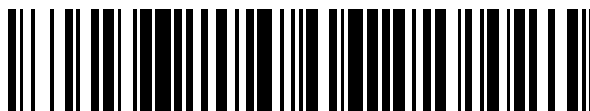


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 465**

51 Int. Cl.:

C07D 201/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014 PCT/EP2014/064462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15004062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014 E 14741826 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3019471**

54 Título: **Proceso de recuperación de épsilon-caprolactama de agua de extracción**

30 Prioridad:

09.07.2013 DE 102013107238

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

02.11.2018

73 Titular/es:

**TECHNIP ZIMMER GMBH (100.0%)
Friesstrasse 20
60388 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**BORMANN, ANDREAS;
ALBRECHT, MANFRED y
SAMLITSCHKA, FRANZ**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 688 465 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

Proceso de recuperación de épsilon-caprolactama de agua de extracción

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para la recuperación de ϵ -caprolactama del agua de extracción de policaprolactama obtenida mediante polimerización hidrolítica.

10 Además, la invención se refiere al uso de las corrientes intermedias y finales de productos obtenidos en el proceso de acuerdo con la invención.

Estado de la técnica

15 La polimerización de la ϵ -caprolactama a policaprolactama, que también se conoce como poliamida 6, PA6 o nylon 6, en la práctica, se lleva a cabo hasta un equilibrio de reacción al que aproximadamente el 10 % en peso de la masa de la reacción todavía está presente como monómero, es decir, como ϵ -caprolactama u oligómero de ϵ -caprolactama. Esta fracción no polimerizada debe retirarse del polímero, ya que molestaría en el posterior procesamiento del polímero para la obtención de productos finales tales como hilos, películas o plásticos de ingeniería.

20 La retirada de los monolímeros y oligómeros del polímero se efectúa mediante extracción por medio de agua, formando lo que se denomina agua de extracción, véase "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª Edición, Vol. 28, pág. 38, 39.

25 Como se trata una materia prima valiosa, en general, se intenta hacer circular de nuevo los monómeros y oligómeros de ϵ -caprolactama disueltos en el agua de extracción, la fracción extraída, en el proceso de polimerización mezclando los mismos en lo que se denomina lactama nueva, es decir, ϵ -caprolactama que, tras su producción, aún no se ha usado para la polimerización.

30 Se conoce un proceso de recuperación de monolímeros y oligómeros, por ejemplo, a partir de la memoria descriptiva de la patente alemana DE 197 53 377 B4. Este comprende las siguientes etapas del proceso:

- 35 a) mediante la destilación en una o varias etapas, se concentra el agua de extracción mediante la separación del agua;
- b) se separa el agua de extracción concentrada mediante destilación en una fase vaporosa de agua y ϵ -caprolactama y en una fase líquida de oligómeros y ϵ -caprolactama;
- 40 c) en la fase líquida de oligómeros y ϵ -caprolactama, se introduce vapor en presencia de un catalizador, en donde los oligómeros son despolimerizados hidrolíticamente a ϵ -caprolactama, y la ϵ -caprolactama es separada de la fase por el vapor, y en donde las impurezas no despolimerizables se descargan del proceso como producto de fondo;
- 45 d) se combinan en una fase la fase vaporosa de ϵ -caprolactama y de agua formada en la etapa b) y la fase de ϵ -caprolactama y vapor formada en la etapa c), se separa el agua por destilación, y se obtiene una fase líquida de ϵ -caprolactama pobre en oligómeros y de agua, que puede mezclarse con lactama nueva usada para la polimerización de la poliamida 6.

50 Los requisitos de pureza para la ϵ -caprolactama recuperada del agua de extracción dependen del uso deseado del polímero al que se va a polimerizar como mezcla en lo que se denomina lactama nueva no originada por una recuperación. Una pureza demasiado baja de la ϵ -caprolactama recuperada conduce al aumento del número de malfuncionamientos y, por lo tanto, a mayores costes de procesamiento del polímero, y una pureza demasiado alta conduce a un alto consumo de energía en el proceso de recuperación y, por tanto, a un modo de operación no económico.

55 En el proceso de acuerdo con el documento DE 197 53 377 B4, es desventajoso que no pueda reaccionar de manera suficientemente flexible tanto a los requisitos de pureza más alta como baja del monómero recuperado.

60 No se pueden satisfacer los requisitos de mayor pureza, porque las impurezas altamente volátiles, como las obtenidas en la despolimerización de los oligómeros en la etapa c) del proceso y cuyas temperaturas de ebullición se encuentran por encima de la temperatura de ebullición del agua, pero por debajo de la de la ϵ -caprolactama, no se pueden eliminar de la fase de monómero o de ϵ -caprolactama en la etapa d) del proceso.

Por otro lado, la fracción extraída también pasa a través de las etapas c) y d) del proceso de alto coste energético, cuando los requisitos de pureza son bajos, y sería admisible cierta cantidad de oligómeros e impurezas.

65 Por lo tanto, es el objetivo de la presente invención proporcionar un proceso en el que no se produzcan las desventajas de la técnica anterior.

Descripción de la invención

El objetivo se logra mediante un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por una mejor adaptabilidad a los requisitos de pureza para la ϵ -caprolactama recuperada cuando se fabrica mediante los procesos de procesamiento de polímeros.

10 Por un lado, esto se logra porque la ϵ -caprolactama libre de oligómero recuperada del agua de extracción, que se trata en las etapas a) a d), se somete a una destilación adicional en la que se separan las impurezas altamente volátiles, cuyas temperaturas de ebullición se encuentran por encima de la temperatura de ebullición del agua, pero por debajo de la de la ϵ -caprolactama. Estas impurezas altamente volátiles pueden haberse formado, por ejemplo, mediante la descomposición causada térmicamente de la ϵ -caprolactama en la etapa c) del proceso, la despolimerización.

15 Por otro lado, el proceso de recuperación de acuerdo con la invención se puede realizar de una manera de mucho ahorro energético, cuando se requiere una baja pureza de la ϵ -caprolactama recuperada. Cuando hay requisitos de pureza inferior, el proceso de acuerdo con la invención prevé la retirada parcial del producto procesado del proceso ya después de las etapas a) y d) como primera y segunda corriente de producto intermedio, respectivamente. El consumo de energía en las siguientes etapas de procesamiento se reduce. Cada producto recuperado, retirado
20 después de las etapas a), d) y e) bien puede suministrarse a un proceso de polimerización en particular con los requisitos de calidad correspondientes para el producto recuperado y, por lo tanto, es posible optimizar la economía de la recuperación teniendo en cuenta la calidad requerida del producto, o estas tres corrientes de productos parciales o corrientes de productos finales se combinan. En este último caso, la pureza del producto y el consumo de energía del proceso de recuperación se pueden ajustar según la proporción de mezcla.

25 La invención también se refiere a un proceso en el que se usan las corrientes de producto intermedio y de producto final obtenidos en el proceso de acuerdo con la invención para determinados procesos de polimerización. La primera corriente de producto intermedio se usa preferentemente para la producción de plásticos de ingeniería o hilo para alfombras, la segunda corriente de producto intermedio se usa preferentemente para la producción de hilo para
30 alfombras, hilo previamente orientado (POY), hilo básico de cordón de neumático o películas, y la corriente de producto final se usa preferentemente para la producción de hilos totalmente estirados (FDY). Así, se pueden obtener productos que cumplan con las especificaciones con un consumo de energía optimizado al mismo tiempo.

Realizaciones ilustrativas

35 También se pueden tomar desarrollos, ventajas y posibles aplicaciones adicionales de la invención de la siguiente descripción de realizaciones ilustrativas y ejemplos numéricos, así como del dibujo. Todas las características descritas forman la invención en sí o en cualquier combinación, independientemente de su inclusión en las reivindicaciones o su retroreferencia.

40 A continuación, se explicará el proceso con referencia al dibujo, Fig. 1. La Fig. 1 muestra un diagrama de bloques del proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

45 El agua de extracción 1 producida en la extracción de poliamida 6, que no se muestra en la Fig. 1, se suministra a un proceso de destilación 2. Esta destilación puede llevarse a cabo en una o más etapas. El agua en forma de vapor 3 se separa del agua de extracción 1. Se puede volver a hacer circular en el proceso de extracción para su reutilización. Como producto de fondo, se obtiene agua de extracción concentrada 4, que se suministra a un proceso de destilación adicional 5.

50 En este proceso de destilación 5, el agua de extracción concentrada se separa en una fase 7 gaseosa de vapor y ϵ -caprolactama y una fase 8 líquida de oligómeros y ϵ -caprolactama.

55 La fase 8 de oligómeros y ϵ -caprolactama se suministra a un proceso de despolimerización 9. En este proceso 9, los oligómeros obtenidos en la fase 8 son despolimerizados hidrolíticamente a ϵ -caprolactama mediante la introducción de vapor 10 y un catalizador 11. Como catalizador 11, se suele usar ácido fosfórico. La ϵ -caprolactama además es separada de la fase de oligómeros y ϵ -caprolactama por el vapor y, mostrada como corriente 12, se suministra a un proceso de destilación adicional 14 junto con la fase 7 de agua y ϵ -caprolactama. Los componentes de la fase de oligómeros y ϵ -caprolactama no despolimerizables en el proceso 9 se descargan del proceso como producto de fondo 13 y se desechan como residuo.

60 En el proceso de destilación 14, el agua, en forma de vapor, se separa de las fases 7 y 12 como producto superior 15, y como producto de fondo 16, se obtiene ϵ -caprolactama pobre en agua, que, sin embargo, sigue conteniendo impurezas. Para separar las mismas, se introduce esta fase 16 en una destilación adicional 17 que se lleva a cabo al menos en dos etapas. Las impurezas de bajo punto de ebullición se separan en la primera etapa o etapas como producto superior 19, y las impurezas de alto punto de ebullición se separan en la última etapa como producto de fondo 20. El producto final recuperado de ϵ -caprolactama completamente purificada se obtiene como el producto

superior 21 de la última etapa de destilación. Para poder producir también ϵ -caprolactama recuperada con menor pureza y con menor consumo de energía, cantidades del producto, representadas como la corriente 6 (primera corriente de producto intermedio) y 18 (segunda corriente de producto intermedio), de acuerdo con la invención, pueden ramificarse ya del agua de extracción concentrada 4 y de la ϵ -caprolactama 16 libre de oligómero y libre de agua. Estas corrientes ramificadas 6 y 18 se pueden mezclar por separado o entre sí en una proporción que se puede seleccionar libremente, y se pueden suministrar a un proceso de polimerización.

Lista de números de referencia

- | | | |
|----|----|---|
| 10 | 1 | agua de extracción procedente de la extracción |
| | 2 | destilación |
| | 3 | vapor |
| | 4 | agua de extracción concentrada |
| | 5 | destilación |
| 15 | 6 | agua de extracción concentrada (primera corriente de producto intermedio) |
| | 7 | fase de vapor y ϵ -caprolactama |
| | 8 | fase de oligómeros y ϵ -caprolactama |
| | 9 | proceso de despolimerización |
| | 10 | vapor |
| 20 | 11 | catalizador |
| | 12 | fase de vapor y ϵ -caprolactama |
| | 13 | impurezas no despolimerizables |
| | 14 | destilación |
| | 15 | vapor |
| 25 | 16 | ϵ -caprolactama libre de oligómeros y libre de agua |
| | 17 | destilación |
| | 18 | ϵ -caprolactama libre de oligómeros y libre de agua (segunda corriente de producto intermedio) |
| | 19 | impurezas de bajo punto de ebullición |
| | 20 | impurezas de alto punto de ebullición |
| 30 | 21 | ϵ -caprolactama purificada (corriente de producto final) |

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la recuperación de ϵ -caprolactama a partir del agua de extracción de policaprolactama obtenida mediante polimerización hidrolítica, que comprende las siguientes etapas de proceso:

- 5 a) mediante la destilación en una o varias etapas, se concentra el agua de extracción mediante la separación del agua, en donde se obtiene una primera corriente de producto intermedio, cuya concentración de ϵ -caprolactama aumenta con respecto al agua de extracción;
- 10 b) la primera corriente de producto intermedio se separa por destilación en una primera fase vaporosa de ϵ -caprolactama y de agua y en una fase líquida de oligómeros y ϵ -caprolactama;
- 15 c) en la fase líquida de oligómeros y ϵ -caprolactama, se introduce vapor en presencia de un catalizador, en donde los oligómeros de ϵ -caprolactama son hidrolíticamente despolimerizados a ϵ -caprolactama monomérica, y la ϵ -caprolactama es separada de la fase por el vapor, obteniéndose una segunda fase vaporosa de ϵ -caprolactama y de agua, y descargándose las impurezas no despolimerizables del proceso como producto de fondo;
- 20 d) la primera fase vaporosa de ϵ -caprolactama y de agua formada en la etapa b) y la segunda fase de ϵ -caprolactama y vapor formada en la etapa c) se combinan en una fase unificada de ϵ -caprolactama y de agua, de la que se separa el agua por destilación y, por lo tanto, se obtiene una fase de ϵ -caprolactama libre de oligómeros y libre de agua como segunda corriente de producto intermedio;

caracterizado por que la fase ϵ -caprolactama obtenida en la etapa d) como segunda corriente de producto intermedio se suministra a una destilación que comprende al menos dos etapas en una etapa adicional e), en donde se obtiene una corriente de producto final sin impurezas altamente volátiles, y **por que** al menos una parte de la primera corriente de producto intermedio y/o de la segunda corriente de producto intermedio se descarga del proceso y se suministra a un proceso de polimerización.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** parte de la primera corriente de producto intermedio, parte de la segunda corriente de producto intermedio y la corriente del producto final se combinan en una corriente unificada de producto.

3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se usa ácido fosfórico como catalizador en la etapa c) de la reivindicación 1.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que parte de la primera corriente de producto intermedio se usa para la producción de plásticos de ingeniería o de hilo para alfombras.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que parte de la segunda corriente de producto intermedio se usa para la producción de hilo para alfombras, hilo previamente orientado (POY), hilo básico de cordón de neumático o película.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de producto final se usa para la producción de hilo completamente estirado (FDY).

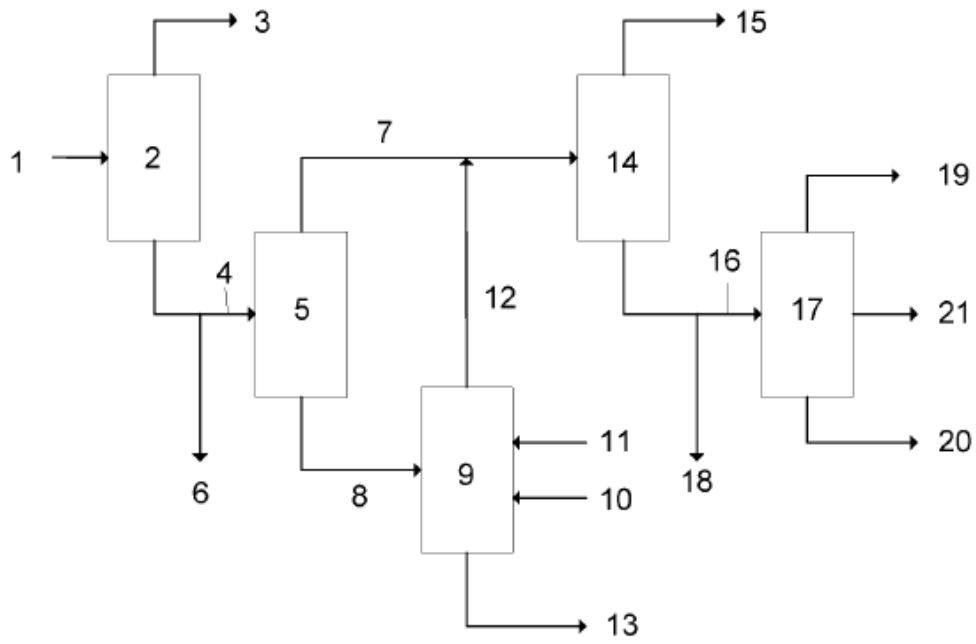


Fig. 1