



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117836276 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202280057267.7

(22) 申请日 2022.11.10

(30) 优先权数据

102021000028601 2021.11.10 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2022/060831 2022.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/084441 EN 2023.05.19

(71) 申请人 阿卡费尔股份公司

地址 意大利特伦托

(72) 发明人 马达莱娜·贝尔托拉

米凯莱·切凯托

阿纳克莱托·达尔莫罗

米凯莱·莫代斯蒂

斯特凡诺·格拉

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

专利代理师 梁笑 赵丹

(51) Int. Cl.

C07D 223/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

通过聚己内酰胺 (PA6) 的解聚生产 ϵ -己内酰胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过聚己内酰胺 (PA6) 的解聚生产 ϵ -己内酰胺的方法,所述方法包括:a.在130℃至200℃范围内的温度下,使包含PA6和至少一种纤维增强材料的复合材料与包含至少一种多元醇的溶剂接触,以获得包含溶解的PA6的溶液和包含至少所述纤维增强材料的不溶性部分;b.将所述不溶性部分与所述溶液分离;c.将所述溶液与包含水的凝结液合并,以获得分散在液相中的部分解聚的凝结PA6;d.将所述凝结PA6从所述液相中分离;e.使所述阶段d中分离的所述凝结PA6经受进一步的通过水解的解聚以获得 ϵ -己内酰胺。

1. 一种通过聚己内酰胺 (PA6) 的解聚生产 ϵ -己内酰胺的方法,所述方法包括:
 - a. 在130℃至200℃范围内的温度下,使包含PA6和至少一种纤维增强材料的复合材料与包含至少一种多元醇的溶剂接触,以获得包含溶解的PA6的溶液和包含至少所述纤维增强材料的不溶性部分;
 - b. 将所述不溶性部分与所述溶液分离;
 - c. 将所述溶液与包含水的凝结液合并,以获得分散在液相中的部分解聚的凝结PA6;
 - d. 将所述凝结PA6从所述液相中分离;
 - e. 使所述阶段d中分离的所述凝结PA6经受进一步的通过水解的解聚以获得 ϵ -己内酰胺。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述凝结液处于50℃至95℃范围内的温度,优选80℃至95℃范围内的温度。
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中相对于PA6和所述纤维增强材料的总重量,所述PA6以50重量%至95重量%范围内的量,更优选55重量%至90重量%范围内的量,甚至更优选60重量%至85重量%范围内的量存在于所述复合材料中。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中相对于PA6和所述纤维增强材料的总重量,所述纤维增强材料以5重量%至50重量%范围内的量,更优选10重量%至45重量%范围内的量,甚至更优选15重量%至40重量%范围内的量存在于所述复合材料中。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述溶剂包含至少一种二醇。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述溶剂选自:乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇及其混合物。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述溶解步骤a在150℃至170℃范围内的温度下进行。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中在步骤a中,所述复合材料与所述溶剂之间的重量比在1:1至1:50的范围内,优选在1:2至1:25的范围内。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中包含所述溶解的PA6的所述溶液与所述凝结液之间的重量比在1:1至1:10的范围内,优选在1:1至1:5的范围内。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述通过水解的解聚在至少一种酸催化剂的存在下进行。

通过聚己内酰胺 (PA6) 的解聚生产 ϵ -己内酰胺的方法

[0001] 本发明涉及通过聚己内酰胺 (PA6) 的解聚生产 ϵ -己内酰胺的方法。特别地,本发明涉及包含在含有至少一种纤维增强材料的复合材料中的聚己内酰胺的解聚。

[0002] 众所周知,聚己内酰胺或聚酰胺-6 (PA6) 是具有优异的耐热、耐机械和耐化学特性的半结晶热塑性聚合物,这允许其用于各种应用领域,例如纺织、汽车、电气和电子组件、建筑、涂料等。特别地,PA6 广泛用于工程塑料领域以生产复合材料产品,即其中将前述聚合物与提高其机械特性的一种或更多种另外的纤维增强材料 (例如玻璃纤维、碳纤维、聚合物纤维等) 组合使用的材料。

[0003] 包含 PA6 的复合材料的回收目前主要通过机械手段进行。即,将工业后和消费后来源二者的复合材料通过切碎、研磨、筛选、洗涤、致密化等过程进行处理,以便获得尺寸上适合在新的生产循环中用作原生聚合物的部分替代物的材料。

[0004] 然而,由于聚合物材料的机械特性随着使用而劣化,因此机械回收具有其仅允许生产比生成废料的产品品质更低 (降级) 的新产品的缺点。此外,着色化合物的存在阻止了聚合物重新用于所有其潜在应用中。另一个问题是随着寿命终止聚合物的再利用循环的重复,添加剂和污染物在该聚合物材料中的累积。

[0005] 在增强复合材料中,根据特定的尺寸和机械特性选择纤维,以实现期望的改善。列举不具有和具有玻璃纤维填料的 PA6 的情况作为实例,其中通过这些纤维可以改善不同的机械特性,如下表所示:

[0006] 原样 PA6 和经玻璃纤维增强的 PA6 的特性

[0007]

		原样 PA6	经玻璃纤维增强的 PA6
玻璃纤维	%	0	30
密度	g/cm ³	约 1.1	约 1.4
弹性模量	MPa	约 3000	约 9000
断裂负载	MPa	约 80	约 180

[0008] 然而,通过制造复合材料 (特别是具有玻璃纤维或其他无机纤维的复合材料) 可以实现的机械特性的改善伴随有回收这些材料的困难。事实上,用于这些产品的寿命终止时回收的方法基本上属于机械回收,这对回收的聚合物的再利用施加了很大限制,因为聚合物的机械特性随着产品的使用而劣化:这通常迫使回收的聚合物几乎仅以与原生聚合物的混合物的形式使用。

[0009] 另一方面,为了不向环境中释放污染性和不可生物降解的物质并达到减少来自化石燃料的 CO₂ 排放的目标,对材料 (尤其是塑料) 回收的需求日益增加。此外,回收通常由现行法规强制性进行,其禁止以填埋的方式处理某些材料,并要求使用越来越大量的回收材料来制造新产品。

[0010] 物理机械回收虽然被广泛使用,但仍然是导致材料降级的途径,而优选途径是实现材料升级的途径。通过化学手段的升级实现了再次获得起始原材料 (在聚合物的情况下,起始单体),然后用该起始原材料,使用与用于生产由石油来源的原生材料可获得的产品的方法相同的方法,可以生产与由石油来源的原生材料可获得的产品相同品质的新产品。

[0011] 在许多研究和专利中描述的化学回收方法基于以下过程:通过溶剂使聚合物和包含其的复合材料溶解,随后通过过滤不溶性材料进行分离,除去残留杂质(例如在生产过程期间添加至聚合物的颜料和其他添加剂),以及随后通过使溶剂蒸发或通过其他使聚合物回到固相(通常以颗粒形式)的技术回收聚合物。

[0012] 可以列举以下实例:

[0013] -描述于出版物Papaspnyrides,C.D.,J.G.Poulakis和C.D.Arvanitopoulos,“Recycling of glass fiber reinforced thermo-plastic composites.I.Ionomer and low density polyethylene based composites.”,Resources,conservation and recycling 14.2(1995):91-101)中的方法,其涉及将玻璃纤维填充的LDPE溶解在甲苯中,然后将聚合物与纤维分离;

[0014] -由VinyLoop提出的通过杂质分离进行的PVC再生方法,其涉及使PVC选择性溶解在溶剂中。

[0015] 迄今为止,通过使形成复合材料的聚合物溶解将聚合物与纤维和其他杂质分离的技术没有产生最佳的结果,因为无论如何都有一部分添加剂仍残留在聚合物中,还在颜色方面改变其外观,因此总是对使用回收的聚合物的可能性施加严重限制。特别地,各种化学组合物的颗粒,尤其是无机固体,残留在聚合物中,使得回收的聚合物不可用于重要的生产领域,例如纺织工业中的其中主要使用合成来源的聚酰胺和聚酯的纺丝过程。

[0016] 上述机械回收和经由聚合物的溶剂溶解的回收的缺点,以及通过应用循环经济的原理越来越认识到的保护环境的需要,使得高度期望能够化学回收包含PA6的复合材料以再次产生起始单体 ϵ -己内酰胺,例如对于其中PA6包含在具有相对少量异物的混合物中的材料(例如尼龙6纱线或纺织基底,或来自毡毯、瓷砖、各种类型的工程塑料等中分离聚酰胺的部分)就已经是这种情况。

[0017] 在化学回收中,包含PA6的废料或废品经历这样的处理过程:通过该处理过程使聚合物链解聚以获得原始单体(ϵ -己内酰胺),其在纯化之后具有与原生单体相同的品质,并因此可以不受任何特别限制地用于生产新的高品质产品。

[0018] 多年来PA6的解聚已经是已知的化学方法,其也已经在工业上应用,例如在称为Evergreen(Depolymerization of polyamides,US 5668277,1997)和聚酰胺2000(聚酰胺2000世界大会:聚酰胺链树脂、产品、发展、技术、市场,2000年3月14-15-16日,瑞士苏黎世)的工艺中。

[0019] 在现有技术中,已经提出了几种方法来使PA6解聚,例如在超临界流体中在热解条件下的热水解、氨解、溶剂分解和热分解方法。在这些方法中,在存在或不存在催化剂的情况下通过热水解的解聚由于其可以在工业规模上应用和实施而是最有前景的化学回收替代方案之一。

[0020] 通常,水解解聚涉及在200℃至450℃范围内的温度和0.2巴至20.0巴的压力下,用蒸气形式的水处理处于其熔融状态的PA6,并形成单体 ϵ -己内酰胺。将单体以气相的形式从解聚混合物中分离(例如通过用水蒸气的流汽提),冷凝,然后纯化以除去杂质和不希望的反应副产物。

[0021] 水解解聚方法的实例描述于例如US 6,087,494和US 5,294,707中。

[0022] 已知的解聚方法,无论是水解还是其他类型的解聚方法,具有不能直接处理包含

大量纤维增强材料的基于PA6的复合材料的实际缺点。事实上,无机纤维材料倾向于在解聚反应器中累积,产生非常难以去除的固体残留物和积垢,需要解聚设备经常停止运行。

[0023] 工业上影响PA6解聚过程的第二个问题是解聚反应的持续时间,除其他因素外,其取决于经历解聚的PA6链的分子量。虽然本领域已经研究了许多催化剂来加速解聚反应和/或使其更快地发生,但是仍然需要减少解聚步骤的持续时间,因为这将提高 ϵ -己内酰胺生产过程的生产率。

[0024] US 5,430,068中描述了用于从过程废料或消费后产品中回收聚酰胺,特别是PA66和PA6的方法,所述过程废料或消费后产品以与异物(例如纤维增强材料,如玻璃纤维)的混合物的形式包含聚酰胺。该专利中描述的方法涉及:(1)在高温下使聚酰胺溶解在具有2至6个碳原子的脂族羧酸或无水多元醇中;(2)从聚酰胺溶液中分离外来物质;(3)在充分低于聚酰胺溶液温度的温度下,将聚酰胺溶液与另外量的相同溶剂合并,以快速冷却溶液并使聚酰胺沉淀;(4)回收沉淀的聚酰胺。在一个实施方案中,用于溶解PA66或PA6的溶剂为二醇,例如乙二醇(EG)或丙二醇(PG)。该方法旨在以基本上不劣化的形式(即,使其分子量最小可能减少(通过相对粘度分析控制))回收聚酰胺,使得其可以在挤出或模制过程中再利用。

[0025] 然而,可通过上述方法(即通过使固体聚酰胺在高温下溶解随后始终且仅通过与溶剂二醇接触而沉淀)从复合材料中回收的PA6本身不适合经历解聚过程以获得 ϵ -己内酰胺(特别是通过水解),因为在高温下在EG或PG中的溶解处理也促进了PA6链的末端羧基与溶剂本身的反应并随后与EG或PG形成酯基。PA6中这些酯化基团的存在导致向解聚混合物中引入不可忽略量的EG或PG,这对解聚反应的产率和所获得的 ϵ -己内酰胺的品质产生不利影响。事实上,在解聚步骤中,EG和PG二醇从酯化的端基中释放出来,在反应条件下,其形成轻质副产物,与己内酰胺单体一起蒸发。副产物包括二醇本身及其衍生物,例如短链有机酸的酯、羧基酸、由所述羧基酸环化形成的内酯、不饱和酮等。这些副产物(其也可以以相对高的比例存在)利用化学处理或通过进行各种蒸馏步骤难以与己内酰胺分离,对纯化成本和所获得的单体的最终品质具有显著影响。当存在时,这些副产物还干扰回收的 ϵ -己内酰胺的聚合过程。

[0026] 鉴于前述现有技术,本申请人解决的问题是提供克服已知技术的缺点的生产单体 ϵ -己内酰胺的PA6的解聚方法。

[0027] 特别地,本发明的一个目的是提供生产 ϵ -己内酰胺的解聚方法,所述解聚方法可应用于包含与同样显著量的至少一种纤维增强材料共混的PA6的复合材料。

[0028] 本发明的另一个目的是提供生产 ϵ -己内酰胺的方法,其中解聚阶段在相对短的时间内进行并且具有高的PA6转化率,因此提高了方法的生产率。

[0029] 现在已发现,通过使复合材料经受预处理以分离纤维材料(和可能的其他异物)可以实现前述目的和其他目的,所述目的将在以下说明书中得到更好的说明,所述预处理是在允许PA6以部分解聚的形式回收并因此更容易且更快速地水解解聚成 ϵ -己内酰胺的条件下进行的,使得方法的总生产率得到提高。

[0030] 根据本发明的方法还使得可以在PA6化学回收过程中使用例如来自工程塑料领域的基于PA6和增强纤维的复合材料。

[0031] 纤维材料的分离通过以下实现:用包含至少一种多元醇优选二醇的溶剂在加热

(130℃至200℃)下对复合材料进行处理,以获得包含溶解的PA6和可与PA6溶液容易地分离的含有纤维材料的不溶性部分的初始悬浮体。然后将PA6溶液放置成与基于水的凝结液接触以产生呈部分解聚形式的凝结PA6。出乎意料地发现,溶解在多元醇中的PA6通过水而不是如US 5,430,068中所述通过多元醇本身的凝结抑制了多元醇对聚酰胺的羧基端基的酯化,因此有利于在随后通过水解完成解聚的阶段产生更高品质的 ϵ -己内酰胺。

[0032] 由于除去了纤维材料,并回收了基本上没有酯化端基的部分解聚的PA6,本发明的方法使得可以有效地应用水解解聚来化学回收复合材料中包含的PA6,因此使得可以使用迄今为止以填埋方式处理或机械回收的这些材料作为生产单体 ϵ -己内酰胺的原材料。

[0033] 此外,由于回收的PA6的部分降解有利于随后完成解聚为 ϵ -己内酰胺,因此PA6解聚阶段、纤维材料的分离阶段以及溶解的PA6的凝结阶段也可以在氧气特别是空气的存在下进行,众所周知,氧气特别是空气在高温下引起PA6氧化(并因此化学变化),因此简化了该方法的设备管理,因为无需采用绝对惰性气氛条件(其中在最坏的情况下,将氧气浓度限制成几个ppm),而只需保证必要的覆盖条件以避免溶剂的易燃或爆炸性条件。

[0034] 本发明的另外的优点在于以下事实:回收的纤维增强材料具有高品质,基本上不含聚合物残留物,并因此呈适于在相同或另一个生产过程中再利用的形式,因此节省了原材料和能源,特别是在生产过程非常浪费的玻璃或碳纤维的情况下。

[0035] 因此,根据第一个方面,本发明涉及通过使聚己内酰胺(PA6)解聚来生产 ϵ -己内酰胺的方法,其包括:

[0036] a. 在130℃至200℃范围内的温度下,使包含PA6和至少一种纤维增强材料的复合材料与包含至少一种多元醇的溶剂接触,以获得包含溶解的PA6的溶液和包含至少所述纤维增强材料的不溶性部分;

[0037] b. 将所述不溶性部分与所述溶液分离;

[0038] c. 将所述溶液与包含水的凝结液合并,以获得分散在液相中的部分解聚的凝结PA6;

[0039] d. 将所述凝结PA6从所述液相中分离;

[0040] e. 使所述阶段d中分离的所述凝结PA6经受进一步的通过水解的解聚以获得 ϵ -己内酰胺。

[0041] 可用于本发明的目的的复合材料包含PA6和至少一种纤维增强材料。

[0042] 纤维增强材料包含不溶于溶解阶段a中使用的多元醇的无机或有机纤维,例如玻璃纤维、碳纤维、除PA6之外的聚合物的聚合纤维以及前述纤维的混合物。在一个实施方案中,纤维增强材料包含至少玻璃纤维。

[0043] 复合材料还可以包含除PA6和增强纤维之外的一种或更多种另外的材料。可以存在于复合材料中的另外的材料的实例包括:染料、UV吸收剂、填料、各种类型的添加剂(例如阻燃剂、抗静电剂、抗菌剂、成核剂等)以及由产品的使用或其回收而产生的其他污染物(例如,由于先前机械回收循环而在材料中累积的添加剂)。

[0044] 优选地,PA6以PA6和纤维增强材料的总重量的50重量%至95重量%范围内的量,更优选55重量%至90重量%范围内的量,甚至更优选60重量%至85重量%范围内的量存在于复合材料中。

[0045] 优选地,纤维增强材料以PA6和纤维增强材料的总重量的5重量%至50重量%范围

内的量,更优选10重量%至45重量%范围内的量,甚至更优选15重量%至40重量%范围内的量存在于复合材料中。

[0046] 通常,复合材料以PA6和纤维增强材料的总重量的最高至15重量%的量,优选以最高至10重量%例如1%至5%范围内的量包含另外的材料。

[0047] 优选地,复合材料包括消费后废料(寿命终止产品)和/或工业后废料(来自复合材料生产过程的废料)。

[0048] 复合材料可以以不同的形状和尺寸进给至根据本发明的方法中。优选地,复合材料以尺寸为约1mm至3mm的碎片进给,这可以例如通过经由切碎或研磨复合材料进行预处理来获得。

[0049] 用于溶解包含在复合材料中的PA6的溶剂包含至少一种多元醇。可以用于本发明的目的的多元醇的实例为乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁二醇和甘油。多元醇可以单独使用或作为两种或更多种多元醇的混合物使用。

[0050] 在一个优选的实施方案中,溶剂包含至少一种二醇或由至少一种二醇组成,所述至少一种二醇优选选自:乙二醇、丙二醇及其混合物。在特别优选的形式中,溶剂为乙二醇。

[0051] 优选地,在阶段a,复合材料与溶剂的重量比在1:1至1:50的范围内,优选在1:2至1:25的范围内。

[0052] 在阶段a中,在130℃至230℃的范围内,优选在150℃至180℃的范围内的温度下,将复合材料放置成与溶剂接触以使PA6溶解。

[0053] 步骤a可以例如在反应器中通过将溶剂与复合材料的混合物保持在搅拌下直到PA6完全溶解来进行。

[0054] 通常,溶解步骤持续在0.5小时至6小时的范围内,更优选在2小时至4小时的范围内。

[0055] 在PA6溶解之后,在反应器中存在双相混合物,所述双相混合物由包含溶解的PA6的溶液(液相)和不溶性部分(固相)组成,所述不溶性部分包含纤维增强材料和在阶段a的操作条件下不溶于溶剂的任何其他材料或物质(例如少量的聚合物添加剂)。

[0056] 然后例如通过过滤或倾析将不溶性部分与PA6溶液分离(步骤b)。有利地,分离热进行,例如在130℃至200℃范围内的温度下进行,更优选在与进行阶段a中聚合物溶解相同的温度下进行。

[0057] 包含溶解的PA6的溶液的粘度作为温度和PA6浓度的函数而变化。通常,在进行阶段a的温度下,PA6溶液本身呈现为澄清的、稍微粘稠的溶液。如果使其冷却至室温,其形成高度粘稠的糊状物,而没有任何固液相分离。

[0058] 与PA6溶液分离的纤维增强材料可以有利地例如用溶解所使用的相同溶剂进行洗涤,以除去与其相关的任何残留聚合物。

[0059] 在凝结阶段c中,将PA6溶液与包含水的凝结流体合并,以获得凝结且部分解聚的PA6。为此目的,例如,可以将PA6溶液倒入包含凝结流体的容器中。优选地,将凝结液保持在50℃至95℃范围内,更优选80℃至95℃范围内的温度下。

[0060] 优选地,在凝结阶段c中,包含溶解的PA6的溶液与凝结流体之间的重量比在1:1至1:10的范围内,优选在1:1至1:5的范围内。

[0061] 优选地,使PA6溶液与凝结液的混合物冷却至室温,同时逐渐形成凝结PA6聚合物,

其保持分散在包含溶解溶剂和水的液相中。凝结聚合物可以例如以尺寸为约1mm至5mm的不规则形状颗粒的形式出现。

[0062] 在阶段d中,例如通过过滤将凝结PA6从液相“溶剂/凝结液”中分离。优选地,用水洗涤凝结PA6以除去存在的残留溶剂。

[0063] 有利地,在一个实施方案中,将用于洗涤凝结PA6并且还包含一定比例溶剂的水流与通过分离凝结PA6产生的液相溶剂/凝结液的流一起收集。

[0064] 在一个实施方案中,以上两种流的混合物的至少一部分被直接循环到步骤c,在步骤c中将其用作凝结液。

[0065] 在另一个实施方案中,使这两种流的混合物的至少一部分或全部经历处理以将溶剂与凝结液(例如水)分离。

[0066] 例如,使包含溶剂和凝结液的以上两种流的混合物(例如乙二醇和水)经历通过蒸馏的分离过程。包含凝结液(水)和适量溶剂的蒸发相可以在凝结步骤c中再利用,而蒸馏的底部液相(主要包含溶剂)可以在用于处理另外的复合材料的阶段a中再利用。

[0067] 凝结PA6的部分解聚的程度可以通过确定相对粘度值(相对粘度-ISO 307或ASTM 789)来评估。

[0068] 如实施例中所述,可以通过NMR分析确定由于PA6的溶解和凝结处理而被酯化的羧基的量。

[0069] 通过根据本发明的方法,可以在阶段d结束时获得凝结且部分解聚的PA6,其具有一定的被溶剂分子特别是乙二醇酯化的末端羧基,优选相对于干燥凝结PA6的重量小于2.0重量%。

[0070] 可以将如上所述获得的凝结且部分解聚的PA6进给至下一步水解解聚阶段(阶段e)以完成解聚并获得单体 ϵ -己内酰胺。

[0071] 水解解聚阶段可以根据本领域技术人员已知的方法进行。

[0072] 通常,可以使凝结且部分解聚的PA6优选在酸催化剂的存在下与呈蒸气流形式的水反应。

[0073] PA6优选使用过热蒸气流在200℃至450℃范围内的温度下,例如在0.2巴至20巴的压力下进行水解解聚。

[0074] 为此目的,PA6优选以熔融状态例如通过挤出机/预熔器进给至解聚反应器中。然而,PA6也可以以固体颗粒形式例如经由料斗和/或计量螺旋输送机进给至反应器中。

[0075] 为防止其在反应器内再次冷凝而过热的蒸气优选分布在熔体中,以在确保其连续搅拌和均匀化的同时,保持连续均匀分布并促进与熔体的毛细接触。

[0076] 酸催化剂可以为本领域技术人员已知的酸催化剂之一,例如选自无机酸(例如正磷酸和硼酸)、有机酸(例如对甲苯磺酸)和磷酸铵盐。

[0077] 将解聚期间形成的单体 ϵ -己内酰胺例如通过水蒸气的流以气相形式从解聚混合物中分离,然后冷凝。

[0078] 例如,可以使离开反应器的蒸气通过与水直接接触而被输送到冷凝系统,这使得可以将两种流分离:第一种流基本上仅由蒸气组成;第二种流由以50%或更大的浓度包含粗 ϵ -己内酰胺(然而,已经是高纯度的 ϵ -己内酰胺)的水溶液组成。

[0079] 然后使用本领域技术人员已知的方法使经冷凝的单体经受纯化,例如通过溶剂或

无溶剂萃取(如在例如US20190382339中所述)、氢化、用高锰酸钾处理和蒸馏以分离轻质和重质副产物。

[0080] 下面参照以下附图描述根据本发明的方法的可能实施方案的实例:

[0081] -图1,根据本发明的生产 ϵ -己内酰胺的方法的示意图,其中:“具有GF的PA6”意指包含聚酰胺和作为增强材料的玻璃纤维的复合材料;“EG”为乙二醇。

[0082] 在图1中,将复合材料1进给至粉碎步骤2以获得小尺寸(例如1mm至3mm)的碎片。然后使经粉碎的复合材料3在130℃至200℃的温度下在EG溶剂中经受溶解步骤4,其中产生包含溶解在EG中的PA6和呈包含玻璃纤维的悬浮体的不溶性部分的双相混合物5。用于溶解的溶剂EG(流37)取自储存单元28。

[0083] 在随后的过滤步骤6中,例如在与溶解步骤4相同的温度下通过热过滤,将包含玻璃纤维的不溶性部分7与溶解的PA6 8分离。然后使用来自储存单元11的回收的二醇的流10使不溶性部分7的玻璃纤维经受洗涤步骤9,然后从该过程中萃取出(流12)。用于洗涤的二醇部分地再循环(流13)至凝结单元15(流13a),以及部分地再循环至储存单元11(流13b),还向储存单元11中进给补充二醇流14。

[0084] 通过将溶解的PA6流8放置成与水流17接触,使其经受凝结步骤15。凝结产生分散在水和EG的液相中的呈部分解聚形式的PA6颗粒(流16),将其进给至随后的过滤步骤21。用于凝结的水流17来自水储存单元18,所述水储存单元18还进给有来自水/EG混合物的蒸馏阶段30之后的冷凝阶段33的水流19以及补充水流20。

[0085] 在过滤步骤21中,将PA6颗粒分散体的流16分离成凝结PA6颗粒的流22以及包含水/EG混合物的流23。然后使凝结PA6颗粒22经受洗涤和干燥步骤24以获得干燥颗粒25。使用水流26a进行洗涤,然后将其部分地再循环(流35)至储存单元27,还向储存单元27中进给来自过滤步骤21的水/EG混合物23。

[0086] 使包含在储存单元27中的水/EG混合物的流29经受蒸馏步骤30,从中获得EG的流31和蒸气流32,在使蒸气流32经受冷凝步骤33之后,产生包含从循环中分离的痕量EG的水的流34和主流19,将主流19送至储存单元18以供其在凝结步骤15中再利用。

[0087] 将由蒸馏回收的EG的流31收集在储存单元28中,还向储存单元28中进给补充EG的流36。

[0088] 以下实施例仅出于说明本发明的目的而提供,并且不应被视为限制由所附权利要求书限定的保护范围。

[0089] 在实施例中,根据ISO 307方法测量相对粘度(RV)(在H₂SO₄中1%)。

实施例

[0090] 参照例(比较):复合材料(PA6 GF30)的直接水解解聚

[0091] 在配备有加热夹套且容积为约100升的中试反应器中,装载30kg的包含70重量% PA6和30重量%玻璃纤维的称为“PA6 GF30”的商业复合材料的颗粒,以供总计21kg PA6和9kg玻璃纤维(PA6的相对粘度(RV):2.7;纤维直径:11 μ m;纤维长度:4.5mm;玻璃:E-玻璃(DIN 1259))。

[0092] 使该复合材料在酸催化剂的存在下经历水解解聚以获得己内酰胺单体,在大气压和250℃至300℃范围内的温度下进行操作。

[0093] 随着解聚的持续进行(实际上超过20%至30%的装载材料不能进行解聚),观察到反应器内玻璃纤维的逐渐累积,这导致不能经由底部阀排出残留的解聚混合物。为了恢复设备,必须拆开反应器,并通过机械手段将形成的固体物质破碎,更换一些堵塞的部件。

[0094] 该测试表明,不可能使包含无机纤维增强材料的复合材料解聚。

[0095] 实施例1:测试PA6在乙二醇中的溶解度

[0096] 将1000g乙二醇(EG)和50g PA6颗粒(1:20的PA6:EG比率)装载到配备有回流冷凝器、温度控制温度计和加热系统的设备中。PA6的相对粘度RV=2.7,对应于平均分子量为19500的聚合物链。在连续搅拌下将混合物逐渐加热至约135℃,其中观察到聚合物完全溶解,并形成透明的黄色溶液。将PA6溶液加热至150℃,并在此温度下保持约1小时,没有观察到任何沉淀物的形成。然后使混合物冷却至室温,变成一致的不可过滤的糊状物质(没有固/液相分离)。

[0097] 实施例2和3:在低于EG的沸点的温度下测试PA6在乙二醇(EG)中的最大溶解度。

[0098] 乙二醇的沸点为195℃。为了在大气压下操作设备,测试了在低于195℃下可以实现聚合物的完全溶解的浓度。为此目的,按照与实施例1中相同的方法,使用表1中所示的PA6和EG的量进行溶解测试。表1还示出了观察到PA6完全溶解时的温度(溶解温度)和在PA6完全溶解之后保持溶液(1小时)的最高温度(最高温度)。

[0099] 表1

[0100]	实施例	PA6 (RV 2.7)	EG	比率	溶解温度	最高温度	沉淀
	编号	g	g	EG/PA6	℃	℃	
	1	50	1000	20	135	170-180	无沉淀
	2	200	1000	5	160	170-180	无沉淀
	3	250	1000	4	170	180	无沉淀

[0101] 基于实施例1至3中获得的数据,在低于溶剂的沸点(195℃)和大气压下,PA6在乙二醇中的溶解显示出基本上线性的趋势。

[0102] 实施例2和3的PA6溶液在冷却至室温之后也形成一致的不可过滤的糊状物质。

[0103] 实施例4:具有高溶剂/聚合物比率的PA6 GF30复合材料的溶解

[0104] 在表2所示的条件下对复合材料PA6 GF30重复实施例1的溶解测试。

[0105] 表2

[0106]

实 施 例	PA6 30 GF	PA6	GF	EG	EG/PA6 30GF 比 率	EG/PA6 比率	溶 解 温 度	T _{最大}	T _{最大} 时 的 时 间
编 号	g	g	g	g			℃	℃	分钟
4	50	35	15	1000	20	28.5	150	170-180	120

[0107] 在测试结束时,获得白色固体在淡黄色溶液中的悬浮体。将悬浮体在保持在170℃下的过滤器中过滤,然后进行下述操作:

[0108] • 将残留在过滤器中的白色固体用50g热乙二醇(温度150℃至170℃)洗涤然后用少量的H₂O洗涤以获得蓬松状固体,然后将其在70℃下干燥。

[0109] • 将通过在170℃下过滤获得的澄清溶液(滤液)(总计1035g)与50g用于洗涤固体的水混合(总计1085g),在搅拌下倒入4000g 90℃的H₂O中,产生具有悬浮于液相中的凝结PA6的混合物。

[0110] EG中H₂O与PA6溶液的重量比为4000:1085=3.7;H₂O:PA6比率为4000:35=114;H₂O:EG比率为4000:1050=3.8。

[0111] 在室温下对包含凝结PA6的混合物进行过滤以获得淡黄色固体,然后将其用少量水洗涤以除去残留在表面上的任何二醇。在干燥之后,使固体经受表3中的分析测定。

[0112] 表3:实施例4

[0113]

味觉-嗅觉	结果	备注
FTIR	聚合物 PA6	
灰分	没有	
在 H ₂ SO ₄ 中 1%时的粘度 RV	1.8	复合材料 PA6 GF30 的 PA6 的 RV=2.7
胺基 NH ₂ , meq/kg	13.8	初始 NH ₂ =35 meq/kg
COOH 羧基, meq/kg	34.6	初始 COOH=50 meq/kg

[0114] 聚合物中胺基和羧基的量通过电位滴定确定。

[0115] 表3中的数据表明,与玻璃纤维完全分离的PA6聚合物经历了聚合物链的部分解聚(RV值从2.7降至1.8)。部分解聚促进了随后的ε-己内酰胺单体的化学回收。事实上,具有RV 2.7的聚合物的平均链长度对应于约19500/113=170个单元,而具有RV 1.8的凝结聚合物的平均链长度对应于约9200/113=80(平均分子量与RV指数之间的关系为Mw=11500(RV-1);PA6的重复单元的分子量为113)。

[0116] 实施例5和6:在降低的溶剂/聚合物比率下的PA6 GF30的溶解

[0117] 用相同体积的EG和凝结水,通过增加处理的复合材料的量来重复实施例4中的过

程。

[0118] 表4中示出了测试中采用的混合物的组成和溶解条件。

[0119] 实施例5和6在PA6溶液保持在最高溶解温度下的时间方面不同(对于实施例5为2小时;对于实施例6为4小时),所有其他条件相同,以便验证该操作条件对PA6端基与EG的酯化程度的可能影响。

[0120] 表4

实 施 例	PA6 30 GF	PA6	GF	EG	EG/PA6 30GF 比 率	EG/PA6 比率	溶 解 温度	T _{最大}	T _{最大} 时 的 时 间
[0121] 编号	g	g	g	g			℃	℃	分钟
5	250	175	75	1000	4	5.7	170	170-180	120
6	250	175	75	1000	4	5.7	170	170-180	240

[0122] 在测试结束时,获得白色固体在淡黄色溶液中的悬浮体。将悬浮体在保持在180℃下的过滤器中过滤,然后进行下述操作:

[0123] • 将残留在过滤器中的白色固体用50g热乙二醇洗涤然后用少量H₂O洗涤以获得蓬松状固体,然后将其在70℃下干燥;

[0124] • 将通过在180℃下过滤获得的澄清溶液(滤液)(总计1175g)与50g用于洗涤固体的水混合(总计1225g),在搅拌下倒入4000g 90℃的H₂O中,产生具有悬浮于液相中的凝结PA6的混合物。

[0125] EG中H₂O与PA6溶液的重量比为4000:1225=3.3;H₂O:PA6比率为4000:155=22.8;H₂O:EG比率为4000:1050=3.8。

[0126] 在室温下对包含凝结PA6的混合物进行过滤以获得淡黄色固体,然后将其用少量水洗涤,以完全除去残留在表面上的任何二醇。在干燥之后,针对实施例5,使固体经受表4.1中的分析测定,针对实施例6,使固体经受表4.2中的分析测定。

[0127] 表4.1:实施例5

味觉-嗅觉	结果	备注
FTIR	聚合物 PA6	
灰分	没有	
[0128] 在 H ₂ SO ₄ 中 1%时的粘度 RV	1.58	复合材料 PA6 GF30 的 PA6 的 RV=2.7
胺基 NH ₂ , meq/kg	57.5	初始 NH ₂ =35 meq/kg
COOH 羧基, meq/kg	47.6	初始 COOH=50 meq/kg

[0129] 即使在EG中PA6 30GF复合材料的浓度明显高于实施例4中时,也可以将PA6聚合物从复合材料中分离并回收呈部分解聚形式的PA6 ($RV=1.58$)。聚合物的平均链长度从具有 $RV=2.7$ 的初始聚合物的 $19500/113=170$ 个单元的值变化到具有 $RV=1.58$ 的回收聚合物的约 $6670/113=60$ 。

[0130] 表4.2:实施例6

[0131]	味觉-嗅觉	结果	备注
	FTIR	聚合物 PA6	
	灰分	没有	
	在 H_2SO_4 中 1%时的粘度 RV	1,62	复合材料 PA6 GF30 的 PA6 的 $RV=2.7$
	胺基 NH_2 , meq/kg	73.15	初始 $NH_2=35$ meq/kg
	COOH 羧基, meq/kg	52.7	初始 COOH=50 meq/kg

[0132] 同样地,在实施例6中,在EG中PA6 30GF复合材料的浓度再次明显高于实施例4中的情况下,可以将PA6聚合物从复合材料中分离并回收呈部分解聚形式的PA6 ($RV=1.62$)。延长到达最高溶解温度的时间未引起端基的酯化。在这种情况下,聚合物的平均链长度从具有 $RV=2.7$ 的初始聚合物的 $19500/113=170$ 个单元的值变化到具有 $RV=1.62$ 的回收聚合物的约 $7130/113=63$ 个单元。

[0133] 实施例7:“PA6 GF20”(负载有不同的20重量%玻璃纤维的PA6)的溶解

[0134] 使用复合材料“PA6 GF20”(80重量%PA6,20重量%玻璃纤维)重复实施例5和6的过程。

[0135] 测试中采用的混合物的组成和溶解条件示于表5中。

[0136] 表5

[0137]	实施 例	PA6 20 GF	PA6	GF	EG	EG/PA6 20 GF 比率	EG/PA6 比率	溶 解 温 度	$T_{最大}$	$T_{最大}$ 时的 时间
	编号	g	g	g	g			℃	℃	分钟
	7	250	200	50	1000	4	5	170	170-180	120

[0138] 在测试结束时,获得白色固体在淡黄色溶液中的悬浮体。如实施例5所述,将悬浮体过滤并洗涤分离的凝结固体。在干燥之后,使固体经受表6中的分析测定。

[0139] 该实施例表明,即使使用不同浓度的玻璃纤维,也可以将PA6聚合物从复合材料中分离并回收呈部分解聚形式的PA6 ($RV=1.61$)。聚合物的平均链长度从具有 $RV=2.7$ 的初始聚合物的 $19500/113=170$ 个单元的值变化到具有 $RV=1.61$ 的回收聚合物的约 $7015/113=62$ 个单元。

[0140] 表6:实施例7

味觉-嗅觉	结果	备注
FTIR	聚合物 PA6	
灰分	没有	
在 H_2SO_4 中 1%时的粘度 RV	1,61	复合材料 PA6 GF20 的 PA6 的 RV=2.7
胺基 NH_2 , meq/kg	76.7	初始 NH_2 =35 meq/kg
COOH 羧基, meq/kg	53.2	初始 COOH=50 meq/kg

[0142] 实施例8:在溶剂/聚合物比率降低的情况下PA6 GF30的溶解

[0143] 使用复合材料“PA6 GF30”(30重量%玻璃纤维)重复实施例5和6的过程。

[0144] 表7示出了测试中采用的混合物的组成和溶解条件。特别地,在该实施例中,相对于PA6 GF30复合材料,所使用的二醇的量减少。

[0145] 表7

实施 例	PA6 30 GF	PA6	GF	EG	EG/PA6 30GF 比 率	EG/PA6 比率	溶 解 温度	T _{最大}	T _{最大} 时 的 时间
编号	g	g	g	g			℃	℃	分钟
8	250	175	75	750	3	4.3	170	170-180	80

[0147] 在溶解之后,使所得溶液经受实施例5中描述的凝结、过滤和洗涤过程。在干燥之后,使固体经受表8中的分析测定。

[0148] 该实施例表明,即使使用较少量的二醇,也可以从将PA6聚合物从复合材料中分离并回收呈部分解聚形式的PA6(RV=1.95)。

[0149] 聚合物的平均链长度从具有RV=2.7的初始聚合物的 $19500/113=170$ 个单元的值变化到具有RV=1.95的回收聚合物的约 $10925/113=97$ 个单元。

[0150] 表8:实施例8

[0151]	味觉-嗅觉	结果	备注
	FTIR	聚合物 PA6	
	灰分	没有	
	在 H ₂ SO ₄ 中 1%时的粘度 RV	1.95	复合材料 PA6 GF30 的 PA6 的 RV=2.7
	胺基 NH ₂ , meq/kg	43.8	初始 NH ₂ =35 meq/kg
	COOH 羧基, meq/kg	29.1	初始 COOH=50 meq/kg

[0152] 实施例9:从复合材料中分离的PA6用于解聚成ε-己内酰胺的适用性

[0153] 通过NMR波谱研究了从复合材料中回收的PA6用于解聚成单体ε-己内酰胺的适用性。出于本发明的目的,当满足表9中的条件时,认为PA6适用于水解解聚。

[0154] 表9

[0155]	参数	解聚过程的最大可接受限制
	PA6含量	>=90%
	无机物质	3%最大
	其他聚合物	6%最大
	其他无害物质*	1%最大
	卤化化合物	<50ppm

[0156] *回收的聚合物中存在的添加剂(例如热稳定剂、抗氧化剂、染料等)

[0157] 将不满足表9中的一项或更多项要求的PA6进给至水解解聚可能影响催化剂的活性或所获得的ε-己内酰胺的品质(例如存在不期望的副产物、产生腐蚀性无机酸等)

[0158] 将实施例4(RV=1.8)、实施例5(RV=1.58)和实施例6(RV=1.62)的凝结PA6颗粒在分离、洗涤和干燥之后,通过1D和2D NMR波谱(1H和13C)进行分析。为此,在加热几分钟之后,将51mg来自实施例4的PA6、54mg来自实施例5的PA6和52mg来自实施例6的PA6各自溶解在600mL氘代三氟乙醇(CF₃CD₂OD)中。根据如此制备的三个样品的NMR波谱,确定了表10中所示的参数。

[0159] 表10

[0160]		乙二醇	PA6	具有经二醇酯化的末端的 PA6	总计
	实施例 4	0.6%	>98.9%	<0.5%	100%
	实施例 5	0.3%	98.3%	1.4%	100%
	实施例 6	0.1%	97.9	2.0%	100%

[0161] 表10中的数据确定了从复合材料中回收的PA6适用于进行水解解聚;可以看出,可用的PA6含量完全高于设定为90%的规格限制。

[0162] 实施例10:从复合材料中分离的PA6的解聚

[0163] 为了回收与玻璃纤维分离的PA6聚合物以用于解聚测试目的,使用配备有回流冷凝器、用于温度控制的温度计和油浴加热系统的50升反应器,对PA6 30GF复合材料的样品重复实施例4中描述的过程。在反应器中,装载20kg乙二醇(EG)和5kg PA6 30FV颗粒,总计25kg。

[0164] 在持续搅拌下将混合物逐渐加热至约170℃至180℃,其中观察到聚合物的完全溶解,然后在此温度下保持约2小时。在轻微真空下使一直保持温热的悬浮体从底阀直接渗过中试过滤器(Nutsche型),然后使其流入配备有空气搅拌器的120升移动反应器中,其中存在80升室温下的去矿物质水作为凝结液。将PA6以使过滤器系统内的玻璃纤维的表面上被PA6溶液在二醇中的薄层润湿的方式从反应器中排出。

[0165] 将呈不规则、淡黄色样颗粒形式的凝结固体过滤,经由过滤器用水洗涤,并且排出以后,在70℃下的烘箱中在轻微真空下干燥至含水量小于0.5重量%。

[0166] 获得约3.0kg的RV为1.6的PA6,正如同在实施例4、5和6中的测试中观察到那样。特别地,在干燥的PA6中,基本上不存在灰分,因此确定不存在残留的玻璃纤维。

[0167] 对四等份PA6 GF30重复上述玻璃纤维分离预处理,直到收集到12.34kg量的干燥PA6。

[0168] 将如此回收的不含玻璃纤维的PA6聚合物装载到配备有加热夹套和过热蒸气供应系统的与参照例的中试反应器类似的由耐酸合金制成的中试反应器(容积约50升)中。

[0169] 使该材料在酸催化剂的存在下经历水解解聚以获得己内酰胺单体,其在大气压和250℃至300℃范围内的温度下操作。

[0170] 将PA6聚合物以其固体颗粒的形式经由料斗和/或计量螺旋输送机系统直接进给至反应器中。然后还向反应器中进给酸催化剂和高于300℃的过热的蒸气。将离开反应器的蒸气进给至冷凝系统,通过与水直接接触,分离仅包含蒸气的第一馏分和包含粗ε-己内酰胺水溶液(浓度约50重量%)的第二馏分。然后使粗ε-己内酰胺溶液经受常规纯化过程,得到符合商业规格(在酸度、碱度、挥发性碱、APHA、光密度和高锰酸盐指数方面)的最终产品。

[0171] 在解聚期间,未观察到如比较例中所述的堵塞现象,并且解聚过程的速度高于其中聚合物保持2.7的RV的PA6废料材料(例如由毡毯分离所回收的)的解聚所观察到的速度。

[0172] 下表11示出了与由具有以下组成的消费后毡毯废料组成的参照材料相比:90重量%的PA6(RV=2.7)、10重量%的其他材料(主要是聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、粘合剂和添加剂),对实施例10的凝结PA6进行的解聚的数据。

[0173] 表11

[0174]

		来自毡毯废料的 PA6 (90 重量%的 PA6, RV 2.7)	实施例 10 的凝结 PA6 (98%重量的 PA6, RV 1.6
装载量	Kg	12 (相当于 10.8 kg PA6)	12.34, (相当于 12.2 kg PA6)
粗己内酰胺溶液	Kg	18.5	20.8
PA6 在粗己内酰胺溶液 中的浓度	%	50.2%	55.3%
总的粗己内酰胺	Kg	9.3	11.5
来自解聚的己内酰胺回 收率		86.1%	93.2%
残渣	Kg	3.3	1.6

[0175] 与从毡毯中分离聚酰胺而回收的最佳PA6废弃物一样,在玻璃纤维分离之后获得的凝结PA6被证明是完全可解聚的,但是在相同的实验测试条件下具有更高的产率和最终溶液的浓度。

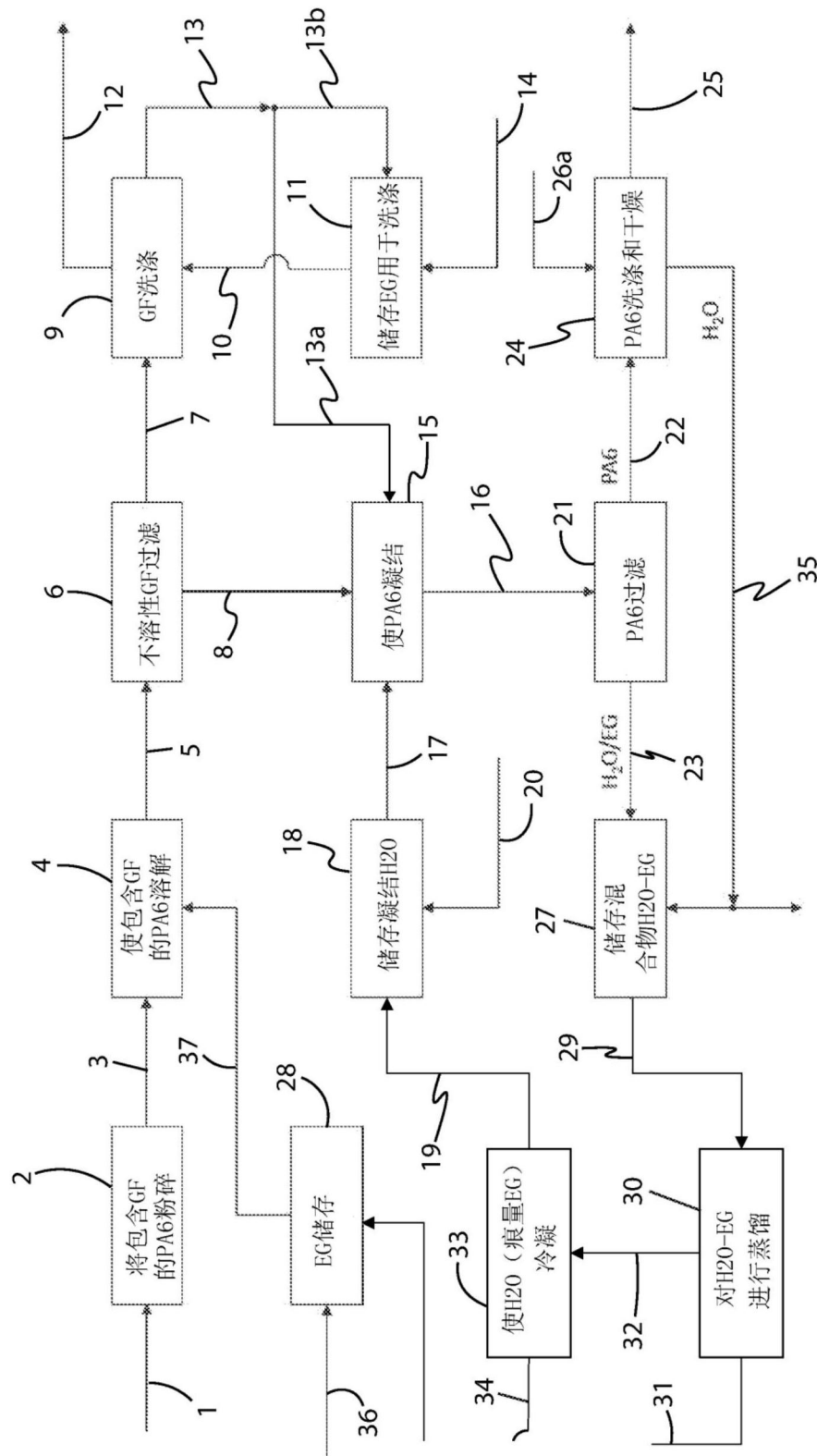


图1