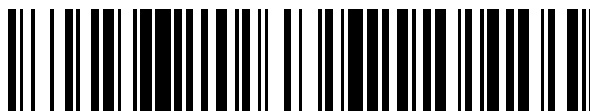


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 676**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/46** (2006.01)

**C08G 69/16** (2006.01)

**C08J 11/02** (2006.01)

**B01F 5/06** (2006.01)

**B01F 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2013 E 13161146 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2784102**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la devolución continua de aguas de extracción en el proceso de preparación de poliamida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.03.2016**

73 Titular/es:  
**UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)**  
**Holzhauser Strasse 157-159**  
**13509 Berlin, DE**

72 Inventor/es:  
**KATZER, JOHANNES y**  
**SIEBECKE, EKKEHARD**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 564 676 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la devolución continua de aguas de extracción en el proceso de preparación de poliamida

5 La invención se refiere a un procedimiento para la devolución continua de aguas de extracto en el procedimiento de preparación de poliamida que presenta las etapas de la polimerización, de la granulación y de la posterior extracción de los granulados con agua. Así mismo, la invención se refiere a un dispositivo con el que se posibilita la devolución de las aguas de extracto, lo que permite una conducción económica del procedimiento.

10 Una particularidad en la preparación de poliamida 6 es la parte de equilibrio relativamente alta del monómero caprolactama que está presente en primer lugar en el polímero producido. El mismo se encuentra en el caso de un procesamiento en la masa fundida, en función de la temperatura de reacción, en el intervalo entre el 6 y el 10 % en peso. El mismo actúa, entre otras cosas, como plastificante y se debe extraer, dependiendo de la aplicación, hasta una parte reducida. Esto tiene lugar a gran escala a través de una extracción con agua caliente. Ya que los costes de materias primas contribuyen de forma decisiva a los costes de preparación de poliamida 6, debido a puntos de vista económicos no se considera desechar las aguas de extracto obtenidas que contienen, típicamente, el 10 -  
15 12 % en peso de partes orgánicas.

El desarrollo esquemático del procedimiento de preparación de poliamida se basa, en primer lugar, en una polimerización con posterior granulación. Entonces, los granulados de polímero obtenidos en este caso se suministran a una extracción con agua. Mientras que se secan los granulados extraídos, se recoge el agua de extracto, que contiene en esencia caprolactama y otros oligómeros, y se somete a una evaporación. Aquí se produce una concentración del agua de extracto, mientras que se separa por medio de destilación el agua contenida. Entonces, las aguas de extracto concentradas se suministran de nuevo a la etapa de la polimerización.

Las aguas de extracto consisten, además de en agua, en su mayor parte en caprolactama, seguido de oligómeros lineales y cíclicos y, en algunas circunstancias, restos de aditivos, estabilizantes, pigmentos, etc. El tratamiento y su complejidad, en vista de un uso adicional, tal como, por ejemplo, una devolución al procedimiento, por consiguiente dependen tanto de los constituyentes como de las exigencias a la calidad o a la pureza.

Mientras que los constituyentes inorgánicos y sólidos por norma general se pueden retirar a través de filtraciones, agentes de adsorción o intercambiadores iónicos, es crítica en particular la devolución de los oligómeros (cíclicos). De nuevo, por motivos económicos no se considera desecharlos, ya que con ello sigue quedando sin aprovechar una parte significativa de la materia prima. Por ello, la mezcla de caprolactama y oligómeros o bien se devuelve dentro de una línea de producción (devolución directa) o las aguas de extracto de dos o más líneas se combinan en una línea (devolución directa con agrupación).

35 Según las exigencias a la calidad del producto, los oligómeros, en particular el dímero cíclico, se tienen que degradar antes de la devolución. En otro caso, en el caso de una devolución directa se alcanzaría el valor de equilibrio del dímero en el producto, por debajo del cual se puede quedar claramente en el caso de prescindir de una devolución de las aguas de extracto (línea de lactama virgen). En el caso de una devolución con agrupación sin paso de degradación, en el mejor de los casos se podría alcanzar el valor de equilibrio para el dímero, pero por norma general se queda claramente por debajo del mismo. Un mayor contenido en dímero cíclico en la salida de la polimerización significa o bien una calidad reducida frente a una línea de lactama virgen o se tiene que compensar con una mayor complejidad de la extracción.

40 Por tanto, sería deseable que el contenido del dímero cíclico, a pesar de la devolución en la salida de la polimerización, fuese comprable al de una línea de lactama virgen y que esto se consiguiese sin costes adicionales de energía o de catalizador.

Se han propuesto distintas estrategias de cómo se pueden volver a usar de manera razonable las aguas de extracto. A esto pertenecen, por un lado, la denominada devolución directa, en la que las aguas de extracto solo se concentran y se devuelven al procedimiento. Esto tiene lugar o bien en el interior de una línea, tal como se describe por ejemplo en el documento GB 1 525 992 o, siempre que estén presentes varias líneas de producción, también como agrupación de las aguas de extracto concentradas de varias líneas en una línea (documento US 6.194.537). A la elevada rentabilidad de estos procedimientos por norma general se le contraponen significativas mermas de la calidad que o bien se deben aceptar o se deben compensar en otro punto por una complejidad adicional, por ejemplo, en la extracción.

Como alternativa, las aguas de extracto se pueden tratar antes de su devolución para prevenir una pérdida de la calidad. Una posibilidad es la obtención por medio de destilación de caprolactama, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.892.624 que, a continuación, se puede devolver de nuevo al procedimiento de polimerización. A la pureza particular del material devuelto se le contraponen en este caso una complejidad energética adicional considerable y, por norma general, una pérdida de materia prima que no se puede evitar. Adicionalmente, para un rendimiento de materia prima lo más elevado posible se tienen que despolimerizar los oligómeros y calcularse, con ello, pasos del procedimiento y costes adicionales para, por ejemplo, catalizadores.

Otra posibilidad es la denominada repolimerización. En este caso, las aguas de extracto concentradas se exponen a temperaturas de polimerización típicas (220 - 280 °C) y el polímero obtenido no se vuelve a suministrar hasta después al procedimiento global. Por ejemplo, en el documento DE 195 31 990 se describe un procedimiento para la repolimerización de aguas de extracto en el que están presentes contenidos de agua de entre el 3 y el 15 % en peso de agua; el documento DE 199 25 906 describe una repolimerización por medio del empleo de catalizadores. Como se muestra en el documento DE 691 16 431, a través de una repolimerización se pueden degradar los dímeros cíclicos hasta que también después de la devolución al proceso global a este respecto no aparezca ninguna pérdida de la calidad. La repolimerización trabaja básicamente sin agentes químicos o catalizadores adicionales así como, en principio, sin energía adicional y no tiene ninguna pérdida de materia prima. Para diseñar de forma eficaz la degradación de los oligómeros, no obstante, son necesarios altos contenidos de agua que conllevan una presión de vapor correspondientemente alta a las temperaturas necesarias. Para poder asociar un paso de este tipo con un procedimiento habitual y garantizar una forma de funcionamiento continua y estable, se debe asegurar sobre todo que la masa fundida no se congele durante la relajación.

Partiendo de esto, el objetivo de la presente invención era posibilitar una devolución mejorada de aguas de extracto que fuese superior, tanto en relación con el rendimiento espacio-tiempo como con respecto a la seguridad, frente a los procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

Este objetivo se resuelve por medio del procedimiento con la característica de la reivindicación 1 y el dispositivo con las características de la reivindicación 12. Las demás reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención se facilita un procedimiento para la devolución continua de aguas de extracto en un procedimiento de preparación de poliamida con las etapas de la polimerización, de la granulación y de la posterior extracción de los granulados con agua, concentrándose las aguas de extracto de al menos una línea de preparación y sometándose como corriente de agua de extracto a una repolimerización para la degradación de oligómeros cíclicos y diluyéndose a continuación como repolímero con al menos una corriente de alimentación y suministrándose como corriente mixta a la polimerización.

El procedimiento se caracteriza porque en la repolimerización se siguen las siguientes etapas:

- a) la temperatura se ajusta en el intervalo de 220 °C a 280 °C, el contenido de agua en el intervalo del 20 al 40 % en peso y el tiempo de permanencia en el intervalo de 0,5 a 20 h para maximizar la degradación del oligómero,
- b) la presión que se genera se reduce por medio de dosificación de al menos una corriente parcial que contiene en esencia caprolactama, de tal manera que se posibilita una alimentación directa de la corriente mixta al procedimiento de preparación de poliamida.

Por maximización de la degradación del oligómero se ha de entender en el marco de la presente invención un rendimiento óptimo de espacio-tiempo de la repolimerización, lo que se debe a los siguientes puntos.

La eficacia de la degradación del oligómero durante una repolimerización depende de los parámetros de funcionamiento temperatura, contenido en agua y tiempo de permanencia. Con especificación de dos parámetros resulta en relación con una mínima cantidad absoluta de dímero cíclico en la salida de la repolimerización de forma obligada el tercer parámetro. El establecimiento de estos parámetros se puede realizar por medio de los modelos matemáticos descritos exhaustivamente en la bibliografía y verificados para la descripción de la polimerización hidrolítica de caprolactama (por ejemplo, "Mathematical Model of Industrial Continuous Polymerization of Nylon 6", I. Plazl, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, n.º 3, 929-935, 1998).

Si se predefine por ejemplo el tiempo de permanencia, debido a que queda establecido a través del volumen del reactor y el paso, para cada temperatura de funcionamiento se puede determinar un contenido en agua óptimo. Del mismo modo se puede indicar con un contenido en agua predefinido (compárese con instalación de evaporador) para cada capacidad de reactor (tiempo de permanencia) una temperatura óptima.

Solo meramente a modo de ejemplo, en la Tabla 1 para un contenido en agua predefinido del 25 % en peso en la repolimerización se indican las temperaturas óptimas con diferentes tiempos de permanencia:

**Tabla 1:**

Tiempo de permanencia [h]	1	2	3	4	5	8	15
Temperatura [°C]	277	261	252	246	241	232	220

Se prefiere que la al menos una corriente de alimentación que contiene en esencia caprolactama se dosifique en un punto de alimentación entre la repolimerización y una premezcladora, por lo que aumenta la concentración de la caprolactama delante de la premezcladora y dado el caso se reduce la temperatura y, por lo tanto, se aproxima la presión a la presión existente en la premezcladora hasta que sea posible una devolución de la corriente mixta al

procedimiento de preparación de poliamida.

5 Otra forma de realización preferente prevé que la corriente de alimentación sea una corriente parcial que contiene en esencia caprolactama, que se desvía después de la repolimerización de la corriente de agua de extracto a través de una derivación de la premezcladora y se vuelve a suministrar como una corriente circular delante de la premezcladora.

Así mismo, después de la dosificación de la corriente de alimentación se puede emplear una mezcladora estática para un mejor entremezclado del repolímero y de la corriente de alimentación.

Además se prefiere que después de la repolimerización y antes de la dosificación de la corriente de alimentación en un evaporador de relajación se realice una relajación adiabática del repolímero.

10 El evaporador de relajación a este respecto se calienta preferentemente a una temperatura adaptada en esencia al punto de fusión del repolímero, preferentemente de 150 °C a 220 °C, o se aísla térmicamente por completo. A este respecto, la presión se ajusta en el evaporador de relajación de tal manera que se evita una congelación de la masa fundida de polímero. Preferentemente, la presión en el evaporador de relajación asciende a de 4 a 10 bar. La relajación se realiza preferentemente en un paquete o en películas de caída.

15 La repolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 220 °C a 280 °C, preferentemente a 240 - 270 °C. La premezcladora se hace funcionar preferentemente a una temperatura de 180 °C a 220 °C y una presión de 1 a 6 bar.

20 Además se prefiere que la al menos una corriente de alimentación que contiene en esencia caprolactama esté compuesta de lactama fresca o que en esencia contenga la misma y que se dosifique en un punto de alimentación delante de una premezcladora, por lo que se aumenta la concentración de la caprolactama en la corriente mixta delante de la premezcladora, se reduce el contenido en agua y, dado el caso, se disminuye la temperatura y, con ello, se adapta la presión a la presión existente en la premezcladora.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden agrupar preferentemente de 2 a 10, de forma particularmente preferente de 2 a 4 líneas de preparación y suministrarse entonces a la repolimerización. La línea de preparación comprende de acuerdo con la invención también la polimerización.

25 De acuerdo con la invención se facilita así mismo un dispositivo para la devolución continua de aguas de extracto al procedimiento de preparación de poliamida con las etapas de la polimerización, de la granulación y de la posterior extracción de los granulados con agua, que contiene los siguientes componentes:

a) un repolimerizador para la degradación de oligómeros cíclicos,

b) una premezcladora para el entremezclado de lactama fresca, dado el caso aditivos y corriente mixta,

30 c) una derivación para la devolución de una corriente circular desviada en la premezcladora y dosificada en un punto de alimentación delante de la premezcladora así como

d) una bomba dispuesta en la derivación para impulsar la corriente circular.

Preferentemente, entre el repolimerizador y el punto de alimentación está dispuesto un evaporador de relajación para la relajación adiabática de la corriente de agua de extracto.

35 Además se prefiere que entre el punto de alimentación y la premezcladora esté dispuesta una mezcladora estática para el mejor entremezclado del repolímero y de la corriente circular.

Por medio de las siguientes figuras y ejemplos se ha de explicar con mayor detalle el objeto de acuerdo con la invención sin desear limitar el mismo a las formas de realización específicas mostradas en el presente documento.

40 La Figura 1 muestra, por medio de una representación esquemática, un procedimiento de polimerización conocido por el estado de la técnica con dos pasos de presión.

La Figura 2 muestra, esquemáticamente, el desarrollo del procedimiento de una primera variante de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra, esquemáticamente, el desarrollo del procedimiento de una segunda variante de acuerdo con la invención.

45 La Figura 4 muestra, esquemáticamente, el desarrollo del procedimiento de una tercera variante de acuerdo con la invención.

50 Un procedimiento de polimerización conocido por el estado de la técnica con dos pasos de presión está representado esquemáticamente en la Figura 1. Los reactantes 1 (caprolactama, agua y eventualmente aditivos) se combinan en una premezcladora 2 y se inicia a temperaturas en el intervalo de 180 - 220 °C, presiones de 2 a 4 bar y un tiempo de permanencia en el intervalo de 0,5 a 1,5 h la apertura del anillo y la conversión de caprolactama. El

exceso de agua se retira a través de una columna 3 que está enlazada opcionalmente con el reactor de prepolimerización 4 para ahorrar equipamiento. Desde la premezcladora 2, la masa de reacción llega al reactor de prepolimerización 4 que se hace funcionar en la cabeza a temperaturas en el intervalo de 200 a 240 °C y presiones de 1 a 4 bar y que se diseña, típicamente, para tiempos de permanencia de 3 a 8 h. Si se usa una columna de puente 3, tal como se muestra en la Figura 1, las presiones respectivamente en la cabeza de la premezcladora 2 y del prepolimerizador 4 son iguales; pero fundamentalmente se podrían usar también columnas independientes con intervalos de presión propios. En el reactor de prepolimerización aumenta a causa del calor de reacción liberado la temperatura hasta la salida a de 240 a 270 °C y la conversión de caprolactama alcanza aproximadamente su valor de equilibrio. La masa de reacción a continuación se traspa a un tubo VK 5 (VK significa continuamente de forma simplificada), en el que en la cabeza a temperaturas de 240 a 280 °C y presiones de 0,5 a 1,5 bar se expulsa la mayor cantidad posible de agua y se retira a través de una columna 6 para desplazar la masa molar de la poliamida en el transcurso posterior hasta altos grados de polimerización. En la parte central del tubo VK aumenta la temperatura de la masa fundida ligeramente debido a la exotermia de la reacción y se enfría en la parte inferior a de 240 a 255 °C. Los tiempos de permanencia típicos en el tubo VK se encuentran en de 6 a 15 h. A continuación se descarga la masa fundida y se suministra al procesamiento posterior, por ejemplo, a la granulación con posterior extracción.

Las aguas de extracto que se suministran a la polimerización por norma general se concentran solo hasta que no precipiten los oligómeros (cíclicos), lo que puede causar bloqueos o deposiciones en filtros o en conducciones tubulares. Para aumentar la solubilidad de los oligómeros, con frecuencia se añade caprolactama y finalmente se ajusta la parte orgánica en la salida de la evaporación a del 60 al 90 % en peso (correspondiente a contenidos en agua del 10 al 40 % en peso), preferentemente del 65 al 75 % en peso (correspondiente a contenidos en agua del 25 al 35 % en peso).

En la Figura 2 está representada esquemáticamente la unión a través de una derivación con una relajación adiabática anterior y se describe a continuación en primer lugar de forma general y después por medio de un ejemplo concreto.

Las aguas de extracto 11 concentradas se transportan de manera continua al reactor de repolimerización 12. El mismo puede ser un reactor tubular, que debe estar diseñado para la temperatura seleccionada (de 220 a 280 °C), la presión autógena a través de la masa fundida y el tiempo de permanencia necesario hasta alcanzar el grado deseado de degradación de los oligómeros cíclicos. Por ejemplo, es razonable un tubo vertical, atravesado desde abajo hacia arriba, calentado desde el interior y desde el exterior, pero se puede usar básicamente cualquier forma de reactor que trabaje a presión autógena. La corriente 13 procedente del paso de degradación 12 se somete a una relajación adiabática frente a 6-10 bar en el tanque de evaporación instantánea 14. Es suficiente un calentamiento exterior o un aislamiento térmico completo del tanque. La relajación se puede realizar, por ejemplo, en un paquete o en películas de caída. En este punto es adecuado básicamente cualquier dispositivo de la técnica del procedimiento para la expulsión de compuestos volátiles de masas fundidas poliméricas. En la relajación se evaporan agua y trazas de caprolactama, que se retiran a través de la corriente 15 y cuyo calor se puede aprovechar en otro punto en el procedimiento. La fase líquida en el tanque de evaporación instantánea 14 se refrigera claramente debido a la relajación adiabática. En este caso, la presión en el tanque de evaporación instantánea 14 se ajusta de tal manera que se mantiene una parte de agua suficientemente alta y, por tanto, no se queda por debajo del punto de fusión. Una relajación directa de la corriente 16 en una premezcladora, que se hace funcionar típicamente a de 2 a 4 bar, alberga el riesgo de la congelación de la masa fundida en la alimentación. Por ello, en la invención propuesta, la corriente 16 se diluye con una derivación circulante de la premezcladora 17 que está compuesta sobre todo de caprolactama. Preferentemente se emplea para un entremezclado mejorado de las corrientes una mezcladora estática 18 justo después del punto de dosificación 19. Gracias al entremezclado de las corrientes se reduce considerablemente la parte de agua y la de caprolactama aumenta mucho, lo que descarta el riesgo de una congelación de la masa fundida en la relación a la premezcladora. La relación de corriente 16 a 20 se selecciona a través del rendimiento de impulsión de la bomba 21 de tal manera que la presión de vapor de la corriente 22 se aproxime en la medida de lo posible a la presión de trabajo de la premezcladora 17. Entonces es posible un traspaso de la corriente 22 a la premezcladora 17 directamente y sin el riesgo de la congelación. A la premezcladora, que se hace funcionar típicamente a de 180 a 220 °C y de 2 a 4 bar, se dosifica continuamente a través de la corriente 23 la lactama fresca y eventualmente aditivos o estabilizantes y a través de la corriente 24 se evacúan de forma continua agua y trazas de otros compuestos volátiles. La energía calorífica del vapor caliente 15 y 25 se puede aprovechar, por ejemplo, para el precalentamiento de la corriente 23. Una parte de la mezcla de reacción de la premezcladora 17 se hace circular a través de la corriente 25 y la bomba 21; otra parte se extrae de forma continua a través de la corriente 26 y se puede suministrar, por ejemplo, directamente al reactor de prepolimerización y, por tanto, al procedimiento convencional.

### Ejemplo 1

El siguiente ejemplo se basa en el desarrollo del procedimiento representado esquemáticamente en la Figura 2.

Una corriente compuesta de 434 kg/h de caprolactama, 200 kg/h de agua y 16,4 kg/h de dímero cíclico se suministra a un reactor tubular con 258 °C y 2 h de tiempo de permanencia (fase de degradación optimizada). A este respecto, el contenido en caprolactama disminuye al 7,5 % en peso, el del dímero al 0,72 % en peso. La presión de vapor a

través de la masa de reacción asciende a 32,5 bar. La corriente se somete a continuación a una relajación adiabática en un solo paso (instantánea) frente a 8 bar. A este respecto se liberan 78,7 kg/h de vapor de agua y trazas de caprolactama con una temperatura de 184,0 °C, de tal manera que el contenido en agua de la mezcla de reacción se reduce al 20,5 % en peso. A este respecto, el medio de reacción se enfría así mismo a 184,0 °C, pero queda por encima de su punto de fusión, que en el caso de este contenido de agua y caprolactama se encuentra por debajo de 170 °C. Esta corriente se lleva a una corriente de derivación circulante de la premezcladora, preferentemente delante de una mezcladora estática. La premezcladora se hace funcionar a 3 bar y 200 °C y se dosifican 2083 kg/h de lactama fresca a la premezcladora. La temperatura de la derivación asciende a 200 °C (temperatura de la premezcladora) y la relación de baño de corriente 25 a 26 se ajusta con tres partes a una parte de tal manera que la presión de vapor de las corrientes combinadas disminuye a 5,0 bar. La corriente de circulación antes de la combinación con la salida del tanque de evaporación instantánea consiste en el 3,6 % en peso de agua, el 64,8 % en peso de caprolactama y el 31,6 % en peso de poliamida 6. Después del entremezclado, la temperatura asciende a 195,8 °C y la corriente está compuesta por el 7,8 % en peso de agua, el 50,3 % en peso de caprolactama y el 41,9 % en peso de poliamida 6. La presión de vapor por encima de la masa fundida asciende en este punto a 5,0 bar. La corriente se relaja ahora a la premezcladora, que se hace funcionar a 200 °C y 3 bar, y se mezcla al mismo tiempo con 2083 kg/h de caprolactama. En estas condiciones se evaporan otros 18,9 kg/h de agua. La caprolactama que también se evapora se devuelve a la premezcladora. De la mezcla de reacción obtenida se desvía a través de una bomba la corriente circulante. La corriente 26 que abandona el sistema tiene una temperatura de 200 °C, un contenido de agua del 3,6 % en peso, el 64,8 % en peso de caprolactama y el 31,6 % en peso de poliamida 6 y una presión de vapor de 3 bar. La misma se puede traspasar directamente a un reactor de prepolimerización que trabaja, por ejemplo, a 3 bar y 240 °C para completar la conversión de caprolactama y retirar agua adicional del sistema.

### Ejemplo 2

A través del ajuste de una mayor relación de baño que en el Ejemplo 1 se puede prescindir de la relajación adiabática y dosificarse la corriente 13 directamente a la derivación. En la Figura 3 se muestra una representación esquemática de esta posibilidad.

La corriente 11 se suministra con la misma composición que en el Ejemplo 1 al paso de degradación 12 optimizado. A este respecto, el contenido en caprolactama disminuye al 7,5 % en peso, el del dímero al 0,72 % en peso. La presión de vapor a través de la masa de reacción asciende a 32,5 bar. Esta corriente se lleva directamente a una corriente de derivación circulante 20 de la premezcladora 17, preferentemente delante de una mezcladora estática 18. La premezcladora se hace funcionar a 200 °C y se dosifican 2083 kg/h de lactama fresca. La temperatura de la derivación asciende a 200 °C (temperatura de la premezcladora) y la relación de baño de corriente 25 a 26 se ajusta con 10 partes a una parte de tal manera que la presión de vapor de las corrientes combinadas disminuye a 4,3 bar. La corriente de circulación 20 antes de la combinación con la corriente 13 consiste en el 3,6 % en peso de agua, el 62,9 % en peso de caprolactama y el 33,5 % en peso de poliamida 6. Después del entremezclado, la temperatura asciende a 198,4 °C y la corriente 22 está compuesta por el 6,0 % en peso de agua, el 57,9 % en peso de caprolactama y el 36,1 % en peso de poliamida 6. La presión de vapor por encima de la masa fundida asciende en este punto a 4,3 bar. La corriente 22 se relaja ahora a la premezcladora 17, que se hace funcionar a 200 °C y 3 bar, y se mezcla al mismo tiempo con la corriente 23, compuesta por 2083 kg/h de caprolactama. En estas condiciones se evaporan 96,7 kg/h de agua. La caprolactama que también se evapora se devuelve a la premezcladora. De la mezcla de reacción obtenida se desvía a través de una bomba 21 la corriente circulante 25. La corriente 26 que abandona el sistema tiene una temperatura de 200 °C, un contenido de agua del 3,6 % en peso, el 62,9 % en peso de caprolactama y el 33,5 % en peso de poliamida 6 y una presión de vapor de 3 bar. La misma se puede traspasar directamente a un reactor de prepolimerización que trabaja, por ejemplo, a 3 bar y 240 °C para completar la conversión de caprolactama y retirar agua adicional del sistema.

### Ejemplo 3

En lugar de la introducción directa en una derivación circulante de la premezcladora, la reducción de la presión de vapor se puede realizar también a través de la dilución con lactama fresca. En este caso, la corriente 23 se tiene que precalentar hasta que no se alcance el punto de solidez de la mezcla. En la Figura 4 está representado esquemáticamente este desarrollo.

La corriente 11 se suministra como en el Ejemplo 1 al paso de degradación optimizado. A este respecto, el contenido en caprolactama disminuye al 7,5 % en peso, el del dímero al 0,72 % en peso. La presión de vapor a través de la masa de reacción asciende a 32,5 bar. Esta corriente se combina directamente con la lactama fresca 23 en el punto de dosificación 19, preferentemente delante de una mezcladora estática 18. La temperatura de 23 se elige con 150 °C de tal manera que la temperatura de la corriente combinada 22 asciende a 180,6 °C y, por tanto, se encuentra por encima del intervalo de fusión. La corriente combinada 22 está compuesta del 7,1 % en peso de agua, el 78,0 % en peso de caprolactama y el 14,9 % en peso de poliamida 6. La presión de vapor por encima de la masa fundida asciende en este punto a 3,3 bar. La corriente 22 se relaja ahora a la premezcladora 17, que se hace funcionar a 200 °C y 3 bar. En estas condiciones se evaporan 116,3 kg/h de agua. La caprolactama que se evapora se devuelve a la premezcladora. La corriente 26 que abandona el sistema tiene una temperatura de 200 °C, un contenido de agua del 3,0 % en peso, el 80,3 % en peso de caprolactama y el 16,7 % en peso de poliamida 6 y una

presión de vapor de 3 bar. La misma se puede traspasar directamente a un reactor de prepolimerización que trabaja, por ejemplo, a 3 bar y 240 °C para completar la conversión de caprolactama y retirar agua adicional del sistema.

#### **Ejemplo comparativo 4**

##### **Línea de lactama virgen:**

5 2600 kg/h de caprolactama se hacen reaccionar con 150 kg/h de agua y 3 kg/h de ácido acético en un procedimiento de dos pasos hasta dar poliamida 6. Para esto se suministra la mezcla a un reactor de prepolimerización que en la cabeza a 240 °C, 4 bar y un tiempo de permanencia de 1 h evapora 92,4 kg/h de agua. A continuación, la mezcla  
10 llega a una parte inferior adiabática con 2,5 h de tiempo de permanencia, en la que hasta la salida la temperatura aumenta a 264 °C y hace reaccionar al caprolactama a excepción del 8,5 % en peso. El contenido en dímero en este punto asciende al 0,50 % en peso. Ahora, la mezcla de reacción se traspasa a un tubo VK que se hace funcionar a  
15 presión atmosférica, en el que en la cabeza con 1 h de tiempo de permanencia y 275 °C se expulsan otros 51,3 kg/h de agua. En la parte inferior con en total 8 h de tiempo de permanencia se disminuye la temperatura de reacción después de una parte adiabática (3 h) finalmente hasta 240 °C. El contenido en caprolactama en la salida asciende al 8,3 % en peso, el del dímero al 0,66 % en peso y la viscosidad es relativa, medida como solución al 1 % en peso en ácido sulfúrico concentrado, asciende a 2,69.

#### **Ejemplo comparativo 5**

##### **Línea con devolución directa:**

En condiciones de reacción idénticas como en el Ejemplo 2 se suministran al procedimiento 2578 kg/h de caprolactama, 150 kg/h de agua, 3 kg/h de ácido acético y 22 kg/h de dímero cíclico. En la salida del tubo VK, el  
20 contenido en caprolactama asciende al 8,3 % en peso, el del dímero al 0,85 % en peso (22 kg/h) y la viscosidad relativa a 2,69.

#### **Ejemplo comparativo 6**

##### **Línea con devolución y repolimerización optimizada:**

25 Una corriente compuesta de 434 kg/h de caprolactama, 200 kg/h de agua y 16,0 kg/h de dímero cíclico se trata en un reactor tubular cerrado durante 2 h con presión autógena a 258 °C. A este respecto, el contenido en caprolactama disminuye al 7,5 % en peso, el del dímero al 0,72 % en peso. La mezcla de reacción obtenida se combina en la cabeza del reactor de prepolimerización con otros 2150 kg/h de caprolactama y 3 kg/h de ácido acético y se continua procesando en condiciones de reacción idénticas como en los Ejemplos 2 y 3, a excepción de  
30 que en la cabeza del tubo VK se reduce la presión a 0,83 bar. En la salida del tubo VK se obtiene un contenido en caprolactama del 8,6 % en peso y un contenido en dímero cíclico del 0,61 % en peso (16,0 kg/h). La viscosidad relativa asciende en este punto a 2,69.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la devolución continua de aguas de extracción en el proceso de preparación de poliamida con las etapas de la polimerización, de la granulación y de la posterior extracción de los granulados con agua, concentrándose las aguas de extracción de al menos una línea de preparación y sometiendo, como corriente de agua de extracción (11), a una repolimerización (12) para la degradación de oligómeros cíclicos, diluyéndose como repolímero (12, 16) con al menos una corriente de alimentación (20, 23) y suministrándose a continuación como corriente mixta (26) a la polimerización, **caracterizado porque** en la repolimerización:
- a) la temperatura se ajusta en el intervalo de 220 °C a 280 °C, el contenido de agua en el intervalo del 20 al 40 % en peso y el tiempo de permanencia en el intervalo de 0,5 a 20 h para maximizar la degradación del oligómero,
  - b) la presión que se genera se reduce por medio de dosificación de al menos una corriente de alimentación (20, 23) que contiene en esencia caprolactama, de tal manera que se posibilita una alimentación directa de la corriente mixta (22, 26) al proceso de preparación de poliamida.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la al menos una corriente de alimentación (20, 23) que contiene en esencia caprolactama se dosifica en un punto de alimentación (19) entre la repolimerización y una premezcladora (17), por lo que aumenta la concentración de la caprolactama delante de la premezcladora (17) y dado el caso se reduce la temperatura y, por lo tanto, se aproxima la presión de vapor por encima de la masa fundida a la presión existente en la premezcladora (17) hasta que sea posible una devolución de la corriente mixta al proceso de preparación de poliamida.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la al menos una corriente de alimentación (20, 23) es una corriente parcial que contiene en esencia caprolactama, que se desvía después de la repolimerización (12) a través de una derivación y se vuelve a suministrar al repolímero (16) en un circuito delante de la premezcladora (17) como corriente circular (20).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de la dosificación de la corriente de alimentación (20) se emplea una mezcladora estática (18) para un mejor entremezclado del repolímero (16) y de la corriente de alimentación (20).
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de la repolimerización (12) y antes de la dosificación de la corriente de alimentación (19) se realiza una expansión adiabática del repolímero (16) en un evaporador de expansión (14).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el evaporador de expansión (14) se calienta a una temperatura adaptada en esencia al punto de fusión del repolímero (16), particularmente a de 150 a 220 °C, o se aísla térmicamente por completo, ajustándose la presión en el evaporador de expansión (14) de tal manera que se evita una congelación de la masa fundida de polímero, preferentemente en el intervalo de 4 a 10 bar.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** la expansión se realiza en un paquete o en películas en caída.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la repolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 240 a 270 °C y/o un contenido en agua del 25 al 35 % en peso y/o un tiempo de permanencia de 1 a 15 h.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la premezcladora (17) se hace funcionar a una temperatura de 180 a 220 °C y una presión de 1 a 6 bar.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la al menos una corriente de alimentación (23) que contiene en esencia caprolactama está compuesta de lactama fresca o en esencia contiene la misma y se dosifica en un punto de alimentación (19) delante de una premezcladora (17), por lo que se aumenta la concentración de la caprolactama delante de la premezcladora (17) y se disminuye dado el caso la temperatura y, con ello, se adapta la presión de vapor por encima de la masa fundida a la presión existente en la premezcladora (17).
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las aguas de extracción de varias líneas de preparación, preferentemente de 2 a 10, de forma particularmente preferente de 2 a 4 líneas de preparación se agrupan y entonces se suministran a la repolimerización (12).
12. Dispositivo para la devolución continua de aguas de extracción en el proceso de preparación de poliamida con las etapas de la polimerización, de la granulación y de la posterior extracción de los granulados con agua, que contiene:
- a) un repolimerizador (12) para la degradación de oligómeros cíclicos,
  - b) una premezcladora (17) para el entremezclado de lactama fresca, dado el caso aditivos y corriente mixta (22, 26),



c) una derivación para la devolución de una corriente circular (20) desviada en la premezcladora (17) y dosificada en un punto de alimentación (19) delante de la premezcladora (17) así como  
d) una bomba (21) dispuesta en la derivación para impulsar la corriente circular (20).

5 13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** entre el repolimerizador (12) y el punto de alimentación (19) está dispuesto un evaporador de expansión (14) para la expansión adiabática del repolímero (16).

14. Dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** entre el punto de alimentación (19) y la premezcladora (17) está dispuesta una mezcladora estática (18) para un mejor entremezclado del repolímero (16) y de la al menos una corriente de alimentación (20, 23).

10

Fig.1

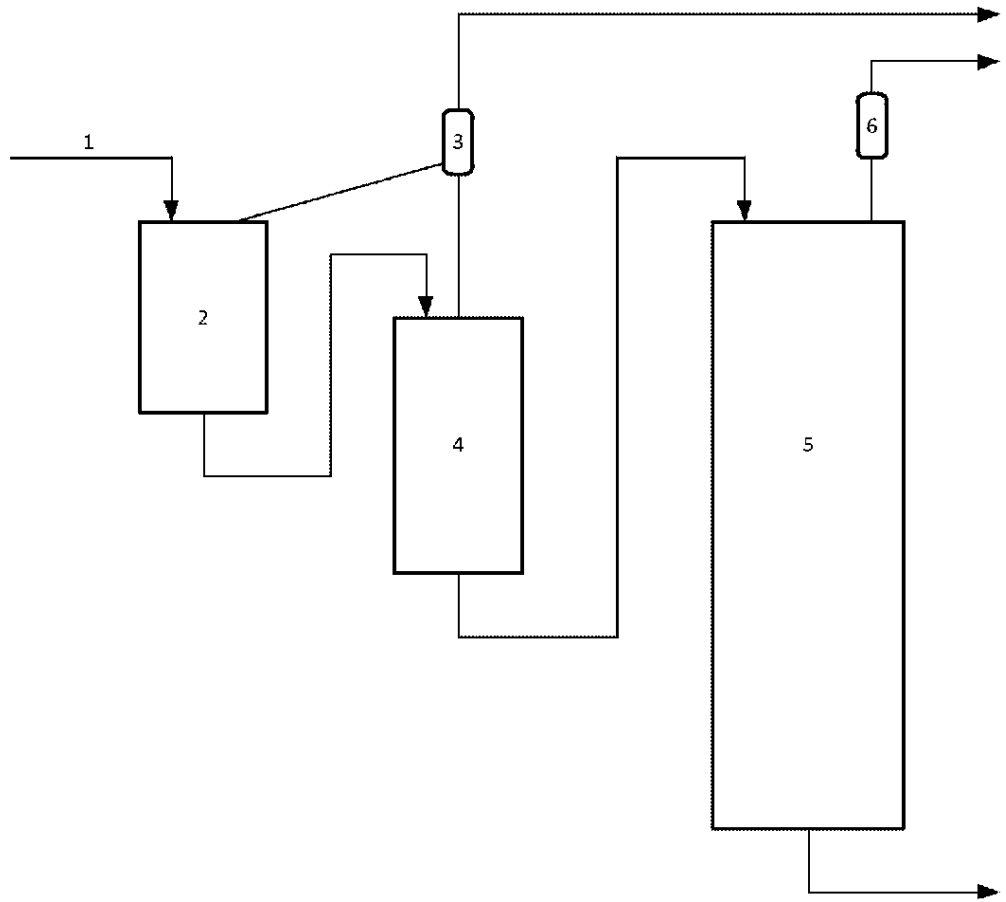


Fig.2

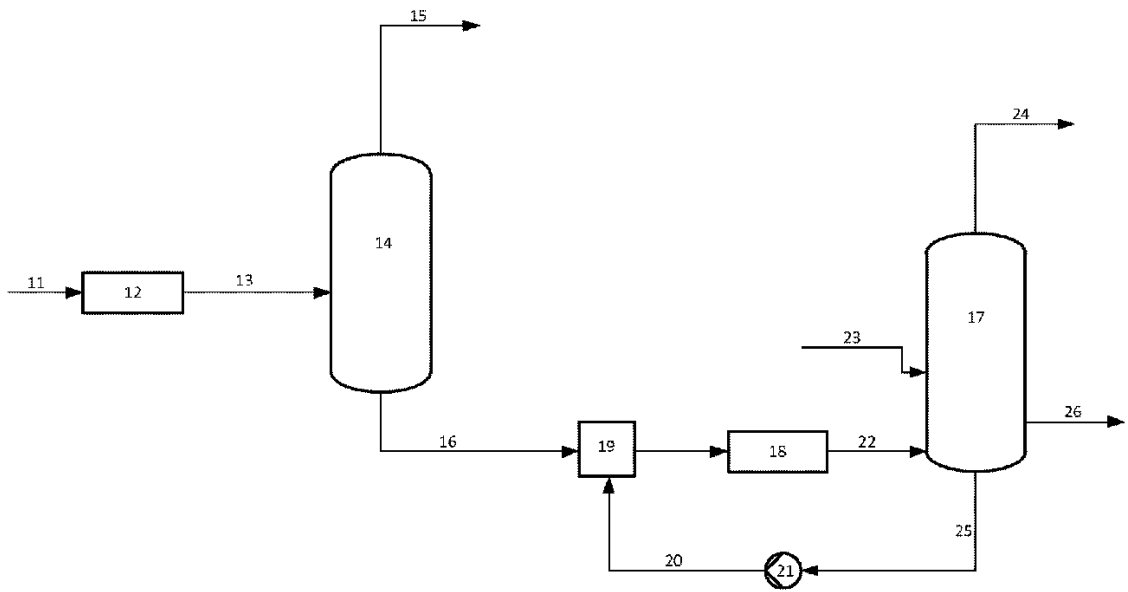


Fig. 3

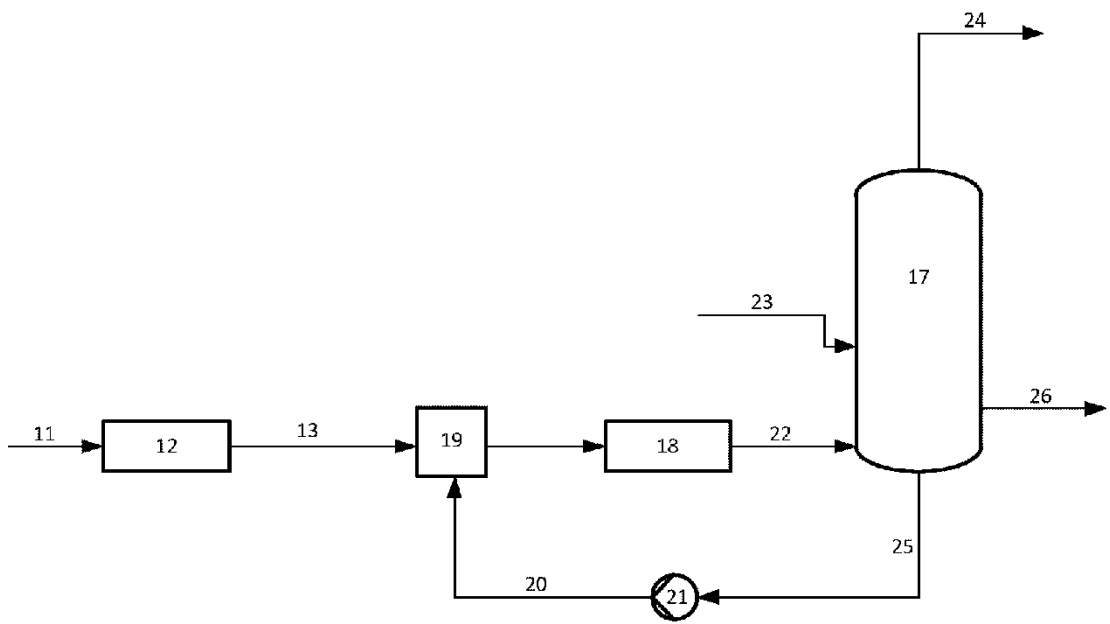


Fig. 4

