

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202491959** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2024.10.16

(22) Дата подачи заявки  
2023.01.27

(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)

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ИЗ РЫБОЛОВНЫХ СЕТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НЕЙЛОН 6**

(31) 22154099.0; 22208660.5

(32) 2022.01.28; 2022.11.21

(33) EP

(86) PCT/EP2023/052071

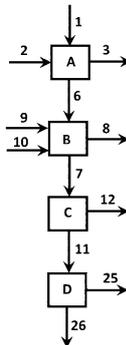
(87) WO 2023/144339 2023.08.03

(71) Заявитель:  
КАП Ш Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:  
Вердэйкт Яспер, Гротхарт Марейке  
Хилде Лен, Ван Хейнинген Ник,  
Вестерхоф Ярно Мартейн, Рос Петер,  
Мёрфи Кейт Эмили, Тинге Йохан  
Томас (NL)

(74) Представитель:  
Фелицына С.Б. (RU)

(57) В настоящем изобретении предлагается способ и установка для извлечения очищенного ε-капролактама из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, причем указанная установка содержит секцию [B] деполимеризации, секцию [C] извлечения и секцию [D] очистки. В настоящем изобретении также предлагается очищенный ε-капролактама, который характеризуется особенно низким углеродным следом продукта и получен путем деполимеризации нейлона 6 из рыболовных сетей. В соответствии со вторым предпочтительным воплощением очистка подвергнутого дистилляции капролактама достигается кристаллизацией в процессе концентрирования. Кристаллизованный капролактама, полученный в результате концентрирования, обычно достаточно чистый для непосредственного использования. После кристаллизации может потребоваться очистка маточной жидкости, например, путем ее извлечения в водный раствор перед экстракцией алкилфенолом. Маточная жидкость может быть очищена, например, путем дистилляции.



**202491959**  
**A1**

**202491959**  
**A1**

## **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ИЗ РЫБОЛОВНЫХ СЕТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НЕЙЛОН 6**

### **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Настоящее изобретение относится к способу извлечения  $\epsilon$ -капролактама из материала, полученного из отработавших рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу извлечения  $\epsilon$ -капролактама из материала, полученного из отработавших рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, посредством которого получают высококачественный  $\epsilon$ -капролактама.

### **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

Рыболовные сети представляют собой сети, используемые для ловли рыбы. Сети — это устройства, изготовленные из волокон, сплетенных в сетчатую структуру. Рыболовные сети обычно представляют собой ячейки, образованные путем завязывания относительно тонкой нити. Современные сети обычно изготавливают из искусственных волокон (таких как нейлон 6, нейлон 6,6, полиэстер, полипропилен и полиэтилен).

Рыболовные сети могут быть оставлены или потеряны в морях и океанах рыбаками. Известные как сети-призраки, эти сети создают серьезные проблемы для рыб и других животных. В целом, часто скорость (био-)деградации рыболовных сетей из искусственных волокон очень низкая. Таким образом, эти сети будут оставаться в морской экосистеме в течение многих лет, что приводит к накоплению огромного количества сетей-призраков.

По последним оценкам Организации по продовольствию и сельскому хозяйству (FAO) и Программы ООН по окружающей среде (UNEP), ежегодно выбрасывают, теряют и отбраковывают около 640 миллионов килограммов орудий лова рыбы.

В последние годы было предпринято множество инициатив по предотвращению попадания сетей-призраков в окружающую среду, такие как, сбор выброшенных рыболовных сетей в портах и даже извлечение их со дна моря с помощью добровольцев-водолазов.

Судьба собранных отработавших рыболовных сетей, включая рыболовные сети, содержащие нейлон 6, варьируется, начиная от захоронения, сжигания (возможно с рекуперацией тепла), повторного гранулирования и компаундирования до деполимеризации. Повторное гранулирование и компаундирование — это способы переработки, в которых отходы пластика плавят (и, возможно, впоследствии фильтруют





реакций деполимеризации, использовали разнообразные технологии очистки и их комбинации. Достаточно часто использовали даже такой окислитель, как перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), который в качестве продукта реакции образует твердые частицы оксида марганца (IV) ( $\text{MnO}_2$ ). Удаление этих частиц  $\text{MnO}_2$  требует фильтрования твердого вещества из жидкости и является весьма громоздкой и трудоемкой процедурой. Другие применяли технологии, основанные на адсорбции, при которых в качестве адсорбентов используются твердые адсорбенты, такие как (активированный) уголь и кизельгур. Эти технологии, производящие огромное количество отходов, опять же являются весьма громоздкими и трудоемкими процедурами. Более того, качество получаемого этими способами мономера  $\epsilon$ -капролактама было особенно низким, несмотря на долгую историю переработки нейлона 6.

Как следствие,  $\epsilon$ -капролактама, полученный путем деполимеризации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, применяется только для менее требовательных применений (переработка с понижением качества), таких как производство конструкционных пластиков и ковров. Если  $\epsilon$ -капролактама, полученный путем деполимеризации рыболовных сетей, используется для более требовательных применений, его необходимо смешивать с большими количествами более высококачественных и чистых сортов  $\epsilon$ -капролактама, чтобы замаскировать сравнительно низкое качество  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации рыболовных сетей. Высокоскоростное формование из расплава нейлона 6 для производства тонких текстильных волокон требует высококачественного  $\epsilon$ -капролактама в качестве исходного материала. Высококачественные сорта  $\epsilon$ -капролактама для этих применений должны быть не только очень чистыми, но и их свойства не должны варьировать со временем.

В совокупности известные способы извлечения  $\epsilon$ -капролактама из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, не позволяют производить высококачественные сорта  $\epsilon$ -капролактама, которые могут быть использованы для замены сортов первичного  $\epsilon$ -капролактама в высокотребовательных областях применения.

В настоящее время не существует технологий извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, несмотря на острую необходимость в таких способах. В частности, существует острая необходимость в способах извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты, который может заменить сорта первичного  $\epsilon$ -капролактама для высокотребовательных применений, например, для высокоскоростного формования из расплава нейлона 6 при производстве текстильных волокон.

Кроме того, существует потребность в способах, которые позволяют извлекать  $\epsilon$ -

капролактама высокой степени чистоты из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, экономически приемлемым образом. Стоимость производства извлеченного  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты должна быть на том же уровне или ниже стоимости производства первичного  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты.

Кроме того, существует потребность в получении  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, который имеет значительно меньший углеродный след, чем  $\epsilon$ -капролактама, произведенный с использованием первичного  $\epsilon$ -капролактама, получаемого «de novo» с помощью синтеза, например, путем перегруппировки Бекмана для циклогексаноноксима.

Также есть необходимость в очистке неочищенного  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, без использования окислителей, таких как перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), или адсорбентов, таких как (активированный) уголь и кизельгур. Технологии, основанные на этих окислителях и адсорбентах, достаточно трудоемки и производят твердые отходы.

Также существует потребность в установке по производству  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

Наконец, существует потребность в способах, которые позволят извлекать  $\epsilon$ -капролактама из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в промышленных масштабах, чтобы перерабатывать огромные количества ежегодно выбрасываемых рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

## **РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Задачей настоящего изобретения является удовлетворение одной или нескольких из вышеописанных потребностей и преодоление или смягчение недостатков, связанных со способами из предшествующего уровня техники.

В частности, задачей настоящего изобретения является предоставление способа извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. В связи с этим еще одной задачей настоящего изобретения является предоставление способа извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, который может заменить первичный  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты для всех применений, включая высокоскоростное формования из расплава нейлона 6 для производства тонких текстильных волокон.

Еще одной задачей изобретения является предоставление способа извлечения  $\epsilon$ -

капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в промышленном масштабе.

Задачей изобретения также является предоставление способа извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, экономически разумным образом. В частности, задачей настоящего изобретения является предоставление способа, подходящего для извлечения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, себестоимость которого не превышает себестоимости производства первичного  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты.

Также задачей изобретения является предоставление способа очистки неочищенного  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, который не приводит к образованию твердых отходов.

Еще одной задачей изобретения является предоставление  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, который характеризуется значительно меньшим углеродным следом, чем  $\epsilon$ -капролактама, полученный с помощью способа с использованием первичного  $\epsilon$ -капролактама, полученного «de novo» с помощью синтеза, например, путем перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима.

Таким образом, изобретение также направлено на предоставление способа, который снижает нагрузку на окружающую среду от утилизируемых рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

Задачей изобретения также является предоставление установки по производству  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

Из оставшейся части описания могут стать понятными еще одна или более задач.

Все, несколько или по меньшей мере одна из вышеупомянутых задач решаются с помощью способа по пункту 1 формулы, установки по пункту 13 формулы и продукта по пункту 15 формулы.

В настоящем изобретении предлагается способ извлечения очищенного  $\epsilon$ -капролактама из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на установке, причем указанная установка содержит

- секцию [B] деполимеризации,
- секцию [C] извлечения и
- секцию [D] очистки,

и при этом указанный способ включает в себя стадии:

a) загрузки материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секцию [B] деполимеризации;

b) деполимеризации материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [B] деполимеризации при температуре в диапазоне от 180°C до 400°C, предпочтительно от 200°C до 350°C, более предпочтительно от 220°C до 340°C и наиболее предпочтительно от 240°C до 325°C, так чтобы был получен поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактамы;

c) выгрузки потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактамы, из секции [B] деполимеризации и извлечение неочищенного  $\epsilon$ -капролактама из указанного потока в секции [C] извлечения; и

d) очистки указанного неочищенного  $\epsilon$ -капролактама в секции [D] очистки с получением очищенного  $\epsilon$ -капролактама, причем очистка включает в себя стадии

(i) экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама органическим растворителем, в результате чего образуется органическая фаза, которая содержит органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси; и

(iv) получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама путем кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама из раствора, содержащего  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, при температуре от 10 до 95°C.

Неожиданно, что сочетание специфической последовательности стадий обработки и условий способа по изобретению, т.е. последовательности вышеописанных стадий деполимеризации, извлечения и очистки, позволяет извлекать высококачественный  $\epsilon$ -капролактамы из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, с высоким выходом, простым и экономически обоснованным образом. Способ по изобретению экономически обоснован и выгоден с нескольких точек зрения. Во-первых, способ по изобретению подходит для большого разнообразия материалов рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, которые могут, например, различаться по общему составу и/или по содержанию нейлона 6. Во-вторых, способ по изобретению позволяет эффективно отделять  $\epsilon$ -капролактамы от не являющихся  $\epsilon$ -капролактамом соединений, что позволяет получать  $\epsilon$ -капролактамы высокой степени чистоты, способный заменить первичный  $\epsilon$ -капролактамы высокой степени чистоты для всех областей применения, включая высокоскоростное формование из расплава нейлона 6 для производства тонких текстильных волокон. В-третьих, способ по изобретению настолько эффективен, что  $\epsilon$ -капролактамы может быть получен с высоким выходом. В-четвертых, способ по изобретению позволяет извлекать  $\epsilon$ -капролактамы из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в промышленных масштабах, чтобы

перерабатывать огромные количества ежегодно выбрасываемых рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Наконец, способ по изобретению позволяет производить  $\epsilon$ -капролактамы со значительно меньшим углеродным следом по сравнению с  $\epsilon$ -капролактамом, полученным путем синтеза  $\epsilon$ -капролактама *de novo*, например, путем перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима. Способ по изобретению позволяет эффективно перерабатывать рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и снижать экологическую нагрузку указанной продукции. В частности, способ по изобретению позволяет производить очищенный  $\epsilon$ -капролактамы с углеродным следом менее 2 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг очищенного  $\epsilon$ -капролактама, что является существенным улучшением по сравнению с 6,5–7,5 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг  $\epsilon$ -капролактама при производстве «первичного»  $\epsilon$ -капролактама, получаемого путем перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима (на основе данных, полученных из ecoinvent версии 3.7.1; местоположение: Европа). Приведенные здесь значения углеродного следа продукции, если не указано иное, основаны на данных ecoinvent версии 3.7.1 и местоположении Европа.

Наряду со способом по изобретению в настоящем изобретении также предлагается установка для производства очищенного  $\epsilon$ -капролактама из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, причем указанная установка содержит

- секцию [B] деполимеризации,
- секцию [C] извлечения и
- секцию [D] очистки, и

причем указанная установка выполнена с возможностью осуществления способа по изобретению.

В настоящем изобретении также предлагается очищенный  $\epsilon$ -капролактамы, полученный путем деполимеризации нейлона 6, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в соответствии со способом по изобретению, причем указанный  $\epsilon$ -капролактамы характеризуется углеродным следом продукта менее 2 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг очищенного  $\epsilon$ -капролактама (на основе данных, полученных из ecoinvent версии 3.7.1; местоположение: Европа).

Предпочтительные воплощения изобретения указаны в зависимых пунктах формулы изобретения и более подробно поясняются ниже.

## **ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

### Рыболовные сети, содержащие нейлон 6

В способе по изобретению в качестве исходного материала используются

рыболовные сети, содержащие нейлон 6, или полученный из них материал рыболовной сети. Рыболовная сеть, содержащая нейлон 6, обычно представляет собой твердый материал, в частности рыболовные сети, содержащие нейлон 6, обычно представляют собой ячейки, образованные путем связывания относительно тонкой нити, содержащей нейлон 6. Материал, полученный из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в настоящем документе означает материал, полученный из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, например, после измельчения, промывки, сортировки, уплотнения и т.п. В настоящем раскрытии термин «рыболовные сети» обозначает также «материал(ы) рыболовной сети», т. е. эти термины используются здесь как синонимы. В настоящем раскрытии и формуле изобретения формы единственного числа включают формы множественного числа, особенно в смысле «один или более», если контекст явно не требует иного.

Рыболовные сети, содержащие нейлон 6, могут содержать целый ряд соединений, добавленных в процессе их полимеризации, формирования нитей или впоследствии для достижения различных вариаций свойств. Эти соединения включают, например, осветлители, усилители жесткости, антистатические смазки, окрашивающие агенты, отбеливатели, замасливатели, агенты для гладкости поверхности, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы и т. д. Состав рыболовных сетей также зависит от их точного применения. Сети для разведения рыбы, кошельковые неводы и сети для донного траления имеют разный химический состав.

Поверхности, погруженные в морскую воду, быстро покрываются морскими организмами, это называется морским биологическим обрастанием или биообрастанием. Биообрастание представляет собой сложное явление, возникающее в результате нескольких процессов, скорость и масштабы которых зависят от многочисленных физических, химических и биологических факторов в непосредственной близости от поверхности, и затрагивает большинство влажных поверхностей, что приводит к значительным финансовым затратам. Накопление водорослей и морских желудей увеличивает сопротивление движению судна, а также разрушает защиту и оборудование, используемые в аквакультуре.

В настоящее время краски для предотвращения обрастания изготавливаются с использованием токсичной меди или других биоцидов для предотвращения роста сидячих морских организмов. Медь является эффективным и все еще широко используемым биоцидом. Однако ее эффективность относительно кратковременна, часто всего несколько месяцев, поэтому часто требуется очистка и повторное нанесение краски. Помимо экономических последствий, вымывание меди или других биоцидов приводит к

загрязнению морской воды и проблемам для нецелевых организмов.

Преимущество способа по изобретению состоит в том, что в отличие от способов, известных из уровня техники, которые, например, были ограничены материалами, содержащими сравнительно чистый нейлон 6, такими как ковры и отходы после формования из расплава, содержащего ПА 6, способ по изобретению не так ограничен и, в частности, может быть также весьма успешно применен к рыболовным сетям любого типа, содержащим нейлон 6.

#### Возможные стадии предварительной обработки

Перед тем, как сырье, содержащее материал рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, подвергают стадии а) способа по изобретению, оно проходит предварительную обработку для получения материала из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [А] предварительной обработки, в частности, очистку в секции [α] очистки и/или механическое уменьшение размера в секции [β] механического уменьшения размера и/или секцию [γ] уплотнения. Это связано с тем преимуществом, что рыболовные сети, содержащие нейлон 6, которые загружают в секцию [В] деполимеризации, менее загрязнены материалами, не являющимися нейлоном 6, что повышает выход и чистоту ε-капролактама, который производится на химической установке по изобретению. Другое преимущество заключается в том, что с рыболовными сетями, содержащими нейлон 6, которые уменьшены в размере и/или уплотнены, может быть легче обращаться.

В настоящем документе термин «очистка» определяется как любой процесс удаления материалов, не являющихся нейлоном 6, которые прилипли к рыболовным сетям, содержащим нейлон 6, или которые смешаны с рыболовными сетями, содержащими нейлоном 6. Очистка выгодна, поскольку любой удаленный материал, не являющийся нейлоном 6, не будет, следовательно, мешать следующим стадиям способа по изобретению.

(Утилизированные) рыболовные сети, содержащие нейлон 6, могут быть смешаны с целым рядом других материалов, таких как камни, металлические материалы (например, лески, цепи, якоря), органические материалы (например, мертвая рыба и моллюски) и другой (морской) мусор (например, веревки, поплавки (из пенополистирола) и утонувшие лески). Кроме того, (утилизированные) рыболовные сети, содержащие нейлон 6, могут быть смешаны с рыболовными сетями, не содержащими нейлон 6, например, изготовленными из нейлона 6,6, полиэтилентерефталата (ПЭТ), полипропилена (ПП) или полиэтилена (ПЭ). (Утилизированные) рыболовные сети, содержащие нейлон 6, также могут быть покрыты, например, покрытием для предотвращения обрастания на основе

металлов, таких как медь, или покрытием для предотвращения обрастания, не содержащим металлы.

Размеры (утилизированных) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, во многом зависят от конкретного применения. Площадь (утилизированных) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, составляет от нескольких квадратных метров до более 200 000 квадратных метров. Такие огромные сети, как, например, кошельковые неводы и сети, которые устанавливаются вертикально в воде с поплавками, прикрепленными к верхнему краю, грузилами, прикрепленными к нижнему краю, и серией колец, через которые проходит кошельковый трос, могут иметь длину до 1,5 км и глубину более 150 м.

Предпочтительно, чтобы рыболовные сети, содержащие нейлон 6, разделили на куски перед их деполимеризацией в секции [В] деполимеризации на стадии а). Такая механическая предварительная обработка, т. е. механическое измельчение или фрагментация рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, может быть достигнута, например, путем резки, измельчения, размола, дробления и/или расщепления. В соответствии с предпочтительным воплощением рыболовные сети, содержащие нейлон 6, загружают на стадию а) в виде кусков массой от 0,005 грамма до 100 кг, предпочтительно от 0,01 грамма до 10 кг и наиболее предпочтительно от 0,02 грамма до 1 кг. Использование кусков рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, с вышеупомянутой массой связано с тем преимуществом, что с такими кусками легче обращаться и/или их легче очищать путем промывки растворителем.

Необязательно перед механическим измельчением или фрагментацией рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, удаляют крупные металлические фрагменты, камни и другие посторонние материалы, которые вызывают сильный износ оборудования, используемого для механического измельчения или фрагментации. Предпочтительно, материалы, не являющиеся нейлоном 6, такие как полиэтилен, полипропилен и материалы, содержащие нейлон 6,6, такие как рыболовные сети, удаляют до механического измельчения или фрагментации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, или после этого, как дополнительно описано ниже. Удаление посторонних материалов может быть выполнено механически или вручную. Удаление этих мешающих материалов связано с тем преимуществом, что затраты на техническое обслуживание оборудования, используемого для механического измельчения или фрагментации, могут быть значительно снижены. Кроме того, содержание нейлона 6 в материале, полученном после механического измельчения или фрагментации, выше, чем без удаления мешающих материалов. В частности, удаление нейлона 6,6 выгодно, поскольку он мешает деполимеризации нейлона 6, приводит к закупорке самого реактора, снижает выход при извлечении  $\epsilon$ -капролактама и

затрудняет последующую очистку извлеченного  $\epsilon$ -капролактама.

Предпочтительно, чтобы рыболовные сети (содержащие нейлон 6) с покрытиями для предотвращения обрастания на основе меди также удаляли перед механическим измельчением или фрагментацией рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Более предпочтительно, чтобы рыболовные сети с покрытием для предотвращения обрастания на основе меди промывали на дополнительной, отдельной стадии промывки, чтобы удалить покрытие для предотвращения обрастания на основе меди. Этот промытый материал сети затем может быть добавлен к материалу со сходным составом.

Необязательно посторонние материалы отделяют от рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, которые были механически измельчены или фрагментированы. Для этого могут применяться различные процессы разделения, включая, но не ограничиваясь, разделение по плотности и магнитное разделение. При разделении по плотности материалы с различной плотностью помещают в жидкость промежуточной плотности, где менее плотный материал всплывает и отделяется от более плотного тонущего материала. На практике разделение по плотности часто выполняется с помощью серии стадий разделения по плотности. Например, на одной стадии отделяют материалы с высокой плотностью, такие как камни, песок и металлы (включая железо и свинец), а на другой стадии отделяют материалы с низкой плотностью, такие как полиолефины, полипропилен и полиэтилен. Магнитное разделение — это процесс разделения компонентов смесей с использованием магнитов для притягивания магнитных материалов. Процесс, который обычно используется для магнитного разделения, отделяет немагнитный материал от магнитного материала. Удаление посторонних материалов из измельченных или фрагментированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, является полезным, поскольку такие материалы могут нарушить деполимеризацию нейлона 6, снизить выход при извлечении  $\epsilon$ -капролактама и затруднить последующую очистку извлеченного  $\epsilon$ -капролактама.

Необязательно рыболовные сети, содержащие нейлон 6, очищают путем промывки растворителем, предпочтительно водой, перед загрузкой в [B] деполимеризации. Предпочтительно, для повышения эффективности промывки к растворителю добавляют моющие средства в концентрации от 0 до 20% по массе относительно растворителя. Предпочтительным моющим средством является NaOH. Предпочтительно, чтобы на стадии промывки использовался водный раствор, содержащий от 0 до 10% по массе NaOH, еще более предпочтительно от 0 до 5% по массе NaOH. Предпочтительно, чтобы покрытия для предотвращения обрастания на основе Cu удаляли путем промывки водным раствором, содержащим от 1 до 5% по массе NaOH, предпочтительно от 1,5 до 3% по

массе NaOH, более предпочтительно около 2% по массе NaOH. Усиленный моющий эффект NaOH, скорее всего, вызван усиленным гидролизом молекул, включая биополимеры и небіополимеры. Более того, известно, что NaOH гидролизует сополимеры, такие как полиэтиленвинилацетат (ПЭВА или ЭВА), которые используются в покрытиях для предотвращения обрастания на основе Cu. Предпочтительно, моющий растворитель нагревают для дополнительного улучшения процесса очистки. В соответствии с другим предпочтительным воплощением, процесс очистки включает в себя заключительную стадию ополаскивания (чистым) моющим растворителем без моющего средства для удаления остатков моющего средства и грязи, которые прилипли к рыболовным сетям, содержащим нейлон 6.

Очистка предпочтительно осуществляется при трении. На рынке доступны различные типы промышленных моечных систем, например, высокоскоростные фрикционные моечные системы.

Очистка рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в частности механически измельченных или фрагментированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, связана с тем преимуществом, что удаляется любая (прилипшая) грязь, которая затем не мешает следующим стадиям способа по изобретению.

Необязательно рыболовные сети, содержащие нейлон 6, сушат после стадии очистки и перед загрузкой в секцию [B] деполимеризации. Это связано с тем преимуществом, что масса растворителя в очищенных рыболовных сетях, содержащих нейлон 6, уменьшается и что на следующую стадию способа не влияет разбавление или загрязнение моющим растворителем.

Необязательно рыболовные сети, содержащие нейлон 6, которые предпочтительно промыты и уменьшены в размере, загружают в плавильное устройство (например, экструдер). В плавильном устройстве рыболовные сети, содержащие нейлон 6, плавят. Предпочтительно, полученный полимерный расплав фильтруют. Это связано с тем преимуществом, что удаляются твердые примеси. Расплавленный и, при необходимости, профильтрованный полимерный расплав затем охлаждают и подают в гранулятор. Гранулятор разрезает продукт на гранулы. Гранулы или расплавленный и, при необходимости, профильтрованный полимерный расплав загружают непосредственно в секцию [B] деполимеризации.

Размеры и форма гранул (часто также называемых пеллетами) могут быть выбраны в широких пределах. В целом гранулы имеют цилиндрическую форму (их получают из тонких стренгов, которые рубят на куски). Однако возможны и другие формы, например, (неидеальные) сферы. Размеры гранул могут быть выбраны в широких пределах. Обычно

гранулы имеют диаметр от 1 до 10 мм, предпочтительно от 2 до 7 мм, более предпочтительно от 3 до 5 мм. В соответствии с предпочтительным воплощением гранулы имеют длину от 1 до 50 мм, предпочтительно от 2 до 25 мм, более предпочтительно от 3 до 15 мм.

Гранулирование рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, которые предпочтительно промыты и уменьшены в размерах, связано с преимуществом в виде повышенной насыпной плотности, что снижает затраты на промежуточное хранение и транспортировку в случае, если предварительная обработка проводится в другой локации (см. ниже). Помимо повышения плотности, гранулирование также обеспечивает другие преимущества, такие как однородная форма и структура подлежащего обработке материала, что выгодно для (автоматизированной) подачи в секцию [B] деполимеризации.

Площадка, на которой осуществляется предварительная обработка рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и площадка, на которой расположена секция [B] деполимеризации, могут быть одной и той же. Однако предпочтительно, чтобы одна или более стадий предварительной обработки выполнялись на других площадках, например, вблизи гавани, где собирают утилизированные рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и/или в локации, которая специализируется на предварительной обработке утилизированных рыболовных сетей. Рыболовные сети, содержащие нейлон 6, которые предварительно обработали в различных локациях, затем могут быть загружены в секцию [B] деполимеризации (химической) установки по изобретению для производства очищенного  $\epsilon$ -капролактама из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

Таким образом, в соответствии с конкретным предпочтительным воплощением, перед стадией а) сырье, содержащее рыболовные сети, содержащие нейлон 6, подвергают предварительной обработке с целью получения материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [A] предварительной обработки, в частности, очистке в секции [α] очистки и/или механическому уменьшению размера в секции [β] механического уменьшения размера и/или секции [γ] уплотнения.

#### Стадия а) загрузки

На этапе а) по изобретению рыболовные сети, содержащие нейлон 6, которые необязательно были уменьшены в размере и/или промыты и/или расплавлены и повторно отверждены, загружают в секцию [B] деполимеризации. Секция [B] деполимеризации содержит один или более реакторов деполимеризации, которые работают последовательно и/или параллельно.

В соответствии с одним воплощением рыболовные сети, содержащие нейлон 6, механически сжаты в меньший объем перед загрузкой в секцию [B] деполимеризации. Это

связано с тем преимуществом, что требуется меньший объем для промежуточного хранения и транспортировки, а также может облегчить дозирование в секцию [B] деполимеризации.

В соответствии с другим воплощением рыболовные сети, содержащие нейлон 6, спрессованы в частицы с повышенной плотностью перед загрузкой в секцию [B] деполимеризации, например, путем механического уплотнения или путем экструзии расплавленного материала с последующим охлаждением и резкой по размеру. Опять же, это связано с тем преимуществом, что требуется меньший объем для промежуточного хранения и транспортировки, и может облегчить дозирование в секцию [B] деполимеризации.

В соответствии с дополнительным предпочтительным воплощением рыболовные сети, содержащие нейлон 6, высушены перед загрузкой в секцию [B] деполимеризации, в частности, после того, как рыболовные сети, содержащие нейлон 6, прошли стадию очистки. Это связано с тем преимуществом, что в секцию [B] деполимеризации вводится меньше растворителя или не вводится растворителя вообще. Ожидается, что растворитель, введенный в секцию [B] деполимеризации, отрицательно влияет на процесс деполимеризации (например, снижается скорость реакции деполимеризации, увеличивается расход катализатора, увеличивается потребление энергии, а поток пара, содержащий  $\epsilon$ -капролактam и воду, который образуется в секции [B] деполимеризации, как ожидается, будет содержать больше примесей).

(Материал, полученный из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, предпочтительно подается в реактор(ы) деполимеризации в форме твердой фазы или в форме расплава. Предпочтительно, чтобы рыболовные сети, содержащие нейлон 6, загружались в виде расплава. Подача в виде расплава может быть достигнута с помощью экструдера, шестеренчатого насоса или других средств, известных специалисту в данной области.

Подача (материала, полученного из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в реактор(ы) деполимеризации может быть реализована путем непрерывного или периодического дозирования рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

#### Стадия b) деполимеризации

В секции [B] деполимеризации (материал, полученный из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, деполимеризуют с образованием  $\epsilon$ -капролактама. Образованный  $\epsilon$ -капролактam выгружают из секции [B] деполимеризации в виде потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактam.

Деполимеризация рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, достигается путем повышения температуры рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, до температуры по меньшей мере  $180^{\circ}\text{C}$ , но не выше  $400^{\circ}\text{C}$ , в секции [В] деполимеризации. Предпочтительный диапазон температур для реакции деполимеризации составляет от  $200^{\circ}\text{C}$  до  $350^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно от  $220^{\circ}\text{C}$  до  $340^{\circ}\text{C}$  и наиболее предпочтительно от  $240^{\circ}\text{C}$  до  $325^{\circ}\text{C}$ .

Обычно скорость образования  $\epsilon$ -капролактама увеличивается при повышении температуры. Температура ниже  $400^{\circ}\text{C}$  является предпочтительной, поскольку при температуре выше  $400^{\circ}\text{C}$  побочные реакции нейлона 6 и реакции примесей происходят чаще, что приводит к образованию более разнообразного набора примесей. Часть этих примесей попадет в поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама, который выгружается из реактора(ов) деполимеризации. В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения деполимеризация рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, проводится при температуре от  $220^{\circ}\text{C}$  до  $340^{\circ}\text{C}$  или от  $240^{\circ}\text{C}$  до  $325^{\circ}\text{C}$ . Этот температурный диапазон позволяет производить особенно чистый  $\epsilon$ -капролактама.

Давление в секции [В] деполимеризации может варьироваться и может составлять от 1 кПа до 100 МПа, предпочтительно от 10 кПа до 5 МПа, более предпочтительно от 25 кПа до 2 МПа, наиболее предпочтительно от 50 кПа до 1 МПа. Этот диапазон давлений позволяет производить особенно чистый  $\epsilon$ -капролактама.

Деполимеризация (материала, полученного из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, может быть достигнута в присутствии или в отсутствие растворителя. Предпочтительно, деполимеризация (материала, полученного из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, достигается в присутствии воды в качестве растворителя. В этом случае вода предпочтительно находится в форме водяного пара, в частности перегретого водяного пара.

Предпочтительно, чтобы деполимеризация была завершена в течение периода от 0,1 часа до 24 часов, более предпочтительно в течение периода от 0,5 часа до 6 часов.

Подача воды в виде водяного пара в реактор деполимеризации позволяет, возможно без дополнительного нагрева, получить поток пара, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и воду. Соотношение массы  $\epsilon$ -капролактама к массе воды в этом паровом потоке можно регулировать, изменяя количество водяного пара, подаваемого в рыболовные сети, содержащие нейлон 6, в секции [В] деполимеризации. В соответствии с предпочтительным воплощением деполимеризация на стадии b) осуществляется в присутствии воды, при этом поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой поток пара, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и воду в массовом соотношении от 1:1 до 1:50,

предпочтительно от 1:2 до 1:15, более предпочтительно от 1:2 до 1:10 и наиболее предпочтительно от 1:3 до 1:8.

Предпочтительно, чтобы парциальное давление  $\epsilon$ -капролактама в потоке пара, содержащем  $\epsilon$ -капролактамы и воду, составляло от 0,1 кПа до 1 МПа, более предпочтительно от 0,3 кПа до 0,5 МПа и наиболее предпочтительно от 1 кПа до 0,1 МПа.

В ходе реакции деполимеризации могут образовываться продукты разложения, включая линейные олигомеры  $\epsilon$ -капролактама и циклические олигомеры  $\epsilon$ -капролактама. Кроме того, поступающий поток рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, может также содержать другие компоненты, то есть примеси, такие как соединения, не являющиеся нейлоном 6, и остатки растворителей, использованных при предварительной обработке, которые остаются стабильными, вступают в реакцию или разлагаются в условиях деполимеризации. Так, в случае использования воды в качестве растворителя поток пара, удаляемый из секции [B] деполимеризации, содержит не только воду и  $\epsilon$ -капролактамы, но и примеси.

Предпочтительно, чтобы в реактор(ы) деполимеризации подавали перегретый водяной пар с температурой от 100°C до 600°C. Предпочтительно, чтобы перегретый водяной пар, который подают в реактор(ы) деполимеризации, имел температуру, по меньшей мере равную температуре плавления нейлона 6. Предпочтительно, чтобы энергосодержание перегретого водяного пара, который подают в реактор(ы) деполимеризации, было достаточно высоким, чтобы не требовалось никакого другого подвода тепла для проведения реакции деполимеризации и испарения образовавшегося  $\epsilon$ -капролактама. В соответствии с другим предпочтительным воплощением в секцию [B] деполимеризации подают перегретый водяной пар с температурой в диапазоне от 220°C до 575°C. В соответствии с еще более предпочтительным воплощением в секцию [B] деполимеризации подают перегретый водяной пар с температурой в диапазоне от 275°C до 500°C. В соответствии с другим предпочтительным воплощением часть подводимого тепла, требуемого для проведения реакции деполимеризации и испарения образовавшегося  $\epsilon$ -капролактама, вводится через стенки реактора(ов) деполимеризации.

Обычно масса потока пара, удаляемого из секции [B] деполимеризации, меньше массы общего сырья, подаваемого в секцию деполимеризации. Общая подача в секцию [B] деполимеризации содержит рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и, необязательно растворитель, катализатор, дополнительные агенты и/или агенты деполимеризации. Таким образом, без дополнительных мер будет происходить накопление материала (часто называемого «остаточным материалом») в секции [B] деполимеризации. Предпочтительно, чтобы другой поток выгружали из секции [B] деполимеризации.

Преимущество такого подхода заключается в том, что накопление материала в секции [B] деполимеризации уменьшается или исключается. Дополнительный поток может содержать примеси, присутствующие в рыболовных сетях, содержащих нейлон 6, недеполимеризованный нейлон 6, неиспарившийся  $\epsilon$ -капролактан, катализатор(ы) и соединения, которые образовались в условиях деполимеризации, такие как моно-, ди- и/или триаммонийфосфат, если в качестве катализатора деполимеризации использовали фосфорную кислоту. В соответствии с предпочтительным воплощением поток, содержащий моно-, ди- и/или триаммонийфосфат, выгружают из секции [B] деполимеризации. Еще более предпочтительно, если этот поток, который периодически или непрерывно выгружают из секции [B] деполимеризации, содержит моно-, ди- и/или триаммонийфосфат в массовой доле от 0,01 до 50% по массе, предпочтительно от 0,1 до 25% по массе, более предпочтительно от 0,5 до 10% по массе, наиболее предпочтительно от 0,5 до 5% по массе.

Деполимеризация рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в присутствии водяного пара может осуществляться с использованием дополнительных деполимеризующих агентов, таких как аммиак. Концентрация аммиака в секции [B] деполимеризации может варьировать. Таким образом, в случае присутствия аммиака в секции [B] деполимеризации поток пара, удаляемый из секции [B] деполимеризации, содержит не только  $\epsilon$ -капролактан и примеси, но также может содержать аммиак.

Наиболее предпочтительно, если деполимеризацию проводят в присутствии катализатора. Предпочтительно, чтобы используемый катализатор представлял собой кислоту или основание (Льюиса или Бренстеда). Кислотный катализатор может быть, в частности, выбран из группы, состоящей из ортофосфорной кислоты, п-толуолсульфоновой кислоты, борной кислоты, серной кислоты, органической кислоты, органической сульфоновой кислоты, включая ксилосульфоновую кислоту, 4-сульфоизофталевую кислоту и другие содержащие сульфо-группу ароматические углеводороды, твердой кислоты, солей вышеупомянутых кислот,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , а также их комбинаций. Основной катализатор может быть выбран, например, из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, соли щелочного металла, гидроксида щелочноземельного металла и щелочи, такой как соль щелочноземельного металла, органических оснований и твердых оснований, а также их комбинаций. Предпочтительно, в качестве катализаторов используют ортофосфорную кислоту, борную кислоту, органическую кислоту, гидроксиды и соли щелочных металлов. Более предпочтительно, в качестве катализаторов используют ортофосфорную кислоту, фосфат натрия, фосфат калия, гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат натрия, карбонат калия,

гидрокарбонат натрия и гидрокарбонат калия. Еще более предпочтительно, в качестве катализаторов используют ортофосфорную кислоту, п-толуолсульфокислоту, борную кислоту и гидроксид натрия. В соответствии с одним особенно предпочтительным воплощением, в качестве катализатора деполимеризации используют ортофосфорную кислоту, в соответствии с другим используют п-толуолсульфокислоту.

Однако в соответствии с другим предпочтительным воплощением для деполимеризации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, не используют катализатор. Это связано с преимуществом в виде более низких затрат (как на катализатор, так и на утилизацию отходов катализатора). Однако по сравнению с деполимеризацией рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, которая проводится в присутствии катализатора, обычно требуется более высокая температура (и давление).

Преимущество использования катализатора (особенно ортофосфорной кислоты) заключается в том, что реакция деполимеризации начинается уже при более низкой температуре и может осуществляться в атмосферных условиях. Подходящая концентрация катализатора, используемого для деполимеризации нейлона 6 в  $\epsilon$ -капролактам, известна квалифицированному специалисту в данной области и может быть легко определена с помощью обычного эксперимента. Если концентрация используемого катализатора слишком низкая, скорость реакции низкая. Напротив, если концентрация используемого катализатора слишком высокая, реакция быстрая, но также ускоряются побочные реакции. Более того, увеличиваются затраты на катализатор, что экономически невыгодно. Предпочтительно, чтобы содержание катализатора составляло от 0,01 до 100% по массе относительно нейлона 6, содержащегося в реакторе деполимеризации. Еще более предпочтительно, чтобы содержание катализатора составляло от 0,1 до 50% по массе. Оптимальная концентрация катализатора зависит от типа катализатора, который применяется для деполимеризации нейлона 6. Для катализатора, представляющего собой ортофосфорную кислоту, предпочтительное содержание составляет от 0,1 до 25 % и более предпочтительное от 1 до 20 % по массе. Предпочтительное содержание катализатора, представляющего собой п-толуолсульфокислоту, составляет от 10 до 35% по массе, и более предпочтительное содержание от 15 до 30% по массе.

Деполимеризация нейлона 6 может осуществляться в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме, все они известны квалифицированному специалисту в данной области. Термины «периодический режим», «полунепрерывный режим» и «непрерывный режим», используемые в настоящем документе, относятся к режиму, в котором исходный материал, содержащий нейлон 6, т. е. рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и, необязательно катализатор, загружается в реактор

деполимеризации, и к режиму, в котором остаточный материал выгружается из реактора деполимеризации.

В соответствии с предпочтительным воплощением деполимеризация нейлона 6 осуществляется в периодическом режиме. В периодическом режиме исходный материал, т. е. рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и, необязательно катализатор, первоначально загружают в реактор деполимеризации. Затем в реактор деполимеризации подают перегретый водяной пар, а  $\epsilon$ -капролактамы выгружают из реактора деполимеризации в виде потока пара, содержащего  $\epsilon$ -капролактамы и воду. После этого подача перегретого водяного пара в реактор деполимеризации прерывается. После необязательного удаления остаточного материала из реактора деполимеризации новый цикл начинается с загрузки исходного материала (и необязательно катализатора) в реактор деполимеризации. В соответствии с предпочтительным воплощением остаточный материал не удаляют между каждым циклом.

В соответствии с особенно преимущественным воплощением деполимеризация нейлона 6 осуществляется в непрерывном режиме. В непрерывном режиме сырье, содержащее нейлон 6 (и, возможно, катализатор), непрерывно загружается в реактор деполимеризации. В то же время в реактор деполимеризации непрерывно подается перегретый водяной пар, а  $\epsilon$ -капролактамы непрерывно выгружаются из реактора деполимеризации в виде потока пара, содержащего  $\epsilon$ -капролактамы и воду. Не обязательно в реактор деполимеризации непрерывно или периодически загружается катализатор. Дополнительно, из реактора деполимеризации непрерывно выгружается остаточный материал. Предпочтительно, чтобы рыболовные сети, содержащие нейлон 6, загружались в виде расплава. Предпочтительно, чтобы катализатор загружался в виде расплава, суспензии или раствора.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением деполимеризация нейлона 6 осуществляется в полунепрерывном режиме. В полунепрерывном режиме сырье, содержащее нейлон 6 (и, при необходимости, катализатор), периодически загружают в реактор деполимеризации, в то время как перегретый водяной пар непрерывно подается в реактор деполимеризации, а  $\epsilon$ -капролактамы непрерывно выгружаются из реактора деполимеризации в виде потока пара, содержащего  $\epsilon$ -капролактамы и воду. Остаточный материал периодически выгружают из реактора деполимеризации в полунепрерывном режиме деполимеризации нейлона 6.

#### Стадия с) извлечения

В секции извлечения [С]  $\epsilon$ -капролактамы извлекаются из потока, содержащего  $\epsilon$ -

капролактама, который выгружен из секции [В] деполимеризации. Этот поток содержит  $\epsilon$ -капролактама и примеси. Предпочтительно, чтобы это извлечение выполнялось путем (частичной) конденсации потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактама.

Предпочтительно, в случае, если в секцию [В] деполимеризации не загружали растворитель,  $\epsilon$ -капролактама, полученный путем конденсации, растворяют в воде, в результате чего получается фаза, богатая  $\epsilon$ -капролактамом. Эта фаза, богатая  $\epsilon$ -капролактамом, также содержит примеси.

Предпочтительно, в случае, если в секцию [В] деполимеризации в качестве растворителя загружают воду, поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама, который выгружают из секции [В] деполимеризации, содержит  $\epsilon$ -капролактама, воду и примеси. Воду можно загружать как жидкость или в форме водяного пара. Предпочтительно подавать воду в форме водяного пара.  $\epsilon$ -Капролактама можно отделить от потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактама, который выгружают из секции [В] деполимеризации, путем направления этого потока пара или газа из реактора деполимеризации, предпочтительно сверху, в (предпочтительно парциальный) конденсатор с получением конденсата, содержащего  $\epsilon$ -капролактама. Предпочтительно,  $\epsilon$ -капролактама отделяют от остальных компонентов потока пара, направляя поток продукта из реактора деполимеризации, предпочтительно сверху, в дистилляционную колонну, из которой получают богатую водой фазу в качестве верхнего продукта и богатую  $\epsilon$ -капролактамом фазу в качестве нижнего продукта.

$\epsilon$ -Капролактама, извлеченный в секции [С] извлечения, не очищен, поскольку он содержит примеси, такие как продукты разложения нейлона 6 или другие примеси, происходящие от (продуктов разложения) не являющихся нейлоном 6 компонентов рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, извлеченный на стадии с), содержит воду и  $\epsilon$ -капролактама, предпочтительно это водный раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактама. Таким образом, неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, извлеченный в секции [С] извлечения, требует дополнительной очистки для получения  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты. Термин «неочищенный» в настоящем документе можно определить как менее чистый, т. е. содержащий больше примесей, чем очищенный  $\epsilon$ -капролактама, полученный в качестве продукта способа по изобретению.

Предпочтительно, неочищенный  $\epsilon$ -капролактама содержит  $\epsilon$ -капролактама в диапазоне от 6 до 95% по массе, более предпочтительно от 20 до 90% по массе и наиболее предпочтительно от 35 до 80% по массе. Остаток в основном представляет собой воду.

#### Стадия d) очистки

На стадии d) неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, полученный в секции [С] извлечения,

очищается в секции [D] очистки с получением  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты.

Необязательно неочищенный  $\epsilon$ -капролактама фильтруют перед загрузкой в секцию [D] очистки. Фильтрация обеспечивает удаление нерастворенных примесей, которые могли бы затруднить дальнейший процесс очистки.

Необязательно масло отделяют от неочищенного  $\epsilon$ -капролактама перед загрузкой в секцию [D] очистки. Отделение масла обеспечивает удаление примесей, которые могли бы затруднить дальнейший процесс очистки.

Очищенный  $\epsilon$ -капролактама получают из неочищенного  $\epsilon$ -капролактама путем первоначальной экстракции на стадии (i) неочищенного  $\epsilon$ -капролактама органическим растворителем, в результате чего получают водную фазу и органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси. Органический растворитель, которым экстрагируют неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, предпочтительно представляет собой ароматический углеводород, алифатический углеводород, циклоалифатический углеводород, галогенированный углеводород и/или  $C_4$ - $C_{10}$  алифатический или циклоалифатический спирт. Необязательно органический растворитель, которым экстрагируют неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, предпочтительно представляет собой смешанный экстрагент, состоящий из ароматического углеводорода, алифатического углеводорода, циклоалифатического углеводорода, галогенированного углеводорода и/или  $C_4$ - $C_{10}$  алифатического или циклоалифатического спирта и  $C_5$ - $C_8$  алкана или  $C_5$ - $C_8$  циклоалкана. Особенно хорошие результаты очистки достигаются, если органический растворитель для экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама выбран из группы, состоящей из циклогексана, бензола, толуола, метилхлорида, хлороформа, трихлорэтана, 4-метил-2-пентанола (он же МИБК, метилизобутилкарбинол), 1-октанола, 2-этилгексанола и их смесей. Более предпочтительно, если органический растворитель для экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама выбран из группы, состоящей из бензола, толуола, спиртов и их смесей. Еще более предпочтительно, если органический растворитель для экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама выбран из группы, состоящей из толуола, 1-октанола, 4-метил-2-пентанола, 2-этилгексанола и их смесей. Предпочтительно, чтобы массовое соотношение органического растворителя и  $\epsilon$ -капролактама составляло от 0,01:1 до 40:1, предпочтительно от 0,05:1 до 15:1, более предпочтительно от 0,1:1 до 7:1 и наиболее предпочтительно от 0,1:1 до 5:1.

Необязательно органический растворитель для экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама смешан с алканом  $C_mH_{2m+2}$ , где  $m$  составляет от 5 до 8, циклоалканом или  $C_mH_{2m}$ , где  $m$  составляет от 5 до 8, так что образуется смешанный экстрагент. Особенно хорошие результаты достигаются, если алкан или циклоалкан присутствует в смешанном

экстрагенте в диапазоне от 5 до 90 %, а предпочтительно от 25 до 75 % по массе от общей массы смешанного экстрагента.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением, в котором органический растворитель имеет более низкую плотность, чем неочищенный  $\epsilon$ -капролактam, экстракцию органическим растворителем на стадии d)(i) проводят в противоточной экстракционной колонне, при этом неочищенный  $\epsilon$ -капролактam, подлежащий очистке, вводят в верхнюю часть, а органический растворитель - в нижнюю часть колонны. В результате экстракции образуется водная фаза, содержащая воду и примеси, и органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси. В результате экстракции получается органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактamu, которое снижено по сравнению с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактamu в неочищенном  $\epsilon$ -капролактame. Таким образом, в результате этой экстракции  $\epsilon$ -капролактam становится чище, чем до экстракции.

В соответствии с другим воплощением изобретения, в котором органический растворитель имеет более высокую плотность, чем неочищенный  $\epsilon$ -капролактam, экстракцию органическим растворителем на стадии d)(i) проводят в противоточной экстракционной колонне, при этом неочищенный  $\epsilon$ -капролактam, подлежащий очистке, вводят в нижнюю часть, а органический растворитель - в верхнюю часть колонны. В результате экстракции образуется водная фаза, содержащая воду и примеси, и органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси. В результате экстракции получается органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактamu, которое снижено по сравнению с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактamu в неочищенном  $\epsilon$ -капролактame. Таким образом, в результате этой экстракции  $\epsilon$ -капролактam становится чище, чем до экстракции.

Не обязательно, органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, промывают водой или водным щелочным раствором перед подачей на стадию d)(iv). Если промывка производится водным щелочным раствором, то щелочной раствор предпочтительно представляет собой водный раствор, содержащий гидроксид щелочного металла и/или карбонат щелочного металла, предпочтительно гидроксид натрия или гидроксид калия. Указанный раствор гидроксида щелочного металла предпочтительно содержит от 0,5 до 2,0% по массе гидроксида натрия или гидроксида калия.

Квалифицированный специалист с помощью обычного эксперимента может

определить количество воды или водного щелочного раствора, требуемое для эффективной промывки органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси. Предпочтительно, чтобы это количество составляло от 0,1 до 5% по массе относительно количества органического растворителя, исключая  $\epsilon$ -капролактam, растворенный в подлежащей промывке органической фазе. В соответствии с другим предпочтительным воплощением промывка органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, водой или водным щелочным раствором осуществляется в промывочной колонне, работающей в противоточном режиме, при этом органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, подают в нижнюю часть колонны, а воду или водный щелочной раствор - в верхнюю часть колонны. В результате промывки получается промытая органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, а также водная фаза, содержащая остаток. Обычно водная фаза, содержащая остаток, содержит воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси. В результате промывки содержание примесей в промытой органической фазе снижается по сравнению с содержанием примесей в органической фазе до промывки.

Необязательно в соответствии со стадией d)(ii) способа по изобретению, в полученной органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, которую необязательно промыли водой или водным щелочным раствором, заменяют растворитель, при этом органический растворитель в органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, заменяют водой, и при этом получается водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, и при этом процесс замены растворителя выбран из процессов, основанных на обратной экстракции (т. е. реэкстракции) водой, и процессов, основанных на дистилляции с заменой растворителя, при которой органический растворитель отгоняется и загружается вода.

Термин «заменяют» в настоящем документе означает, что по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 80% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90, 95 или 98% по массе органического растворителя, присутствующего в органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, заменяют водой.

Замена растворителя может представлять собой процесс, основанный на обратной экстракции водой, в результате чего образуется водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam. Предпочтительно, чтобы эта водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam,

была отпарена и/или подвергнута дистилляции для удаления остаточного органического растворителя. Хотя количество воды, используемой для обратной экстракции  $\epsilon$ -капролактама, может варьироваться, количество используемой воды предпочтительно составляет от 0,3 до 20 кратного, более предпочтительно от 0,4 до 10 кратного и наиболее предпочтительно от 0,5 до 5 кратного по массе относительно извлеченного  $\epsilon$ -капролактама.

Предпочтительно обратная экстракция водой может быть осуществлена в противоточной экстракционной колонне.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением, в котором органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, которая необязательно промыта, имеет более низкую плотность, чем вода, органическую фазу вводят в нижнюю часть экстракционной колонны, а воду - в верхнюю часть экстракционной колонны. В результате обратной экстракции образуется водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, а также фаза органического растворителя, содержащая примеси. Обратная экстракция приводит к образованию водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, при этом массовое соотношение примесей к  $\epsilon$ -капролактаму снижено по сравнению с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактаму в органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси до обратной экстракции. Таким образом, после обратной экстракции образуется более чистый  $\epsilon$ -капролактама, чем до обратной экстракции. Предпочтительно, фаза органического растворителя, которая содержит примеси, возможно после очистки (предпочтительно путем дистилляции), используется повторно.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением, в котором органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, имеет более высокую плотность, чем вода, органическую фазу вводят в верхнюю часть экстракционной колонны, а воду - в нижнюю часть экстракционной колонны. В результате обратной экстракции образуется водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, а также фаза органического растворителя, содержащая примеси. Обратная экстракция приводит к образованию водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, при этом массовое соотношение примесей к  $\epsilon$ -капролактаму снижено по сравнению с массовым соотношением примесей к  $\epsilon$ -капролактаму в органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -

капролактам и примеси до обратной экстракции. Таким образом, после обратной экстракции образуется более чистый  $\epsilon$ -капролактам, чем до обратной экстракции. Предпочтительно, фаза органического растворителя, которая содержит примеси, возможно после очистки (предпочтительно путем дистилляции), используется повторно.

Таким образом, в соответствии с особо предпочтительным воплощением изобретения, после экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(i) очистка на стадии d) также включает в себя стадию (ii)a) замены растворителя на основе обратной экстракции водой.

Процесс замены растворителя может также представлять собой процесс, основанный на дистилляции с заменой растворителя, при котором органический растворитель отгоняется, а вода загружается. В соответствии с предпочтительным воплощением процесс замены растворителя представляет собой процесс, основанный на дистилляции с заменой растворителя, выполняемой как одноступенчатый процесс, при котором органический растворитель отгоняется из органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, а вода загружается. Более предпочтительно, замена растворителя выполняется как азеотропная дистилляция с добавлением воды, в этом случае органический растворитель испаряется как азеотропная смесь, содержащая органический растворитель и воду. Целью азеотропной дистилляции является удаление органического растворителя и добавление воды. Предпочтительно, чтобы был удален по существу весь органический растворитель. Термин «по существу весь» в этом контексте означает, что удаляется по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 98 или 99% по массе органического растворителя, присутствующего в органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси. Предпочтительно, воду добавляют в виде жидкости. Более предпочтительно, воду в жидком состоянии добавляют в верхнюю часть дистилляционной колонны в качестве обратного орошения. Еще более предпочтительно, часть воды, которая добавляется в качестве обратного орошения, образуется путем конденсации азеотропной смеси, которая отгоняется в дистилляционной колонне.

Для процесса замены растворителя может быть использован любой подходящий сосуд, например, колонна, предпочтительно дистилляционная колонна, работающая в непрерывном режиме. Дистилляционная колонна может включать тарелки, насадку или их комбинацию.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением дистилляция с заменой растворителя выполняется как двухступенчатый процесс. Первая ступень представляет

собой ступень предварительного концентрирования, а вторая ступень представляет собой фактическую дистилляцию с заменой растворителя.

Органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, загружают на первую ступень. На первой ступени первая фракция органического растворителя удаляется путем дистилляции из органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси в верхней части дистилляционной колонны. Предпочтительно, эта дистилляция выполняется с обратным орошением. Термин «с обратным орошением» означает, что органический растворитель в жидкой фазе загружается в верхнюю часть дистилляционной колонны. Более предпочтительно, часть органического растворителя, который удален путем дистилляции в верхней части дистилляционной колонны, после конденсации загружается в виде жидкости в верхнюю часть дистилляционной колонны. Оставшаяся органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, выгружается из первой ступени и загружается на вторую ступень. Из-за дистилляции на первой ступени химический состав оставшейся органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, отличается от органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, которая загружается на первую ступень. Обычно, по сравнению с органической фазой, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, которая загружается на первую ступень, оставшаяся органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, содержит большее количество в массовых процентах  $\epsilon$ -капролактама и соединений с более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактам, и меньшее количество в массовых процентах соединений с менее высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактам.

На второй ступени оставшийся органический растворитель отгоняют из оставшейся органической фазы, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, и загружают воду. Более предпочтительно на второй ступени замену растворителя выполняют как азеотропную дистилляцию с добавлением воды, в этом случае органический растворитель испаряется как азеотропная смесь, содержащая органический растворитель и воду.

Целью азеотропной дистилляции является удаление органического растворителя и добавление воды. Предпочтительно удаляется по существу весь органический растворитель. «По существу весь» в этом контексте означает, что удалено по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 98% или 99% по массе органического растворителя, присутствующего в оставшейся органической фазе, содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и

примеси. Предпочтительно, воду добавляют в виде жидкости. Более предпочтительно, воду в жидком состоянии добавляют в верхнюю часть дистилляционной колонны в качестве обратного орошения. Еще более предпочтительно, часть воды, которую добавляют в качестве обратного орошения, получается путем конденсации азеотропной смеси, которая отгоняется в дистилляционной колонне.

На каждой ступени для замены растворителя может быть использован любой подходящий сосуд, например, колонна, предпочтительно дистилляционная колонна, работающая в непрерывном режиме. Дистилляционная колонна может включать тарелки, насадку или их комбинацию.

Дистилляция с заменой растворителя (проводимая как одноступенчатый или двухступенчатый процесс) приводит к образованию водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, а также необязательно остаточный органический растворитель. Предпочтительно, чтобы содержание  $\epsilon$ -капролактама в этой водной фазе составляло от 25 до 99,9%, более предпочтительно от 50 до 99,5% и наиболее предпочтительно от 85 до 99% по массе относительно всей водной фазы.

Таким образом, в соответствии с особенно предпочтительным воплощением изобретения, после экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(i) очистка на стадии d) также включает в себя стадию (ii)b) замены растворителя на основе дистилляции с заменой растворителя.

Необязательно в соответствии со стадией d)(iii) способа по изобретению, примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, удаляют путем дистилляции в условиях вакуума перед кристаллизацией на стадии d)(iv), в результате чего получается фаза, содержащая  $\epsilon$ -капролактамы и примеси. Полученная фаза, содержащая  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, является более чистой, т.е. содержит меньше примесей, чем фаза, загружаемая на стадию d)(iii).

На стадии d)(iii) способа по изобретению органическая фаза, содержащая органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, которая необязательно промыта водой или водным щелочным раствором, полученная путем экстракции на стадии d)(i), подвергается дистилляции для удаления органического растворителя и примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, из указанной органической фазы. Предпочтительно, дистилляцию проводят при пониженном давлении. Еще более предпочтительно, дистилляцию проводят при давлении менее 80 кПа, более предпочтительно менее 20 кПа и наиболее предпочтительно менее 10 кПа. Предпочтительно температура составляет от 90°C до 210°C, и более предпочтительно от

110°C до 180°C. Эти значения температуры относятся к температуре в нижней части дистилляционной колонны, в которой осуществляется дистилляция.

Альтернативно, на стадии d)(iii) способа по изобретению водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, полученная путем замены растворителя на стадии d)(ii), подвергается дистилляции для удаления примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, из указанной водной фазы.

Предпочтительно, чтобы сначала выпарили воду из водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam. После выпаривания воды  $\epsilon$ -капролактam подвергают дистилляции с получением  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты. Предпочтительно, чтобы дистилляция проводилась при пониженном давлении. Еще более предпочтительно, чтобы дистилляция проводилась при давлении менее 50 кПа, более предпочтительно менее 20 кПа и наиболее предпочтительно менее 10 кПа. Предпочтительно, чтобы температура составляла от 100°C до 200°C, и более предпочтительно от 110°C до 180°C. Эти значения температуры относятся к температуре в нижней части дистилляционной колонны, в которой осуществляется дистилляция.

Дистилляция включает в себя отделение низкокипящих органических примесей (имеющих более низкую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam) от  $\epsilon$ -капролактама и/или отделение высококипящих органических примесей (имеющих более высокую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam) от  $\epsilon$ -капролактама. Дистилляция предпочтительно включает на первой стадии отделение низкокипящих примесей от  $\epsilon$ -капролактама в качестве верхнего продукта и получение  $\epsilon$ -капролактама, содержащего высококипящие примеси, в качестве нижнего продукта. На второй стадии в качестве верхнего продукта отделяют  $\epsilon$ -капролактam высокой степени чистоты, а в качестве нижнего продукта получают остаток перегонки, содержащий  $\epsilon$ -капролактam и высококипящие примеси.

Таким образом, согласно особенно предпочтительному воплощению изобретения, перед кристаллизацией на стадии d)(iv) очистка на стадии d) также включает в себя стадию (iii) дистилляционного удаления примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, в условиях вакуума.

В соответствии с предпочтительным воплощением перед дистилляционным удалением на стадии d)(iii) к водной фазе, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, добавляют гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH. Предпочтительно количество

добавляемого NaOH составляет от 0,5 до 100 ммоль, более предпочтительно и наиболее предпочтительно от 2 до 80 ммоль на кг  $\epsilon$ -капролактама. Эксперименты показали, что добавление гидроксида щелочного металла, в частности NaOH, позволяет особенно эффективно осуществлять дистилляционное удаление примесей с более низкими и более высокими температурами кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением перед дистилляционным удалением на стадии d)(iii) к водной фазе, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, добавляют окислитель, например, перманганат калия, перманганат натрия и/или пероксид водорода. Наиболее предпочтительно в качестве окислителя используют перманганат калия.

Окислитель может быть добавлен в виде твердого вещества, суспензии или водного раствора в водную фазу, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, так, чтобы получить разбавленный водный раствор. Квалифицированный специалист может определить путем обычного эксперимента количество окислителя, требуемое для эффективного окисления водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы. Точное количество окислителя, помимо прочего, очень сильно зависит от состава утилизируемых рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, которые используются в качестве исходного материала в способе по изобретению. Предпочтительно, количество окислителя составляет от 0,01 до 5% по массе относительно количества  $\epsilon$ -капролактама, растворенного в подлежащей окислению водной фазе.

Температура, используемая для окисления водного раствора в способе по изобретению, может варьироваться. Предпочтительно, окисление водного раствора, содержащего воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, перед дистилляционным удалением на стадии d)(iii) проводят окислителем при температуре в диапазоне от 20°C до 85°C, более предпочтительно в диапазоне от 30°C до 80°C, при этом окислитель выбран из группы, состоящей из перманганата калия, перманганата натрия и пероксида водорода и их комбинаций, в частности перманганата калия.

Время, используемое для окисления окислителем, может варьироваться. Предпочтительно, окисление водного раствора, содержащего воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, проводят окислителем в течение от 1 минуты до 24 часов, более предпочтительно в течение от 2 минут до 6 часов и наиболее предпочтительно в течение от 5 минут до 2

часов.

Концентрация  $\epsilon$ -капролактама в водной фазе, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, используемой для окисления окислителем, может варьироваться. Предпочтительно, водный раствор, используемый для окисления, содержит массовое соотношение  $\epsilon$ -капролактама к воде от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 3:1 до 1:3 и наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:2. Необязательно перед добавлением окислителя в водную фазу массовое отношение  $\epsilon$ -капролактама к воде адаптируют. Предпочтительно массовое отношение  $\epsilon$ -капролактама к воде адаптируют либо путем добавления воды, либо путем удаления воды.

При использовании в качестве окислителя перманганата калия или перманганата натрия в качестве продукта реакции образуются твердые частицы оксида марганца (IV) ( $MnO_2$ ). Квалифицированный специалист может путем обычного эксперимента определить оптимальную процедуру фильтрования твердого вещества из жидкости для эффективного удаления твердых частиц оксида марганца (IV) из водной фазы после окисления. Обычной практикой в этом отношении является использование фильтрующих добавок, таких как активированный уголь или частицы кизельгура, для улучшения процедуры фильтрования.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения перед кристаллизацией на стадии d)(iv) водный раствор, содержащий воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, гидрируют в присутствии катализатора гидрирования. Катализаторами гидрирования могут быть любые известные гетерогенные катализаторы гидрирования. Примерами таких катализаторов являются рутений на оксиде алюминия, родий на оксиде алюминия, платина на углеводе, палладий на углеводе, никель Ренея, никель на диоксиде кремния и никель на оксиде алюминия. Предпочтительно использовать никельсодержащие катализаторы. Подходящие никелевые катализаторы, как правило, характеризуются содержанием никеля от 5 до 80 мас.% относительно металла и носителя. Помимо никеля катализатор может содержать некоторые активаторы, такие как Zr, Mn, Cu или Cr. Содержание активатора обычно составляет от 1 до 20 мас.%. При использовании палладийсодержащих гетерогенных катализаторов содержание палладия обычно составляет от 0,01 до 10 мас.%.

Гетерогенный катализатор может контактировать с водородсодержащей реакционной смесью различным образом. Гидрирование может, например, происходить в реакторе с мешалкой, в котором частицы катализатора суспендированы в подлежащей очистке смеси (процесс в суспензионной фазе). В соответствии с другим воплощением

гидрирование осуществляют в реакторе с неподвижным слоем, при этом катализатор зафиксирован в реакторе.

Гидрирование может осуществляться в трехфазной системе (газ, жидкость, твердое тело), которая образована из водной смеси  $\epsilon$ -капролактама, газообразного водорода и гетерогенного катализатора гидрирования. Альтернативно, гидрирование может осуществляться в двухфазной системе (жидкость, твердое тело), которая образована из водной смеси  $\epsilon$ -капролактама, полностью или частично насыщенного водородом, и гетерогенного катализатора гидрирования. Растворение водорода в смеси вода- $\epsilon$ -капролактама с получением смеси, полностью или частично насыщенного водородом, может быть осуществлено любым способом, известным квалифицированному специалисту в данной области.

Температура гидрирования обычно составляет от 20 до 160°C. Давление гидрирования обычно составляет от 0,1 до 15 МПа.

Гидрирование смесей вода- $\epsilon$ -капролактама проводят с целью гидрирования ненасыщенных соединений, присутствующих в загрязненном  $\epsilon$ -капролактаме. Присутствие этих ненасыщенных соединений невыгодно, поскольку они могут ухудшить физико-механические свойства нейлона 6, полученного полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама. Насыщенные соединения, образующиеся при гидрировании, не оказывают отрицательного влияния на физико-механические свойства нейлона 6, и, более того, эти соединения легче удаляются, например, на стадии дистилляции и/или стадии кристаллизации, следующей за стадией гидрирования.

На стадии d)(iv) способа по изобретению очищенный  $\epsilon$ -капролактама получают путем кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама из раствора, содержащего  $\epsilon$ -капролактама и примеси, при температуре от 10 до 95°C, более предпочтительно при температуре от 20 до 85°C.

Раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и примеси, из которого путем кристаллизации получают очищенный  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой полученную путем экстракции на стадии d)(i) органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, которая необязательно промыта водой или водным щелочным раствором. Предпочтительно, раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и примеси, из которого путем кристаллизации получают очищенный  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой водную фазу, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, полученную путем замены растворителя на стадии d)(ii). Более предпочтительно, раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и примеси, из которого путем кристаллизации получают очищенный  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой

фазу, содержащую  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, которая получена путем дистилляции в условиях вакуума на стадии d)(iii).

Предпочтительно, процесс кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(iv) включает в себя следующие стадии:

1. раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, подают в кристаллизатор;
2. в кристаллизаторе создают условия, при которых образуются кристаллы  $\epsilon$ -капролактама и маточная жидкость;
3. разделяют кристаллы  $\epsilon$ -капролактама и маточную жидкость;
4. маточную жидкость рециркулируют.

Более предпочтительно, процесс кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(iv) включает в себя следующие стадии:

1. раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, подают в кристаллизатор;
2. в кристаллизаторе создают такие условия, при которых образуются кристаллы  $\epsilon$ -капролактама и маточная жидкость;
3. поток из кристаллизатора подают в сепаратор, в котором кристаллы  $\epsilon$ -капролактама отделяются от маточной жидкости;
4. маточную жидкость рециркулируют.

Для производства  $\epsilon$ -капролактама может использоваться кристаллизация. Она в основном используется из-за возможности очистки с ее помощью и/или для извлечения продукта с целью увеличения выхода. Все процессы кристаллизации основаны на образовании твердой кристаллической фазы из жидкости. В соответствии с предпочтительным воплощением кристаллизация на стадии d)(iv) осуществляется либо кристаллизацией из раствора, либо кристаллизацией из расплава.

Термин «кристаллизация из раствора» используется для кристаллизации соединения из раствора, который содержит это (загрязненное) соединение и к которому добавлен вспомогательный растворитель. Вспомогательный растворитель — это вода или неводный растворитель. В случае, если вспомогательным растворителем является вода, количество воды в растворе может быть выбрано в широких пределах, предпочтительно количество воды составляет от 0,5 до 25 мас.%, более предпочтительно от 1 до 8 мас.%. Предпочтительно температура кристаллизации составляет от 20 до 70°C, более предпочтительно от 30 до 65°C. Кристаллизованный очищенный  $\epsilon$ -капролактамы извлекают из суспензии при концентрации суспензии предпочтительно в диапазоне от 5 до 75 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 70 мас.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 15 до 50 мас.%. В случае, если вспомогательный растворитель является неводным растворителем, количество неводного растворителя в растворе может быть

выбрано в широких пределах, предпочтительно количество воды составляет от 5 до 95 мас.%, более предпочтительно от 10 до 90 мас.%, наиболее предпочтительно от 30 до 70 мас.%. Предпочтительно температура кристаллизации составляет от 20 до 70°C, более предпочтительно от 30 до 65°C. Кристаллизованный очищенный  $\epsilon$ -капролактан извлекают из суспензии при концентрации суспензии, предпочтительно составляющей от 5 до 75 мас.%, более предпочтительно составляющей от 10 до 70 мас.%, наиболее предпочтительно составляющей от 15 до 50 мас.%. Примерами неводных растворителей являются алканы (например, н-гексан, н-гептан, изооктан, циклогексан), спирты (например, метанол, этанол, н-пропанол, бутанол), ароматические углеводороды (например, бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол), аммиак, хлорированные углеводороды (например, тетрахлорметан, хлороформ или этилхлорид), кетоны (например, ацетон или метилэтилкетон) и сложные эфиры (например, этилацетат), а также смеси этих растворителей. Среди них предпочтительным является циклогексан.

Кристаллизация из раствора обычно проводится при атмосферном давлении, но может проводиться при пониженном давлении или при повышенном давлении. В случае кристаллизации из раствора продукт извлекают испарительной кристаллизацией, при которой растворитель испаряют, или кристаллизацией охлаждением, при которой охлаждение достигается прямым охлаждением, непрямым охлаждением, вакуумным охлаждением или комбинацией этих методов. После стадии кристаллизации образовавшиеся кристаллы и маточную жидкость разделяют, например, осаждением, фильтрованием и/или центрифугированием. Необязательно полученные кристаллы промывают, например, чистым растворителем. Необязательно последовательность кристаллизации – разделения повторяют несколько раз. Продукт образуется в виде кристаллов.

Узкое определение термина «кристаллизация из расплава» — это кристаллизация соединения из раствора, содержащего это (загрязненное) соединение, без использования вспомогательного растворителя. В соответствии с более широким определением термин «кристаллизация из расплава» также применяется для кристаллизации из раствора, содержащего низкие концентрации растворителя. Предпочтительно, чтобы концентрация растворителя в растворе составляла менее 25 мас.%, более предпочтительно менее 10 мас.%, наиболее предпочтительно менее 5 мас.%. Здесь мы будем использовать более широкое определение кристаллизации из расплава, если явно не указано иное. Кристаллы соединения, полученные путем кристаллизации из расплава, отделяют от маточной жидкости и, при необходимости, промывают расплавом чистого соединения. Необязательно последовательность кристаллизации – разделения повторяют несколько

раз. Наконец, необязательно промытые кристаллы расплавляют и выгружают в виде расплава или механически удаляют.

Предпочтительно, растворитель присутствует в смеси в кристаллизаторе, хотя кристаллизация может проводиться и без растворителя. Для  $\epsilon$ -капролактама подходят многие растворители. Примерами подходящих растворителей являются вода, алканы (например, н-гексан, н-гептан, изооктан, циклогексан), спирты (например, метанол, этанол, н-пропанол, бутанол), ароматические углеводороды (например, бензол, толуол, оксилон, м-ксилол, п-ксилол), аммиак, хлорированные углеводороды (например, тетрахлорметан, хлороформ или этилхлорид), кетоны (например, ацетон или метилэтилкетон) и сложные эфиры (например, этилацетат). Предпочтительно использовать в качестве растворителя воду и ароматические углеводороды, так как эти растворители дают крупные кристаллы. Наиболее предпочтительным растворителем является вода. Растворитель будет действовать как депрессор точки замерзания для расплава в кристаллизаторе.

В целом, кристаллизация из расплава требует меньше энергии, чем кристаллизация из раствора, однако операции в промышленных масштабах могут быть более сложными.

Кристаллизация из расплава, как она описана в настоящем документе, в частности, означает кристаллизацию в слое расплава или кристаллизацию в суспензии расплава. Эти два типа технических процессов кристаллизации из расплава характеризуются (1) образованием слоя кристаллов на стенке теплообменника (кристаллизация в слое расплава) и (2) ростом кристаллов в суспензии (кристаллизация в суспензии расплава). Обычно процесс выращивания слоя кристаллов на стенке теплообменника называется кристаллизацией в слое расплава. Сначала расплав загружают в кристаллизатор, затем на охлаждаемой поверхности теплообменника наращивают слой кристаллов, затем оставшийся расплав, содержащий примеси, отделившийся от растущих кристаллов, сливают из кристаллизатора, после чего слой кристаллов расплавляют и извлекают очищенный продукт. Эффективность очистки может быть дополнительно повышена, например, путем выпотевания, или частичного плавления, т. е. путем умеренного нагревания слоя кристаллов почти до температуры плавления, что приводит к стеканию захваченной и прилипшей загрязненной маточной жидкости. Процессы кристаллизации в слое расплава работают в периодическом режиме. Известными примерами процессов, основанных на кристаллизации в слое расплава, являются процесс ProABD компании BEFS Prokem и процесс Sulzer Chemtech.

Кристаллизация в слое расплава может осуществляться как в статическом, так и в динамическом режиме. В статическом режиме кристаллизации кристаллы выращивают на

охлаждающей поверхности из неподвижного расплава. В статическом режиме кристаллизация желаемого соединения осуществляется в периодическом режиме на стенке теплообменника из неподвижного расплава в закрытом сосуде. Этот тип кристаллизации характеризуется низкой скоростью роста кристаллов и, как следствие, длительным временем пребывания (или периода). Предпочтительно время кристаллизации составляет от 1 часа до 75 часов, более предпочтительно от 2 часов до 50 часов, наиболее предпочтительно от 4 часов до 24 часов. После стадии кристаллизации оставшийся расплав сливают. Затем, необязательно вводят фазу выпотевания для удаления примесей, которые либо прилипли к кристаллам, либо захвачены кристаллами. Наконец, кристаллы полностью расплавляют и сливают или механически удаляют.

В целом, динамическая кристаллизация осуществляется в кожухотрубчатом теплообменнике, в котором расплав циркулирует вниз по охлаждающей поверхности, где соединение кристаллизуется. В целом, расплав прокачивается через трубки, и кристаллы растут на внутренней стороне трубок, в то время как охлаждающая среда протекает через кожух. Толщина кристаллического слоя увеличивается со временем. Через определенный промежуток времени циркуляция расплава прекращается, а оставшийся расплав сливается. Динамическая кристаллизация в слое расплава, как и статическая кристаллизация в слое расплава, также осуществляется в периодическом режиме. Скорость роста кристаллов в динамическом режиме выше, чем в статическом, и, как следствие, время кристаллизации меньше. Предпочтительно, время кристаллизации составляет от 0,05 часа до 12 часов, более предпочтительно, от 0,1 часа до 6 часов, наиболее предпочтительно, от 0,3 часа до 3 часов. Затем, необязательно вводится фаза выпотевания для удаления примесей, которые либо прилипли к кристаллам, либо захвачены кристаллами. Наконец, кристаллы полностью расплавляют и сливают или удаляют механически.

Кристаллизация в суспензии расплава может осуществляться как в периодическом, так и в непрерывном режиме. При кристаллизации в суспензии расплава расплав охлаждают ниже температуры насыщения и начинается рост кристаллов (необязательно после добавления зародышей кристаллизации). Скорость роста кристаллов контролируется температурой пересыщения расплава. Кристаллизация в суспензии расплава может быть выполнена в любом кристаллизаторе типа теплообменника или сосуда, который позволяет охлаждать расплав. Предпочтительно кристаллизация в суспензии расплава выполняется в кристаллизаторе с очищаемой поверхностью. Необязательно после кристаллизации, полученную смесь кристаллов и маточной жидкости разделяют фильтрованием. Необязательно после кристаллизации полученную

смесь кристаллов желаемого соединения и маточной жидкости загружают в так называемую промывочную колонну. В промывочной колонне маточную жидкость сливают с кристаллов, после чего необязательно кристаллы промывают очищенным соединением.

После стадии кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама получается маточная жидкость, которая, помимо примесей, все еще содержит  $\epsilon$ -капролактама. Способы извлечения  $\epsilon$ -капролактама из этого типа маточных жидкостей хорошо известны квалифицированному специалисту в данной области. В результате применения этих способов извлечения практически весь  $\epsilon$ -капролактама, присутствующий в маточных жидкостях, может быть извлечен и преобразован в  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты. Одним из возможных решений в случае многоступенчатой кристаллизации является рециркуляция маточных жидкостей противоточным образом, т. е. маточную жидкость, полученную на  $n$ -й ступени кристаллизации, загружают на вход  $(n-1)$ -ой ступени кристаллизации. В общем случае маточную жидкость, полученную на 1-ой ступени кристаллизации, загружают в расположенную выше по потоку (очистную) установку способа или в специально предназначенную для этого установку обработки маточной жидкости (например, на основе дистилляции или кристаллизации). После кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама может потребоваться очистка полученной маточной жидкости (или ее части), например, путем ее рециркуляции в водный неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, который экстрагирован органическим растворителем. В качестве альтернативы, маточные жидкости могут быть очищены, например, путем дистилляции, перед повторной загрузкой на стадию кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама

$\epsilon$ -Капролактама высокой степени чистоты, полученный в соответствии с способом по изобретению, может быть использован для изготовления нейлона 6 с использованием способов, хорошо известных квалифицированному специалисту. Этот нейлон 6 затем может быть использован во всех известных материалах, включая конструкционные материалы, волокна и пленки. Этот нейлон 6, который производят из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, особенно подходит для высокоскоростного формования, в том числе для изделий, содержащих спандекс (также называемый эластаном).

### Установка

В изобретении также предлагается установка, т.е. химическая установка, содержащая секцию [B] деполимеризации, секцию [C] извлечения и секцию [D] очистки, которая выполнена с возможностью осуществления вышеописанного способа по изобретению. Все признаки установки, специально описанные в отношении установки ниже, также соответствуют конкретным воплощениям способа по изобретению и

наоборот. Таким образом, установка подходит для осуществления способа по изобретению, и следует понимать, что то, что было описано в связи со способом по изобретению, в равной степени относится к воплощениям установки.

Установка может быть лабораторной установкой, как в примерах. Однако предпочтительно, если установка является установкой промышленного масштаба. «Промышленный масштаб» означает, что установка характеризуется производственной мощностью по  $\epsilon$ -капролактаму (т. е. в принципе способна производить его в указанном количестве) по меньшей мере 500 тонн в год при постоянной эксплуатации.

Установка по изобретению подходит для производства очищенного  $\epsilon$ -капролактама из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и содержит по меньшей мере следующие три секции: секцию [B] деполимеризации, секцию [C] извлечения и секцию [D] очистки. Эти секции, а, следовательно, и установка, выполнены с возможностью осуществления способа по изобретению, описанного выше.

Дополнительно, установка по изобретению может содержать секцию [A] предварительной обработки, которая может содержать секцию [ $\beta$ ] механического уменьшения размера для фрагментации сырья, содержащего рыболовные сети, содержащие нейлон 6, на куски и/или секцию [ $\alpha$ ] очистки для очистки сырья, содержащего рыболовные сети, содержащие нейлон 6, и/или секцию [ $\gamma$ ] уплотнения для получения материала с повышенной насыпной плотностью. Очистка включает в себя как промывку, так и отделение посторонних материалов от рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Отделение посторонних материалов может осуществляться как вручную (ручной сбор), так и механически (например, разделение по плотности и магнитное разделение). В процессе очистки в секции [ $\alpha$ ] очистки могут помочь как ручные, так и механические устройства, такие как щетки. Очистка предпочтительно осуществляется за счет дополнительного эффекта трения. На рынке доступны различные типы промышленных моечных систем, такие как высокоскоростные фрикционные системы очистки. Секция [ $\beta$ ] механического уменьшения размера содержит оборудование для механической фрагментации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на куски. Неограничивающими примерами этого оборудования для фрагментации являются резак, измельчитель, мельница, дробилка и расщепитель. Секция [ $\gamma$ ] уплотнения содержит оборудование для уплотнения сырья, содержащего рыболовные сети, содержащие нейлон 6, которое необязательно фрагментировано и/или очищено. Уплотнение для получения материала с более высокой объемной плотностью может быть выполнено несколькими технологиями, известными квалифицированному специалисту в данной области. Известными примерами оборудования для уплотнения являются электрические и гидравлические уплотнители и

прессы, а также оборудование, в котором исходный материал сначала расплавляется, а затем затвердевает путем охлаждения, например, одношнековые и двухшнековые экструдеры.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения установка дополнительно содержит секцию [А] предварительной обработки, которая содержит секцию [ω] экстракции и, необязательно секцию [β] механического уменьшения размера, а также, необязательно секцию [α] очистки и, необязательно секцию [γ] уплотнения.

В соответствии с более предпочтительным воплощением изобретения установка дополнительно содержит секцию [А] предварительной обработки, которая содержит секцию [β] механического уменьшения размера, секцию [α] очистки и, необязательно секцию [γ] уплотнения.

Секция [В] деполимеризации содержит один или более реакторов деполимеризации, которые работают последовательно и/или параллельно. Рыболовные сети, содержащие нейлон 6, поступают в реактор в виде твердого вещества или расплава, предпочтительно в виде расплава. Такая подача может быть достигнута с помощью экструдера, шестеренчатого насоса или других средств, известных в данной области техники.

Во время функционирования реактор деполимеризации по меньшей мере частично заполняется подаваемым сырьем, содержащим нейлон 6, остаточным материалом, ε-капролактамом (и, необязательно катализатором). Реактор деполимеризации может иметь любую желаемую форму. Предпочтительными типами реакторов являются барботажные колоночные реакторы с перемешиванием и без перемешивания, реакторы с перемешиванием и реакторы экструдерного типа.

Реактор деполимеризации должен быть оснащен оборудованием для подачи рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, а также, необязательно перегретого водяного пара и катализатора. Кроме того, реактор деполимеризации оснащен оборудованием для выгрузки потока, содержащего ε-капролактамы, и остаточного материала.

Хороший контакт между водяным паром и содержимым реактора важен для эффективной работы. Такой контакт может быть достигнут различными средствами, известными квалифицированному специалисту. Например, водяной пар может быть пропущен через материал с использованием множества входов, например, с использованием распределителя водяного пара. Еще большего улучшения контакта можно добиться, включив в реактор механическое перемешивание, например, с помощью комбинации вращающихся лопастей и неподвижных ребер.

Предпочтительно, деполимеризация завершается в течение 0,5–6 часов.

Если на производственной площадке отсутствует перегретый водяной пар высокой температуры, его необходимо специально производить путем перегрева имеющегося водяного пара из котла в так называемом пароперегревателе.

Секция [C] извлечения может содержать один или более (предпочтительно парциальных) конденсаторов, в которые загружается поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактam, в виде парового потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактam и воду. Такой (парциальный) конденсатор может иметь любую желаемую форму. Предпочтительно, конденсатор представляет собой дистилляционную колонну, из которой в качестве верхнего продукта получается богатая водой фаза, а в качестве нижнего продукта — неочищенный  $\epsilon$ -капролактam.

Секция [D] очистки может содержать одну или более единиц оборудования для экстракции, одну или более единиц оборудования для замены растворителя, секцию окисления, секцию гидрирования, одну или более единиц оборудования для дистилляции и секцию кристаллизации, в которую загружается неочищенный  $\epsilon$ -капролактam и выгружается  $\epsilon$ -капролактam высокой степени чистоты.

В оборудование для экстракции загружают неочищенный  $\epsilon$ -капролактam и органический растворитель, а органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, и водную фазу, содержащую воду и примеси, выгружают. Оборудование для экстракции выбрано из смесительно-отстойных экстракторов, экстракционных колонн, центробежных экстракторов и их комбинаций. Предпочтительно, оборудование для экстракции представляет собой статическую или перемешиваемую экстракционную колонну, например, колонну KARR<sup>®</sup>, колонну SCHEIBEL<sup>®</sup>, контакторы с вращающимися дисками (RDC), импульсные колонны, (статические) колонны с ситчатыми тарелками, (статические) колонны с нерегулярной насадкой и (статические) колонны с регулярной насадкой (SMVP).

В оборудование для замены растворителя загружают воду и органическую фазу, содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, а выгружают органический растворитель и фазу  $\epsilon$ -капролактam-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси. Оборудование для замены растворителя для процессов, основанных на обратной экстракции, выбрано из экстракторов смесительно-отстойного типа, экстракционных колонн, центробежных экстракторов и их комбинаций. Предпочтительно, оборудование для обратной экстракции представляет собой статическую или перемешиваемую экстракционную колонну, например, колонны KARR<sup>®</sup>, колонны SCHEIBEL<sup>®</sup>, контакторы с вращающимися дисками (RDC), импульсные колонны, (статические) колонны с

ситчатыми тарелками, (статические) колонны с нерегулярной насадкой и (статические) колонны с регулярной насадкой.

Оборудование для замены растворителя для процессов, основанных на дистилляции с заменой растворителя, выбрано из дистилляционных колонн с ситчатыми тарелками, (статических) дистилляционных колонн с нерегулярной насадкой и дистилляционных колонн с регулярной насадкой. Предпочтительно, дистилляционная колонна оснащена ребойлером, конденсатором и оборудованием для обратного орошения. Дистилляционная колонна может работать при атмосферном давлении, давлении ниже атмосферного или давлении выше атмосферного. Предпочтительно, вода подается в верхнюю часть дистилляционной колонны, а водная фаза, содержащая воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, выгружается из нижней части дистилляционной колонны.

Секция окисления содержит один или более реакторов окисления, которые работают последовательно и/или параллельно. В секцию окисления загружают окислитель и фазу  $\epsilon$ -капролактамы-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси. Обычно окислитель загружают в твердом виде, в виде суспензии или в виде водного раствора. В случае использования в качестве окислителя перманганата калия или натрия, секция окисления также содержит секцию фильтрования. Реактор окисления может иметь любую желаемую форму. Предпочтительными типами реакторов являются реакторы с перемешиванием и без перемешивания, а также реакторы колонного типа с насадкой. Реактор окисления должен быть оборудован устройствами для подачи водной фазы, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, а также окислителя. Дополнительно, реактор окисления должен быть оснащен оборудованием для выгрузки окисленной фазы  $\epsilon$ -капролактамы-воды, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, а также, необязательно образующихся твердых частиц оксида марганца (IV) ( $MnO_2$ ). Предпочтительно окисление осуществляется при температуре от 20°C до 85°C и в атмосферных условиях.

Необязательно присутствующие твердые частицы оксида марганца (IV) ( $MnO_2$ ) могут быть удалены путем отстаивания или путем фильтрования твердой фазы из жидкой фазы, предпочтительно путем фильтрования твердой фазы из жидкой фазы. Использование фильтрующих добавок, таких как частицы активированного угля или кизельгура, для улучшения процедуры фильтрования является обычной практикой. Фильтрующие системы, подходящие для отделения твердых частиц оксида марганца (IV), известны квалифицированному специалисту. В такую фильтровальную систему загружают суспензию фазы окисленного  $\epsilon$ -капролактамы-воды, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактамы и

примеси, а также частицы твердого оксида марганца (IV), а выгружают отфильтрованную окисленную фазу  $\epsilon$ -капролактама-воды, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси. Обычно твердые частицы оксида марганца (IV) задерживаются в системе фильтрации. Предпочтительно, такая система фильтрации работает в полунепрерывном режиме, при котором суспензия и отфильтрованная фаза непрерывно загружаются и непрерывно выгружаются, в то время как отделенные твердые частицы собираются в системе фильтрации. Время от времени загрузка суспензии прерывается, и собранные твердые частицы удаляют из системы фильтрации.

Очистка неочищенного  $\epsilon$ -капролактама с получением очищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d) может включать в себя гидрирование с гетерогенным катализатором, в этом случае установка будет содержать секцию гидрирования. Предпочтительно, чтобы катализатор содержал никель или палладий.

Секция гидрирования содержит один или более реакторов гидрирования, которые работают последовательно и/или параллельно. Гидрирование может осуществляться в трехфазной системе (газ, жидкость, твердое вещество), которая содержит водную смесь  $\epsilon$ -капролактама, газообразный водород и гетерогенный катализатор гидрирования. Альтернативно, гидрирование может осуществляться в двухфазной системе (жидкость, твердое вещество), которая образована из водной смеси  $\epsilon$ -капролактама, полностью или частично насыщенной водородом, и гетерогенного катализатора гидрирования. Растворение водорода в смеси вода- $\epsilon$ -капролактама может быть осуществлено любым известным квалифицированному специалисту образом. Предпочтительно, чтобы смесь контактировала с водородом в абсорбере или в смесителе, в котором поддерживается постоянное давление водорода. Интенсивный контакт водорода со смесью обеспечивает растворение водорода в смеси. Такой процесс предпочтительно проводится непрерывно. Затем водородсодержащая смесь контактирует с катализатором гидрирования, например, в отдельном реакторе.

Гетерогенный катализатор может контактировать с водородсодержащей реакционной смесью различным образом. Гидрирование может, например, происходить в реакторе с мешалкой, в котором частицы катализатора суспендированы в смеси, подлежащей гидрированию (процесс в суспензионной фазе). В таком процессе в суспензионной фазе частицы катализатора и очищенная смесь должны быть разделены на дополнительной стадии способа после реакции гидрирования, например, путем фильтрации. Предпочтительно, катализаторы содержат палладий или никель.

Альтернативно, гидрирование может быть осуществлено в реакторе с неподвижным слоем, при этом катализатор зафиксирован в реакторе, так что можно

обойтись без дополнительной стадии разделения катализатора и реакционной смеси. Предпочтительно, неподвижный слой состоит из нанесенного на носитель палладиевого или никелевого катализатора.

Температура гидрирования обычно составляет от 20 до 160°C. Давление гидрирования обычно составляет от 0,1 до 15 МПа.

В дистилляционное оборудование загружают фазу  $\epsilon$ -капролактама-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, а выгружают  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты, воду и примеси (т. е. низкокипящие органические примеси (имеющие более низкую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама) и органические высококипящие примеси (имеющие более высокую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама)). Оборудование для дистилляции включает дистилляционные колонны с сетчатыми тарелками, (статические) дистилляционные колонны с нерегулярной насадкой и дистилляционные колонны с регулярной насадкой, а также горизонтальные и вертикальные испарители с (падающей и восходящей) пленкой. Предпочтительно, дистилляционные колонны оснащены ребойлером, конденсатором и оборудованием для обратного орошения. Оборудование для дистилляции может работать при атмосферном давлении, давлении ниже атмосферного или давлении выше атмосферного, предпочтительно при давлении ниже атмосферного.

Предпочтительно, дистилляция включает отделение воды, низкокипящих органических примесей (имеющих более низкую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама) и/или высококипящих органических примесей (имеющих более высокую температуру кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама) от  $\epsilon$ -капролактама. Предпочтительно, дистилляция включает на первой стадии отделение воды в качестве верхнего продукта и получение  $\epsilon$ -капролактама, содержащего низкокипящие примеси и высококипящие примеси, в качестве нижнего продукта. На второй стадии в качестве верхнего продукта отделяются низкокипящие примеси, а в качестве нижнего продукта получается  $\epsilon$ -капролактама, содержащий высококипящие примеси. На третьей стадии в качестве верхнего продукта выделяют  $\epsilon$ -капролактама высокой степени чистоты, а в качестве нижнего продукта образуется остаток перегонки, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и высококипящие примеси. Необязательно первая и вторая стадия объединены.

Предпочтительно, перед дистилляционным удалением воды и примесей в окисленную фазу  $\epsilon$ -капролактама-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси, добавляют гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH. Предпочтительно количество добавляемого NaOH составляет от 0,5 до 100 ммоль на кг  $\epsilon$ -капролактама, и более предпочтительно от 2 до 80 ммоль на кг  $\epsilon$ -капролактама. Это приводит к особенно

эффективному дистилляционному удалению примесей с более низкими и более высокими температурами кипения, чем  $\epsilon$ -капролактамы, при последующей дистилляции.

Секция кристаллизации содержит один или более кристаллизаторов, которые работают последовательно и/или параллельно. В общем случае секция кристаллизации также содержит несколько сосудов для хранения (промежуточных) потоков продукта и/или свежих и использованных промывочных жидкостей. Кристаллизация  $\epsilon$ -капролактама может быть выполнена либо кристаллизацией из раствора, либо кристаллизацией из расплава, как описано выше.

В случае кристаллизации из раствора  $\epsilon$ -капролактамы извлекают испарительной кристаллизацией, при которой растворитель испаряется, или охлаждающей кристаллизацией, при которой охлаждение достигается прямым охлаждением, непрямым охлаждением или вакуумным охлаждением, или комбинацией этих способов. После стадии кристаллизации в кристаллизаторе, образовавшиеся кристаллы и маточную жидкость разделяют, например, осаждением в отстойнике, фильтрованием на фильтре и/или центрифугированием в центрифуге. Необязательно кристаллизатор может быть оснащен мешалкой и/или одной или более перегородками.

Необязательно полученные кристаллы промывают, например, чистым растворителем. Необязательно последовательность кристаллизации – разделения повторяют несколько раз. Продукт получают в виде кристаллов.

Вспомогательным растворителем является вода или неводный растворитель. Примерами неводных растворителей являются алканы (например, н-гексан, н-гептан, изооктан, циклогексан), спирты (например, метанол, этанол, н-пропанол, бутанол), ароматические углеводороды (например, бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол), аммиак, хлорированные углеводороды (например, тетрахлорметан, хлороформ или этилхлорид), кетоны (например, ацетон или метилэтилкетон) и сложные эфиры (например, этилацетат), а также смеси этих растворителей. В общем случае вспомогательный растворитель извлекается и повторно используется в процессе кристаллизации.

Кристаллизация из раствора обычно проводится при атмосферном давлении, но может проводиться как при пониженном давлении, так и при повышенном давлении.

Кристаллизация  $\epsilon$ -капролактама из расплава может осуществляться либо путем кристаллизации в слое расплава, при котором на стенке теплообменника образуется слой кристаллов, содержащих  $\epsilon$ -капролактамы, либо путем кристаллизации в суспензии расплава, при котором кристаллы, содержащие  $\epsilon$ -капролактамы, растут в суспензии.

Предпочтительно, в смеси в кристаллизаторе из расплава присутствует растворитель, хотя кристаллизацию из расплава можно проводить и без растворителя. Для

$\epsilon$ -капролактама подходят многие растворители. Примерами подходящих растворителей являются вода, алканы (например, н-гексан, н-гептан, изооктан, циклогексан), спирты (например, метанол, этанол, н-пропанол, бутанол), ароматические углеводороды (например, бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол), аммиак, хлорированные углеводороды (например, тетрахлорметан, хлороформ или этилхлорид), кетоны (например, ацетон или метилэтилкетон) и сложные эфиры (например, этилацетат). Предпочтительно использовать в качестве растворителя воду и ароматические углеводороды, так как эти растворители дают крупные кристаллы. Наиболее предпочтительным растворителем является вода. Растворитель будет действовать как депрессор точки замерзания для расплава в кристаллизаторе.

#### Кристаллизация в слое расплава:

Сначала расплав загружают в кристаллизатор, затем на охлаждаемой поверхности теплообменника наращивают слой кристаллов, затем из кристаллизатора сливают оставшийся расплав, содержащий примеси, отделившийся от растущих кристаллов, после чего расплавляют слой кристаллов и извлекают очищенный продукт. Эффективность очистки может быть дополнительно повышена, например, путем выпотевания, или частичного плавления, т. е. путем умеренного нагревания кристаллического слоя почти до температуры плавления, что приводит к стеканию захваченной и прилипшей загрязненной маточной жидкости. Процессы кристаллизации в слое расплава работают в периодическом режиме. Известными примерами процессов, основанных на кристаллизации в слое расплава, являются процесс ProABD компании BEFS Prokem и процесс Sulzer Chemtech

Кристаллизация в слое расплава может осуществляться как в статическом, так и в динамическом режиме. В статическом режиме кристаллизации кристаллы выращивают на охлаждающей поверхности из неподвижного расплава. В статическом режиме кристаллизация требуемого соединения осуществляется в периодическом режиме на стенке теплообменника из неподвижного расплава в закрытом сосуде. Этот тип кристаллизации характеризуется низкой скоростью роста кристаллов и, как следствие, длительным временем пребывания (или периода). Предпочтительно время кристаллизации составляет от 1 часа до 75 часов, более предпочтительно от 2 часов до 50 часов, наиболее предпочтительно от 4 часов до 24 часов. После стадии кристаллизации оставшийся расплав сливают. Затем, необязательно вводят фазу выпотевания для удаления примесей, которые либо прилипли к кристаллам, либо захвачены кристаллами. Наконец, кристаллы полностью расплавляют и сливают или механически удаляют.

Кристаллизация в суспензии расплава:

Кристаллизация в суспензии расплава может осуществляться как в периодическом, так и в непрерывном режиме. При кристаллизации в суспензии расплава расплав охлаждают ниже температуры насыщения и начинается рост кристаллов  $\epsilon$ -капролактама (необязательно после добавления зародышей кристаллизации). Скорость роста кристаллов контролируется температурой пересыщения расплава. Кристаллизация в суспензии расплава может быть выполнена в любом кристаллизаторе типа теплообменника или сосуда, который позволяет охлаждать расплав. Предпочтительно кристаллизация в суспензии расплава выполняется в кристаллизаторе с очищаемой поверхностью. Необязательно после кристаллизации, полученную смесь кристаллов и маточной жидкости разделяют фильтрованием. Необязательно после кристаллизации, полученную смесь кристаллов  $\epsilon$ -капролактама и маточной жидкости загружают в так называемую промывочную колонну. В промывочной колонне маточную жидкость сливают с кристаллов  $\epsilon$ -капролактама, после чего необязательно кристаллы  $\epsilon$ -капролактама промывают очищенным  $\epsilon$ -капролактамом.

Способ по изобретению может работать в непрерывном, полунепрерывном или периодическом режиме. Соответственно, установка по изобретению также может быть выполнена с возможностью обеспечения одного или более из этих режимов функционирования. В соответствии с предпочтительным воплощением установка выполнена с возможностью осуществления способа по изобретению в непрерывном или полунепрерывном режиме. Однако возможен также и периодический процесс. Например, установка по изобретению не обязательно содержит все описанные здесь секции в одной локации. В частности, секция [A] предварительной обработки может быть расположена в первой локации, тогда как секция [B] деполимеризации, секция [C] извлечения и секция [D] очистки расположены во второй локации. Аналогично, секция [ $\beta$ ] механического уменьшения размера, как часть секции [A] предварительной обработки, может быть расположена в первой локации, в то время как секция [ $\alpha$ ] очистки, как часть секции [A] предварительной обработки, может быть расположена во второй локации, в то время как секция [B] деполимеризации, секция [C] извлечения и секция [D] очистки расположены в третьей локации. Необязательно секция [ $\alpha$ ] очистки поделена на два или более сегмента, которые возможно расположены в разных локациях. Например, первый сегмент секции [ $\alpha$ ] очистки, как часть секции [A] предварительной обработки, может быть расположен в первой локации, секция [ $\beta$ ] механического уменьшения размера, как часть секции [A] предварительной обработки, может быть расположена во второй локации, в то время как второй сегмент секции [ $\alpha$ ] очистки, как часть секции [A] предварительной обработки,

может быть расположен в третьей локации, а секция [B] деполимеризации, секция [C] извлечения и секция [D] очистки расположены в четвертой локации. Необязательно секция [B] деполимеризации может быть расположена не в той локации, что секция [A] предварительной обработки и/или секция [C] извлечения и секция [D] очистки.

### Продукт

В изобретении предлагается в качестве нового продукта  $\epsilon$ -капролактама, полученный путем деполимеризации нейлона 6, который получен из (материала, полученного из) рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, согласно способу по изобретению. Этот  $\epsilon$ -капролактама предпочтительно характеризуется, в частности, тем, что его углеродный след составляет менее 2 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг очищенного  $\epsilon$ -капролактама (на основе данных, полученных из ecoinvent версии 3.7.1; местоположение: Европа).  $\epsilon$ -Капролактама, полученный по изобретению, может также называться «очищенным  $\epsilon$ -капролактамом». Термин «очищенный» в настоящем документе означает, что  $\epsilon$ -капролактама получен из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в соответствии с способом по изобретению, в результате чего он получается в очищенной форме. В этом смысле  $\epsilon$ -капролактама является полученным из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенным.

Способ по изобретению позволяет производить высокочистый и, следовательно, высококачественный  $\epsilon$ -капролактама, который соответствует спецификациям для требовательных применений, и в то же время способ является особенно экономически выгодным за счет снижения углеродного следа продукта и использования отходов в качестве исходного материала. В соответствии с предпочтительными воплощениями  $\epsilon$ -капролактама, полученный способом по настоящему изобретению, соответствует одной или более из следующих спецификаций, где параметры и методы измерения определены, как в разделе «Примеры» ниже:

PAN:	не более 5
E290:	не более 0,05
VB:	не более 0,5 ммоль/кг
Щелочность:	не более 0,1 ммоль/кг.

Кроме того,  $\epsilon$ -капролактама, полученный способом по изобретению, особенно экономичен и экологичен. Это очевидно из значительно более низкого углеродного следа  $\epsilon$ -капролактама, полученного способом по изобретению, по сравнению с классически

полученным  $\epsilon$ -капролактамом (например, перегруппировкой Бекмана циклогексаноноксима).

Воздействие продукта на окружающую среду обычно выражают как «углеродный след продукта». Углеродный след продукта определяется как общие выбросы, вызванные получением этого продукта, выраженные в тоннах эквивалента диоксида углерода на тонну продукта. Углеродный след продукта зависит, помимо прочего, от исходного материала, вспомогательных материалов, потребления энергии, источников энергии, производственного процесса и эффективности процесса. Количественная оценка углеродного следа продукта может быть выполнена, как описано, например, в Европейском стандарте EN ISO 14040:2006 (Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework).

Расчеты углеродного следа продукта можно проводить как внутри компании, так и внешними (предпочтительно) сертифицированными организациями. Эти организации проверяют и сертифицируют расчеты углеродного следа продукта на основе, например, стандарта LCA ISO 14040.

Авторы J. Hong and 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) сообщили, что потенциальное воздействие «первичного»  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима, на глобальное потепление составляет 7,5 тонн эквивалента CO<sub>2</sub> на тонну  $\epsilon$ -капролактама (что равно 7,5 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг  $\epsilon$ -капролактама) в случае использования угля для производства электроэнергии и водяного пара. Если использовать природный газ для производства электроэнергии и водяного пара, то потенциальное воздействие первичного  $\epsilon$ -капролактама на глобальное потепление в ходе способа производства  $\epsilon$ -капролактама сократится до 6,4 тонн эквивалента CO<sub>2</sub> на тонну  $\epsilon$ -капролактама (что равно 6,4 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг  $\epsilon$ -капролактама).

Углеродный след продукта  $\epsilon$ -капролактама, полученного в соответствии со способом по изобретению, значительно ниже, чем у синтезированного de novo или «первичного»  $\epsilon$ -капролактама. Углеродный след продукта для  $\epsilon$ -капролактама, полученного в способе по изобретению, составляет менее 4 кг, более предпочтительно менее 3 кг CO<sub>2</sub> и наиболее предпочтительно равен или менее 2 кг эквивалента CO<sub>2</sub> на кг  $\epsilon$ -капролактама (на основе данных, полученных из ecoinvent версии 3.7.1; местоположение: Европа).

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Далее изобретение описывается со ссылкой на фигуры, которые изображают некоторые воплощения изобретения. Изобретение, однако, является таким, как определено в формуле изобретения и как в целом описано в настоящем документе. Его не следует ограничивать воплощениями, показанными для иллюстративных целей на Фигурах ниже.

Фиг. 1 представляет собой схему способа по изобретению, включающего в себя технологические стадии, которые выполняются в необязательной секции [A] предварительной обработки, секции [B] деполимеризации, секции [C] извлечения и секции [D] очистки.

Фиг. 2 иллюстрирует два воплощения секции [A] предварительной обработки, в которой рыболовные сети, содержащие нейлон 6, очищают в секции [α] очистки путем удаления посторонних материалов и промывки моющим растворителем и фрагментируют в секции [β] механического уменьшения размера с получением очищенных и фрагментированных кусков рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

На Фиг. 2А изображено воплощение секции [A] предварительной обработки, в котором рыболовные сети, содержащие нейлон 6, сначала очищают в секции [α] очистки путем удаления посторонних материалов и промывки моющим растворителем, а затем фрагментируют в секции [β] механического уменьшения размера с получением очищенных и фрагментированных кусков рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

На Фиг. 2В изображено воплощение секции [A] предварительной обработки, в котором рыболовные сети, содержащие нейлон 6, сначала фрагментируют в секции [β] механического уменьшения размера, а затем очищают в секции [α] очистки путем удаления посторонних материалов и промывки растворителем с получением очищенных и фрагментированных кусков рыболовных сетей, содержащих нейлон 6.

На Фиг. 3 показаны два воплощения секции [D] очистки, в которой неочищенный ε-капролактамы очищают с получением ε-капролактама высокой степени чистоты.

На Фиг. 3А изображено воплощение секции [D] очистки способа по изобретению, которая содержит секцию [γ] экстракции, необязательно секцию [δ] промывки, необязательно секцию [ε] обратной экстракции, необязательно секцию [θ] дистилляции и секцию [λ] кристаллизации.

На Фиг. 3В изображено воплощение секции [D] очистки способа по изобретению, которая содержит секцию [γ] экстракции, необязательно секцию [δ] промывки, необязательно секцию [μ] дистилляции с заменой растворителя, необязательно секцию [θ] дистилляции и секцию [λ] кристаллизации.

### Подробное описание чертежей

Способ изобретения схематически проиллюстрирован на Фиг. 1. Способ осуществляется в следующих секциях установки:

Необязательно рыболовные сети [1], содержащие нейлон 6, очищают путем удаления посторонних материалов и промывки моющим растворителем [2] в секции [А] предварительной обработки, в результате чего получается загрязненный моющий растворитель [3]. Затем рыболовные сети, содержащие нейлон 6, фрагментируют путем механического уменьшения размера. Очищенные и фрагментированные рыболовные сети [6], содержащие нейлон 6, выгружают из секции [А] предварительной обработки. Не обязательно рыболовные сети [1], содержащие нейлон 6, дополнительно очищают путем удаления посторонних материалов в секции [А] предварительной обработки. Удаление посторонних материалов может быть выполнено до и/или после фрагментации рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. При необходимости, необязательно очищенные и фрагментированные рыболовные сети, содержащие нейлон 6, уплотняют перед деполимеризацией до  $\epsilon$ -капролактама в секции [В] деполимеризации (не показано на Фиг. 1).

Необязательно очищенные и фрагментированные рыболовные сети [6], содержащие нейлон 6, деполимеризуют до  $\epsilon$ -капролактама в секции [В] деполимеризации. Поток [7], содержащий  $\epsilon$ -капролактама, выгружают из секции [В] деполимеризации. Кроме того, выгружают остаточный материал [8]. Необязательно перегретый водяной пар [9] и катализатор [10] загружают в секцию [В] деполимеризации.

Неочищенный  $\epsilon$ -капролактама [11] извлекают из потока [7], содержащего  $\epsilon$ -капролактама, который выгружен из секции [В] деполимеризации, в секции [С] извлечения. Кроме того, водную фазу [12] выгружают из секции [С] извлечения в случае, если в секцию [В] деполимеризации была загружена вода или перегретый водяной пар [9].

Неочищенный  $\epsilon$ -капролактама [11], выгружаемый из секции [С] извлечения, очищают с получением  $\epsilon$ -капролактама [26] высокой степени чистоты в секции [D] очистки. Воду и примеси [25] также выгружают из секции [D] очистки.

На Фиг. 2А изображено воплощение секции [А'] предварительной обработки (область, ограниченная пунктирной линией), в которой рыболовные сети [1'], содержащие нейлон 6, сначала очищают в секции [ $\alpha$ '] очистки путем удаления посторонних материалов и промывки моющим растворителем [2'], в результате чего образуются посторонние материалы, загрязненный моющий растворитель [3'] и очищенные рыболовные сети [4'], содержащие нейлон 6. Затем очищенные рыболовные сети [4'],

содержащие нейлон 6, фрагментируют в секции  $[\beta^{\prime}]$  механического уменьшения размера с получением очищенных и фрагментированных кусков рыболовных сетей  $[6^{\prime}]$ , содержащих нейлон 6. Очищенные и фрагментированные куски затем выгружают. Необязательно очищенные и фрагментированные рыболовные сети, содержащие нейлон 6, уплотняют перед деполимеризацией в  $\epsilon$ -капролактам в секции [B] деполимеризации (не показано на Фиг. 2А).

На Фиг. 2В изображено воплощение секции  $[A^{\prime\prime}]$  предварительной обработки (область, ограниченная пунктирной линией), в которой рыболовные сети  $[1^{\prime\prime}]$ , содержащие нейлон 6, сначала фрагментируют в секции  $[\beta^{\prime\prime}]$  механического уменьшения размера с получением фрагментированных кусков рыболовных сетей  $[5^{\prime\prime}]$ , содержащих нейлон 6. Затем фрагментированные куски рыболовных сетей  $[5^{\prime\prime}]$ , содержащих нейлон 6, очищают в секции  $[\alpha^{\prime\prime}]$  очистки путем удаления посторонних материалов и промывки моющим растворителем  $[2^{\prime\prime}]$  с получением посторонних материалов, загрязненного моющего растворителя  $[3^{\prime\prime}]$  и очищенных и фрагментированных кусков рыболовных сетей  $[6^{\prime\prime}]$ , содержащих нейлон 6, которые выгружают. Необязательно очищенные и фрагментированные рыболовные сети, содержащие нейлон 6, уплотняют перед деполимеризацией в  $\epsilon$ -капролактам в секции [B] деполимеризации (не показано на Фиг. 2В).

На Фиг. 3А изображено воплощение секции  $[D^{\prime\prime\prime}]$  очистки (область, ограниченная пунктирной линией), которая содержит следующие секции:

В секции  $[\gamma^{\prime\prime\prime}]$  экстракции неочищенный  $\epsilon$ -капролактам  $[11^{\prime\prime\prime}]$  экстрагируют органическим растворителем  $[13^{\prime\prime\prime}]$  с получением водной фазы  $[14^{\prime\prime\prime}]$ , содержащей воду и примеси, и органической фазы  $[15^{\prime\prime\prime}]$ , содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси. Обе фазы выгружают из секции  $[\gamma^{\prime\prime\prime}]$  экстракции.

В необязательной секции  $[\delta^{\prime\prime\prime}]$  промывки органическую фазу  $[15^{\prime\prime\prime}]$ , содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, промывают водой или водным щелочным раствором  $[16^{\prime\prime\prime}]$  с получением водной фазы  $[17^{\prime\prime\prime}]$ , содержащей остаток, и промытой органической фазы  $[18^{\prime\prime\prime}]$ , содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси. Обе фазы выгружают из секции  $[\delta^{\prime\prime\prime}]$  промывки.

В необязательной секции  $[\epsilon^{\prime\prime\prime}]$  обратной экстракции необязательно промытую органическую фазу  $[18^{\prime\prime\prime}]$ , которая содержит органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактам и примеси, подвергают обратной экстракции водой  $[19^{\prime\prime\prime}]$  с получением фазы  $[20^{\prime\prime\prime}]$  органического растворителя, содержащей примеси, и водной фазы  $[22^{\prime\prime\prime}]$ , содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактам и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактам. Обе фазы выгружают из секции  $[\epsilon^{\prime\prime\prime}]$  обратной экстракции.

Необязательно остаточный органический растворитель удаляют путем отпаривания и/или дистилляции из водной фазы [22'''], содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam (не показано на Фиг. 3А).

Необязательно водную фазу [22'''], содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, из которой обязательно удален остаточный органический растворитель путем отпаривания и/или дистилляции, окисляют окислителем с получением окисленной фазы  $\epsilon$ -капролактam-вода, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси (не показано на Фиг. 3А).

Необязательно фазу окисленного  $\epsilon$ -капролактама-воды, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, фильтруют для удаления твердых частиц оксида марганца (IV) перед загрузкой в следующую секцию (не показано на Фиг. 3А).

Необязательно водную фазу [22'''], содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, из которой обязательно удален остаточный органический растворитель путем отпаривания и/или дистилляции, гидрируют водородом в присутствии гетерогенного катализатора с получением гидрированной фазы  $\epsilon$ -капролактam-вода, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси, перед загрузкой в следующую секцию (не показано на Фиг. 3А).

В необязательной секции [ $\theta$ '''] дистилляции водную фазу [22'''], содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, подвергают дистилляции для удаления примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, и обязательно органического растворителя или воды, в результате чего получается подвергнутая дистилляции фаза [24''']  $\epsilon$ -капролактама. Все продукты дистилляции выгружают из секции [ $\theta$ '''] дистилляции. Обязательно перед дистилляцией в секции [ $\theta$ '''] дистилляции в фазу [22''']  $\epsilon$ -капролактam-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактam и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактam, добавляют гидроксид [23'''] щелочного металла.

В секции [ $\lambda$ '''] кристаллизации обязательно подвергнутую дистилляции фазу [24''']  $\epsilon$ -капролактама кристаллизуют с удалением примесей [25'''] из  $\epsilon$ -капролактама, в результате чего получается  $\epsilon$ -капролактam [26'''] высокой степени чистоты. Все кристаллизованные продукты выгружают из секции [ $\lambda$ '''] кристаллизации. Обязательно предварительно в секцию [ $\lambda$ '''] кристаллизации загружают растворитель (не показано на Фиг. 3А).

На Фиг. 3В изображено воплощение секции [D'''] очистки (область, ограниченная

пунктирной линией), которая содержит следующие секции:

В секции  $[\gamma'''']$  экстракции неочищенный  $\epsilon$ -капролактан  $[11'''']$  экстрагируют органическим растворителем  $[13'''']$  с получением водной фазы  $[14'''']$ , содержащей воду и примеси, и органической фазы  $[15'''']$ , содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактан и примеси. Обе фазы выгружают из секции  $[\gamma'''']$  экстракции.

В необязательной секции  $[\delta'''']$  промывки органическую фазу  $[15'''']$ , содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактан и примеси, промывают водой или водным щелочным раствором  $[16'''']$  с получением водной фазы  $[17'''']$ , содержащей остаток и промытой органической фазы  $[18'''']$ , содержащей органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактан и примеси. Обе фазы выгружают из секции  $[\delta'''']$  промывки.

В необязательной секции  $[\mu'''']$  дистилляции с заменой растворителя необязательно промытую органическую фазу  $[18'''']$ , содержащую органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактан и примеси, подвергают дистилляции с заменой растворителя с добавлением воды  $[19'''']$  с получением органического растворителя  $[21'''']$  и водной фазы  $[22'''']$ , содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактан. Оба продукта дистилляции выгружают из секции  $[\mu'''']$  дистилляции с заменой растворителя.

Необязательно водную фазу  $[22'''']$ , содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактан, из которой необязательно удален остаточный органический растворитель путем отпаривания и/или дистилляции, окисляют окислителем с получением окисленной фазы  $\epsilon$ -капролактан-вода, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси (не показано на Фиг. 3В).

Необязательно фазу окисленного  $\epsilon$ -капролактама-воды, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси, фильтруют для удаления твердых частиц оксида марганца (IV) перед загрузкой в следующую секцию (не показано на Фиг. 3В).

Необязательно водную фазу  $[22'''']$ , содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактан, из которой необязательно удален остаточный органический растворитель путем отпаривания и/или дистилляции, гидрируют водородом в присутствии гетерогенного катализатора с получением гидрированной фазы  $\epsilon$ -капролактан-вода, содержащей воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси, перед загрузкой в следующую секцию (не показано на Фиг. 3В).

В необязательной секции  $[\theta'''']$  дистилляции водную фазу  $[22'''']$ , содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактан и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактан, подвергают дистилляции для удаления примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактан, и необязательно органического

растворителя или воды, в результате чего образуется подвергнутая дистилляции [24'''] фаза  $\epsilon$ -капролактама. Все продукты дистилляции выгружают из секции [0'''] дистилляции. Необязательно перед дистилляцией в секции [0'''] дистилляции в фазу [22''']  $\epsilon$ -капролактама-вода, содержащую воду,  $\epsilon$ -капролактама и примеси с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, вводят гидроксид [23'''] щелочного металла.

В секции [ $\lambda$ '''] кристаллизации необязательно подвергнутую дистилляции фазу [24''']  $\epsilon$ -капролактама кристаллизуют для удаления примесей [25'''] из  $\epsilon$ -капролактама, в результате чего образуется  $\epsilon$ -капролактама [26'''] высокой степени чистоты. Кристаллизованные продукты выгружают из секции [ $\lambda$ '''] кристаллизации. Необязательно предварительно в секцию [ $\lambda$ '''] кристаллизации загружают растворитель (не показано на Фиг. 3В).

### Примеры

Следующие примеры используются для более подробного объяснения изобретения, в частности, в отношении некоторых форм изобретения. Однако примеры не предназначены для ограничения настоящего изобретения.

$\epsilon$ -Капролактама, который может использоваться во всех основных областях применения, связанных с полимеризацией нейлона 6, без разбавления более чистым  $\epsilon$ -капролактамом, соответствует всем следующим спецификациям:

PAN:	не более 5
E290:	не более 0,05
VB:	не более 0,5 ммоль/кг
Щелочность:	не более 0,1 ммоль/кг
Кислотность:	не более 0,1 ммоль/кг

Параметры и методы измерения определяются следующим образом:

PAN: ISO DIS 8660-Пластик-Определение перманганатного индекса капролактама-Спектрометрический метод, пересмотр первого издания ISO 8660; 1988,

E290: ISO 7059-капролактама для промышленного использования — определение оптического поглощения при длине волны 290 нм,

Летучие основания (VB) ISO 8661-Капролактама для промышленного использования. Определение содержания летучих оснований. Метод титрования после дистилляции.

Щелочность продукта  $\epsilon$ -капролактама: щелочность определяют титрованием при

температуре 25°C с использованием индикатора Таширо в соотношении 0,1 мас./об.этанол% метиленового синего : 0,1 мас./об.этанол% метилового красного, равному 1 : 2, который в конечной точке имеет серый цвет. Колбу, содержащую воду и индикатор, сначала титруют до серого цвета, затем добавляют X граммов водного раствора ε-капролактама, содержащего Y мас.% ε-капролактама (определяется по показателю преломления), и раствор снова титруют до серого цвета с использованием 0,01 N раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в случае щелочного раствора) или 0,01 N раствора NaOH (в случае кислого раствора).

Щелочность затем определяют по формуле:

$$\text{Щелочность (ммоль/кг } \epsilon\text{-капролактама)} = v * t * 1000 / (X * Y)$$

Где:

v = объем добавленного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (мл)

t = нормальность раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (= 0,01 N)

X = масса образца (г)

Y = концентрация ε-капролактама (мас.%)

Кислотность затем определяют по формуле

$$\text{Кислотность (ммоль/кг } \epsilon\text{-капролактама)} = v * t * 1000 / (X * Y)$$

Где:

v = объем добавленного раствора NaOH (мл)

t = молярность раствора NaOH (=0,01 N)

X = масса образца (г)

Y = концентрация ε-капролактама (мас.%)

Гранулы, содержащие нейлон 6, которые использовались в Примерах и Сравнительных экспериментах, были изготовлены из утилизированных рыболовных сетей. Предварительная обработка включала удаление посторонних материалов, очистку, измельчение, плавление и преобразование в стружку/гранулы. Гранулы были получены от компании по переработке рыболовных сетей в Китае.

Гранулы имели форму стержней, средний диаметр составлял около 3 мм, средняя длина — около 4 мм, а масса большинства гранул составляла от 20 до 30 мг.

Термогравиметрический анализ (ТГА) в сочетании с качественной информацией, полученной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показал, что содержание нейлона 6 в гранулах составляло > 98 мас.% (расчете на сухое вещество).

### Пример 1

#### Деполимеризация нейлона 6 и извлечение $\epsilon$ -капролактама

48 граммов стружки/гранул, содержащих нейлон 6, и 14 граммов 20 мас.% фосфорной кислоты загрузили в автоклав высокого давления Premex. Сначала содержимое реактора нагревали в атмосфере азота, а затем перегретый водяной пар непрерывно вводили со скоростью 4 грамма в минуту в течение реакции, продолжавшейся 120 минут. Температуру и давление в реакторе поддерживали на уровне 260°C и 0,11 МПа, соответственно. В ходе реакции из реактора непрерывно выгружали паровой поток, который охлаждался примерно до 20°C, в результате чего образовывался конденсат, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и воду.

Конденсат, образованный примерно из 39,9 граммов  $\epsilon$ -капролактама, а в остальном по большей части из воды, концентрировали путем выпаривания в роторном испарителе, работавшем в условиях вакуума (9,5 кПа; температура водяной бани составляла около 65°C), до концентрации  $\epsilon$ -капролактама 50,6 мас.%. (Эта смесь, неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой смесь, подлежащую очистке).

Характеристики неочищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующими:

PAN: 272

E290: 3,66

Этот Пример показывает, что неочищенный  $\epsilon$ -капролактама может быть получен путем деполимеризации нейлона 6, который получен из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6. Из-за очень низкого качества этот неочищенный  $\epsilon$ -капролактама не может использоваться как таковой для всех основных областей применения, связанных с полимеризацией нейлона 6.

### Сравнительный эксперимент 1

#### Деполимеризация нейлона 6, извлечение $\epsilon$ -капролактама и очистка дистилляцией

Была выполнена процедура Примера 1. Конденсат сконцентрировали путем выпаривания до концентрации  $\epsilon$ -капролактама 49,7 мас.%. Затем добавили 75 ммоль водного раствора гидроксида натрия на кг  $\epsilon$ -капролактама. После этого воду и примеси с более низкими температурами кипения, чем у  $\epsilon$ -капролактама, удалили в качестве верхних продуктов путем дистилляции при пониженном давлении в работающей в периодическом режиме дистилляционной установке, при этом давление постепенно снижали.  $\epsilon$ -Капролактама отгонялся при 300 Па, в то время как примеси с более высокими температурами кипения по сравнению с  $\epsilon$ -капролактамом оставались в качестве нижнего

продукта в дистилляционной установке. Характеристики подвергнутого дистилляции  $\epsilon$ -капролактама были следующие:

PAN:	46
E290:	0.69
VB:	0,82 ммоль/кг
Кислотность:	4,20 ммоль/кг.

Данный Сравнительный эксперимент показывает, что качество  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации нейлона 6, полученного из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенного путем дистилляции, очень низкое, поскольку он не соответствует ни одной из требуемых характеристик для основных областей применения, связанных с полимеризацией.

### Сравнительный эксперимент 2

#### Деполимеризация нейлона 6, извлечение $\epsilon$ -капролактама и очистка окислением

Была выполнена процедура Примера 1. Затем неочищенный  $\epsilon$ -капролактама обработали 0,2 мас.%  $\text{KMnO}_4$  (относительно  $\epsilon$ -капролактама) при  $50^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Образовавшиеся твердые частицы затем удалили из окисленного продукта реакции путем фильтрования. Характеристики очищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующие:

PAN:	127
E290:	4,37

Данный Сравнительный эксперимент показывает, что качество  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации нейлона 6, полученного из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенного путем окисления, очень низкое, и он не может использоваться как таковой в основных областях применения, связанных с полимеризацией нейлона 6.

### Сравнительный эксперимент 3

#### Деполимеризация нейлона 6, извлечение $\epsilon$ -капролактама и очистка окислением и дистилляцией

Водный раствор  $\epsilon$ -капролактама, очищенного окислением, который был получен в Сравнительном эксперименте 2, затем, после добавления 75 ммоль водного раствора гидроксида натрия на кг  $\epsilon$ -капролактама, подвергали дистилляции в соответствии с процедурой, описанной в Сравнительном эксперименте 1. Характеристики полученного очищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующими:

PAN: 9  
 E290: 0,37  
 VB: 0,72 ммоль/кг  
 Кислотность: 1,24 ммоль/кг.

Данный Сравнительный эксперимент показывает, что качество  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации нейлона 6, полученного из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенного путем окисления и дистилляции, низкое, и он не может использоваться как таковой в основных областях применения, связанных с полимеризацией нейлона 6.

#### Сравнительный эксперимент 4

Деполимеризация нейлона 6, извлечение  $\epsilon$ -капролактама и очистка окислением, обработкой углем и дистилляцией

Была выполнена процедура Примера 1. Затем неочищенный  $\epsilon$ -капролактамам обрабатывали 0,2 мас.%  $\text{KMnO}_4$  (относительно  $\epsilon$ -капролактама) при  $50^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Затем полученный окисленный раствор обрабатывали 0,4 мас.% порошкообразного активированного угля при  $50^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа. После этого образовавшиеся твердые частицы и частицы активированного угля удалили из водного раствора  $\epsilon$ -капролактама путем фильтрования. Этот обработанный активированным углем водный раствор  $\epsilon$ -капролактама затем, после добавления 75 ммоль водного гидроксида натрия на кг  $\epsilon$ -капролактама, подвергли дистилляции в соответствии с процедурой, описанной в Сравнительном эксперименте 1. Характеристики полученного очищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующими:

PAN: 6  
 E290: 0,40  
 VB: 0,72 ммоль/кг  
 Щелочность: 0,30 ммоль/кг.

Данный Сравнительный эксперимент показывает, что качество  $\epsilon$ -капролактама, полученного путем деполимеризации нейлона 6, полученного из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенного путем окисления, обработки углем и дистилляции, низкое, и он не может использоваться как таковой в основных областях применения, связанных с полимеризацией нейлона 6.

## Сравнительный эксперимент 5

Деполимеризация нейлона 6, извлечение ε-капролактама и очистка экстракцией, обратной экстракцией и дистилляцией.

Была выполнена процедура Примера 1.

Полученный водный раствор ε-капролактама сконцентрировали путем выпаривания в роторном испарителе, работающем в условиях вакуума (9,5 кПа; температура водяной бани около 65°C), до концентрации ε-капролактама 36,4 мас.%. (Эта смесь, неочищенный ε-капролактама, представляет собой смесь, подлежащую очистке).

Неочищенный ε-капролактама десять раз экстрагировали в периодическом режиме смесью растворителей 4-метил-2-пентанол (50 мас.%) / циклогексан (50 мас.%) при температуре около 25°C. Общее количество использованного экстракционного растворителя составило 8,02 грамма 4-метил-2-пентанола / циклогексана на грамм неочищенного ε-капролактама. Полученные органические экстракты сконцентрировали путем дистилляции в условиях вакуума до концентрации ε-капролактама около 40 мас.%, а затем добавили свежий циклогексан. Концентрация ε-капролактама в полученной смеси составила около 24 мас.%, а массовое соотношение смеси растворителей 4-метил-2-пентанол / циклогексан составило 50 мас.% : 50 мас.%. Эту смесь 5 раз экстрагировали в периодическом режиме водой при температуре около 25°C. Общее количество использованной воды составило 18 грамм воды/грамм извлеченного ε-капролактама.

ε-Капролактама в полученном водном растворе после добавления 75 ммоль водного раствора гидроксида натрия на кг ε-капролактама дополнительно очистили дистилляцией, как описано в Сравнительном эксперименте 1. Характеристики полученного очищенного ε-капролактама были следующими:

PAN:	6
E290:	0,10
VB:	0,18 ммоль/кг
Щелочность:	0,15 ммоль/кг.

Данный Сравнительный эксперимент показывает, что качество ε-капролактама, полученного путем деполимеризации нейлона 6, полученного из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очищенного путем экстракции, обратной экстракции и дистилляции, низкое, и он не может использоваться как таковой в основных областях применения, связанных с полимеризацией нейлона 6.

ПРИМЕР 2Деполимеризация нейлона 6, извлечение ε-капролактама и очистка экстракцией,

обратной экстракцией, дистилляцией и кристаллизацией.

Была выполнена процедура Примера 1. Конденсат, образованный примерно из 40 граммов  $\epsilon$ -капролактама, а в остальном по большей части из воды, сконцентрировали путем выпаривания в роторном испарителе, работавшем в условиях вакуума (9,5 кПа; температура водяной бани составляла около 65°C), до концентрации  $\epsilon$ -капролактама 36,1 мас.%. (Эта смесь, неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой смесь, подлежащую очистке).

Неочищенный  $\epsilon$ -капролактама десять раз экстрагировали в периодическом режиме смесью растворителей 4-метил-2-пентанол (50 мас.%) / циклогексан (50 мас.%) при температуре около 25°C. Общее количество использованного растворителя экстракции составило 8,09 грамма 4-метил-2-пентанола / циклогексана на грамм неочищенного  $\epsilon$ -капролактама. Полученные органические экстракты сконцентрировали путем дистилляции в условиях вакуума до концентрации капролактама около 40 мас.%, а затем добавили свежий циклогексан. Концентрация  $\epsilon$ -капролактама в полученной смеси составила около 25 мас.%, а массовое соотношение смеси растворителей 4-метил-2-пентанол / циклогексан составило 50 мас.% : 50 мас.%. Эту смесь 7 раз экстрагировали в периодическом режиме водой при температуре около 25°C. Общее количество использованной воды составило 5,65 грамма воды/грамм извлеченного  $\epsilon$ -капролактама.

$\epsilon$ -Капролактама в полученном водном растворе после добавления 75 ммоль водного раствора гидроксида натрия на кг  $\epsilon$ -капролактама дополнительно очищали дистилляцией, как описано в Сравнительном эксперименте 1.

Затем к подвергнутому дистилляции  $\epsilon$ -капролактама добавили дистиллированную воду, получив смесь с концентрацией  $\epsilon$ -капролактама 91,4 мас.%. Этот водный  $\epsilon$ -капролактама вводили в установку для кристаллизации при температуре 52°C. Водный  $\epsilon$ -капролактама охладили до 40°C и в смесь добавили затравку. После этого охлаждение смеси продолжали до 30°C, и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Кристаллизованный  $\epsilon$ -капролактама извлекли фильтрованием и промыли 85 мас.% водным раствором  $\epsilon$ -капролактама. Характеристики полученного очищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующими:

PAN:	2
E290:	0,03
VB:	0,04 ммоль/кг
Кислотность:	0,05 ммоль/кг.

Из этого Примера можно сделать вывод, что очищенный  $\epsilon$ -капролактама, который соответствует всем требуемым характеристикам для основных применений, связанных с

полимеризацией, может быть получен путем деполимеризации нейлона 6, который получен из утилизированных рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, и очистки экстракцией, обратной экстракцией, дистилляцией и кристаллизацией.

### ПРИМЕР 3

Деполимеризация нейлона 6, извлечение  $\epsilon$ -капролактама и очистка экстракцией, обратной экстракцией, дистилляцией и кристаллизацией.

Процедуру ПРИМЕРА 1 выполнили дважды.

Оба полученных водных раствора  $\epsilon$ -капролактама сконцентрировали путем выпаривания в роторном испарителе, работающем в условиях вакуума (9,5 кПа; температура водяной бани составляла около 65°C) до концентрации  $\epsilon$ -капролактама 70,2 мас.% и 67,6 мас.%, соответственно. Затем оба сконцентрированных водных раствора  $\epsilon$ -капролактама объединили. Две трети полученной смеси, неочищенный  $\epsilon$ -капролактама, использовали для дальнейшей очистки.

Неочищенный  $\epsilon$ -капролактама разбавили до 65,0 мас.% и 5 раз экстрагировали в периодическом режиме бензолом при температуре около 25°C. Общее количество использованного растворителя экстракции составило 10,5 граммов бензола на грамм неочищенного  $\epsilon$ -капролактама. Объединенные органические экстракты в периодическом режиме промыли 3,1 граммами водного 2 мас.% раствора NaOH. Полученные промытые органические экстракты сконцентрировали путем дистилляции в условиях вакуума до концентрации  $\epsilon$ -капролактама около 17 мас.%. Затем полученные сконцентрированные органические экстракты 5 раз экстрагировали в периодическом режиме водой при температуре около 25°C. Общее количество использованной воды составило 1,57 грамма воды/грамм сконцентрированных объединенных органических экстрактов. Полученный объединенный водный раствор  $\epsilon$ -капролактама сконцентрировали путем выпаривания в роторном испарителе, работающем в условиях вакуума (9,5 кПа; температура водяной бани составляла около 65°C), до концентрации  $\epsilon$ -капролактама 48,8 мас.%.

Затем к концентрированному раствору  $\epsilon$ -капролактама добавляли 75 ммоль водного раствора гидроксида натрия на кг  $\epsilon$ -капролактама. После этого воду и примеси с более низкой температурой кипения, чем у  $\epsilon$ -капролактама, удаляли в качестве верхних продуктов путем дистилляции при пониженном давлении в дистилляционной установке, работающей в периодическом режиме. Наконец, подвергнутый дистилляции  $\epsilon$ -капролактама извлекли в качестве верхнего продукта при 300 Па, в то время как примеси с более высокой температурой кипения по сравнению с  $\epsilon$ -капролактамом остались в качестве нижнего продукта в дистилляционной установке.

Этот подвергнутый дистилляции  $\epsilon$ -капролактамы вводили в кристаллизационную установку при температуре 52°C и к подвергнутому дистилляции  $\epsilon$ -капролактаму добавляли деионизированную воду с получением смеси с концентрацией  $\epsilon$ -капролактама 91,4 мас.%. Водный  $\epsilon$ -капролактамы охладили до 40°C и добавили в смесь затравку. После этого охлаждение смеси продолжали до 30°C, и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Кристаллизованный  $\epsilon$ -капролактамы извлекли фильтрованием и промыли 85 мас.% водным раствором  $\epsilon$ -капролактама. Характеристики полученного очищенного  $\epsilon$ -капролактама были следующими:

PAN:	2
E290:	0,03
VB:	0,1 ммоль/кг
Щелочность:	0,01 ммоль/кг.

Из этого Примера можно сделать вывод, что очищенный  $\epsilon$ -капролактамы, который соответствует всем требуемым спецификациям для основных применений, связанных с полимеризацией, может быть получен путем деполимеризации полиамида 6, который получен из утилизированных рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, и очистки экстракцией, обратной экстракцией, дистилляцией и кристаллизацией.

#### ПРИМЕР 4

##### Расчет углеродного следа очищенного $\epsilon$ -капролактама

Был смоделирован непрерывный способ по изобретению для получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама из рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, на заводе. Способ включал следующие стадии:

- Механическое удаление посторонних материалов из рыболовных сетей, содержащих полиамид 6;
- Резка рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, на мелкие куски;
- Промывание кусков рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, водой;
- Разделение промытых кусков рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, и водного экстракта центрифугированием;
- Сушка промытых кусков рыболовных сетей, содержащих полиамид 6;
- Плавление и гранулирование промытых кусков рыболовных сетей, содержащих полиамид 6;
- Деполимеризация полиамида 6 под воздействием  $H_3PO_4$  и перегретого водяного пара;
- Извлечение неочищенного  $\epsilon$ -капролактама (80 мас.%  $\epsilon$ -капролактама) путем

парциальной конденсации паров, отводимых из реактора деполимеризации;

- Противоточная экстракция концентрированного неочищенного  $\epsilon$ -капролактама бензолом;

- Промывка органического экстракта разбавленным раствором щелочи;

- Противоточная обратная экстракция промытого органического экстракта водой;

- Испарительная концентрация водного экстракта;

- Добавление щелочи;

- Дистилляционное удаление легких и тяжелых фракций путем вакуумной дистилляции; а также

- Извлечение чистого  $\epsilon$ -капролактама путем кристаллизации из расплава при температуре 61°C.

Углеродный след очищенного  $\epsilon$ -капролактама рассчитали на основе показателей потребления сырья, а характеристики вышеописанного способа основаны на данных, полученных из ecoinvent версии 3.7.1.

В результате было установлено, что углеродный след очищенного  $\epsilon$ -капролактама, полученного из рыболовных сетей, содержащих полиамид 6, составляет менее 2 тонн CO<sub>2</sub>-экв./тонну  $\epsilon$ -капролактама (местоположение — Европа).

Хотя изобретение было описано и со ссылкой на его конкретные воплощения, квалифицированному специалисту в данной области должно быть понятно, что в него могут быть внесены различные изменения и модификации, включая (полу)непрерывные операции и масштабирование до коммерческого масштаба, без отступления от его духа и объема.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения очищенного  $\epsilon$ -капролактама из материала, выбранного из группы, состоящей из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на установке, причем указанная установка содержит

- секцию [B] деполимеризации,
- секцию [C] извлечения и
- секцию [D] очистки,

и причем указанный способ включает в себя стадии:

a) загрузки материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секцию [B] деполимеризации;

b) деполимеризации материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [B] деполимеризации при температуре в диапазоне от 180°C до 400°C, предпочтительно от 200°C до 350°C, более предпочтительно от 220°C до 340°C и наиболее предпочтительно от 240°C до 325°C, так чтобы получить поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама;

c) выгрузки потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактама, из секции [B] деполимеризации и извлечение неочищенного  $\epsilon$ -капролактама из указанного потока в секции [C] извлечения; и

d) очистки указанного неочищенного  $\epsilon$ -капролактама в секции [D] очистки с получением очищенного  $\epsilon$ -капролактама, причем указанная очистка включает в себя стадии

(i) экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама органическим растворителем, в результате чего образуется органическая фаза, причем указанная органическая фаза содержит органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси; и

(iv) получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама путем кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама из раствора, содержащего  $\epsilon$ -капролактама и примеси, при температуре от 10 до 95°C.

2. Способ по п. 1, в котором деполимеризация на стадии b) осуществляется в присутствии воды, причем поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой поток пара, содержащий  $\epsilon$ -капролактама и воду в массовом соотношении от 1:2 до 1:15; и в котором при экстракции на стадии d)(i) получают как водную, так и органическую фазу.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором перед кристаллизацией на стадии d)(iv) очистка на стадии d) также включает в себя стадию

(iii) дистилляционного удаления примесей с более низкой или более высокой

температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, в условиях вакуума.

4. Способ по п. 2 или 3, в котором вода, присутствующая на стадии b), находится в форме водяного пара, который вводят в секцию [B] деполимеризации на стадии b) в форме перегретого водяного пара с температурой в диапазоне от 220°C до 575°C, предпочтительно от 275°C до 500°C.

5. Способ по любому из пп. 1 – 4, в котором после экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(i) очистка на стадии d) также включает в себя стадию (ii)a) замены растворителя на основе обратной экстракции водой.

6. Способ по любому из пп. 1 – 4, в котором после экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d)(i) очистка на стадии d) также включает в себя стадию (ii)b) замены растворителя на основе дистилляции с заменой растворителя.

7. Способ по любому из пп. 1 – 6, в котором органический растворитель на стадии d)(i) выбран из группы, состоящей из циклогексана, бензола, толуола, метиленхлорида, хлороформа, трихлорэтана, 4-метил-2-пентанола, 1-октанола, 2-этилгексанола и их смесей.

8. Способ по любому из пп. 1 – 7, в котором очистка неочищенного  $\epsilon$ -капролактама для получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d) включает в себя

- стадию окисления окислителем в водном растворе при температуре от 20°C до 85°C, при этом окислитель выбран из группы, состоящей из перманганата калия, перманганата натрия и пероксида водорода и их комбинаций, в частности перманганата калия, и при этом окисление проводят в водном растворе, содержащем воду и  $\epsilon$ -капролактама в массовом соотношении от 5:1 до 1:5; и/или

- стадию гидрирования с гетерогенным катализатором, при этом катализатор предпочтительно содержит никель или палладий.

9. Способ по любому из пп. 1 – 8, в котором деполимеризацию материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на стадии b) проводят в отсутствии или в присутствии катализатора, при этом катализатор выбран из кислотного и основного катализатора, причем кислотный катализатор выбран из группы, состоящей из ортофосфорной кислоты, борной кислоты, серной кислоты, органической кислоты, органической сульфоновой кислоты, солей вышеупомянутых кислот,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и их комбинаций, в частности ортофосфорной кислоты, а основной катализатор выбран из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, соли щелочного металла, гидроксида щелочноземельного металла и соли щелочноземельного металла, органических оснований и твердых оснований и их комбинаций, в частности гидроксида натрия, гидроксида калия, карбоната натрия, карбоната калия, гидрокарбоната натрия и

гидрокарбоната калия, предпочтительно в отсутствии катализатора или в присутствии ортофосфорной кислоты.

10. Способ по любому из пп. 1 – 9, в котором раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактамы и примеси, из которого  $\epsilon$ -капролактамы кристаллизуют на стадии d)(iv), также содержит воду, предпочтительно более 1% по массе.

11. Способ по любому из пп. 1 – 10, в котором перед стадией а) материал, содержащий рыболовные сети, содержащие нейлон 6, подвергают предварительной обработке с получением материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [A] предварительной обработки, в частности очистке в секции [ $\alpha$ ] очистки и/или механическому уменьшению размера в секции [ $\beta$ ] механического уменьшения размера и/или в секции [ $\gamma$ ] уплотнения.

12. Способ по любому из пп. 1 – 11, в котором после стадии d)(i) органическую фазу, полученную на стадии d)(i), промывают водой или водным щелочным раствором.

13. Установка для производства очищенного  $\epsilon$ -капролактама из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, причем указанная установка содержит

- секцию [B] деполимеризации,
- секцию [C] извлечения,
- секцию [D] очистки и

причем указанная установка выполнена с возможностью осуществления способа, охарактеризованного в любом из пп. 1-12.

14. Установка по п. 13, причем указанная установка дополнительно содержит секцию [A] предварительной обработки, которая содержит

- секцию [ $\beta$ ] механического уменьшения размера, и
- секцию [ $\alpha$ ] очистки и
- необязательно секцию [ $\gamma$ ] уплотнения.

15. Очищенный  $\epsilon$ -капролактамы, полученный путем деполимеризации нейлона 6, который произведен из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в соответствии со способом, охарактеризованным в любом из пунктов 1-12, причем указанный  $\epsilon$ -капролактамы характеризуется углеродным следом продукта менее 2 кг эквивалента  $\text{CO}_2$  на кг очищенного  $\epsilon$ -капролактама.

**ИЗМЕНЕННАЯ ПО СТ. 34 РСТ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ К РАССМОТРЕНИЮ**

1. Способ извлечения очищенного  $\epsilon$ -капролактама из материала, выбранного из группы, состоящей из материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на установке, причем указанная установка содержит

- секцию [В] деполимеризации,
- секцию [С] извлечения и
- секцию [D] очистки,

и причем указанный способ включает в себя стадии:

а) загрузки материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секцию [В] деполимеризации;

б) деполимеризации материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [В] деполимеризации при температуре в диапазоне от 180°C до 400°C, предпочтительно от 200°C до 350°C, более предпочтительно от 220°C до 340°C и наиболее предпочтительно от 240°C до 325°C, так чтобы получить поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама;

в) выгрузки потока, содержащего  $\epsilon$ -капролактама, из секции [В] деполимеризации и извлечение неочищенного  $\epsilon$ -капролактама из указанного потока в секции [С] извлечения;

и

г) очистки указанного неочищенного  $\epsilon$ -капролактама в секции [D] очистки с получением очищенного  $\epsilon$ -капролактама, причем указанная очистка включает в себя стадии

(i) экстракции неочищенного  $\epsilon$ -капролактама органическим растворителем, в результате чего образуется органическая фаза, причем указанная органическая фаза содержит органический растворитель,  $\epsilon$ -капролактама и примеси; и

либо

(ii)а) замены растворителя на основе обратной экстракции водой, либо

(ii)б) замены растворителя на основе дистилляции с заменой растворителя;

(iii) дистилляционного удаления примесей с более низкой или более высокой температурой кипения, чем  $\epsilon$ -капролактама, в условиях вакуума; и

(iv) получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама путем кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама из раствора, содержащего  $\epsilon$ -капролактама и примеси, при температуре от 10 до 95°C.

2. Способ по п. 1, в котором деполимеризация на стадии б) осуществляется в присутствии воды, причем поток, содержащий  $\epsilon$ -капролактама, представляет собой поток

пара, содержащий  $\epsilon$ -капролактam и воду в массовом соотношении от 1:2 до 1:15; и в котором при экстракции на стадии d)(i) получают как водную, так и органическую фазу.

3. Способ по п. 2, в котором вода, присутствующая на стадии b), находится в форме водяного пара, который вводят в секцию [B] деполимеризации на стадии b) в форме перегретого водяного пара с температурой в диапазоне от 220°C до 575°C, предпочтительно от 275°C до 500°C.

4. Способ по любому из пп. 1 – 3, в котором органический растворитель на стадии d)(i) выбран из группы, состоящей из циклогексана, бензола, толуола, метилхлорида, хлороформа, трихлорэтана, 4-метил-2-пентанола, 1-октанола, 2-этилгексанола и их смесей.

5. Способ по любому из пп. 1 – 4, в котором очистка неочищенного  $\epsilon$ -капролактама для получения очищенного  $\epsilon$ -капролактама на стадии d) включает в себя

- стадию окисления окислителем в водном растворе при температуре от 20°C до 85°C, при этом окислитель выбран из группы, состоящей из перманганата калия, перманганата натрия и пероксида водорода и их комбинаций, в частности перманганата калия, и при этом окисление проводят в водном растворе, содержащем воду и  $\epsilon$ -капролактam в массовом соотношении от 5:1 до 1:5; и/или

- стадию гидрирования с гетерогенным катализатором, при этом катализатор предпочтительно содержит никель или палладий.

6. Способ по любому из пп. 1 – 5, в котором деполимеризацию материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, на стадии b) проводят в отсутствии или в присутствии катализатора, при этом катализатор выбран из кислотного и основного катализатора, причем кислотный катализатор выбран из группы, состоящей из ортофосфорной кислоты, борной кислоты, серной кислоты, органической кислоты, органической сульфоновой кислоты, солей вышеупомянутых кислот,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и их комбинаций, в частности ортофосфорной кислоты, а основной катализатор выбран из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, соли щелочного металла, гидроксида щелочноземельного металла и соли щелочноземельного металла, органических оснований и твердых оснований и их комбинаций, в частности гидроксида натрия, гидроксида калия, карбоната натрия, карбоната калия, гидрокарбоната натрия и гидрокарбоната калия, предпочтительно в отсутствии катализатора или в присутствии ортофосфорной кислоты.

7. Способ по любому из пп. 1 – 6, в котором раствор, содержащий  $\epsilon$ -капролактam и примеси, из которого  $\epsilon$ -капролактam кристаллизуют на стадии d)(iv), также содержит воду, предпочтительно более 1% по массе.

8. Способ по любому из пп. 1 – 7, в котором перед стадией а) материал, содержащий рыболовные сети, содержащие нейлон 6, подвергают предварительной обработке с получением материала, полученного из рыболовных сетей, содержащих нейлон 6, в секции [А] предварительной обработки, в частности очистке в секции [α] очистки и/или механическому уменьшению размера в секции [β] механического уменьшения размера и/или в секции [γ] уплотнения.

9. Способ по любому из пп. 1 – 8, в котором после стадии d)(i) органическую фазу, полученную на стадии d)(i), промывают водой или водным щелочным раствором.

DRAWINGS

Fig. 1

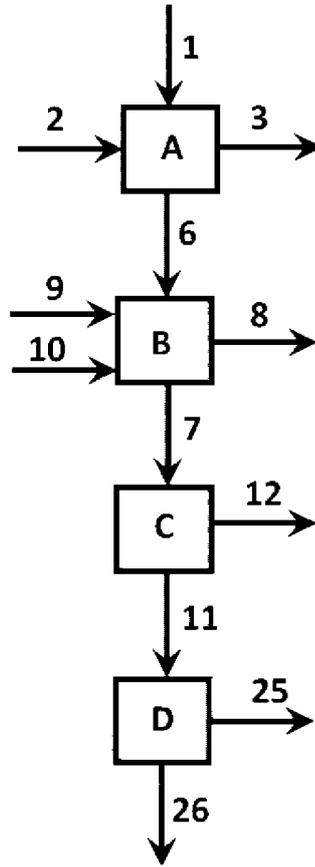


Fig. 2A

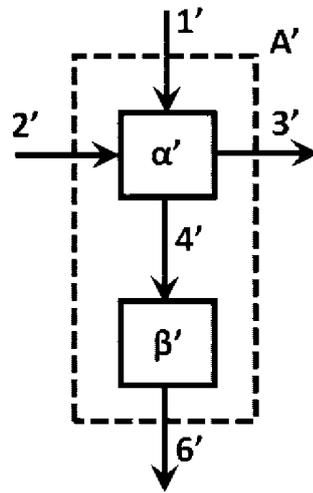


Fig. 2B

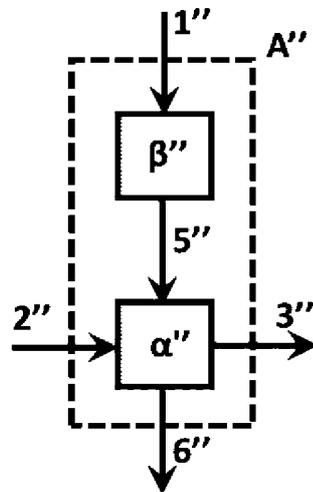


Fig. 3A

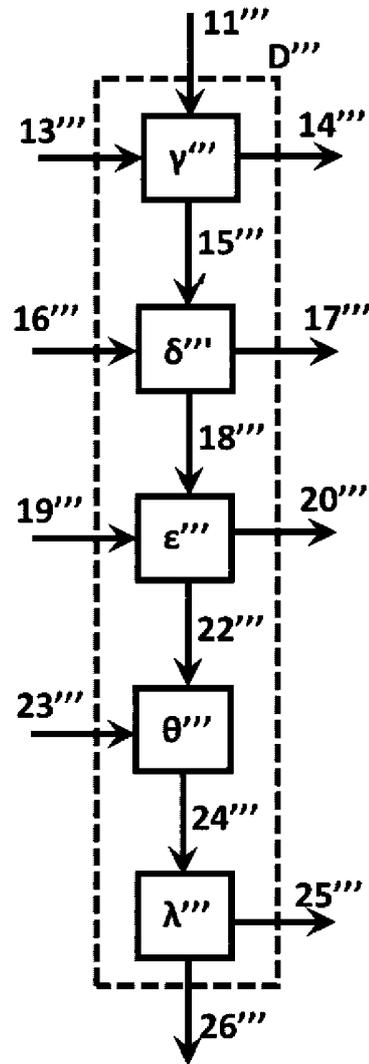


Fig. 3B

