

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50077

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.VII.1963 (P 102 200)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.IX.1965

Kl. 12p, 1/01

MKP C 07 d

31/34

UKD

Współtwórcy wynalazku: Barbara Lipka, Edward Treszczanowicz

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób otrzymywania mieszaniny kwasów nikotynowych z mieszaniny nitryli nikotynowych

1

Otrzymywanie czystych kwasów nikotynowego i izonikotynowego z mieszaniny ich nitryli poprzez sole sodowe, otrzymywane przez zmydlenie nitryli wodorotlenkiem sodowym, jest procesem wymagającym rozbudowanej aparatury, a znaczna część kwasów nikotynowych jest tracona z odpadkowym chlorkiem sodowym.

Według metody otrzymywania kwasów nikotynowych poprzez ich sole sodowe, mieszaninę nitryli zmydla się wodorotlenkiem sodowym (konieczny nadmiar jonów Na^+). W celu otrzymania i wydzielania mieszaniny wolnych kwasów nikotynowego i izonikotynowego otrzymaną mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem solnym do $\text{pH}=3,5$ i po długotrwałej krystalizacji odsąca się mieszaninę wolnych kwasów nikotynowych, które dalej rozdziela się na czyste składniki.

Przy takim postępowaniu wydzielona mieszanina wolnych kwasów zanieczyszczona jest współwytrąconym chlorkiem sodowym, a ponadto zawartość kwasów nikotynowych w ługu macierzystym jest stosunkowo duża, wskutek tego, że kwasy nikotynowe zwiększają wzajemnie swą rozpuszczalność, a także wskutek małej szybkości krystalizacji, szczególnie kwasu izonikotynowego.

Celem zwiększenia wydajności mieszaniny kwasów nikotynowych należy dodatkowo wydzielić je z ługu macierzystego, w którym pozostaje cała ilość chlorku sodowego. Powoduje to konieczność wydzielenia z ługu macierzystego najpierw chlorku

2

sodowego w celu zmniejszenia jego ilości w obiegu. Wraz z chlorkiem sodowym, wydzielonym przez zateżanie roztworu ługu macierzystego, traci się jednak stosunkowo duże ilości kwasów nikotynowych.

Obecność chlorku sodowego, nieunikniona przy hydrolizie wodorotlenkiem sodowym i operowaniu solami sodowymi kwasów nikotynowych, komplikuje proces wydzielania i rozdzielania kwasów nikotynowych.

Sposób według wynalazku otrzymywania kwasów nikotynowych z mieszaniny ich nitryli polega na tym, że mieszaninę czystych nitryli lub otrzymanych bezpośrednio z procesu amonoutleniania 3- i 4-pikoliny hydrolizuje się w wodnym roztworze amoniaku, pod ciśnieniem par własnych, w autoklawie, w temperaturze $180-220^\circ$, przy stosunku molowym amoniaku do nitrylu wynoszącym 2:1 korzystnie 3,5:1. W tych warunkach w ciągu 3,5—1 godzin trwania procesu otrzymuje się 100%-ową konwersję obu nitryli znajdujących się w mieszaninie na ich sole amonowe. Po odparowaniu roztworu, mieszaninę soli amonowych kwasów poddaje się w znany sposób rozkładowi termicznemu w celu przeprowadzenia soli amonowych w wolne kwasy nikotynowe.

Sposób według wynalazku jest szczególnie dogodny przy produkcji kwasów nikotynowych z mieszaniny 3- i 4-pikoliny metodą katalitycznego, w fazie gazowej, utleniania tej ostatniej po-

wietrzem w obecności amoniaku, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę nitrylu nikotynowego i izonikotynowego (metoda amonoutleniania).

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny wskutek operowania mieszaniną nietrwałych soli amonowych kwasów nikotynowych w miejsce innych trwałych soli np. soli sodowych, stwarza więc możliwość otrzymywania mieszaniny czystych kwasów bezpośrednio przez rozkład termiczny, przez co eliminuje się wprowadzenie do obiegu soli nieorganicznych, które pojawiają się w przypadku wydzielania mieszaniny kwasów nikotynowych z mieszaniny ich soli działaniem kwasu. W ten sposób zarówno mieszaninę wolnych kwasów, jak też po jej rozdzielaniu czysty kwas nikotynowy i izonikotynowy otrzymuje się znacznie prościej i z dużo większą wydajnością niż przy stosowaniu innych znanych metod.

Do hydrolizy można stosować mieszaninę czystych nitryli (np. po wydzieleniu ich z produktów reakcji utleniania mieszaniny 3- i 4-pikoliny powietrzem w obecności amoniaku), jak też mieszaninę nitryli wraz z produktami ubocznymi, otrzymywaną bezpośrednio np. z procesu amonoutleniania mieszaniny 3- i 4-pikolin. W takiej mieszaninie reakcyjnej obecne obok nitryli np. nieprzereagowane pikoliny, węglan amonu, cyjanek amonu nie przeszkadzają w reakcji hydrolizy wodnym roztworem amoniaku. Wszystkie te zanieczyszczenia są następnie łatwo usuwane np. podczas rozkładu termicznego soli amonowych kwasów nikotynowych.

Proces hydrolizy mieszaniny nitryli wodnym roztworem amoniaku prowadzi się w autoklawie, korzystnie obrotowym, pod ciśnieniem par własnych. W takim przypadku ciśnienie w autoklawie uzależnione jest od temperatury prowadzenia procesu.

Stwierdzono, że stopień konwersji mieszaniny nitryli nikotynowych do soli amonowych kwasów nikotynowych zależy jest od stosunku amoniaku i nitryli, czasu trwania reakcji i temperatury reakcji, przy czym stopień konwersji mieszaniny nitryli na sole amonowe limituje nitryl nikotynowy, który ulega trudniej hydrolizie.

W temperaturach wyższych (powyżej 180°C) rozpoczyna się rozkład produktów reakcji, w wyniku czego pojawia się pirydyna.

Przykład I. 10 g mieszaniny nitrylu nikotynowego i izonikotynowego w stosunku molowym 1:1, 83 ml wodnego roztworu amoniakalnego około 7%-go, (stosunek molowy amoniaku do nitryli = 3,5:1) umieszczono w autoklawie obrotowym o objętości użytkowej 235 ml i ogrzewano w temperaturze 180°C w ciągu 3½ godz. Wewnątrz autoklawu znajdowała się pochwa do umieszczenia

termometru. W tych warunkach ciśnienie robocze wynosiło 17—18 at. Stopień konwersji mieszaniny nitryli na mieszaninę soli amonowych kwasów nikotynowych wynosił 100% (określano go z błędem wynoszącym ±2%). Stwierdzono ślady amidów.

Przykład II. 10 g mieszaniny nitryli o stosunku molowym 1:1, 83 ml wodnego roztworu amoniakalnego około 7%-owego umieszczono w autoklawie jak w przykładzie I i ogrzewano 1 godzinę w temperaturze 220°C. Ciśnienie wynosiło 36 at. Stopień konwersji mieszaniny nitryli na mieszaninę soli amonowych kwasów nikotynowych wynosił prawie 100%. Stwierdzono ślady pirydyny.

Przykład III. 10 g mieszaniny nitryli o stosunku molowym 1:1, 83 ml wodnego roztworu amoniakalnego około 2,6%-owego (stosunek molowy amoniaku do nitrylu = 1,3:1) umieszczono w autoklawie jak w przykładzie I i II i ogrzewano 3½ godziny w temperaturze 180°. Stopień konwersji mieszaniny nitryli na mieszaninę soli amonowych kwasów wynosił zaledwie 88%. W produktach reakcji obok soli amonowych kwasów znajdowały się nieprzereagowane nitryle oraz amidy.

W celu otrzymania mieszaniny kwasów nikotynowych roztwór poreakcyjny odparowuje się do sucha i ogrzewa dalej w temperaturze nie przekraczającej 150°C aż do całkowitego rozłożenia się nietrwałych soli amonowych kwasów nikotynowych na wolne kwasy. Ewentualne ślady powstałe podczas hydrolizy pirydyny zostają usunięte przy odparowywaniu i ogrzewaniu. Ewentualne ślady amidów nie stanowią zanieczyszczenia szkodliwego, ponieważ kwasy nikotynowe przerabia się najczęściej na amidy.

Tak otrzymaną mieszaninę czystych kwasów nikotynowych można dalej rozdzielać na poszczególne kwasy w sposób znany, np. przez wykorzystanie różnej ich rozpuszczalności w kwasie solnym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania mieszaniny kwasów nikotynowych z mieszaniny nitryli nikotynowych, **znamienny tym**, że mieszaninę czystych nitryli nikotynowych lub mieszaninę nitryli nikotynowych, znajdującą się w produktach reakcji amonoutleniania mieszaniny 3- i 4-pikolin, hydrolizuje się w wodnym roztworze amoniaku, w autoklawie, pod ciśnieniem par własnych, przy stosunku molowym amoniaku do nitrylu wynoszącym 2:1, korzystnie 3,5:1 w temperaturze 180—220° w ciągu 3½—1 godziny, po czym, otrzymaną po odparowaniu roztworu mieszaninę soli amonowych kwasów nikotynowych poddaje się w znany sposób termicznemu rozkładowi do wolnych kwasów.