

Sposób otrzymywania kaprolaktamu z odpadów tekstylnych zawierających poliamid 6

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kaprolaktamu w wyniku katalitycznego rozkładu wielomateriałowych odpadów tekstylnych zawierających poliamid 6.

Poliamidowe wyroby tekstylne produkowane są głównie z poliamidu 6 (PA6) oraz poliamidu 6,6 (PA6,6). Zazwyczaj gotowe wyroby tekstylne są wyrobami wielomateriałowymi, zawierającymi bawełnę, elastan, poliester, poliamid.

Recykling poliamidu 6 jest ekonomicznie opłacalny ze względu na wysoką wartość przemysłową tego tworzywa. Odzyskiwanie kaprolaktamu z odpadów poliamidu 6 jest procesem wysoce konkurencyjnym do tradycyjnych metod jego syntezy, a przy tym ma pozytywny wpływ na środowisko ze względu na otrzymywanie monomeru o niskiej emisyjności GHG (ang. greenhouse gas).

Od co najmniej kilkudziesięciu lat nylon 6 poddawany jest procesom depolimeryzacji. Znane sposoby odzysku kaprolaktamu z poliamidu 6 polegają na ogrzewaniu polimeru z wodą w temperaturze 200–400°C, często z zastosowaniem katalizatorów, np. kwasów organicznych lub kwasów nieorganicznych, zasad, bądź innych.

W opisie patentowym US 5,932,724 depolimeryzację odpadów wielomateriałowych zawierających poliamid 6, bez uprzedniej separacji pozostałych składników, prowadzi się w środowisku wodnym, bez udziału katalizatora, w temperaturze 250–400°C i pod ciśnieniem 0,1–10,13 MPa. Otrzymuje się kaprolaktam z 89% wydajnością.

Podobnie prowadzony w nadkrytycznych warunkach proces znany jest z publikacji *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1989–1995, gdzie w środowisku wodnym w

temperaturze 300-400°C i pod ciśnieniem 35 MPa otrzymuje się kaprolaktam z wydajnością wynoszącą do 85% oraz kwas aminokapronowy z wydajnością do 13%.

W publikacji *J. Polymer Environ* (2010) 18, 459-463, opisano proces otrzymywania kaprolaktamu przez hydrolizę odpadów nylonowych, który prowadzi się w autoklawie pod ciśnieniem wynoszącym 3,31-4,14 MPa, w temperaturze 235-250°C, i w obecności NaOH jako katalizatora. Kaprolaktam otrzymuje się z wydajnością 59,2%.

Depolimeryzacja z parą wodną nylonu może być prowadzona w obecności katalizatorów z grupy zeolitów (*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 125 (2017) 218-226), bądź heteropolikwasów. W publikacjach *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (2010) 50-55 oraz *J. Mater Cycles Waste Manag* (2010) 12:321-325 przedstawiono katalityczną hydrolizę odpadów nylonowych w nadkrytycznej wodzie. Proces prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 280-330°C wobec kwasu fosforowolframowego, otrzymując kaprolaktam z wydajnością 77,96%, a także inne pochodne kwasu aminokapronowego.

W literaturze opisano również procesy depolimeryzacji poliamidu pod obniżonym ciśnieniem. Zgodnie z opisem patentowym US 5,455,346 proces taki prowadzi się pod ciśnieniem 100-120 kPa, w temperaturze 280-350°C, w środowisku zasadowym przy 20-krotnym nadmiarze wody.

Zgodnie z opisem patentowym US 6,020,486 proces depolimeryzacji poliamidu 6 prowadzi się w obecności mono- i polialkoholi alifatycznych, stosując 40% molowych katalizatora, wybranego z grupy kwasów: fosforowego, polifosforowego, borowego, siarkowego, chlorowodorowego, albo sole amoniowe tych kwasów. W przykładzie wykonania poliamid 6 ogrzewa się w temperaturze 250°C z kwasem fosforowym rozpuszczonym w glikolu etylenowym lub z glikolanem sodu (powstałym po rozpuszczeniu sodu w glikolu etylenowym). W zależności od czasu reakcji konwersja do kaprolaktamu wynosiła 8-37%.

Z publikacji *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 186-190 (2006) znany jest sposób rozkładu włókien nylonowych przez rozpuszczanie w kwasach: mrówkowym, nadchlorowym, siarkowym, następnie podgrzewanie mieszaniny pod refluksiem. Poszczególne frakcje wyodrębniano poprzez wytrącenie za pomocą niewielkich ilości wody. Frakcje podzielono ze względu na lepkość, średnią masę cząsteczkową oraz liczbę grup aminowych. Przy użyciu żywicy jonowymiennej wydzielono niepożądany produkt uboczny w postaci kwasu aminokapronowego.

Zgodnie z wynalazkiem kaprolaktam otrzymuje się z wielomaterialowych odpadów tekstylnych zawierających poliamid 6. Proces nie wymaga wstępnego sortowania odpadów, ani wydzielenia z nich poszczególnych składników, zaś udział innych rodzajów włókien w przetwarzanych odpadach nie ma wpływu na otrzymywanie kaprolaktamu, a jedynie na wydajność całego procesu. Prowadząc sposób według wynalazku nie otrzymuje się kwasu aminokapronowego, który istotnie utrudnia wydzielenie kaprolaktamu.

W odróżnieniu od przedstawionych w stanie techniki sposobów, w których surowiec i powstały produkt znajdują się w tym samym reaktorze, według niniejszego wynalazku produkt opuszcza reaktor. Stanowi to istotną zaletę procesu, ponieważ pozwala na uzupełnianie wsadu nylonowego dając możliwość prowadzenia reakcji w sposób ciągły, z równoczesnym odbieraniem produktu. Katalizator zachowuje aktywność od kilkudziesięciu do nawet kilkuset godzin.

Rozkładowi termochemicznemu poddano odpady tekstylne zawierające w składzie nylon, a także inne rodzaje włókien. Odpady wstępnie rozdrobniono na kawałki (ok. 1cm^2). Stopień rozdrobnienia materiałów nie ma istotnego wpływu na przebieg procesu, a jedynie ułatwia załadunek reaktora, przy czym korzystnie jest, aby wielkość fragmentów rozdrobnionego materiału nie przekraczała średnicy reaktora.

Sposób otrzymywania kaprolaktamu z odpadów tekstylnych zawierających poliamid 6, prowadzony w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora, według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, w obecności gazu obojętnego, w temperaturze $320\text{--}450^\circ\text{C}$, w polarnym rozpuszczalniku organicznym podawanym przepływowo, wobec katalizatora, którym jest tlenek metalu lub mieszanina tlenków metali, ewentualnie w mieszaninie z halogenkiem metalu, a następnie z otrzymanego produktu wydziela się kaprolaktam znanymi metodami.

Jako katalizator korzystnie stosuje się tlenek metalu wybrany z grupy IV i/lub XIII układu okresowego pierwiastków, korzystnie wybrany z grupy: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 .

Korzystnie dodatkowo stosuje się jako katalizator co najmniej jeden tlenek metalu z grupy I, II, VIII, XIV układu okresowego pierwiastków, korzystnie wybrany z grupy: Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Korzystnie sposób prowadzi się dodatkowo w obecności halogenku metalu z grupy I układu okresowego pierwiastków, korzystnie wybranego z grupy: NaCl , KCl , NaBr , KBr .

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się katalizator zawierający: TiO_2 17-100% wag., ZrO_2 0-10% wag., Al_2O_3 0-69% wag., co najmniej jeden tlenek metalu

wybrany z grupy: Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 o łącznej ilości 0-18% wag., halogenek metalu wybrany z grupy: NaCl , KCl , NaBr , KBr o łącznej ilości 0-17% wag., w przeliczeniu na 100% wag. katalizatora.

Korzystnie katalizator umieszcza się w reaktorze warstwowo na przemian z odpadami tekstylnymi.

Korzystnie w warstwowym układzie katalizator/odpad stosuje się dodatkowo warstwy inertne.

Jako rozpuszczalnik organiczny korzystnie stosuje się metanol, etanol lub aceton.

Sposób korzystnie prowadzi się w temperaturze 350-370°C, najkorzystniej w temperaturze 350°C.

Sposób korzystnie prowadzi się w obecności azotu.

Korzystnie proces prowadzi się stosując obciążenie katalizatora surowcem w zakresie 0,05 – 0,40 g/g·h (stosunek masy surowca do masy katalizatora w czasie 1 godziny procesu).

Korzystnie proces prowadzi się stosując obciążenie surowca rozpuszczalnikiem w zakresie 0,40–1,90 g/g·h (stosunek masy rozpuszczalnika podawanego przez 1 godzinę do masy surowca w reaktorze).

Kaprolaktam z surowego produktu wydziela się znanymi metodami, np. przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizację.

Przygotowując katalizator do procesu poddaje się go aktywacji termicznej. W tym celu tlenki metali, oraz ewentualnie halogenek metalu, miesza się ze sobą w wodzie demineralizowanej, w odpowiednich proporcjach. Otrzymaną mieszaninę umieszcza się w kuwecie porcelanowej i suszy w suszarce, kolejno w temperaturach 40°C, 80°C, 120°C, po 24 h. Wysuszony katalizator frakcjonowano na sitach o średnicy oczka 0,5–2,5 mm, zbierając wąskie frakcje. Każdą wybraną frakcję prażono w przepływie powietrza, kolejno w temperaturach 250°C (2 h) i 450°C (4 h). Tak przygotowany katalizator użyto do reakcji.

W odróżnieniu od dotychczas znanych katalizatorów stosowanych w procesach otrzymywania kaprolaktamu z nylonu, katalizatory użyte w sposobie według wynalazku mogą być stosowane przez wiele godzin, a następnie regenerowane w celu kolejnego ich użycia. Regenerację prowadzi się w przepływie powietrza w podwyższonej temperaturze, korzystnie 250–450°C przez 2-6 h. Zregenerowany w ten sposób katalizator może pracować przez kilkadziesiąt a nawet kilkaset godzin bez pogorszenia właściwości użytkowych.

Otrzymany czysty kaprolaktam znajduje zastosowanie w przemyśle jako półprodukt do wytwarzania polimerów, w tym do wytwarzania tworzyw termoplastycznych i żywic

termoutwardzalnych. W przemyśle kaprolaktam stosuje się głównie do wytwarzania włókien tekstylnych - Nylon 6, jak również w produkcji tworzyw inżynierskich (przemysł motoryzacyjny), opakowań odpornych na wysoką temperaturę i opakowań do zastosowań medycznych oraz w produkcji lizyny, a także jako składnik sztucznych kości i ścięgien, jako środek do garbowania skór, bądź składnik farb i powłok, oraz innych.

Przykłady.

Reaktor pionowy metalowy lub szklany zasypuje się katalizatorem oraz pociętymi tekstyliami nylonowymi, a następnie umieszcza się go w piecu kwarcowym. Od góry reaktora doprowadza się gaz obojętny, o odpowiednim natężeniu przepływu regulowanym rotametrem, zaś rozpuszczalnik organiczny (bez uprzedniego osuszania) podaje się pompą. Pod strefą reakcyjną umieszcza się chłodnicę, chłodzoną wodą bądź innym medium chłodzącym z cyrkulatora, zaś poniżej umieszcza się odbieralnik na produkty. Reaktor zasypuje się warstwowo naprzemiennie pociętym materiałem zawierającym nylon i katalizatorem, umieszczając dodatkowo warstwy inertne (np. w postaci kulek szklanych lub metalowych) na dole i górze, ewentualnie również pomiędzy warstwami katalizator/materiał nylonowy.

W przykładach 1-12 (Tabela) zastosowano odpady o zawartości 85% wag. poli-amidu 6. W niektórych przykładach użyto handlowo dostępnego katalizatora o nazwie G80, którego skład jest następujący: Al_2O_3 79 – 82% wag., CaO <20% wag., SiO_2 <0,4% wag., Fe_2O_3 <0,2% wag.; Na_2O+K_2O <0,7% wag. Sposób według wynalazku prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 320-450°C (część przykładów prowadzono w określonym zakresie temperatur, stosując stopniowy narost temperatury). Rozpuszczalnik podawano z masowym natężeniem przepływu 0,40 – 1,90 g/g·h – wartość liczona jako stosunek masy rozpuszczalnika podawanego przez 1 godzinę do masy surowca w reaktorze. Reakcję prowadzono przy obciążeniu katalizatora 0,05 – 0,40 g/g·h – wartość liczona jako stosunek masy surowca do masy użytego katalizatora w czasie 1 godziny procesu. W trakcie reakcji pobierano próbki produktu, które analizowano metodą GC MS, określając wydajność procesu w odniesieniu do otrzymywanego kaprolaktamu. Czas reakcji w zależności od ilości użytego wsadu surowca wynosił od 2 do 7,5 h.


Podana wydajność procesu otrzymywania kaprolaktamu odnosi się do ciekłego surowego produktu. Kaprolaktam w postaci krystalicznej otrzymuje się przez oczyszczanie znanymi metodami (destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizacja).

Tabela:

Lp.	Skład katalizatora (w % wagowych)	Temp. reakcji [°C]	Czas reakcji [h]	Obciążenie katalizatora surowcem [g/g·h]	Obciążenie surowca w układzie reakcyjnym [g/g·h]	Wydajność całkowita otrzym. kaprolaktamu w surowym produkcie [%wag]* (wydajność w przeliczeniu na 85% zawartość PA6)**
1.	G80- 83,3% NaCl - 16,7%	350-450°C (narost 1°C/min.)	2	0,086	1,81 (aceton)	5,8 (6,9)
2.	100% TiO ₂	350-450°C (narost 1°C/min.)	2	0,086	1,81 (aceton)	80,0 (94,0)
3.	TiO ₂ -17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	350-450°C (narost 1°C/min.)	2	0,172	0,98 (metanol)	31,3 (36,8)
4.	ZrO ₂ -4% TiO ₂ - 20% G80 - 60% NaCl -16%	350°C	3,25	0,172	0,90 (aceton)	66,9 (78,7)
5.	TiO ₂ - 17,24% G80-68,97% NaCl-13,79%	350°C	5	0,172	0,50 (etanol)	65,5 (77,0)
6.	TiO ₂ - 34,48% G80- 51,73% NaCl-13,79%	350°C	4,5	0,25	1,28 (etanol)	75,2 (88,4)
7.	TiO ₂ -17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	350°C	5,75	0,34	0,49 (etanol)	82,7 (97,2)
8.	TiO ₂ - 34,48% G80- 51,73% NaCl-13,79%	350°C	5,75	0,25	0,65 (etanol)	70,0 (82,3)
9.	TiO ₂ - 17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	400°C	3,5	0,25	0,65 (etanol)	28,5 (33,5)
10.	TiO ₂ -17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	350°C	5,75	0,25	0,65 (etanol)	77,5 (91,2)

11.	TiO ₂ -17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	320-370°C (narost 1°C/min.)	7,5	0,25	0,65 (etanol)	58,7 (69,1)
12.	TiO ₂ -17,24% G80 - 68,97% NaCl-13,79%	320-370°C (narost 1°C/min.)	5	0,34	0,45 (etanol)	45,0 (52,9)

*% wagowy kaprolaktanu w surowym produkcie w odniesieniu do całkowitej masy użytych odpadów tekstylnych; **wydajność procesu odnosząca się do masy PA6 (tj. do 85% zawartości) w użytych odpadach tekstylnych.


Jolanta Rosińska
rzecznik patentowy