



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 185 813**

(51) Int. Cl.⁷: C07D 201/12

(12)

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **96943716.9**

(86) Fecha de presentación: **06.12.1996**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0 874 817**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.11.1998**

(54) Título: **Proceso para despolimerizar residuos que contienen nailon a fin de formar caprolactama por medio de vapor sobrecalentado en ausencia de catalizadores.**

(30) Prioridad: **08.12.1995 US 569640**

(73) Titular/es: **AlliedSignal Inc.
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, New Jersey 07962-2245, US
DSM N.V.**

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.05.2003

(72) Inventor/es: **Sifniades, Stylianos;
Levy, Alan Bart y
Hendrix, Jan Agnes Jozef**

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.05.2003

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Proceso para despolimerizar residuos que contienen nailon a fin de formar caprolactama por medio de vapor sobrecalentado en ausencia de catalizadores.

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la despolimerización de residuos que contienen nailon a fin de formar caprolactama.

10

La recuperación de caprolactama a partir de desechos de nailon 6 (en otros términos, polímero de nailon 6 que está sustancialmente exento de materiales distintos de nailon 6) se ha practicado desde hace al menos veinte años. En general, el nailon 6 se despolimeriza por calentamiento a temperaturas elevadas, usualmente en presencia de un catalizador y/o vapor. Véanse las Patentes U.S. 4.107.160; 5.233.037; 5.294.707; 5.359.062; 5.360.905; 5.468.900; y el Ejemplo 5 de la Solicitud de Patente Europea 608.454. La caprolactama producida puede separarse como una corriente de vapores, como se expone en la Patente U.S. 3.182.055 de AlliedSignal. Una revisión extensa del campo ha sido realizada por L.A. Dmitrieva et al, Fibre Chemistry, Vol. 17, N°4, marzo de 1986, págs. 229-241. Véase también la Patente U.S. 3.939.153.

20

En contraste con la despolimerización del nailon 6, el nailon 66, que está sustancialmente exento de materiales distintos de nailon 66, se despolimeriza por hidrólisis como se expone en las Patentes U.S. 4.578.510; 4.605.762; y 4.620.032.

25

La Patente U.S. 5.266.694 expone que una mezcla de nailon 6 y nailon 66 puede despolimerizarse mediante el uso de un catalizador. La Patente U.S. 5.310.905 expone que una mezcla de nailon 6 y nailon 66 se separa primeramente de los residuos de usuario, v.g. moquetas usadas o desechos de moqueta, por extracción con un ácido carboxílico alifático; el filtrado que comprende el ácido y nailon 6 y nailon 66 extraídos se despolimeriza luego. La Patente U.S. 5.241.066 expone que una mezcla de nailon 6 y PET, que es insoluble en medio ácido, se mezcla con ácido, con lo que el nailon 6 disuelto puede separarse del PET; el nailon separado se despolimeriza luego. La Patente U.S. 3.317.519 de AlliedSignal expone que una mezcla de hilo de nailon 6 y PET puede despolimerizarse por calentamiento con un hidróxido de metal alcalino acuoso a presión elevada.

30

35

Sin embargo, en el caso de mezclas de componentes múltiples o materiales compuestos que contienen nailon 6 como uno de sus componentes, la recuperación de capro-lactama se complica por la presencia de los otros componentes. Estos otros componentes y/o sus productos de descomposición generados en las condiciones convencionales de despolimerización del nailon 6 interfieren con el aislamiento de caprolactama de pureza adecuada, precisando así de pasos costosos de purificación adicionales.

40

Sería particularmente ventajoso que pudiera desarrollarse un método económico para la recuperación de caprolactama a partir de materiales compuestos de componentes múltiples o materiales que incluyen nailon 6, tales como moquetas. La posibilidad de reciclar dicho material presenta una enorme oportunidad de reducir el uso de vertederos de basura y los costes de eliminación, así como una oportunidad de reciclar los recursos naturales.

45

Las moquetas incluyen una fibra facial que está adherida a un material de respaldo (soporte) que puede incluir yute, polipropileno, látex (tal como un caucho estireno-butadieno (SBR)) y una diversidad de materiales inorgánicos tales como cargas de carbonato de calcio, arcilla, o alúmina hidratada. El nailon 6 se utiliza a menudo para la fibra facial. Por lo general, la moqueta comprende aproximadamente 20-55 por ciento en peso de fibra facial y 45-80 por ciento en peso de materiales de respaldo. Adicionalmente, la fibra contiene tintes, repelentes de la suciedad, estabilizadores, y otros compuestos añadidos durante la fabricación de la fibra y/o la moqueta. La moqueta residual puede contener también una multitud de otras impurezas, a las cuales se hará referencia colectivamente en esta memoria como "suciedad".

55

Estos componentes distintos de nailon 6 interfieren con la recuperación de la caprolactama. Por ejemplo, uno de los problemas más difíciles es que los componentes alcalinos, tales como la carga de carbonato de calcio, neutralizan los catalizadores ácidos, tales como ácido fosfórico, que se utilizan convencionalmente para promover la despolimerización del nailon 6, requiriendo así el uso de cantidades incrementadas del catalizador. Otro problema es que el polipropileno y el látex se descomponen parcialmente para dar una mezcla de hidrocarburos que destila juntamente con la caprolactama. La porción no destilada re-

60

manente, parcialmente descompuesta, junto con las cargas y otros componentes inorgánicos, hace que la mezcla de reacción sea muy viscosa y difícil de procesar en equipo convencional.

Indicativos de las dificultades encontradas en el intento de recuperar caprolactama a partir de moquetas de nailon 6 son los resultados descritos en la Pat. U.S. N° 5.169.870 (Corbin et al.) y el documento WO 94/06763 (Corbin et al.). En el Ejemplo 1 de cada publicación, se informaba que el rendimiento bruto de caprolactama era 56 % a partir de un material de alimentación obtenido por separación mecánica de una porción del respaldo de moqueta y sometimiento del nailon 6 enriquecido a despolimerización; se utilizaban vapor y ácido fosfórico del 85 % en, la despolimerización a la tasa respectiva de 33 y 0,55 partes por parte de caprolactama bruta producida. En el Ejemplo 3 de cada publicación, se despolimerizaba una moqueta sin separación mecánica previa del respaldo; se utilizaban vapor y ácido fosfórico del 85 % a la tasa respectiva de 51 y 0,30 partes por parte de caprolactama bruta producida. (El rendimiento de caprolactama no se indicaba.) Es evidente que el elevado gasto de vapor y ácido fosfórico, junto con el bajo rendimiento de caprolactama, hacen este proceso poco atractivo económicamente. Los Ejemplos 4 y 5 del documento WO 94/06763 consignan altos rendimientos de caprolactama, pero se requerían técnicas iniciales de separación para reducir la cantidad de CaCO_3 antes de la despolimerización. La Patente U.S. 5.455.346 describe un proceso aplicable a la recuperación de caprolactama a partir de mezclas que contienen nailon 6, con inclusión de moquetas de nailon 6. Se utilizan también técnicas de separación iniciales para aumentar el contenido de nailon 6 de la mezcla antes de la despolimerización; el Ejemplo 13 expone que el enmoquetado se liberó de componentes exentos de poliamida hasta que la policaprolactama representaba 75 por ciento en peso basado en la mezcla. En contraste, a menudo es deseable evitar tales técnicas de separación.

Una vía para soslayar los problemas asociados con la presencia de componentes distintos de nailon 6 en un material que incluye a la vez componentes de nailon 6 y distintos de nailon 6 implica calentar el material residual a presión en agua, separar la solución resultante de los componentes distintos de nailon 6, y recuperar caprolactama de la solución acuosa por tratamiento ulterior. Procesos basados en estos principios generales se describen en la Patente de Checoslovaquia N° 143.502 concedida a Petru et al. y en la Patente U.S. 5.457.197 de AlliedSignal concedida a Sifniades et al. Aunque estos procesos constituyen una mejora, adolecen de la desventaja de requerir múltiples pasos y/u operaciones a presión elevada con mayores inversiones de capital y costes operativos asociados.

Por consiguiente, existe todavía necesidad de un proceso eficiente para la recuperación de caprolactama a partir de materiales de componentes múltiples que incluyen nailon 6.

Sumario de la invención

La invención proporciona un proceso para despolimerizar un material residual de componentes múltiples que comprende policaprolactama y componentes distintos de policaprolactama para formar caprolactama en el cual dicho material residual de componentes múltiples no incluye material residual compuesto exclusivamente de material polímero y/u oligómero de desechos de policaprolactama, comprendiendo dicho proceso el paso de poner en contacto el material residual de componentes múltiples con vapor sobrecalentado, en ausencia de catalizador ácido añadido, a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C y a una presión comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y sustancialmente menor que la presión de vapor saturado del agua a la temperatura, formándose una corriente de vapores que contiene caprolactama.

Opcionalmente, el material residual de componentes múltiples se pone en contacto durante un corto periodo de tiempo con agua líquida a temperaturas y presiones elevadas antes de su puesta en contacto con vapor como se ha expuesto anteriormente.

De acuerdo con realizaciones preferidas, el material residual de componentes múltiples es moqueta de nailon 6.

Breve descripción del dibujo

La invención se describirá a continuación con mayor detalle haciendo referencia al dibujo, en el cual la FIG. 1 es un gráfico que ilustra una ventaja de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Tal como se utiliza en esta memoria, “material residual de nailon 6 de componentes múltiples” designa un material o artículos que incluyen nailon 6 y al menos otro componente que puede ser un polímero no hidrolizable, un material inorgánico u orgánico, u otros tipos de materiales, y que ha sido, está destinado a ser, o de cualquier otro modo habría sido desechado por un usuario, fabricante, distribuidor, comerciante minorista, instalador, etcétera. Los otros componentes pueden constituir desde aproximadamente 5 a aproximadamente 95, con preferencia aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso del material residual de nailon 6 de componentes múltiples. “Material residual de nailon 6 de componentes múltiples” no incluye material residual compuesto exclusivamente de material polímero y/u oligómero de desechos de nailon 6, tal como material generado durante la producción de artículos intermedios tales como artículos de fibra, viruta, película o artículos moldeados, artículos intermedios que se incorporan o transforman luego en productos de componentes múltiples de uso final tales como moquetas y envases. Ejemplos de tal material de desecho son residuos de hilo, residuos de recortes, o restos de extrusor.

El material residual de nailon 6 de componentes múltiples comprende hasta un total de aproximadamente 10 por ciento en peso con respecto a policaprolactama de al menos uno de poli(hexametileno-adipamida) (en lo sucesivo “nailon 66”) y poli(tereftalato de etileno) (en lo sucesivo “PET”). Así, el material residual de nailon 6 de componentes múltiples puede comprender hasta un total de aproximadamente 10 por ciento en peso con respecto a policaprolactama de nailon 66, PET, o una mezcla de nailon 66 y PET. Por razones de conveniencia, puede hacerse referencia en lo sucesivo al “material residual de nailon 6 de componentes múltiples” como “material residual de componentes múltiples”. Los porcentajes en peso que anteceden excluyen la presencia de suciedad, término definido anteriormente.

Una realización preferida es la recuperación de caprolactama a partir de material residual de moquetas que incluye fibra facial de nailon 6 y componentes distintos de nailon 6.

Tal como se utiliza en esta memoria, “fibra” denota un cuerpo alargado, cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. De acuerdo con ello, “fibra” incluye, por ejemplo, hilo de monofilamento y de filamentos múltiples (continuo o en mechón), cinta, banda, fibra en mechón y otras formas de fibra desmenuzada, cortada o discontinua, y materiales análogos que tienen secciones transversales regulares o irregulares. “Fibra” incluye una pluralidad de uno cualquiera de los anteriores o una combinación de los anteriores.

Tal como se utiliza en esta memoria, “material de moqueta” denota moqueta que no ha sido sometida a ninguna separación mecánica (a lo que se hace referencia en esta memoria como “moqueta entera”), así como cualquier mezcla de componentes de moqueta que es un producto de separación, mecánica o de otro tipo, de moqueta entera (a lo que se hace referencia en esta memoria como “moqueta beneficiada”). “Material de desecho de moqueta” denota material de moqueta que ha sido, está destinado a ser, o de cualquier otro modo habría sido desechado por un usuario, fabricante, distribuidor, comerciante minorista, instalador, etcétera.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, se forma caprolactama por contacto del material residual de componentes múltiples con vapor sobrecalentado a temperaturas elevadas y a la presión atmosférica o presiones superiores y separación de una corriente de vapores que contiene caprolactama de la región de contacto. La expresión “vapor sobrecalentado”, tal como se utiliza en esta memoria, significa vapor que se ha calentado a una temperatura sustancialmente mayor que la temperatura a la cual tendría lugar la condensación en agua líquida a la presión utilizada para transportar dicho vapor. Un beneficio importante del proceso es que no se necesita catalizador alguno para recuperar la caprolactama de los residuos de moqueta entera. La moqueta entera incluye generalmente carbonato de calcio, que puede neutralizar un catalizador ácido.

En conformidad con ello, en los procesos de despolimerización que emplean un catalizador ácido, tal como ácido fosfórico, se requieren cantidades incrementadas de catalizador para efectuar la despolimerización, haciéndose con ello el proceso poco práctico o antieconómico. Por esta razón, en el caso del presente proceso no se añade cantidad alguna de catalizador ácido al recipiente en el cual el material residual de nailon 6 de componentes múltiples se pone en contacto con el vapor sobrecalentado. Debe entenderse, sin embargo, que la materia prima del material residual puede incluir cantidades relativamente pequeñas de materiales (por ejemplo, contaminantes) que incidentalmente están reconocidos en la técnica como catalizadores. No obstante, el presente proceso no está basado en la presencia o adición de ninguno de tales materiales catalíticos en el recipiente.

Un beneficio adicional es que se puede emplear en el proceso incluso una materia prima compuesta sustancialmente de moqueta entera, con rendimientos suficientes de caprolactama. Esto evita la necesidad de procesos de separación, para separar los diversos , componentes existentes en la moqueta, antes de la despolimerización.

Cuando nailon 66, PET, o una mezcla de nailon 66 y PET está presente en el material residual de componentes múltiples en una cantidad de hasta un total de 10 por ciento en peso con respecto a nailon 6, estos polímeros no interfieren con el presente proceso de despolimerización o los procesos de purificación subsiguientes que implican destilación de la caprolactama. Esto constituye una ventaja añadida del presente proceso, dado que en el reciclado de las moquetas es prácticamente cierto que pequeñas cantidades de moqueta de nailon 66 y de PET se incorporarán en la materia prima de moqueta de nailon 6. En contraste, en los procesos de despolimerización de nailon 6 que están basados en despolimerización en fase líquida (véanse las Patentes U.S. 5.359.062 y 5.455.346), la caprolactama producida en solución es sensible a una polimerización iniciada por los ácidos adípico y tereftálico producidos por hidrólisis de dichos polímeros. Por esta razón, tales procesos tienen que emplear métodos de baja temperatura, tales como extracción, para la purificación de la caprolactama, o tienen que combinarse con procesos de post-despolimerización, tal como ocurre en la Patente U.S. 5.457.197 de AlliedSignal, concedida a Sifniades et al.

El material residual de componentes múltiples se alimenta preferiblemente al reactor en forma de una masa fundida. Esta alimentación puede obtenerse utilizando un extrusor, una bomba de engranajes, u otros medios conocidos en la técnica. Algunos sistemas de alimentación, tales como los extrusores, permiten el desarrollo de presiones relativamente altas en la masa fundida. Esto ofrece la opción de poner en contacto la masa fundida con agua líquida a temperaturas elevadas durante un breve periodo de tiempo con un coste añadido bajo. Esto se puede realizar, por ejemplo, introduciendo agua a presión en el barril del extrusor. El tiempo de contacto entre la masa fundida y el agua puede prolongarse disponiendo una tubería de alta presión entre la salida del extrusor y el reactor. En este paso opcional de pretratamiento, el material residual de componentes múltiples se combina con agua líquida y se calienta a una temperatura suficiente durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar una despolimerización inicial de la policaprolactama. Los productos de despolimerización formados en este paso pueden incluir policaprolactama de peso molecular reducido, caprolactama, oligómeros lineales de caprolactama, y oligómeros cíclicos de caprolactama. Dicho contacto acelera la producción de caprolactama en pasos de proceso subsiguientes como se expone en la Patente U.S. 5.457.197 de AlliedSignal concedida a Sifniades et al. La descripción de la Patente U.S. 5.457.197 de AlliedSignal se incorpora en esta memoria por referencia.

Para que la recuperación de caprolactama sea económica, es deseable utilizar un equipo tan económico y una cantidad de vapor tan pequeña como sea técnicamente factible. Un índice satisfactorio de la economía del proceso es la concentración de caprolactama obtenida en el producto de cabeza, que guarda una relación inversa con la cantidad de vapor utilizada. Pueden obtenerse concentraciones superiores a 15 % en peso por un diseño apropiado del reactor y por elección de las condiciones de operación como se describe más adelante.

La temperatura de reacción debería ser al menos aproximadamente 250°C, pero no mayor que aproximadamente 400°C. Por regla general, la velocidad de formación de caprolactama aumenta con la temperatura creciente. Sin embargo, la velocidad de reacciones secundarias del nailon 6 tales como desprendimiento de amoníaco aumenta también con la temperatura, y sucede lo mismo con la velocidad de las reacciones de los componentes distintos de nailon 6 del material de componentes múltiples.

Se prefieren temperaturas de al menos aproximadamente 250°C debido a que, por debajo de 250°C, la formación de caprolactama puede ser demasiado lenta. Se prefieren temperaturas no superiores a aproximadamente 400°C, dado que por encima de 400°C las reacciones secundarias del nailon 6 y las reacciones de los componentes distintos de nailon 6 pueden ser prohibitivamente rápidas. Un intervalo de temperatura preferido es aproximadamente 280°C a aproximadamente 350°C, más preferiblemente una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 340°C.

La presión debería ser al menos la atmosférica, pero presiones más altas ofrecen ciertas ventajas como se explicará más adelante. Otros factores, tales como la disponibilidad y el coste de operación del equipo de alta presión pueden influir en la elección de la presión.

Con relación al efecto de la presión, se ha encontrado que para una temperatura y un flujo de vapor dados, al aumentar la presión del reactor aumenta por regla general la concentración de caprolactama en el producto de cabeza hasta una presión óptima. Pequeños aumentos de presión ulteriores tienen poco efecto sobre la concentración de caprolactama. En cambio, un aumento grande en la presión más allá de la presión óptima da como resultado una disminución de la concentración de caprolactama. Por regla general, cuanto mayor es la temperatura de operación, mayor es la presión óptima a la que se obtiene la concentración máxima de caprolactama. Por ejemplo, a aproximadamente 320°C y con un flujo de vapor de 1 masa de reacción por hora, la presión óptima es aproximadamente 11 atm (aproximadamente 1114 kPa); a aproximadamente 340°C y con un flujo de vapor de 2,0 masas de reacción por hora, la presión óptima es aproximadamente 15 atm (aproximadamente 1520 kPa). Las condiciones óptimas de presión en condiciones de operación diferentes comprendidas dentro del alcance de esta invención pueden ser determinadas por los expertos en la técnica.

Se apreciará que la presión óptima es muy inferior a la presión de vapor saturado del agua a la temperatura de operación. Por ejemplo, la presión de vapor saturado del agua es 111 atm a 320°C, y 144 atm a 340°C. Por tanto, es evidente que en el presente proceso no está presente fase acuosa líquida alguna.

El efecto de la presión sobre la concentración de caprolactama a flujo constante de vapor está equilibrado por su efecto sobre la velocidad de producción de caprolactama. Por esta razón, la operación cerca de la presión óptima minimiza no sólo el uso de vapor sino, también el volumen del reactor.

Un beneficio adicional de la operación cerca de la presión óptima es la supresión de reacciones secundarias que conducen a la formación de amoniaco. Se ha encontrado que a una temperatura dada, la producción de amoniaco durante la despolimerización de la policaprolactama es menor cuanto más rápidamente se retira la caprolactama de la zona de reacción.

Aunque no se desea quedar ligados a teoría alguna, se supone que a medida que aumenta la presión para una temperatura y flujo de vapor dados, la cantidad de agua que se disuelve en el nailon 6 aumenta, dando como resultado la aceleración de las reacciones de despolimerización. Se apreciará que la acción del agua en la despolimerización del nailon 6 a caprolactama es catalítica, esto es, que no se consume cantidad neta alguna de agua en la conversión global de nailon 6 en caprolactama. La caprolactama se forma generalmente por escisión de moléculas de caprolactama desde los extremos de la cadena de nailon 6, de modo inverso a la reacción de poliadición que constituye la polimerización de la caprolactama. El agua promueve la formación de caprolactama en virtud de promover la escisión de los enlaces amídicos, lo cual da como resultado la formación de más grupos terminales. El agua se consume únicamente en la proporción en que algo del nailon 6 cargado no se convierte en caprolactama. A medida que se produce caprolactama a un ritmo más rápido, su presión parcial en la fase de vapor aumenta. Sin embargo, la presión parcial del agua aumenta también, aproximadamente en proporción a la presión aplicada. La relación caprolactama/agua en el producto de cabeza es proporcional a la relación de las presiones de vapor correspondientes.

Por consiguiente, el aumento de la presión en el reactor puede dar como resultado un aumento o una disminución de la concentración de caprolactama en el producto de cabeza, dependiendo de si la presión de vapor de la caprolactama aumenta más deprisa o más despacio que la presión de vapor del agua. Evidentemente, a presiones inferiores a la presión óptima, la presión parcial de la caprolactama aumenta más deprisa que la presión parcial del agua a medida que se incrementa la presión en el reactor. A presiones superiores a la presión óptima, la presión parcial del agua aumenta más deprisa que la presión parcial de la caprolactama a medida que se incrementa la presión en el reactor.

Un efecto secundario de la presión es la supresión del dímero cíclico de caprolactama. El dímero se forma de modo reversible junto con la caprolactama durante la despolimerización del nailon 6. Cuando la despolimerización se efectúa a la presión atmosférica, se encuentran en el producto de cabeza cantidades relativamente grandes del dímero, tanto como 3-4 % en peso de la caprolactama. Al aumentar la presión disminuye la relación de dímero a caprolactama en el producto de cabeza. Dado que la formación de dímero es reversible, el dímero que no se separa por destilación se convierte con el tiempo en caprolactama. La supresión de la concentración de dímero en el producto de cabeza es beneficiosa no sólo desde el punto de vista del rendimiento en producto, sino también debido a que el dímero, cuando está presente a concentraciones elevadas, puede depositarse en forma sólida y obstruir las tuberías de transferencia y el condensador.

Teniendo en cuenta estos descubrimientos, la presión de operación debería estar comprendida entre aproximadamente 1 atm y aproximadamente 100 atm (entre aproximadamente 101 kPa y aproximadamente 10130 kPa). No obstante, la presión debería ser sustancialmente inferior a la presión de vapor saturado del agua a la temperatura de operación con objeto de asegurarse de que no se condense agua líquida en el reactor. Por ejemplo, a 300°C, la presión de vapor saturado del agua es 85 atm. La operación a dicha temperatura debería efectuarse a presiones comprendidas entre aproximadamente 1 atm y aproximadamente 75 atm. Para el intervalo de temperatura preferido de aproximadamente 280°C a aproximadamente 350°C, el intervalo preferido de presión es aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm (aproximadamente 101 kPa a aproximadamente 3940 kPa). Para el intervalo de temperatura más preferido de aproximadamente 290°C a aproximadamente 340°C, el intervalo de presión preferido es aproximadamente 3 atm a aproximadamente 15 atm (aproximadamente 304 kPa a aproximadamente 1520 kPa). La tasa de flujo de vapor debería ser suficiente para separar la caprolactama del reactor, pero no tan alta que cause una dilución excesiva de la caprolactama en el producto de cabeza. Dado que se desea una concentración alta de caprolactama en el producto de cabeza, el flujo de vapor debería ser proporcional a la velocidad de producción de, la caprolactama, la cual es generalmente proporcional a la masa de nailon 6 cargada y aumenta también con la temperatura.

El contacto del material residual de componentes múltiples con el vapor se efectúa en un recipiente diseñado para resistir la temperatura y la presión requeridas, así como la corrosividad de las sustancias reaccionantes. Dado que en este proceso no se requieren en absoluto catalizadores corrosivos, tales como ácidos, no se precisan en ningún caso aleaciones especiales, siendo adecuado un recipiente de acero inoxidable.

Un buen contacto entre el vapor y el material residual de componentes múltiples es esencial para una operación eficiente. Dicho contacto puede obtenerse por diversos medios conocidos generalmente en la técnica. Como ejemplo, puede borbotearse vapor a través del material utilizando una multiplicidad de entradas, por ejemplo utilizando un distribuidor de vapor. Un contacto mejorado puede conseguirse por inclusión de agitación mecánica en el reactor, por ejemplo empleando una combinación de paletas rotativas y aletas estáticas.

El proceso de la presente invención puede realizarse continuamente o en la modalidad de lotes. En el último caso, el material residual de componentes múltiples se carga en el reactor de una vez en su totalidad y se borbotea continuamente vapor hasta que se ha recuperado la mayor parte de la caprolactama. Generalmente, en el proceso de lotes, la concentración de caprolactama en el producto de cabeza disminuye a medida que la carga se agota en nailon 6. Dicha concentración puede mantenerse a niveles relativamente altos durante todo el proceso por aumento gradual de la temperatura y/o disminución del flujo de vapor a medida que avanza el proceso.

En un proceso continuo, tanto el material residual de componentes múltiples como el vapor se alimentan continuamente al reactor. La caprolactama se recupera en cabeza, mientras que una masa fundida agotada en nailon 6 se descarga por el fondo. Para mantener una concentración alta de caprolactama en las cabezas, es deseable hacer pasar el vapor en contracorriente con el flujo de la masa fundida. Esto se consigue utilizando una serie de reactores continuos agitados (CSTRs) en los cuales la masa fundida fluye desde el primer reactor al último mientras que el vapor fluye en la dirección opuesta. No obstante, es también posible operar con flujo transversal o flujo en corrientes cruzadas del vapor. En esta modalidad, la masa fundida fluye desde el primer reactor al último, en tanto que se suministra vapor nuevo a cada reactor. Si se desea, el flujo de vapor a cada reactor puede disminuir a medida que disminuye el contenido de nailon de la masa fundida. Aunque el flujo transversal puede dar como resultado generalmente un mayor consumo global de vapor, su implementación es más simple y puede requerir menores inversiones.

En una realización preferida del proceso, la masa fundida de moqueta de nailon 6 se alimenta a la parte superior de un reactor de flujo continuo. Se introduce vapor sobrecalentado a través de un distribuidor en el fondo del reactor en contracorriente con el flujo de la masa fundida. Se recoge en la parte superior del reactor una corriente de vapores que contiene caprolactama, y por el fondo sale la masa fundida agotada en nailon 6; La moqueta puede alimentarse por medio de un extrusor, una bomba de engranajes, u otro dispositivo. El reactor puede estar dividido en varias etapas por medio de deflectores. Pueden proveerse medios para agitación mecánica en cada etapa. Se suministra calor al reactor principalmente por medio del vapor sobrecalentado. Puede proporcionarse también calor adicional mediante la alimentación de moqueta, especialmente si se utiliza un extrusor para alimentar la moqueta, y a través de la pared del reactor.

La caprolactama puede separarse de los otros componentes del destilado. Los vapores de la cabeza del reactor pueden enviarse a un condensador parcial para obtener un condensado que contiene caprolactama. De este condensado puede obtenerse caprolactama de calidad para fibras por purificación ulterior que incluye destilación, cristalización y otras operaciones convencionales conocidas en la técnica. Por ejemplo, puede utilizarse el proceso de purificación de caprolactama de la Patente U.S. de AlliedSignal 2.813.858; 3.406.176 o 4.767.503 concedida a Crescentini et al.

La caprolactama purificada puede utilizarse luego para fabricar policaprolactama utilizando un proceso conocido tal como los descritos en las Patentes U.S. de AlliedSignal 3.294.756; 3.558.567; o 3.579.483. La policaprolactama puede utilizarse luego en materiales técnicos conocidos tal como se describe en las Patentes U.S. de AlliedSignal 4.160.790; 4.902.749; o 5.162.440 o hilarse en fibra utilizando un proceso conocido tal como se describe en las Patentes U.S. de AlliedSignal 3.489.832; 3.517.412; o 3.619.452.

Los ejemplos que siguen ilustran diversas realizaciones preferidas de la invención.

Ejemplo 1

Se preparó una alimentación de moqueta entera que contenía 57,6 % en peso de nailon 6 por extrusión de una moqueta picada que tenía fibra facial de nailon 6 y respaldo de polipropileno y SBR cargado con calcio y molienda del material extruido hasta dar recortes que pasaban por la malla 5. Se puso una porción de 178,8 g del material de alimentación en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 24,5 mm de diámetro y 1070 mm de altura. El reactor estaba conectado a un condensador equipado con una válvula de contrapresión a la salida, ajustada a 9,2 atm (932 kPa). Se inyectó vapor sobrecalentado a través del fondo del reactor a la tasa de 3 g/min mientras se mantenía la temperatura del reactor a 300°C. Se tomaron periódicamente cortes de las cabezas y se analizaron respecto a caprolactama, oligómeros de caprolactama, y amoníaco. La concentración de caprolactama alcanzó 15 % en peso para el tercer corte y descendió gradualmente hasta 3,8 % en peso a medida que se agotaba el contenido de nailon de la moqueta. En total, se recogieron 1094 g de destilado en el transcurso de 6,0 horas, que contenían 92,5 g de caprolactama, 0,54 g de dímero cíclico de caprolactama, y 0,126 g de amoníaco. El rendimiento molar de caprolactama basado en el nailon 6 presente en la moqueta cargada era 89,8 %. Los moles de dímero cíclico (expresados como equivalentes de caprolactama) y los moles de amoníaco con relación a lactama producida eran 0,58 % y 0,91 % respectivamente.

Ejemplos 2-7

Se realizaron varios ejemplos más utilizando la misma alimentación y el mismo aparato que en el Ejemplo 1. En todos los casos, la carga era 180 ± 2 g. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 1. Se observa que al aumentar la temperatura a presión y tasa de vapor esencialmente constantes, aumenta la concentración máxima de caprolactama en las cabezas (Ejemplos 1 y 4); al aumentar la presión a temperatura y tasa de vapor constantes aumenta la concentración de caprolactama hasta que se alcanza un nivel óptimo de presión, y disminuye el rendimiento de dímero cíclico de caprolactama (Ejemplos 2-5); y al aumentar la tasa de vapor a temperatura y presión constantes disminuye la concentración de caprolactama pero aumenta el rendimiento de caprolactama (Ejemplos 4 y 6). El Ejemplo 7 muestra que puede alcanzarse una concentración alta de caprolactama con un flujo incrementado de vapor por aumento simultáneo de la temperatura y la presión.

El efecto de la presión sobre la tasa de producción de caprolactama se demuestra en la Figura 1, en la cual se representa gráficamente la cantidad acumulada de caprolactama en las cabezas en función del tiempo para los Ejemplos 2-5, en los cuales se mantuvieron constantes la temperatura y el flujo de vapor a 320°C y 3 g/min respectivamente. Las curvas se identifican por el número del Ejemplo al que se refieren. Se observa que a medida que se incrementa la presión desde la atmosférica (Ejemplo 2) a 6,1 atm (Ejemplo 3), la tasa aumenta con un factor mayor que dos. Un aumento ulterior de la presión hasta 10,9 atm (Ejemplo 4) produce un aumento menor de la tasa. Al aumentar ulteriormente la presión hasta 14,9 atm (Ejemplo 5) se produce una pequeña disminución de la tasa, lo que indica que la presión óptima en estas condiciones de temperatura y flujo de vapor está comprendida en el intervalo de 11 a 15 atm. Adicionalmente, comparando la Figura 1 con la Tabla 1, se ve claramente que la relación de amoníaco a caprolactama guarda una relación inversa con la tasa de producción de caprolactama. Por consiguiente, la operación a una presión próxima a la óptima minimiza a la vez la producción de dímero y amoníaco con relación a caprolactama.

TABLA 1

Despolimerización con vapor de moqueta de nailon 6

Ej.	Temp. gra C	Pres. atm	Vapor g/min	Tiempo min	Conc. Máxima %	(a) Caprol.	(b) Dímero	(c) Amoniac
1	300	9,2	3	360	15,0	89,8	0,58	0,91
2(d)	320	1,0	3	360	5,5	48,1	2,26	5,03
3	320	6,1	3	360	18,2	91,6	0,82	1,97
4	320	10,9	3	300	23,4	90,0	0,53	1,67
5	320	14,6	3	300	22,0	87,2	0,45	2,29
6	320	10,9	6	300	14,5	95,4	0,68	1,26
7	340	14,6	6	180	24,2	93,1	0,58	2,15

(a) Cabezas de caprolactama, % molar de nailon 6 cargado.

(b) Cabezas de dímero, % molar de caprolactama en las cabezas.

(c) Cabezas de amoniac, % molar de caprolactama en las cabezas.

(d) La operación del Ejemplo 2 se interrumpió después de 360 minutos; se producía caprolactama a una tasa baja, y la relación de dímero y amoniac a caprolactama era mayor que en las otras operaciones.

Ejemplo 8

Una moqueta que tenía fibra facial de nailon 6 y respaldo de polipropileno y SBR cargado con calcio contenía aproximadamente 52 % en peso de nailon 6. La moqueta se cortó en tiras y se cargaron aproximadamente 850 g de la misma en un autoclave de 2 litros provisto de agitación, por medio de un extrusor. Se borboteó vapor sobrecalentado en el fondo del autoclave a la tasa de 20 g/min mientras una corriente de vapores que contenía caprolactama fluía por cabeza y se alimentaba a un condensador parcial. Se recogió un condensado que contenía hasta 80 % en peso de caprolactama. La temperatura y la presión en el autoclave se mantuvieron a 312°C y 9,2 atm respectivamente durante la realización. Después de una hora de operación, el rendimiento de caprolactama en las cabezas recogidas era aproximadamente 50 % en peso referido al nailon cargado. Al cabo de tres horas, el rendimiento era mayor que 90 % basado en el nailon 6 contenido en el material de partida. El condensado se filtró a través de un adyuvante de filtración para eliminar una pequeña cantidad de aceites y ceras suspendidas, y se sometió a destilación fraccionada a vacío. Se obtuvo una fracción que contenía más de 99 % de caprolactama. Menos de 10 % de la caprolactama disponible quedaba en las colas de la destilación. La caprolactama destilada se purificó ulteriormente por cristalización en agua para dar caprolactama de calidad para fibras.

Ejemplo 9

La caprolactama del Ejemplo 8 se hila en fibra utilizando un proceso de hilado conocido.

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8, excepto que se cargaron en el autoclave junto con la moqueta recortes de nailon 66 correspondientes a aproximadamente 5 % en peso referido al nailon 6 presente en la moqueta. La tasa y la selectividad de la despolimerización eran paralelas a las del Ejemplo 8. La destilación fraccionada de las cabezas recogidas produjo una fracción que contenía más de 99 % de caprolactama, y en las colas de la destilación quedaba menos de 10 % de la caprolactama disponible.

Ejemplo 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que se emplearon recortes de poli(tereftalato de etileno) en sustitución del nailon 66. Se obtuvieron resultados comparables al Ejemplo 10.

Ejemplo comparativo A

Una parte de una mezcla de recortes de nailon 6 y nailon 66 en la relación en peso 95:5 y 6,67 partes de agua se pusieron en un autoclave herméticamente cerrado y se calentaron bajo presión autógena a 300°C durante una hora. El análisis de la solución resultante reveló que aproximadamente 75 % del nailon 6 se había convertido en caprolactama. Dado que la caprolactama se polimeriza con la mezcla de oligómeros de nailon 6 y oligómeros de nailon 66, sólo se puede recuperar una pequeña porción de la caprolactama.

Ejemplo comparativo B

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo A, excepto que se emplearon recortes de poli(tereftalato de etileno) en sustitución de los recortes de nailon, 66. Se obtuvieron resultados comparables al Ejemplo Comparativo A.

Ejemplo 12

Para un proceso continuo, el aparato comprende al menos tres reactores equipados con entrada en la parte superior y salida en el fondo para la corriente líquida, y entrada en el fondo y salida en la parte superior para la corriente de vapores. Los tres reactores están conectados en serie de tal manera que la corriente líquida avanza en una dirección mientras que la corriente de vapores avanza en la dirección opuesta. Cada reactor está equipado con un agitador mecánico y deflectores que aseguran una mezcla íntima entre líquido y vapores. Una moqueta residual que contiene aproximadamente 50 % de nailon 6 se pica y se alimenta a un extrusor. El material extruido se alimenta continuamente al primer reactor y sale del último. Se introduce vapor sobrecalentado en el último reactor a una tasa que es aproximadamente 3 veces el flujo de material extruido y sale del primer reactor. Los reactores se mantienen a aproximadamente 330°C y 12 atm. El tiempo global de residencia de la masa fundida en los reactores es aproximadamente 4 horas. Los vapores de salida se envían a un condensador parcial en el que se obtiene un condensado que contiene aproximadamente 90 % de caprolactama. A partir de este condensado puede obtenerse caprolactama de calidad para fibras por purificación ulterior que incluye filtración, destilación, cristalización y otras operaciones convencionales conocidas en la técnica. Una porción de los vapores remanentes se purga, mientras que el resto se mezcla con vapor de reposición, se envía a un sobrecalentador, y se recicla a través del proceso.

Ejemplo 13

Se utiliza la caprolactama del Ejemplo 12 para fabricar un plástico técnico.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para despolimerizar un material residual de componentes múltiples que comprende policaprolactama y componentes distintos de policaprolactama para formar caprolactama, en el cual dicho material residual de componentes múltiples no incluye material residual compuesto exclusivamente de material polímero y/u oligómero de desechos de policaprolactama, comprendiendo dicho proceso el paso de:

poner en contacto dicho material residual de componentes múltiples con vapor sobrecalentado, en ausencia de catalizador ácido añadido, a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C y a una presión comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 100 atm y sustancialmente menor que la presión de vapor saturado del agua a dicha temperatura, formándose una corriente de vapores que contiene caprolactama.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicho material de componentes múltiples comprende hasta un total de aproximadamente 10 por ciento en peso con respecto a policaprolactama de al menos uno de poli(hexametileno-adipamida) y poli(tereftalato de etileno).

3. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicho material de componentes múltiples comprende fundamentalmente moqueta de policaprolactama residual.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicho material de componentes múltiples comprende al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de moqueta de policaprolactama residual.

5. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el paso de:

someter una mezcla de agua líquida y dicho material residual de componentes múltiples a calor y presión suficientes durante un tiempo suficiente para reducir el peso molecular de dicha policaprolactama antes de dicho paso de contacto.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicha presión está comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 30 atm.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el rendimiento de caprolactama en dicha corriente de vapores que contiene caprolactama es al menos aproximadamente 85 por ciento en peso basado en el contenido de policaprolactama de dicho material residual de componentes múltiples.

8. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el paso de: retirar dicha corriente formada de vapores que contiene caprolactama de dicha región de contacto.

9. El proceso de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente el paso de:

separar por condensación parcial dicha caprolactama de dicha corriente de vapores que contiene caprolactama retirada.

10. El proceso de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente el paso de:

purificar dicha caprolactama separada.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

FIG. 1

