

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81699

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.12.1970 (P. 144834)

Pierwszeństwo: 06.12.1969 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1976

MKP C01b 21/14
C07c 83/00

Int. Cl.² C01B 21/14
C07C 83/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Pierre Antoine Marie Aggenbach, Abraham Hermanus de Rooij

Uprawniony z patentu: Stamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania i przerobu roztworu soli hydroksyloamoniowej w procesie obiegowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania i dalszej obróbki roztworu soli hydroksyloamoniowej w procesie obiegowym.

Jak wiadomo, sole hydroksyloamoniowe stosuje się przy wytwarzaniu oksymów z ketonów, a zwłaszcza przy wytwarzaniu oksymów cykloheksanu z cykloheksanonu.

Znany sposób wytwarzania tych związków w obiegu zamkniętym polega na tym, że wodny roztwór stanowiący buforowane kwaśne środowisko reakcyjne i zawierający kwasy buforowe lub sole, którym można przypisać właściwości kwasowe, np. kwas fosforowy względnie wodorosiarczan i wywodzące się z nich kwasy buforowe, przepuszcza się przez strefę syntezy soli hydroksyloamoniowych, w której jony azotanowe są na drodze katalitycznej zredukowane cząsteczkowym wodorem do hydroksylaminy, po czym roztwór doprowadza się w obiegu do strefy syntezy oksymu. Często dla uzupełnienia zużytych jonów azotanowych do cyrkulującego wodnego środowiska reakcyjnego, przed wprowadzeniem cieczy do strefy syntezy soli hydroksylaminy, dodaje się około 60% kwas azotowy. Hydroksylamina reaguje z wolnym kwasem buforowym dając odpowiednią sól, a powstający roztwór zawierający sól hydroksyloamoniową, doprowadza się do strefy syntezy oksymu, w której następuje reakcja tej soli z ketonem, prowadząca do powstania odpowiedniego oksymu, z wydzieleniem wolnego kwasu. Po oddzieleniu oksymu od wodnego środowiska reakcyjnego zawraca się je ponownie do strefy syntezy soli hydroksyloamoniowej.

Reakcje chemiczne zachodzące w czasie kolejnych stadiów procesu syntezy hydroksylaminy z roztworem kwasu fosforowego i azotanu, ująć można następującymi schematami: schemat 1 – powstawanie soli hydroksylaminy, schemat 2 – powstawanie oksymu cykloheksanonu z cykloheksanonu i schemat 3 – uzupełnienie zużytych jonów azotanowych w postaci HNO_3 , po oddzieleniu utworzonego oksymu. Po dodaniu kwasu azotowego powstaje roztwór, który następnie po oddzieleniu wody wytworzonej w czasie reakcji, jak również wody doprowadzonej wraz z kwasem azotowym, ma w zasadzie taki sam skład chemiczny, jak roztwór wyjściowy użyty do syntezy soli hydroksyloamoniowej.

Jako katalizator reakcji redukcji jonów azotanowych stosuje się katalizator palladowy, zazwyczaj pallad na

nośniku węglowym lub na tlenku glinu, przy czym zawartość palladu wynosi 5–20% wagowych. Na aktywność tego katalizatora oddziałują w niekorzystny sposób organiczne związki, takie jak keton, który ma ulegać przemianie na oksym, a także i powstający oksym. Wynika stąd, że dla ochrony katalizatora przed zatruciem, obiegająca w układzie ciecz stanowiąca środowisko reakcyjne winna przed wprowadzeniem do strefy syntezy soli hydroksylaminy być prawie całkowicie uwolniona od rozpuszczonego ketonu i oksymu. W tym celu w praktyce uwalnia się wypływający ze strefy syntezy oksymu wodny roztwór reakcyjny przez oddzielenie cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu. Oksym wytwarzany jest w wyniku odwracalnej reakcji, przy czym w środowisku kwaśnym równowaga zostaje przesunięta na korzyść cykloheksanonu.

Z uwagi na większą lotność cykloheksanonu w porównaniu z oksymem cykloheksanonu wydawać by się mogło, że korzystniejszym jest prowadzenie procesu rozdzielania znajdującej się w obiegu wodnej cieczy reakcyjnej w momencie, gdy jej kwasowość jest największa to znaczy po uzupełnieniu jonów azotanowych uprzednio zużytych w strefie syntezy hydroksylaminy za pomocą kwasu azotowego lub gazów nitrozowych, które wytwarzają w środowisku reakcji jony azotanowe. Wbrew oczekiwaniom stwierdzono jednak, że oddzielanie organicznych substancji z wodnej cieczy obiegowej przebiega łatwiej wtedy, gdy kwasowość tej cieczy jest możliwie niewielka. Powodem tego jest prawdopodobnie to, że przy nieznacznej kwasowości nie zachodzą prawie wcale reakcje utleniania i sieciowania, w wyniku których z cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu mogłyby powstawać mniej lotne związki organiczne.

Jakkolwiek zanieczyszczenie cieczy obiegowej niewielkimi ilościami tych mniej lotnych związków organicznych – zazwyczaj kwasów organicznych – nie wpływa na aktywność katalizatora palladowego, to w procesie cyklicznym zanieczyszczenia ulegają stopniowemu nagromadzeniu i po dłuższych okresach czasu mogą powstać stężenia wpływające ujemnie na aktywność katalizatora.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór wypływający ze strefy syntezy oksymu poddaje się w obiegu zamkniętym procesowi rozdzielania przed wprowadzeniem do strefy syntezy hydroksylaminy, w celu oddzielenia pozostających w roztworze pozostałości cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu, przy czym ten proces rozdzielania prowadzi się korzystnie przed dodaniem kwasu azotowego lub gazów nitrozowych do roztworu wodnego.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w przykładach, z których wynika, że końcowa zawartość węgla w cieczy obiegowej jest znacznie niższa, jeżeli wprowadzenia kwasu azotowego dla uzupełnienia zużytych azotanów dokona się przed procesem rozdzielania.

W przykładzie I kwas azotowy doprowadzany jest przed procesem rozdzielania, zaś w przykładzie II przed rozdzielaniem nie doprowadza się kwasu azotowego. W obu przypadkach roztwór wodny ze strefy syntezy oksymu zawiera w stosunku wagowym 11,3% H_3PO_4 , 16,5% NH_4NO_3 , 11,1% $NH_4H_2PO_4$, 61,0% H_2O 0,1% oksymu cykloheksanonu i cykloheksanonu, określanego w dalszych wywodach jako „% wagowe oksymu” a całkowita zawartość węgla w roztworze wynosi 0,064% wagowych. Wartość pH roztworu wynosi 9.

Przed rozdzielaniem roztworu w przykładzie I dodaje się kwas azotowy o stężeniu 55% wagowych w takiej ilości, aby obecny w roztworze fosforan jednoamonowy uległ przemianie na azotan amonu i kwas fosforowy.

Po rozdzielaniu roztwory ogrzewa się do wrzenia w kolumnie destylacyjnej pod ciśnieniem atmosferycznym.

W czasie procesu rozdzielania pobiera się próbki roztworu oznacza zawartość „oksymu” i całkowitą zawartość węgla w funkcji czasu.

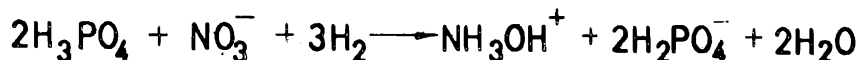
Wyniki podane są w następującej tablicy.

T a b l i c a

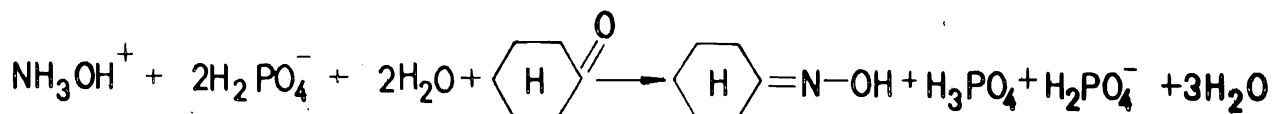
Czas (minuty)	Przykład I		Przykład II	
	% wagowe oksymu	% wagowe węgla	% wagowe oksymu	% wagowe węgla
0	0,1	0,064	0,1	0,064
15	0,015	0,033	0,015	0,020
30	0,003	0,024	0,003	0,005
45	0,003	0,022	0,003	0,005

Zastrzeżenie patentowe

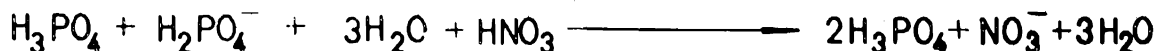
Sposób wytwarzania i przerobu roztworu soli hydroksyloamionowej w procesie obiegowym, polegający na tym, że stanowiący środowisko reakcyjne kwaśny buforowany roztwór, zawierający oprócz jonów azotanowych również kwas fosforowy i/lub wodorosiarczan, utrzymuje się w obiegu między strefą syntezy hydroksylaminy i strefą syntezy oksymu cykloheksanonu, przy czym w strefie syntezy hydroksylaminy jony azotanowe ulegają katalitycznej redukcji cząsteczkowym wodorem w obecności katalizatora palladowego do hydroksylaminy, którą następnie zużywa się w strefie syntezy oksymu, przy czym powstający oksym cykloheksanonu jest wyodrębniony z cieczy reakcyjnej, po czym ciecz reakcyjną stanowiącą wodny roztwór przed zawróceniem do strefy syntezy hydroksylaminy uwalnia się od pozostałych w niej ilości cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu w procesie rozdzielania, przy czym niezbędne w strefie syntezy hydroksylaminy, świeże jony azotanowe doprowadza się do cieczy reakcyjnej w postaci kwasu azotowego lub gazów nitrozowych, z n a m i e n n y t y m, że kwas azotowy lub gazy nitrozowe dodaje się po przeprowadzeniu procesu rozdzielania przez oddestylowanie pozostałości oksymu i cykloheksanonu.



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3