



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40217

Kl. 12 o, 16

VEB Leuna – Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania amidu kwasu salicylowego z roztworów powstających z reakcji estrów kwasu salicylowego z wodą amoniakalną

Patent trwa od dnia 7 listopada 1955 r.

Wiadomo, że ester kwasu salicylowego reaguje z amoniakiem tworząc amid kwasu salicylowego. Na ogół reakcję tę przeprowadza się przy nadmiarze wody amoniakalnej, przy czym powstaje tak zwany roztwór surowego amidu, zawierający amid kwasu salicylowego, alkohol i amoniak; z roztworu tego musi być najpierw wyodrębniony amid.

Osiągnąć to można w znany sposób przez oddestylowanie składników lotnych w temperaturze 105°–140°C lub przez destylację próżniową w odpowiednio niższych temperaturach.

Zarówno literatura fachowa jak i patentowa wskazuje na to, że przy tym sposobie otrzymuje się masę krystaliczną jasno-brązową lub żółtą, która musi być oczyszczona przez krystalizację.

W ruchu fabrycznym proces ten polega na pewnym ogrzewaniu roztworu surowego amidu, w czasie którego na skutek długotrwałości tej operacji pod wpływem wymienionej temperatury, stwarza się sposobność do powstawania większej lub mniejszej ilości zabarwionych lub

bezbarnych produktów rozpadu, które wpływają ujemnie na jakość amidu kwasu salicylowego. Tę niedogodność można zmniejszyć, jeśli roztwór surowego amidu, według wynalazku, przerabiać w sposób ciągły.

Jasne jest, że przy tym sposobie przerobu unika się prawie całkowitego oddestylowania znajdujących się w roztworze: metanolu, amoniaku i wody aż do otrzymania pozostałości w postaci stałej i zadowala się całkowitym praktycznie usunięciem amoniaku i etanolu przez przedmuchiwanie roztworu surowego amidu parą wodną o temperaturze 105°–120°. Roztwór ten wprowadza się do głowicy stojącej kolumny destylacyjnej z półkami albo z wypełnieniem, tak że roztwór spływa na dół, podczas gdy para wodna płynie od spodu w przeciwnym kierunku, przy czym amoniak i metanol w postaci gazu lub pary uchodzą w górnym końcu kolumny.

U spodu kolumny odciąga się przesycony gorący roztwór amidu kwasu salicylowego i doprowadza się do krystalizacji przez ochłodze-

nje w oddzielnym zbiorniku. Kryształy, oddzielone od ługu macierzystego przez filtrację lub odwirowanie, są białe lub prawie białe a po wysuszeniu posiadają temperaturę topnienia 140° — $140,5^{\circ}$ i stanowią czysty amid kwasu salicylowego. Do celów farmaceutycznych produkt ten przekształca się według znanej metody, ewentualnie przy użyciu węgla aktywnego.

Ponieważ w roztworze surowego amidu rozpuszczony jest duży nadmiar amoniaku, przy wejściu roztworu do kolumny odpędowej w zetknięciu z parą wodną amoniak gwałtownie przechodzi w stan gazowy, dlatego przepustowość kolumny odpędowej nie jest zbyt duża.

Można ją jednak znacznie podwyższyć, jeśli roztwór surowego amidu podgrzać wstępnie do około 60° , przy czym wydzielony amoniak częściowo się ulotni tak, że usuwanie amoniaku częściowo odbywa się poza kolumną odpędową. W ten sposób przepustowość jej wzrasta dwu- lub trzykrotnie.

Dalsza modyfikacja tego sposobu polega na tym, że w celu regeneracji amoniaku, znajdującego się w nadmiarze w wodzie jak również i metanolu powstającego w czasie reakcji, które to składniki uchodzą w postaci wspólnych oparów z góry kolumny odpędowej, poddaje się je frakcjonowanej kondensacji, przy czym pierwszą frakcją stanowi woda, zaś druga skroplony metanol, podczas gdy amoniak odciągany jest w postaci gazowej. Gazowy amoniak łączy się z amoniakiem wydzielonym częściowo w czasie wstępnego podgrzewania, ponownie rozpuszcza w wodzie i jako 20%-owy roztwór zawraca do reakcji wymiany.

Podobnie jak amoniak mogą być zawrócone do procesu również otrzymane przy frakcjonowanej kondensacji, woda i metanol.

Do budowy całej aparatury, służącej do stosowania powyższego sposobu w celu otrzymania czystego amidu kwasu salicylowego, jako materiału używa się szkła, kwarcu, materiałów ceramicznych lub emaliowanych, albo stali szlachetnych, jak np. V_2A , $V_{17}A$ itd.

Znaczne korzyści nowego sposobu w przeciwieństwie do nieciągłego sposobu przerobu polegają obok większego bezpieczeństwa ruchu, na otrzymaniu czystego praktycznie amidu kwasu salicylowego, na większej przepustowości aparatury, racjonalnym prowadzeniu procesu, na skutek regeneracji i zawracania do procesu otrzymywanych produktów ubocznych, jak np. metanolu, amoniaku oraz wody kon-

densacyjnej, jak również na racjonalnym wykorzystaniu ciepła, np. na zastosowaniu pary odlotowej do wstępnego podgrzewania i wody chłodzącej przy frakcjonowanej kondensacji, na małym zapotrzebowaniu miejsca i zmniejszeniu czysto ręcznych czynności przez personel obsługujący.

Przykład. Do przerobu stosuje się roztwór surowego amidu, który otrzymuje się przez działanie czystego estru metylowego kwasu salicynowego na 20%-wy wodny roztwór amoniaku i który zawiera 20% wagowych amidu kwasu salicylowego.

Przerób tego roztworu w sposób ciągły odbywa się w aparaturze, której schemat uwidoczniony jest na załączonym rysunku, a która całkowicie zbudowana jest ze szkła jenajskiego.

Roztwór tłoczy się najpierw za pomocą pompy do podgrzewacza 1 z szybkością 25 l/godz., przy czym podgrzewa się go do temperatury około 50° .

Stąd dostaje się on do naczynia 2 służącego do rozprężania, którego dolna część wypełniona jest pierścieniami Raschiga i zaopatrzona w płaszcz parowy.

Wydzielony w nim gazowy amoniak ulatnia się u góry, podczas gdy z dołu odprowadza się podgrzany do 60° roztwór surowego amidu do podgrzewacza 3, w którym podgrzewa się go do temperatury 85° — 95° .

W temperaturze tej roztwór surowego amidu wtryskuje się przez głowicę do kolumny odpędzającej 4, wypełnionej pierścieniami Raschiga, po których roztwór spływa na dół.

Jednocześnie przez boczny króciec, umieszczony w dolnej części kolumny 4 wpuszcza się 6,8 kg pary wodnej o temperaturze 105° . Para ta unosi się do góry odpędzając przy tym z roztworu surowego amidu nadmiar amoniaku, oraz powstały w czasie reakcji metanol.

Gorący roztwór surowego amidu, wolny od amoniaku spływa ze spodu kolumny 4 do ustawionego pod nim emaliowanego zbiornika 5, w którym następuje powolna krystalizacja amidu kwasu salicylowego. Po dostatecznym ochłodzeniu i końcowej filtracji otrzymuje się czysty praktycznie amid kwasu salicylowego, który po wysuszeniu posiada punkt topnienia 140° — $140,5^{\circ}$. Wydajność bezwodnego produktu wynosi 4,875 kg/godz.

Odprowadzona z głowicy kolumny 4 mieszanina par wody, metanolu i amoniaku podlega w aparaturze frakcjonowanej kondensacji, a mianowicie; najpierw skrapla się woda w kolumnie frakcyjnej 6, wypełnionej pierście-

niami Raschiga i ścieka do odbiornika 7, w którym za pomocą podgrzewacza 8 utrzymuje się temperaturę w granicach 90°—95°.

Z odbiornika 7 odciąga się wodę kondensacyjną wolną od amoniaku i metanolu. Pary amoniaku i metanolu opuszczają kolumnę 6 poprzez głowicę i deflegmator 9, w którym zachowane są najkorzystniejsze warunki do zwracania skroplін do kolumny 6; przechodzą do kolumny frakcyjnej 10 z odbiornikiem 11, w którym za pomocą podgrzewacza 12 utrzymywana jest temperatura 55°—60°.

Z odbiornika 11 odciąga się metanol o nieznacznej zawartości amoniaku.

Amoniak gazowy opuszczający kolumnę 10 przez głowicę i deflegmator 13, w którym zachowane są najkorzystniejsze warunki do zwracania skroplін do kolumny 10, po połączeniu z gazowym amoniakiem, uchodzącym z naczyń do rozprężania 2 przechodzi do wieży absorbcyjnej 14.

W wieży tej przez doprowadzenie wody kondensacyjnej z odbiornika 7 ewentualnie przez doprowadzenie świeżego kondensatu ze zbiornika 15 otrzymuje się 20%-wy wodny roztwór amoniaku, który ponownie używa się do reakcji z estrem metylowym kwasu salicylowego.

Podana wyżej wydajność amidu wynosząca 4,875 kg/godz. odnosi się do aparatu o średnicy wewnętrznej 15 cm i użytkowej długości kolumny 175 cm.

Ilość otrzymywanej wody kondensacyjnej wynosi 3,5 l/godz., ilość metanolu (55%-go)

2 l/godz., amoniak zaś jest praktycznie całkowicie odzyskiwany z powrotem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania amidu kwasu salicylowego z roztworów, powstających z reakcji estru kwasu salicylowego z wodą amoniakalną, znamienny tym, że nadmiar amoniaku oraz powstający w czasie reakcji alkohol, zwłaszcza metanol, odpędza się z roztworu surowego amidu przez przepuszczanie pary wodnej o temperaturze 105°—120° przez kolumnę z wypełnieniem lub z półkami, do której doprowadza się roztwór surowego amidu wstępnie podgrzany i częściowo pozbawiony gazowego amoniaku.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszanina par wody, amoniaku i metanolu, która opuszcza kolumnę odpędową podlega frakcjonowanej kondensacji i otrzymywane przy tym poszczególne produkty uboczne, po ewentualnej dalszej przeróbce, z powrotem używa się do reakcji estru kwasu salicylowego z wodą amoniakalną.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że proces prowadzi się w urządzeniu wykonanym ze szkła, kwarcu, z materiałów ceramicznych lub emaliowanych lub ze stali szlachetnych, np. V₂A, V₁₇A.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

