



C04e 134/00

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 40603

Kl. 12 o, 27

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób suszenia oksymów

Patent trwa od dnia 7 marca 1956 r.

Pierwszeństwo: 27 sierpnia 1955 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Oksymy trudno rozpuszczalne w wodzie, jak np. oksym cykloheksanonu, oksym metylocykloheksanonu itd., otrzymuje się na skalę techniczną przez działanie na odpowiednie ketony roztworem siarczanu hydroksyloaminy zawierającym kwas siarkowy i siarczan amonowy, który to roztwór otrzymuje się, wytwarzając hydroksyloaminę metodą Raschiga.

W celu osiągnięcia całkowitej zamiany do oksymu roztwór, zawierający kwas siarkowy, zobojętnia się amoniakiem.

Na skutek powstającego przy tym ciepła, oksymy wydzielają się w stanie roztopionym na powierzchni gorącego ługu siarczanu amonowego.

Roztopione oksymy po oddzieleniu zawierają 4—6% wody i około 0,5—0,7% nieprzereagowanego ketonu.

Wiadomo, że oksymy wolne od wody i ketonu w czasie reakcji przegrupowania Beckmanna dają lepsze jakościowo amidy kwasów lub laktamy, przy jednocześnie wyższej wydajności.

Przy zastosowaniu oksymów pozbawionych wody potrzeba też znacznie mniej oleum lub kwasu siarkowego do przeprowadzenia reakcji przegrupowania.

Suszenie oksymów można wykonać przez zwykłe oddestylowanie wody pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym przy czym ketony uchodzą wraz z parą wodną.

Stwierdzono, że można otrzymać amidy kwasów lub laktamy z dużą wydajnością i o bardzo dobrej jakości oraz w sposób ekonomiczny, jeśli surowe oksymy suszyć w wyższej temperaturze przez przedmuchiwanie gazów, jak azot albo powietrze.

W tym celu w szerokiej rurze, ogrzewanej na całej jej długości, umieszcza się roztopione oksymy i przepuszcza przez nie ogrzane subtelnie rozdrobnione gazy.

Doprowadzanie surowych oksymów i odprowadzanie już wysuszonych można wykonywać w sposób ciągły lub okresowy. Przedmuchiwane gazy nasycają się w wyższej temperaturze

parami wody i ketonu, zawartego w oksymach. Czas przebywania oksymów w rurze daje się łatwo uregulować, tak że otrzymuje się je praktycznie wolne od wody i ketonu.

Uchodzące gazy i pary mogą być studzone w chłodnicy, przy czym skraplają się woda i keton. Równocześnie może się wydzielać nieco oksymów przechodzących wraz z parami, co może spowodować zatkanie się chłodnicy.

Okazało się szczególnie korzystne prowadzić studzenie gazów i par za pomocą roztworu siarczanu hydroksyloaminy, przeznaczonego do przerobu, zanim doprowadzi się go do właściwego oksymowania. Przez zastosowanie takiego studzenia osiąga się to, że zawarty w parach keton zostaje zaabsorbowany przez roztwór siarczanu hydroksyloaminy. Również nie występuje wydzielanie się kryształów ponieważ oksym rozpuszcza się w roztworze siarczanu hydroksyloaminy.

Użyty do studzenia gazów i par roztwór siarczanu hydroksyloaminy prowadzi się następnie do aparatury, w której prowadzi się oksymowanie.

Przykład I. 1000 części wagowych oksymu o-metylocykloheksanonu, zawierającego 5% wody i 0,8% o-metylocykloheksanonu umieszcza się w szerokiej rurze, zaopatrzonej w płaszcz grzejny, ogrzewa wodą o temperaturze 100°C i przepuszcza na godzinę 100-krotną objętość azotu. Po upływie pół godziny oksym zawiera jeszcze 3,3% wody, po upływie 1½ godziny jeszcze 1,2%. Po upływie 3 godzin, kiedy oksym zawiera już tylko 0,2% wody i jest zupełnie pozbawiony ketonu, przerywa się przepuszczanie gazu.

Z odlotowego azotu wydziela się w podłączonej do aparatury chłodnicy 45 części warstwy wodnej, która zawiera rozpuszczony w niej o-metylocykloheksanon jak również i jego oksym i 3 części warstwy oleistej, składającej się przeważnie z oksymu.

Wysuszony w powyższy sposób oksym daje w reakcji przegrupowania — przy zużyciu oleum mniejszym w przybliżeniu o 10% niż

przy zastosowaniu wilgotnego oksymu — metylolaktam wysokiej jakości z wydajnością 95%.

Przykład II. Do szerokiej rury, ogrzewanej zewnętrznie wpuszcza się od góry na godzinę 1000 części wagowych stopionego oksymu cykloheksanonu, zawierającego 5,3% wody i 0,7% cykloheksanonu.

Oksym wypływa u spodu rury przez przelew. Przez oksym przepuszcza się w temperaturze 100°C na godzinę 100-krotną ilość powietrza w stosunku do objętości oksymu, przy czym powietrze to ogrzewa się uprzednio do temperatury 110°—120°C.

Powietrze wraz z zawartą w nim parą wodną, cykloheksanonem i oksymem w celu schłodzenia przechodzi do specjalnej wieży, w której w przeciwną stronę ścieka roztwór siarczanu hydroksyloaminy.

Uchodzące z wieży powietrze jest całkowicie wolne od cykloheksanonu i oksymu.

Wypływający u dołu wieży wysuszony oksym nie zawiera już cykloheksanonu, a zawartość w nim wody wynosi zaledwie 0,1—0,3%.

Wysuszony w powyższy sposób oksym, w reakcji przegrupowania, przy użyciu oleum w przybliżeniu o 10% mniejszym niż przy zastosowaniu wilgotnego oksymu, daje kaprolaktam o wyjątkowej jakości i z wydajnością 95—96%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób suszenia oksymów, znamienny tym, że roztopiony oksym przedmuchuje się gazami w podwyższonej temperaturze.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że roztwór siarczanu hydroksyloaminy przeznaczony do oksymowania używa się do studzenia gazów i par przed skierowaniem do właściwego oksymowania.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych