



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К П А Т Е Н Т У

(11) 969151

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 04.07.75 (21) 2153103/23-04

(23) Приоритет - (32) 06.07.74

(31) Р. 2432576.5 (33) ФРГ

Опубликовано 23.10.82. Бюллетень № 39

Дата опубликования описания 23.10.82

(51) М. Кл.³

С 07 С 53/16
С 07 С 51/41

(53) УДК 547.29.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Харальд Шольц, Гюнтер Кёниг, Иоахим Хундек,
Вальтер Буркхардт и Вильфрид Пич
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Хёхст АГ"
(ФРГ)

ВСЕСОЮЗНАЯ

13

ПАТЕНТНО-
ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

13

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЛИ АММОНИЯ МОНО- ИЛИ ТРИХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ

1

Изобретение относится к способу получения солей щелочных металлов или аммония моно- или трихлоруксусных кислот, находящихся широкое применение в технике.

Известны многочисленные способы получения указанных солей, основанные на нейтрализации хлорированных уксусных кислот с соответствующими основаниями.

В качестве исходных веществ используют чистые кислоты в твердой, расплавленной или растворенной в воде форме, а также гидроокиси или карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов или соединения аммония. Основные реагенты используют в твердом виде, в виде водных растворов или в виде суспензий.

При этом реакционные условия выбираются таким образом, чтобы не было дальнейшего превращения солей хлоруксусных кислот, так как эти соединения вследствие местного перегрева реакционной смеси легко подвержены пиролизу, особенно в присутствии воды. В присутствии достаточных количеств воды при повышающейся тем-

2

пературе реакции гидролиз все более возрастает.

Этому противодействуют тем, что к исходным веществам добавляют немного воды, добавленную и возникающую при нейтрализации воду немедленно отводят, выдерживают реакционную температуру возможно более низкой, а время контактирования коротким или соблюдают определенное рН при нейтрализации в водной среде.

Известен способ получения солей щелочных металлов и монохлоруксусной кислоты путем смешивания кристаллической или расплавленной монохлоруксусной кислоты с безводным карбонатом щелочного металла при 70°С. При этом получается целевой продукт и одновременно обезвоживается. После 30 мин контактирования исходных продуктов получают хлор-ацетат щелочного металла с содержанием воды 1 вес.% и NaCl 0,24 вес.% [1].

Известен также способ получения солей трихлоруксусной кислоты путем нейтрализации свободных или углекислых преимущественно безводных оснований с 88-94 вес.% водной три-

хлоруксусной кислотой, причем pH прежде всего получающихся кристаллов и маточного раствора находится между 6 и 8. Получающийся 94%-ный безводный порошкообразный натрий-хлорацетат должен иметь кажущуюся плотность (насыпной вес) 1 и не иметь склонности к комкованию, после чего он сушится при 60°C и пониженном давлении и затем превращается в порошок [2].

В известных способах получающийся продукт в виде мелкого порошка склонен к комкованию, однако для более лучшего обращения и более легкой растворимости при переработке очень большое значение имеют зернистость, гранулометрический состав в текучие свойства солей хлоруксусных кислот.

Наиболее близким к изобретению техническим решением является способ получения солей щелочных металлов или аммония моно- или трихлоруксусных кислот, в частности монохлорацетата щелочного металла, путем нейтрализации расплавленной монохлоруксусной кислоты едким натром или водой в концентрированных растворах, суспензиях или в форме мелкого порошка в распылительной сушилке при 80-220°.

Согласно одному из примеров соду продувают нагретым до 100°C воздухом и одновременно через насадку подают нагретую до 80°C расплавленную монохлоруксусную кислоту. Полученная соль содержит 0,4 вес.% хлорида [3].

Недостатком известного способа является низкое качество целевого продукта.

Цель изобретения - повышение чистоты целевого продукта.

Поставленная цель достигается способом получения солей щелочных металлов или аммония моно- или трихлоруксусных кислот путем взаимодействия этих кислот с соответствующими солеобразующими соединениями, согласно которому в качестве солеобразующих соединений используют безводную углекислую соль или аммиак и процесс ведут при 20-120°C в кипящем слое, образованном из полученной соли и инертного газового потока или инертной жидкости, и полученный целевой продукт непрерывно или периодически удаляют.

При этом желательно моно- или трихлоруксусную кислоту использовать в виде раствора или расплава.

Также желательно моно- или трихлоруксусную кислоту использовать в виде расплава, который вводят в кипящий слой с помощью инертного газа в парообразном состоянии.

Кроме того, безводную углекислую соль желательно использовать в твердом или диспергированном виде.

При этом в качестве инертной жидкости используют тетрахлоурилерод.

5 Качество солей хлоруксусных кислот в высокой степени зависит от их чистоты и зернистости. Продукты с довольно высоким водосодержанием и высокой долей мелких частиц склонны к агломерации. Но слипшаяся часть соли может перерабатываться
10 дальше лишь с трудом, например она очень плохо растворяется в воде, хотя она полностью всасывается водой. Это вследствие долгого времени растворения таких комков ведет к частичному гидролизу прежде, чем наступит растворение. Следствием
15 этого является потеря выхода с побочными продуктами.

20 Водосодержание хорошо способных к текучести солей поэтому должно лежать преимущественно ниже 0,5 вес.%, содержание хлорида щелочного, щелочноземельного металла или аммония
25 преимущественно ниже 0,5 вес.%, по возможности ниже 0,2 вес.%. Спектр частиц солей преимущественно должен иметь следующий состав, %:
30 более 0,40 мм 20; 0,40-0,20 мм 20-40; 0,20-0,063 мм 50-70 и менее 0,063 мм менее 10.

На фиг. 1 - 4 показана аппаратура для реализации предлагаемого способа.

Пример 1 (фиг. 1). Получение монохлорацетата натрия в технической аппаратуре (непрерывный способ работы).

В реактор с псевдоожиженным (кипящим) слоем 1 длиной 4 м и диаметром
40 250 мм из стекла или эмалированной стали через сетчатое дно 2 подают поток воздуха (примерно 40 м³), который вдувается через трубопровод 3 и подогреватель 4. В качестве материала для псевдоожижения служат
45 примерно 12 кг монохлоруксусного натрия. По трубопроводу 5 подают 3,3 кг/ч жидкой, содержащей 20 вес.% воды, монохлоруксусной кислоты и распыляют на кальцинированную соду,
50 которую в количестве 1,5 кг/ч из сборника 6 через транспортный шнек 7 подают в реактор 1. В коническом расширенном для уменьшения скорости потока отстойнике 8 осажда
55 ется доля мелких фракций выносимого твердого вещества и возвращается в реактор 1, в то время как увлекаемую с воздушным потоком долю
60 самых мелких фракций через трубопровод 9 подают в циклонный сепаратор 10 и там отделяют. Отработавший газ (воздух, CO₂) покидает аппаратуру через трубопровод 11. Собран
65 ные в циклонном сепараторе 10 частицы твердого вещества через шлюз

12 периодически добавляют к вводимой по трубопроводу 13 соде. Реактор с псевдооживленным слоем 1 доводят до самой благоприятной для превращения реакционной температуры, примерно 90°C. Для измерения давления и температуры по всей длине реактора 1 распределены патрубки 14. Отвод теплоты нейтрализации при известных условиях может происходить через теплообменник 15, который с помощью циркуляционного трубопровода 16 и насоса 17 снабжается теплоносителем. Циркуляционный трубопровод 16, кроме того, служит для подогрева компонентов реакции при вводе в эксплуатацию (пуске) установки. Для отвода тепла предусмотрен холодильник 18, для подвода тепла - нагреватель 19, которые могут использоваться выборочным образом. Состоящий первоначально из предварительно загруженной соды и спустя примерно 4 ч времени разбега (без добавки соды) из целевого продукта твердый псевдооживленный материал (примерно 12 кг) имеет температуру примерно 90°C, которая может поддерживаться благодаря теплообменной системе 15-19, и контролироваться температурным датчиком 14 и поддерживаться в движении с помощью вдуваемого воздуха. 3,2 кг/ч монохлоруксусного натрия непрерывно выгружают через разгрузочный шнек 20.

Продукт хорошо сыпуч и имеет насыпной вес 0,82 кг/л, а также следующий гранулометрический состав, %: более 0,5 мм 7,9; 0,5-0,315 мм 5,3; 0,315-0,2 мм 26,0; 0,2-0,063 мм 54,9 и менее 0,063 мм 5,9.

Выход примерно количественный.

Состав продукта, вес. %: монохлоруксуснокислый натрий примерно 99; хлористый натрий 0,3; вода 0,2; монохлоруксусная кислота 0,2 и pH 5,8.

Пример 2. Получение монохлорацетата натрия в лабораторной аппаратуре.

а) Периодический метод работы (фиг. 2).

Опытная аппаратура оснащена подобно аппаратуре примера 1 и в качестве основной части содержит состоящий из снабженной рубашкой обогреваемой трубки реактор с псевдооживленным слоем 1 из стекла длиной 1 м с внутренним диаметром 50 мм и с впаивной фриттой в качестве дна для набегающего потока 2. Выше реактора 1 находится конически расширенный отстойник 3 для отделения и возврата доли мелкой фракции в реактор 1. Через дополнительно включенный пылеотделитель 4 выгружают долю мельчайших фракций.

Для периодического получения монохлоруксусного натрия в реактор 1 предварительно помещают 410 г безводной соды и при 80-100°C с помощью 2,2 м³/ч подаваемого по трубопроводу 5 азота в качестве инертного псевдооживляющего газа создают псевдокипящий слой. Из поддерживаемого при 80°C сборника 6 с 1150 г расплавленной монохлоруксусной кислоты, которую подают через трубопровод 7, вдувают в реактор 1 ее пары вместе с псевдооживляющим газом. Спустя примерно 8 ч превращение заканчивается; псевдооживленный материал не состоит больше из соды, а вследствие постепенного превращения состоит из почти чистого монохлоруксусного натрия (850 г), который под давлением газообразного азота извлекают через расположенный выше фритты 2 патрубок (штуцер) 8. В сборнике остается в виде остатка 400 г монохлоруксусной кислоты.

б) Непрерывный способ работы (фиг. 3).

Для непрерывного осуществления взаимодействия монохлоруксусной кислоты с кальцинированной содой можно применять опытную аппаратуру такого типа, что в верхней части обогреваемого реактора с псевдооживленным слоем 1 встроены патрубок, через который с помощью транспортного шнека 2 подают 40 г/ч соды из сборника 3. Одновременно через выпускной патрубок 4 непрерывно выводят образующийся монохлоруксуснокислый натрий (86 г/ч). В качестве псевдооживленного материала служат 600-800 г монохлоруксуснокислого натрия, получение которого может осуществляться в такой же аппаратуре, что и при периодическом методе. Расход монохлоруксусной кислоты из сборника составляет 73 г/ч. Максимальная реакционная температура составляет 120°C.

Образующиеся продукты являются довольно крупнозернистыми и хорошо жидкотекучими. Насыпной вес составляет примерно 0,8 кг/л, гранулометрический состав следующий, %: более 0,4 мм 11,7; 0,2-0,063 мм 59,9; 0,4-0,2 мм 26,2 и менее 0,063 мм 2,2.

Выходы в расчете на монохлоруксусную кислоту примерно количественные. Для целевого продукта типичен следующий средний состав, вес. %: монохлоруксуснокислый натрий 99; хлористый натрий менее 0,2 и вода менее 0,1, pH 6,8.

Пример 3. (фиг. 4). Получение монохлорацетата натрия в суспензии (периодический метод).

В обогреваемом реакторе с псевдоожженным слоем 1, емкостью 2 л с боковой циркуляционной трубой 2 находятся 159 г безводной соды, суспендированные в 1800 мл четыреххлористого углерода. При 75-80°С в эту суспензию в течение 2-3 ч через патрубок 3 прикапывают 285 г расплавленной монохлоруксусной кислоты, растворенные в 300 мл четыреххлористого углерода, и при этом одновременно по трубопроводу 4 отгоняют примерно 200 мл/ч четыреххлористого углерода, причем с ним уходит основная часть образующейся при реакции воды, которую после конденсации паров в холодильнике 5 отделяют от более тяжелого по удельному весу четыреххлористого углерода через трубопровод 6. Путем дозированного возврата четыреххлористого углерода по трубопроводу 7 в реактор 1 уровень жидкости поддерживают над верхней частью циркуляционного трубопровода 2. Пар (вода и CCl_4) и реакционный отработавший газ (CO_2) поддерживают циркуляцию и вместе с тем псевдоожженный слой в жидкой фазе. Отработавший газ выходит через трубопровод 8. Для дополнения превращения следующие 2 ч отгоняют по 200 мл четыреххлористого углерода при выравнивании потерь путем возврата конденсата. Затем суспензию выгружают через выпускной патрубок 9. После отделения четыреххлористого углерода и высушивания получают 348 г монохлоруксуснокислого натрия; выход составляет 99%. Продукт содержит 0,2 вес.% хлористого натрия и 0,1 вес.% воды и хорошо жидкотекуч.

Насыпной вес составляет примерно 0,4 кг/л. В качестве гранулометрического состава определяют в среднем следующие значения, %: более 0,4 мм 14,5; 0,4-0,2 мм 34,3; 0,2-0,063 мм 50,8 и менее 0,063 мм 0,4.

Пример 4 (фиг. 4). Получение трихлорацетата калия (периодический метод).

Аналогично примеру 3, с помощью представленной на фиг. 4 аппаратуры 69 г поташа суспензированный в 1800 мл четыреххлористого углерода, вводят во взаимодействие со 170 г трихлоруксусной кислоты, растворенной в 300 мл четыреххлористого углерода, при 50-80°С. После отделения четыреххлористого углерода и высушивания получают 191 г трихлоруксуснокислого калия, выход составляет примерно 95%. Продукт основной, так как имеет щелочную реакцию (рН 9,2), он содержит еще 0,5 вес.% карбоната калия, а также

менее 0,1 вес.% хлористого калия и следы воды. Насыпной вес и гранулометрический состав аналогичны данным примера 3.

Пример 5. Получение монохлорацетата аммония (непрерывный метод).

Если аппаратуру (фиг. 4) снабжают днищем с трубкой для ввода газа, она также пригодна для получения солей аммония хлоруксусных кислот. Для того, чтобы получить монохлорацетат аммония, 220 г этого соединения суспендируют в 2 л четыреххлористого углерода и помещают в реактор 1. В эту суспензию при 20-50°С непрерывно пропускают 30 л/ч NH_3 и одновременно через патрубок 3 еже часно прикапывают 95 г расплавленной монохлоруксусной кислоты, растворенной в 1 л подогретого четыреххлористого углерода, в то время как соответствующее количество солевой суспензии выгружают из аппаратуры через выпускной патрубок 9. Выход монохлорацетата аммония после фильтрации и высушивания примерно количественный, поскольку возвращается избыточный аммиак. Хорошо жидкотекучий продукт содержит менее 0,1 вес.% хлористого аммония.

По насыпному весу и характеру гранулометрического состава монохлорацетат аммония сравним с монохлорацетатом натрия из примера 3. Гранулометрический состав находится в пределах следующих значений, %: более 0,4 мм, менее 20; 0,40-0,20 мм 20-40; 0,20-0,063 мм 50-70 и менее 0,063 мм менее 10.

Формула изобретения

1. Способ получения солей щелочных металлов или аммония моно- или трихлоруксусных кислот путем взаимодействия этих кислот с соответствующими солеобразующими соединениями, отличающийся тем, что, с целью повышения чистоты целевого продукта, в качестве солеобразующих соединений используют безводную углекислую соль или аммиак и процесс ведут при 20-120°С в кипящем слое, образованном из полученной соли и инертного газового потока или инертной жидкости, и полученный целевой продукт непрерывно или периодически удаляют.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что моно- или трихлоруксусную кислоту используют в виде раствора или расплава.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что моно- или трихлоруксусную кислоту используют в виде расплава, который вводят в кипя-

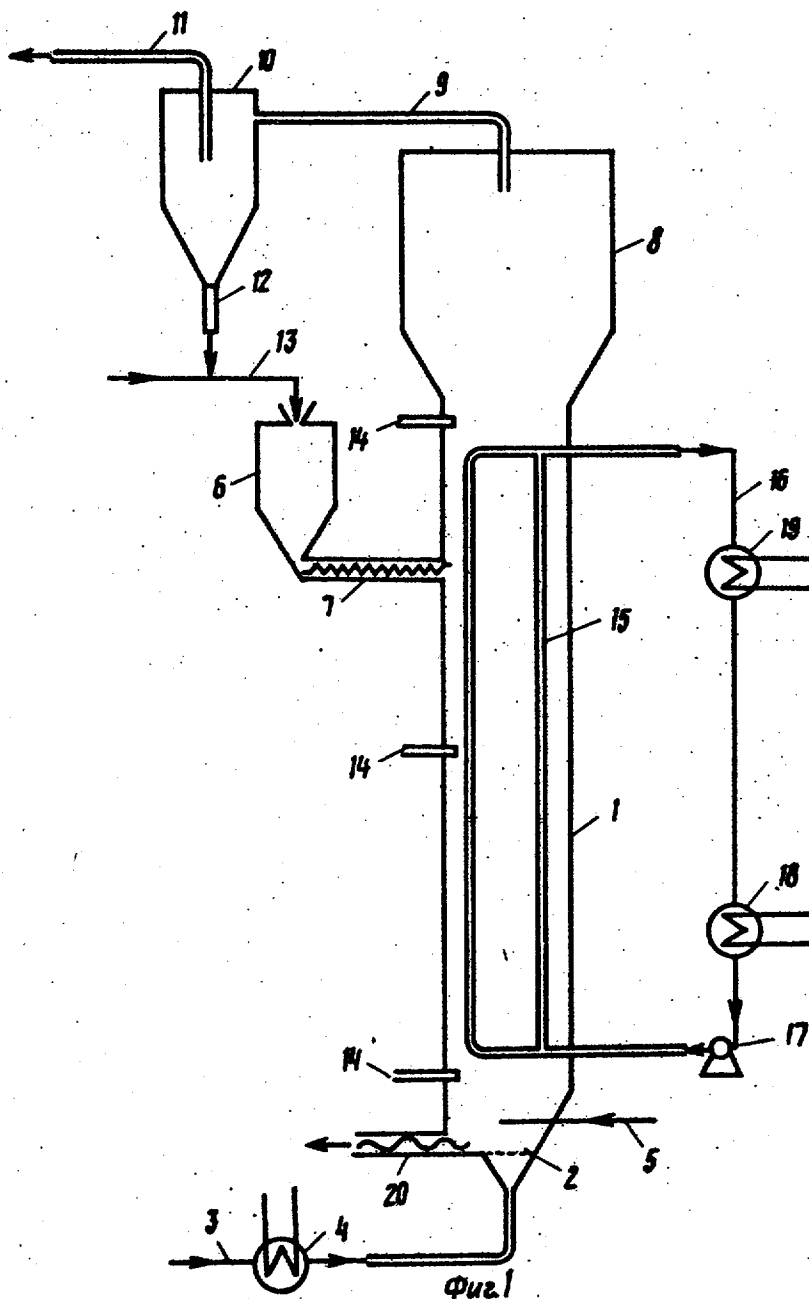
щий слой с помощью инертного газа в парообразном состоянии.

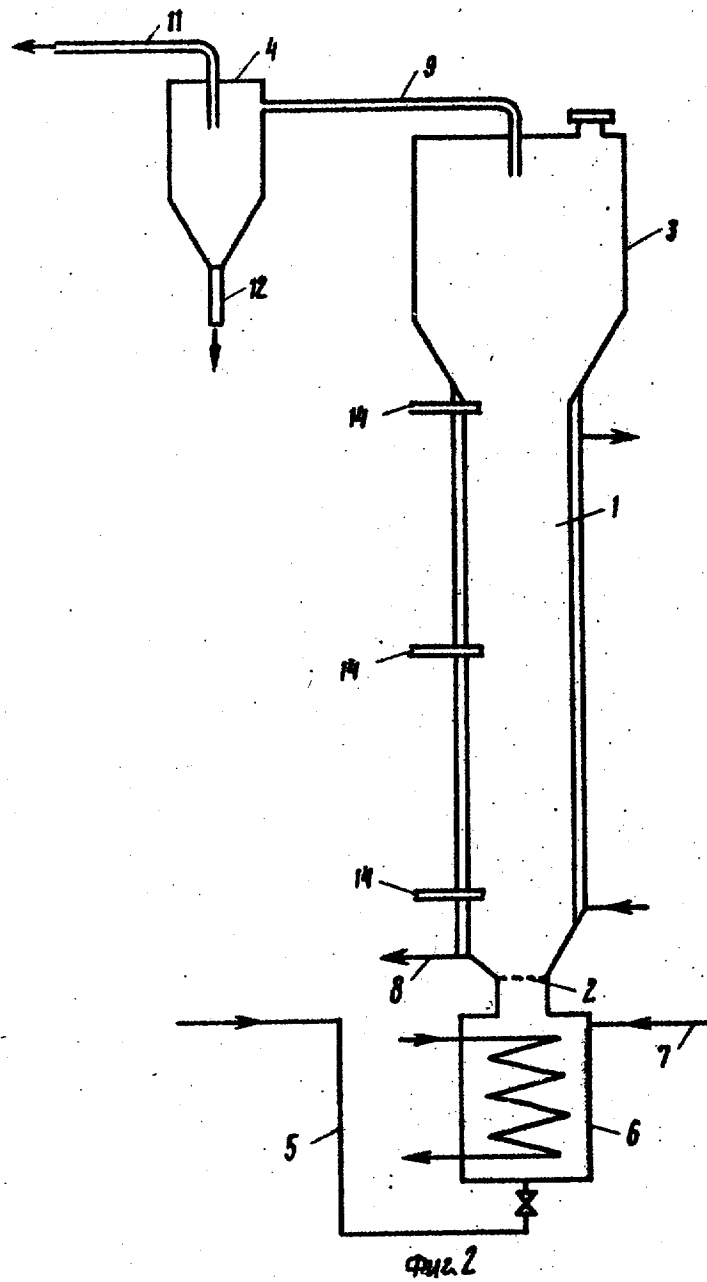
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что безводную углекислую соль используют в твердом или диспергированном виде.

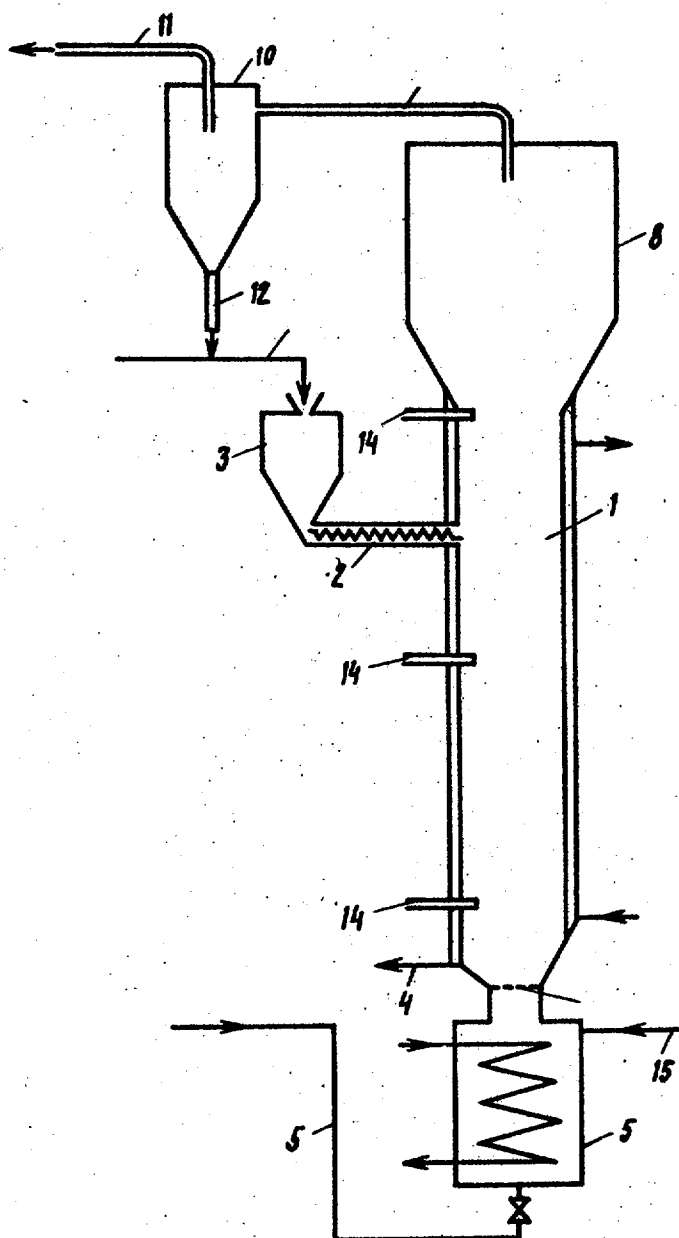
5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертной жидкости используют тетра-хлоруглерод.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

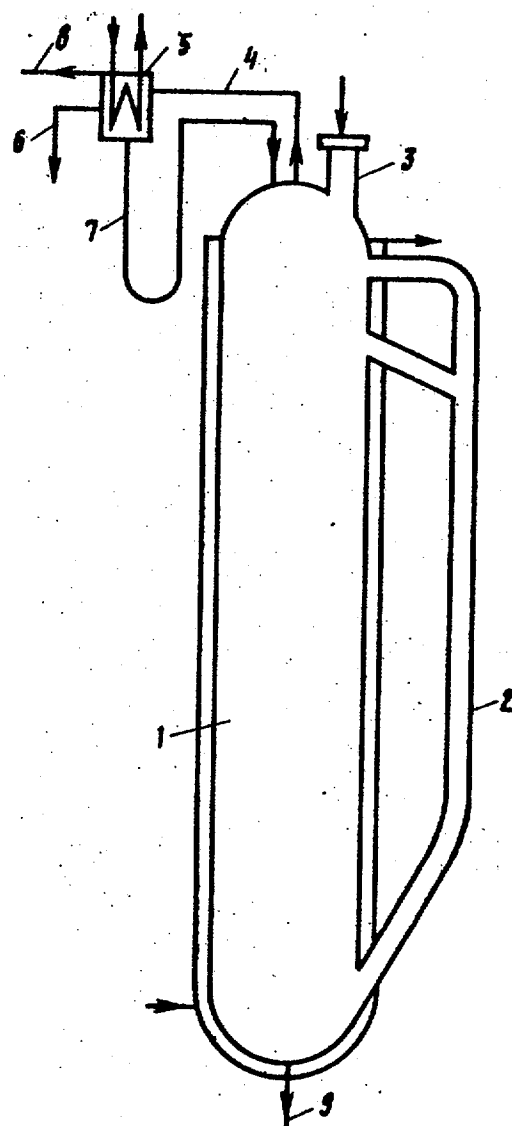
1. Патент ФРГ № 871890, кл. 120, 12, опублик. 1953.
2. Патент ФРГ № 1113450, кл. 120, 12, опублик. 1962.
3. Патент Великобритании № 782479, кл. 2/3/с, опублик. 1957 (прототип).







Фиг. 3



Фиг. 4

ВНИИПИ Заказ 8212/82
 Тираж 445 Подписное

 Филиал ИПП "Патент",
 г. Ужгород, ул. Проектная, 4