

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48593

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15. XII. 1962 (P 100 320)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. XI. 1964

KL. 39 ^{65, 20/12} ~~5, 10~~MKP C 08 g ^{20/12}CZYTELNIA
UKD
Urzędu Patentowego
P. O. Box 10000, Warszawa

Współtwórcy wynalazku: Wiktor Albrecht, Władysław Czternastek

Właściciel patentu: Gorzowskie Zakłady Włókien Sztucznych,
Gorzów Wielkopolski (Polska)

Sposób depolimeryzacji polikaproamidu

1

Sposób według wynalazku dotyczy przetwarzania poliamidu 6 w kaprolaktam. Proces ten zastosowany do poliamidu odpadkowego powstającego przy wytwarzaniu włókien i kształtek pozwala na przekształcenie mało wartościowych odpadów na produkt nadający się do ponownego wytworzenia czystego, pełnowartościowego poliamidu 6.

Znane dotąd sposoby depolimeryzacji technicznego polikaproamidu (poliamidu 6) polegają na działaniu w temperaturach 250—320°C wodorotlenkami metali alkalicznych na stopiony poliakapromamid, przy czym wytworzony kaprolaktam zostaje oddestylowany pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 10 — 100 torów.

Sposoby te mają tę niedogodność, że wymagają stosowania próżni oraz odznaczają się niską jakością otrzymanego, surowego kaprolaktamu. Stosowanie próżni utrudnia prowadzenie procesu w sposób ciągły: doprowadzenie polikaproamidu możliwe jest tylko w stanie stopionym i wymaga zastosowania urządzeń stapiających i dozujących stopioną masę do reaktora. Drugą niedogodnością stosowania próżni jest konieczność utrzymania doskonałej szczelności reaktora; w przeciwnym wypadku następuje zassanie doń powietrza atmosferycznego, częściowe utlenienie polikaproamidu i w konsekwencji pogorszenie jakości destylującego surowego kaprolaktamu. Pociąga to za sobą konieczność stosowania uciążliwych sposobów oczysz-

2

czania destylatu, przy czym część produktu traci się bezpowrotnie.

Sposób depolimeryzacji polikaproamidu według wynalazku opiera się o stwierdzenie, że można depolimeryzować polikapromamid w postaci ziarn, kawałków odpadów przędzy, odpadów tkanin i dzianin oraz nisko spolimeryzowanych polimerów kaprolaktamu (oligomerów) jeśli podda się je ogrzewaniu pod ciśnieniem niewiele różnym od atmosferycznego, do temperatury 250—320°C w obecności katalizatora kwaśnego lub alkalicznego i z jednoczesnym wprowadzeniem do stopionej masy przegrzanej pary wodnej o temperaturze 250—400°C. Korzystne jest przy tym stosowanie jako katalizatorów trudno lotnych kwasów organicznych lub nieorganicznych w ilości 1—10% w odniesieniu do polikaproamidu zawartego w reaktorze. Szczególnie korzystne jest stosowanie kwasów: borowego i tereftalowego. Również sole pierwszorzędowe wymienionych kwasów z metalami alkalicznymi (K, Na), amonem (NH_4) i metalami trójwartościowymi jak: Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} mogą być stosowane jako katalizatory procesu. Wytworzony w procesie kaprolaktam zostaje odprowadzony wraz z parą wodną do chłodnicy, w której ulega częściowemu lub całkowitemu skropleniu dając roztwór wodny kaprolaktamu o stężeniu 15—85%.

Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny do prowadzenia procesu depolimeryzacji odpadów polikaproamidu metodą ciągłą. Stopioną,

depolimeryzującą masę w reaktorze uzupełnia się wtedy nowymi porcjami poliamidu przeznaczonymi do przerobu na kaprolaktam. W wyniku, zużycie katalizatora zależy od stopnia zanieczyszczenia przerabianych odpadów polikaproamidu i nie przekracza 0,5% licząc na otrzymany kaprolaktam.

Wskutek utrzymania niewielkiego nadciśnienia (10—100 mm słupa wody) w reaktorze jego zawartość jest zupełnie zabezpieczona przed dostępem tlenu i uzyskuje się surowy produkt o niewielkiej ilości zanieczyszczeń łatwych do usunięcia.

Fig. 1 przedstawia reaktor do depolimeryzacji polikaproamidu według wynalazku. Składa się on z cylindrycznego stojącego zbiornika A zaopatrzonego w płaszcz grzejny B i węzownicę C, do których doprowadza się pary wysokowrzącego czynnika grzejącego (dwufenyloeter, dwufenyloamina), oraz króciec spustowy D i pokrywę E. W pokrywie E zamontowane są: belkotka F doprowadzająca przegrzaną parę wodną, rura załadowcza H i przewód G odprowadzający pary do chłodnicy. Ponadto w pokrywie montuje się termometr wskazujący temperaturę masy w reaktorze, wskaźnik poziomu masy, szkła wizerne i odpowietrznik (nie uwidocznione na rysunku). Istotnym dla prowadzenia depolimeryzacji ciągłej elementem jest rura załadowcza H dziurkowana w części dolnej zanurzonej w stopionej masie. Stanowi ona zamknięcie hydrauliczne, uniemożliwiające wydestawanie się par na zewnątrz reaktora podczas załadowania i jest jednocześnie stapiaczem odpadów polikaproamidu włóknistych i zanieczyszczonych ciałami nietopliwymi i nierozpuszczalnymi w stopionym poliamidzie. Przewód odprowadzający destylat może być ukształtowany w formie nasadki deflegmującej (fig. 2) zawierającej trudno lotne, a niezdepolimeryzowane oligomery do reaktora.

Przykład I.

Do stopionego w reaktorze (fig. 1) polikaproamidu zawierającego 5% kwasu borowego i ogrzanego do temperatury 300°C wprowadza się parę wodną przegrzaną do 350°C w takiej ilości, aby destylat zawierał 40% wagowych koprolaktamu. Jednocześnie przez rurę załadowczą H doładowuje się odpady tkanin z poliamidu 6 w ilości odpowiadającej ilości oddestylowanego kaprolaktamu. Zanieczyszczenia (włókna roślinne i wiskozowe) gromadzące się w rurze załadowczej H usuwa się w miarę potrzeby przy pomocy pręta stalowego zgietego na końcu lub wyjmując rurę H z reaktora do oczyszczenia przez wypalanie i zastępując ją świeżą. Gdy zawartość zanieczyszczeń nierozpuszczalnych (TiO_2 , piasek) w masie wzrośnie powodując jej zgęszczenie, część masy (około 50%) wypuszcza się króćcem D, przy czym uzupełnia się zawartość

reaktora odpadami polikaproamidu i kwasem borowym.

Z 1 m³ objętości reaktora uzyskuje się 60 kg kaprolaktamu w destylacie w ciągu 1 godziny.

Wydajność kaprolaktamu surowego „w destylacie” wynosi 96—98% w stosunku do zużytego polikaproamidu.

Przykład II.

Do stopionego w reaktorze (fig. 1) polikaproamidu zawierającego 5% kwasu tereftalowego i ogrzanego do temperatury 280°C wprowadza się parę wodną przegrzaną 300°C w takiej ilości, aby destylat zawierał 30% kaprolaktamu. Jednocześnie przez rurę załadowczą H wprowadza się mieszaninę oligomerów otrzymywanych ubocznie przy produkcji włókien z poliamidu 6. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I.

Wydajność surowego kaprolaktamu w destylacie wynosi 95—97% licząc na przerobiony oligomer.

Przykład III.

Wykonanie jak w przykładzie II z tym, że zamiast kwasu borowego wprowadza się do reaktora boran amonowy w ilości 5% w stosunku do polikaproamidu zawartego w reaktorze.

Wydajność surowego kaprolaktamu w destylacie wynosi 95—97% licząc na przerobiony poliamid.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób depolimeryzacji polikaproamidu przez działanie nań parą wodną w temperaturze 250—320°C w obecności katalizatora kwaśnego lub alkalicznego, znamienny tym, że stosuje się parę wodną przegrzaną do temperatury 250—400°C pod ciśnieniem różniącym się od atmosferycznego o nie więcej niż 200 mm H_2O .
2. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako katalizatory kwaśne stosuje się kwasy: borowy, tereftalowy lub ich sole mogące odszczepiać kwasy pod wpływem pary wodnej.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 znamienny tym, że depolimeryzację polikaproamidu prowadzi się w reaktorze sposobem ciągłym, z jednoczesnym doładowywaniem polikaproamidu i oddestylowywaniem wytworzonego kaprolaktamu z parą wodną.
4. Sposób według zastrz. 3 znamienny tym, że polikaproamid wprowadza się do stopionej, depolimeryzującej masy przy pomocy przewodu rurowego dziurkowanego w części zanurzonej w masie.
5. Sposób według zastrz. 1—4 znamienny tym, że niskopolimeryzowane, lotne produkty polimeryzacji kaprolaktamu zawarte w oparach uchodzących z reaktora zawraca się przy pomocy nasadki deflegmacyjnej wykraplającej część kaprolaktamu.

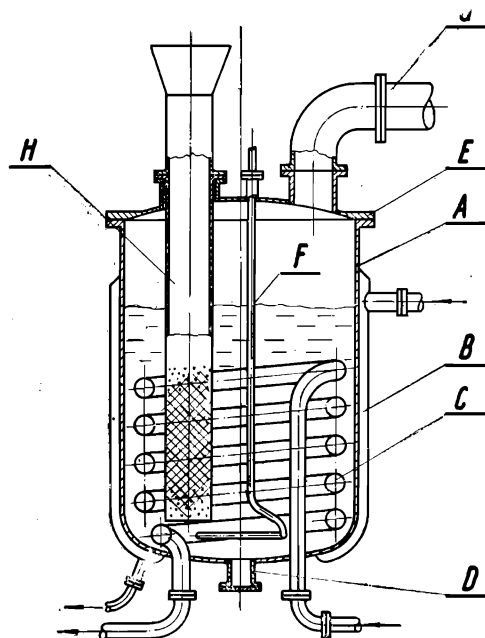


Fig. 1

Fig. 2

