

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS

A B O G A D O S

Carrera 11A No. 94-76 Of. 305 - P.O. Box 94948, Santafé de Bogotá, Colombia, S.A.

Tels.: (571) 6162051 - 6162061 - 6161859 - 6161869

Fax: (571) 6161889

2335/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

23 26
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Reflexion: 00030044 00000001 Folios: 33
Fecha (AMD): 2000-07-04 15:32:04
Tramite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Re: Expediente No. 00030044

Solicitud de Patente en nombre de
DSM N.V.

Yo, JIMENA ESCOBAR URIBE, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Santafé de Bogotá, en la Carrera 11 A No. 94-76 Of. 305, obrando como apoderada de la sociedad DSM N.V., solicitante de la patente de la referencia, anexo al presente memorial el siguiente documento:

Copia certificada de la solicitud de Patente Número 1011936 presentada en Holanda el día 29 de abril de 1999, con la debida traducción de lo pertinente, incluyendo el capítulo reivindicatorio.

Señor Superintendente,


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C.39.779.452 de usaquén
T.P. 68228
Cód. 5376

24
27

Yo, Hermanus Johan Hendricus BOERRIGTER,
de Rolandsweg 16, 6136 BV Sittard, Holanda,
declaro solemne y sinceramente que soy fluente en Inglés y Holandés y son un
traductor competente de los mismos, y que la siguiente es, hasta donde conozco y
creo, una veraz y correcta traducción de la solicitud de patente presentada bajo el

No. 1011936

por DSM N.V.

en Holanda

el 29 de abril de 1999

para:

"PROCESO PARA LA PREPARACION DE CAPROLACTAMA"

Fecha: 27 de marzo de 2000

Sello y firma ilegible

25
28

Por medio del presente se declara que en Holanda el 29 de abril de 1999 bajo el No. 1011936,
en nombre de:

DSM N.V.

en Heerlen

una solicitud de patente fue presentada para:

("Proceso para la preparación de caprolactama")

y que los documentos adjuntos corresponden con los documentos originalmente presentados.

Rijswijk, Marzo 27, 2000.

En representación del Presidente de la Oficina de Propiedad Industrial de Holanda,

(Fdo)

A.W. van der Kruk.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de caprolactama en el cual es formada una solución de sulfato de amonio a partir de la cual cristales de sulfato de amonio y un condensado son obtenidos en un paso de cristalización, caracterizado en que el condensado es purificado y es regresado al procedimiento de producción de caprolactama.
2. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado en que la purificación es efectuada con la ayuda de carbono activado.
3. Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1 o la Reivindicación 2, caracterizado en que la purificación es efectuada por medio de un tratamiento oxidativo.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que los compuestos orgánicos son removidos del condensado.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, ~~caracterizado~~ caracterizado en que compuestos orgánicos no saturados son removidos del condensado.

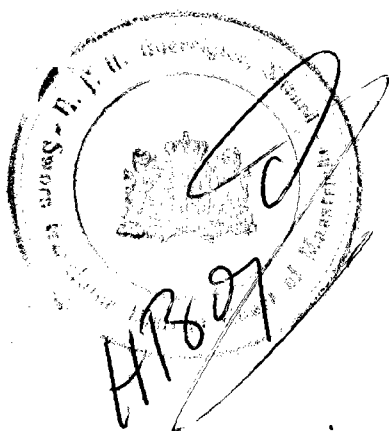
27
30

6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la octahidrofenzina es removida del condensado.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la solución de sulfato de amonio es formada durante la neutralización de la mezcla de transposición con amoníaco o amoníaco acuoso, la cual mezcla de transposición es obtenida durante la formación de caprolactama a partir de oxima de ciclohexanona a través de una transposición de Beckmann en presencia de ácido sulfúrico.

I, Hermanus Johan Hendricus BOERRIGTER,
of Rolandsweg 16, 6136 BV Sittard, the Netherlands,
do solemnly and sincerely declare that I am conversant with the
English and Dutch languages and am a competent translator thereof,
and that the following is, to the best of my knowledge and belief,
a true and correct translation of the Patent Application filed
under

No. 1011936 by DSM N.V.
in the Netherlands on 29 April 1999
for
PROCESS FOR THE PREPARATION OF CAPROLACTAM

Date: 27 March 2000



3c
29

PROCESS FOR THE PREPARATION OF CAPROLACTAM

5 The invention relates to a process for the preparation of caprolactam in which there is formed an ammonium sulphate solution from which ammonium sulphate crystals and a condensate are obtained in a crystallisation step.

10 A process of the same kind is disclosed in US-A-3,264,060. In it, a process is described for the manufacture of lactams, including caprolactam, in which process cycloalkanone oxime is rearranged by Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid,
15 whereby a lactam-containing rearrangement mixture is obtained. Subsequently, the rearrangement mixture is neutralised in a neutralisation zone with the aid of ammonia, whereby a mixture containing ammonium sulphate solution and aqueous crude lactam is obtained. Next,
20 the ammonium sulphate solution and the aqueous lactam are separated from one another.

 The ammonium sulphate solution is passed to an evaporator in which the water present in the ammonium sulphate solution partially evaporates and in
25 which ammonium sulphate crystals are liberated from the solution. In this process a mother liquor evolves which comprises the remaining non-evaporated ammonium sulphate solution. Ammonium sulphate crystals are recovered in the next process step by separating them
30 from the mother liquor with the aid of for example a centrifuge. The mother liquor separated here is then diluted by adding water, whereupon the dilute mother liquor is passed to the neutralisation zone. One possibility of accomplishing such dilution is to
35 utilise condensate obtained by condensing evaporated

water present in the evaporator. If this option is exercised, the condensate is returned to the production process for lactam.

5 The aqueous lactam stream is purified by extraction with benzene. This produces purified lactam. It has been found, however, that the purified lactam may contain a high concentration of organic contaminants that are not removed in the purification step and that the purified lactam may have a high
10 extinction measured in accordance with ISO 7059. The presence of organic contaminants in caprolactam has a highly detrimental effect in that, in the polymerisation of the caprolactam to nylon-6, such contaminants have a highly adverse effect on the
15 quality of nylon-6.

We have now found that the problem of contamination of the purified caprolactam is most acute when the condensate is returned to the production process for caprolactam. If, however, the condensate is
20 not returned to the production process for caprolactam, water from a different source needs to be added to the process. This results in strongly increased water consumption, which entails high costs. Moreover, high water consumption constitutes an environmental burden,
25 when the aim of for example the Responsible Care programmes of the chemical industry should be to alleviate the environmental burden.

The object of the invention is to provide a process for the preparation of caprolactam in which
30 unnecessary water usage is limited and in which the problem of inadequately pure caprolactam is reduced or eliminated. This object of the invention is achieved by purifying the condensate and returning it to the

production process for caprolactam. Purification of the condensate which is returned to the production process for caprolactam results in caprolactam which is substantially purer than caprolactam produced by a
5 production process in which the condensate is not purified, all other steps being identical. Purifying the condensate in accordance with the invention allows the condensate to be returned to the production process without any serious decline in purity of the
10 caprolactam. Returning the condensate in accordance with the invention strongly reduces water consumption.

There exist various production processes for caprolactam in which an ammonium sulphate solution is formed in a single or in a plurality of process
15 steps. This is possible in for example a production process in which cyclohexanone, cyclohexanone oxime and caprolactam are obtained, in that order, from benzene or toluene. An ammonium sulphate solution can be formed for example during neutralisation of the rearrangement
20 mixture with ammonia or aqueous ammonia, which rearrangement mixture is obtained during the formation of caprolactam from cyclohexanone oxime through a Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid. An ammonium sulphate solution may also form in
25 the preparation of hydroxylamine used in the reaction of cyclohexanone to form cyclohexanone oxime. The process of the invention is not limited to any production process for caprolactam nor to any process step in which an ammonium sulphate solution is formed.

30 According to the process of the invention, ammonium sulphate crystals are obtained, in a crystallisation step, from the ammonium sulphate solution by evaporating the solvent, which solvent

usually is water. This is normally effected in a crystalliser. Examples of crystallisers are described in "Perry's Chemical Engineers Handbook" by Don W. Green and James O. Maloney, 7th edition, McGraw Hill, 1997, Section 18, pages 44-55. The temperature and pressure at which the crystalliser is operated are not critical. The crystalliser usually is operated at a temperature of between 20 and 180°C and at a pressure of between 20 mbar and 8 bar. The crystalliser is preferably operated at a temperature of between 40 and 130°C and at a pressure of between 50 mbar and 2 bar.

In the crystallisation step, the vapour evolving in the crystalliser condenses, in which process a condensate is obtained. Such condensation may be effected by cooling the vapour with the aid of for example a heat exchanger.

Subsequently, the condensate is purified. Such purification may be effected in various ways. These include separation with activated carbon, oxidative treatments such as ozone treatment or a hydrogen peroxide treatment, UV irradiation, an ion exchanger, polymer absorbent, biological purification, membrane separation, extraction or distillation. It is preferred for purification to be effected with the aid of activated carbon or an oxidative treatment. It is also possible to apply a combination of the aforementioned techniques. For example, an ozone treatment can be combined with a hydrogen peroxide treatment or with UV irradiation. Aqueous streams can be purified by the aforementioned techniques in a manner known to those skilled in the art. Many such purification techniques are described in "Handbook of Separation Process Technology" by Ronald W. Rousseau,

1987, John Wiley & Sons Inc. Distillation is described on pages 229-339, extraction on pages 405-467, ion exchangers on pages 697-732, membrane separation on pages 954-981, biological purification on pages 220-221
5 and purification with activated carbon is described on pages 651-653. The "Chemical Engineer's Handbook" by John H. Perry, 4th edition, McGraw-Hill Book Company covers distillation in Section 13, extraction in Section 14, adsorption and ion exchangers in Section 16
10 and membrane separation techniques for liquids on page 19 of Section 21.

In the process of the invention, the purified condensate may be returned to the production process for caprolactam in various locations.
15 "Production process for caprolactam" here means the combination of process steps used for the preparation of caprolactam. Accordingly, the production process for caprolactam comprises also those process steps that are applied for the preparation of intermediate products
20 for caprolactam. Examples of locations to which the purified condensate may be returned are the preparation of hydroxylamine, the preparation of cyclohexanone oxime, the neutralisation of the rearrangement mixture obtained via Beckmann rearrangement and the caprolactam
25 purification.

The process of the invention is not limited to any form of caprolactam. The caprolactam preferably is ϵ -caprolactam.

Surprisingly, the unpurified condensate has
30 been found to contain organic contaminants such as cyclohexanone oxime, aniline and particularly octahydrophenazine. High concentrations of organic contaminants, in particular high concentrations of

39 37

octahydrophenazine, are found in the non-purified condensate especially where the ammonium sulphate solution is formed in the neutralisation of rearrangement mixture with ammonia or aqueous ammonia, which rearrangement mixture is obtained in the formation of caprolactam from cyclohexanone oxime via a Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid. For this reason, the process of the invention is particularly advantageous where the ammonium sulphate solution is formed in the neutralisation of rearrangement mixture with ammonia or aqueous ammonia, which rearrangement mixture is obtained in the formation of caprolactam from cyclohexanone oxime via a Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid.

The presence of the aforementioned organic contaminants in the condensate is surprising in that they are not to be found in the ammonium sulphate solution supplied to the crystalliser. Without being bound to any scientific theory, it is assumed that precursors of the aforementioned organic contaminants are present in the ammonium sulphate solution supplied to the crystalliser and that the aforementioned organic contaminants are formed in the crystallisation step. It is, in addition, surprising that the condensate is found to contain organic contaminants, such as octahydrophenazine, whose boiling point is near to that of caprolactam, which at a pressure of 1 bar has a boiling point of 270°C, which compounds, because of their boiling points, one would not expect to find in the condensate at the crystalliser operating temperature.

We have found that purifying the condensate

strongly reduces the concentration of organic contaminants, in particular the concentration of unsaturated organic compounds, more in particular the concentration of octahydrophenazine, in the condensate.

5 Each and any reduction of the concentration of organic compounds is advantageous. It is preferred for the concentration of octahydrophenazine in the condensate to be reduced by purification to less than 0.3 mg/kg, more preferably to less than 0.1 mg/kg, more
10 particularly to less than 0.01 mg/kg.

 We have also found that it is much more efficient to remove the organic contaminants, in particular to remove octahydrophenazine, from the condensate than to remove these contaminant from a
15 caprolactam-containing stream. Without being bound to any scientific theory, it is assumed that such higher efficiency is due to the fact that, as a rule, organic compounds can be separated more readily from a non-organic stream than from an organic stream.

20 The invention is now illustrated by the following example without being limited thereto.

Example I

 In this example the process is embodied as
25 schematically represented by Figure 1. To a neutralisation zone 1 are supplied rearrangement mixture 2 (28.5 tonnes/hour) consisting of 29/57 parts by weight of caprolactam and 28/57 parts by weight of sulphuric acid, and ammonia 3 (36 tonnes/hour)
30 consisting of 5/36 parts of ammonia and 31/36 parts of water. The temperature in neutralisation zone 1 is 45-55°C. In the neutralisation zone there is obtained a neutralisation mixture that contains ammonium sulphate

solution and aqueous crude caprolactam. The pH of the neutralisation mixture is 4-5. The neutralisation mixture 4 (64.5 tonnes/hour) is passed to a separator 5, in which the ammonium sulphate and the aqueous crude caprolactam are separated through phase separation. A stream of aqueous crude caprolactam 6, (19.5 tonnes/hour), consisting of 10/39 parts by weight of water and 29/39 parts by weight of caprolactam, and a stream of ammonium sulphate solution 7 (45 tonnes/hour), consisting of 19/45 parts by weight of ammonium sulphate and 26/45 parts by weight of water, exit from the separator 5. The concentration of octahydrophenazine in the ammonium sulphate solution 7 is less than 0.01 mg/kg. The ammonium sulphate solution 7 then is admitted to a series of crystallisers 8 which are operated at temperatures of between 50 and 110°C and pressures of between 100 mbar and 1.1 bar. Ammonium sulphate crystals formed in the crystallisers exit from the crystallisers in a stream 9 (19 tonnes/hour in total). Water that has evaporated in the crystallisers is caused to condense, in which process condensate is obtained. The condensate 10 (26 tonnes/hour in total) is supplied to a carbon column 11. Carbon column 11 contains 10 m³ of Norit ROX and is operated at a temperature of 90°C. The concentration of octahydrophenazine in the condensate 10 is 0.52 mg/kg and is reduced to less than 0.01 mg/kg by purification. The purified condensate 12 (26 tonnes/hour) is discharged from carbon column 11. Demineralised water 13 (5 tonnes/hour) is added to the purified condensate 12, upon a stream 14 (31 tonnes/hour) is obtained. A stream 15 (5 tonnes/hour) is added to stream 14, upon aqueous ammonia 3 is obtained. The aqueous

crude caprolactam 6 is then purified by the technique described in WO-A-9849140. There is obtained caprolactam having an octahydrophenazine concentration of less than 0.01 mg/kg and an extinction, determined in accordance with ISO 7059, of 0.10.

Comparative experiment A

The process is carried out as described in Example 1, the sole difference being that the condensate 10 is not purified. There is obtained caprolactam having an octahydrophenazine concentration of 0.95 mg/kg and an extinction of 0.19.

Example II

To a series of crystallisers was supplied an aqueous ammonium sulphate solution that had formed in neutralising rearrangement mixture with ammonia or aqueous ammonia, which rearrangement mixture had been obtained in the formation of caprolactam from cyclohexanone oxime via a Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid. The crystallisers were operated at temperatures of between 50 and 110°C and at pressures of between 100 mbar and 1.1 bar. The vapour evolving in the crystallisers was caused to condense, in which process condensate was obtained. The octahydrophenazine concentration of the condensate was measured by high-performance liquid chromatography. A concentration of 1.07 mg of octahydrophenazine per kg of condensate was measured.

This condensate was purified with the aid of an activated carbon column (diameter 1.5 cm, length 15 cm). This carbon column had been filled with 5 g of Norit ROX 0.8 carbon over a length of 9.5 cm. The

carbon had been activated by boiling in demineralised water for 30 minutes. The condensate was passed through the column at a flow rate of 40 ml of condensate per hour. The octahydrophenazine concentration of the
5 condensate so purified was measured by high-performance liquid chromatography. The measured concentration was less than 0.01 mg of octahydrophenazine per kg of condensate.

42
39

CLAIMS

1. Process for the preparation of caprolactam in which there is formed an ammonium sulphate solution from which ammonium sulphate crystals and a condensate are obtained in a crystallisation step, characterised in that the condensate is purified and is returned to the production process for caprolactam.
2. Process according to Claim 1, characterised in that purification is effected with the aid of activated carbon.
3. Process according to Claim 1 or Claim 2, characterised in that purification is effected by an oxidative treatment.
4. Process according to any one of Claims 1-3, characterised in that organic compounds are removed from the condensate.
5. Process according to any one of Claims 1-4, characterised in that unsaturated organic compounds are removed from the condensate.
6. Process according to any one of Claims 1-5, characterised in that octahydrophenazine is removed from the condensate.
7. Process according to any one of Claims 1-6, characterised in that the ammonium sulphate solution is formed during neutralisation of the rearrangement mixture with ammonia or aqueous ammonia, which rearrangement mixture is obtained during the formation of caprolactam from cyclohexanone oxime through a Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric acid.

43
40

ABSTRACT

Process for the preparation of caprolactam
in which there is formed an ammonium sulphate solution
5 from which ammonium sulphate crystals and a condensate
are obtained in a crystallisation step, with the
condensate being purified and returned to the
production process for caprolactam.

The ammonium sulphate solution preferably
10 is formed during neutralisation of the rearrangement
mixture with ammonia or aqueous ammonia, which
rearrangement mixture is obtained during the formation
of caprolactam from cyclohexanone oxime through a
Beckmann rearrangement in the presence of sulphuric
15 acid.

44
41

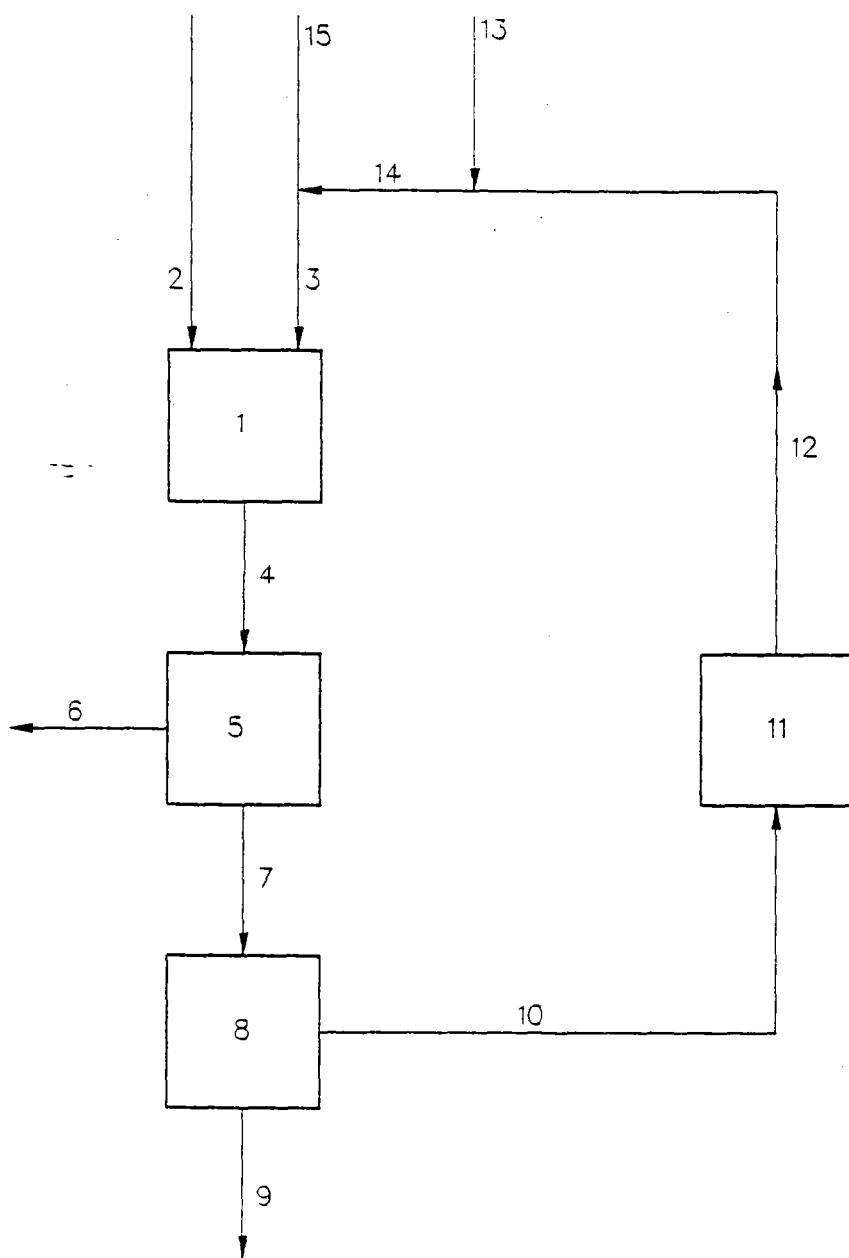


FIG. 1

92 45
KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



This is to declare that in the Netherlands on April 29, 1999 under No. 1011936,
in the name of:

DSM N.V.

in Heerlen

a patent application was filed for:

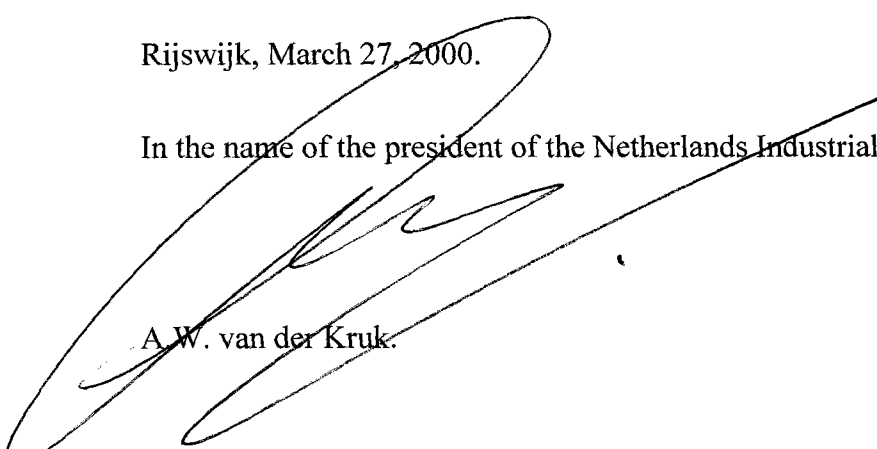
"Werkwijze voor het bereiden van caprolactam",

("Process for the preparation of of caprolactam")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, March 27, 2000.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office


A.W. van der Kruk.

10 11936

B. . . E.

- 4 MEI 1999

43/46

UITTREKSEL

- Werkwijze voor het bereiden van caprolactam,
- 5 waarbij een ammoniumsulfaatoplossing wordt gevormd,
waaruit in een kristallisatiestap
ammoniumsulfaatkristallen en een condensaat worden
verkregen, waarbij het condensaat wordt gezuiverd en
wordt teruggevoerd in het productieproces voor
- 10 caprolactam. Bij voorkeur is de ammoniumsulfaatoplossing
gevormd bij neutralisatie van omlegmengsel met ammoniak
of ammonia, welk omlegmengsel is verkregen bij de
vorming van caprolactam uit cyclohexanonoxim via een
Beckmanomlegging in aanwezigheid van zwavelzuur.

5 WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN CAPROLACTAM

De uitvinding heeft betrekking op werkwijze voor het bereiden van caprolactam, waarbij een ammoniumsulfaatoplossing wordt gevormd, waaruit in een
10 kristallisatiestap ammoniumsulfaatkristallen en een condensaat worden verkregen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit US-A-3,264,060. Hierin wordt een proces beschreven voor de productie van lactamen, waaronder caprolactam, in welk
15 proces cycloalkanonoxim met behulp van een Beckmanomlegging in aanwezigheid van zwavelzuur wordt omgelegd, waarbij een omlegmengsel wordt verkregen dat lactam bevat. Het omlegmengsel wordt vervolgens in een neutralisatiezone geneutraliseerd met behulp van
20 ammonia, waarbij een mengsel wordt verkregen dat ammoniumsulfaatoplossing en waterige ruwe lactam bevat. Vervolgens worden de ammoniumsulfaatoplossing en de waterige lactam van elkaar gescheiden.

De ammoniumsulfaatoplossing wordt in een
25 verdamper gebracht waarin het in de ammoniumsulfaatoplossing aanwezige water gedeeltelijk verdampt en waarbij ammoniumsulfaatkristallen uit de oplossing worden vrijgemaakt. Hierbij ontstaat een moederloog, omvattende de overgebleven, niet verdampte
30 ammoniumsulfaatoplossing. In een volgende processtap worden de ammoniumsulfaatkristallen gewonnen door ze, bijvoorbeeld met behulp van een centrifuge, van de moederloog te scheiden. De hierbij afgescheiden moederloog wordt vervolgens verdund door water toe te
35 voegen, waarna de verdunde moederloog naar de neutralisatiezone wordt gevoerd. Als mogelijkheid wordt

48
45

genoemd dat voor deze verdunning condensaat wordt
gebruikt dat verkregen is door condensatie van in de
verdampers verdampt water. Indien van deze mogelijkheid
gebruik wordt gemaakt, wordt het condensaat teruggevoerd
5 in het productieproces voor lactam.

De waterige lactamstroom wordt gezuiverd
door extractie met benzeen. Hierbij wordt gezuiverde
lactam verkregen. Gebleken is echter dat de gezuiverde
lactam een hoog gehalte organische verontreinigingen kan
10 bevatten die niet worden verwijderd in de zuiveringsstap
en dat de gezuiverde lactam een hoge extinctie, zoals
gemeten volgens ISO 7059, kan hebben. De aanwezigheid
van organische verontreinigingen in caprolactam is zeer
nadelig, aangezien deze, bij polymerisatie van het
15 caprolactam tot nylon-6, een zeer nadelige invloed
hebben op de kwaliteit van het nylon-6.

Wij hebben nu gevonden dat het probleem van
de verontreiniging van de gezuiverde caprolactam in
sterke mate optreedt, indien het condensaat wordt
20 teruggevoerd in het productieproces voor caprolactam.
Indien het condensaat echter niet wordt teruggevoerd in
het productieproces voor caprolactam, dient water uit
een andere bron in het proces gebracht te worden. Dit
heeft een sterk verhoogd waterverbruik tot gevolg,
hetgeen hoge kosten met zich meebrengt. Bovendien wordt
door een hoog waterverbruik het milieu belast, terwijl
het juist, onder andere in het kader van 'Responsible
Care' programma's van de chemische industrie, van belang
is de milieubelasting te verminderen.

Het doel van de uitvinding is te voorzien in
een werkwijze voor het bereiden van caprolactam, waarbij
het waterig verbruik van water wordt beperkt en waarbij het
probleem van een onvoldoende zuiver caprolactam wordt
vermeden of opgeheven. Dit doel wordt volgens de
uitvinding bereikt doordat het condensaat wordt

ammoniumsulfaatoplossing verkregen door het laten optreden van verdamping van het oplosmiddel, welk oplosmiddel gewoonlijk water is. Dit geschiedt gewoonlijk in een kristallisator. Voorbeelden van

5 kristallisatoren zijn beschreven in "Perry's Chemical Engineers Handbook", door Don W. Green en James O. Maloney, 7e editie, McGraw Hill, 1997, hoofdstuk 18, pagina's 44-55. De temperatuur en druk, waarbij de kristallisator wordt bedreven is niet kritisch.

10 Gewoonlijk wordt de kristallisator bedreven bij een temperatuur van tussen de 20 en 180 °C en bij een druk tussen de 20 mbar en 8 bar. Bij voorkeur wordt de kristallisator bedreven bij een temperatuur van tussen de 40 en 130 °C en bij een druk van tussen 50 mbar en 2

15 bar.

In de kristallisatiestap vindt condensatie van de in de kristallisator gevormde damp plaats, waarbij een condensaat wordt verkregen. Deze condensatie kan bijvoorbeeld plaatsvinden door afkoeling van de

20 damp, bijvoorbeeld met behulp van een warmtewisselaar.

Het condensaat wordt vervolgens gezuiverd. Deze zuivering kan op allerlei manieren plaatsvinden. Verschillende mogelijkheden zijn scheiding met behulp van actieve kool, oxidatieve behandelingen, zoals

25 bijvoorbeeld een ozonbehandeling of een waterstofperoxidebehandeling, UV-bestraling, een ionenwisselaar, polymeer absorbens, biologische zuivering, membraanscheiding, extractie, of destillatie. Bij voorkeur wordt zuivering met behulp van actieve kool

30 of een oxidatieve behandeling toegepast. Het is ook mogelijk om een combinatie van bovengenoemde technieken toe te passen. Zo kan een ozonbehandeling bijvoorbeeld gecombineerd worden met een waterstofperoxidebehandeling of met UV-bestraling. Het zuiveren van waterige stromen

35 met behulp van bovengenoemde technieken kan op een voor

bijzonder octahydrofenazine. Hoge concentraties organische verontreinigingen, in het bijzonder hoge concentraties octahydrofenazine, worden in het bijzonder in het niet gezuiverde condensaat aangetroffen, indien
5 de ammoniumsulfaatoplossing is gevormd bij neutralisatie van omlegmengsel met ammoniak of ammonia, welk omlegmengsel is verkregen bij de vorming van caprolactam uit cyclohexanonoxim via een Beckmanomlegging in aanwezigheid van zwavelzuur. De werkwijze volgens de
10 uitvinding is daarom van bijzonder voordeel indien de ammoniumsulfaatoplossing gevormd is bij neutralisatie van omlegmengsel met ammoniak of ammonia, welk omlegmengsel is verkregen bij de vorming van caprolactam uit cyclohexanonoxim via een Beckmanomlegging in
15 aanwezigheid van zwavelzuur.

De aanwezigheid van bovengenoemde organische verontreinigingen in het condensaat is verrassend, aangezien deze niet in de aan de kristallisator toegevoerde ammoniumsulfaatoplossing worden
20 aangetroffen. Zonder aan enige wetenschappelijke theorie gebonden te zijn wordt aangenomen dat precursors van bovengenoemde organische verontreinigingen in de aan de kristallisator toegevoerde ammoniumsulfaatoplossing aanwezig zijn en dat bovengenoemde organische
25 verontreinigingen in de kristallisatiestap worden gevormd. Het is bovendien verrassend dat in het condensaat organische verontreinigingen, zoals bijvoorbeeld octahydrofenazine, worden aangetroffen, waarvan het kookpunt in de buurt ligt van caprolactam
30 dat bij een druk van 1 bar een kookpunt heeft van 270 °C, en van welke verbindingen op basis van hun kookpunt niet verwacht zou worden dat zij bij de temperatuur waarbij de kristallisator wordt bedreven, in het condensaat worden aangetroffen.

35 Wij hebben gevonden dat het zuiveren van het

condensaat het gehalte organische verbindingen, in het bijzonder het gehalte onverzadigde organische verbindingen, en meer in het bijzonder het gehalte octahydrofenazine in het condensaat sterk terugbrengt.

- 5 Elke vermindering van het gehalte organische verbindingen is van voordeel. Bij voorkeur wordt het gehalte octahydrofenazine in het condensaat door de zuivering teruggebracht tot minder dan 0,3 mg/kg, meer bij voorkeur tot minder dan 0,1 mg/kg, in het bijzonder
10 tot minder dan 0,03 mg/kg en meer in het bijzonder tot minder dan 0,01 mg/kg.

Wij hebben bovendien gevonden dat het verwijderen van de organische verontreinigingen en in het bijzonder het verwijderen van octahydrofenazine uit
15 het condensaat veel effectiever is dan het verwijderen van deze verontreinigingen uit een caprolactam bevattende stroom. Zonder aan enige wetenschappelijke theorie gebonden te zijn wordt aangenomen dat deze hogere effectiviteit bereikt wordt, aangezien het in de
20 regel gemakkelijker is organische verbindingen van een niet organische stroom te scheiden dan van een organische stroom.

De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van het volgende voorbeeld zonder hiertoe te zijn
25 beperkt.

Voorbeeld I

In dit voorbeeld wordt de werkwijze uitgevoerd, zoals schematisch is weergegeven in figuur
30 1. In een neutralisatiezone 1 worden omlegmengsel 2 (28,5 ton/uur) met een samenstelling van 29/57 gewichtsdeel caprolactam en 28/57 gewichtsdeel zwavelzuur, en ammonia 3 (36 ton/uur), met een samenstelling van 5/36 deel ammoniak en 31/36 deel

waarbij een stroom water 14 (31 ton/uur) wordt
verkregen. Aan stroom 14 wordt ammoniak 15 (5 ton/uur)
toegevoerd, waarbij ammonia 3 wordt verkregen. Het
waterige ruwe caprolactam 6 wordt vervolgens gezuiverd
5 volgens de methode zoals beschreven in WO-A-9849140.
Caprolactam wordt verkregen met een
octahydrofenazineconcentratie van minder dan 0,01 mg/kg
en een extinctie, zoals bepaald volgens ISO 7059, van
0,10.

10

Vergelijkend experiment A

De werkwijze wordt uitgevoerd, zoals
beschreven in voorbeeld 1, met als enig verschil dat het
condensaat 10 niet wordt gezuiverd. Caprolactam wordt
15 verkregen met een octahydrofenazineconcentratie van 0,95
mg/kg en een extinctie van 0,19.

Voorbeeld II

Aan een serie kristallisatoren werd een
20 waterige ammoniumsulfaatoplossing toegevoerd, die was
gevormd bij neutralisatie van omlegmengsel met ammoniak
of ammonia, welk omlegmengsel was verkregen bij de
vorming van caprolactam uit cyclohexanonoxim via een
Beckmanomlegging in aanwezigheid van zwavelzuur. De
25 kristallisatoren werden bedreven bij temperaturen tussen
50 en 110 °C en bij drukken tussen 100 mbar en 1,1 bar.
De in kristallisatoren gevormde damp liet men
condenseren, waarbij een condensaat werd verkregen. De
concentratie octahydrofenazine in het condensaat werd
gemeten met behulp van high performance liquid
chromatography. Gemeten werd een concentratie van 1,07
mg octahydrofenazine per kg condensaat.

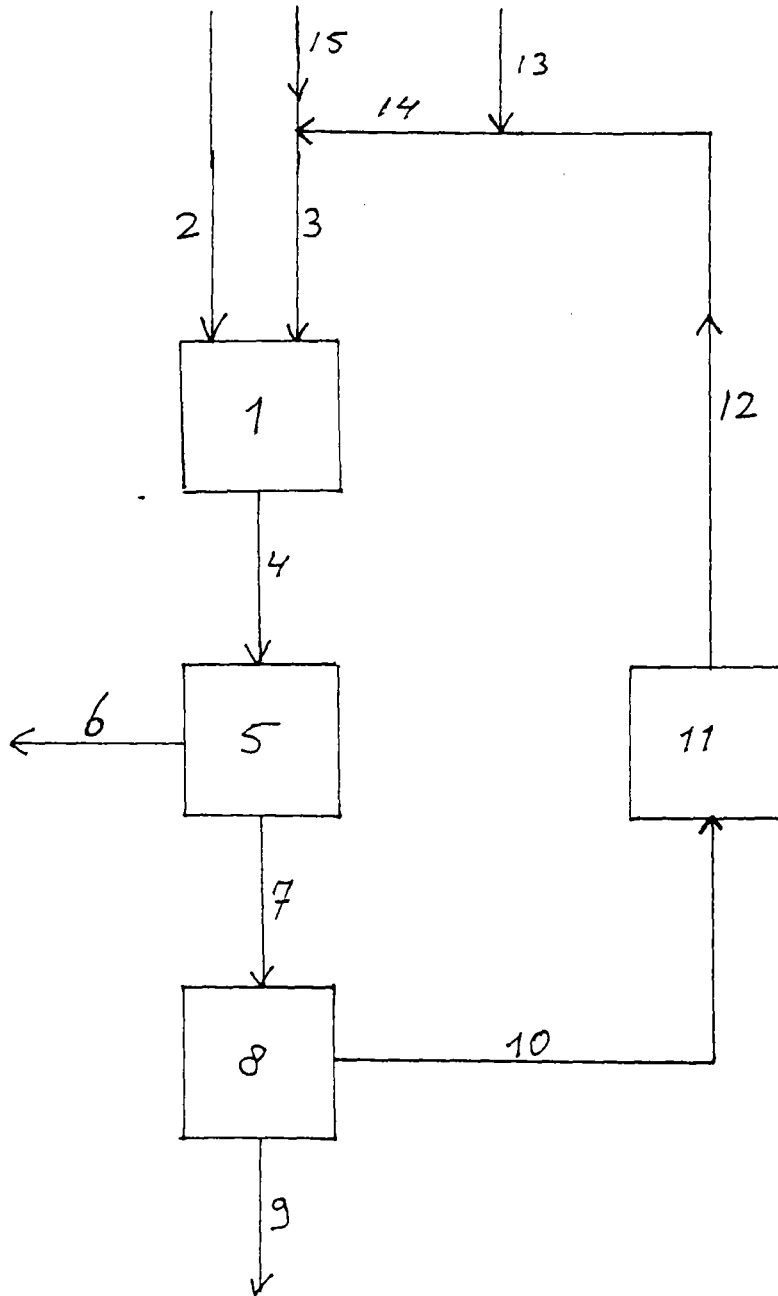
Dit condensaat werd gezuiverd met behulp van
een actieve koolkolom (diameter 1,5 cm, hoogte 15 cm)

gevoerd. Deze koolkolom was over een hoogte van 9,5 cm
gevuld met 5 g Norit ROX 0,8 kool. De kool was
geactiveerd door gedurende 30 minuten te koken in
gedemineraliseerd water. Het condensaat werd door de
5 kolom gevoerd, waarbij het debiet 40 ml condensaat per
uur bedroeg. De concentratie octahydrofenazine in het op
deze wijze gezuiverde condensaat werd gemeten met behulp
van high performance liquid chromatography. Gemeten werd
een concentratie van minder dan 0,01 mg
10 octahydrofenazine per kg condensaat.

51 54

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van caprolactam,
5 waarbij een ammoniumsulfaatoplossing wordt
 gevormd, waaruit in een kristallisatiestap
 ammoniumsulfaatkristallen en een condensaat worden
 verkregen, met het kenmerk, dat het condensaat
 wordt gezuiverd en wordt teruggevoerd in het
10 productieproces voor caprolactam.
2. Werkwijze volgens conclusies 1, met het kenmerk,
 dat de zuivering wordt uitgevoerd met behulp van
 actieve kool.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het
15 kenmerk, dat de zuivering wordt uitgevoerd met
 behulp van een oxidatieve behandeling.
4. Werkwijze volgens één der conclusies 1-3, met het
 kenmerk dat organische verbindingen uit het
 condensaat worden verwijderd.
- 20 5. Werkwijze volgens één der conclusies 1-4, met het
 kenmerk dat onverzadigde organische verbindingen
 uit het condensaat worden verwijderd
6. Werkwijze volgens één der conclusies 1-5, met het
 kenmerk dat octahydrofenazine uit het condensaat
25 wordt verwijderd.
7. Werkwijze volgens één der conclusies 1-6, met het
 kenmerk, dat de ammoniumsulfaatoplossing is
 gevormd bij neutralisatie van omlegmengsel met
 ammoniak of ammonia, welk omlegmengsel is
30 verkregen bij de vorming van caprolactam uit
 cyclohexanonoxim via een Beckmanomlegging in
 aanwezigheid van zwavelzuur.



FIGUUR 1