



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005616A4

NUMERO DE DEPOT : 09200480

Classif. Internat. : C01C

Date de délivrance le : 23 Novembre 1993

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 26 Mai 1992 à 15H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
Carl-Bosch-Strasse 38, LUDWIGSHAFEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg  
108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PROCEDE DE PURIFICATION DU SULFATE D'AMMONIUM.

INVENTEUR(S) : Fuchs Hugo, Egelstrasse 28, Ludwigshafen (DE)

PRIORITE(S) 27.05.91 DE DEA 4117204

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 23 Novembre 1993  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

Procédé de purification du sulfate d'ammonium

**Description**

La présente invention concerne un procédé perfectionné d'amélioration de la qualité du sulfate d'ammonium obtenu au cours de la fabrication à grande échelle de la cyclohexanoxime, par traitement oxydant de solutions de sulfate d'ammonium.

On obtient le sulfate d'ammonium par de nombreuses réactions réalisées à grande échelle industrielle. C'est plus particulièrement au cours de la fabrication du caprolactame que l'on obtient, lors de la synthèse du produit précurseur qu'est la cyclohexanonoxime, d'importantes quantités de sulfate d'ammonium qui ne répond pendant pas aux critères de pureté nécessaires à quelques buts d'utilisation.

En dehors de procédés de purification par extraction, existe également une autre méthode d'épuration exploitée dans l'industrie au cours de l'oxydation d'impuretés organiques de solutions de sulfate d'ammonium. Dans la demande de brevet DE-A-2 019 059, on décrit plus particulièrement un procédé de purification de solutions de sulfate d'ammonium à deux étapes, que l'on obtient lors de la synthèse de l'acrylonitrile à partir du propylène et de l'ammoniac. Conformément au procédé décrit dans cette demande de brevet, on provoque, au cours de la première étape, la précipitation d'une partie des impuretés par l'addition de composés hydroxylés ou aminés, comme aussi d'agents de floculation, tels que des polymères à activité cationique. Au cours de la seconde étape, on ajoute, conformément à la revendication 1, de la demande de brevet précitée, une proportion catalytique d'un composé du type peroxy de l'acide sulfurique ou de peroxyde d'hydrogène au mélange pré-épuré en vue de sa purification complémentaire.

Le désavantage réside ici dans le fait que l'on doit entreprendre le procédé en deux étapes dont la mise en oeuvre exige du temps et du travail. En outre, on doit, de surcroît, disposer de deux substances supplémentaires en plus de l'agent oxydant.

Le problème, sur la solution duquel repose la présente invention, résidait dans la mise au point d'un procédé en une étape qui permît d'obtenir un sulfate d'ammonium extrêmement pur.

On a par conséquent découvert un procédé d'amélioration de la qualité du sulfate d'ammonium obtenu au cours de la fabrication à grande échelle de la cyclohexanonoxime, par le traitement oxydant de solutions de sulfate d'ammonium, conformément auquel on traite ces solutions par du peroxodisulfate d'ammonium.

Lors de la fabrication de la cyclohexanonoxime à grande échelle industrielle, on fait en général réagir la cyclohexanone avec une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylammonium. On neutralise généralement l'acide sulfurique ainsi libéré à l'aide d'ammoniac, ce qui provoque la formation de sulfate d'ammonium.

On peut par exemple séparer ce sulfate d'ammonium en procédant commodément à l'extraction du mélange réactionnel avec de la cyclohexanone et en soumettant ensuite la solution saturée de cyclohexanone à une distillation par entraînement à la vapeur d'eau, au cours de laquelle le sulfate d'ammonium s'obtient sous forme de sa solution aqueuse à titre de résidu de distillation.

En règle générale, cette solution se compose de 80 à 65% en poids d'eau, 20 à 35% en poids de sulfate d'ammonium et 0,001 à 0,1% en poids d'impuretés principalement organiques, en partie de poids moléculaires élevés.

Le procédé conforme à la présente invention se caractérise en ce qu'on ajoute du peroxodisulfate

d'ammonium à cette solution de sulfate d'ammonium, à des températures qui fluctuent de 0 à 100°C, de préférence de 10 à 50°C, mieux encore à la température ambiante et commodément sous agitation. On peut cependant aussi  
5 exposer du sulfate d'ammonium cristallisé, ou en partie précipité par cristallisation dans une solution saturée, à l'action d'une solution de peroxydisulfate d'ammonium.

Le rapport molaire du peroxydisulfate d'ammonium au sulfate d'ammonium varie généralement de 0,001 à 0,5%  
10 molaires, de préférence de 0,005 à 0,2% molaires. On peut mettre le peroxydisulfate d'ammonium en oeuvre sous forme de corps solide, ou sous forme de solution aqueuse, où la solution aqueuse contient généralement l'agent oxydant en une proportion de 1 à 40% en poids, de préférence  
15 5 à 30% en poids.

Après l'addition du peroxydisulfate d'ammonium, on soumet en règle générale la solution de sulfate d'ammonium ainsi traitée, immédiatement ou après une quelconque période voulue, à des opérations d'épuration, comme  
20 la cristallisation ou la filtration et éventuellement une centrifugation subséquente, de manière en soi connue.

Le sulfate d'ammonium extrêmement pur ainsi obtenu peut s'utiliser pour la préparation de persulfates, de  
25 poudres extinctrices et d'agents ignifugeants ou de protection contre les flammes, à titre d'additif pour bains de précipitation lors de la fabrication de la rayonne, à titre d'agents d'affinage dans l'industrie du verre, pour la fabrication de durcisseurs pour des  
30 liants d'aminoplastes, pour la fabrication de bains de confitage ou picklage et d'agents anticalcaire ou détartrants, lors de la fabrication de l'éthanol à partir de lessives sulfiteuses et de la fabrication de levure, comme aussi à titre de substance nutritive ou nutriment  
35 pour des cultures de bactéries.

Exemple 1

A un litre d'une solution à 27% en poids de sulfate d'ammonium, obtenue lors de la fabrication de la cyclohexanonoxime à l'échelle industrielle massive (voir CH 500 002, DE 2 408 864), on a ajouté 0,25 g de peroxodisulfate d'ammonium à la température ambiante et sous agitation. On a ensuite concentré le mélange réactionnel à 70°C et sous pression réduite (250 mbars). Après le refroidissement, on a séparé 100 g de sulfate d'ammonium cristallin de la liqueur-mère et on les a séchés à 80°C jusqu'à poids constant.

Exemple 2

On a répété l'essai décrit ci-dessus, à la différence que l'on n'a seulement utilisé que 0,025 g de peroxodisulfate d'ammonium.

Exemple 3 (comparatif)

On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 1 sans addition de peroxodisulfate d'ammonium.

**Détermination de la pureté du sulfate d'ammonium**Exemple 4

On a dissous à chaque fois 10 g des produits à base de sulfate d'ammonium obtenus dans les exemples précités, à chaque fois dans une solution de 90 ml d'eau distillée et de 10 ml d'acide sulfurique à 2,5 moles/l, exempt de dioxyde de soufre. On a ensuite ajouté à chaque fois 0,5 ml d'une solution de permanganate de potassium à 0,002 mole/l aux 3 solutions, sous agitation. On a alors mesuré la durée qui s'était écoulée jusqu'à la disparition de la teinte violette.

<u>Produit de l'exemple</u>	<u>Durée jusqu'à décoloration</u>
1	420,0 min
2	180,0 min
3 (comparatif)	3,5 min

R e v e n d i c a t i o n

5 Procédé d'amélioration de la qualité du sulfate d'ammonium obtenu lors de la fabrication de la cyclohexanonoxime à l'échelle industrielle massive, par traitement oxydant de solutions de sulfate d'ammonium, caractérisé en ce qu'on les traite par du peroxodisulfate d'ammonium.



Office européen  
des brevets

### RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 9200480  
BO 3798

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	FR-A-2 090 006 (ERDÖLCHEMIE GMBH) * page 1, colonne 16 - page 2, colonne 5 * * page 5, ligne 1 - ligne 8 * * page 6, ligne 14 - ligne 25 * * revendication 1 *	1	C01C1/24
A	--- DATABASE WPI Week 7913, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-24668B/13 & JP-A-54 023 070 (NIPPON STEEL CHEM KK) 21 Février 1979 * abrégé *	1	
A	--- DATABASE WPIL Week 8220, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-41112E/20 & SU-A-850 583 (N.N.ANSEROVA) 30 Juillet 1981 * abrégé *	1	
D,A	--- DE-A-2 408 864 (BASF AG) * le document en entier * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)  C01C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 AVRIL 1993		VAN DER POEL W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P044)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200480  
BO 3798

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 13/04/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2090006	07-01-72	AT-A- 303760	15-11-72
		BE-A- 766069	21-10-71
		DE-A, B 2019059	11-11-71
		NL-A- 7104981	25-10-71
-----			
DE-A-2408864	11-09-75	BE-A- 825871	25-08-75
		CH-A- 593246	30-11-77
		FR-A, B 2262027	19-09-75
		GB-A- 1491139	09-11-77
		JP-C- 1197958	21-03-84
		JP-A- 50123639	29-09-75
		JP-B- 58029783	24-06-83
NL-A- 7501323	26-08-75		
-----			