

2/5 207./сеп.
n. 479



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 681772

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее свидетельство на изобретение:

"Способ получения гидроксамовых кислот"
Заявитель: ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г.В. ПЛЕХАНОВА И ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ
Автор (авторы):

Горловский Самуил Иосифович, Устинов Иван Давыдович, Утробин Николай Павлович и Чалдаев Виталий Васильевич

Заявка № 2597138

Приоритет изобретения 29 марта 1978г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Союза ССР

28 апреля 1979г.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Советских
институтских
спубликГосударственный
комитет
Министров
СССР
и изобретений
открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 681772

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 29.03.78 (21) 2597138/23-04
с присоединением заявки № —

(51) М. Кл. 2

(23) Приоритет —

C07C 119/00

(43) Опубликовано — Бюллетень № —

(53) УДК

(45) Дата опубликования описания —

547.466.07(088.8)

Горы
Бретения
витель

С.И.Горловский, И.Д.Устинов, Н.П.Утробин и В.В.Чалдаев
Ленинградский ордена Ленина, ордена Октябрьской революции и
ордена Трудового Красного Знамени Горный институт имени
Г.В.Плеханова Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский и проектный институт механической
обработки полезных ископаемых

(54)

Способ получения гидроксамовых кислот

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу получения гидроксамовых кислот, используемых при обогащении полезных ископаемых, экстракции и в других областях техники.

В патентной и технической литературе известен способ получения алкилгидроксамовых кислот и их водорастворимых солей (алкилгидроксаматов щелочных металлов), осуществляемый в водной среде из метиловых эфиров синтетических карбоновых кислот и технического 7-10%-ного раствора гидроксиламинсульфата [1]. Процесс включает смешение метиловых эфиров карбоновых кислот с водным раствором гидроксиламина и щелочи, в результате которого образуется водный раствор гидроксаматов щелочного металла. При необходимости выделения из него гидроксамовых кислот к гидроксаматам добавляется серная кислота.

Недостатками этого способа является сравнительно низкий выход дорогостоящего продукта и наличие в нем заметных количеств

карбоновых кислот и непрореагировавших эфиров, которые при хранении гидролизуются до карбоновых кислот. Избыток последних вредно сказывается на процессах флотации и экстракции. Наиболее близким по технической сущности к описываемому способу является способ получения гидроксамовых кислот, заключающийся в том, что в аппарате с мешалкой смешивают эфиры карбоновых кислот, водный раствор гидроксиламина и поверхностно-активного вещества типа оксиэтилированных алкилфенолов (ОП) или алкилсульфатов и перемешивают до образования эмульсии. Затем к эмульсии постепенно при перемешивании добавляют водный раствор щелочи, причем в процессе его загрузки осуществляется охлаждение реакционной массы. В результате прошедшего таким образом процесса оксиаминирования из эфира образуются соли гидроксамовых и карбоновых кислот и щелочных металлов. Затем осуществляют выделение гидроксамовых кислот путем добавки к раствору гидроксамата серной кислоты до pH 3 и производят разделение слоев. В верхний слой переходят гидроксамовые кислоты, и в виде примесей карбоновые кислоты и непрореагировавший эфир карбоновых кислот. [2] Этот способ имеет ряд недостатков.

Основными из них являются: а) переход в конечный продукт около 30% введенного ПАВ, что приводит в случае применения оксиэтилированных фенолов к существенному загрязнению сточных вод горно-обогатительных предприятий, а в случае алкилсульфатов - понижению селективности процесса флотаций; б) усиление пенообразования в процессе синтеза, что приводит к невозможности установки в аппарате быстровращающейся мешалки и, соответственно, эффективного эмульгирования на стадии получения эмульсии эфира в водном растворе гидроксиламинсуль-

фата; последнее приводит к удлинению процесса, уменьшению выхода целевого продукта и увеличению содержания в нем карбоновых кислот; в) уменьшения выхода гидроксамовых кислот за счет ухудшения стадии их выделения, что вызвано стабилизирующим действием неионогенных ПАВ и алкилсульфатов в кислой среде.

Целью изобретения является устранение указанных недостатков, увеличение выхода гидроксамовых кислот и повышение чистоты целевого продукта (т.е. уменьшения содержания в нем посторонних поверхностно-активных веществ и карбоновых кислот).

Поставленная цель достигается тем, что в начале эмульгируют в присутствии ПАВ эфира, гидроксилламин и щелочь, в количестве 20-40% от общего количества идущего на оксидаминирование, с получением гидроксамата щелочного металла в количестве 25-50 мол.% от количества эфира, загружаемого в операцию эмульгирования, после чего эту эмульсию смешивают с остальным количеством исходных компонентов (эфиром, гидроксилламином и щелочью), и проводя оксидаминирование при перемешивании с интенсивностью, обеспечивающей лишь теплоотвод, выдерживают реакционную массу в течение времени, обеспечивающем максимально-возможный выход алкилгидроксаматов щелочных металлов. Затем реакционная смесь обрабатывается серной кислотой, и при этом всплывает целевой продукт - алкилгидроксамовые кислоты с основной органической примесью - карбоновыми кислотами. Предпочтительно при оксидаминировании поддерживать скорость вращения мешалки 2-5 м/сек, а поверхностно-активное вещество вводят в количестве 1-1,5% от веса эфира идущего на синтез.

Пример 1.

С помощью эмульгатора эмульгируют 0,2 весовые части метиловых эфиров синтетических карбоновых кислот фракции C_7-C_9 со средним мол.весом 170, 0,14 весовых части сернокислого гидроксиламина в виде 14%-ного водного раствора и 0,16 весовых частей едкого кали в виде 40%-ного водного раствора, к которым добавлена 0,01 весовой части поверхностно-активного вещества ОП-7. Эмульгирование проводят при поддержании температуры реакционной смеси 18-22°C до достижения выхода алкилгидроксамата калия 25,0 мол.% от взятого эфира. Эмульсия, смешанная с 0,80 весовыми частями эфира кислот C_7-C_9 , 0,56 весовыми частями сернокислого гидроксиламина в виде 14%-ного водного раствора и 0,65 весовыми частями едкого кали в виде 40%-ного водного раствора перемешивается при окружной скорости вращения якорной мешалки 2м/сек при температуре 25-28°C до исчезновения слоя эфира и остаточного содержания гидроксиламинсульфата 1%. Затем реакционную массу обрабатывают серной кислотой до достижения pH 3,0 и подвергают отстаиванию. Верхний слой - целевой продукт (алкилгидроксамовые кислоты) отделяется. Выход 89,5%.

Пример 2.

С помощью эмульгатора эмульгируют 0,4 весовых частей смеси метиловых эфиров орто- и параметилбензойных кислот, 0,436 весовых частей сернокислого гидроксиламина в виде 10%-ного водного раствора и 0,268 весовых частей едкого натра в виде 35%-ного водного раствора, к которым добавлено 0,015 весовых частей лаурилсульфата натрия. Эмульгирование проводится

при поддержании температуры реакционной смеси 25–28°C до достижения выхода толилгидроксамата натрия 50 мол.% от взятого эфира. Эмульсия, смешанная с 0,6 весовыми частями метиловых эфиров орто- и параметилбензойных кислот с 0,654 весовыми частями сернокислого гидроксиламина в виде 10%-ного водного раствора и 0,402 весовыми частями едкого натра в виде 35%-ного водного раствора, перемешивается при окружной скорости вращения рамной мешалки 3 м/сек при температуре 28–30°C до исчезновения слоя эфира и остаточного содержания гидроксиламинсульфата 1%. Затем реакционная масса обрабатывается серной кислотой до pH 3,5 и подвергается отстаиванию. Верхний слой – целевой продукт (толилгидроксамовые кислоты) отделяется. Выход 89,3%.

Пример 3.

С помощью эмульгатора эмульгируют 0,3 весовые части метиловых эфиров синтетических карбоновых кислот фракции C_7-C_{12} со средним молекулярным весом 182, 0,245 весовых частей сернокислого гидроксиламина в виде 17%-ного водного раствора и 0,224 весовых частей едкого кали в виде 40%-ного водного раствора, к которым добавлено 0,01 весовой части поверхностно-активного вещества ОП-10. Эмульгирование проводится при поддержании температуры реакционной смеси 20–24°C до достижения выхода алкилгидроксамата калия 50 мол.% от взятого эфира. Эмульсия, смешанная с 0,7 весовыми частями эфира кислот C_7-C_{12} , 0,57 весовыми частями сернокислого гидроксиламина в виде 14%-ного водного раствора и 0,521 весовыми частями едкого кали в виде 40%-ного водного раствора перемешивается при скорости вращения якорной мешалки 5 м/сек при температуре 28–30°C до исчезновения слоя эфира и

остаточного содержания гидроксиламинсульфата I,5%. Затем реакционная масса обрабатывается серной кислотой до достижения pH 3 и подвергается отстаиванию. Верхний слой — целевой продукт (алкилгидроксамовые кислоты) отделяются. Выход 9I,2%.

Формула изобретения

I. Способ получения гидроксамовых кислот, включающий оксиаминирование сложных эфиров органических кислот гидроксиламином в водно-щелочной среде в присутствии поверхностно-активных веществ и выделение гидроксамовых кислот отстаиванием после обработки продукта оксиаминирования серной кислотой, отличающийся тем, что с целью увеличения выхода и чистоты целевого продукта, эфир, гидроксиламин и водную щелочь в количестве 20–40% от общего количества, идущего на оксиаминирование, эмульгируют до получения гидроксамата щелочного металла, затем добавляют при перемешивании оставшееся количество реагентов.

2. Способ по п. I, отличающийся тем, что перемешивание реакционной массы осуществляют при окружной скорости вращения мешалки 2–5 м/сек.

3. Способ по п. I, отличающийся тем, что поверхностно-активное вещество вводят в количестве I–I,5% от веса эфира.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

I. С.И.Горловский, Н.Е.Щукина. Тезисы 3-го Всесоюзного совещания по широзаменителям, ПАВ и моющим средствам, 1965г, с.297.

2. Авт.свид. СССР № 390074 кл.С07С 93/00 опублик. 1970г. (прототип).

Редактор *Киселева*

к печати 6.6.79 Заказ № *2105* Тираж *10* экз.

Государственное полиграфическое предприятие "Патент", Березковская наб. 24