(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C07D 201/12

(45) 공고일자 1986년07월02일
(11) 공고번호 특1986-0000829

(21) 출원번호	특1981-0003431	(65) 공개번호	특1983-0007546
(22) 출원일자	1981년09월15일	(43) 공개일자	1983년10월21일

(30) 우선권주장 187864 1980년09월17일 미국(US)

(71) 출원인 알라이드 코오포레이션 로이 에이취. 멧신길
미국 뉴저지주 모리스카운티, 모리스 타운쉽, 콜럼비아 로우드 앤드 파크 에브뉴

(72) 발명자 람베르토 크레센 티니
미국 버지니아주 23831, 체스터, 다니엘 스트리트 4211
웨브 베이즈 블랙만, 주니어
미국 버지니아주 23832, 체스 터필드, 콸라로우드 10330
죠셉 도날드 드카프리오
미국 버지니아주 23831, 호프웰, 테라스 애브뉴 1004
윌리엄 버나드 휘셔
미국 버지니아주 23831, 체스터, 웨이브리지 로우드 10931
로이 제프리 릴리, 주니어
미국 버지니아주 23235, 리치몬드, 치스위크 로우드 1021
죤 월터 와그너
미국 버지니아주 23803, 피터즈버그, 에스. 웨스트 체스터 드라이브 952

(74) 대리인 전준항

심사관 : 김혜원 (책자공보 제1172호)

(54) 나일론 6 올리고머로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

나일론 6 올리고머로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법

[도면의 간단한 설명]

도면은 본 발명의 실시 공정도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 나일론 6 올리고머로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법, 특히 물, 사이클릭 올리고머 및 카프로락탐을 포함하는 농축나일론 6 칩 세척수로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법에 관한 것이다.

나일론 6은 미국특허 제3, 294, 756호에서 처럼 일련의 케틀(kettles)을 통한 연속적인 흐름속에서 마련될 수 있다. 이러한 연속적인 케틀공정으로 부터 나온 폴리머들은 미국특허 제3, 245, 964호 및 3, 373, 145호에서 처럼 물로 추출가능한 불순물을 포함하는 고체 폴리머의 펠릿(pellets)이나 또는 칩(chips)으로 형성된다. 상기 불순물은 물세척에 의하여 칩으로 부터 세척되거나 또는 추출될 수 있다.

세척된 폴리머 칩들은 미국특허 제3, 266, 165호에서 처럼 건조되고 이어 폴리머를 통상의 알려진 방법에 의하여 섬유나 실로 잦는 방적시스템(spinning system)에 공급하는 압출기(extruder)에 공급되는 것 등과 같은 다음 공정에 들어가게 된다.

결과의 섬유는 타이어나 공업용 실 및 카페트 또는 의복용 실에 유용하다. 나일론 칩을 세척한 물은 상기 미국특허 제3, 245, 964호에 기술되어 있는 바와 같이 폴리머칩으로 부터 추출된 여러 성분들,

즉 카프로락탐 및 환형 락탐 올리고머 등을 포함한다. 전에는 오직 물 추출 모너머(카프로락탐)만이 세척수로 부터 회수되었다. 카프로락탐은 여러 종류 단계 및 종류 단계 및 여러 증발건조 단계를 지나 최종의 카프로락탐 결정화에 의하여 회수되었다. 환형 올리고머는 증류 및 증발건조용기의 밑바닥 고체 찌꺼기로서 낭비되었다.

미국특허 제3, 182, 055호에는 또한 나일론 파쇄물이 인산이나 또는 오르도인산과 함께 칩, 실 등과 같은 형태로 해중합(depolymerization)되는 것이 알려져 있다.

본 발명은 자본 및 작동원가를 절감하면서 나일론 6 칩을 세척한 물로부터 환형올리고머 성분, 즉 카프로락탐을 회수하는 방법을 제공한다.

물, 환형 올리고머 및 카프로락탐을 포함하는 농축나일론 6칩 세척수로 부터 카프로락탐을 회수하는 본 발명 방법의 개요는 다음과 같다. 농축 세척수를 약 200-300℃의 온도 및 약 10-250토르(Torr)의 압력(1.33-3.33kPa)에서 작동하는 와이프필름(wiped-film) 증발건조기에 공급한다. 이어 세척수를 (a) 물과 카프로락탐의 상부흐름 및 (b) 카프로락탐과 환형올리고머의 저부 흐름으로 분리한 후, 상부 흐름으로 부터 카프로락탐을 회수한다.

농축 세척수는 중량비로 약 5-50%의 물, 5-12%의 환형올리고머 및 38-90%의 카프로락탐을 포함한다. 바람직하게는 증발건조기로 부터의 상부 흐름은 건조기에 공급된 물의 99% 이상 및 공급된 카프로락탐의 97% 이상을 포함한다.

저부흐름은 공급된 환형올리고머의 97% 이상과 공급된 카프로락탐의 3% 이하를 포함한다. 바람직하게는, 농축세척수는 중량비로 약 10-15%의 물, 약 5-10%의 환형 올리고머 및 약 75-85%의 카프로락탐을 포함한다.

본 발명의 방법을 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다.

농축세척를 약 200-300℃의 온도 및 약 10-250토르의 압력(1.33-33.3kPa)에서 작동하는 와이프 필름 증발건조기에 공급한다. 이어 세척수를 (a) 물과 카프로락탐의 상부흐름 및 (b) 카프로락탐과 환형 올리고머의 저부흐름으로 분리한 후, 상부흐름으로 부터 카프로락탐을 회수한다. 한편 저부흐름은 약 230-290℃ 온도의 해중합케틀에 공급되어 거기서 카프로락탐은 과열된 증기와 함께 분리되어 회수되고 환형 올리고머는 카프로락탐으로 해중합되어 마찬가지로 과열된 증기와 함께 분리되어 회수된다.

촉매가 해중합 케틀에 가해지는데, 인산 또는 오르도인산이 바람직하다. 촉매는 해중합 케틀에 공급되는 환형 올리고머의 약 0.5-5wt% 정도로 가해진다. 케틀 내에서의 촉매의 농도는 약 4-16wt%로 유지된다.

상부 흐름속의 카프로락탐은 물을 증발시키고 카프로락탐을 결정화하여 회수한다. 해중합 케틀로부터의 과열된 증기와 함께 분리된 카프로락탐은 증류관에 공급되어 농축됨으로써 회수될 수 있다. 바람직하게는, 그 증류관은 와이프 필름 증발건조기에 공급되는 농축 세척수의 일부 또는 전부를 생산하는 데 사용된 바로 그관이면 좋다. 증발건조기 및 해중합 케틀로 부터 나오는 카프로락탐은 증류에 의해서 6% 이하의 물을 함유하는 매우 농축된 용액으로 회수될 수 있다.

바람직하게는, 해중합케틀로 부터 회수되는 카프로락탐은 증류관(농축 세척수를 생산하는데 사용된 관)에 공급되어 상술한 고농도 용액으로 증류되기 전에 증발건조기에 공급되도록 한다. 카프로락탐으로 해중합되는 환형 올리고머의 수율은 약 75% 이상이다.

물, 환형 올리고머 및 카프로락탐을 포함하는 농축 나일론 6 세척수로 부터 카프로락탐을 회수하는 또다른 방법은 다음과 같다.

농축 세척수를 온도 약 200-300℃, 압력 약 10-250토르(1.33-33.3kPa)에서 작동하는 와이프 필름 증발건조기에 공급하고 그것에 의하여 세척수를 (a) 물과 카프로락탐의 상부흐름 및 (b) 카프로락탐과 환형 올리고머의 저부흐름으로 분리한다. 이어 저부흐름은 온도 약 230-290℃의 해중합 케틀에 공급한다. 여기서 카프로락탐은 과열된 증기와 함께 분리되어 회수되며 환형올리고머는 해중합되어 마찬가지로 과열된 증기와 함께 분리회수된다.

이제 본 발명의 실시공정도와 함께 좀더 자세히 설명하기로 한다.

우선 도면에 보면 4개의 주 용기들이 있다. 즉, 증류관 1, 와이프 필름 증발건조기 2, 해중합케틀 3 및 결정화용기 4가 그것이다. 여러가지 세척작업으로 부터 나온 칩 세척수는 모여져서 라인 5를 따라 증류관 1에 공급되어 거기서 물은 상부라인 10으로 증류 배출되고 농축된 세척수는 따로 저부라인 6을 따라 와이프 필름 증발건조기 2에 공급된다. 잔류한 거의 모든 물과 대부분의 카프로락탐은 증발되어 상부라인 8을 따라 결정화용기 4에 도입된다. 나머지 카프로락탐과 거의 모든 환형 올리고머는 따로 저부라인 7을 따라 해중합케틀 3에 공급된다. 해중합 케틀 3에 공급된 카프로락탐은 라인 11을 통하여 들어오는 과열된 증기와 함께 케틀로부터 분리된다.

한편 라인 13을 통하여 해중합을 위한 촉매, 즉 인산이 가해진다. 이 촉매는 케틀 3에 장입된 환형 올리고머를 해중합하여 카프로락탐 모노머로 전환시키고 이 카프로락탐은 앞서의 케틀 3으로부터 나오는 카프로락탐과 함께 과열된 증기와 함께 분리된다.

전술한 카프로락탐은 라인 5와 연결된 라인 9를 통하여 증류관 1에 도입되고 거기서 다시 전술한 바와 같이 농축된다.

한편 파쇄 나일론 조각들이 라인 13을 통하여 케틀 3에 가해질 수도 있다.

결정화용기 4에 도입된 카프로락탐은 물이 증류되어 라인 14를 따라 제거된 후에 결정으로서 라인 15를 따라 회수된다. 고체 잔류물들은 저부라인 12를 통하여 케틀로부터 제거된다.

한편 용기 4는 카프로락탐을 정제된 모노머의 매우 농축된 용액으로 농축하는 증류관이 될 수도 있다.

[실시예]

중량비로 약 12%의 물, 8%의 환형 올리고머 및 80%의 카프로락탐을 포함하는 관 1로 부터의 농축 세척수를 1분당 약 20갈론 정도의 속도로 라인 6을 통하여 증발건조기 2에 공급된다. 근본적으로 공급된 물 전부 및 약 98.3%의 카프로락탐이 상부로 분리되어 라인 8을 통하여 옮겨진다.

공급된 농축 세척수의 나머지는 약 15%의 카프로락탐과 약 85%의 환형올리고머로 된 저부생성물로 농축된다. 이것은 라인 7을 통해 옮겨진다. 증발건조기 2에 공급된 거의 모든 환형올리고머 및 약 1.7%의 카프로락탐이 라인 7을 통해 옮겨진다. 증발건조기 2는 약 280℃의 온도 및 100토르진공(13.3kPa)에서 작동한다.

라인 8을 통과한 상부흐름은 결정화 용기 4에서 증발건조에 의하여 결정으로 농축된다. 임의로, 카프로락탐은 증류에 의하여 농축용액으로 회수될 수도 있다.

라인 7을 통하는 저부흐름은 다음 처리를 위하여 저장될 수 있다. 바람직하게는 이 저부흐름은 약 260° 의 액체로서 해중합케틀 3에 공급된다. 해중합케틀 3에 공급된 카프로록탐은 라인 11을 통해 들어오는 과열된 증기와 함께 빠져나간다. 케틀에 공급된 환형올리고머는 라인 13을 통해 공급되는 인산(H_5P0_4)과 함께 해중합된다.

약 85%의 환형 올리고머가 카프로락탐으로 해중합된다.

카프로락탐은 과열된 증기와 함께 옮겨진다.

이들 카프로락탐은 농축되기 위하여 상부라인 9 및 이에 연결된 라인 5를 통하여 증류관 1에 도입된다. 결과 약 85%의 환형 올리고머가 카프로락탐으로 회수된다.

이전에는 이들 환형올리고머는 증류관과 증발건조기의 바닥찌꺼기로서 버려졌었다.

본 발명에서의 와이프 필름 증발건조기는 루와 나 그밖의 다른 미국 및 유럽회사들에서 나온 통상의 것들이다. 이것은 공급물질이 통과하여 흐를 때 실린더의 내부 표면을 문질러서 결과 물질의 박막을 형성하여 용기 내에서 물질의 부피에 비해 높은 비율의표면적을 줄 수 있는 회전성 잎날을 갖춘 실린더형 진공관이다.

본 발명의 여러가지 장점들은 (1) 자본금 및 와이프필름 작동원가의 절감, (2) 와이프 필름 증발건조기와 해중합 케틀을 연합하여 결과 와이프필름 증발건조기가 카프로락탐을 회수하고 또한 해중합 케틀에 대한 공급로를 제공하여 주며 재생된 카프로락탐을 정화하는데 사용된다는 점에 있다. 이들 장점들을 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다.

1. 환형올리고머가 해중합되지 않는 경우라도, 와이프 필름 증발 건조기가 여러 증류 및 증발공정 단계 용기로서 대체될 수 있기 때문에 장치 설비비 및 작동비용을 절감할 수 있다.

2. 와이프 필름 증발건조기에서 모든 카프로락탐을 회수하려고 할 필요가 없다. 왜냐하면 이 과정은 잔류 카프로락탐이 과열된 증기를 통해 회수되는 그 다음의 공정단계에 의하여 더욱 바람직하게 계속되기 때문이다. 와이프 필름 증발건조기에 잔류하는 바닥 성분은 약 15%의 카프로락탐을 포함한다. 이 캐리어 카프로락탐이 올리고머의 유동성을 증가시켜 더욱 다루기 손쉽게 하여준다.

카프로락탐이 바닥성분으로 남이 이 저부흐름을 더욱 유동성이게 할 수 있기 때문에 이 저부 흐름을 카프로락탐이 없을 때 요하여지는 것만큼 매우 뜨겁게 유지시킬 필요가 없다. 이것은 증발건조기가 100토르진공(13.3kPa)하에서 작동할 수 있게하여 주어 건조기 내의 물질의 온도를 낮게하여 준다. 이 낮은 물질 온도는 포피 가열매개체(jacket heating medium)와 물질 사이의 더욱 높은 온도차를 생성하며 이 큰 온도차는 요구되는 열흐름을 위하여 필요한 열전달면적을 감소시킨다. 결과 장치의 크기를 감소시켜서 설비비를 절감시킬 수 있다.

4. 해중합 케틀에 공급되는 흐름은 반응조의 작동 온도와 같은 260℃의 온도를 갖는다. 그러므로 와이프 필름 증발 건조기는 올리고머로 부터 카프로락탐을 회수하는 것뿐만 아니라 해중합기에 공급되는 올리고머를 예열하는 역할도 한다. 결과 열을 보호할 수 있다.

5. 카프로락탐으로의 환형올리고머의 회수는 고체 잔류물의 양을 현저하게 감소시키므로 고체 잔류물의 처리가 경제적으로 될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

물, 카프로락탐 및 환형올리고머를 포함하는 농축 나일론 6칩 세척수로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법에 있어서, 상기 농축세척수를 약 200-300℃ 및 약 10-250토르(1.33-33.3kPa)에서 작동하는 와이프 필름 증발건조기에 공급하고, 그에 의하여 상기 세척수를 (a) 물과 카프로 락탐의 상부흐름 및 (b) 카프로락탐과 환형올리고머의 저부 흐름으로 분리하고, 이어 상부 흐름으로 부터 카프로락탐을 회수함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 농축 세척수가 중량비로 약 5-50%의 물, 약 5-12%의 환형 올리고머 및 약 38-90%의 카프로락탐을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 증발건조기로 부터의 상부 흐름이 건조기에 공급된 물의 99wt% 이상 및 공급된 카프로락탐의 97wt% 이상을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 증발건조기로 부터의 저부흐름이 건조기에 공급된 환형 올리고머의 97wt% 이상 및 공급된 카프로락탐의 3wt% 이하를 포함하는 방법.

청구항 5

물, 카프로락탐 및 환형 올리고머를 포함하는 농축 나일론 6 칩 세척수로 부터 카프로락탐을 회수하는 방법에 있어서, 상기 농축세척수를 약 200-300℃ 및 약 10-250토르(1.33-33.3kPa)에서 작동하는 와이프필름 증발건조기에 공급하고, 그에 의하여 상기 세척수를 (a) 물과 카프로락탐의 상부흐름 및 (b) 카프로락탐과 환형올리고머의 저부흐름으로 분리하고, 이어 상부흐름으로 부터 카프로락탐을 회수하며 저부흐름은 온도 약 230-290℃의 해중합 케틀에 공급하여 거기서 카프로락탐을 과열된 증기와 함께 분리 회수함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 해중합 케틀에 촉매가 첨가되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 그 촉매가 인산인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 촉매가 해중합케틀에 공급되는 환형 올리고머의 약 0.5-5wt% 정도로 가해지는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 증발건조기로 부터 나온 상부 흐름 속의 카프로락탐이 물을 증발시키고 카프로락탐을 결정화함에 의하여 회수되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 해중합 케틀로 부터 과열된 증기와 함께 분리되어 나온 카프로락탐이 카프로락탐을 농축시키는 증류관에 공급됨에 의하여 회수되는 방법.

도면

도면1

