

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 630**

51 Int. Cl.:

C08G 69/16 (2006.01)

C08G 69/46 (2006.01)

B01J 19/16 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2012 E 12189600 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2725052**

54 Título: **Dispositivo de repolimerización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2019

73 Titular/es:

UHDE INVENTA-FISCHER GMBH (100.0%)
Holzhauser Strasse 157-159
13509 Berlin, DE

72 Inventor/es:

JANZI, VIKTOR

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 720 630 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

Dispositivo de repolimerización

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de repolimerización para reprocesar aguas de extracción con contenido en oligómeros, que se originan en el procedimiento para la producción continua de poliamida 6 textil a partir de ϵ -caprolactama, en las fases de extracción. Por medio del dispositivo de repolimerización de acuerdo con la invención, el agua de extracción procedente de una fase de evaporación continua es tratada de una manera controlada a través de varias fases. Se efectúa una concentración del agua de extracción mediante vaporización del
10 agua sobrante, inicio de reacciones de apertura de anillo y de poliadición y descomposición de los oligómeros.

En la producción de PA6 se somete el producto final obtenido, PA6, por regla general a una fase de extracción de una extracción acuosa (lavado), con el fin de separar monómeros (ϵ -caprolactama) y oligómeros del granulado de PA6 bruto. Esta operación de extracción es particularmente esencial porque los componentes monómeros u oligómeros contenidos pueden repercutir de manera desventajosa en las propiedades de producto de la PA6. Las
15 aguas de extracción así producidas contienen caprolactama así como oligómeros y han de alimentarse preferiblemente de nuevo a la polimerización, a fin de garantizar un desarrollo eficaz del procedimiento.

En el estado de la técnica se conocen procedimientos para la producción de PA6 y la adición de lactama nueva. Así pues, se propone en el documento EP 0 459 206 A1 un procedimiento en el que el agua de extracción se somete a una fase de presión y temperatura hidrolítica antes de alimentarse a la polimerización. En el procedimiento según este documento de publicación se procede (ejemplo 1) de tal modo que el agua de extracción se concentra en una primera etapa y, después, en una fase adicional se realiza en un autoclave a lo largo de un intervalo de tiempo de cuatro horas un tratamiento que hace que se obtenga una mezcla con un 1,3 % en peso de dímero cíclico. El
20 procedimiento según el documento EP 0 459 206 A1 es por tanto complejo, desde el punto de vista de la técnica de procedimiento, ya que tiene que trabajarse con un autoclave y, por otro lado, la proporción de dímero cíclico obtenida en el agua de extracción es demasiado grande para la producción de productos de poliamida de alta calidad, por ejemplo de hilos de poliamida. El procedimiento según el documento EP 0 459 206 A1 también es caro.

30 Otro procedimiento que se usa para producir poliamida 6 con el agua de extracción procedente de la producción de PA6 se divulga en el documento EP 0 847 414 B1. El documento EP 0 847 414 B1 describe un procedimiento en dos fases, estando configuradas tanto la primera como la segunda fase como fase de presión. En este procedimiento se alimenta a la mezcla de lactama/oligómeros, ya en la primera fase, lactama nueva (véase el ejemplo 1 así como la figura). De este modo, no sólo se requiere un gran esfuerzo en cuanto a los aparatos, con el
35 fin de llevar a cabo un procedimiento de este tipo, sino que el contenido en oligómeros de la lactama reciclada tampoco puede reducirse hasta el punto de que sea posible una producción de hilos POY.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es indicar una fase de repolimerización con la que los oligómeros contenidos en las aguas de extracción puedan descomponerse en monómeros, de modo que estos productos puedan enviarse de nuevo a un correspondiente procedimiento de polimerización. El dispositivo deberá estar configurado de tal modo que sea adecuado para reequipar instalaciones existentes.

45 Este objetivo se consigue con el dispositivo de repolimerización según las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes representan, a este respecto, perfeccionamientos ventajosos.

La invención se refiere, por tanto, a un dispositivo de repolimerización, con el que pueden reprocesarse aguas de extracción provenientes de la producción de PA6, que contienen en particular oligómeros de PA6 y/o ϵ -caprolactama monomérica. A través de la línea de entrada puede alimentarse aguas de extracción. El dispositivo de repolimerización de acuerdo con la invención se refiere, por tanto, a una parte de una instalación de producción para PA6. En particular, el dispositivo de repolimerización puede conectarse con un reactor de policondensación para PA6, es decir estar dispuesto aguas arriba de este, de modo que al reactor de policondensación se le puedan suministrar al menos parcialmente las aguas de extracción reprocesadas. El dispositivo de repolimerización según la presente invención comprende, sucesivamente en la dirección de proceso, al menos un primer reactor a presión, que presenta elementos de mezcla y un dispositivo calefactor, así como al menos un segundo reactor a presión, que comprende elementos de inserción de circulación de flujo situados por dentro. Los elementos de inserción de circulación de flujo sirven, en particular, para homogeneizar los tiempos de permanencia de las aguas de extracción que atraviesan el segundo reactor.

60 La ventaja del dispositivo de acuerdo con la invención consiste en que, mediante la estructura propuesta, es posible una forma de construcción compacta y un modo de funcionamiento económico. El dispositivo se caracteriza, además, por que puede combinarse sin problemas con instalaciones de PA6 existentes.

A continuación, todos los datos en % en peso se refieren al agua de extracción total, siempre que no se indique lo contrario.

65

Por oligómeros en el sentido de la invención se entienden oligómeros que pueden eluirse en la extracción mediante el proceso de lavado a partir del granulado de PA6, es decir tanto dímeros ($n=2$), como trímeros ($n=3$) y tetrámeros ($n=4$) y, de manera significativa, oligómeros hasta $n=9$. El análisis puede realizarse por medio del método HPLC (del inglés *High Pressure Liquid Chromatography*). De acuerdo con una forma de realización preferida, el primer reactor a presión presenta, a este respecto, una entrada en el lado de cabeza para las aguas de extracción y una salida en el lado de fondo, con la que las aguas de extracción reprocesadas en el primer reactor a presión pueden retirarse de nuevo del primer reactor a presión.

El segundo reactor a presión está dispuesto, a este respecto, aguas abajo del primer reactor a presión; preferiblemente el segundo reactor a presión es alimentado igualmente por el lado de cabeza y presenta una salida en el lado de fondo.

Adicionalmente, resulta ventajoso que el primer y el segundo reactor a presión estén conectados al mismo tiempo con una columna de rectificación. Es igualmente posible que cada reactor esté conectado con una columna de rectificación individual. Para ello, el primer y el segundo reactor a presión pueden presentar una salida de gas o tubuladura para vapores en el lado de cabeza, conectada con la columna de rectificación. Con la columna de rectificación pueden eliminarse fácilmente sustancias volátiles de las aguas de extracción. Los vapores procedentes de la columna son expandidos y condensados a través de una válvula de regulación.

Adicionalmente, resulta ventajoso que el primer reactor a presión y el segundo reactor a presión estén conectados a través de un regulador de flujo. Este regulador de flujo puede ser, por ejemplo, una válvula que también puede controlarse activamente mediante el nivel de líquido en el segundo reactor. Por ejemplo, a través del control activo puede estar previsto que, cuando el nivel de líquido en el segundo reactor a presión cae por debajo de un nivel predefinido, siga fluyendo agua de extracción desde el primer reactor a presión. En este caso resulta preferible que el segundo reactor a presión presente, adicionalmente, todavía un medio con el que pueda comprobarse o controlarse el nivel de llenado del agua de extracción en el segundo reactor a presión.

En particular, ambos reactores a presión están configurados como vasijas a presión cilíndricas. El primer reactor a presión está diseñado como vasija de agitación (CSTR) y el segundo como reactor con circulación a tapón por debajo del dispositivo calefactor.

Según otra forma de realización preferida, la segunda vasija a presión puede estar provista, en el lado de cabeza, de un dispositivo calefactor. El dispositivo calefactor puede estar configurado, a este respecto, de tal manera que ya el agua de extracción que entra en el reactor se caliente a una temperatura predefinida.

Es preferible, además, que aguas arriba del reactor a presión esté dispuesto un dispositivo evaporador, que está conectado en el lado de cabeza con el reactor a presión. El dispositivo evaporador está dispuesto, por tanto, en la entrada al primer reactor a presión. Con el dispositivo evaporador pueden evaporarse las aguas de extracción enviadas al primer reactor a presión ya antes del primer tratamiento en el reactor a presión; en este caso pueden separarse por ejemplo agua o compuestos volátiles de las aguas de extracción. En este sentido puede efectuarse, de acuerdo con esta forma de realización, una concentración preferida de la materia prima propiamente dicha para el dispositivo de repolimerización, concretamente oligómeros de PA6.

Adicionalmente, resulta ventajoso que aguas abajo del segundo reactor a presión esté dispuesto un dispositivo de mezcla para la homogeneización. Este dispositivo de mezcla puede estar conectado con la salida en el lado del fondo del segundo reactor a presión. Preferiblemente, el dispositivo de mezcla presenta elementos de mezcla. El dispositivo de mezcla permite una homogeneización y un mezclado de las aguas de extracción provenientes del dispositivo de repolimerización.

Con el dispositivo de repolimerización según la presente invención puede conseguirse que, mediante tratamiento a presión y temperatura, los oligómeros predominantemente cíclicos contenidos en las aguas de extracción se descompongan en monómeros, la ϵ -caprolactama o en oligómeros lineales de cadena corta. Estas especies reactivas pueden utilizarse de nuevo en la producción de poliamida 6.

El dispositivo de repolimerización de acuerdo con la invención puede integrarse fácilmente en instalaciones existentes para la producción de poliamida 6. Tal poliamida 6 producida puede utilizarse después para la producción de filamentos POY (hilo previamente estirado, del inglés *preoriented yarn*, POY).

La presente invención se explica más en detalle con ayuda de las siguientes figuras, sin que la invención se limite a las formas de realización especiales allí descritas.

La figura 1 muestra un dispositivo de repolimerización 1 de acuerdo con la presente invención, que comprende un primer reactor a presión 20, así como un segundo reactor a presión 30 dispuesto aguas abajo del primer reactor a presión 20. El primer reactor a presión 20 comprende, a este respecto, un elemento agitador 21 así como una calefacción de tubo 22 situada por dentro. La entrada 23 del primero reactor a presión 20 está dispuesta, a este respecto, en el lado de cabeza, y además el primer reactor a presión 20 dispone de una salida 24 en el lado de

fondo. El agua de extracción se conduce, a este respecto, a través de la entrada 23 al reactor a presión 20. El agua de extracción contiene preferiblemente como máximo un 7,0 % en peso de oligómeros. En caso necesario, el agua de extracción puede llevarse, en una fase previa, mediante evaporación, hasta el correspondiente contenido de oligómeros. El tratamiento en el reactor a presión 20 se lleva a cabo, a este respecto, preferiblemente a 2-6 bar con una temperatura de 225 a 255 °C a lo largo de un intervalo de tiempo de 3 a 6 horas. En estas condiciones se efectúa, a este respecto, una descomposición adicional de los oligómeros. El segundo reactor a presión 30 está conectado, a este respecto, con el primer reactor a presión 20 a través de una línea que conecta la salida 24 en el lado de fondo del primer reactor a presión 20 con una entrada 33 en el lado de cabeza del segundo reactor a presión 30. Esta línea puede disponer de una válvula regulable 50, con la que puede regularse el flujo de entrada de agua de extracción desde el primer reactor a presión 20 al segundo reactor a presión 30. La regulación puede efectuarse, a este respecto, por medio de un dispositivo de control 51 para la válvula 50.

El segundo reactor a presión 30 dispone, por debajo del dispositivo calefactor, de elementos de inserción de circulación de flujo 31, con los que puede homogeneizarse la circulación del flujo del agua de extracción que entra en el segundo reactor a presión 30. En el segundo reactor a presión 30 se efectúa, a una presión de 2-6 bar y una temperatura de 240 a 265 °C, a lo largo de un intervalo de tiempo de 8 a 14 horas, una descomposición adicional de los oligómeros, por ejemplo hasta un 1,5 % en peso. La descarga del agua de extracción reprocesada desde el segundo reactor a presión 30 se efectúa, a este respecto, a través de una salida 34 en el lado de fondo. Para el transporte del agua de extracción puede estar dispuesta, tras el segundo reactor a presión 30, igualmente una bomba de descarga 32.

El prepolímero obtenido del segundo reactor a presión o bien puede alimentarse ahora directamente al tubo VK (*Vereinfacht Kontinuierlich* = Continuo Simplificado) de una policondensación o bien se efectúa previamente un mezclado con lactama nueva en un dispositivo de mezcla, de modo que mediante el mezclado con lactama nueva disminuya adicionalmente la proporción de oligómeros. Al añadir el triple de lactama nueva se consigue así, entonces, una proporción de un 0,5 % en peso de oligómeros.

Preferiblemente, ambos reactores a presión 20 y 30 disponen de extractores de vapores 25 o 35, con los que pueden extraerse productos intermedios gaseosos o vapores. Los vapores pueden entregarse a una columna de rectificación 40, dispuesta aguas debajo de ambos reactores 20 y 30.

En la figura 2 está representado un dispositivo de acuerdo con la invención en asociación con un reactor de polimerización, en el que la línea de recuperación está formada por un dispositivo evaporador 3, una fase de repolimerización constituida por un reactor a presión 4, un segundo reactor a presión 5 así como un dispositivo de mezcla 6, que están todos conectados directamente unos tras otros. El agua de extracción procedente de un dispositivo de extracción presenta, en el caso de ejemplo, un contenido en agua del 90 % en peso. El dispositivo evaporador, que de acuerdo con la forma de realización según la figura 2 está configurado como unidad molecular por gravedad, evapora el agua de extracción hasta un contenido del 30 % en peso de agua y el 70 % en peso de lactama y oligómeros. A partir del balance de masas, cuando el agua de extracción de 3 líneas de proceso es conducida a una línea, se obtiene una proporción de oligómeros del 4,9 % en peso en el agua de extracción concentrada o del 7,0 % en peso en la sustancia orgánica.

La mezcla proveniente de esta primera fase de evaporación presenta una temperatura en la salida del dispositivo evaporador de unos 120° a 125 °C. A través de un regulador de flujo 15 se conduce entonces la mezcla al primer reactor a presión 4. El reactor a presión 4 está configurado como vasijas a presión cilíndrica. Condiciones de reacción favorables en el primer reactor a presión son, a este respecto, una temperatura de 225 a 245 °C, una presión de 4,0 bar y una duración de tratamiento de 5 horas. La temperatura en el primer reactor a presión 4 se ajusta, a este respecto, mediante una calefacción de tubo 7 del espacio interior. Para la homogeneización de la mezcla y la incorporación del calor de vaporización está previsto un elemento agitador 8. A través de un regulador de flujo 15', una vez concluida la duración de tratamiento en la segunda fase, es decir en el reactor a presión 4, se conduce entonces la mezcla a la cabeza del segundo reactor a presión 5. En el segundo reactor a presión 5 se ajustan favorablemente de nuevo 4,0 bar. La temperatura se sitúa entre 250 en la cabeza del reactor y 260 °C en la salida y la duración de tratamiento en 11 horas. La duración de tratamiento prosigue, a este respecto, de tal modo que la mezcla en la salida del reactor a presión 5 presenta una proporción de oligómeros de como máximo un 1,5 % en peso. Para un modo de funcionamiento seguro de ambos reactores a presión 4, 5 está prevista una columna de rectificación 10. La columna 10 está dispuesta preferiblemente de tal modo que está conectada con ambos reactores a presión 4, 5 al mismo tiempo, de modo que se originan costes de inversión reducidos. Para una homogeneización del tratamiento está previsto todavía, de manera ventajosa, que el segundo reactor a presión presente, arriba, un intercambiador de calor de corbata 9 así como varios elementos de inserción de circulación de flujo situados por debajo.

La mezcla, que se retira del segundo reactor a presión 5 por el fondo que termina de forma cónica, se transfiere entonces al dispositivo de mezcla 6. El dispositivo de mezcla dispone al mismo tiempo de un acceso para lactama nueva, de nuevo la lactama nueva puede mezclarse con el agua de extracción. La relación de mezcla se ajusta de modo que se obtenga un contenido en oligómeros residual en el dispositivo de mezcla 6 de como máximo 0,45 % en peso, en particular de 0,40 % en peso. En el presente caso apenas se añade por tanto más del triple de lactama

- nueva. El dispositivo de mezcla puede estar configurado como tanque de mezcla o como sistema mezclador estático con al menos un mezclador. El dispositivo de mezcla está caldeado y conduce a tiempos de permanencia cortos en el intervalo de 20 a 40 minutos. Ventajosamente, la lactama nueva (caprolactama virgen en la figura 2), antes de transferirse al dispositivo de mezcla 6, se calienta previamente hasta una temperatura de 220 a 230 °C. De esta
- 5 manera, la diferencia de temperatura de los componentes individuales que se añaden al dispositivo de mezcla no es tan grande. El prepolímero que sale del segundo reactor a presión 5 tiene, concretamente, normalmente una temperatura de 255 a 265 °C. Debido a las reducidas diferencias de temperatura, los riesgos de vaporización súbita del agua residual ("flashing") y de congelación del flujo de producto se eliminan en gran medida.
- 10 El fondo del dispositivo de mezcla 6, que constituye la última fase del dispositivo de repolimerización, está conectado ahora –con vistas a la regulación de presión– en el lado de cabeza con el reactor de polimerización 1. El reactor de polimerización 1 está configurado como denominado tubo VK. El tubo VK puede estar configurado a este respecto sin presión o también como fase a presión. La policondensación en el tubo VK se realiza a una temperatura en la
- 15 cabeza del tubo VK de 240 a 260 °C y a una presión en la cabeza del tubo VK de 1,05 a 1,10 bar. La duración de la reacción asciende a de 18 a 20 horas.
- La poliamida que sale del tubo VK 1 por el fondo cónico tiene una temperatura de 242 a 246 °C y presenta únicamente una proporción de oligómeros inferior o igual al 0,65 % en peso. Tales poliamidas son excepcionalmente adecuadas para producir productos de alta calidad tales como filamentos POY textiles.
- 20 Como se desprende de la figura 2, el tubo VK 1 está provisto de un elemento agitador 14A y de una calefacción situada por dentro (evaporador Robert) 14B, así como una refrigeración de polímeros 13.
- 25 En la cabeza del tubo VK 1 está dispuesta una columna de rectificación 12. En esta columna se rectifican los vapores extraídos del tubo VK y se alimentan después al agua residual técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo de repolimerización (1) para reprocesar aguas de extracción que contienen oligómeros procedentes de la producción de PA 6, que puede conectarse a un reactor de policondensación para PA 6, que comprende al menos un primer reactor a presión (20), que presenta elementos de mezcla (21) y un dispositivo calefactor (22), y al menos un segundo reactor a presión (30), que presenta elementos de inserción de circulación de flujo (31) situados por dentro para homogeneizar los tiempos de permanencia.
- 10 2. Dispositivo de repolimerización según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el primer reactor a presión (20) y/o el segundo reactor a presión (30) están conectados con una columna de rectificación (40) común, o presentan en cada caso columnas de rectificación propias.
- 15 3. Dispositivo de repolimerización según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el primer reactor a presión (20) está conectado al segundo reactor a presión (30) directamente a través de un regulador de circulación de flujo (50).
- 20 4. Dispositivo de repolimerización según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** los reactores a presión (20, 30) están configurados como vasijas a presión cilíndricas.
5. Dispositivo de repolimerización según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el segundo reactor a presión (30) está provisto, en el lado de la cabeza, de un dispositivo calefactor.
- 25 6. Dispositivo de repolimerización según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado por que** aguas arriba del primer reactor a presión (20) y del segundo reactor a presión (30) está dispuesto, en la dirección de proceso, un dispositivo evaporador, que está conectado, por el lado de la cabeza, al primer reactor a presión (20).
- 30 7. Dispositivo de repolimerización según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** aguas abajo del segundo reactor a presión (30) está dispuesto, en la dirección de proceso, un dispositivo de mezcla, que está conectado al fondo del segundo reactor a presión (30).
8. Dispositivo de repolimerización según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el dispositivo de mezcla presenta elementos de mezcla.

Figura 1

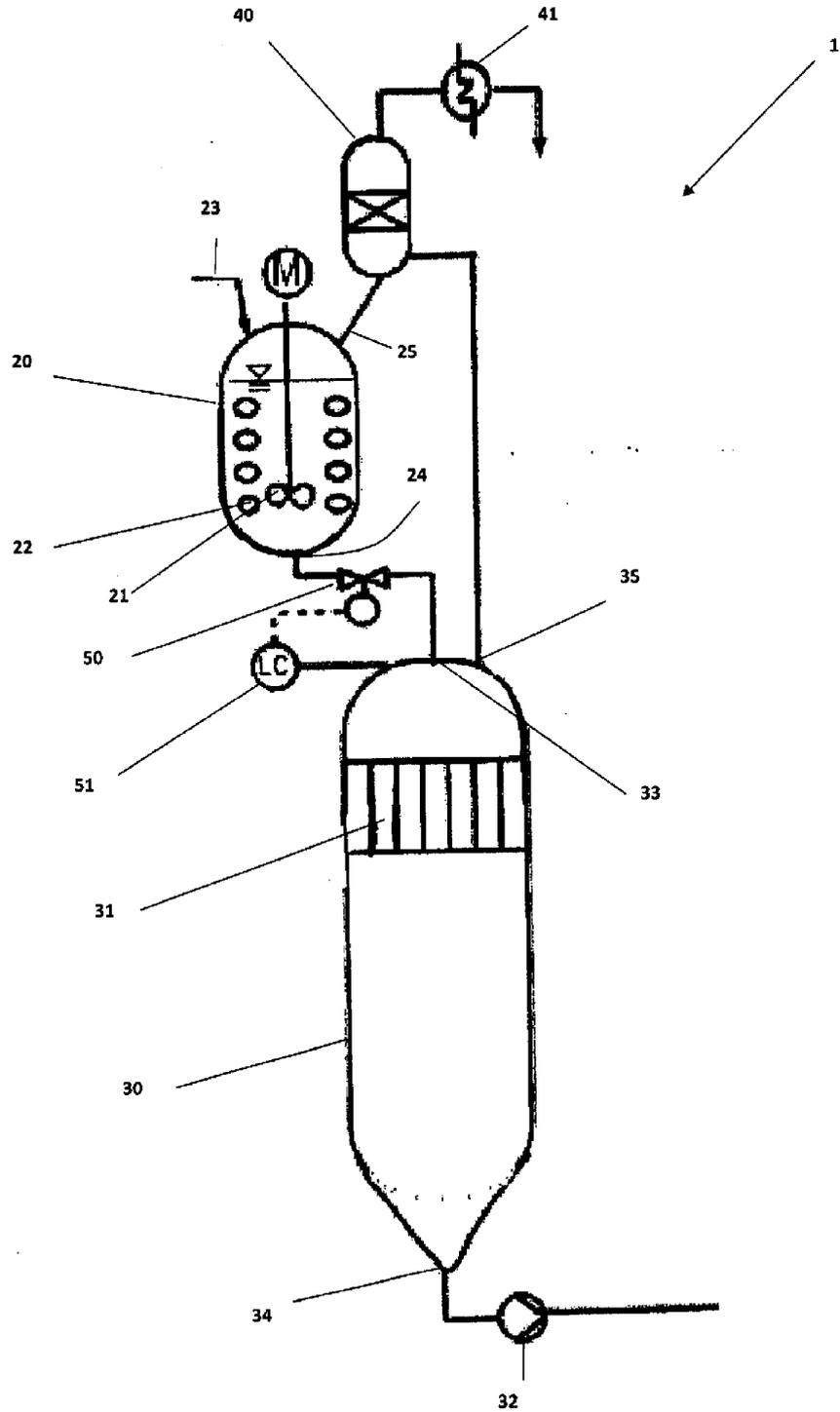


Fig. 2

