

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

70 035

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12p,1/01

Zgłoszono: 23.09.1970 (P. 143 376)

Pierwszeństwo: 24.09.1969 Szwajcaria

MKP C07d 31/38

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 08.09.1975

Twórcy wynalazku: August Stocker, Othmar Marti, Theodul Phammatter,
Gerhart Schreiner, Stephan Brander
Uprawniony z patentu: Lonza A.G. Gampel/Wallis, Geschäftleitung
Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania kwasu pirydynokarboksylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu pirydynokarboksylowego przez utlenianie alkilopirydyny i/lub związków heterocyklicznych zawierających pierścień pirydynowy i co najmniej jeden podstawnik, za pomocą nadmiaru kwasu azotowego w reaktorze przepływowym, w podwyższonej temperaturze, pod zwiększonym ciśnieniem.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu pirydynokarboksylowego przez utlenianie alkilopirydyny kwasem azotowym, np. przy wytwarzaniu kwasu nikotynowego postępuje się zwykle w ten sposób, że alkilopirydynę np. 2-metylo-5-etylopirydynę ogrzewa się z kwasem azotowym, w stosunku molarnym odpowiednio jak 1 : 5–6, do temperatury 190–200°C, pod ciśnieniem 30–40 ata, po czym otrzymany kwas izocynohomeronowy dekarboksylizuje się do kwasu nikotynowego w temperaturze 220°C. Czas przebywania w reaktorze wynosi około 40–45 minut, przy czym przemiana wynosi około 80%, zaś wydajność około 70% w stosunku do przemiany.

W celu skrócenia czasu reakcji i osiągnięcia wyższej wydajności, proponowano prowadzenie reakcji w wyższej temperaturze i pod wyższym ciśnieniem. Wymaga to jednak doprowadzania do reaktora przepływowego większej ilości energii cieplnej w krótszym czasie.

Dla zapewnienia dostatecznego przenikania ciepła przy pośrednim ogrzewaniu parą, należy zastosować tak wysokie temperatury lub ciśnienie w osłonie, że techniczne przeprowadzanie tego rodzaju ogrzewania, jest trudne i kosztowne.

Te same niedogodności wykazują inne rodzaje ogrzewania, w których stosuje się płynne środowiska przenoszenia ciepła.

Celem wynalazku było skrócenie czasu reakcji i usunięcie powyższych niedogodności. Stwierdzono, że można osiągnąć wysoką wydajność przy bardzo skróconym czasie reakcji, jeżeli związki wyjściowe utlenia się nadmiarem kwasu azotowego w reaktorze przepływowym, w temperaturze 180–370°C, pod ciśnieniem 20–500 ata, przy czym potrzebną energię cieplną wytwarza się bezpośrednio w ścianach, odpornego na składniki reakcyjne reaktora przepływowego, po czym mieszaninę reakcyjną odprowadza z reaktora.

Reaktor przepływowy wykonany jest korzystnie z materiałów trwałych chemicznie, takich jak tytan, stal, tantal, niob i dla zapewnienia wytrzymałości na działanie ciśnienia, może być wzmocniony płaszczem zewnętrznym.

W sposobie według wynalazku stosuje się celowo alkilopirydynę, np. metyloetylopirydynę, pikolinę, kolidynę, lutydynę i etylopirydynę. Można przy tym wytwarzać różnego rodzaju kwasy pirydynokarboksylowe, takie jak kwas nikotynowy, izonikotynowy, pikolinowy, izocynohomeronowy i cynohomeronowy.

Sposobem według wynalazku można jednak przeprowadzać w kwasy pirydynokarboksylowe, również inne związki heterocykliczne, zawierające pierścień pirydynowy i zawierające co najmniej jeden podstawnik. Takimi związkami są np. chinolina oraz pochodne chinoliny takie jak chinaldina, lepidyna, hydroksychinolina, aminochinolina, izochinolina i jej pochodne oraz akrydyna i jej pochodne.

W sposobie według wynalazku stosuje się celowo wysokie ciśnienie, ponieważ w reaktorze przepływowym, mieszanina reakcyjna znajduje się w fazie mieszanej, to jest w fazie płynnej i gazowej, co przy wysokim ciśnieniu umożliwia osiągnięcie wyższego stopnia wypełnienia.

Energię cieplną w ścianach reaktora przepływowego wytwarza się korzystnie w taki sposób, że reaktor przepływowy włącza się jako opornik elektryczny do obwodu elektrycznego. Reaktor przepływowy może być włączony bezpośrednio do źródła prądu zmiennego niskiego napięcia. Według innej odmiany wykonania, reaktor przepływowy może być wykonany jako uzwojenie wtórne transformatora, zaś tę część uzwojenia, która nawinięta jest na odcinku reaktora przepływowego stanowiącego strefę reakcji zwiera się, wskutek czego następuje indukcyjne wzbudzenie prądu elektrycznego, potrzebnego do wytworzenia ciepła.

Według korzystnej odmiany wykonania, przed zaworem wyprowadzającym, umieszczony jest układ przesłon, składający się celowo z kilku komór przesłonowych, włączonych jedna za drugą, których otwory w kierunku przepływu zwiększają się. Otwory przesłon mogą być wykonane jako dysze, szpary lub kapilary.

Korzyści osiągnięte przy zastosowaniu sposobu według wynalazku polegają na skróceniu czasu reakcji oraz zwiększeniu wydajności, przy wzrastającej temperaturze i wzrastającym ciśnieniu.

Ilustruje to następująca tablica.

Ciśnienie ata	Temperatura °C	Czas reakcji sekundy	Wydajności w stosunku do przemiany %
100	280	80	95
150	310	25	96
280	330	5-6	96,5

Zastosowane w sposobie według wynalazku ogrzewanie reaktora przepływowego oraz redukcja temperatury i ciśnienia spowodowana przez układ przesłony umieszczony przed zaworem zabezpieczającym ciśnienie, umożliwia realizację warunków reakcji, przewidzianych dla aparatów.

Kilkustopniowy podział redukcji ciśnienia, z ciśnienia syntezy reakcji na ciśnienie atmosferyczne, ochrania elementy wyprowadzające, zwłaszcza zawór zabezpieczający ciśnienie, pod względem kawitacji. Obniżenie temperatury wskutek zastosowania kilkustopniowego układu przesłon, z odprowadzaniem lub bez odprowadzania ciepła na zewnątrz, zabezpiecza zawór ciśnieniowy przed korozją.

Przykład wykonania wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wtyczki rozgałęźne dla prądu trójfazowego, połączone w trójkąt, fig. 2 – schemat urządzenia grzejnego a fig. 3 – schemat przesłon.

Zgodnie z wynalazkiem wtyczki rozgałęźne 1, 2, 3 i 4 umieszczone są na rurze reaktora 5 w ten sposób, że dzielą ją na równe odcinki stanowiące jednakowe oporniki elektryczne, przy czym wtyczki rozgałęźne 1 i 4 są zwarte przewodnikiem prądu elektrycznego. Przed zaworem wyprowadzającym 7 włączony jest układ przesłon 6 redukujący ciśnienie i temperaturę.

Układ grzejny stanowi jarzmo transformatora J, na którym nawinięte jest uzwojenie pierwotne P oraz uzwojenie wtórne S na odcinku stanowiącym rurę reaktora 5, przy czym odcinek uzwojenia wtórnego nawinięty na obszarze odpowiadającym strefie reakcji, jest zwarty elementami K – K a układ przesłon 6 podłączony do zaworu wyprowadzającego 7 z tym, że komory przesłonowe 8 umieszczone jedna za drugą, są zaopatrzone w otwory przelotowe 9.

Przykład. Do reaktora przepływowego w kształcie rury wykonanej z tytanu, o pojemności 155 ml wprowadzono w ciągu 12 min. 4720 g mieszaniny zawierającej 6,4% metyloetylopirydyny i 33% HNO₃, w temperaturze 330°C i przy ciśnieniu 290 ata (czas utrzymania mieszaniny w reaktorze wynosił 5,5 sek.). Otrzymano 4040 g płynnego produktu reakcji. Pozostałe 630 g (t.j. 13,3%), odprowadzono w postaci gazowej. Następnie produkt reakcji odparowano do uzyskania 25% stężenia kwasu azotowego, po czym ochłodzono do temperatury 0°C, na

skutek czego wykrystalizował uwodniony azotan kwasu nikotynowego w ilości 394,7 g zawierający 66,3% kwasu nikotynowego. Produkt oddzielono od kwaśnego ługu macierzystego (870 g) przez odwirowanie. Ług macierzysty zawierał dalsze 30 g kwasu nikotynowego. Zawartość kwasu izocynchomeronowego w ługu macierzystym wynosiła 0,25%. 394,7 g uwodnionego azotanu kwasu nikotynowego rozpuszczono w 1200 g wody, ogrzano do temperatury 95°C i wartość pH doprowadzono do 3,3 za pomocą 287,0 g AKO. Po ochłodzeniu, uwolniony przekrystalizowany kwas nikotynowy odwirowano i wysuszono. Otrzymano 204 g kwasu nikotynowego, co odpowiada wydajności 70% przy 95%-wej przemianie w stosunku do wprowadzonej 2-metylo-5-etylo-pirydyny. Całkowita wydajność w przeliczeniu na wyodrębniony kwas nikotynowy łącznie z kwasem nikotynowym z ługu macierzystego wynosiła 95,0%. Po połączeniu obu ługów macierzystych zawierały one jeszcze 73 g kwasu nikotynowego i 302,0 g 2-metylo-5-etylo-pirydyny.

Do połączonych ługów macierzystych doprowadzono kwas azotowy do uzyskania stężenia i ilości jak w poprzednio stosowanym produkcie wyjściowym, po czym poddano reakcji i obróbce w sposób jak wyżej opisany. Otrzymano 248,0 g kwasu nikotynowego, co odpowiada wydajności 84,0%, przy przemianie 95,0%. Otrzymano czysty, biały kwas nikotynowy 99,6%.

Zastrzeżenia, patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu pirydynokarboksylowego przez utlenianie nadmiarem kwasu azotowego alkiłopirydyny i/lub związków heterocyklicznych, zawierających pierścień pirydynowy i co najmniej jeden podstawnik, w podwyższonej temperaturze i przy zwiększonym ciśnieniu, znamienny tym, że związki wyjściowe utlenia się za pomocą nadmiaru kwasu azotowego w reaktorze przepływowym, w temperaturze 180–370°C, pod ciśnieniem 20–500 ata, przy czym potrzebną energię cieplną wytwarza się bezpośrednio w ścianach odpornego na składniki reakcyjne reaktora przepływowego, po czym mieszaninę poreakcyjną odprowadza się z reaktora.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że energię cieplną wytwarza się w ścianach reaktora, stanowiących opornik elektryczny włączony do obwodu prądu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ściany reaktora przepływowego włącza się bezpośrednio do źródła prądu zmiennego niskiego napięcia.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ściany reaktora przepływowego, stanowią jarzmo transformatora, w którym nawinięte jest uzwojenie wtórne, przy czym odcinek uzwojenia wtórnego nawinięty w obszarze odpowiadającym strefie reakcji jest zwarty przewodem prądu elektrycznego.

5. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że ciśnienie i temperaturę mieszaniny redukcyjnej obniża się częściowo przez zastosowanie układu przesłon, umieszczonego przed zaworem wyprowadzającym.

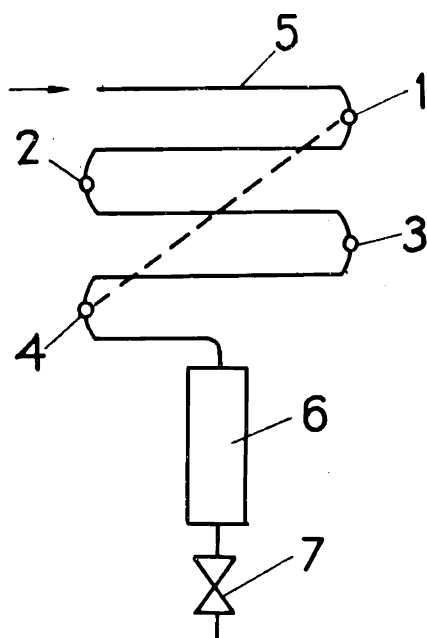


Fig. 1

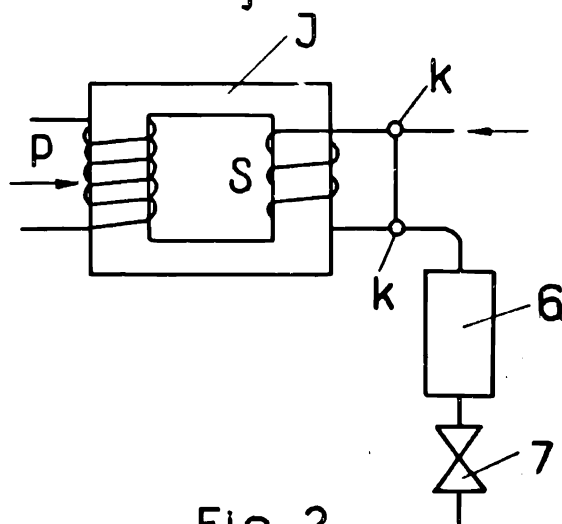


Fig. 2

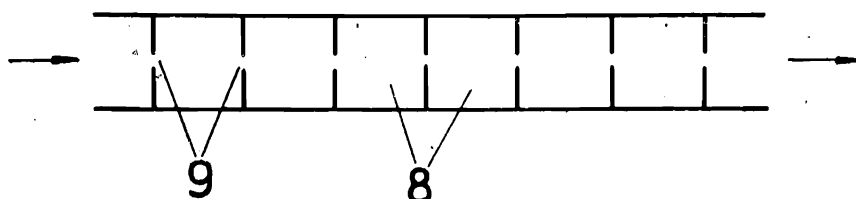


Fig. 3