



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 953**

51 Int. Cl.:
C07D 207/26 (2006.01)
C07D 201/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01933954 .8**
86 Fecha de presentación : **10.05.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1280769**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de residuos de pirrolidona y N-vinilpirrolidona.**

30 Prioridad: **11.05.2000 DE 100 22 988**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Helfert, Herbert;**
Schmidt-Radde, Martin;
Laqua, Gerhard;
Eiden, Ulrich;
Scholl, Stephan y
Übler, Christoph

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 para la elaboración de residuos de pirrolidona y N-vinilpirrolidona.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de residuos de la obtención de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona.

10 Se sintetiza pirrolidona técnicamente mediante reacción de butirolactona con amoníaco. Principalmente se emplea como producto intermedio para la síntesis de N-vinilpirrolidona, en la que se hace reaccionar la pirrolidona con etino para dar N-vinilpirrolidona. N-vinilpirrolidona se emplea para la obtención de polivinilpirrolidona, que encuentra aplicación como agente auxiliar en cosmética y farmacia.

15 Hasta la fecha se eliminaron los residuos de la obtención de pirrolidona y N-vinilpirrolidona incinerándose éstos respectivamente bajo alimentación de oxígeno. Hasta la fecha, una separación previa de pirrolidona y N-vinilpirrolidona a partir de los residuos a eliminar era difícil técnicamente y poco razonable desde el punto de vista económico.

20 Por lo tanto, la tarea que motiva la invención consistía en crear un procedimiento para la elaboración de residuos de pirrolidona y N-vinilpirrolidona, que posibilitara una separación económica de pirrolidona y N-vinilpirrolidona a partir de los residuos.

25 Para la solución de este problema se propone someter a una termólisis los residuos de la obtención de pirrolidona y N-vinilpirrolidona por separado o conjuntamente. Sorprendentemente se descubrió que, en este caso, se puede formar y separar más pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona que la obtenida previamente en los respectivos residuos, mediante lo cual se reducen considerablemente los residuos finales remanentes.

30 Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de residuos de la obtención de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona, que está caracterizado por que los residuos se someten a una termólisis. De modo especialmente preferente se elaboran los residuos reunidos de la obtención de pirrolidona y N-vinilpirrolidona. En la siguiente descripción de la figura, el ejemplo y las sub reivindicaciones se describen formas de ejecución preferentes.

35 La única figura muestra un procedimiento de invención preferente con destilación y/o condensación sucesiva a la termólisis.

40 En la presente, el concepto pirrolidona designa el compuesto 2-pirrolidona, que es conocido también como butirolactama. En la presente, N-vinilpirrolidona designa el compuesto N-vinil-2-pirrolidona (o N-vinilbutirolactama).

45 Los residuos que se pueden elaborar con el procedimiento según la invención no están sujetos a limitaciones especiales. Son apropiados todos los residuos que se producen en la obtención de pirrolidona, o bien N-vinilpirrolidona tras su separación del producto de síntesis.

50 Convenientemente se obtiene pirrolidona por vía técnica mediante síntesis de γ -butirolactona con amoníaco en presencia de agua a presión elevada y temperatura elevada, a modo de ejemplo 240°C, con reacción casi cuantitativa. El amoníaco conducido en exceso, así como el agua, se separan tras la síntesis, y se devuelven a la síntesis. Para la obtención del producto de valor pirrolidona, después se lleva a cabo convenientemente una destilación de dos etapas. En la primera etapa se separan productos de bajo punto de ebullición, es decir, componentes que entran en ebullición a temperatura más baja que la pirrolidona, a modo de ejemplo agua, componentes amínicos y butirolactona. En la segunda etapa se separan productos que no entran en ebullición, o de punto de ebullición elevado, es decir, compuestos que tienen un punto de ebullición más elevado que la pirrolidona, a través de un evaporador de capa fina. En este caso, el producto de valor deseado pirrolidona se obtiene generalmente una pureza de más de un 99,5% (pirrolidona pura) como producto de cabeza, mientras que el producto de cola con los productos que no entran en ebullición, o de punto de ebullición elevado, que contienen aún cantidades residuales de pirrolidona, constituye el residuo de pirrolidona a eliminar, que se puede elaborar según la invención.

55 Para la síntesis de N-vinilpirrolidona, la pirrolidona pura se vinila a continuación con etino en presencia de un catalizador de vinilado apropiado, a modo de ejemplo pirrolidona potásica, con una conversión parcial de un 20 a un 70%. La reacción de vinilado se lleva a cabo con etino preferentemente en un reactor de presión. A continuación, para la obtención de N-vinilpirrolidona a partir del producto de síntesis se lleva a cabo convenientemente una destilación de dos etapas. En la primera etapa de destilación se separan preferentemente a presión reducida y temperatura elevada, preferentemente 150 a 160°C, los productos de bajo punto de ebullición, es decir, compuestos con un punto de ebullición más reducido que el punto de ebullición de N-vinilpirrolidona, en especial etino excedente, agua y componentes amínicos. El producto de cola de la primera etapa de destilación se alimenta a la segunda etapa de destilación. En la segunda etapa de destilación se obtiene como producto de cabeza una N-vinilpirrolidona con una pureza de aproximadamente un 90% (pirrolidona cruda y N-vinilpirrolidona), que se puede purificar adicionalmente a un grado de pureza deseado. El producto de cola de la segunda etapa de destilación, además de productos que no entran en ebullición y productos de punto de ebullición elevado, es decir, compuestos con un punto de ebullición más elevado que el punto de ebullición de N-vinilpirrolidona, contiene aún pirrolidona y restos de N-vinilpirrolidona. El producto de cola de la segunda etapa de destilación se alimenta completa o parcialmente a una tercera etapa de destilación, que se lleva a cabo en un evaporador de capa fina. El producto de cola de la tercera etapa de destilación representa el residuo de

N-vinilpirrolidona a eliminar, que se puede elaborar según la invención. En la tercera etapa de destilación se efectúa además la separación de pirrolidona no transformada, que se devuelve a la reacción de vinilado.

En el caso del residuo de pirrolidona se trata preferentemente de un residuo que tiene la composición de un producto de cola, que se obtiene mediante reacción de γ -butirolactona y amoníaco para dar pirrolidona tras separación por destilación, en especial como se describe anteriormente. Por consiguiente, en el caso del residuo de N-vinilpirrolidona se trata preferentemente de un residuo que tiene la composición de un producto de cola, que se obtiene mediante reacción de pirrolidona con etino para dar N-vinilpirrolidona tras elaboración por destilación, en especial como se describe anteriormente.

Los residuos de pirrolidona especialmente apropiados contienen un 0 a un 10% en peso, en especial un 3,2 a un 4,1% en peso de pirrolidona, un 0,2 a un 3% en peso, en especial un 0,8 a un 1,2% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo, un 3 a un 15% en peso, en especial aproximadamente un 5% en peso de sodio, y como resto componentes orgánicos, a modo de ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona y aniones orgánicos de sales, referido respectivamente a un 100% en peso de residuo de pirrolidona. Los residuos de N-vinilpirrolidona especialmente apropiados contienen un 0 a un 10% en peso, en especial un 1 a un 4% en peso de N-vinilpirrolidona, un 10 a un 70% en peso, en especial un 40 a un 60% en peso de pirrolidona, un 0 a un 10% en peso, en especial aproximadamente un 1 a un 4% en peso de etiliden-N,N'-bispirrolidona, un 0 a un 5% en peso, en especial un 1 a un 3% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo, y como resto componentes orgánicos, a modo de ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona, aniones orgánicos de sales, referido respectivamente aun 100% en peso de residuo de N-vinilpirrolidona. Los residuos de pirrolidona y N-vinilpirrolidona se pueden someter al procedimiento según la invención por separado o en mezcla, siendo especialmente preferente el empleo de residuos mixtos. En el caso de empleo de residuos mixtos, éstos se emplean preferentemente en proporción de residuo de pirrolidona respecto a N-vinilpirrolidona de 0,05:1 a 2:1, en especial 0,1:1 a 0,3:1, siendo preferente en la mayor parte de los casos una proporción de un 20% en peso de residuo de pirrolidona y un 80% en peso de residuo de N-vinilpirrolidona, referido respectivamente a un 100% en peso de residuo mixto. De este modo, un residuo mixto especialmente apropiado tiene la siguiente composición, referida respectivamente a un 100% en peso de residuo mixto: un 1 a un 20% en peso, en especial un 4,5 a un 13% en peso de pirrolidona; menos de un 10% en peso, en especial menos de un 1% en peso de N-vinilpirrolidona; un 0 a un 10% en peso, en especial un 3,0 a un 6,0% en peso de etiliden-N,N'-bispirrolidona; un 0 a un 8% en peso, en especial un 1,0 a un 4,0% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo; un 0,5 a un 4% en peso, en especial aproximadamente un 2% en peso de iones sodio; un 5 a un 20% en peso, en especial aproximadamente un 8% en peso de iones potasio; y como resto en especial un 67 a un 80% en peso de componentes orgánicos, a modo de ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona y aniones de sales.

En el caso de la termólisis llevada a cabo según la invención, en la presente se trata de la descomposición de compuestos bajo la influencia de energía térmica, pudiéndose designar este proceso también pirólisis bajo condiciones de temperatura más agudas. Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la pirólisis según la invención no están sujetas a limitaciones especiales. La termólisis se lleva a cabo a temperatura elevada, en especial a una temperatura en el intervalo de 180 a 250°C, de modo especialmente preferente de 200 a 230°C. La termólisis se lleva a cabo ventajosamente a presión reducida, en especial a 0,1 hasta 5 MPa (1 a 50 mbar) de presión absoluta, de modo especialmente preferente a 0,5 hasta 2 MPa (5 a 20 mbar) de presión absoluta. Los tiempos de residencia apropiados se pueden determinar fácilmente por el especialista, habiéndose mostrado ventajoso un tiempo de residencia de 1 a 10 horas, preferentemente de 3 a 5 horas, referido respectivamente a los residuos empleados.

Los reactores apropiados para la puesta en práctica de la termólisis no están sujetos tampoco a limitaciones especiales. Son apropiados todos los reactores conocidos por el especialista en este campo. Son especialmente preferentes reactores tubulares o calderas de permanencia trasvasadas por bomba, ya que estas garantizan un buen entremezclado. En la mayor parte de los casos son preferentes como reactores de termólisis combinaciones de calderas de permanencia y evaporadores de capa fina. También son apropiados reactores con mecanismos de agitación calentados, autolimpiadores (Discotherm, secadores de Liszt). La termólisis se puede llevar a cabo continua o discontinuamente, siendo preferente una puesta en práctica continua.

En un acondicionamiento ventajoso de la invención, tras y/o en la termólisis se somete a una destilación o rectificación la corriente de vapores producida en este caso. Las columnas apropiadas a tal efecto no están sujetas a limitaciones especiales. A modo de ejemplo se pueden emplear columnas de empaquetadura, columnas de cuerpos de relleno o columnas de platos. El producto de cabeza de la destilación o rectificación se puede condensar, escluidose una parte del condensado, y pudiéndose introducir el resto en la columna como reflujo. El producto de valor, es decir, la pirrolidona o N-vinilpirrolidona, se puede extraer como extracción lateral o como producto de cola, pudiéndose devolver al reactor de termólisis una parte de la cola para retener componentes interferentes de punto de ebullición elevado. En otro acondicionamiento preferente de la invención, los vapores producidos en la termólisis se condensan en un condensador, pudiéndose devolver parcialmente al reactor de termólisis, o pudiéndose extraer como producto de valor, y en caso dado elaborar adicionalmente el condensado producido. Existe también la posibilidad de condensar sólo una parte de vapores de la reacción de termólisis, y alimentar el resto a una destilación o rectificación como se ha descrito anteriormente.

En otro acondicionamiento preferente, el residuo remanente tras y/o en la termólisis se esclusa del reactor, y se elimina de modo apropiado, a modo de ejemplo se incinera tras confección con un diluyente para la reducción de viscosidad.

El procedimiento según la invención, referido a un 100% en peso de residuos empleados, posibilita la obtención de un 15 a un 40% en peso, en especial de un 20 a un 30% en peso de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona con una pureza de al menos un 95% en peso, referido al destilado total de la reacción de termólisis. Sorprendentemente se descubrió que, con el procedimiento según la invención, se obtienen no sólo las cantidades de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona contenidas en los residuos, sino que además se forman cantidades adicionales considerables de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona. Por consiguiente, con el procedimiento según la invención se puede separar más producto de valor que el obtenido previamente en los residuos. Esto conduce a una reducción considerable de las cantidades de residuo remanente a eliminar. Con ello, el procedimiento según la invención conduce a ahorros de coste considerables en la eliminación de residuos de pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona.

La figura muestra un procedimiento preferente según la invención con la destilación y/o condensación posteriores a la termólisis. Los residuos 1 se alimentan al reactor de termólisis 2, a modo de ejemplo una burbuja de termólisis. En esta tiene lugar la reacción termolítica de residuos bajo presión reducida y a temperatura elevada mediante alimentación de calor del evaporador 3, preferentemente un evaporador de circulación. Los vapores producidos 4 se pueden condensar parcial o completamente en un condensador 5 bajo vacío 17. El condensado producido se puede devolver parcialmente al reactor de termólisis a través del conducto 6 y/o extraer como producto de valor a través del conducto 7, y en caso dado elaborar adicionalmente. De modo alternativo, los vapores 4 producidos en la reacción de termólisis se pueden alimentar completa o parcialmente a una columna de rectificación 8, en cuyo caso se trata preferentemente de una columna de empaquetadura normal. Los vapores 9 que abandonan la columna en la cabeza se condensan en un condensador 10 bajo vacío 18. Una parte de condensado se puede escluser como extracción de cabeza 11, el resto se puede añadir de nuevo a la columna 8 como reflujo 12. La corriente de productos de valor, que contiene la pirrolidona y/o N-vinilpirrolidona deseada, se puede extraer como extracción lateral 13, o a partir de la descarga de columna a través del conducto 14. En el caso de extracción de la corriente de productos de valor como extracción lateral, la pureza del producto de valor es más elevada, generalmente asciende al menos a un 95% en peso de pirrolidona y un 3% en peso de N-vinilpirrolidona. La extracción de columna restante 15 se devuelve al reactor de termólisis 2 para la retención de componentes interferentes de punto de ebullición elevado. El residuo restante remanente tras la termólisis se esclusa y se elimina a través del conducto 16.

La invención se explica más detalladamente por medio del siguiente ejemplo, que representa una forma preferente de ejecución de la invención.

Ejemplo

Se llevaron a cabo ensayos con tres residuos diferentes, esto es, con un residuo de pirrolidona, con un residuo de N-vinilpirrolidona, y con residuos reunidos de pirrolidona y N-vinilpirrolidona. La composición del residuo de pirrolidona era la siguiente, referida respectivamente a un 100% en peso del residuo de pirrolidona:

un 3,2 a un 4,1% en peso de pirrolidona,

un 0,8 a un 1,2% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo,

aproximadamente un 5% en peso de iones sodio, y como resto (no registrable mediante cromatografía de gases) componentes orgánicos (por ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona, aniones orgánicos de sales).

La composición del residuo de N-vinilpirrolidona, referida respectivamente a un 100% en peso de N-vinilpirrolidona, era la siguiente:

aproximadamente un 0,11% en peso de N-vinilpirrolidona,

aproximadamente un 7,5% en peso de pirrolidona,

aproximadamente un 6,4% en peso de etiliden-N,N'-bispirrolidona,

aproximadamente un 0,9% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo, y como resto (no registrable mediante cromatografía de gases) componentes orgánicos (por ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona, o bien vinilpirrolidona, aniones orgánicos de sales).

La composición del residuo reunido de pirrolidona y N-vinilpirrolidona, referida respectivamente a un 100% en peso de residuo reunido, era la siguiente:

un 4,5 a un 13% en peso de pirrolidona,

menos de un 0,1% en peso de N-vinilpirrolidona,

un 3,0 a un 6,0% en peso de etiliden-N,N'-bispirrolidona,

un 1,0 a un 4,0% en peso de 4-(N-pirrolidono)-n-butironitrilo,

ES 2 288 953 T3

aproximadamente un 2% en peso de iones sodio,

aproximadamente un 8% de iones potasio, y

- 5 un 67 a un 80% en peso (no registrable mediante cromatografía de gases) de componentes orgánicos (por ejemplo oligómeros y polímeros de pirrolidona y vinilpirrolidona, aniones orgánicos de sales).

Los residuos se sometieron a una termólisis con destilación simultánea, bajo condiciones idénticas respecto a presión, temperatura, tiempo de permanencia y entremezclado, que se llevó a cabo como sigue.

10

En un matraz de cuatro bocas de 2 l con agitador metálico se pesaron 1500 g de residuo fresco (a aproximadamente 130°C). En el matraz de cuatro bocas se aplicó una columna de cuerpos de relleno (altura 20 cm; diámetro 3 cm) con anillos de vidrio de 5 mm, cabeza de columna controlada manualmente, y depósito de destilado de 500 ml (matraz de una boca), y el residuo se calentó a 160 hasta 170°C por medio de un baño de aceite (aceite de silicona). Después se puso en funcionamiento el agitador metálico, y se aplicó cuidadosamente un vacío de 1 a 3 mbar por medio de una bomba de vacío de válvula giratoria. Se siguió calentando lentamente hasta que en la cabeza de la columna se ajustó un reflujo satisfactorio. Después de una hora bajo reflujo total se destiló una primera fracción con una proporción de reflujo de 3:1. La destilación de la primera fracción había concluido tan pronto ya no se produjo más destilado a una temperatura de cola de aproximadamente 220°C. Para la obtención de una segunda fracción se enfrió la cola a aproximadamente 180°C mediante reducción del baño de aceite, se aumentó el vacío con nitrógeno, y se reemplazó la columna con 250 ml de depósito de destilado mediante un paso de destilación simple (pieza de Claisen con refrigerante de Liebig). Tras nueva aplicación de vacío a 1 hasta 3 mbar se destiló la segunda fracción hasta una temperatura final de cola de aproximadamente 240°C.

- 25 Se analizaron las dos fracciones obtenidas para los respectivos residuos. En este caso se obtuvieron los rendimientos en productos de valor indicados en la siguiente tabla. En la tabla se indica la cantidad de residuo empleada respecto a destilado total, las concentraciones de producto de valor halladas en el destilado, así como los rendimientos en producto de valor resultantes. Todos los resultados se refieren a la suma de la respectiva primera y segunda fracción.

30

TABLA

Termólisis de diferentes residuos

35

40

45

50

	Residuo de pirrolidona	Residuo de N- vinilpirrolidona	Residuos reunidos de pirrolidona y N- vinilpirrolidona
Destilado total [% en g]	38	31,2	35,8
γ -butirolactona [% en g]	7,9	-	-
Pirrolidona [% en g]	37,1	73,4	69,8
N-vinilpirrolidona [% en g]	-	10,0	10,3
Σ otros [% en g]	55,0	16,6	19,9
Rendimiento en producto de valor [% en g]	14,1	26,0	28,7

55

60

Como se desprende de la tabla, en todos los residuos se destilaron considerablemente más producto(s) de valor que los que eran de esperar según los análisis cuantitativos del respectivo material de partida. De este modo, en el residuo reunido, las cantidades destiladas de pirrolidona y N-vinilpirrolidona correspondían a un contenido en pirrolidona de un 25%, así como un contenido en N-vinilpirrolidona de un 3,7%, referido respectivamente al residuo reunido empleado. No obstante, ya que el residuo empleado contenía menos de un 13% en peso de pirrolidona y menos de un 0,1% en peso de vinilpirrolidona, se formó producto de valor durante la termólisis correspondientemente a la diferencia, que se situaba al menos en el doble de las cantidades a esperar.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la elaboración de residuos de la obtención de pirrolidona, N-vinilpirrolidona o pirrolidona y N-vinilpirrolidona, teniendo los residuos la composición de un producto de cola, que se obtiene mediante reacción de γ -butirolactona y amoníaco para dar pirrolidona, y/o mediante reacción de pirrolidona y etino para dar N-vinilpirrolidona, respectivamente tras purificación por destilación, **caracterizado** porque los residuos reunidos de la obtención de pirrolidona y N-vinilpirrolidona se someten a una termólisis, que se lleva a cabo en un tiempo de residencia de 1 a 10 horas, referido a los residuos empleados.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los residuos reunidos se emplean en proporción de residuo de pirrolidona respecto a residuo de N-vinilpirrolidona de 0,05:1 a 2:1.

15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la termólisis se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 180 a 250°C.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la termólisis se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 a 5 MPa (1 a 50 mbar) de presión absoluta.

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los vapores producidos en la termólisis se someten a una destilación o rectificación.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los vapores producidos en la termólisis se someten a una condensación.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

