



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.11.75 (P. 184796)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979



Int. Cl.² C07C 103/26

Twórcy wynalazku: Władysław Rapicki, Janusz Bołtrukiewicz, Ryszard Cacha

Uprawniony z patentu: Gdańskie Zakłady Chemii Gospodarczej „Polle-na”, Gdańsk (Polska)

Sposób krystalizacji amidu kwasu salicylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób krystalizacji amidu kwasu salicylowego z wodnego roztworu amoniaku.

Znany jest sposób krystalizacji amidu z wodnego roztworu amoniaku na drodze stopniowego usuwania z układu gazowego amoniaku przez destylację próżniową w podwyższonej temperaturze. Roztwór po amonolizie estru metylowego kwasu salicylowego ogrzewa się do temperatury początkowo 30°C, a następnie 60°C, pod próżnią początkowo 0,7 ata, a następnie 0,1 ata. W miarę usuwania gazowego amoniaku rozpuszczalność amidu kwasu salicylowego w roztworze maleje i produkt stopniowo krystalizuje. Moment zapoczątkowania krystalizacji rzutuje na właściwą postać krystaliczną i związaną z tym czystość substancji. Uzależnione jest to od wielu czynników, między innymi od czasu, temperatury i ciśnienia. Roztwór łatwo ulega przesyleniu i krystalizuje drobnokrystaliczny, zanieczyszczony salicylamid.

Zaszczepienie roztworu nie daje spodziewanych efektów, ponieważ następuje rozpuszczenie ośrodków lub gwałtowna krystalizacja.

Otrzymane kryształy, pomimo jasnej barwy i właściwych parametrów fizykochemicznych, na skutek spontanicznej krystalizacji, wynikającej ze znacznego przesylenia roztworu, zawierają dużo okluzji i spekań, co prowadzi do adsorpcji niewielkiej ilości zanieczyszczeń amoniaku, trudnych

2

do odmycia bądź desorpcji nawet w warunkach próżniowych i w podwyższonej temperaturze.

Prowadząc proces według opisu patentowego 44480 stwierdza się pewne niedogodności. Destylacja amoniaku bez dopływu ciepła do aparatu jest niemożliwa, gdyż na skutek dużego ciepła desorpcji amoniaku następuje gwałtowne ochłodzenie roztworu do temperatury około 0°C, przy czym krystalizuje mieszanina amidu kwasu salicylowego i jego soli amonowej. Rozpuszczalność tej soli w wodzie amoniakalnej o stężeniu poniżej 15% wagowych nawet w podwyższonej temperaturze jest zbyt mała, ażeby uzyskać jej rozpuszczenie. Mieszaninę taką można jedynie rozpuścić przez ponowne wysycenie roztworu gazowym amoniakiem.

Destylacja w temperaturze około 12°C trwa kilkanaście godzin, co jest niekorzystne ze względu na łatwą hydrolizę amidu do soli amonowej kwasu salicylowego i związane z tym obniżenie wydajności, a otrzymany produkt, pomimo odmycia kryształów wodą destylowaną i wysuszeniu w temperaturze 100°C, przez długi okres czasu wynoszący około 15 dni, wydziela w śladowych ilościach silnie wyczuwalny, gazowy amoniak. Procesu tego nie daje się przyspieszyć przez długotrwałe suszenie nawet w temperaturze 100°C i pod obniżonym ciśnieniem, w których to warunkach następuje dosyć mocna sublimacja amidu. Taki produkt wymaga stabilizacji w otwartych opakowaniach, co stwarza trudności technologiczne i magazynowe.

Dalszą niedogodnością znanego rozwiązania jest niemożliwość oddestylowania nie tylko w podanych, ale i znacznie podwyższonych parametrach salicylanu metylu, który nie uległ reakcji amidowania. Pozostały nawet w niewielkich ilościach salicylan metylu, który nie ulegnie amidowaniu jeszcze w pierwszym etapie destylacji amoniaku, powoduje otrzymanie produktu, który silnie pachnie salicylanem metylu i który trzeba powtórnie rozpuścić w 15% roztworze amoniaku i powtórnie wykrystalizować po zakończeniu procesu amidowania. Uzyskanie parametru pH na poziomie 8 w podanych parametrach próżni i temperatury jest trudne, przy czym całkowite wytrącenie amidu kwasu salicylowego uzyskuje się przy pH w zakresie 7,2—7,6.

Trudności i niedogodności te udało się zadowalająco rozwiązać według sposobu podanego w wynalazku.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzenie do roztworu amidu kwasu salicylowego w wodzie amoniakalnej, poddanego krystalizacji, emulsji wodno olejowej oleju silikonowego w określonym stężeniu, pozwala sterować krystalizacją. Emulsja wprowadzona do roztworu prawdopodobnie tworzy ośrodki krystalizacji, przy czym nie następuje przesylenie roztworu i gwałtowna krystalizacja, która jest odpowiedzialna za złą jakość produktu. Otrzymany produkt wykazuje w przybliżeniu jednorodny pożądany wymiar kryształów.

Dodatkowym efektem stosowania takiego rozwiązania jest możliwość usuwania amoniaku przy wyższych parametrach temperatury bez pogorszenia barwy. Ilość produktów hydrolizy jest niewielka na skutek skrócenia czasu destylacji i zwiększonej odporności amidu kwasu salicylowego na hydrolizę, co ma istotne znaczenie ze względu na trwałość produktu.

Znany jest fakt stosowania oleju silikonowego do destylacji roztworów, które się pienią na skutek obecności środków powierzchniowo czynnych. Omawiany roztwór nie wymaga stosowania substancji przeciwpiennych, gdyż nie wykazuje własności pieniających w całym zakresie stężeń. W literaturze nie odnotowano stosowania oleju silikonowego do stosowania procesu krystalizacji. W świetle znanych własności olejów silikonowych należałoby spodziewać się raczej tendencji do wytwarzania przesyconych układów i spontanicznej krystalizacji, czyli efektu przeciwnego.

Silnie zdyspergowana mieszanina wodno olejowa oleju silikonowego otrzymana w znany sposób, wprowadzona do krystalizowanego roztworu, na skutek dużego rozcieńczenia i stałego miesza-

nia, jest trwała. Emulsja wprowadzona do roztworu, zamiast roztwór osiągnie stan przesylenia, zapoczątkowuje we właściwym czasie proces krystalizacji. Praktycznie do uzyskania tego efektu wprowadza się do 1000 l krystalizowanego roztworu przy podciśnieniu 0,8 ata 3—10 ml oleju metylosilikonowego o lepkości 350—1000 cP, zmieszanego z 300 ml wody destylowanej. Sposób postępowania według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład. Przesączony roztwór salicylamidu w wodzie amoniakalnej, uzyskany w wyniku amonolizy 300 kg salicylanu metylu i 800 kg wody amoniakalnej 25%, znajdujący się w aparacie destylacyjnym z mieszadłem, do którego dodano 0,5 kg hydrosulfitu i 0,1 kg wersenianu sodowego, poddaje się procesowi oddestylowania próżniowego, wytwarzając próżnię początkowo około 0,7 ata, a następnie zwiększając temperaturę do 60°C. Z chwilą wytworzenia podciśnienia w aparacie na poziomie 0,7 do 0,5 ata do aparatu zasysa się poprzez iniektor zainstalowany na pokrywie aparatu emulsję uzyskaną poprzez wytrząsanie 5 ml oleju silikonowego silol-350 z 300 ml wody destylowanej.

Po zamknięciu zaworu iniektora, złącza się ogrzewanie i destylację prowadzi się początkowo przy 30°C i próżni 0,7 ata i stopniowo zwiększa się temperaturę do 60°C i próżnię obniża się do 0,1 ata do całkowitego usunięcia gazowego amoniaku, przy czym pH roztworu wykazuje wartość 7,2 do 7,6. Otrzymaną zawiesinę kryształów, po schłodzeniu do 30°C rozcieńcza się 300 l wody destylowanej, a następnie sączy osad i przemywa dwukrotnie wodą destylowaną w ilości 250 l. Wysuszony osad amidu kwasu salicylowego w ilości 260 kg posiada temperaturę topnienia od 139°C do 140°C i wygląd śnieżnobiałych błyszczących kryształów głównie o wymiarach 0,3—0,5 mm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób krystalizacji amidu kwasu salicylowego z wodnego roztworu amoniaku na drodze stopniowego usuwania z układu gazowego amoniaku przez destylację próżniową, **znamienny tym**, że do wodno-amoniakalnego roztworu amidu kwasu salicylowego przed procesem destylacji wprowadza się mieszaninę oleju metylosilikonowego o lepkości 350—1000 cP, zawieszonego w wodzie destylowanej a następnie prowadzi się krystalizację i wyodrębnienie amidu kwasu salicylowego w znany sposób, przy czym ilość dodawanego oleju metylosilikonowego wynosi 0,0003—0,001% wagowych w stosunku do roztworu poddawanego krystalizacji.

ERRATA

łam 3, wiersz 46.

jest: stosowania procesu krystalizacji.
powinno być: sterowania procesu krystalizacji.