龙 6 即聚己内酰胺。已开发出将尼龙 6 解聚为其有价值单体(己内酰胺)的方法。然而，在这类方法中仍需要进行改进。

尼龙 6 的解聚通常在水存在下进行。尽管通过解聚形成己内酰胺，但解聚反应是一个平衡反应，也至少形成一些、通常形成大量环状己内酰胺和线型己内酰胺低聚物。然而，最终需要纯己内酰胺，但从单体分离低聚物的纯化方法可能很麻烦并且是昂贵的。己内酰胺低聚物一旦从单体中分离出，则可以循环用于进一步解聚。因此，不论已知尼龙 6 的解聚效用和己内酰胺纯化方法的效用如何，仍需要改进的方法，以使这类方法经济上有吸引力。理想的是，需要完全消除一个或多个纯化步骤。

萃取是从由尼龙 6 废物解聚产生的复杂混合物中分离己内酰胺的一种方法。为了有效地萃取，必须小心地考虑不同组分的溶解度。

美国专利 5,359,062 公开了尼龙 6 可以在水和碱金属氢氧化物存

在下解聚，产生含己内酰胺和低聚物的水溶液。解聚后，通过蒸馏或萃取可以分离己内酰胺。为了提供经济上有吸引力的方法，从单体己内酰胺中分离出低聚物并将低聚物循环是必要的。

然而，蒸馏路线的缺点是，因为形成焦油，蒸馏残液不能容易地进行循环。阻碍残液循环的其它情况包括低聚物的重聚合和固化。另外，萃取路线还需要大量的萃取剂。例如，与含己内酰胺的水溶液量相比，可能需要多于两倍量萃取剂。此外，尽管该专利的说明书提到低聚物的生成和分离，但没有公开或建议关于从己内酰胺除去环状低聚物或线型低聚物的具体问题的解决方法。美国专利 5,359,062 中公开的萃取剂包括苯、甲苯和二甲苯，所有这些都与己内酰胺相比，都是相对较低沸点的溶剂。萃取期间，这些溶剂不仅萃取己内酰胺，而且也萃取环状己内酰胺低聚物。萃取后，可以通过蒸馏从己内酰胺除去这些溶剂。然而，然后需要另一蒸馏步骤，以从环状低聚物中分离己内酰胺。因此，在己内酰胺萃取步骤后，仍需要两次蒸馏以获得纯的己内酰胺。

美国专利 4,013,640 公开了一个包括己内酰胺纯化的酰胺纯化方法。然而，该专利也没有解决除去低聚物的问题，特别是从己内酰胺除去环状低聚物的问题。此外，该专利公开也没有公开尼龙 6 解聚后的己内酰胺纯化方法。相反地，它公开了从未说明的工业废水中萃取己内酰胺。在这些废料中公开的杂质不是化学性质与待纯化酰胺相似的杂质。使用沸点高于己内酰胺的烷基苯酚型溶剂进行萃取。萃取步骤后进行萃取液的真空蒸馏，以获得己内酰胺。该蒸馏可能因为存在低聚物而受阻。然而，美国专利 4,013,640 既没有暗示也没有公开烷基苯酚萃取剂可能对于从己内酰胺中分离己内酰胺低聚物是有用的。

发明概述

本发明的目的包括在尼龙、特别是尼龙 6 解聚提高己内酰胺纯化步骤的效率。

另一目的是提高从己内酰胺中分离出低聚物的能力。

另一目的是提高废地毯再循环的经济学。

用包括以下步骤组合的方法，达到这些目的和其它目的：

5 a) 用水于大约 200-400 °C 处理包含尼龙 6 的第一混合物，产生包含解聚尼龙 6 成分的第二混合物，其中第二混合物含有浓度为大约 5-35%(重量)的己内酰胺；

b) 可选地从第二混合物中分离出不溶性物质；

c) 用一种萃取剂萃取第二混合物，产生含水萃取液第三混合物和包含聚酰胺和萃取剂的有机相第四混合物，其中萃取剂为沸点高于己内酰胺的烷基苯酚；

10 d) 通过蒸馏，从有机相第四混合物中回收己内酰胺；

e) 将含水萃取液第三混合物再循环到步骤(a)中。

优选进行步骤(a)的压力应使得该体系处于液相中。

更优选所述回收步骤(d)中的蒸馏为从有机相中蒸馏出己内酰胺、水和其它轻组分，产生包含己内酰胺的第五混合物，所述第五混合物经过

15 (i) 离子交换和氢化，或氢化和离子交换和随后

(ii) 蒸馏出其它轻组分以及

(iii) 通过蒸馏最后回收己内酰胺。

更优选所述回收步骤(d)中的蒸馏为从所述有机相中蒸馏出己内酰胺、水和其它轻组分，产生含有己内酰胺的第五混合物，将所述第五混合物浓缩，进行己内酰胺结晶，最后分离出结晶的己内酰胺。

20 本发明的优点包括提高己内酰胺纯化方法的效率，特别是提高从己内酰胺中分离低聚物的效率。

25 本发明的详细描述

本发明在处理包含尼龙 6 的废料混合物方面是有效的。除尼龙 6 外，废料混合物中可能存在的其它类型的聚合物、尼龙和聚酰胺包括聚丙烯、聚对苯二甲酸二乙酯、黄麻、SBR、羊毛、棉花、尼龙 66。

废料混合物的组合物不严格限制，只要可以达到本发明的优点即可。例如废料混合物可以相对为均相或多相。特别是，本发明可以用来处理工业地毯废料和消费后的地毯废料。地毯最好首先进行机械粉碎，例如研磨、剁碎、撕碎或借助于刀和/或剪切切碎。地毯较大部分的非聚酰胺组分可能含有例如非填充乳胶、填充 CaCO_3 的乳胶、黄麻和聚丙烯。这类非聚酰胺组分可以在高温下解聚处理前的一个或多个分离步骤中，从地毯的聚酰胺或尼龙 6 组分中分离。另一方法是，也可以将地毯碎片直接供应解聚反应器中。

本发明在反应器中除了产生其它成分外(如前所述)，还产生大约 5-50%(重量)聚酰胺的好结果。

含尼龙 6 的废料混合物用水于高温下处理，需要时在较高压力下
进行尼龙 6 的解聚。

一般来说，进行解聚的水量使得在解聚后，获得的水溶液相对于
水量含有大约 5-35%(重量)、最好低于 25%(重量)的己内酰胺。

5 可以进行解聚处理的温度不特别限制，但一般为大约 200-400
℃，最好为大约 250-350 ℃。

解聚压力也不特别限制，但一般可以低于大约 200 巴，最好低于
大约 130 巴。例如于大约 300 ℃下的压力预期为大约 100 巴或大约
100MPas。

10 当在这些条件下解聚大约 1 小时时，达到实际平衡，己内酰胺：
低聚物之比一般为大约 4:1(重量)。然而，本发明也预计低聚物的量相
对于己内酰胺至多为 35%(重量)。由于经济原因，低聚物的生成量使
得必须进行循环。

15 解聚最好不用催化剂或促进剂进行。然而，为了控制反应速率和
选择性，需要时也可以使用解聚催化剂或促进剂。适宜的催化剂包括
Lewis 酸，诸如 Al_2O_3 、 SiO_2 ；和 Brønsted 酸，诸如 H_3PO_4 、对甲苯
磺酸、甲酸、 H_3BO_3 、或其盐等，例如铵盐。也可以使用碱性催化剂，
诸如 NaOH 、 KOH 或 Na_2CO_3 。这些化合物的可选存在量相对于聚酰
胺为大约 0.1-5%(重量)。

20 解聚后，形成包含己内酰胺和其它解聚产物(诸如线型低聚物和环
状低聚物)的混合物。该混合物通常含有不溶性物质，或者在某些情况
下如果在解聚前除去不溶性物质，那么基本上不存在不溶性物质。不
溶性物质包括黄麻、 Na_2CO_3 、聚丙烯。

25 萃取前，最好进行处理，使得在水溶液中实际上不存在未溶解的
固体废料。这可以用包括过滤或离心在内的本领域技术人员已知的方法
达到。或者，可以通过用己内酰胺作为气溶胶分离出水溶液，进行
分离。这是指解聚步骤(a)和分离步骤(b)可以为单独的步骤或为同时进
行的步骤。

用烷基苯酚型萃取剂进行己内酰胺的萃取步骤。烷基苯酚的量不特别限制，只要可以实现本发明的优点即可。例如相信上限不是关键性的，而取决于该方法的经济性。一般来说，烷基苯酚的量低于大约水溶液体积量的 1.5 倍。作为参考，使用的量相对于水溶液的量约为 5-100%(体积)。如果使用的量相对于水溶液的量约为 30-80%(体积)，那么将达到非常好的结果。

萃取剂可以是沸点高于己内酰胺(1 巴下其沸点为 272 °C)的烷基苯酚。在大气压下，烷基苯酚的沸点高。因此，与例如 1.3 kPa (10 mm Hg)的较低压力相比，沸点是有利的。在 10 mm Hg 下，己内酰胺的沸点为 140 °C，而在该压力下例如十二烷基苯酚的沸点为 190 °C。作为参考，在 1.3 kPa (10 mmHg)下，烷基苯酚的沸点比己内酰胺的沸点高大约 5 °C，具体地讲高 15 °C。烷基苯酚沸点的上限为大约 400 °C。烷基苯酚与己内酰胺最好是非共沸的。可以使用烷基苯酚的混合物。

烷基苯酚的烷基部分可以例如是 C₆-C₂₅ 烷基部分，最好为 C₉-C₁₅ 烷基部分。或者，烷基部分可以由一个或多个基团组成，这些基团一起含有 6 个或更多个碳原子。烷基部分最好由脂肪烃基或芳烃基、特别是脂肪烃基组成。具体的烷基苯酚化合物的实例包括十二烷基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、正己基苯酚、2,4-二异丁基苯酚、2-甲基-4,6-二叔丁基苯酚、3-乙基-4,6-二叔丁基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚和它们任意的混合物。美国专利 4,013,640 公开了其它烷基苯酚，其整个内容通过引用结合到本文中。

萃取步骤进行的温度一般高于烷基苯酚的熔点。萃取的温度一般可以为大约 50-220 °C，最好为 70-170 °C。一般来说，萃取温度的选择使得可以分离出最大量的非尼龙产物。如果例如废料聚丙烯存在于待萃取的混合物中，那么该温度最好低于废料聚丙烯的熔点。因此，在这种情况下，萃取温度最好低于大约 130 °C。

在萃取步骤期间的压力一般不是关键性的，可以例如为大约 1-20 巴，最好为大约 1-5 巴。

萃取步骤产生含有有机相的己内酰胺,有机相一般含至多 50%(重量)的己内酰胺和大约 0-15%(重量)的水。

有机相萃取液中环状低聚物的量一般低于大约 10%,最好低于大约 5%,而线型低聚物的量一般低于大约 1%(重量),最好低于大约 0.1%(重量)。

萃取和除去萃取剂后,留下含水萃取液混合物。然而,甚至萃取出较大的己内酰胺后,该水溶液仍含有一些己内酰胺。残留的己内酰胺的量一般低于大约 2%(重量),最好低于大约 1%(重量)。此外,萃取后水溶液仍含有己内酰胺低聚物,主要包括线型低聚物、可溶性聚合物或它们的混合物。在己内酰胺萃取期间,己内酰胺的低聚物和聚合物可以部分沉淀,导致形成浆料。需要时,可以将额外的水加入浆料中,以便再形成溶液。将水溶液或浆料循环到解聚步骤(a)。如果萃取液仍含有不溶性固体非尼龙废料,那么最好事先通过过滤分离出该废料。

萃取后,可以从有机相中蒸馏出己内酰胺和残留的水。该蒸馏后,需要时在纯化萃取剂后可以在其它萃取操作中再使用含有环状低聚物的烷基苯酚。在该蒸馏步骤中,因为所有重组分留在烷基苯酚中,因此部分直接达到所需的己内酰胺的纯化。

液体己内酰胺在馏出烷基苯酚后,含有大约 5-50%(重量)的水,将该己内酰胺随后进一步纯化和/或离心。这使得己内酰胺的质量相当于初始的己内酰胺。

在一个推荐实施方案中,萃取和蒸馏的己内酰胺的纯化包括以下步骤:

- 1) 离子交换
- 2) 氢化
- 3) 蒸馏出水和其它轻组分
- 4) 馏出己内酰胺。

离子交换步骤(1)和氢化步骤(2)的顺序需要时可以反转。该纯化步

骤使得己内酰胺的质量非常好。

在第二个推荐实施方案中，通过在浓缩过程中进行结晶，达到蒸馏的己内酰胺的纯化。由浓缩产生的结晶己内酰胺一般足够纯，可直接使用。结晶后，可能必需通过例如在用烷基苯酚萃取前，将母液再循环到水溶液中纯化母液。例如通过蒸馏可以纯化母液。

现在借助于以下非限制性实施例叙述本发明。

实施例

实施例 1

将 46.4 kg 水相加入 16.8 kg 大小为大约 1-5 cm² 的地毯碎片 (38%(重量)尼龙 6) 中，产生多相混合物。由萃取液(萃取液混合物)获得水相，水相含有大约 3.4%(重量)尼龙的线型低聚物。在解聚反应器中，于 300 °C 和 100 巴的压力下进行 1 小时的尼龙 6 解聚，产生浆料混合物。将产生的浆料冷却并除去压力，使得部分水蒸发(100 °C， 1 巴)。此后，通过于 100 °C 过滤，除去浆料中的固体颗粒，产生过滤的混合物。该混合物含有大约 31 kg 水、 6.3 kg 己内酰胺和 1.6 kg 己内酰胺低聚物。这些低聚物为 1.44 kg 线型低聚物和 0.16 kg 环状低聚物。

该混合物用 25 kg 十二烷基苯酚于 100 °C 萃取，使得实际上所有的己内酰胺和环状低聚物和 1.3 kg 水存在于产生的有机相混合物中。将残留的萃取液混合物送回到解聚反应器的水解区。该萃取液含有线型低聚物，后者在解聚和萃取后存在于水相中。

将己内酰胺和水馏出十二烷基苯酚，产生的己内酰胺流含有 18%(重量)的水。该流(1 巴， 55 °C)用离子交换剂处理，然后经过氢化。将水和轻组分于 0.2 巴和 56 °C 下馏出，此后通过于 5 毫巴和 116 °C 下蒸馏，回收纯己内酰胺。

尽管本发明借助于几个推荐实施方案进行说明，但本领域技术人员会认识到在本发明的范围和精神内可以进行各种变化、修改和改进。

本文中所有公开的参考文献通过引用结合到本文中。