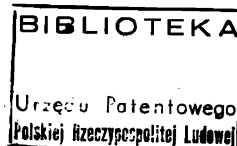




C04c 131/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43828

Kl. 12 p, 5

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemcy, Republika Demokratyczna



Sposób odzyskiwania oksymu z ługów odpadkowych z oksymowania przy równoczesnym wykorzystaniu zawartego w nich siarczanu hydroksylamonowego

Patent trwa od dnia 10 lutego 1959 r.

Przy technicznym wytwarzaniu oksymów poddaje się reakcji odpowiednie ketony roztworami siarczanu hydroksylamonowego, które utrzymuje się sposobem według Raschiga. Jeżeli przy wytwarzaniu siarczanu hydroksylamonowego sposobem Raschiga zastosuje się tylko sole amonowe, i jeżeli do zobojętnienia osadu z oksymowania zastosuje się amoniak, otrzymuje się po skończonym oksymowaniu gorącą mieszaninę o temperaturze 85—95°C, złożoną ze stopionego oksymu i z 40—42% roztworu siarczanu amonowego. Stopiony oksym oddziela się na gorąco od ługu siarczanu amonowego dzięki małej rozpuszczalności i niskiemu ciężarowi właściwemu. Zawiera on jeszcze bardzo mało siarczanu i można go dalej przekształcić w odpowiedni laktam np. przez przegrupowanie Beckmanna.

Oddzielony, gorący ług siarczanu amonowego (ług odpadkowy z oksymowania) zawiera

8—11 g resztkowego siarczanu hydroksylamonowego i jeszcze około 0,5% rozpuszczonego oksymu. Przy ochłodzeniu roztworu wydziela się w postaci krystalicznej główna część rozpuszczonego oksymu, który można oddzielić, np. przez sączenie. Oksym otrzymany z ługu siarczanu amonowego można po stopieniu połączyć z główną ilością oksymu i dalej przerabiać.

Inna możliwość uwolnienia ługu siarczanu amonowego od rozpuszczonego oksymu polega na tym, że jeszcze gorący roztwór przedmuchuje się parą wodną. Po skropleniu pary część oksymu wypada w postaci krystalicznej, reszta jest rozpuszczona w skroplinach.

W obydwu metodach odzyskuje się tylko oksym rozpuszczony w gorącym ługu siarczanu amonowego, podczas gdy resztkowy siarczan hydroksylamonowy pozostaje w ługu siarczanu amonowego.

Stwierdzono, że możliwe jest odzyskanie oksymu rozpuszczonego w ługu siarczanu amonowego i wykorzystanie resztkowego siarczanu hydroksylamonowego równocześnie i w sposób prosty, jeżeli otrzymywany w czasie oksymowania jeszcze gorący ług siarczanu amonowego zmiesza się z odpowiednią ilością ketonu przerabianego w czasie oksymowania i przepompuje przez układ chłodzący. Ilość ketonu odmierza się przy tym minimalnie tak, że w czasie ciągłego prowadzenia procesu nie występują przesycone roztwory oksymu w ketonie. Ta najmniejsza ilość jest więc zależna od rozpuszczalności oksymu w odpowiednim ketonie.

Korzystnie pracuje się przy stosunku objętościowym ługu siarczanu amonowego do ketonu jak 1:0,5—1,5. Resztkowy siarczan hydroksylamonowy przereagowuje przy tym z ketonem do odpowiedniego oksymu, który pozostaje rozpuszczony w ketonie. Tak samo oksym, który już był rozpuszczony w gorącym ługu siarczanu amonowego zostaje pobrany przez keton. Ług siarczanu amonowego uwolniony już od siarczanu hydroksylamonowego i oksymu oddziela się od ketonu i odparowuje w celu otrzymania stałej soli. Keton zawierający oksym zostaje w głównej części doprowadzony do obiegu kołowego w celu powtórnego przereagowania z ługiem siarczanu amonowego, podczas gdy resztę stosuje się do oksymowania. Tę część uzupełnia się na bieżąco świeżym ketonem.

W czasie reakcji resztkowego siarczanu hydroksylamonowego z ketonem uwalnia się kwas siarkowy. W ługu siarczanu amonowego ustala się przez to wartość $\text{pH} = 3,0\text{--}3,5$. Przez wyprowadzenie amoniaku korzystnie przed układem chłodzącym można roztwór zobojętnić przez dodatek środka alkalicznego, np. amoniaku. Układ chłodzący wykonany jest korzystnie z materiału odpornego na korozję, np. z grafitu, nasyconego żywicą sztuczną. Jeżeli przy wytwarzaniu hydroksylaminy sposobem Raschiga, jako substancję wyjściową, zastosuje się sole innych alkaliów, np. azotyn sodowy, albo kwaśny siarczyn sodowy, wówczas po oksymowaniu otrzymuje się roztwory innych siarczanów alkalicznych, np. siarczanu sodowego albo mieszaniny kilku siarczanów alkalicznych. Sposób według wynalazku można jednakowo stosować do tych roztworów.

Przykład I. 800 litrów cykloheksanonu i 4300 litrów roztworu siarczanu hydroksyla-

monowego o zawartości 130—135 g siarczanu hydroksylamonowego (litr miesza się na godzinę w mieszalniku i zobojętnia amoniakiem do wartości $\text{pH} = 6,5\text{--}7,0$), przez co temperatura mieszaniny wzrasta do około 93°C . Po oddzieleniu stopionego oksymu otrzymuje się na godzinę około 4300 litrów ługu siarczanu amonowego, o temperaturze około 85°C , który zawiera jeszcze 9—11 g siarczanu hydroksylamonowego i około 5 g oksymu w litrze, w stanie rozpuszczonym. Ten ług siarczanu amonowego przepompowuje się wspólnie z 4000 litrów cykloheksanonu przez układ chłodzący. Mieszanina po opuszczeniu układu chłodzącego posiada temperaturę około 30°C . Jej wartość pH bez doprowadzania amoniaku przed układem chłodzącym wynosi 3,0—3,5, a z dodatkiem amoniaku 6,5—7,0.

Po rozdzieleniu obydwu warstw cieczy otrzymuje się cykloheksanon który zawiera około 12% oksymu i około 2,5% wody. Do tego dodaje się na godzinę 700 litrów czystego cykloheksanonu podczas gdy wprowadza się do obiegu kołowego 4000 litrów cykloheksanonu zawierającego oksym, a 800 litrów pompuje się do oksymowania. Oddzielony ług siarczanu amonowego zawiera jeszcze w litrze w stanie rozpuszczonym 0,5—1,0 g siarczanu hydroksylamonowego, nieprzereagowanego i około 1,0 g cykloheksanonu.

Przykład II. Ług siarczanu amonowego, pochodzący z wytwarzania oksymu o-metylocykloheksanonu, zawierający w litrze w stanie rozpuszczonym jeszcze 10—15 g siarczanu hydroksylamonowego i 4—6 g oksymu o-metylocykloheksanonu traktuje się w obiegu kołowym w opisany sposób taką samą objętością o-metylocykloheksanonu.

Ług siarczanu amonowego, oddzielony po skończonym procesie zawiera w litrze tylko jeszcze 1,5—2,0 g siarczanu hydroksylamonowego i 0,5 — 1,0 g o-metylocykloheksanonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania oksymu z ługów odpadkowych z oksymowania przy równoczesnym wykorzystaniu zawartego w nich siarczanu hydroksylamonowego, znamienny tym, że jeszcze gorące ługi odpadkowe miesza się z małą ilością ketonu, przerabianego przy oksymowaniu, mieszaninę przeprowadza przez układ chłodzący, a powstający przy

- tym roztwór oksymu w ketonie, jak też ług siarczanowy, uwolniony od oksymu i siarczanu amonowego oddziela się od siebie.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że gorące ługi odpadkowe miesza się z ketonem w stosunku objętościowym 1:0,5—1,5.
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że mieszaninę zobojętnia się przez dodatek środka alkalicznego, np. amoniaku korzystnie przed układem chłodzącym.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że keton wprowadza się do obiegu kołowego.

VEB Leuna-Werke

„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński,

rzecznik patentowy

