

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50079

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.VII.1963 (P 102 194)

Pierwszeństwo: _____

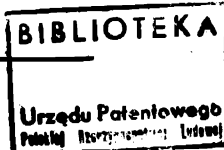
Opublikowano: 14.IX.1965

Kl. 12p, 1/01

MKP C 07 d 31/34

UKD

MS



Współtwórcy wynalazku: dr Jerzy Białek, doc. dr Andrzej Bylicki,
mgr inż. Adam Chwistek, mgr inż. Andrzej
Gałązka, inż. Jerzy Szaton

Właściciele patentu: Zakłady Azotowe im. P. Findera, Chorzów (Polska),
Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Spóśb rozdzielania mieszanin kwasów pirydynokarboksylowych

1 Wynalazek dotyczy rozdzielania mieszanin izo-
merycznych kwasów pirydynokarboksylowych
otrzymywanych na drodze utleniania odpowied-
nych frakcji występujących w produktach che-
micznej przeróbki węgla. Utlenianiu poddaje się
zazwyczaj frakcję tak zwaną trójstopniową, wrzą-
cą w granicach temperatur 142—145°C oraz frak-
cję lutydynową wrzącą w temperaturze 156—159°C,
co prowadzi do powstania mieszaniny kwasów pi-
rydynojedno- i dwukarboksylowych, w skład któ-
rych wchodzi kwas nikotynowy i izonikotynowy
oraz inne kwasy pirydynodwukarboksylowe. Wyod-
rębnianie czystych substancji z tych mieszanin
ze względu na podobieństwo chemicznych i fi-
zycznych właściwości składników jest zagadnie-
niem dość skomplikowanym.

Do rozdzielania na czyste składniki mieszaniny
kwasów pirydynokarboksylowych zwłaszcza izome-
rycznych kwasów nikotynowych, dotychczas stoso-
wano sposoby krystalizacji z różnych rozpuszczalni-
ków uzyskując przy tym stany równowagi nietrwa-
łej jak również tworzenie się eutektyków trójskład-
nikowych niedoskonałych (polski opis patentowy
nr 34921 i 35452). Mieszaninę kwasu nikotynowego
i izonikotynowego rozdziela się również sposobem
podanym w amerykańskim opisie patentowym
nr 2748136, wykorzystującym różnice rozpuszczal-
ności soli wapniowych kwasów nikotynowego i izo-
nikotynowego w wodnym roztworze alkoholi.
W celu uzyskania czystych kwasów z ich soli nie-

2 zbędne jest tutaj stosowanie dodatkowych operacji.
Metody te niezależnie od ich złożonego charak-
teru wymagają z reguły uprzedniego wydzielania
kwasów pirydynokarboksylowych z produktu utle-
niania odpowiednich zasad.

Stwierdzono, że rozdzielanie mieszanin kwasów
pirydynokarboksylowych można prowadzić znacz-
nie dogodniej wykorzystując fakt, że kwasy te,
ze względu na zasadowy charakter pierścienia
pirydynowego tworzą z mocnymi kwasami nieor-
ganicznymi nietrwałe, łatwo rozpuszczalne sole.

Sposób według wynalazku polega na tym, że
mieszaninę kwasów pirydynokarboksylowych znaj-
dującą się w postaci soli w środowisku kwasów
nieorganicznych, zwłaszcza siarkowego, azotowego
i fosforowego, zadaje się amoniakiem lub wodo-
rotlenkiem potasowym bądź sodowym i przy
pH = 0,8—1,5 wykrystalizowuje kwasy pirydino-
dwukarboksylowe. Następnie po ich odsączeniu
działa się dalej amoniakiem lub wodorotlenkiem
potasowym bądź sodowym doprowadzając roztwór
do pH = 1,5—2,2, przy którym wykrystalizowuje
kwas izonikotynowy. Po jego odsączeniu przesącza
zobojętnia się nadal i przy pH = 3,2—4 wykrysta-
lizowuje się kwas nikotynowy.

Sposobem według wynalazku można otrzymywać
czysty kwas dwupikolinowy, izonikotynowy i ni-
kotynowy z produktów utleniania całej frakcji
trójstopniowej zawierającej 2,6-lutydynę, 4-pikoli-
nę i 3-pikolinę, jak również czysty kwas lutydy-

nowy i izonikotynowy z produktów 2,4-lutydyny w procesie, w którym zachodzi częściowe odszczenie grupy karboksylowej w pozycji 2. Może on znaleźć również zastosowanie do przerobu frakcji lutydynowej lub szerszej frakcji zasad zawierającej zarówno pikoliny, jak i lutydyny, prowadząc do otrzymania oddzielnie kwasów pirydynodwukarboksylowych i nikotynowych.

Tym sposobem szczególnie korzystne jest rozdzielanie kwasów pirydynokarboksylowych, otrzymanych w produkcie utleniania wyżej wymienionych mieszanin zasad, za pomocą metod posługujących się silnymi kwasami, np. HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 jako czynnikami utleniającymi, ewentualnie stosujących kwasy jako środowisko reakcji. Kwasy nieorganiczne są w tym przypadku obok kwasów pirydynokarboksylowych jednym ze składników mieszaniny uzyskanej w wyniku reakcji utleniania i wykorzystanie ich do procesu rozdzielania ułatwia i skraca cykl dalszych operacji.

Sposób według wynalazku może być wykorzystany do rozdzielania na czyste izomery, mieszaniny kwasów pirydynokarboksylowych otrzymywanych według jakiegokolwiek innej metody. W tym przypadku kwasy te najpierw przeprowadza się w sole, a potem postępuje się jak wyżej.

W celu otrzymania produktów o wysokim stopniu czystości korzystne jest przekrystalizowanie otrzymanych kwasów z wody lub innego rozpuszczalnika.

Przykład I. Produkt utleniania frakcji pikolinowej, przeprowadzonego kwasem azotowym w środowisku kwasu siarkowego, np. według opisu patentowego nr 47460, stanowiący mieszaninę kwasu dwupikolinowego, nikotynowego i izonikotynowego w stężonym kwasie siarkowym, rozcieńcza się wodą i następnie zobojętnia stopniowo amoniakiem badając wartość pH roztworu. Po osiągnięciu pH w zakresie 1—1,4 przerywa się zobojętnianie i odsąca wydzielone kryształy kwasu dwupikolinowego, następnie roztwór poddaje się dalszemu zobojętnianiu do wartości pH = 1,4—2,2, przy którym krystalizuje się i oddziela kwas izonikotynowy. Pozostały roztwór zobojętnia się do wartości pH = 3—4, uzyskując wydzielienie kryształów kwasu nikotynowego zanieczyszczonego niewielką ilością kwasu izonikotynowego.

Przykład II. 100 g produktu uzyskanego podczas utleniania mieszaniny 3- i 4-pikolin kwasem azotowym w środowisku kwasu siarkowego według opisu patentowego nr 47460 rozpuszczono w wodzie (w takiej ilości, aby po zobojętnieniu ługiem potasowym do wartości pH około 3,5 nie następowało wytrącanie się soli kwasu siarkowego) i zobojętniono do wartości pH = 1,7—2,2. Wytrącony osad krystalizowano i po odsączeniu oznaczano jego temperaturę topnienia. Uzyskano w tych warunkach wydzielania około 18 g kwasu izonikotynowego. Po dalszym zobojętnieniu roztworu do wartości pH około 3,5 wykrystalizowało 14 g osadu kwasu nikotynowego zanieczyszczonego kwasem izonikotynowym. Z osadu tego uzyskano czysty kwas nikotynowy oddzielając go od kwasu izonikotynowego znanymi metodami.

Przykład III. Produkt utleniania 2,4-lutydyny w kwasie siarkowym w temperaturze 200—220°C w ilości 62 g rozcieńczono wodą i zobojętniono wodą amoniakalną do wartości pH = 0,8—1,2. W tych warunkach z roztworu wydzielony został kwas lutydynowy. Po odsączeniu i wysuszeniu osadu uzyskano około 12 g kwasu lutydynowego. Podczas dalszego zobojętniania do wartości pH = 3,5 wydzieliał się osad kwasu izonikotynowego. W tym etapie wydzielania uzyskano 10 g kwasu izonikotynowego, który oczyszczono na drodze krystalizacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania mieszanin kwasów pirydynokarboksylowych **znamienny tym**, że mieszaninę kwasów pirydynokarboksylowych znajdującą się w postaci soli w środowisku kwasów nieorganicznych, zwłaszcza siarkowego, azotowego i fosforowego zadaje się amoniakiem lub wodorotlenkiem potasowym bądź sodowym do wartości pH = 0,8—1,5, wykrystalizowane kwasy pirydynodwukarboksylowe odsąca, na pozostały roztwór działa się amoniakiem, wodorotlenkiem potasowym lub wodorotlenkiem sodowym doprowadzając wartość pH do 1,5—2,2, wykrystalizowany kwas izonikotynowy odsąca i przesącza zobojętnia dalej do wartości pH = 3,2—4 przy czym wykrystalizowuje kwas nikotynowy po czym rozdzielone kwasy pirydynokarboksylowe ewentualnie oczyszcza przez krystalizację znanymi metodami.