

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44195

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Kl. 12 p, 1/01

MKP WtŁd 21/38

MS

Sposób otrzymywania kwasów nikotynowego i izonikotynowego z zasad pirydynowych oraz z chinoliny i jej pochodnych

Patent trwa od dnia 26 lutego 1960 r.

Znane są liczne sposoby otrzymywania kwasu nikotynowego na drodze utleniania odpowiednich zasad organicznych kwasem siarkowym albo jego mieszaniną z kwasem azotowym w obecności selenu lub innych katalizatorów w temperaturze 260—320°C.

Bardzo ujemnym czynnikiem tych sposobów jest wybitnie endotermiczny charakter tej reakcji. Okoliczność ta wpływa na to, że zarówno w ciągłym jak i okresowym procesie utleniania zasad chinolinowych lub pirydynowych konieczne jest dostarczenie dużych ilości ciepła do reaktora, co przy dużej masie produktów wyjściowych przedstawia poważne trudności i ogranicza w znacznym stopniu możliwość zastosowania tego procesu w skali technicznej.

Również ujemnym czynnikiem występującym

* Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Wojciech Świętosławski, Jerzy Białek, Andrzej Bylicki, Andrzej Kotarski, Jan Małczyński i Krzysztof Dębicki.

w procesie utleniania chinoliny według tych sposobów jest znaczna ilość kwasu siarkowego biorącego udział w reakcji (np. w celu otrzymania 1 mola kwasu nikotynowego należy użyć zgodnie z równaniem 9 moli kwasu siarkowego). Wynikiem tego jest niskie stężenie utlenianej zasady w dużej masie mieszaniny wyjściowej, zmniejszającej się dopiero w czasie reakcji i postępującego rozkładu kwasu siarkowego do dwutlenku siarki ułatwiającego się ze środowiska reakcji.

W rzeczywistości do uzyskania dobrej wydajności kwasów nikotynowych konieczne jest użycie 12—15 moli kwasu siarkowego na 1 mol chinoliny, a więc znacznego nadmiaru w stosunku do podanej wyżej ilości stechiometrycznej.

W temperaturze powyżej 320°C, osiąganey zazwyczaj pod koniec procesu, utlenianiu ulega w znacznym stopniu również pierścień pirydynowy chinoliny jak i kwasy nikotynowe otrzymane w wyniku utleniania, co zmniejsza wydajność reakcji, zwiększając równocześnie zużycie kwasu siarkowego. Szybkość rozkładu i utle-

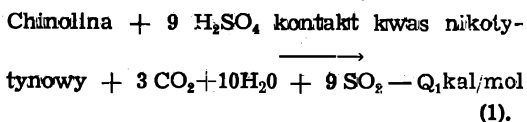
niania kwasów nikotynowych w temperaturze powyżej 300°C jest w wysokim stopniu zależna od nadmiaru kwasu siarkowego, który wpływa hamująco na ten rozkład.

Tak np. do uzyskania wydajności 70—90% kwasu nikotynowego z chinoliny należy stosować taki nadmiar kwasu siarkowego, by w końcowym produkcie utleniania, prowadzonego powyżej 300°C, pozostało go co najmniej 5—8 moli na mol kwasu nikotynowego.

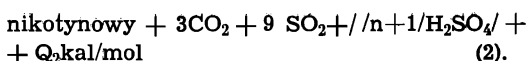
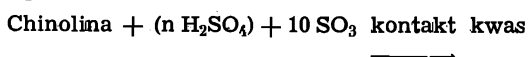
Jednakże poza dalszym zwiększeniem masy mieszaniny wyjściowej, duża ilość kwasu siarkowego w produkcie utleniania (względnie siarczanów otrzymywanych po zobojętnieniu tego kwasu) stwarza dodatkowe trudności również w procesie wydzielania czystych kwasów nikotynowych z otrzymanych mieszanin, uniemożliwiając np. wydzielenie tych kwasów wprost z roztworu wodnego na drodze krystalizacji. Powyższe wady i trudności usuwa sposób według wynalazku.

Istotą wynalazku jest to, że w toku procesu utleniania zasad organicznych kwasem siarkowym w obecności katalizatorów doprowadza się do środowiska reakcji trójtlenek siarki, który wiążąc się z wodą powstającą podczas reakcji, odtwarza kwas siarkowy zapobiegając jego rozkładowi, wskutek czego zmienia się charakter reakcji z endotermicznej na egzotermiczną a ilość kwasu siarkowego w środowisku reakcji utrzymać można, w czasie procesu utleniania, w przybliżeniu na stałym tak dobranym poziomie, by zapewnić najbardziej dogodny przebieg procesu i najwyższą wydajność kwasów nikotynowych (np. 6 moli kwasu siarkowego na 1 mol chinoliny), przy czym w końcowej fazie procesu, po zakończeniu reakcji utleniania, obniża się zawartość kwasu siarkowego przez oddestylowanie jego nadmiaru w temperaturze poniżej 300°C pod zmniejszonym ciśnieniem, unikając rozkładu kwasu nikotynowego i uzyskując wysokie stężenie tego kwasu w produkcie końcowym co stwarza bardzo korzystne warunki do jego wyodrębnienia.

Niżej przytoczono przykładowo dwa równania stechiometryczne, z których pierwsze odpowiada znanej reakcji endotermicznej:



drugie zaś:



odpowiada przebiegowi reakcji, w sposób według wynalazku.

W pierwszym przypadku reakcja wymaga doprowadzenia dużej ilości ciepła, druga zaś zachodzi z jednoczesnym wydzielaniem ciepła. W równaniu (2) po lewej stronie ujęto w nawiasy $n \text{H}_2\text{SO}_4$, aby przez to podkreślić, że kwas ten, którego ilość może ulegać zmianie w zależności od warunków aparatury i temperatury, w której prowadzi się proces, w bilansie ogólnym nie ulega zmianie. Po prawej stronie, natomiast, równania (2) znajduje się wyraz $(n+1) \text{H}_2\text{SO}_4$ wskazujący, że w reakcji tworzy się jedna cząsteczka kwasu siarkowego, dzięki temu, że powstająca podczas utleniania cząsteczka wody łączy się z SO_3 .

Rząd wielkości wartości — Q_1 i $+ Q_2$ wynosi:

$$-Q_1 = 106 \text{ kal/mol}$$

$$+Q_2 = 120 \text{ kal/mol}$$

Egzotermiczny charakter reakcji, przebiegający w sposobie według wynalazku, umożliwia stosowanie wielkich reaktorów lub komór reakcyjnych o dowolnych przekrojach z tym, że nadmiar ciepła powstający w przestrzeni, gdzie przebiega reakcja, może być moderowany przez doprowadzenie nadmiaru kwasu siarkowego i ewentualnie niedostatecznych ilości trójtlenku siarki (5 do 10 moli na 1 mol chinoliny) tak, aby reakcja przebiegała tylko częściowo według równania (2), częściowo zaś według równania (1). Efekt egzotermiczny reakcji może być powiększony przez wprowadzenie utlenianych zasad w postaci pary, a także przez wprowadzenie wraz z kwasem siarkowym, lub też oddzielnie, pewnej ilości wody albo pary wodnej, która łącząc się z trójtlenkiem siarki na kwas siarkowy zwiększa efekt cieplny procesu.

Zastosowanie gazowego trójtlenku siarki stwarza ponadto możliwości wydajnej poprawy ekonomii procesu, przez wyzyskanie bezpośrednio mieszaniny gazów opuszczających komorę kontaktową fabryki kwasu siarkowego i zawierających obok trójtlenku siarki gazy obojętne, jak tlen, azot i inne składniki powietrza, nie wywierające, jak stwierdzono, ujemnego wpływu na przebieg procesu. Gazy opuszczające środowisko reakcji, składające się w przeważającej części z dwutlenku siarki i dwutlenku węgla, mogą być w tym przypadku zawrócone do utleniania i wykorzystane do produkcji kwasu siarkowego.

Rozkład kwasów nikotynowych zachodzący

powyżej 300°C ze znaczną szybkością, zwłaszcza w obecności selenu, w mieszaninie zawierającej mniej niż 6 moli kwasu siarkowego na 1 mol kwasu nikotynowego, zostaje zahamowany niemal całkowicie, jeżeli temperaturę reakcji obniży się poniżej 300°C. Utrzymując temperaturę w granicach 270—290°C, oddestylować można pod zmniejszonym ciśnieniem przeważającą część kwasu siarkowego, w destylacie otrzymuje się zregenerowany stężony kwas siarkowy, który zawrócić można do następnej szarży utleniania, w pozostałości zaś otrzymuje się siarczan kwasu nikotynowego ewentualnie z niewielkim nadmiarem kwasu siarkowego oraz katalizator.

Z mieszaniny takiej, korzystając z dużej rozpuszczalności siarczanów alkalicznych (np. siarczanu amonu) w wodzie, a małej rozpuszczalności kwasów nikotynowych, wyodrębnić można te kwasy z dużą wydajnością bo około 80—90%, wprost z roztworu wodnego po zobojętnieniu do odpowiedniego pH, podczas gdy z mieszaniny zawierającej 6—8 moli siarczanu na 1 mol kwasu nikotynowego wydzielanie na tej drodze w ogóle nie byłoby możliwe.

W przypadku jeśli utlenianiu poddane zostają chinoliny lub jej pochodne lub też jedno- lub dwumetylopochodne pirydyny stwierdzono, że przy prowadzeniu procesu utleniania w odpowiednio wysokiej temperaturze (powyżej 300°C), jednocześnie z procesem utleniania, zachodzi również dekarboksylacja w pozycji 2- i zamiast dwu operacji utleniania i dekarboksylacji prowadzonych oddzielnie, całość procesu odbywa się w jednej i tej samej przestrzeni, w której zachodzi reakcja.

Utlenianie poszczególnych zasad, jak np. chinoliny, izochinoliny, 3-pikoliny, 4-pikoliny jak i ich mieszanin, przebiega przy stosowaniu sposobu według wynalazku w sposób analogiczny. Zamiast rozdzielać na poszczególne składniki mieszaninę zasad otrzymywanych zazwyczaj w odpowiednich frakcjach produkowanych przez przemysł koksochemiczny, w pewnych przypadkach (np. w przypadku mieszaniny 3- i 4-pikoliny lub chinoliny i izochinoliny) korzystniejszym być może utlenianie mieszaniny kilku izomerów z tym, że w produkcie utleniania otrzymuje się wówczas mieszaninę kwasów pirydynokarboksylowych, np. nikotynowego i izonikotynowego, którą rozdziela się następnie na czyste składniki, np. sposobem według patentu nr 34921 lub innymi znanymi metodami.

Przykład: 90,2 kg mieszaniny o składzie: 80,3% kwasu siarkowego, 18,0% chinoliny, 1,7%

selenu przepuszczono przez reaktor o działaniu ciągłym. W przeciwnym kierunku do spływających substratów reakcji wprowadzono od dołu gazowy trójtlenek siarki w ilości 77 kg ogrzany do temperatury około 200°C. Czas trwania reakcji wynosił dziewięć godzin. W początkowej fazie procesu ogrzewano reaktor elektrycznie, utrzymując różnicę temperatury od 250°C, w miejscu wprowadzenia mieszanki, do 320°C w części końcowej. Po ustaleniu się biegu reakcji wyłączono ogrzewanie z wyjątkiem członu końcowego, przy czym właściwa temperatura 220—320°C utrzymywana była w reaktorze dzięki wywiązującemu się ciepłu reakcji i regulowana szybkością dopływu gazowego trójtlenku siarki.

Produkt opuszczający reaktor o temperaturze około 320°C wprowadzono do aparatu destylacyjnego próżniowego, w którym w temperaturze około 290°C następowało odparowanie znacznej ilości kwasu siarkowego, poprzez chłodnicę, do odbieralnika.

Otrzymano 39,85 kg produktu utleniania o składzie: 35% kwasu nikotynowego, 64% kwasu siarkowego oraz 1% selenu i innych zanieczyszczeń np. sulfochinoliny i 59,18 kg kwasu siarkowego zawierającego związki selenu, który zwracano do następnej szarży utleniania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasów nikotynowego i izonikotynowego z zasad pirydynowych oraz z chinoliny i jej pochodnych na drodze utleniania kwasem siarkowym wobec katalizatora, znamieny tym, że do środowiska reakcji, w celu zamiany reakcji z endotermicznej na egzotermiczną, wprowadza się trójtlenek siarki.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zamiast czystego trójtlenku siarki stosuje się mieszaninę gazów opuszczających komorę kontaktową fabryki kwasu siarkowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu zwiększenia efektu cieplnego procesu utleniania zasady wprowadza się do odpowiedniego miejsca komory reakcyjnej w stanie gazowym.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tym, że w celu dalszego zwiększenia efektu cieplnego stosuje się dodatek kwasu siarkowego o mniejszym stężeniu lub parę wodną.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że nadmiar wydzielanego podczas reakcji ciepła usuwa się przez wprowadzenie do komory

nadmiaru kwasu siarkowego, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości trójtlenku siarki.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że utlenianie prowadzi się przy znacznym nadmiarze kwasu siarkowego, przy czym nadmiar ten usuwa się następnie z produktu utleniania na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że utlenianiu poddaje się mieszaninę zasad

chinolinowych lub pirydynowych, przy czym otrzymaną mieszaninę kwasów pirydynokarboksylowych, np. nikotynowego i izonikotynowego, rodziela się następnie na czyste składniki.

8. Sposób według zastrz. 1, znamiennym tym, że proces utleniania prowadzi się w sposób ciągły.

Instytut Chemii Ogólnej