



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118613469 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202380019028.7

(22) 申请日 2023.01.27

(30) 优先权数据

22154099.0 2022.01.28 EP

22208660.5 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/EP2023/052071 2023.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/144339 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

尼克·范·海宁根

亚诺·马汀·韦斯特霍夫

彼得·鲁斯 凯特·艾米丽·墨菲

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 201/16 (2006.01)

C08J 11/12 (2006.01)

C08J 11/14 (2006.01)

C08J 11/16 (2006.01)

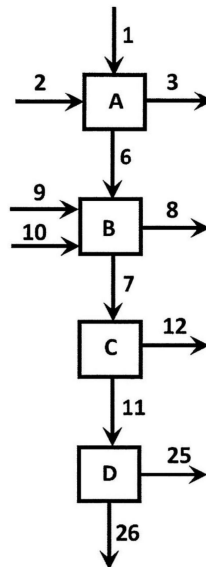
权利要求书2页 说明书32页 附图4页

(54) 发明名称

用于从包含尼龙6的渔网回收  $\epsilon$ -己内酰胺的方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于从包含尼龙6的渔网回收经纯化的  $\epsilon$ -己内酰胺的方法及工厂,其中该工厂包含解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]。本发明还提供经纯化的  $\epsilon$ -己内酰胺,其具有特别低的产品碳足迹且为通过使渔网的尼龙6解聚合而获得。在第二优选的实施方式中,通过浓缩过程中的结晶来实施经蒸馏己内酰胺的纯化。由浓缩产生的结晶己内酰胺一般足够纯以直接使用。在结晶之后,可能需要通过例如在用烷基酚萃取之前使母液再循环至水溶液来纯化该母液。该母液可例如通过蒸馏纯化。



1. 一种用于在工厂中从如下材料回收经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,所述材料为选自由衍生于包含尼龙6的渔网的材料组成的组,其中所述工厂包含:

解聚合区段[B],

回收区段[C],以及

纯化区段[D],

且其中所述方法包含以下步骤:

a) 将衍生于包含尼龙6的渔网的材料装入所述解聚合区段[B];

b) 在所述解聚合区段[B]中,在180℃至400℃、优选200℃至350℃、更优选220℃至340℃且最优选240℃至325℃范围内的温度下,使衍生于包含尼龙6的渔网材料的所述材料解聚合,以便获得包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流;

c) 从所述解聚合区段[B]排出所述包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流,且在所述回收区段[C]中从所述流回收粗 $\epsilon$ -己内酰胺;以及

d) 在所述纯化区段[D]中纯化所述粗 $\epsilon$ -己内酰胺以获得经纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺,其中所述纯化包含以下步骤:

(i) 用有机溶剂萃取所述粗 $\epsilon$ -己内酰胺,由此获得有机相,且其中所述有机相包含所述有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺以及杂质;以及

(iv) 通过在10至95℃的温度下从包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液结晶 $\epsilon$ -己内酰胺获得经纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺。

2. 如权利要求1的方法,其中步骤b)中的所述解聚合为在存在水的情况下进行,其中所述包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流为包含重量比为1:2至1:15的 $\epsilon$ -己内酰胺与水的蒸汽流;且其中在步骤d) (i)中的所述萃取中,获得水相及有机相。

3. 如权利要求1或2的方法,其中在步骤d) (iv)中的所述结晶之前,步骤d)中的所述纯化还包含以下步骤:

(iii) 在真空条件下蒸馏移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。

4. 如权利要求2或3的方法,其中存在于步骤b)中的所述水为呈蒸汽形式,其以具有在220℃至575℃、优选275℃至500℃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[B]。

5. 如权利要求1至4中任一项的方法,其中在步骤d) (i)中的所述粗 $\epsilon$ -己内酰胺的所述萃取之后,步骤d)中的所述纯化还包含以下步骤:

(ii) a) 基于用水反萃取进行溶剂转换。

6. 如权利要求1至4中任一项的方法,其中在步骤d) (i)中的所述粗 $\epsilon$ -己内酰胺的所述萃取之后,步骤d)中的所述纯化还包含以下步骤:

(ii) b) 基于溶剂调换蒸馏进行溶剂转换。

7. 如权利要求1至6中任一项的方法,其中步骤d) (i)中的所述有机溶剂的选自由以下组成的组:环己烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烷、4甲基-2-戊醇、1-辛醇、2-乙基己醇及其混合物。

8. 如权利要求1至7中任一项的方法,其中步骤d)中纯化粗 $\epsilon$ -己内酰胺以获得经纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺包含:

氧化步骤,其在20℃至85℃范围内的温度下用氧化剂于水溶液中进行氧化,其中所述

氧化剂为选自以下组成的组：高锰酸钾、高锰酸钠及过氧化氢及其组合，尤其高锰酸钾，且其中所述氧化为在包含重量比为5:1至1:5的水与 $\epsilon$ -己内酰胺的水溶液中进行；和/或氢化步骤，其使用非均质催化剂，其中所述催化剂优选地包含镍或钯。

9. 如权利要求1至8中任一项的方法，其中步骤b) 中衍生于包含尼龙6的渔网的所述材料的解聚合是在不存在或存在催化剂的情况下实施，其中所述催化剂为选自酸催化剂及碱催化剂，所述酸催化剂为选自以下组成的组：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；且所述碱催化剂为选自以下组成的组：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、有机碱与固体碱以及其组合，尤其氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠以及碳酸氢钾，优选在不存在催化剂的情况下或在存在正磷酸的情况下实施。

10. 如权利要求1至9中任一项的方法，其中步骤d) (iv) 中结晶出 $\epsilon$ -己内酰胺的所述包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液还包含水，优选大于1重量%。

11. 如权利要求1至10中任一项的方法，其中在步骤a) 之前，在预处理区段[A]中对包含含有尼龙6的渔网的物质进行预处理，尤其在清洁区段[ $\alpha$ ]中进行清洁和/或在机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]和/或致密化区段[ $\gamma$ ]中进行机械尺寸减小，以获得衍生于包含尼龙6的渔网的材料。

12. 如权利要求1至11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。

13. 一种用于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料产生经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的工厂，其中所述工厂包含：

解聚合区段[B]，

回收区段[C]，

纯化区段[D]，且

其中所述工厂被配置为用于实施如权利要求1至12中任一项中所定义的方法。

14. 如权利要求13的工厂，其中所述工厂进一步包含预处理区段[A]，其包含：

机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]，以及

清洁区段[ $\alpha$ ]，以及

任选的致密化区段[ $\gamma$ ]。

15. 一种经纯化的 $\epsilon$ -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，通过使从衍生于包含尼龙6的渔网的材料产生的尼龙6解聚合而获得，其中所述 $\epsilon$ -己内酰胺具有小于每千克经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺2千克 $CO_2$ 当量的产品碳足迹。

## 用于从包含尼龙6的渔网回收 $\epsilon$ -己内酰胺的方法

### 技术领域

[0001] 本发明为有用于一种用于从衍生于包含尼龙6的废弃渔网的材料回收 $\epsilon$ -己内酰胺的方法。更具体地,本发明涉及一种用于从衍生于包含尼龙6的废弃渔网的材料回收 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,由此获得高质量 $\epsilon$ -己内酰胺。

### 背景技术

[0002] 渔网为用于捕鱼的网。网为由呈网格样结构编织的纤维制成的装置。渔网通常为通过编结相对较细的线而形成的网状物。现代的网通常由人造纤维(诸如尼龙6、尼龙6,6、聚酯、聚丙烯以及聚乙烯)制成。

[0003] 渔网可被渔夫留在或丢失于海洋中。这些网称为幽灵网,会给鱼类及其他动物带来严重问题。一般而言,由人造纤维制成的渔网的(生物)降解速率通常极低。因此,这些网将保留于海洋生态系统中多年,从而导致大量幽灵网的积聚。

[0004] FAO及联合国环境署(UNEP)的最新评估表明,每年丢弃、丢失及舍弃的渔具量为约6.4亿千克。

[0005] 近年来,已启动许多举措以防止幽灵渔具进入环境,如收集海港中舍弃的渔网,且甚至在潜水志愿者的帮助下自海底移除这类渔网。

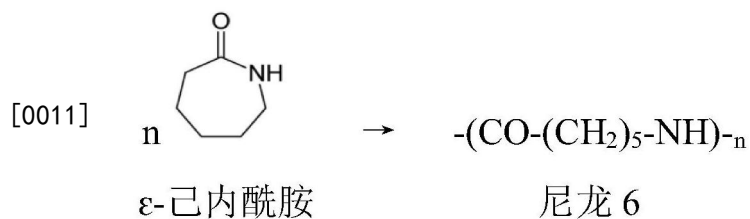
[0006] 所收集废弃渔网,包括包含尼龙6的渔网的最终去处范围为填埋、焚烧(任选地利用热量回收)、再造粒及混配至解聚合。再造粒及混配为将废弃塑料熔融(且任选地随后过滤以移除固态杂质),随后转化成挤出物或直接注入模具中的再循环过程。解聚合为一种将聚合物转化成其单体组分(在聚合物为尼龙6的情况下, $\epsilon$ -己内酰胺)的技术。

[0007] 机械再循环(还称为材料再循环或回塑(back-to-plastics)再循环)是指为了由机械过程(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处理的石油化学原料,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。

[0008] 解聚合或化学再循环为一种将聚合物转化成其单体组分的技术。所回收单体的规格决定其可替代原始单体用于所有抑或仅有限量的应用。原始单体是由之前从未使用或处理的石油化学原料,诸如天然气、煤炭或原油产生。

[0009] 1938年,Paul Schlack发明了尼龙6(CAS编号:25038-54-4),还称为N6、聚酰胺6、PA 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)]。

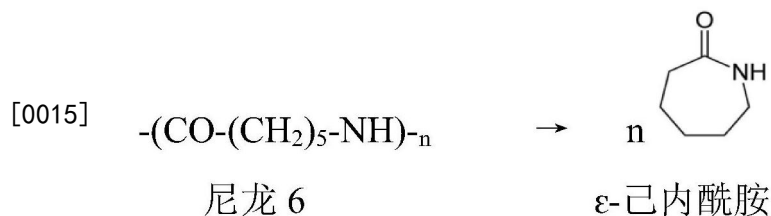
[0010] 一般而言,尼龙6(还称为聚酰胺6或聚己内酰胺)为通过在约260℃的温度下、在惰性氛围中进行 $\epsilon$ -己内酰胺的开环聚合而合成:



[0012] 用于产生原始ε-己内酰胺的方法描述于例如可经由[https://doi.org/10.1002/14356007.a05\\_031.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_031.pub3)以电子方式获得的Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry的章节“Caprolactam” (2018年5月25日), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany中。

[0013] 用于产生尼龙6的方法描述于例如可经由[https://doi.org/10.1002/14356007.a21\\_179.pub3](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。

[0014] 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:



[0016] 用于尼龙6的解聚合的方法已知。此类方法可在分批操作模式下、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。

[0017] L.A.Dmitrieva、A.A.Speranskii、S.A.Krasavin及Y.N.Bychkov, “Regeneration of ε-Caprolactam From Wastes In the Manufacture of Polycaproyamide Fibres and Yarns”, Fibre Chemistry, 第229-241页, 1986年3月, (译自Khimicheskies 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。

[0018] 可经由<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。

[0019] 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-己内酰胺的蒸汽流的温度下的饱和蒸汽压力的压力下进行。

[0020] 已在过去实践包含尼龙6的渔网的解聚合。已实践许多纯化技术及其组合以纯化自这些解聚合反应获得的粗ε己内酰胺。甚至经常使用如高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)的氧化剂来形成氧化锰(IV)(MnO<sub>2</sub>)粒子作为反应产物。移除这些MnO<sub>2</sub>粒子需要固液过滤且为相当繁琐及费力的工作。其他的应用以基于吸附的技术, 其中将如(活化)碳及硅藻土的固态吸附剂用作吸附剂。产生大量废料的这些技术同样为相当繁琐及费力的工作, 此外, 尽管尼龙6再循环

的历史较长,但通过这些方法获得的单体 $\epsilon$ -己内酰胺的质量仍尤其差。

[0021] 因此,通过包含尼龙6的渔网的解聚合获得的 $\epsilon$ -己内酰胺仅应用于要求不太高的应用(降级循环),如工程塑料及地毯。若自渔网的解聚合获得的 $\epsilon$ -己内酰胺用于更高要求的应用,则其需要与大量较高等级及更纯等级的 $\epsilon$ -己内酰胺掺合以便掩饰自渔网的解聚合获得的 $\epsilon$ -己内酰胺的相当不良的质量。用于产生细纺织纤维的尼龙6的高速熔融纺丝需要高质量 $\epsilon$ -己内酰胺作为原料。用于这些应用的高质量 $\epsilon$ -己内酰胺等级不仅应为极纯的,而且其特性不会随时间推移改变。

[0022] 总之,用于回收来自包含尼龙6的渔网的 $\epsilon$ -己内酰胺的先前技术方法未能产生可用以替换原始 $\epsilon$ -己内酰胺等级以用于高要求应用的高质量 $\epsilon$ -己内酰胺等级。

[0023] 目前,尚无可用于回收来自包含尼龙6的渔网的高纯度 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺回收方法。

[0024] 此外,需要允许以经济上合理的方式回收来自包含尼龙6的渔网的高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的方法。回收的高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的生产成本应与原始高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的生产成本相似或更低。

[0025] 此外,需要提供来自包含尼龙6的渔网的高纯度等级 $\epsilon$ -己内酰胺,其碳足迹明显低于通过如下方法产生的 $\epsilon$ -己内酰胺,该方法使用经由例如通过环己酮肟的贝克曼重排(Beckmann rearrangement)新合成而获得的原始 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0026] 而且,需要在不使用如高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )的氧化剂或如(活化)碳及硅藻土的吸附剂的情况下,纯化通过包含尼龙6的渔网的解聚合获得的粗 $\epsilon$ -己内酰胺。基于这些氧化剂及吸附剂的技术相当费力且产生固体废料。

[0027] 而且,需要一种用于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料产生高纯度等级的 $\epsilon$ -己内酰胺的工厂。

[0028] 最后,需要允许在工业规模上回收来自包含尼龙6的渔网的 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,以便加工每年废弃的大量包含尼龙6的渔网。

## 发明内容

[0029] 本发明的目标在于满足上文所描述的需求中的一个或多个及克服或减轻与先前技术方法相关的缺点。

[0030] 尤其,本发明的目标在于提供一种用于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的方法。就此而言,本发明的另一目标在于提供一种用于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,该高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺可替换高纯度原始 $\epsilon$ -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。

[0031] 本发明的另一目标在于提供一种用于在工业规模上从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收高纯度等级 $\epsilon$ -己内酰胺的方法。

[0032] 本发明的目标还在于提供一种用于以经济实惠方式从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收高纯度等级 $\epsilon$ -己内酰胺的方法。本发明的目标尤其在于提供一种适合于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收高纯度等级 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,其不超过原始高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺的生产成本。

[0033] 本发明的目标还在于提供一种用于纯化通过衍生于包含尼龙6的渔网的材料解聚合获得的粗 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,其不产生固体废料。

[0034] 本发明的另一目标在于提供来自衍生于包含尼龙6的渔网的材料的高纯度等级 $\epsilon$ -己内酰胺,其特征在于碳足迹明显低于通过如下方法产生的 $\epsilon$ -己内酰胺,该方法使用经由例如通过环己酮肟的贝克曼重排新合成而获得的原始 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0035] 因此,本发明的目标还在于提供一种降低包含尼龙6的废弃渔网的环境负担的方法。

[0036] 本发明的目标还在于提供一种用于从衍生于包含尼龙6的渔网的材料产生高纯度等级的 $\epsilon$ -己内酰胺的工厂。

[0037] 一个或多个其他目标可由本说明书的其余部分变得显而易见。

[0038] 所有、若干或至少一个前述目标为通过如权利要求1的方法、如权利要求13的工厂及如权利要求15的产品来达成的。

[0039] 本发明提供一种用于在工厂中从衍生于包含尼龙6的渔网的材料回收经纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的方法,其中该工厂包含:

[0040] -解聚合区段[B],

[0041] -回收区段[C],以及

[0042] -纯化区段[D],

[0043] 且其中方法包含以下步骤:

[0044] a) 将衍生于包含尼龙6的渔网的材料装入解聚合区段[B];

[0045] b) 在解聚合区段[B]中,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,使衍生于包含尼龙6的渔网材料解聚合,以便获得包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流;

[0046] c) 从解聚合区段[B]排出包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流,且在回收区段[C]中自该流回收粗 $\epsilon$ -己内酰胺;以及

[0047] d) 在纯化区段[D]中纯化该粗 $\epsilon$ -己内酰胺以获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺,其中纯化包含以下步骤:

[0048] (i) 用有机溶剂萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺,由此获得有机相,且其中有机相包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺以及杂质;以及

[0049] (iv) 通过在10至95°C的温度下自包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液结晶 $\epsilon$ -己内酰胺来获得经纯化 $\epsilon$ -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包含尼龙6的渔网的高等级 $\epsilon$ -己内酰胺。从几个角度来看,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包含尼龙6的渔网材料,其不同之处可能在于例如其总体组成和/或其尼龙6含量。其次,本发明的方法允许使 $\epsilon$ -己内酰胺与非 $\epsilon$ -己内酰胺化合物有效分离,使得可获得高纯度等级的 $\epsilon$ -己内酰胺,其可替换高纯度原始 $\epsilon$ -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。第三,本发明的方法如此有效,使得可以高产率获得 $\epsilon$ -己内酰胺。第四,本发明的方法允许在工业规模上回收来自包含尼龙6的渔网的 $\epsilon$ -己内酰胺,以便加工当前废弃的大量包含尼龙6的渔网。最后,本发明的方法

允许产生碳足迹明显低于如下 $\epsilon$ -己内酰胺的 $\epsilon$ -己内酰胺,该 $\epsilon$ -己内酰胺通过例如经由环己酮肟的贝克曼重排重新合成 $\epsilon$ -己内酰胺而产生。本发明的方法允许有效地加工包含尼龙6的渔网及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 $\epsilon$ -己内酰胺2千克CO<sub>2</sub>当量的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺,与自环己酮肟的贝克曼重排获得的“原始” $\epsilon$ -己内酰胺的产生相关联的每千克 $\epsilon$ -己内酰胺6.5至7.5kg CO<sub>2</sub>当量(基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)相比,该碳足迹是明显的改良。除非另有说明,否则本文所陈述的产品碳足迹的值为基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据,且位置为欧洲。

[0051] 紧接着本发明的所述方法,本发明还提供一种工厂,其用于在工厂中自包含尼龙6的渔网产生经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺,其中该工厂包含:

[0052] 解聚合区段[B],

[0053] 回收区段[C],

[0054] 纯化区段[D],且

[0055] 其中工厂被配置为用于实施本发明的方法。

[0056] 本发明还提供经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺,其经由使根据本发明的方法自包含尼龙6的渔网产生的尼龙6解聚合而获得,其中 $\epsilon$ -己内酰胺的产品碳足迹小于每千克经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺2千克CO<sub>2</sub>当量(基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。

[0057] 本发明的有利实施方式是指示于从属权利要求中且更详细说明于下文。

## 具体实施方式

[0058] 优选的实施方式的详细说明

[0059] 包含尼龙6的渔网

[0060] 本发明的方法使用包含尼龙6的渔网或衍生于这类渔网的渔网材料作为起始材料。包含尼龙6的渔网通常为固体材料,尤其包含尼龙6的渔网通常为通过编结相对较细的包含尼龙6的线形成的网状物。如本文所用的衍生于包含尼龙6的渔网的材料意谓例如在粉碎、洗涤、分类、致密化等之后衍生于包含尼龙6的渔网的材料。本揭露内容使用术语“渔网”,还指代“渔网材料”,即这些术语在本文中同义地使用。除非上下文另外明确规定,否则如在本揭露内容及申请专利范围中所使用,单数形式“一”及“该”包括复数形式,尤其在“一个或多个”的意义上。

[0061] 包含尼龙6的渔网可含有在其聚合、线的形成期间或之后添加的多种化合物以达成不同特性变化。这些化合物包括例如增亮剂、硬化剂、抗静电润滑剂、着色剂、增亮剂、纺丝加工剂、表面光滑剂、抗氧化剂、UV稳定剂等等。渔网的组成还视其确切应用而定。因此,鱼类养殖网、围网及底托网具有不同化学组成。

[0062] 浸入海水的表面迅速被称为海洋生物积垢或生物污损的海洋生物覆盖。生物污损群集为由若干过程引起的复杂现象,这类过程的速率及程度受最接近表面的许多物理、化学及生物因素影响且影响大部分湿润表面,从而产生巨大财物成本。藻类及藤壶的积聚增加了船舶的阻力且毁坏水产养殖的保护及其中使用的设备。

[0063] 如今,用毒性铜或其他杀生物剂调配防污涂料以预防海洋固着生物的生长。铜为有效且仍广泛使用的杀生物剂。然而,其有效性相对较短,通常仅几个月,因此需要频繁清洁及再涂覆涂料。除经济因素以外,铜或其他杀生物剂的浸出引起海水污染及非目标生物



体的问题。

[0064] 本发明的方法具有不同于例如受限于相当纯的含尼龙6材料,如地毯及包含PA 6的纺丝废料的先前技术的方法的优势,本发明的方法不限于此且尤其还可极其成功地应用于任何种类的包含尼龙6的渔网。

[0065] 可能的预处理步骤

[0066] 在进行本发明的方法的步骤a)之前,含有包含尼龙6的渔网的物质经历预处理区段[A]中的用以获得衍生于包含尼龙6的渔网的材料的预处理,尤其清洁区段[ $\alpha$ ]中的清洁和/或机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]和/或致密化区段[ $\gamma$ ]中的机械尺寸减小。此具有如下优势:装入解聚合区段[B]的包含尼龙6的渔网较少混杂有非尼龙6材料,其改良在本发明的化学工厂中产生的 $\epsilon$ -己内酰胺的产率及纯度。另一优势在于可更容易处置尺寸减小和/或致密的包含尼龙6的渔网。

[0067] 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,因为移除的任何非尼龙6材料将因此不干扰本发明的方法的下一步骤。

[0068] (废弃的)包含尼龙6的渔网可与各种其他材料,如岩石、金属材料(例如线、链、锚)、有机材料(例如死鱼及贻贝)以及其他(海洋)垃圾(例如绳索、(聚苯乙烯泡沫)浮体及沉降管线)混合。另外,(废弃的)包含尼龙6的渔网可与非尼龙6渔网,如由尼龙6,6、聚对苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)制成的彼等渔网混合。(废弃的)包含尼龙6的渔网还可涂布有例如基于如铜的金属的防污涂层或含有非金属的防污涂层。

[0069] (废弃的)包含尼龙6的渔网的尺寸很大程度上视确切应用而定。(废弃的)包含尼龙6的渔网在几平方米至大于200,000平方米的范围内。此类巨大的网为例如围网及竖直设定于水中、浮体附接至上边缘、重物附接至下边缘且具有收网线穿过的系列环的网,其可长1.5km且深大于150m。

[0070] 优选地,将包含尼龙6的渔网碎片化成碎片,之后在步骤a)中于解聚合区段[B]中解聚合。此机械预处理,即包含尼龙6的渔网的机械粉碎或碎片化可例如通过切割、撕碎、磨碎、研磨和/或切削来达成。在优选的实施方式中,将包含尼龙6的渔网呈重量范围为0.005克至100千克、优选0.01克至10千克且最优选0.02克至1千克的碎片形式装入步骤a)。使用具有前述重量的包含尼龙6的渔网的碎片具有如下优势:可更容易地处置和/或通过用溶剂洗涤来清洁这类碎片。

[0071] 任选地,在包含尼龙6的渔网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大金属碎片、岩石及其他干扰材料。优选地,在包含尼龙6的渔网的机械粉碎或碎片化之前或之后,移除包含非尼龙6的材料,如包含聚乙烯、聚丙烯及尼龙6,6的材料,如渔网,如下文进一步描述。可以机械方式或手动完成外来材料的移除。这些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。尤其,移除尼龙6,6为有利的,因为其干扰尼龙6的解聚合,使得反应器自身堵塞,降低 $\epsilon$ -己内酰胺的回收产率且干扰所回收 $\epsilon$ -己内酰胺之后续纯化。

[0072] 优选地,还在包含尼龙6的渔网的机械粉碎或碎片化之前移除具有基于Cu的防污涂层的(包含尼龙6的)渔网。更优选地,在额外的单独洗涤步骤中洗涤具有基于Cu的防污涂

层的渔网,使得移除基于Cu的防污涂层。随后可将此经洗涤净材料添加至具有类似组成的材料。

[0073] 任选地,将外来材料与已以机械方式粉碎或碎片化的包含尼龙6的渔网分离。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包含尼龙6的渔网中的外来材料为有利的,因为此类材料可干扰尼龙6的解聚合,降低 $\epsilon$ -己内酰胺的回收产率,且干扰所回收 $\epsilon$ -己内酰胺的后续纯化。

[0074] 任选地,通过在装入解聚合区段[B]之前用溶剂、优选水洗涤来清洁包含尼龙6的渔网。优选地,将浓度相对于溶剂在0至20重量%范围内的洗涤剂添加至溶剂以改良洗涤效率。NaOH为优选洗涤剂。优选地,将含有0至10重量%NaOH的水溶液用于洗涤步骤中,更优选0至5重量%NaOH。优选地,通过用含有1至5重量%NaOH、优选1.5至3重量%NaOH、更优选约2重量%NaOH的水溶液洗涤来移除基于Cu的防污涂层。NaOH的增强洗涤效果最可能由包括生物聚合物及非生物聚合物的分子的增强水解引起。此外,已知NaOH水解共聚物,如聚乙烯-乙酸乙烯酯(PEVA,还称为EVA)用于基于Cu的防污涂层。优选地,将洗涤溶剂加热以进一步增强洗涤过程。在另一优选的实施方式中,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包含尼龙6的渔网的残余洗涤剂及污迹。

[0075] 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,如高速摩擦垫圈。

[0076] 洗涤包含尼龙6的渔网,尤其洗涤以机械方式粉碎或碎片化的包含尼龙6的渔网为有利的,因为移除了所有(附着)污迹,因此不会干扰本发明的方法的后续步骤。

[0077] 任选地,在清洁步骤之后且在装入解聚合区段[B]之前干燥包含尼龙6的渔网。此举具有如下优势:经清洁的包含溶剂尼龙6的渔网的重量降低,且下一方法步骤不会受洗涤溶剂稀释或污染的影响。

[0078] 任选地,将优选经洗涤且减小尺寸的包含尼龙6的渔网装入熔炉(例如挤压机)。在熔炉中熔融包含尼龙6的渔网。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进料至制粒机。制粒机将产物切割成粒料。将粒料或经熔融且任选地经过滤的聚合物熔融物直接装入解聚合区段[B]。

[0079] 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(衍生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。在优选的实施方式中,粒料的长度在1至50mm、优选2至25mm、更优选3至15mm范围内。

[0080] 优选经清洁及减小尺寸的包含尼龙6的渔网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,诸如有利于(自动化)进料至解聚合区段[B]中的待处理材料的

均匀形状及结构。

[0081] 进行包含尼龙6的渔网的预处理的场所及解聚合区段[B]所处的场所可相同。然而,优选地,预处理步骤中的一个或多个在不同位置,例如在收集废弃的包含尼龙6的渔网的海港附近和/或在专门预处理废弃渔网的位置进行。在各个位置预处理的包含尼龙6的渔网随后可装入用于自包含尼龙6的渔网产生经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的本发明的(化学)工厂的解聚合区段[B]。

[0082] 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]中对包含含有尼龙6的渔网的物质进行预处理,尤其在清洁区段[ $\alpha$ ]中进行清洁和/或在机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]和/或致密化区段[ $\gamma$ ]中进行机械尺寸减小,以获得衍生于包含尼龙6的渔网的材料。

[0083] 装入步骤a)

[0084] 在本发明的步骤a)中,将任选地已减小尺寸和/或洗涤和/或熔融且再固化的包含尼龙6的渔网装入解聚合区段[B]。解聚合区段[B]包含一个或多个串联和/或并联运行的解聚合反应器。

[0085] 在一个实施方式中,在装入解聚合区段[B]之前,以机械方式将包含尼龙6的渔网压缩成较小体积。此举具有中间储存及转运所需的体积较小的优势且还可有助于供料至解聚合区段[B]。

[0086] 在另一实施方式中,在装入解聚合区段[B]之前,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,将包含尼龙6的渔网压缩成密度增大的粒子。同样,此举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[B]。

[0087] 在另一优选的实施方式中,在装入解聚合区段[B]之前,尤其在对包含尼龙6的渔网进行清洁步骤之后,干燥包含尼龙6的渔网。此举具有将较少溶剂或不将溶剂引入解聚合区段[B]中的优势。预期引入解聚合区段[B]中的溶剂对解聚合过程有负面影响(例如解聚合反应速率降低,催化剂消耗更高,能量消耗更高,以及预期在解聚合区段[B]中所得的包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流含有更多杂质)。

[0088] 优选地将(衍生于)包含尼龙6的渔网(的材料)呈固态相形式或呈熔融物形式进料至解聚合反应器。优选地,包含尼龙6的渔网呈熔融物形式装入。呈熔融物形式进料可通过使用挤压机、齿轮泵或其他技术人员已知的构件来达成。

[0089] (衍生于)包含尼龙6的渔网(的材料)至解聚合反应器的进料可通过包含尼龙6的渔网的连续或间歇供料来实现。

[0090] 解聚合步骤b)

[0091] 在解聚合区段[B]中,使衍生于包含尼龙6的渔网的材料解聚合以形成 $\epsilon$ -己内酰胺。所形成的 $\epsilon$ -己内酰胺呈包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流形式从解聚合区段排出。

[0092] 包含尼龙6的渔网的解聚合是在解聚合区段[B]中通过将包含尼龙6的渔网的温度提高至至少180℃但不高于400℃的温度来达成。用于解聚合反应的优选温度范围为200℃至350℃,更优选220℃至340℃,且最优选240℃至325℃。

[0093] 一般而言, $\epsilon$ -己内酰胺形成速率在高温下提高。低于400℃的温度优选,因为在高于400℃的温度下,会更频繁地发生尼龙6的副反应及杂质的反应,此将引起更多样的杂质的形成。部分这些杂质将最终存在于从解聚合反应器排出的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的产物流中。

在本发明的优选的实施方式中,在220℃至340℃或240℃至325℃范围内的温度下进行包含尼龙6的渔网的解聚合。此温度范围允许产生尤其纯的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0094] 解聚合区段[B]中的压力可变化且可在1kPa至100MPa、优选10kPa至5MPa、更优选25kPa至2MPa、最优选50kPa至1MPa的范围内。此压力范围允许产生尤其纯的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0095] (衍生于)包含尼龙6的渔网(的材料)的解聚合可在存在或不存在溶剂的情况下达成。优选地,(衍生于)包含尼龙6的渔网(的材料)的解聚合是在存在水作为溶剂的情况下达成。在此情况下,水优选地呈蒸汽,尤其过热蒸汽形式。

[0096] 优选地,解聚合将在0.1小时至24小时、更优选0.5小时至6小时内完成。

[0097] 将水呈蒸汽形式进料至解聚合反应器允许任选地在无进一步加热的情况下获得包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流。此蒸汽流中 $\epsilon$ -己内酰胺与水的重量比可通过修改进料至解聚合区段[B]中的包含尼龙6的渔网的蒸汽量来调整。在一优选的实施方式中,步骤b)中的解聚合是在存在水的情况下进行,其中包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流为包含重量比为1:1至1:50、优选1:2至1:15、更优选1:2至1:10且最优选1:3至1:8的 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流。

[0098] 优选地,包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流中的 $\epsilon$ -己内酰胺具有0.1kPa至1MPa、更优选0.3kPa至0.5MPa且最优选1kPa至0.1MPa的分压。

[0099] 在解聚合反应期间,可形成分解产物,包括 $\epsilon$ -己内酰胺的线性寡聚物及 $\epsilon$ -己内酰胺的环状寡聚物。另外,包含尼龙6的渔网的进料流还可含有其他组分,即杂质,诸如非尼龙6化合物及预处理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,倘若将水用作溶剂,则从解聚合区段[B]移除的蒸汽流不仅包含水及 $\epsilon$ -己内酰胺,而且包含杂质。

[0100] 优选地,将温度在100℃与600℃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 $\epsilon$ -己内酰胺不需要其他热量输入。在另一优选的实施方式中,解聚合区段[B]装入有温度在220℃至575℃范围内的过热蒸汽。在更优选实施方式中,解聚合区段[B]装入有温度在275℃至500℃范围内的过热蒸汽。在另一优选的实施方式中,进行解聚合反应及蒸发所形成 $\epsilon$ -己内酰胺所需的一部分热量输入是经由解聚合反应器的壁引入。

[0101] 一般而言,从解聚合区段[B]移除的蒸汽流的质量小于解聚合区段的总进料的质量。解聚合区段[B]的总进料包含含有尼龙6的渔网及任选的溶剂、催化剂、额外试剂和/或解聚合剂。因此,在无任何额外措施的情况下,解聚合区段[B]中将存在材料(通常称为『残余材料』)的积聚。优选地,从解聚合区段[B]排出另一流。此举具有减少或避免解聚合区段[B]中的材料积聚的优势。在将磷酸用作解聚合催化剂的情况下,额外流可包含存在于包含尼龙6的渔网中的杂质、未解聚合尼龙6、未蒸发 $\epsilon$ -己内酰胺、催化剂以及在解聚合条件下形成的化合物,如磷酸一铵、磷酸二铵和/或磷酸三铵。在优选的实施方式中,从解聚合区段[B]排出包含磷酸一铵、磷酸二铵和/或磷酸三铵的流。更优选地,从解聚合区段[B]间歇或连续排出的此流包含重量分率为0.01至50重量%、优选0.1至25重量%、更优选0.5至10重量%、最优选0.5至5重量%的磷酸一铵、磷酸二铵和/或磷酸三铵。

[0102] 可在存在额外解聚合剂,诸如氨的情况下进行包含尼龙6的渔网在存在蒸汽的情况下的解聚合。解聚合区段[B]中的氨的浓度可变化。因此,倘若解聚合区段[B]中存在氨,

则从解聚合区段[B]移除的蒸汽流不仅包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质,而且还可包含氨。

[0103] 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)或布忍斯特(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; $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;及 $\text{SiO}_2$ ;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,将正磷酸、磷酸钠、磷酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠及碳酸氢钾用作催化剂。更优选地,将正磷酸、对甲苯磺酸、硼酸及氢氧化钠用作催化剂。在特别优选的实施方式中,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。

[0104] 然而,在另一优选的实施方式中,不将催化剂用于包含尼龙6的渔网的解聚合。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,与在存在催化剂的情况下实施的包含尼龙6的渔网的解聚合相比,通常所需更高温度(及压力)。

[0105] 使用催化剂(及尤其正磷酸)的优势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 $\epsilon$ -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。优选地,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100重量%。更优选地,催化剂含量为0.1至50重量%。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25重量%且更优选1至20重量%。催化剂对甲苯磺酸的优选含量为10至35重量%且更优选含量为15至30重量%。

[0106] 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。如本文所用的术语“分批模式”、“半连续模式”及“连续模式”是指将含尼龙6原料,即包含尼龙6的渔网及任选的催化剂装入解聚合反应器的模式,及从解聚合反应器排出残余材料的模式。

[0107] 在优选的实施方式中,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,即包含尼龙6的渔网,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 $\epsilon$ -己内酰胺呈包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流形式从解聚合反应器排出。接下来,中断将过热蒸汽装入解聚合反应器。在任选地从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。在优选的实施方式中,不在各个循环之间移除残余材料。

[0108] 在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 $\epsilon$ -己内酰胺呈包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流形式从解聚合反应器连续地排出。任选地,将催化剂连续地或间歇地装入解聚合反应器。另外,从解聚合反应器连续地排出残余材料。优选地,包含尼龙6的渔网呈熔融物形式装入。优选地,催化剂呈熔融物、浆液或溶液形式装入。

[0109] 在另一优选的实施方式中,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 $\epsilon$ -己内酰胺呈包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流从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从解聚合反应器间歇地排出。

[0110] 回收步骤c)

[0111] 在回收区段[C]中,从解聚合区段[B]排出的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流回收 $\epsilon$ -己内酰胺。此流包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质。优选地,此回收通过包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流的(部分)冷凝进行。

[0112] 优选地,在不将溶剂装入解聚合区段[B]的情况下,将通过冷凝获得的 $\epsilon$ -己内酰胺溶解于水中,由此获得富 $\epsilon$ -己内酰胺相。此富 $\epsilon$ -己内酰胺相还包含杂质。

[0113] 优选地,在将水作为溶剂装入解聚合区段[B]的情况下,从解聚合区段[B]排出的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流包含 $\epsilon$ -己内酰胺、水及杂质。水可呈液体形式或呈蒸汽形式装入。优选地,水呈蒸汽形式装入。可通过将此蒸汽或气流从解聚合反应器,优选自顶部送至(优选部分)冷凝器来将 $\epsilon$ -己内酰胺与从解聚合区段[B]排出的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流分离,以获得含有 $\epsilon$ -己内酰胺的冷凝物。优选地,通过将产物流从解聚合反应器,优选自顶部送至蒸馏管柱来将 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺相。

[0114] 回收区段[C]中回收的 $\epsilon$ -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自包含尼龙6的渔网的非尼龙6组分(的分解产物)的杂质。在步骤c)中回收的粗 $\epsilon$ -己内酰胺包含水及 $\epsilon$ -己内酰胺,优选地,其为包含 $\epsilon$ -己内酰胺的水溶液。因此,在回收区段[C]中回收的粗 $\epsilon$ -己内酰胺需要额外纯化以得到高纯度 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺相比纯度较低,即含有较多杂质。

[0115] 优选地,粗 $\epsilon$ -己内酰胺包含在6至95重量%、更优选20至90重量%且最优选35至80重量%范围内的 $\epsilon$ -己内酰胺。其余部分主要为水。

[0116] 纯化步骤d)

[0117] 在步骤d)中,在纯化区段[D]中纯化回收区段[C]中获得的粗 $\epsilon$ -己内酰胺,以得到高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0118] 任选地,在装入纯化区段[D]之前,过滤粗 $\epsilon$ -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。

[0119] 任选地,在装入纯化区段[D]之前,使油与粗 $\epsilon$ -己内酰胺分离。油分离确保移除杂质,否则其可能阻碍进一步纯化过程。

[0120] 通过首先在步骤(i)中用有机溶剂萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺而自粗 $\epsilon$ -己内酰胺获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺,由此获得水相及包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相。藉以萃取粗 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺的有机溶剂为选自由环己烷、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 $\epsilon$ -己内酰胺的有机溶剂为选自由苯、甲苯、醇及其混合物组成的组。更优选地,用于萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺的有机溶剂为选自由甲苯、1-辛

醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基己醇及其混合物组成的组。优选地,有机溶剂与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比为0.01:1至40:1,优选0.05:1至15:1,更优选0.1:1至7:1,且最优选0.1:1至5:1。

[0121] 任选地,将用于萃取粗 $\epsilon$ -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。

[0122] 在另一实施方式中,其中有机溶剂具有比粗 $\epsilon$ -己内酰胺低的密度,在逆流操作萃取管柱中实施步骤d) (i) 中利用有机溶剂的萃取,其中在管柱上部引入待纯化的粗 $\epsilon$ -己内酰胺且在下部引入有机溶剂。萃取产生包含水及杂质的水相及包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相。萃取产生包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,其中杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比相比粗 $\epsilon$ -己内酰胺中杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于此萃取, $\epsilon$ -己内酰胺比萃取的前更纯。

[0123] 在本发明的另一实施方式中,其中有机溶剂具有比粗 $\epsilon$ -己内酰胺高的密度,在逆流操作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 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相。萃取产生包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,其中杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比相比粗 $\epsilon$ -己内酰胺中杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于此萃取, $\epsilon$ -己内酰胺比萃取之前更纯。

[0124] 任选地,在进入步骤d) (iv) 之前用水或用碱性水溶液洗涤包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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2.0重量%的氢氧化钠或氢氧化钾。

[0125] 技术人员可通过常规实验测定有效洗涤包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相所需的水或碱性水溶液的量。优选地,相对于排除溶解于待洗涤有机相中的 $\epsilon$ -己内酰胺的有机溶剂的量,此量在0.1与5重量%之间。在另一优选的实施方式中,在逆流操作洗涤管柱中实施用水或碱性水溶液洗涤包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的经洗涤有机相及包含残余物的水相。通常,包含残余物的水相包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质。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。

[0126] 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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的所获得有机相的溶剂,由此包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相中的有机溶剂经水置换,且由此获得包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,且其中溶剂转换方法为选自基于用水反萃取(还称为再萃取)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。

[0127] 如本文所用的术语“置换”意谓存在于包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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。

[0128] 溶剂转换可为基于用水反萃取的方法,由此获得包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于

或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相。优选地,汽提和/或蒸馏包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的此水相以移除残余有机溶剂。尽管用于反萃取 $\epsilon$ -己内酰胺的水的量可变化,但使用的水量优选是基于回收的 $\epsilon$ -己内酰胺重量的0.3至20倍、更优选0.4至10倍且最优选0.5至5倍。

[0129] 优选地,可在逆流操作萃取管柱中实施利用水的反萃取。

[0130] 在另一优选的实施方式中,其中已任选地经洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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。反萃取产生包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相及包含杂质的有机溶剂相。反萃取产生包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,其杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比相比反萃取之前包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相中的杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于反萃取,获得更纯的 $\epsilon$ -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。

[0131] 在另一优选的实施方式中,其中包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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。反萃取产生包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相及包含杂质的有机溶剂相。反萃取产生包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,其杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比相比反萃取之前包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相中的杂质与 $\epsilon$ -己内酰胺的重量比降低。因此,由于反萃取, $\epsilon$ -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。

[0132] 因此,根据本发明的特定有利实施方式,在步骤d) (i) 中萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺之后,步骤d) 中的纯化还包含步骤(ii) a) 基于用水反萃取的溶剂转换。

[0133] 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。在优选的实施方式中,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、 $\epsilon$ -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,在添加水的情况下呈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”意谓移除包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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,将呈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。

[0134] 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。

[0135] 在另一优选的实施方式中,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。

[0136] 将包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -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。在回流下意谓将呈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,呈液体



形式装入蒸馏管柱的上部。包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的剩余有机相含有较高重量百分比量的 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点高于 $\epsilon$ -己内酰胺的化合物,以及较低重量百分比的沸点低于 $\epsilon$ -己内酰胺的化合物。

[0137] 在第二阶段中,自包含有机溶剂、 $\epsilon$ -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,在添加水的情况下呈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。

[0138] 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”意谓移除包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的剩余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,将呈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。

[0139] 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。

[0140] 溶剂调换蒸馏(作为单段法或作为二段法执行)产生包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的水相及任选的残余有机溶剂。优选地,此水相的 $\epsilon$ -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。

[0141] 因此,根据本发明的特定有利实施方式,在步骤d) (i) 中的粗 $\epsilon$ -己内酰胺的萃取之后,步骤d) 中的纯化还包含步骤(ii)b): 基于溶剂调换蒸馏的溶剂转换。

[0142] 任选地,根据本发明的方法的步骤d) (iii),在步骤d) (iv) 中的结晶之前,通过在真空条件下蒸馏来移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质,由此获得包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的相。获得的包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的相比装入步骤d) (iii) 的相更纯,即含有更少杂质。

[0143] 在本发明的方法的步骤d) (iii) 中,蒸馏通过步骤d) (i) 中的萃取获得、任选地用水或用碱性水溶液洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,以自该有机相移除有机溶剂及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。优选地,在减压下实施蒸馏。更优选地,在小于80kPa、更优选小于20kPa且最优选小于10kPa的压力下进行蒸馏。优选地,温度在90°C与210°C之间且更优选地在110°C与180°C之间。这些温度是指进行蒸馏的蒸馏管柱的底部中的温度。

[0144] 或者,在本发明的方法的步骤d) (iii) 中,蒸馏通过步骤d) (ii) 中的溶剂转换获得的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,以自该水相移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。

[0145] 优选地,首先自包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相蒸发水。蒸发水之后,蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺以回收高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺。优选地,在减压下实施蒸馏。更优选地,在小于50kPa、更优选小于20kPa且最优选小于10kPa的压力下进行蒸馏。优选地,温度在100°C与200°C之间且更优选地在110°C与180°C之间。这些温度是指进行蒸馏的

蒸馏管柱的底部中的温度。

[0146] 蒸馏包括使低沸点有机杂质(具有低于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点)与 $\epsilon$ -己内酰胺分离和/或使有机高沸点杂质(具有高于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点)与 $\epsilon$ -己内酰胺分离。蒸馏优选地包括:在第一步骤中,自 $\epsilon$ -己内酰胺分离出低沸点杂质作为顶部产物且产生作为底部产物的含有高沸点杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺。在第二步骤中,分离出高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺作为顶部产物,且获得包含 $\epsilon$ -己内酰胺及高沸点杂质的蒸馏残余物作为底部产物。

[0147] 因此,根据本发明的特定有利实施方式,在步骤d) (iv)中的结晶之前,步骤d)中的纯化还包含步骤(iii):在真空条件下蒸馏移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。

[0148] 在优选的实施方式中,在步骤d) (iii)中的蒸馏移除之前,将碱金属氢氧化物,优选NaOH添加至包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相。优选地,添加的NaOH的量在每千克 $\epsilon$ -己内酰胺0.5至100mmol、更优选及最优选2至80mmol的范围内。实验已显示,添加碱金属氢氧化物,尤其NaOH允许沸点低于及高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的尤其有效的蒸馏移除。

[0149] 在另一优选的实施方式中,在步骤d) (iii)中的蒸馏移除之前,将氧化剂,例如高锰酸钾、高锰酸钠和/或过氧化氢添加至包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相。最优选地,将高锰酸钾用作氧化剂。

[0150] 氧化剂可呈固体形式、呈浆液形式或以水溶液形式添加至包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,以便获得稀释水溶液。技术人员可通过常规实验测定有效氧化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的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方法中用作进料的包含尼龙6的废弃渔网的组成而定。优选地,相对于溶解于待氧化水相中的 $\epsilon$ -己内酰胺的量,氧化剂的量在0.01重量%与5重量%之间。

[0151] 在本发明的方法中用于氧化水溶液的温度可变化。优选地,在步骤d) (iii)中的蒸馏移除之前,在20℃至85℃范围内、更优选30℃至80℃范围内的温度下用氧化剂氧化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水溶液,其中氧化剂为选自以下组成的组:高锰酸钾、高锰酸钠及过氧化氢以及其组合,尤其高锰酸钾。

[0152] 用于用氧化剂氧化的时长可变化。优选地,用氧化剂氧化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水溶液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。

[0153] 用于用氧化剂氧化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相中的 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺与水。任选地,在将氧化剂添加至水相之前,调适 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺与水的重量比。

[0154] 在将高锰酸钾或高锰酸钠用作氧化剂的情况下,形成氧化锰(IV) ( $\text{MnO}_2$ ) 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,如活性碳或硅藻土粒子来改良过滤程序。

[0155] 在本发明的优选的实施方式中,在步骤d) (iv)中的结晶之前,在存在氢化催化剂

的情况下氢化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的水溶液。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、钯/碳、雷氏镍 (Raney nickel)、镍/硅及镍/氧化铝。优选地,利用含镍催化剂。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。若使用含钯非均质催化剂,则钯含量一般将在0.01wt.%与10wt.%之间。

[0156] 非均质催化剂可以各种方式与含氢反应混合物接触。氢化可例如在搅拌槽反应器中发生,其中催化剂粒子悬浮于待纯化的混合物中(浆液相过程)。在另一实施方式中,氢化在固定床反应器中进行,其中催化剂固定于反应器中。

[0157] 氢化可在包含含水 $\epsilon$ -己内酰胺混合物、气态氢及非均质氢化催化剂的三相系统(气体、液体、固体)中进行。或者,氢化可在包含完全或部分氢饱和的含水 $\epsilon$ -己内酰胺混合物以及非均质氢化催化剂的二相系统(液体、固体)中进行。可通过本领域技术人员已知的任何方法实现氢于水- $\epsilon$ -己内酰胺混合物中的溶解以获得完全或部分氢饱和的混合物。

[0158] 氢化温度一般在20与160°C之间。氢化压力一般在0.1与15MPa之间。

[0159] 实施水- $\epsilon$ -己内酰胺混合物的氢化以氢化存在于不纯 $\epsilon$ -己内酰胺中的不饱和化合物。存在这些不饱和化合物为不利的,因为其可削弱通过聚合 $\epsilon$ -己内酰胺而制备的尼龙6的物理机械特性。由氢化形成的饱和化合物不会不利地影响尼龙6的这些物理机械特性,此外这些化合物更易于在氢化步骤之后于例如蒸馏步骤和/或结晶步骤中移除。

[0160] 在本发明的方法的步骤d) (iv)中,通过在10至95°C的温度下、更优选在20至85°C的温度下自包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液结晶 $\epsilon$ -己内酰胺来获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0161] 通过结晶自其获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液为包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,其任选地用水或用碱性水溶液洗涤,其通过步骤d) (i)中的萃取获得。优选地,通过结晶自其获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液为包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相,其通过步骤d) (ii)中的溶剂转换获得。更优选地,通过结晶自其获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液为包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的相,其通过步骤d) (iii)中在真空条件下的蒸馏获得。

[0162] 优选地,步骤d) (iv)中的 $\epsilon$ -己内酰胺结晶过程包含以下步骤:

[0163] 1. 将包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液进料至结晶器中;

[0164] 2. 在结晶器中设定条件,以使得形成 $\epsilon$ -己内酰胺晶体及母液;

[0165] 3. 分离 $\epsilon$ -己内酰胺晶体与母液;

[0166] 4. 使母液再循环。

[0167] 更优选地,步骤d) (iv)中的 $\epsilon$ -己内酰胺结晶过程包含以下步骤:

[0168] 1. 将包含 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的溶液进料至结晶器中;

[0169] 2. 在结晶器中设定条件,以使得形成 $\epsilon$ -己内酰胺晶体及母液;

[0170] 3. 将来自结晶器的流进料至分离器,在其中使 $\epsilon$ -己内酰胺晶体与母液分离;

[0171] 4. 使母液再循环。

[0172] 结晶可应用于产生 $\epsilon$ -己内酰胺。其主要用于其纯化潜力和/或产物回收以增加产率。所有结晶过程为基于从液体形成固体结晶相。在优选的实施方式中,步骤d) (iv)中的结

晶为通过溶液结晶或熔融结晶进行。

[0173] 术语溶液结晶用于化合物自包含该(不纯)化合物及添加有辅助溶剂的溶液的结晶。辅助溶剂为水或非水溶剂。倘若辅助溶剂为水,则可在较宽范围内选择溶液中的水的量,优选地,水量在0.5至25wt. %、更优选1至8wt. %范围内。优选地,结晶温度在20至70℃、更优选30至65℃范围内。自浆液浓度优选在5至75wt. %范围内、更优选在10至70wt. %范围内、最优选在15至50wt. %范围内的浆液回收结晶的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺。倘若辅助溶剂为非水溶剂,则可在较宽范围内选择溶液中的非水溶剂的量,优选地,水量在5至95wt. %、更优选10至90wt. %、最优选30至70wt. %范围内。优选地,结晶温度在20至70℃、更优选30至65℃范围内。自浆液浓度为优选在5至75wt. %范围内、更优选在10至70wt. %范围内、最优选在15至50wt. %范围内的浆液回收结晶的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺。非水溶剂的实例包括烷烃(如正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷)、醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇)、芳族烃(如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯)、氨、氯化烃(如四氯甲烷、氯仿或氯乙烷)、酮(如丙酮或甲基乙基酮)及酯(如乙酸乙酯),以及这些溶剂的混合物。其中,环己烷优选。

[0174] 溶液结晶通常在大气压下进行,但可在减压或在加压条件下进行。在溶液结晶的情况下,通过其中蒸发溶剂的蒸发结晶,或通过其中通过直接冷却、间接冷却或真空冷却获得冷却的冷却结晶,或通过这些方法的组合来回收产物。在结晶步骤之后,通过例如沉积、过滤和/或离心分离形成的晶体及母液。任选地,用例如清洁溶剂洗涤所得晶体。任选地,重复结晶-分离顺序若干次。获得呈晶体形式的产物。

[0175] 术语熔融结晶的狭义定义为在不使用辅助溶剂的情况下,化合物自包含该(不纯)化合物的溶液的结晶。术语熔融结晶的更广义定义还应用于自含有低溶剂浓度的溶液结晶。优选地,溶液中的溶剂浓度为小于25wt. %,更优选小于10wt. %,最优选小于5wt. %。在此,除非另外明确提及,否则吾人将使用熔融结晶的更广义定义。将通过熔融结晶获得的化合物晶体与母液分离,且任选地用纯化合物材料的熔融物洗涤。任选地,重复结晶-分离顺序若干次。最后,任选地经洗涤的晶体熔融且呈熔融物形式排出或以机械方式移除。

[0176] 优选地,溶剂存在于结晶器中的混合物中,但结晶还可在无溶剂的情况下进行。用于 $\epsilon$ -己内酰胺的许多溶剂皆适合。适合溶剂的实例为水、烷烃(如正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷)、醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇)、芳族烃(如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯)、氨、氯化烃(如四氯甲烷、氯仿或氯乙烷)、酮(如丙酮或甲基乙基酮)以及酯(如乙酸乙酯)。优选地,将水及芳族烃用作溶剂,因为这些溶剂产生大晶体。最优选地将水作为溶剂。溶剂将充当用于结晶器中的熔融物的凝固点压低剂。

[0177] 一般而言,熔融结晶需要的能量小于溶液结晶,然而,在工业规模上的操作可更具有挑战性。

[0178] 如本文所用的熔融结晶尤其意谓层熔融结晶或悬浮熔融结晶。用于熔融结晶的二类技术方法的特征在于(1)于热交换器壁上形成晶体层(层熔融结晶)及(2)于悬浮液中生长晶体(悬浮熔融结晶)。一般而言,用于在热交换器的壁上的晶体层生长的方法的操作称为层熔融结晶。首先,将熔融物装入结晶器,随后于冷却的热交换器表面上生长晶体层,接着自结晶器排出含有自生长晶体排斥的杂质的剩余熔融物,此后熔融晶体层且回收纯化产物。可通过例如还称为部分熔融的熔化,即稍微加热晶体层至接近其熔融温度,使得排出截留及黏附的不纯母液来进一步改良纯化效率。层熔融结晶方法在分批模式下运行。基于层

熔融结晶的方法的熟知实例为BEFS Prokem的ProABD法及Sulzer Chemtech法。

[0179] 层熔融结晶可在静态或动态模式下进行。在静态结晶模式下,使晶体自停滞熔融物生长至冷却表面上。在静态模式下,在热交换器壁上自封闭容器中的停滞熔融物分批结晶所需化合物。此类结晶的特征在于晶体的生长速率低,且因此滞留(或批次)时间长。优选地,结晶时间在1小时至75小时、更优选2小时至50小时、最优选4小时至24小时范围内。在结晶步骤之后,排出剩余熔融物。随后,任选地引入熔化相以移除黏附至晶体或截留于晶体中的杂质。最后,完全熔融且排出或以机械方式移除晶体。

[0180] 一般而言,动态结晶在壳管式热交换器中进行,其中熔融物朝冷却表面向下循环,化合物在该冷却表面结晶。一般而言,将熔融物泵吸穿过管,且晶体生长于管内,同时冷却介质流动穿过壳。晶体层的厚度实时增加。在某一时段之后,停止熔融物的循环且排出剩余熔融物。动态层结晶与还在分批模式下进行的停滞层结晶相似。相比停滞模式,晶体生长速率在动态模式下更高,且因此结晶时间更短。优选地,结晶时间在0.05小时至12小时、更优选0.1小时至6小时、最优选0.3小时至3小时范围内。随后,任选地引入熔化相以移除黏附至晶体或截留于晶体中的杂质。最后,完全熔融且排出或以机械方式移除晶体。

[0181] 可在分批或连续模式下进行悬浮熔融结晶。就悬浮熔融结晶而言,将熔融物冷却至低于其饱和温度,且晶体开始生长(任选地,在添加晶核之后)。晶体的生长速率由熔融物的过饱和温度控制。悬浮熔融结晶可在允许冷却熔融物的任何交换器型或容器型结晶器中进行。优选地,在刮面式结晶器中进行悬浮熔融结晶。任选地,在结晶之后,通过过滤分离晶体及母液的所得混合物。任选地,在结晶之后,将所需化合物的晶体与母液的所得混合物装入所谓的洗涤管柱。在洗涤管柱中,自晶体排出母液,随后任选地用经纯化化合物材料洗涤晶体。

[0182] 在 $\epsilon$ -己内酰胺结晶步骤之后,获得除杂质外还包含 $\epsilon$ -己内酰胺的母液。用以自此类母液回收 $\epsilon$ -己内酰胺的方法已为本领域技术人员所熟知。而且,由于这些回收方法,可回收存在于母液中的几乎所有 $\epsilon$ -己内酰胺,且将其转化成高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺。在分段结晶的情况下,一种可能的解决方案为使母液以逆流方式再循环,即,将在第 $n$ 结晶阶段中获得的母液装入第 $(n-1)$ 结晶阶段的进料中。一般而言,将自第1结晶阶段获得的母液装入方法的上游(纯化)单元或专用母液加工单元(例如基于蒸馏或结晶)。在 $\epsilon$ -己内酰胺结晶之后,可能需要通过例如使其再循环至用有机溶剂萃取的粗 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液来纯化获得的母液(或其部分)。或者,可例如通过蒸馏纯化母液,之后再装入 $\epsilon$ -己内酰胺结晶步骤。

[0183] 根据本发明方法获得的高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺可用于使用技术人员熟知的方法制造尼龙6。随后可将此尼龙6用于所有已知材料中,包括工程材料、纤维及膜。自包含尼龙6的渔网产生的此尼龙6尤其适合于高速纺丝应用,包括含有弹性纤维(spandex)(还称为elastane)的服装。

[0184] 工厂

[0185] 本发明还提供一种工厂,即化学工厂,其包含解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D],该工厂被配置为实施上文所描述的本发明的方法。下文结合工厂特别描述的所有工厂特征还对应于本发明的方法的特定实施方式,且反之亦然。因此,该工厂适合于实施本发明的方法,且应理解,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。

[0186] 该工厂可为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”意谓该工厂在一直运行的情况下具有至少500吨/年的 $\epsilon$ -己内酰胺生产能力(即,原则上能够生产该量的 $\epsilon$ -己内酰胺)。

[0187] 本发明的工厂适合于自衍生于包含尼龙6的渔网的材料产生经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺且包含至少以下三个区段:解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]。这些区段及由此该工厂被配置为实施上文所描述的本发明的方法。

[0188] 另外,本发明的工厂可包含预处理区段[A],其可包含用以将包含含有尼龙6的渔网的物质碎片化成碎片的机械尺寸减小区段 $[\beta]$ 和/或用以清洁包含含有尼龙6的渔网的物质的清洁区段 $[\alpha]$ 和/或用以获得体积密度增大的材料的致密化区段 $[\gamma]$ 。清洁包括洗涤及将外来材料与包含尼龙6的渔网分离。分离外来材料可手动(人工挑选)及以机械方式(例如密度分离及磁性分离)进行。手动及机械装置,如刷子,可有助于清洁区段 $[\alpha]$ 中的洗涤过程。优选地通过额外的摩擦效应实施洗涤。不同类型的工业洗涤系统可在市场获得,如高速摩擦垫圈。机械尺寸减小区段 $[\beta]$ 包含用于将包含尼龙6的渔网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、研磨机及切削机。致密化区段 $[\gamma]$ 包含用于使包含含有尼龙6的渔网的物质致密化,该物质任选地经碎片化和/或经清洁。可通过本领域技术人员已知的若干技术进行用以获得具有较高体积密度的材料的致密化。致密化设备的熟知实例包括电动及液压压实机及压制机,以及进料首先经熔融且然后通过冷却固化的设备,诸如单螺杆及双螺杆挤压机。

[0189] 在本发明的优选的实施方式中,工厂进一步包含预处理区段[A],其包含萃取区段 $[\omega]$ ,及任选的机械尺寸减小区段 $[\beta]$ ,及任选的清洁区段 $[\alpha]$ ,及任选的致密化区段 $[\gamma]$ 。

[0190] 在本发明的更优选实施方式中,工厂进一步包含预处理区段[A],其包含机械尺寸减小区段 $[\beta]$ 及清洁区段 $[\alpha]$ ,及任选的致密化区段 $[\gamma]$ 。

[0191] 解聚合区段[B]包含一个或多个串联和/或并联运行的解聚合反应器。将包含尼龙6的渔网呈固体形式或呈熔融物形式、优选呈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构件来达成。

[0192] 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、 $\epsilon$ -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。

[0193] 解聚合反应器必须配备有用于进料包含尼龙6的渔网以及任选的过热蒸汽及催化剂的机构。另外,解聚合反应器配备有用于排出包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流及残余材料的机构。

[0194] 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技术人员已知的构件来达成。作为一实例,蒸汽可使用多个入口,例如使用蒸汽分配器喷入材料。进一步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(static fins)的组合来达成。

[0195] 优选地,解聚合将在0.5至6小时内完成。

[0196] 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。

[0197] 回收区段[C]可包含一个或多个(优选部分)冷凝器,其中装入呈包含 $\epsilon$ -己内酰胺及水的蒸汽流形式的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流。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粗 $\epsilon$ -己内

酰胺。

[0198] 纯化区段[D]可包含一或多件萃取设备、一或多件溶剂转换设备、氧化区段、氢化区段、一或多件蒸馏设备及结晶区段,向其中装入粗 $\epsilon$ -己内酰胺且排出高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0199] 向萃取设备装入粗 $\epsilon$ -己内酰胺及有机溶剂,且排出包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相以及包含水及杂质的水相。萃取设备为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<sup>®</sup>管柱、SCHEIBEL<sup>®</sup>、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。

[0200] 向溶剂转换设备装入水以及包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相,且排出有机溶剂以及包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相。用于以基于反萃取的方法的溶剂转换设备为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,反萃取设备为静态或搅拌式萃取管柱,如KARR<sup>®</sup>管柱、SCHEIBEL<sup>®</sup>、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。

[0201] 用于基于溶剂调换蒸馏的方法的溶剂转换设备为选自筛板蒸馏管柱、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,将水装入蒸馏管柱的上部,且自蒸馏管柱的下部排出包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相。

[0202] 氧化区段包含一个或多个串联和/或并联运行的氧化反应器。将氧化剂以及包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相装入氧化区段。通常,装入呈固体形式、呈浆液形式或呈水溶液形式的氧化剂。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、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的经氧化 $\epsilon$ -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℃至85℃范围内的温度下且在大气条件下进行氧化。

[0203] 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地存在的氧化锰(IV)( $MnO_2$ )固体粒子。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。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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的经氧化 $\epsilon$ -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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的经氧化 $\epsilon$ -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,由此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。

[0204] 步骤d)中的纯化粗 $\epsilon$ -己内酰胺以获得经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺可包含用非均质催化剂氢化,在此情况下,工厂将包含氢化区段。优选地,催化剂包含镍或钨。

[0205] 氢化区段包含一个或多个串联和/或并联运行的氢化反应器。氢化可在包含含水 $\epsilon$ -己内酰胺混合物、气态氢及非均质氢化催化剂的三相系统(气体、液体、固体)中进行。或

者,氢化可在包含完全或部分氢饱和的含水 $\epsilon$ -己内酰胺混合物以及非均质氢化催化剂的二相系统(液体、固体)中进行。可通过本领域技术人员已知的任何方法进行氢于水- $\epsilon$ -己内酰胺混合物中的溶解。优选地,使混合物与氢在维持恒定氢气压力的吸收器或混合器中接触。氢与混合物之间的充分接触将确保氢溶解于混合物中。优选连续地实施此方法。随后使含氢混合物与氢化催化剂例如在单独的反应器中接触。

[0206] 非均质催化剂可以各种方式与含氢反应混合物接触。氢化可例如在搅拌槽反应器中发生,其中催化剂粒子悬浮于待氢化的混合物中(浆液相过程)。在此浆液相过程中,必须在氢化反应之后,例如通过过滤于额外方法步骤中分离催化剂粒子与经纯化混合物。优选地,催化剂包含钯或镍。

[0207] 或者,可在固定床反应器中进行氢化,其中催化剂固定于反应器中,使得可省去额外的分离催化剂与反应混合物的步骤。优选地,固定床由载体钯或镍催化剂组成。

[0208] 氢化温度一般在20与160℃之间。氢化压力一般在0.1与15MPa之间。

[0209] 向蒸馏设备装入包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相,且排出高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺、水及杂质(即低沸点有机杂质(具有低于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点)及高沸点有机杂质(具有高于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点))。蒸馏设备为选自筛板蒸馏管柱、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。

[0210] 优选地,蒸馏包括将水、低沸点有机杂质(具有低于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点)和/或高沸点有机杂质(具有高于 $\epsilon$ -己内酰胺的沸点)与 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -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,且获得含高沸点杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺作为底部产物。在第三步骤中,分离出高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺作为顶部产物,且产生包含 $\epsilon$ -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。

[0211] 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、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的经氧化 $\epsilon$ -己内酰胺水相。优选地,添加的NaOH的量在每千克 $\epsilon$ -己内酰胺0.5至100mmol及更优选每千克 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。

[0212] 结晶区段包含一个或多个串联和/或并联运行的结晶器。一般而言,结晶区段还包含用以储存(中间)产物流和/或新鲜及用过的洗涤液体的若干容器。可通过溶液结晶或熔融结晶进行 $\epsilon$ -己内酰胺的结晶,如前所述。

[0213] 在溶液结晶的情况下,通过其中蒸发溶剂的蒸发结晶,或通过其中通过直接冷却、间接冷却或真空冷却获得冷却的冷却结晶,或通过这些方法的组合来回收 $\epsilon$ -己内酰胺。在结晶器中的结晶步骤之后,通过例如在沉降器中沉积、在过滤器中过滤和/或在离心机中离心来分离形成的晶体与母液。任选地,结晶器配备有搅拌器和/或一个或多个挡板。

[0214] 任选地,用例如清洁溶剂洗涤所得晶体。任选地,重复结晶-分离顺序若干次。获得呈晶体形式的产物。

[0215] 辅助溶剂为水或非水溶剂。非水溶剂的实例包括烷烃(如正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷)、醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇)、芳族烃(如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯)、氨、氯化烃(如四氯甲烷、氯仿或氯乙烷)、酮(如丙酮或甲基乙基酮)及酯(如乙酸乙



酯),以及这些溶剂的混合物。一般而言,在结晶过程中回收且再利用辅助溶剂。

[0216] 溶液结晶通常在大气压下进行,但可在减压或在加压条件下进行。

[0217] 可通过其中含有 $\epsilon$ -己内酰胺的晶体层形成于热交换器壁上的层熔融结晶,或通过其中含有 $\epsilon$ -己内酰胺的晶体生长于悬浮液中的悬浮熔融结晶来完成 $\epsilon$ -己内酰胺的熔融结晶。

[0218] 优选地,溶剂存在于熔融物结晶器中的混合物中,但熔融结晶还可在无溶剂的情况下进行。用于 $\epsilon$ -己内酰胺的许多溶剂皆适合。适合溶剂的实例为水、烷烃(如正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷)、醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇)、芳族烃(如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯)、氨、氯化烃(如四氯甲烷、氯仿或氯乙烷)、酮(如丙酮或甲基乙基酮)以及酯(如乙酸乙酯)。优选地,将水及芳族烃用作溶剂,因为这些溶剂产生大晶体。最优选地将水作为溶剂。溶剂将充当用于结晶器中的熔融物的凝固点压低剂。

[0219] 层熔融结晶:

[0220] 首先,将熔融物装入结晶器,随后于冷却的热交换器表面上生长晶体层,接着自结晶器排出含有自生长晶体排斥的杂质的剩余熔融物,此后熔融晶体层且回收纯化产物。可通过例如还称为部分熔融的熔化,即稍微加热晶体层至接近其熔融温度,使得排出截留及黏附的不纯母液来进一步改良纯化效率。层熔融结晶方法在分批模式下运行。基于层熔融结晶的方法的熟知实例为BEFS Prokem的ProABD法及Sulzer Chemtech法。

[0221] 层熔融结晶可在静态或动态模式下进行。在静态结晶模式下,使晶体自停滞熔融物生长至冷却表面上。在静态模式下,在热交换器壁上自封闭容器中的停滞熔融物分批结晶所需化合物。此类结晶的特征在于晶体的生长速率低,且因此滞留(或批次)时间长。优选地,结晶时间在1小时至75小时、更优选2小时至50小时、最优选4小时至24小时范围内。在结晶步骤之后,排出剩余熔融物。随后,任选地引入熔化相以移除黏附至晶体或截留于晶体中的杂质。最后,完全熔融且排出或以机械方式移除晶体。

[0222] 悬浮熔融结晶:

[0223] 可在分批或连续模式下进行 $\epsilon$ -己内酰胺的悬浮熔融结晶。就悬浮熔融结晶而言,将熔融物冷却至低于其饱和温度,且 $\epsilon$ -己内酰胺晶体开始生长(任选地,在添加晶核之后)。晶体的生长速率由熔融物的过饱和温度控制。悬浮熔融结晶可在允许冷却熔融物的任何交换器型或容器型结晶器中进行。优选地,在刮面式结晶器中进行悬浮熔融结晶。任选地,在结晶之后,通过过滤分离晶体及母液的所得混合物。任选地,在结晶之后,将 $\epsilon$ -己内酰胺晶体与母液的所得混合物装入所谓的洗涤管柱。在洗涤管柱中,自 $\epsilon$ -己内酰胺晶体排出母液,随后任选地用经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺洗涤 $\epsilon$ -己内酰胺晶体。

[0224] 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为允许这些运行模式中的一个或多个。在优选的实施方式中,工厂经配置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,预处理区段[A]可位于第一位置处,而解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]位于第二位置处。类似地,作为预处理区段[A]的部分的机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]还可位于第一位置处,而作为预处理区段[A]的部分的清洁区段[ $\alpha$ ]可位于第二位置处,同时解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]位于第三位置处。任选地,将清洁区段[ $\alpha$ ]拆分为二个或更多个任选地均位于不同位置处的分段。例如,作为

预处理区段[A]的部分的清洁区段[α]的第一分段可位于第一位置处,作为预处理区段[A]的部分的机械尺寸减小区段[β]可位于第二位置处,而作为预处理区段[A]的部分的清洁区段[α]的第二分段可位于第三位置处,同时解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]位于第四位置处。任选地,解聚合区段[B]位于不同于预处理区段[A]和/或回收区段[C]及纯化区段[D]的位置处。

[0225] 产品

[0226] 本发明提供新产品ε-己内酰胺,其根据本发明的方法经由使由(衍生于)包含尼龙6的渔网(的材料)产生的尼龙6解聚合来获得。有利地,此ε-己内酰胺的特征尤其在于具有小于每千克经纯化ε-己内酰胺2千克CO<sub>2</sub>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)。根据本发明获得的ε-己内酰胺还可称为“经纯化ε-己内酰胺”。如本文所用的“经纯化”意谓ε-己内酰胺是根据本发明的方法由包含尼龙6的渔网产生,由此使得ε-己内酰胺是以纯化形式获得。在此意义上,自包含尼龙6的渔网获得且纯化ε-己内酰胺。

[0227] 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,同时该方法归因于其降低的产品碳足迹及使用废料作为起始材料而在经济上特别友好。在优选的实施方式中,通过本发明的方法获得的ε-己内酰胺满足以下规格中的一个或多个,其中在下文实例部分中定义参数及量测方法:

[0228] PAN:最大5

[0229] E290:最大0.05

[0230] VB:最大0.5mmol/kg

[0231] 碱度:最大0.1mmol/kg。

[0232] 通过本发明的方法产生的ε-己内酰胺还是经济及环境特别友好的。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。

[0233] 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。

[0234] 产品碳足迹计算可由内部或外部(优选)经认证组织完成。这些组织基于例如LCA标准ISO 14040来验证及认证产品碳足迹计算。

[0235] 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,在涉及以基于煤的电力及蒸汽产生的情况下,经由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每吨ε-己内酰胺7.5吨CO<sub>2</sub>当量(其等于每千克ε-己内酰胺7.5千克CO<sub>2</sub>当量)。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每吨ε-己内酰胺6.4吨CO<sub>2</sub>当量(其等于每千克ε-己内酰胺6.4千克CO<sub>2</sub>当量)。

[0236] 根据本发明的方法获得的ε-己内酰胺的产品碳足迹比重新合成的或“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每

千克 $\epsilon$ -己内酰胺4千克、更优选小于3千克CO<sub>2</sub>且最优选等于或小于2千克CO<sub>2</sub>当量(基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据;位置:欧洲)。

## 附图说明

[0237] 在下文中,本发明是参考附图进行描述,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。

[0238] 图1为本发明的方法的示意图,该方法包含在任选的预处理区段[A]、解聚合区段[B]、回收区段[C]及纯化区段[D]中执行的加工步骤。

[0239] 图2表示预处理区段[A]的二个实施方式,其中通过移除外来材料及通过用洗涤溶剂洗涤而在清洁区段[ $\alpha$ ]中清洁包含尼龙6的渔网,且在机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]中碎片化,以获得经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片。

[0240] 图2A描绘预处理区段[A]的实施方式,其中首先通过移除外来材料及通过用洗涤溶剂洗涤而在清洁区段[ $\alpha$ ]中清洁包含尼龙6的渔网,且随后在机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]中碎片化,以获得经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片。

[0241] 图2B描绘预处理区段[A]的实施方式,其中首先在机械尺寸减小区段[ $\beta$ ]中碎片化包含尼龙6的渔网,且随后通过移除外来材料及通过用溶剂洗涤在清洁区段[ $\alpha$ ]中清洁,以获得经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片。

[0242] 图3表示纯化区段[D]的二个实施方式,其中纯化粗 $\epsilon$ -己内酰胺以获得高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0243] 图3A描绘本发明的方法的纯化区段[D]的实施方式,该方法包含萃取区段[ $\gamma$ ]、任选的洗涤区段[ $\delta$ ]、任选的反萃取区段[ $\epsilon$ ]、任选的蒸馏区段[ $\theta$ ]及结晶区段[ $\lambda$ ]。

[0244] 图3B描绘本发明的方法的纯化区段[D]的实施方式,该纯化区段[D]包含萃取区段[ $\gamma$ ]、任选的洗涤区段[ $\delta$ ]、任选的溶剂调换蒸馏区段[ $\mu$ ]、任选的蒸馏区段[ $\theta$ ]及结晶区段[ $\lambda$ ]。

[0245] 图式详细说明

[0246] 本发明的方法在图1中示意性地示出。该方法在以下工厂区段中实施:

[0247] 任选地,在预处理区段[A]中通过移除外来材料及通过用洗涤溶剂[2]洗涤来清洁包含尼龙6的渔网[1],由此获得污染的洗涤溶剂[3]。接着,通过机械尺寸减小将包含尼龙6的渔网碎片化。自预处理区段[A]排出经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网[6]。任选地,在预处理区段[A]中另外通过移除外来材料来清洁包含尼龙6的渔网[1]。可在将包含尼龙6的渔网碎片化之前和/或之后进行外来材料的移除。任选地,任选地使经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网致密化,之后在解聚合区段[B]中解聚合成 $\epsilon$ -己内酰胺(图1中未示)。

[0248] 在解聚合区段[B]中使任选地经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网[6]解聚合成 $\epsilon$ -己内酰胺。从解聚合区段[B]排出包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流[7]。另外,排出残余材料[8]。任选地,将过热蒸汽[9]及催化剂[10]装入解聚合区段[B]。

[0249] 在回收区段[C]中从解聚合区段[B]排出的包含 $\epsilon$ -己内酰胺的流[7]回收粗 $\epsilon$ -己内酰胺[11]。另外,在将水或过热蒸汽[9]装入解聚合区段[B]的情况下,自回收区段[C]排出水相[12]。

[0250] 在纯化区段[D]中纯化自回收区段[C]排出的粗 $\epsilon$ -己内酰胺[11],得到高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺[26]。还自纯化区段[D]排出水及杂质[25]。

[0251] 图2A描绘预处理区段[A'] (由虚线包围的区域) 的实施方式,其中首先在清洁区段[ $\alpha'$ ]中通过移除外来材料及通过用洗涤溶剂[2']洗涤来清洁包含尼龙6的渔网[1'],由此获得外来材料、污染的洗涤溶剂[3']及经清洁的包含尼龙6的渔网[4']。随后,在机械尺寸减小区段[ $\beta'$ ]中使经清洁的包含尼龙6的渔网[4']碎片化以获得经清洁且碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片[6']。随后排出经清洁且碎片化的碎片。任选地,使经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网致密化,之后在解聚合区段[B]中解聚合成 $\epsilon$ -己内酰胺(图2A中未示)。

[0252] 图2B描绘预处理区段[A''] (由虚线包围的区域) 的实施方式,其中首先在机械尺寸减小区段[ $\beta''$ ]中使包含尼龙6的渔网[1'']碎片化以获得碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片[5'']。随后,在清洁区段[ $\alpha''$ ]中通过移除外来材料及通过用洗涤溶剂[2'']洗涤来清洁碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片[5''],以获得排出的外来材料、污染的洗涤溶剂[3'']及经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网的碎片[6'']。任选地,使经清洁及碎片化的包含尼龙6的渔网致密化,之后在解聚合区段[B]中解聚合成 $\epsilon$ -己内酰胺(图2B中未示)。

[0253] 图3A描绘纯化区段[D'''] (由虚线包围的区域) 的实施方式,其包含以下区段:

[0254] 在萃取区段[ $\gamma'''$ ]中,用有机溶剂[13''']萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺[11'''],以获得包含水及杂质的水相[14''']及包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[15''']。自萃取区段[ $\gamma'''$ ]排出两种相。

[0255] 在任选的洗涤区段[ $\delta'''$ ]中,用水或碱性水溶液[16''']洗涤包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[15'''],以获得包含残余物的水相[17''']及经洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[18''']。自洗涤区段[ $\delta'''$ ]排出两种相。

[0256] 在任选的反萃取区段[ $\epsilon'''$ ]中,用水[19''']反萃取任选地经洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[18'''],以获得包含杂质的有机溶剂相[20''']及包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22''']。自反萃取[ $\epsilon'''$ ]排出两种相。任选地,通过自包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22''']汽提和/或蒸馏而移除残余有机溶剂(图3A中未示)。

[0257] 任选地,用氧化剂氧化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22'''],已通过汽提和/或蒸馏自其移除任选的残余有机溶剂,以获得经氧化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相(图3A中未示)。

[0258] 任选地,过滤经氧化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相,以移除氧化锰(IV)固体粒子,之后装入下一区段(图3A中未示)。

[0259] 任选地,用氢在存在非均质催化剂的情况下氢化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22'''],已通过汽提和/或蒸馏自其移除任选的残余有机溶剂,以获得氢化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相,之后装入下一区段(图3A中未示)。

[0260] 在任选的蒸馏区段[ $\theta'''$ ]中,蒸馏包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22'''],以移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质及任选的有机溶剂或水,且由此获得经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺相[24''']。自蒸馏区段[ $\theta'''$ ]排出所有蒸馏产物。任选地,在蒸馏区段[ $\theta'''$ ]中的蒸馏之前,将碱金属氢氧化物[23''']供料至包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸

点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相[22'']。

[0261] 在结晶区段[ $\lambda''$ ]中,使任选地经蒸馏的 $\epsilon$ -己内酰胺相[24'']结晶,以自 $\epsilon$ -己内酰胺移除杂质[25'']及由此获得高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺[26'']。自结晶区段[ $\lambda''$ ]排出所有结晶产物。任选地,预先将溶剂装入结晶区段[ $\lambda''$ ] (图3A中未示)。

[0262] 图3B描绘包含以下区段的纯化区段[D''] (由虚线包围的区域)的实施方式:

[0263] 在萃取区段[ $\gamma''$ ]中,用有机溶剂[13'']萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺[11''],以获得包含水及杂质的水相[14'']及包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[15'']。自萃取区段[ $\gamma''$ ]排出两种相。

[0264] 在任选的洗涤区段[ $\delta''$ ]中,用水或碱性水溶液[16'']洗涤包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[15''],以获得包含残余物的水相[17'']及经洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[18'']。自洗涤区段[ $\delta''$ ]排出两种相。

[0265] 在任选的溶剂调换蒸馏区段[ $\mu''$ ]中,通过添加水[19'']对任选地洗涤的包含有机溶剂、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的有机相[18'']进行溶剂调换蒸馏,以获得有机溶剂[21'']及包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22'']。自溶剂调换蒸馏区段[ $\mu''$ ]排出两种蒸馏产物。

[0266] 任选地,用氧化剂氧化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22''],已通过汽提和/或蒸馏自其移除任选的残余有机溶剂,以获得经氧化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相 (图3B中未示)。

[0267] 任选地,过滤经氧化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相,以移除氧化锰(IV)固体粒子,之后装入下一区段 (图3B中未示)。

[0268] 任选地,用氢在存在非均质催化剂的情况下氢化包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22''],已通过汽提和/或蒸馏自其移除任选的残余有机溶剂,以获得氢化的包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相,之后装入下一区段 (图3B中未示)。

[0269] 在任选的蒸馏区段[ $\theta''$ ]中,蒸馏包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的水相[22''],以移除沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质及任选的有机溶剂或水,且由此获得经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺相[24'']。自蒸馏区段[ $\theta''$ ]排出所有蒸馏产物。任选地,在蒸馏区段[ $\theta''$ ]中的蒸馏之前,将碱金属氢氧化物[23'']供料至包含水、 $\epsilon$ -己内酰胺及沸点低于或高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质的 $\epsilon$ -己内酰胺水相[22'']。

[0270] 在结晶区段[ $\lambda''$ ]中,使任选地经蒸馏的 $\epsilon$ -己内酰胺相[24'']结晶,以自 $\epsilon$ -己内酰胺移除杂质[25'']及由此获得高纯度 $\epsilon$ -己内酰胺[26'']。自结晶区段[ $\lambda''$ ]排出结晶产物。任选地,预先将溶剂装入结晶区段[ $\lambda''$ ] (图3B中未示)。

[0271] 实施例

[0272] 以下实施例用以更详细地说明本发明,尤其关于本发明的某些形式进行说明。然而,实施例并不意欲限制本公开。

[0273] 可用于所有主要的尼龙6聚合应用而不用更纯质量的 $\epsilon$ -己内酰胺稀释的 $\epsilon$ -己内酰胺满足所有以下规格:

[0274] PAN:最大5

[0275] E290:最大0.05

[0276] VB:最大0.5mmol/kg

[0277] 碱度:最大0.1mmol/kg

[0278] 酸度:最大0.1mmol/kg

[0279] 这类参数及量测方法定义如下:

[0280] PAN:ISO DIS 8660-Plastics-Determination of permanganate index of caprolactam-Spectrometric method,第一版ISO 8660的修订;1988,

[0281] E290:ISO 7059-caprolactam for industrial use-determination of absorbance at a wavelength of 290nm,

[0282] 挥发性碱(VB)ISO 8661-Caprolactam for industrial use-Determination of volatile bases content-Titrimetric method after distillation.

[0283]  $\epsilon$ -己内酰胺产物的碱度:通过在25℃的温度下,使用Tashiro指示剂,在1:2比率的0.1wt./v<sub>乙醇</sub>%亚甲基蓝:0.1wt./v<sub>乙醇</sub>%甲基红(其在终点为灰色)中滴定来测定碱度。首先将含有水及指示剂的烧瓶滴定至灰色,随后添加X克含有Y wt.% $\epsilon$ -己内酰胺的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液(通过折射率测定),且使用0.01NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。

[0284] 随后通过以下给出碱度:

[0285] 碱度(mmol/kg $\epsilon$ -己内酰胺) =  $v * t * 1000 / (X * Y)$

[0286] 其中:

[0287]  $v$  = 所添加H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的体积(ml)

[0288]  $t$  = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的当量浓度(=0.01N)

[0289]  $X$  = 样本重量(g)

[0290]  $Y$  =  $\epsilon$ -己内酰胺浓度(wt.%)

[0291] 随后通过以下给出酸度:

[0292] 酸度(mmol/kg $\epsilon$ -己内酰胺) =  $v * t * 1000 / (X * Y)$

[0293] 其中:

[0294]  $v$  = 所添加NaOH溶液的体积(ml)

[0295]  $t$  = NaOH溶液的摩尔浓度(=0.01N)

[0296]  $X$  = 样本重量(g)

[0297]  $Y$  =  $\epsilon$ -己内酰胺浓度(wt.%)

[0298] 用于实施例及比较实验中的包含尼龙6的粒料由舍弃的渔网制成。预处理包括移除外来材料、清洁、研磨、熔融及转化为碎屑/粒料。粒料是获自中国的渔网再循环公司。

[0299] 粒料为棒状且具有约3mm的平均直径及约4mm的平均长度,且大部分粒料的重量在20与30mg之间。

[0300] 热解重量分析(TGA)与来自差示扫描量热法(DSC)的定性信息的组合显示粒料的尼龙6含量>98wt.%(以干基计)。

[0301] 实施例1

[0302] 使尼龙6解聚合及回收 $\epsilon$ -己内酰胺

[0303] 将48克包含尼龙6的碎屑/粒料及14克20wt.%磷酸装入高压釜。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℃及0.11MPa。在反应期间,自反应器连续排出蒸汽流,且将其冷却至约20℃,由此获得包含的 $\epsilon$ -己内酰胺及水冷凝物。

[0304] 通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65℃)运行的旋转蒸发器(旋转式蒸发器)中蒸发来将由大约39.9克 $\epsilon$ -己内酰胺构成、其余大部分为水的冷凝物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为50.6wt.%。(此混合物粗 $\epsilon$ -己内酰胺为待纯化的混合物。)

[0305] 粗 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0306] PAN: 272

[0307] E290: 3.66

[0308] 此实施例显示,可通过使衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6解聚合来获得粗 $\epsilon$ -己内酰胺。归因于质量极其不佳,此粗 $\epsilon$ -己内酰胺不可用于所有主要的尼龙6聚合应用的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0309] 比较实验1

[0310] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺及蒸馏纯化

[0311] 遵循实施例1的程序。通过蒸发将冷凝物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为49.7wt.%。随后添加每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液。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 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质,其中压力逐步降低。在300Pa下蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺,而沸点高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质作为底部产物保留于蒸馏装置中。经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

PAN: 46

E290: 0.69

[0312] VB: 0.82 mmol/kg

酸度: 4.20 mmol/kg。

[0313] 此比较实验显示,自衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6的解聚合获得且通过蒸馏纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的质量极其不佳,因为其不符合主要聚合应用的任何所需规格。

[0314] 比较实验2

[0315] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺及通过氧化来纯化

[0316] 遵循实施例1的程序。随后,在50℃下用相对于 $\epsilon$ -己内酰胺0.2wt.%的KMnO<sub>4</sub>处理粗 $\epsilon$ -己内酰胺2小时。随后通过过滤从经氧化反应产物移除形成的固体。经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0317] PAN: 127

[0318] E290: 4.37

[0319] 此比较实验显示,自衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6的解聚合获得且通过氧化纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的质量极其不佳且不可用于所有主要的尼龙6聚合应用的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0320] 比较实验3

[0321] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺以及通过氧化及蒸馏来纯化

[0322] 随后,在添加每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液之后,根据比较实验1中所描述的程序,蒸馏比较实验2获得的通过氧化纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液。获得的经纯化 $\epsilon$ -己

内酰胺的规格为:

PAN: 9  
E290: 0.37  
[0323] VB: 0.72 mmol/kg  
酸度: 1.24 mmol/kg。

[0324] 此比较实验显示,从衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6的解聚合获得且通过氧化及蒸馏纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的质量不良且不可用于所有主要的尼龙6聚合应用的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0325] 比较实验4

[0326] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺以及通过氧化、碳处理及蒸馏纯化

[0327] 遵循实施例1的程序。随后,在50°C下用相对于 $\epsilon$ -己内酰胺0.2wt.%的 $\text{KMnO}_4$ 处理粗 $\epsilon$ -己内酰胺2小时。随后,在50°C下用0.4wt.%粉末状活性碳处理所得经氧化溶液0.5小时。随后,通过过滤自 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液移除形成的固体及活性碳粒子。随后,在添加每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液之后,根据比较实验1中所描述的程序蒸馏此经活性碳处理的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液。获得的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0328] PAN:6

[0329] E290:0.40

[0330] VB:0.72mmol/kg

[0331] 碱度:0.30mmol/kg。

[0332] 此比较实验显示,自衍生于舍弃的包含聚酰胺6的渔网的聚酰胺6的解聚合获得且通过氧化、碳处理及蒸馏纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的质量不良且不可用于所有主要的聚酰胺6聚合应用的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0333] 比较实验5

[0334] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺以及通过萃取、反萃取及蒸馏纯化。

[0335] 遵循实施例1的程序。

[0336] 通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65°C)运行的旋转蒸发器中蒸发来将所获得的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为36.4wt.%。(此混合物粗 $\epsilon$ -己内酰胺为待纯化的混合物。)

[0337] 在约25°C的温度下用4甲基-2-戊醇(50wt.%) / 环己烷(50wt.%)的溶剂混合物分批萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺十次。所用的萃取溶剂的总量为每克粗 $\epsilon$ -己内酰胺8.02克4甲基-2-戊醇/环己烷。通过在真空条件下蒸馏将所得有机萃取物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为约40wt.%,随后添加新鲜环己烷。所得混合物的 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为约24wt.%,且溶剂混合物4甲基-2-戊醇/环己烷的重量比为50wt. % : 50wt. %。在约25°C的温度下用水分批萃取此混合物5次。所用水的总量为18克水/克所回收的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0338] 在添加每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液之后,如比较实验1中所描述通过蒸馏进一步纯化所获得水溶液中的 $\epsilon$ -己内酰胺。获得的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0339] PAN:6

[0340] E290:0.10



[0341] VB:0.18mmol/kg

[0342] 碱度:0.15mmol/kg。

[0343] 此比较实验显示,自衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6的解聚合获得且通过萃取、反萃取及蒸馏纯化的 $\epsilon$ -己内酰胺的质量不良且不可用于所有主要的尼龙6聚合应用的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0344] 实施例2

[0345] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺且通过萃取、反萃取、蒸馏及结晶纯化。

[0346] 遵循实施例1的程序。通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65℃)运行的旋转蒸发器中蒸发来将由约40克 $\epsilon$ -己内酰胺构成、其余大部分为水的冷凝物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为36.1wt.%(此混合物粗 $\epsilon$ -己内酰胺为待纯化的混合物。)

[0347] 在约25℃的温度下用4甲基-2-戊醇(50wt.%) / 环己烷(50wt.%)的溶剂混合物分批萃取粗 $\epsilon$ -己内酰胺十次。所用的萃取溶剂的总量为每克粗 $\epsilon$ -己内酰胺8.09克4甲基-2-戊醇/环己烷。通过在真空条件下蒸馏将所得有机萃取物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为约40wt.%,随后添加新鲜环己烷。所得混合物的 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为约25wt.%,且溶剂混合物4甲基-2-戊醇/环己烷的重量比为50wt. % : 50wt. %。在约25℃的温度下用水分批萃取此混合物7次。所用水的总量为5.65克水/克所回收的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0348] 在添加每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液之后,如比较实验1中所描述通过蒸馏进一步纯化所获得水溶液中的 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0349] 随后将蒸馏水添加至经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺,以获得 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为91.4wt. %的混合物。在52℃的温度下于结晶装置中引入此 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液。将 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液冷却至40℃且将一些晶种添加至混合物中。此后,混合物继续冷却至30℃,在该温度下保持30分钟。通过过滤回收结晶的 $\epsilon$ -己内酰胺且用85wt. %  $\epsilon$ -己内酰胺水溶液洗涤。获得的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0350] PAN:2

[0351] E290:0.03

[0352] VB:0.04mmol/kg

[0353] 酸度:0.05mmol/kg。

[0354] 根据此实施例,可得出结论,符合所有用于主要聚合应用的所需规格的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺可自衍生于舍弃的包含尼龙6的渔网的尼龙6的解聚合获得且通过萃取、反萃取、蒸馏及结晶纯化。

[0355] 实施例3

[0356] 使尼龙6解聚合、回收 $\epsilon$ -己内酰胺且通过萃取、反萃取、蒸馏及结晶纯化。

[0357] 两次遵循实施例1的程序。

[0358] 通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65℃)运行的旋转蒸发器中蒸发来将两次所获得的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度分别为70.2wt. %及67.6wt. %。随后,一起添加两份经浓缩的 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液。将所得混合物粗 $\epsilon$ -己内酰胺的三分之二用于进一步纯化。

[0359] 将粗 $\epsilon$ -己内酰胺稀释至65.0wt. %,且在约25℃的温度下用苯分批萃取5次。所用萃取溶剂的总量为每克粗 $\epsilon$ -己内酰胺10.5克苯。用3.1克2wt. % NaOH水溶液分批洗涤合并

的有机萃取物。通过在真空条件下蒸馏来将所得经洗涤有机萃取物浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为约17wt.%。随后,在约25℃的温度下用水分批萃取所得浓缩有机萃取物5次。所用水的总量为1.57克水/克浓缩的合并有机萃取物。通过于在真空下(9.5kPa;水浴温度为约65℃)运行的旋转蒸发器中蒸发来将所得的合并 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液浓缩至 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为48.8wt.%。

[0360] 随后将每千克 $\epsilon$ -己内酰胺75mmol氢氧化钠水溶液添加至浓缩的 $\epsilon$ -己内酰胺溶液。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 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质。最后,在300Pa下回收经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺作为顶部产物,而沸点高于 $\epsilon$ -己内酰胺的杂质作为底部产物保留于蒸馏装置中。

[0361] 在52℃的温度下于结晶装置中引入此经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺,且将去离子水添加至经蒸馏 $\epsilon$ -己内酰胺中以获得 $\epsilon$ -己内酰胺浓度为91.4wt.%的混合物。将 $\epsilon$ -己内酰胺水溶液冷却至40℃且将一些晶种添加至混合物中。此后,混合物继续冷却至30℃,在该温度下保持30分钟。通过过滤回收结晶的 $\epsilon$ -己内酰胺且用85wt.% $\epsilon$ -己内酰胺水溶液洗涤。获得的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的规格为:

[0362] PAN:2

[0363] E290:0.03

[0364] VB:0.1mmol/kg

[0365] 碱度:0.01mmol/kg。

[0366] 根据此实施例,可得出结论,符合所有用于主要聚合应用的所需规格的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺可自衍生于舍弃的包含聚酰胺6的渔网的聚酰胺6的解聚合获得且通过萃取、反萃取、蒸馏及结晶纯化。

[0367] 实施例4

[0368] 计算经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的碳足迹

[0369] 模拟根据本发明的用于在工厂中自包含聚酰胺6的渔网产生经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的连续方法。该方法包括:

[0370] -自包含聚酰胺6的渔网机械移除外来材料;

[0371] -将包含聚酰胺6的渔网切割成小碎片;

[0372] -用水洗涤包含聚酰胺6的渔网的碎片;

[0373] -通过离心分离经洗涤的包含聚酰胺6的渔网及水性萃取物;

[0374] -干燥经洗涤的包含聚酰胺6的渔网的碎片;

[0375] -将经洗涤的包含聚酰胺6的渔网的碎片熔融且制粒;

[0376] -使聚酰胺6在 $H_3PO_4$ 及过热蒸汽的影响下解聚合;

[0377] -通过从解聚合反应器排出的蒸汽的部分冷凝回收粗 $\epsilon$ -己内酰胺(80wt.% $\epsilon$ -己内酰胺);

[0378] -用苯逆流萃取浓缩的粗 $\epsilon$ -己内酰胺;

[0379] -用经稀释的苛性碱溶液洗涤有机萃取物;

[0380] -用水逆流反萃取经洗涤有机萃取物;

[0381] -蒸发浓缩水性萃取物;

[0382] -添加苛性碱;

[0383] -通过真空蒸馏蒸馏移除轻物质及重物质;以及

[0384] -在61℃的温度下通过熔融结晶回收纯 $\epsilon$ -己内酰胺。

[0385] 基于原材料的消耗值来计算经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的碳足迹,且上文所描述方法的效用基于源自ecoinvent版本3.7.1的数据。

[0386] 结果显示自包含聚酰胺6的渔网获得的经纯化 $\epsilon$ -己内酰胺的产品碳足迹小于2吨CO<sub>2</sub>当量/吨 $\epsilon$ -己内酰胺(位置欧洲)。

[0387] 虽然本发明已参考其特定实施方式予以描述,本领域技术人员将显而易见,可在不脱离本发明的精神及范畴的情况下在其中进行各种改变及修改,包括(半)连续运行及商业规模放大。

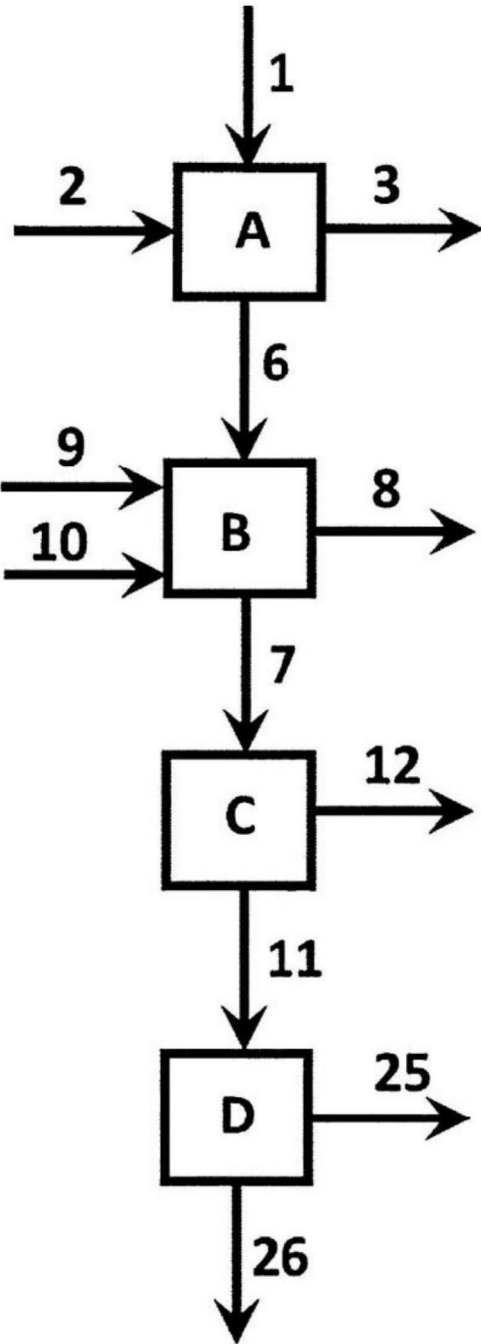


图1

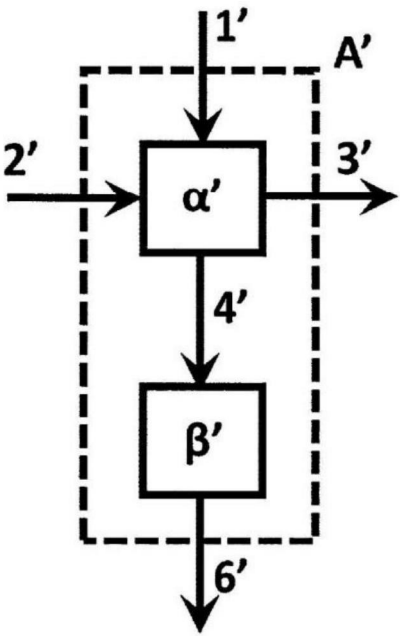


图2A

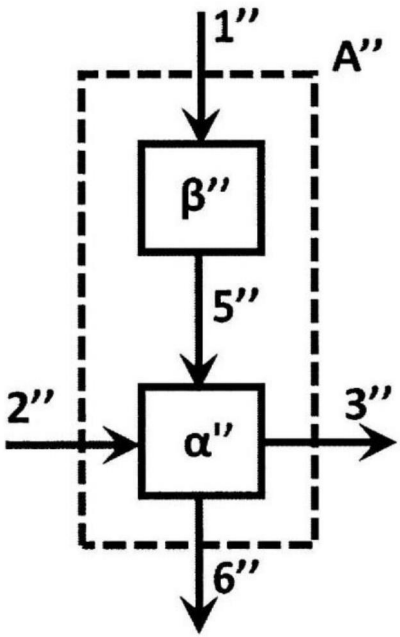


图2B

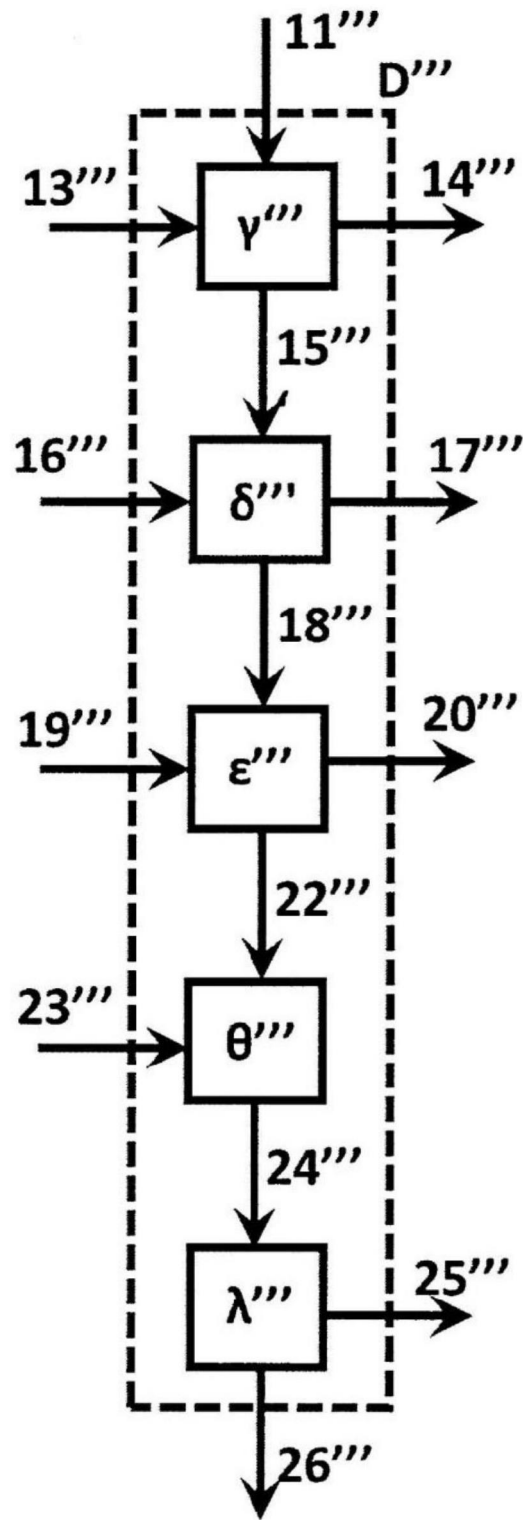


图3A

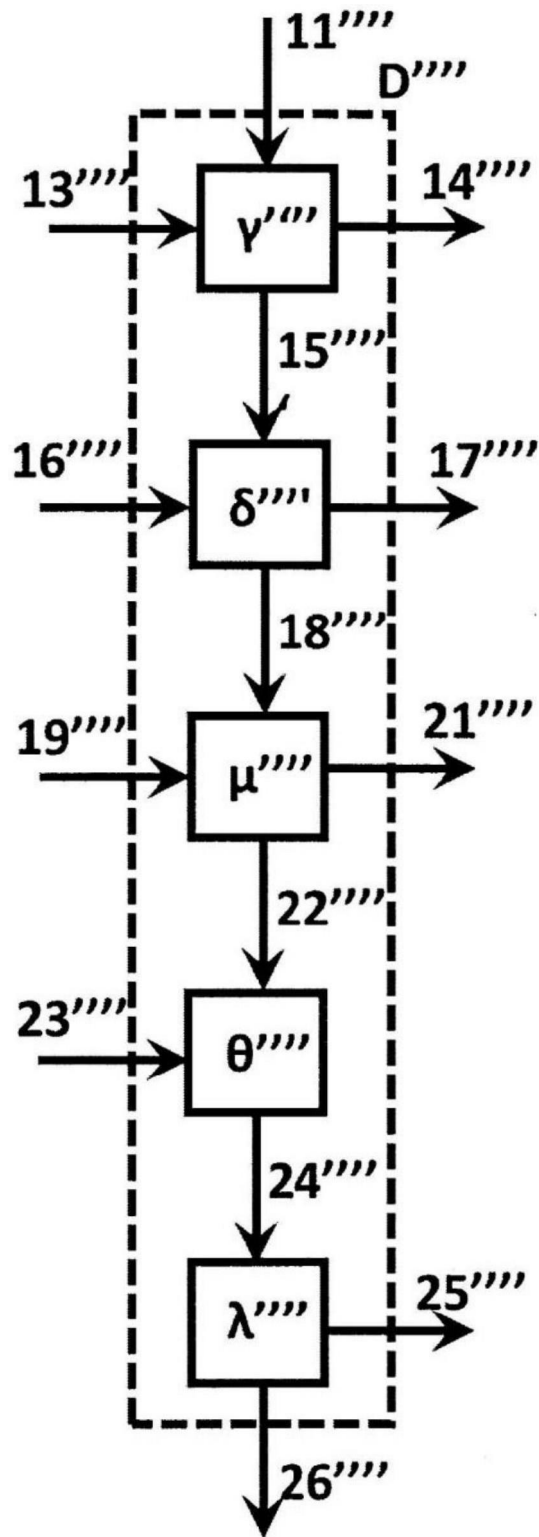


图3B