

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 834**

51 Int. Cl.:

C07D 207/267 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13792876 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2922819**

54 Título: **Método para la purificación de N-alkil-pirrolidonas**

30 Prioridad:

22.11.2012 EP 12193748

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

22.09.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;
VOGLER, THOMAS y
OTT, KARL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

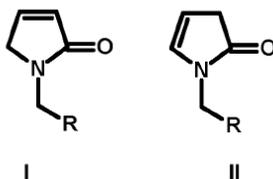
ES 2 583 834 T3

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

Método para la purificación de N-alquil-pirrolidonas

La presente invención se refiere a un método para la purificación de N-alquil-pirrolidonas, las cuales por un uso ya ocurrido contienen por lo menos uno de los contaminantes de las fórmulas I o II



5

en las que R representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₂₀.

Este método se caracteriza porque

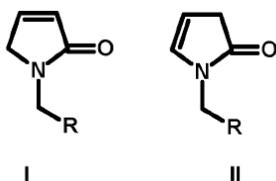
-se añade un compuesto básico a la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada y no más de 20 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura de la mezcla es de por lo menos 80°C y

10 -se separa por destilación de la mezcla obtenida, la N-alquil-pirrolidona.

Además, la presente invención se refiere a un método para la producción, purificación y nuevo uso de N-alquil-pirrolidonas, el cual se caracteriza porque

a) se disuelve un polímero en una N-alquil-pirrolidona,

15 b) con este polímero se producen electrodos de acumuladores de iones litio y al respecto se recupera una N-alquil-pirrolidona contaminada, la cual contiene por lo menos uno de los contaminantes de las fórmulas I o II



donde R en las fórmulas I y II representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₂₀,

c) se añade a la N-alquil-pirrolidona recuperada un compuesto básico y no más de 20 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura de la mezcla sube a por lo menos 80°C,

20 d) por destilación se separa la N-alquil-pirrolidona de la mezcla obtenida, y

e) se emplea nuevamente como solvente para la producción de electrodos para acumuladores de iones de litio.

Para la producción de acumuladores de iones de litio se usan frecuentemente polímeros, por ejemplo como electrolito polimérico o para la producción de electrodos. Por ejemplo, para la producción de los electrodos es común el uso de fluoruro de polivinilideno.

25 Para ello, comúnmente se disuelve el fluoruro de polivinilideno en un solvente orgánico y mediante adición de materiales que almacenan litio y dado el caso sustancias conductoras, se produce una suspensión. Mediante el recubrimiento de un soporte, por ejemplo un soporte metálico, con esta suspensión y subsiguiente eliminación del solvente, se obtienen los electrodos. Las N-alquil-pirrolidonas, en particular N-metilpirrolidona, han probado ser solventes adecuados.

30 Por el uso anterior puede contaminarse el solvente. A través del proceso de recubrimiento se incorporan contaminantes, también surgen productos secundarios del solvente usado, debido a las elevadas temperaturas necesarias y/o presencia de compuestos con efecto oxidante. Con N-metil-pirrolidona (NMP) surgen por reacciones secundarias no deseadas, compuestos de las fórmulas de arriba I y II, en las que R representa un átomo de H. Estos tienen puntos de ebullición similares al de NMP y por ello se separan difícilmente por destilación de la NMP.

35 Para la producción de acumuladores de larga duración de iones de litio se permite sólo el uso de solventes con elevada pureza y anhidros. Los solventes usados una vez solo pueden ser usados nuevamente cuando han sido

purificados y se satisfacen los elevados requerimientos de pureza y ausencia de agua.

A partir de JP 11071346 y JP 10310795 se conoce la purificación de NMP que es usada como solvente para fluoruro de polivinilideno, mediante adición de compuestos ácidos, en particular por contacto con sustancias ácidas.

5 El documento WO 2010/057917 describe la purificación de NMP que fue usada como solvente para fluoruro de polivinilideno y para la producción de acumuladores de iones de litio. La purificación ocurre por adición de carbón activado, de allí que se trata de una purificación por adsorción.

También ya se ha descrito la adición de hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos a NMP. De este modo, a partir de JP 2004284958 y JP 2007099690 se conoce la destilación de NMP en presencia de hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, para impedir de ese modo la formación de peróxidos y estabilizar la NMP.

10 En los documentos US 4965370, JP 2001354769 y JP 11349566 se describe la purificación de NMP, la cual fue usada en la producción de sulfuro de poliarileno; mediante la adición de hidróxido alcalinos o alcalinotérreos pueden en cada caso eliminarse contaminantes del proceso de sulfuro de poliarileno y se usa nuevamente la NMP para estos procesos.

15 JP 03014559 manifiesta la eliminación de N-metilsuccinimida y fenol de NMP mediante adición de hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos. También aquí se trata de una NMP del proceso de sulfuro de poliarileno.

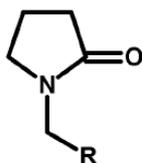
En el documento WO 03/053924 se describe un método para la producción de NMP a partir de gama-butirolactona y metilamina. Aquí se usan hidróxido es metálicos, para eliminar exceso de gama-butirolactona mediante formación de sales.

20 Un objetivo de la presente invención fue un método para la purificación de N-alkuil-pirrolidona ya usada, en particular NMP, el cual permite el nuevo uso de las N-alkuil-pirrolidonas para cualquier aplicación, en particular para la producción de acumuladores de iones de litio. El método debería ser tan fácil y efectivo como fuera posible. Mediante el método deberían eliminarse del modo tan completo como fuera posible contaminantes de las fórmulas I y II incorporados o que surgen.

Por consiguiente, se encontró el método definido arriba.

25 El método de acuerdo con la invención es un método para la purificación de N-alkuil-pirrolidonas, que ya fueron usadas por lo menos una vez. Pueden ser ejemplos las N-alkuil-pirrolidonas que habían sido usadas como solvente.

Preferiblemente son N-alkuil-pirrolidonas de la fórmula A

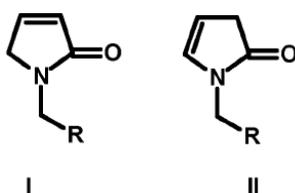


A

30 en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₂₀.

En particular R en la fórmula A representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₃, de modo particularmente preferido R representa hidrógeno o un grupo metilo. Si R representa hidrógeno, es una N-metil-pirrolidona (NMP), si R representa un grupo metilo, es una N-etilpirrolidona (NEP). De modo particularmente preferido, son NMP o NEP. De modo muy particularmente preferido, es NMP.

35 Debido a un uso que ya ocurrió, la N-alkuilpirrolidona tiene por lo menos uno de los contaminantes de las fórmulas I o II



I

II

en las que R representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₂₀.

Los compuestos de las fórmulas I y II son isómeros que ocurren frecuentemente en mezcla. Por eso la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede contener ambos compuestos. Preferiblemente R es un hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₄.

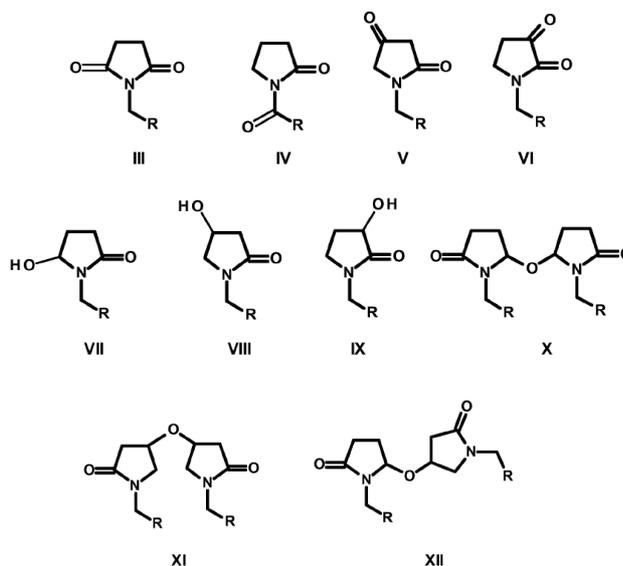
- 5 Cuando la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada es NMP, R en las fórmulas I y II representa hidrógeno.

Cuando la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada es NEP, R en las fórmulas I y II representa un grupo metilo.

- 10 El contenido de compuestos de las fórmulas I y II en la N-alquil-pirrolidona puede ser en particular 0,0005 a 1 partes en peso sobre 100 partes en peso N-alquil-pirrolidona. En el presente método se usa en particular una N-alquil-pirrolidona, que tiene un contenido de compuestos de las fórmulas I y II de en total 0,0005 a 0,5, de modo particularmente preferido de 0,0005 a 0,1 partes en peso sobre 100 partes en peso de N-alquil-pirrolidona.

Aparte de los compuestos de las fórmulas I y II, la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede contener como contaminantes otros compuestos orgánicos.

Otros compuestos orgánicos, que pueden estar presentes como contaminantes, son por ejemplo aquellos de las siguientes fórmulas



15

en las que R representa en cada caso hidrógeno o un grupo alquilo C₁ - a C₂₀.

- 20 Aparte de los compuestos de las fórmulas I, II y dado el caso III a XII, la N-alquilpirrolidona que va a ser purificada puede contener otros compuestos orgánicos, que se originan ya en el proceso de producción de la N-alquil-pirrolidona y no están contados dentro de los contaminantes. Aparte de gama-butirolactona y la amina usada para la producción de la N-alquil-pirrolidona (metilamina en el caso de la NMP), estos otros compuestos orgánicos son derivados de las N-alquil-pirrolidonas, que en los átomos de carbono del anillo están sustituidos con radicales alquilo. Son radicales alquilo preferidos los grupos metilo y etilo y pueden estar presentes en todos los átomos de carbono del anillo individualmente o como mezcla. El contenido de estas N-alquil-pirrolidonas sustituidas es en general inferior a 1 parte en peso, en particular inferior a 0,5 parte en peso sobre 100 partes en peso N-alquil-pirrolidona. El contenido de gama-butirolactona es en general inferior a 0,1 partes en peso, en particular inferior a 0,05 partes en peso sobre 100 partes en peso de N-alquil-pirrolidona. El contenido de amina usada para la producción de N-alquil-pirrolidona es en general inferior a 0,005 partes en peso, en particular inferior a 0,003 partes en peso sobre 100 partes en peso N-alquil-pirrolidona.

- 30 La N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada contiene sobre 100 partes en peso de N-alquil-pirrolidona en general en total 0,0005 a 5 partes en peso, en particular de 0,0005 a 2 partes en peso de compuestos orgánicos de las fórmulas I a XI, como contaminantes.

La N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede contener además agua o bien estar presente en mezcla con agua. A través de los usos precedentes pueden haber sido incorporadas mayores cantidades de agua.

- 35 Por ello, la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede estar compuesta como sigue de

100 partes en peso de N-alkuil-pirrolidona,

en total 0,0005 a 5 partes en peso de compuestos orgánicos de las fórmulas I a XII, como contaminantes y

0,01 a 200 partes en peso de agua.

La N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada puede estar compuesta en particular como sigue de

5 100 partes en peso de N-alkuil-pirrolidona

en total 0,0005 a 2,5 partes en peso de compuestos orgánicos de las fórmulas I a XII como contaminantes y

0,1 a 100 partes en pes de agua.

A la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada se añade un compuesto básico. Bajo el concepto de compuesto básico se entienden a continuación también mezclas de diferentes compuestos básicos.

10 El compuesto básico es preferiblemente un compuesto que en una cantidad de 5 partes en peso en 100 partes en peso de agua (a 20°C, 1 bar) provoca un valor de pH de por lo menos 8, de modo particularmente preferido de por lo menos 9. En la definición precedente no es necesario que las 5 partes en peso del compuesto básico estén totalmente disueltas en agua, sólo es determinante que después de la adición del compuesto básico, ocurra el aumento del pH.

15 El compuesto básico puede ser un compuesto orgánico o inorgánico. Entran en consideración por ejemplo hidróxido alcalinos y alcalinotérreos, alcoholatos, carbonatos, carboxilatos, hidruros complejos, amoníaco o aminas. Se mencionan por ejemplo LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ca(HCO₃)₂, CaCO₃, oxalato de sodio, borohidruro de sodio, hidruro de litio y aluminio, metilato de sodio, etanolato de sodio, metilato de potasio, etanolato de potasio y alquilaminas correspondientes a la pirrolidona sustituida con N-alkuilo.

20 De modo particularmente preferido son compuestos inorgánicos, en particular bases que contienen metales alcalinos o bases que contienen metales alcalinotérreos.

De modo muy particularmente preferido, los compuestos básicos empleados son NaOH, KOH, metilato de sodio o metilato de potasio.

En una forma de realización particularmente preferida, es hidróxido de sodio.

25 El compuesto básico puede ser añadido a la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada, como tal o como solución. Si el compuesto básico es añadido en solución, entonces el solvente puede ser por ejemplo agua o un solvente orgánico, por ejemplo también la correspondiente N-alkuil-pirrolidona o mezcla de las correspondientes N-alkuilpirrolidonas con agua.

30 El compuesto básico es usado preferiblemente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso sobre 100 partes en peso de la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada (suma de N-alkuilpirrolidona y todos los componentes orgánicos allí presentes, como contaminantes y derivados). De modo particularmente preferido son usados en cantidades de 0,01 a 1 y muy particularmente preferido en cantidades de 0,01 a 0,5, en particular de 0,05 a 0,5 partes en peso referidas sobre 100 partes en peso de la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada.

35 No más de 20 minutos, preferiblemente no más de 10 minutos, de modo particularmente preferido no más de 5 minutos, de modo muy particularmente preferido no más de 2 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura de la mezcla obtenida de la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada y el compuesto básico, es por lo menos 80°C.

Preferiblemente la temperatura es de por lo menos 100°C.

La temperatura precedente puede ser ajustada fácilmente, mediante

40 -adición conjunta del compuesto básico y la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada y calentamiento rápido de la mezcla obtenida, con lo cual se alcanza la temperatura necesaria en el tiempo descrito previamente (alternativa 1) o

- calentamiento previo de la N-alkuil-pirrolidona que va a ser purificada, de modo que después de la adición del compuesto básico se alcanza inmediatamente la temperatura deseada (alternativa 2).

45 Una forma de realización particular de la alternativa 2 es la adición del compuesto básico directamente a la destilación, mediante la cual se separa la N-alkuil-pirrolidona purificada.

Sin la elevación de la temperatura precedente puede precipitar fácilmente materia sólida. Al respecto, es una

desventaja que por ejemplo pueden ocluirse tuberías y válvulas, lo cual puede hacer necesaria una parada de la instalación e implica un correspondiente costo de limpieza.

La N-alkil-pirrolidona es separada de la mezcla por destilación. La N-alkil-pirrolidona purificada es retirada preferiblemente por la cabeza de la columna.

- 5 La destilación es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 50 a 350°C, de modo particularmente p referido de 100 a 250 y una presión de 0,3 a 5 bar.

10 Como columnas para la destilación son adecuadas las columnas conocidas por los expertos. Se prefieren columnas empacadas, columnas de piso con pisos de criba, columnas con pisos de flujo dual, columnas con piso de campana o columnas de rectificación dotadas con pisos de válvula, columnas de pared de separación o evaporadores de película descendente o capa delgada.

Preferiblemente la destilación es ejecutada en ausencia de oxígeno. Se entiende aquí por ausencia de oxígeno, que la fracción en volumen de oxígeno es inferior a 0,1%, en particular inferior a 0,01 y muy particularmente inferior a 0,001 %, referida al volumen total de la columna de destilación.

15 Preferiblemente, la adición del compuesto básico a la N-alkil-pirrolidona se realiza ya bajo atmósfera de gas inerte, de modo que durante la totalidad del método se reduce el contenido de oxígeno. Preferiblemente la totalidad del método es ejecutada en ausencia de oxígeno, en el que se entiende por ausencia de oxígeno una fracción de oxígeno inferior a 0,1 %, en particular inferior a 0,01 y muy particularmente inferior a 0,001 %, referida al volumen total de la respectiva parte del aparato usado (recipiente, columnas de destilación).

20 Los aparatos usados son construidos preferiblemente de acero inoxidable, así mismo todas las tuberías y componentes de la columna.

El método puede ser ejecutado de manera continua o discontinua.

En la ejecución discontinua, puede añadirse el compuesto básico a una cantidad preexistente de la N-alkil-pirrolidona que va a ser purificada y destilarse en porciones la mezcla obtenida.

Preferiblemente el método es ejecutado de manera continua.

25 Para ello se combinan de manera continua los materiales de partida, es decir el compuesto básico y la N-alkil-pirrolidona que va a ser purificada. Por ejemplo, ellos pueden ser conducidos de manera continua a un recipiente de almacenamiento y mezclarse allí; de este recipiente de almacenamiento puede alimentarse de manera continua la destilación.

30 El compuesto básico y la N-alkil-pirrolidona que va a ser purificada pueden ser suministrados como corrientes separadas directamente y de manera continua a la destilación.

La N-alkil-pirrolidona que va a ser purificada es suministrada preferiblemente en la parte de salida de la columna. El compuesto básico puede ser suministrado como sustancia pura o como solución a cualquier piso de la columna de destilación.

La destilación puede ocurrir en una o varias etapas, es decir en una o varias columnas.

35 Para una destilación continua en una etapa, por ejemplo es adecuada también una columna de pared de separación.

En una forma preferida de realización se realiza una destilación continua en dos etapas.

40 Para ello pueden alimentarse la N-alkilpirrolidona que va a ser purificada (preferiblemente NMP que va a ser purificada) y el compuesto básico (preferiblemente NaOH) en mezcla o de manera separada a la primera columna de destilación. En la primera columna de destilación se separan por la cabeza preferiblemente sustancias de bajo punto de ebullición como metilamina, en particular agua, a una temperatura de fondo de 150 a 250°C, en particular 180 a 250°C, y una presión de 0,1 a 5 bar, en particular 0,3 a 3 bar. En la segunda columna de destilación puede ocurrir entonces la destilación de purificación del fondo de la primera columna destilación, bajo presión reducida, por ejemplo a una temperatura de fondo de 80 a 180°C, en particular 100 a 160°C y una presión de 0,005 a 0,5 bar, en particular 0,01 a 0,3 bar. La N-alkilpirrolidona purificada puede ser separada de la segunda columna como remoción lateral y retirarse de manera continua del fondo, que contiene contaminantes y el compuesto básico o bien sus productos de reacción.

45 Una forma particular de realización del método es ejecutar la destilación de la N-alkil-pirrolidona que va a ser purificada, en mezcla con N-alkil-pirrolidona adicional del proceso de producción.

Las N-alquil-pirrolidonas, en particular NMP, pueden ser obtenidas mediante reacción de gama-butirolactona con la correspondiente amina (metilamina en el caso de NMP). En esta reacción se obtiene una corriente de producto de N-alquil-pirrolidona (NMP), agua, materiales de partida que no reaccionaron (gama-butirolactona y metilamina) y dado el caso productos secundarios. Esta corriente de producto es acondicionada mediante destilación. La N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede ser mezclada con esta corriente de producto en cualquier cantidad. La N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada puede contener el producto básico ya antes de la combinación con la corriente de producto. De modo alternativo naturalmente también es posible añadir el compuesto básico a la corriente de producto, de modo que se alimenta el compuesto básico a la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada, ya mediante mezcla con la corriente de producto.

- 5
- 10 Después de la destilación, la N-alquilpirrolidona purificada contiene, sobre 100 partes en peso N-alquil-pirrolidona
- en total menos de 0,5 partes en peso de los contaminantes III - XII
 - menos de 0,05 partes en peso de agua y
 - en total menos de 0,01 partes en peso de compuestos de las fórmulas I y II

En particular la N-alquilpirrolidona purificada contiene, sobre 100 partes en peso de N-alquilpirrolidona

- 15
- en total menos de 0,1 partes en peso de los contaminantes III - XII
 - menos de 0,03 partes en peso de agua y
 - en total menos de 0,0005 partes en peso de compuestos de las fórmulas I y II

La N-alquil-pirrolidona purificada contiene en particular menos de 5 % de partes en peso, preferiblemente menos de 1 % parte en peso, de modo particular preferiblemente menos de 0,1 % partes en peso de la cantidad total originalmente presente en la N-alquil-pirrolidona contaminada, de los compuestos de las fórmulas I y II.

- 20
- Debido a su elevada pureza, la N-alquil-pirrolidona purificada obtenida es adecuada para la nueva producción de electrodos para acumuladores de litio.

Ejemplos

- 25
- Para aclarar la invención deberían servir los siguientes ejemplos. Los contenidos de contaminantes indicados en los ejemplos son determinados mediante cromatografía de gases (aparato CG HP6890, detector FID, gas de soporte nitrógeno con 1,0 mL/min (flujo constante); relación de escisión 1:50; columna RTX-1, 30 m, 0,32 mm, película de 1,0 µm; programa de temperatura comienza en 80°C, entonces 5°C/min hasta 140°C, después 5°C/min hasta 200°C y 10 min isotérmico, entonces 10°C/min hasta 340°C y 8 min isotérmico). Los valores de agua fueron determinados por titulación Karl-Fischer. Se emplearon NMP así como los correspondientes contaminantes en las cantidades indicadas en los ejemplos. Todas las etapas de trabajo ocurrieron en aparatos limpios bajo atmósfera de nitrógeno, mediante CG se controló la ausencia de compuestos extraños antes del inicio del ensayo.
- 30

Ejemplo de comparación 1

- 35
- A una NMP contaminada con 0,5% de agua y 0,031% de contaminantes de las fórmulas I - XII (contaminantes de las fórmulas I y II, 0,004%; contaminantes de las fórmulas III, 0,017%; contaminantes de las fórmulas IV - VI, 0,003%; contaminantes de las fórmulas VII - IX, 0,002%; contaminantes de las fórmulas X - XII, 0,005%) se añadió 0,1 % de NaOH (calculado como NaOH puro, usado como solución acuosa al 30%) y se bombeó a un contenedor de tanque. Después de un tiempo de residencia de 4 h a una temperatura de 15°C precipitó aproximadamente 100 kg de un depósito, para una cantidad inicial de 23,5 t de NMP. Para la siguiente destilación en dos etapas se movió el contenido del tanque mediante un tubo de elevación de manera continua en una cantidad de 500 L/h a la primera
- 40
- columna de piso de válvula (40 pisos, alimentación sobre el piso 21) y se detuvo la alimentación después de llenar 23,3 t, de modo que la materia sólida permaneció en el contenedor de tanque. La destilación ocurrió a temperaturas de fondo entre 180 y 185°C, una presión de cabeza de columna de 530 mbar y una relación retorno a reducción, de aproximadamente 1 a 1. El fondo de la columna fue conducido a la segunda columna de piso de válvula (40 pisos, alimentación sobre el piso 21) y fue destilado a temperaturas de fondo entre 165 y 170°C, una presión de cabeza de
- 45
- columna de 220 mbar, el producto fue retirado sobre la cabeza. El contenido de sodio en la alimentación a la segunda columna de piso de válvula estuvo entre 0,0005 y 0,001 %, el destilado exhibía además los contaminantes de las fórmulas I y II en 0,002 % y contaminantes de las fórmulas IV - VI en 0,001 % y estaba libre de los contaminantes de las fórmulas III, el rendimiento de destilación estuvo en 90% y el contenido de agua en el producto fue 0,005 %.

- 50
- ### Ejemplo de comparación 2

A una NMP contaminada con 1,0% de agua y 0,074% de contaminantes de las fórmulas I - XII (contaminantes de las fórmulas I y II, 0,003%; contaminantes de las fórmulas III, 0,035%; contaminantes de las fórmulas IV - VI, 0,002%; contaminantes de las fórmulas VII - IX, 0,032%; contaminantes de las fórmulas X - XII, 0,002%) se añadió

5 Dentro de un tiempo de residencia de 6 h a una temperatura de 25 °C precipitó aproximadamente 0,1 kg de un depósito, para una cantidad inicial de 30 kg de NMP. Para la siguiente destilación se transfirió el contenido del contenedor a la ampolla de un aparato de destilación y se realizó fraccionamiento por pasos. La materia sólida permaneció en el contenedor. La destilación destiló en una columna (empaquetamiento Sulzer CY, 13 impulsos cada 0,63 m, 1 impulso cada 0,30 m) con divisor de retorno a temperaturas de fondo entre 130 a 140°C y presiones al comienzo de 1000 mbar (separación de sustancias de bajo punto de ebullición) y 90 mbar de presión de cabeza a una relación retorno a reducción de 50 a 1. Se tomaron en total 30 fracciones de destilación. En las primeras cinco fracciones, que fueron obtenidas a temperaturas de cabeza de 55 - 118°C, se encontró un exceso de agua (> 98%). A 100 mbar y una temperatura de cabeza de 122 - 126°C se obtuvieron las siguientes fracciones 6 - 24 (juntas aproximadamente 21 kg). El contenido de agua de éstas estaba por debajo de 0,1 %, NMP en purezas por encima de 99,8% no obstante aún los contaminantes ya presentes en la carga de las fórmulas I y II, 0,001 % y fórmulas IV - VI, 0,001 %. Desde la fracción 25 (juntas aproximadamente 4 kg) no pudieron ya detectarse por análisis de CG contaminantes no deseados de las fórmulas I - XII, el rendimiento de destilación estuvo en 13% y el contenido de agua en el producto fue de 0,005%.

Ejemplos de acuerdo con la invención

20 Ejemplo 1

A la mezcla de uso del Ejemplo de comparación 1 se agregó de manera continua en un mezclador estático con un tiempo de residencia de 30 segundos, para una velocidad de adición de la NMP contaminada de 500 litros (L)/hora (h) y una temperatura de 15°C, 0,1% de NaOH (calculado como NaOH puro, usado como solución acuosa al 30%). En contraste con el Ejemplo de comparación 1, esta adición fue conducida directamente a la primera columna de piso de válvula (adición en el piso 21) y allí se calentó dentro de 2 minutos hasta por encima de 150°C. No se observó la formación de materia sólida. La destilación ocurrió en dos etapas de manera análoga al Ejemplo de comparación 1. El contenido de sodio en la adición para la segunda columna de piso de válvula estuvo entre 0,05 y 0,06%, el rendimiento de destilación estuvo en 90%, por análisis de CG no pudieron detectarse en el producto los contaminantes de las fórmulas I - XII y el contenido de agua estuvo en 0,005%.

30 Ejemplo 2

Se combinó la mezcla de uso del Ejemplo de comparación 2 con 0,1% de NaOH (calculado como NaOH puro, usado como solución acuosa al 30%) en un mezclador estático con un tiempo de residencia de 30 segundos y se calentó en un precalentador dentro de 10 minutos hasta 95°C, donde no se observó la formación de sólido. Con una velocidad de adición de 5 L/min se transfirió la mezcla a la ampolla del aparato de destilación y se realizó fraccionamiento directamente en pasos de modo análogo al Ejemplo de comparación 2 (calentamiento a 130°C dentro de otros 20 minutos). Se tomaron en total 20 fracciones de destilación. En las primeras cinco fracciones, que fueron obtenidas a temperaturas de cabeza de 55 - 118°C, se encontró exceso de agua (> 98%). A 100 mbar y una temperatura de cabeza de 122 - 126°C se obtuvieron las siguientes fracciones 6 - 20 (juntas aproximadamente 25 kg). El contenido de agua de éstas estaba por debajo de 0,1 %, NMP en purezas por encima de 99,8% y por análisis de CG no pudieron ya detectarse los contaminantes indeseados de las fórmulas I - XII. El rendimiento de destilación estuvo en 83% y el contenido de agua el producto fue de 0,005%.

Ejemplo 3

Se combinó la mezcla de uso del Ejemplo de comparación 2 con 0,15% de metilato de potasio (brevemente KOMe, calculado como KOMe puro, usado como solución metanólica al 25%) en un mezclador estático con un tiempo de residencia de 30 segundos y se calentó en un precalentador de presión estable dentro de 10 minutos a 95°C, donde no se observó la formación de sólido. Con una velocidad de adición de 10 L/min se transfirió la mezcla a la ampolla de un aparato de destilación y se realizó fraccionamiento directamente en pasos de manera análoga al Ejemplo de comparación 2 (calentamiento a 130°C dentro de otros 20 minutos). Se tomaron en total 20 fracciones de destilación. En las primeras cinco fracciones, que fueron obtenidas a temperaturas de cabeza de 55 - 118°C, se encontró exceso de agua (> 98%) y una pequeña fracción de metanol. A 100 mbar y una temperatura de cabeza de 122 - 126°C se obtuvieron las siguientes fracciones 6 - 20 (juntas aproximadamente 25 kg). El contenido de agua de éstas estaba por debajo de 0,1 %, NMP en purezas por encima de 99,8% y por análisis de CG no pudieron detectarse ya los contaminantes indeseados de las fórmulas I - XII ni metanol.

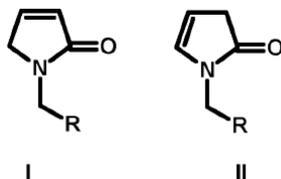
Ejemplo 4

55 Se calentó la mezcla de uso (500 mililitros) del Ejemplo de comparación 1 en un autoclave de acero con 1 % de

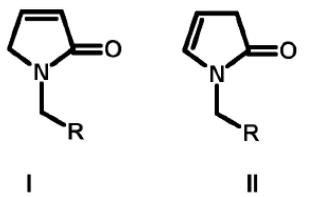
- monometilamina (calculado como amina pura, usada como solución acuosa al 40%) dentro de 15 minutos a 100°C y después se calentó adicionalmente a 200°C por 6 h , en lo que se generó una presión de aproximadamente 20 bar. A continuación se destiló la descarga de reacción libre de sólidos, de manera análoga a las condiciones del Ejemplo de comparación 2, en un equipo de laboratorio (construcción de destilación estándar con columna Vigreux).
- 5 Se obtuvo aproximadamente 90% de NMP en la pureza deseada (contenido de monometilamina < 0,002%), en la que el residual predominante estaba contaminado sólo por contenido de agua muy alto (> 0,1 %).

REIVINDICACIONES

1. Método para la purificación de N-alquil-pirrolidonas, las cuales por un uso ya ocurrido contienen por lo menos uno de los contaminantes de las fórmulas I o II



- 5
- en las que R representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₂₀, caracterizado porque
- a la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada se añade un compuesto básico y no más de 20 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura es por lo menos 80°C y
 - se separa por destilación la N-alquil-pirrolidona de la mezcla obtenida.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la N-alquil-pirrolidona es N-metilpirrolidona.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto básico es un compuesto, que en una cantidad de 5 partes en peso en 100 partes en peso de agua (a 20°C, 1 bar) causa un valor de pH de por lo menos 8.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto básico es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto básico es añadido en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso referidas a 100 partes en peso de N-alquil-pirrolidona.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque no más de 5 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura de la mezcla es de por lo menos 100°C.
- 20 7. método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto con efecto básico es añadido durante la destilación.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la destilación es ejecutada a una temperatura de 100 a 300°C y una presión de 0,005 a 10 bar.
- 25 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se ejecuta la destilación en ausencia de oxígeno.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el método es ejecutado de manera continua.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la destilación de la N-alquil-pirrolidona que va a ser purificada ocurre en mezcla con N-alquil-pirrolidona adicional, del proceso de producción.
- 30 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la N-alquil-pirrolidona purificada obtenida después de la destilación, sobre 100 partes en peso N-alquil-pirrolidona, contiene en total menos de 0,5 partes en peso de otros componentes
- menos de 0,05 partes en peso de agua y
 - en total menos de 0,005 partes en peso de compuestos de las fórmulas I y II.
- 35 13. Método para el uso, purificación y nuevo uso de N-alquil-pirrolidonas, caracterizado porque
- a) se disuelve un polímero en una N-alquil-pirrolidona,
 - b) se producen electrodos de acumuladores de iones de litio con este polímero y al respecto se recupera una N-alquil-pirrolidona contaminada, la cual contiene por lo menos uno de los contaminantes de las fórmulas I o II



en las que R representa hidrógeno o un grupo alquilo C₁- a C₂₀,

- c) a la N-alquil-pirrolidona recuperada y que va a ser purificada se añade un compuesto básico y no más de 20 minutos después de la adición del compuesto básico, la temperatura de la mezcla aumenta a por lo menos 80°C,
- 5 d) se separa por destilación la N-alquil-pirrolidona de la mezcla obtenida, y
- e) se usa nuevamente como solvente para la producción de electrodos de acumuladores de iones de litio.