

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102280**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het zuiveren van epsilon-caprolactam.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C07D 223/10, C07D 201/16.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag-Nr. 8102280.

②2 Ingediend 9 mei 1981.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 december 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Peter F.M. RULKENS te Limbricht

Nicolaas F. HAASEN te Limbricht

Otto G. PLANTEMA te Nederweert Eind

B. v. d. I. E.

- 9 MEI 1981

1

3279

WERKWIJZE VOOR HET ZUIVEREN VAN ϵ -CAPROLACTAM

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het zuiveren van ϵ -caprolactam (grondstof voor o.a. Nylon-6) verkregen door omlegging volgens Beckmann van cyclohexanonoxime. Een dergelijk caprolactam bevat verschillende verontreinigingen die verwijderd moeten worden om een voor polymerisatie geschikt produkt te verkrijgen. Dit geschiedt in een aantal bewerkingen die men veelal onderscheidt in een vóórzuivering en een eindzuivering. Deze laatste zuivering wordt gewoonlijk uitgevoerd door het caprolactam, dat reeds een hoge zuiverheid heeft bijvoorbeeld 99 %, te onderwerpen aan een destillatie onder verminderde druk.

Volgens de Duitse octrooiaanvraag 2035859 kan een destillatie van ontwaterd vloeibaar ruw caprolactam zeer geschikt worden uitgevoerd met behulp van 3 filmrectificatoren en 3 filmverdamper.

Bij toepassing van deze bekende manier van destillatie voor de eindzuivering van caprolactam, verkregen door omlegging van cyclohexanonoxime met behulp van zwavelzuur of oleum, is echter gebleken dat de zuiverheid van het verkregen eindprodukt nog voor verbetering vatbaar is. Er is nu een destillatie-methodiek gevonden voor de eindzuivering van ontwaterd caprolactam (watergehalte minder dan 1 gew.-%) waarbij zeer zuiver caprolactam kan worden verkregen en die minder apparatuurkosten vergt. De werkwijze volgens de uitvinding voor het zuiveren van ϵ -caprolactam, verkregen door omlegging van cyclohexanonoxime met behulp van zwavelzuur of oleum, door het te zuiveren caprolactam te onderwerpen aan een destillatie onder verminderde druk met afscheiding van laag-kokende en hoog-kokende verontreinigingen is hierdoor gekenmerkt, dat men de destillatie uitvoert in 2 trappen met in elke trap een verdamper met een rectificatie-kolom, die pakkingmateriaal bevat met een drukval van minder dan 2,5 mbar per theoretische schotel, het te zuiveren caprolactam toevoert aan de rectificatiekolom van de 1e trap, uit deze kolom als topprodukt de laag-kokende

8102280

- verontreinigingen afvoert, het in de 1e trap overblijvende bodemprodukt toevoert aan de 2e trap, de hoogkokende verontreinigingen afvoert als bodemprodukt van de rectificatie-kolom van de 2e trap en als topprodukt van deze kolom het gezuiverde caprolactam wint. De genoemde
- 5 drukval van minder dan 2,5 mbar per theoretische schotel heeft betrekking op een meting onder standaardcondities, namelijk de rectificatie van een cis-trans dekaliemengsel (50 % cis en 50 % trans) onder totale reflux bij een druk van 50 mbar en een dampsnelheid van 5,2 m/s.
- 10 Bij de destillatie volgens de uitvinding kan men diverse verdamper toepassen, bijvoorbeeld een valfilmverdamer. Als pakkingmateriaal voor de destillatiekolommen is elk pakkingmateriaal geschikt waarbij de drukval minder dan 2,5 mbar per theoretische schotel bedraagt. Een dergelijk pakkingmateriaal is in de handel verkrijgbaar, bijvoorbeeld
- 15 Intalox metaal pakking (beschreven in Chemical Engineering Progress Maart 1979 pag. 86-91), Sulzer pakking type BX (zie Chemie Ingenieur Technik deel 37 pag. 322, 1965) en Sulzer pakking type Mellapak (zie Chemical Engineering Progress November 1977 pag. 71-77). Bij voorkeur wordt een pakkingmateriaal toegepast waarbij bedoelde drukval minder
- 20 dan 1,5 mbar per theoretische schotel bedraagt bijvoorbeeld het genoemde type Mellapak van Sulzer. Het aantal benodigde theoretische schotels in de rectificatie-kolommen is afhankelijk van het gewenste scheidend vermogen. Gewoonlijk kan met 5-15 theoretische schotels in de 1e trap en 1-5 in de 2e trap een goed resultaat worden verkregen.
- 25 De toevoer van het te zuiveren caprolactam aan de rectificatie-kolom van de 1e trap kan geschieden aan de top van deze kolom of aan de kolom zelf. De toevoer van het bodemprodukt van de 1e trap aan de 2e trap kan plaatsvinden aan de verdamer of aan de rectificatie-kolom van deze trap bijvoorbeeld aan de 1e theoretische schotel vanaf de
- 30 bodem van de kolom. De zuiverheid van het volgens de uitvinding te destilleren caprolactam kan verschillend zijn en bedraagt meestal 95-99,5 %. Indien de zuiverheid van het te destilleren produkt lager dan 95 % is, dan kan dit produkt desgewenst worden gedestilleerd volgens de uitvinding doch het verdient dan aanbeveling de vóórzui-
- 35 vering te verbeteren zodat voor de eindzuivering volgens de uitvinding een uitgangsprодукt met een hogere zuiverheid dan 95 % kan

worden toegepast. De verminderde druk waarbij de destillatie volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd kan, in samenhang met de gewenste bodemtemperatuur in de rectificatiekolommen, verschillend worden gekozen. Bij voorkeur wordt in de in de rectificatie-kolom van de 1e trap een bodemdruk van 5-30 mbar en in de rectificatie-kolom van de 2e trap een bodemdruk van 5-15 mbar toegepast. De bodemtemperatuur van de rectificatie-kolom in de 1e trap wordt bij voorkeur tussen 115 en 155 °C en in de 2e trap bij voorkeur tussen 115 en 145 °C gekozen. In de volgende voorbeelden wordt de uitvinding nader toegelicht:

10

Voorbeeld I

In een 2 traps-vacuümdestillatie-inrichting met in elke trap een rectificatie-kolom met een condensor en een valfilmverdamper voor het verhitten der bodemvloeistof wordt ϵ -caprolactam, verkregen door omlegging van cyclohexanonoxime met oleum, (zuiverheid 99,4 gew.-%) gezuiverd. Als valfilmverdamper wordt een Normag valfilmverdamper type 9318 S toegepast. In de rectificatie-kolommen (diameter 7 cm) wordt Sulzer pakking type BX (drukval 0,7 mbar per theoretische schotel) toegepast.

Het te zuiveren caprolactam wordt in een hoeveelheid van 8827 g per uur toegevoerd aan de rectificatie-kolom van de 1e trap (7,5 theoretische schotels) op de 5e theoretische schotel (gerekend vanaf de bodem). De bodemdruk van de rectificatie-kolom bedraagt 12 mbar, de temperatuur in de bodem 141 °C en in de top 134,5 °C. In de valfilmverdamper van de 1e trap wordt een verwarmingsmedium toegepast met een temperatuur van 180 °C. Per uur wordt, bij een reflux-verhouding van 3, in de 1e trap via de condensor 466 g destillaat afgevoerd. Van het in de 1e trap verkregen bodemprodukt wordt een hoeveelheid van 1972 g per uur toegevoerd aan de verdamper van de 2e trap. In deze trap bedraagt het aantal theoretische schotels van de rectificatie-kolom 2,5, de reflux-verhouding 0,3, de bodemdruk in de kolom 8 mbar, de temperatuur in de top van de kolom 123 °C en de temperatuur in de bodem van de kolom 133 °C. In de valfilmverdamper van de 2e trap wordt een verwarmingsmedium met een temperatuur van 165,5 °C toegepast. Per uur wordt in de 2e trap 1780 g ϵ -caprolactam met een zuiverheid boven 99,9 gew.-% via de condensor afgevoerd.

8102280

Het kleurgetal van het gezuiverd caprolactam bedraagt 3 °Hazen (50 gew.-% waterige oplossing), de extinctie (50 gew.-% waterige oplossing, gemeten bij een laagdikte van 4 cm met licht van 290 nm, uitgedrukt als de logaritmische waarde van het gedeelte van het licht dat geabsorbeerd wordt) bedraagt 0,11 en het permanganaatgetal is groter dan 10.000.

Voorbeeld II

In de destillatie-inrichting als beschreven in voorbeeld I wordt op de 5e theoretische schotel van de rectificatie-kolom van de 1e trap per uur 9144 g ϵ -caprolactam, verkregen door omlegging van cyclohexanonoxime met oleum, (zuiverheid 99,3 gew.-%) toegevoerd. In de 1e trap wordt bij een bodemdruk in de rectificatie-kolom van 10 mbar en een reflux-verhouding van 8, per uur 331 g destillaat via de condensor afgevoerd. De toptemperatuur in de rectificatie-kolom in de 15e trap bedraagt 133 °C en de bodemtemperatuur 142,5 °C. In de valfilmverdamper van de 1e trap wordt een verwarmingsmedium toegepast met een temperatuur van 180 °C. Van het in de 1e trap verkregen bodemprodukt wordt een hoeveelheid van 2255 g per uur toegevoerd aan de verdamper van de 2e trap. Bij een bodemdruk in de rectificatie-kolom van de 2e trap van 7,33 mbar en een reflux-verhouding van 0,05 wordt per uur 2145 g caprolactam met een zuiverheid boven 99,9 gew.-% via de condensor afgevoerd. De toptemperatuur in de rectificatie-kolom van de 2e trap bedraagt 122 °C en de bodemtemperatuur 134,5 °C. In de valfilmverdamper van de 2e trap wordt een 25 verwarmingsmedium toegepast met een temperatuur van 166 °C. Het verkregen eindprodukt heeft een kleurgetal van 2 °Hazen, een extinctie van 0,1 en een permanganaatgetal van meer dan 10.000.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het zuiveren van ϵ -caprolactam, verkregen door omlegging van cyclohexanonoxime met behulp van zwavelzuur of oleum, door het te zuiveren caprolactam te onderwerpen aan een destillatie onder verminderde druk met afscheiding van laag-
5 kokende en hoog-kokende verontreinigingen, met het kenmerk, dat men de destillatie uitvoert in 2 trappen met in elke trap een verdamper met een rectificatie-kolom, die pakkingmateriaal bevat met een drukval van minder dan 2,5 mbar per theoretische schotel, het te zuiveren caprolactam toevoert aan de rectificatie-kolom van de
10 le trap, uit deze kolom de laag-kokende verontreinigingen afvoert, het in de 1e trap overblijvende bodemprodukt toevoert aan de 2e trap, de hoog-kokende verontreinigingen afvoert als bodemprodukt van de rectificatie-kolom van de 2e trap en als topprodukt van deze kolom het gezuiverd caprolactam wint.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men in de rectificatie-kolom van beide trappen een pakkingmateriaal met een drukval beneden 1,5 mbar per theoretische schotel toepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men uitgaat van ϵ -caprolactam met een zuiverheid van 95-99,5 gew.-%.
- 20 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men in de rectificatie-kolom van de 1e trap een bodemdruk van 5-30 mbar en in de rectificatie-kolom van de 2e trap een bodemdruk van 5-15 mbar toepast.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men
25 in de rectificatie-kolom van de 1e trap een bodemtemperatuur van 115-155 °C en in de rectificatie-kolom van de 2e trap een bodemtemperatuur van 115-145 °C toepast.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en/of in de voorbeelden nader is toegelicht.
- 30 7. ϵ -caprolactam verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.