



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007144870/04, 03.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2007

(45) Опубликовано: 20.06.2009 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 92014004 А, 20.12.1996. SU 405868 А, 15.04.1974. SU 1385040 А1, 30.03.1988. I.Weisz et al. "Synthesis of diacylamines and the preparation of alfa-amino - acylureas, a new type of alfa-amino acid derivatives", Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 17 nov. 1998, vol.8, issue 22, p.3241-3244.

Адрес для переписки:
429952, Чувашская Республика, г.
Новочебоксарск, ул. Промышленная, 101,
ОАО "Химпром", управление собственностью

(72) Автор(ы):

Степанов Анатолий Станиславович (RU),
Резник Людмила Юрьевна (RU),
Высоцкий Юрий Анатольевич (RU),
Ефремов Анатолий Ильич (RU),
Винокуров Юрий Валентинович (RU),
Кудрявцева Наталия Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Химпром"
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОТОРЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ N-АЦИЛИРОВАННОЙ Na-СОЛИ ЭПСИЛОН-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения флотореагентов, используемых при флотации вольфрамовых, оловянных, редкоземельных, фосфатных, фосфоритных и флюоритовых руд. Флотореагент на основе N-ацелированной Na-соли ε-аминокапроновой кислоты (ε-АКК) получают щелочным гидролизом капролактама при 110-120°C с последующей конденсацией полученной Na-соли ε-аминокапроновой кислоты с карбоновыми кислотами таллового масла при 190-215°C в

присутствии пеногасителя с одновременной отгонкой реакционной воды, причем гидролиз ведут в течение 5-7 часов 20-35% раствором щелочи, приготовленным с использованием водного погона со стадии конденсации. Изобретение позволяет упростить и интенсифицировать технологический процесс за счет увеличения скорости подачи Na-соли ε-АКК и увеличения объема загрузки реактора и исключить образование отходов в данном производстве. 2 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 233/31 (2006.01)*C07C 231/10* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007144870/04, 03.12.2007**(24) Effective date for property rights:
03.12.2007(45) Date of publication: **20.06.2009 Bull. 17**

Mail address:

**429952, Chuvashskaja Respublika, g.
Novocheboksarsk, ul. Promyshlennaja, 101, OAO
"Khimprom", upravlenie sobstvennost'ju**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Anatolij Stanislavovich (RU),
Reznik Ljudmila Jur'evna (RU),
Vysotskij Jurij Anatol'evich (RU),
Efremov Anatolij Il'ich (RU),
Vinokurov Jurij Valentinovich (RU),
Kudrjajtseva Natalija Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo "Khimprom"
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING FLOATATION AGENT BASED ON N-ACYLATED Na-SALT OF EPSILON-AMINOCAPRONIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to the technology of producing floatation agents, used in floatation of tungsten, tin, rare-earth, phosphate, phosphorite and fluorite ore. The floatation agent based on N-acylated Na-salt of ϵ -aminocaproic acid is obtained from alkaline hydrolysis of caprolactam at 110-120°C with subsequent condensation of the obtained Na salt of ϵ -aminocaproic acid with carboxylic acids of tall

oil at 190-215°C in the presence of an anti-foaming agent with simultaneous distillation of water of reaction. Hydrolysis is carried out for 5-7 hours using 20-35% alkali solution, prepared using aqueous distillate from the condensation stage.

EFFECT: simple and intense process due to faster rate of supplying Na-salt of ϵ -aminocaproic acid and increased volume of loading the reactor and prevention of formation of production wastes.

3 cl, 3 ex

Изобретение относится к технологии получения флотореагентов, используемых при флотации вольфрамowych, оловянных, редкоземельных, фосфатных, фосфоритовых и флюоритовых руд, а именно к способу получения флотореагента на основе N-ацилированной Na-соли ε-аминокапроновой кислоты (ε-АКК).

Известен способ получения N-ацилированных аминокислот, используемых при флотации несulfидных руд, включающий конденсацию высших жирных кислот с Na-солью аминокислотной кислоты при 195°C с последующим гидролизом и выделением целевого продукта (SU №405868, C07C 101/40, опубл. 15.04.74).

Известен способ получения Na-ациламинокислот и их солей, обладающих поверхностно-активными и флотационными свойствами, заключающийся в прибавлении к эфирам карбоновых кислот при 140-160°C водного раствора солей аминокислот, выдержке реакционной массы при 160-190°C до завершения реакции (RU 2083558, C07C 233/47, 233/49, 231/02, опубл. 10.07.97).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является получение флотореагента на основе N-ацилированной Na-соли ε-АКК, известного под названием «Таллактан», с использованием в качестве сырья отходов производства капролактама (заявка RU 92014004, C07C 231/10, C07C 233/31, опубл. 20.12.96).

Способ включает гидролиз лактама (отхода производства капролактама) при температуре 108-110°C, ацилирование водного раствора Na-соли ε-АКК жирными кислотами таллового масла - при температуре 220-230°C. Продукт получается в виде пасты.

Недостатками этого способа являются:

1. Неполное использование технологических мощностей из-за возможных выбросов реакционной массы вследствие высокого пенообразования.

2. Усложнение технологии, обусловленное бурным пенообразованием реакционной массы при введении Na-соли ε-АКК в жирные кислоты таллового масла, что приводит к увеличению длительности процесса за счет низкой скорости подачи Na-соли ε-АКК.

3. Ацилирование водного раствора Na-соли ε-АКК жирными кислотами таллового масла проходит при температуре 220-230°C, что нежелательно. При такой температуре идет разложение целевого продукта и падает содержание основного вещества в готовом продукте.

Задачей изобретения является разработка безотходной технологии получения флотореагента на основе N-ацилированной Na-соли ε-АКК, а также интенсификация процесса за счет увеличения скорости подачи Na-соли ε-АКК и увеличения объема загрузки реактора.

Указанная задача решается тем, что в способе получения флотореагента на основе N-ацилированной Na-соли ε-аминокапроновой кислоты, включающем щелочной гидролиз капролактама при 110-120°C, конденсацию полученной натриевой соли ε-аминокапроновой кислоты с жирными кислотами таллового масла при повышенной температуре с одновременной отгонкой реакционной воды, согласно изобретению гидролиз ведут в течение 5-7 часов 20-35% раствором щелочи, приготовленным с использованием водного погона со стадии конденсации, а процесс конденсации ведут при температуре 190-215°C в присутствии пеногасителя. Причем в качестве пеногасителя используют кремнийорганический пеногаситель в количестве 0,001-0,01 мас.%, а для конденсации используют техническое талловое масло.

Предлагаемый способ включает две стадии.

На первой стадии проводят щелочной гидролиз капролактама. Для этого к 20-35%-ному раствору щелочи, приготовленному с использованием водного погона со второй стадии (стадии конденсации) предыдущей операции, нагретому до 60-70°C при перемешивании, загружают капролактама и перемешивают 5-7 часов при температуре 110-120°C. Оптимальное время выдержки реакционной массы составляет 6 часов.

Экспериментально подтверждено, что уменьшение времени выдержки меньше 5 часов приводит к получению продукта с низким содержанием основного вещества (2 часа - 53%; 4 часа - 55%) и к повышению содержания остаточной щелочи (2 часа - 5%; 4 часа 0,5%). Дальнейшее увеличение времени выдержки (более 7 часов) не влияет на показатели качества получаемого продукта.

Использование 20-35% раствора щелочи также способствует наиболее полному протеканию реакции и получению продукта с оптимальными физико-химическими характеристиками. Повышение концентрации щелочного раствора выше 35% приводит соответственно к увеличению концентрации Na-соли ϵ -АКК, что вызывает трудности на второй стадии из-за высокой вязкости даже горячего раствора Na-соли ϵ -АКК и вспенивания реакционной массы.

При выбранных параметрах процесса продукт получается со стабильными показателями качества (содержание основного вещества 56-58%, содержание остаточной щелочи менее 0,4%, выход Na-соли ϵ -АКК - 96-99%).

На второй стадии проводят конденсацию полученной Na-соли ϵ -АКК с кислотами таллового масла в присутствии пеногасителя. К нагретому до 160-170°C талловому маслу добавляют горячий раствор (температура около 100°C) Na-соли ϵ -АКК. При этом отгоняется реакционная вода. Полученный водный погон (водный конденсат) с данной стадии возвращается в технологический процесс на приготовление щелочного раствора для стадии гидролиза. Реакционную массу выдерживают при перемешивании при температуре 190-215°C, которая является оптимальной.

Использование более низких и более высоких температур приводит к уменьшению содержания основного вещества в целевом продукте. При низких температурах (170-190°C) реакция проходит не до конца, а более высокая температура (220-230°C) способствует разложению целевого продукта.

Проведение процесса в присутствии пеногасителя уменьшает вспенивание реакционной массы и предотвращает ее выброс, что позволяет увеличить скорость подачи горячего раствора Na-соли ϵ -АКК и объем загрузки реактора.

Преимущественно используют кремнийорганические пеногасители, например Жидкость ПГКО 1001, представляющий собой жидкий полиметилсилоксан, или Пента 483, представляющий собой

олиго-(W)-бутоксипропиленокси-этиленокси-пропилметилсилокси) диметилсилоксан с концевыми триметилсилоксигруппами.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1.

1 стадия. В четырехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 540 г водного погона с предыдущей стадии синтеза, 203 г (5 моль) гидроксида натрия и перемешивают при нагревании до 60°C. После полного растворения гидроксида натрия (получают 27% раствор) при перемешивании загружают 566 г (5 моль) капролактама. Синтез ведут при 110°C в течение 6 ч. Получают 1306 г водного раствора Na-соли ϵ -АКК с содержанием основного вещества 57%. Выход натриевой соли ϵ -аминокапроновой

кислоты составил 97%.

2 стадия. В четырехгорлую колбу емкостью 5 л, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 1860 г (4 моль) сырого таллового масла и 0,2 г (0,006 мас.%) пеногасителя (Жидкость ПГКО 1001). Температуру в колбе доводят до 160°C и при интенсивном перемешивании прикапывают 1306 г горячего раствора (95°C) Na- соли ε-АКК. Синтез ведут с одновременной отгонкой воды. При этом отгоняется вода, содержащаяся в масле, поступающая с раствором Na-соли ε-АКК и образующаяся в результате конденсации жирных кислот с Na- солью ε-АКК. Реакционную массу нагревают до 195 - 200°C и перемешивают в течение 4 ч. Получают 2473 г N-ацилированной Na- соли ε-АКК (выход технического продукта 95%) и 693 г водного погона, содержащего до 10% органических примесей.

Пример 2.

Синтез проводят аналогично примеру 1 с тем отличием, что используют 25% раствор гидроксида натрия, а температура и время выдержки на 1 стадии составляют соответственно 120°C и 7 ч. Получают 1306 г водного раствора Na-соли ε-АКК с содержанием основного вещества 58%. Выход Na-соли ε-АКК составил 99%. На 2 стадии температуру доводят до 170°C, прикапывают Na-соль ε-АКК, реакционную массу выдерживают 3 ч при 205-210°C. Получают 2470 г N-ацилированной Na-соли ε-АКК (выход технического продукта 96%) и 696 г водного погона, содержащего до 12% органических примесей.

Пример 3.

Синтез проводят аналогично примеру 1 с тем отличием, что на 1 стадии 35% раствор гидроксида натрия, а температура и время выдержки составляют 115°C и 5 ч, на второй стадии загружают 0,04 г (0,001 мас.%) пеногасителя Пента 483. Получают 1306 г водного раствора Na-соли ε-АКК с содержанием основного вещества 56%. Выход натриевой соли ε-аминокапроновой кислоты составил 95,5%. На 2 стадии температуру доводят до 165°C и прикапывают Na-соль ε-АКК, реакционную массу выдерживают 3,5 ч при 200°C. Получают 2471 г N-ацилированной Na-соли ε-АКК (выход технического продукта 94%) и 695 г водного погона, содержащего 90% воды и 10% органических примесей.

Предложенный способ позволяет упростить и интенсифицировать ведение технологического процесса за счет использования пеногасителя на стадии конденсации, что позволяет увеличить скорость подачи горячего раствора Na-соли ε-аминокапроновой кислоты в 2 раза и улучшить эффективность использования технологического оборудования.

Использование же водного погона (утилизированного отхода) со стадии конденсации для приготовления щелочного раствора позволит исключить образование отходов в данном производстве.

Формула изобретения

1. Способ получения флотореагента на основе N-ацилированной Na-соли ε-аминокапроновой кислоты, включающий щелочной гидролиз капролактама при 110-120°C, конденсацию полученной натриевой соли ε-аминокапроновой кислоты с жирными кислотами таллового масла при повышенной температуре с одновременной отгонкой реакционной воды, отличающийся тем, что гидролиз ведут в течение 5-7 ч 20-35% раствором щелочи, приготовленным с использованием водного погона со стадии конденсации, а процесс конденсации ведут при

температуре 190-215°С в присутствии пеногасителя.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют кремнийорганический пеногаситель в количестве 0,001-0,01 мас. %.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют техническое талловое масло.

10

15

20

25

30

35

40

45

50