



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IV.1964 (P 104 412)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d 31/36

UKD

Współtwórcy wynalazku mgr inż. Lesław Szozda, mgr inż. Barbara Lipka,
mgr inż. Wiktor Kaźmierowicz, mgr inż. Barbara Buszyńska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wydzielania nitryli kwasów nikotynowego i izonikotynowego z gazów poreakcyjnych pochodzących z amonoutleniania zasad pirydynowych lub chinolinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania nitryli kwasów nikotynowego i izonikotynowego z gazów poreakcyjnych powstających w procesie amonoutleniania powietrzem zasad pirydynowych lub chinolinowych.

Znany z rosyjskiego opisu patentowego nr 119878 sposób wydzielania nitryli kwasu nikotynowego z produktów utleniania 3-pikoliny polega na tym, że produkty reakcji wymywa się wodą, a następnie ekstrahuje się je eterem. Po oddzieleniu warstwy eterowej od wodnej suszy się ją nad siarczanem sodu, a następnie destyluje uzyskując nitryl kwasu nikotynowego. Sposób ten wymaga zastosowania kilku operacji jednostkowych i użycia eteru, co obniża sprawność procesu, zwiększa niebezpieczeństwo pracy, podnosi nakłady inwestycyjne. Sposób według brytyjskiego opisu patentowego nr 790937 polega na absorpcji nitryli kwasów nikotynowych z gorących gazów poreakcyjnych przez nienasycony wodny roztwór nitryli. Otrzymany po absorpcji roztwór oziębia się do temperatury około 5–15°C w celu wykrystalizowania nitryli. Jest to metoda prostsza pod względem technologicznym, lecz powoduje duże straty produktu, gdyż konieczne jest wyprowadzanie z obiegu pewnej ilości roztworu otrzymanego po krystalizacji nitryli. Roztwór ten zawiera węglany i cyjanki amonu, nieprzereagowane pikoliny oraz stosunkowo znaczną część zaabsorbowanych nitryli. Poza tym nitryle wykrystaliz-

2

zowane z tego roztworu mogą być zanieczyszczone węglanem i cyjankiem amonu.

Sposób według wynalazku usuwa wyżej wymienione niedogodności i pozwala na bardziej ilościowe wydzielanie nitryli z równoczesnym odzyskaniem nieprzereagowanych zasad pirydynowych lub chinolinowych, przy prostej technologii i nie skomplikowanej aparaturze.

Istota wynalazku polega na przepuszczaniu gazowej mieszaniny poreakcyjnej przez wodny roztwór soli nieorganicznych nierozpuszczalnych w zasadach pirydynowych i chinolinowych, zwłaszcza węglanu amonowego, o stężeniu bliskim stanowi nasycenia. W wyniku tego nitryle kwasów nikotynowych zostają zaabsorbowane w zasadach pirydynowych lub chinolinowych wydzielanych przy przemycaniu roztworem wodnym soli nieorganicznych z gazów poreakcyjnych, lub w przypadku niedostatecznej ilości tych zasad wprowadzanych dodatkowo. Wskaźnikiem, według którego ustala się ilość zasad wprowadzanych dodatkowo do absorpcji nitryli, jest końcowe stężenie nitryli w roztworze otrzymanym po absorpcji. Stężenie to powinno być nieco poniżej stanu nasycenia w temperaturze absorpcji. Stosowany wodny roztwór soli nieorganicznej powinien być bliski stanowi nasycenia, gdyż w tym przypadku rozpuszczalność zasad pirydynowych (chinolinowych) i nitryli kwasów nikotynowych w roztworze jest minimalna. Najkorzystniej jest

stosować roztwór węglanu amonowego, który można uzyskać w urządzeniu absorpcyjnym przez wielokrotną cyrkulację roztworu powstającego przy absorpcji w wodzie gazowej mieszaniny poreakcyjnej przeznaczonej do rozdzielania i zawierającej między innymi NH_3 i CO_2 . Ciecz cyrkulująca po osiągnięciu odpowiedniego stężenia węglanu amonu rozwarstwia się. Otrzymuje się wodny roztwór soli amonowych zawierający praktycznie biorąc wszystkie inne zanieczyszczenia nieorganiczne, oraz warstwę nieprzereagowanych zasad pirydynowych lub chinolinowych z rozpuszczonymi w nich nityrylami kwasu nikotynowego i izonikotynowego. Po rozdzieleniu obu warstw część roztworu wodnego wyprowadza się z obiegu, co uniemożliwia nagromadzanie się zanieczyszczeń.

Ilość wyprowadzanego z obiegu roztworu wodnego i doprowadzanej wody ustala się tak, aby uzyskać maksymalne stężenie roztworu poabsorpcyjnego, przy którym w procesach absorpcji i rozwarstwiania nie zachodzi jeszcze krystalizacja związków nieorganicznych. Z warstwy zasad na drodze krystalizacji w temperaturze poniżej 20°C lub innymi metodami wydziela się nityryle kwasów nikotynowego i izonikotynowego. Jeśli ilość otrzymywanego pikolinowego roztworu pokryształizacyjnego jest większa niż wymaga proces absorpcji, wówczas odpowiednią część roztworu odprowadza się (po ewentualnym dodatkowym wykrystalizowaniu nityryli w niższych temperaturach) do utleniania. Proces absorpcji i wydzielania nityryli według wynalazku najkorzystniej jest prowadzić w sposób ciągły.

Sposób według wynalazku jest prosty, nieskomplikowany, nie wymaga zastosowania dużej ilości operacji i aparatów. Wydzielanie nityryli przebiega z nieznacznymi stratami, powstający w procesie amonoutleniania cyjanowodór przechodzi do roztworu wodnego, nie zanieczyszczając nityryli. Równocześnie z produktami reakcji wydziela się nieprzereagowaną zasadę pirydynową (chinolinową), którą można zawrócić do utleniania.

Przykład. Gazy poreakcyjne pochodzące z amonoutleniania 3- i 4-pikolin zawierające 2,3% wagowych nityryli, 0,4% nieprzereagowanych pikolin, 89,4% $\text{N}_2 + \text{O}_2$, 1,4% NH_3 , 1,0% CO_2 , 3,5% H_2O oraz niewielkie ilości HCN , schładza się do temperatury 80°C i przemywa się roztworem wodnym zawierającym około 65% wody, około 31% węglanu amonu, około 5% amoniaku i nie-duże ilości NH_4CN . Roztwór ten otrzymuje się (przy rozruchu instalacji) przez wielokrotną cyr-

kulację wody przez urządzenie absorpcyjne. Część cyrkulującego roztworu wodnego po osiągnięciu stanu bliskiego nasycenia wyprowadza się z obiegu; a odprowadzoną ilość roztworu uzupełnia się wodą. Do urządzenia absorpcyjnego doprowadza się pikolinowy roztwór pokryształizacyjny w ilości równej około trzykrotnej masie zawartych w gazach nityryli. Wydzielone z gazów poreakcyjnych nieprzereagowane pikoliny i doprowadzony roztwór pokryształizacyjny rozpuszczają się słabo w roztworze wodnym i tworzą osobną warstwę, do której przechodzą nityryle kwasów nikotynowego i izonikotynowego. Rozwarstwione ciecz oddziela się, przy czym otrzymany stężony roztwór pikolinowy schładza się do temperatury poniżej 20°C i wykrystalizowuje nityryle w ilości do 95% zawartych w gazach poreakcyjnych, zaś wodny roztwór zawierający zanieczyszczenia nieorganiczne wyprowadza się częściowo z obiegu, a resztę zwraca się do przemywania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania nityryli kwasów nikotynowego i izonikotynowego z gazów poreakcyjnych pochodzących z amonoutleniania zasad pirydynowych lub chinolinowych, **znamienny tym**, że gazy poreakcyjne przemywa się wodnym roztworem soli nieorganicznych nierozpuszczalnych w wymienionych zasadach, najkorzystniej wodnym roztworem węglanu amonowego, o stężeniu bliskim stanu nasycenia, przy czym uzyskuje się rozwarstwienie cieczy na warstwę wodną zawierającą zanieczyszczenia nieorganiczne i warstwę organiczną, stanowiącą roztwór nityryli w zasadach pirydynowych lub chinolinowych, z którego wydziela się nityryle na drodze krystalizacji, bądź innymi znanymi metodami.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że absorpcję nityryli w zasadach pirydynowych lub chinolinowych prowadzi się zachowując takie warunki, ażeby stężenie nityryli nie osiągało stanu nasycenia w temperaturze absorpcji.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że do gazów poreakcyjnych wprowadza się dodatkowo zasady pirydynowe lub chinolinowe w ilości potrzebnej do uzyskania roztworu nityryli o pożądanym stężeniu.