

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA

OPIS PATENTOWY

57343



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.XII.1966 (P 118 222)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

UKD

31/34

Współtwórcy wynalazku: dr Jerzy Białek, mgr inż. Sławomira Porada

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób rozdzielania mieszaniny eutektycznej kwasu nikotynowego i izonikotynowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu rozdzielania mieszaniny eutektycznej kwasu nikotynowego i izonikotynowego powstałej w procesie otrzymywania tych kwasów z frakcji zasad pochodzących zarówno z produktów koksowania węgla kamiennego jak i brunatnego. Często ze względów ekonomicznych korzystniej jest poddać utlenieniu mieszaninę zasad np. β - i γ -pikolin, niż wstępnie rozdzielić ją na czyste izomery. W takim przypadku w skład produktów reakcji utleniania wchodzi mieszanina kwasu nikotynowego i izonikotynowego, obok innych składników takich jak nieprereagowane zasady, silne kwasy służące jako czynnik utleniający względnie jako środowisko reakcji — bądź też substancje alkaliczne, powstające w roztworze wodnym podczas stosowania nadmanganianu jako środka utleniającego.

W nader rzadkich przypadkach można liczyć na uzyskanie w produkcie utleniania obu kwasów w stosunku odpowiadającym mieszaninie eutektycznej. Najczęściej mamy do czynienia z surowcem wyjściowym o takim składzie, że po utlenieniu otrzymuje się produkt zawierający większą ilość jednego ze składników, np. kwasu izonikotynowego, niż odpowiada to mieszaninie eutektycznej. W takim przypadku wydzielenie częściowe tego składnika z mieszaniny według znanych metod nie przedstawia większych trudności. Jednakże w wyniku wstępnych operacji wydzielania, obok jednego czystego składnika, np. kwasu izo-

2

nikotynowego uzyskuje się jako drugą frakcję mieszaninę eutektyczną lub do niej zbliżoną, kwasu nikotynowego i izonikotynowego.

W procesie technologicznym zachodzi czasem konieczność wprowadzenia dodatkowych operacji usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych, np. żelaza i innych metali znajdujących się w produkcie po reakcji utleniania. Operacje te mogą być przeprowadzane w środowisku alkalicznym, w związku z czym mieszanina kwasu nikotynowego i izonikotynowego zostaje przeprowadzona w sole, np. amonowe. Sposób według wynalazku dotyczy zatem rozdzielania na czyste składniki mieszaniny znajdującej się w stadium początkowym zarówno w postaci wolnych kwasów jak i też soli w środowisku wodnym.

Do rozdzielania mieszaniny eutektycznej na czyste składniki izomerycznych kwasów nikotynowych stosowano dotychczas krystalizację z różnych rozpuszczalników, wykorzystując przy tym stany równowagi nietrwalej (polski opis patentowy nr 34921) lub też tworzenie się eutektyków trójskładnikowych (opis patentowy nr 35452). Mieszaninę obu kwasów nikotynowych rozdzielić można również sposobem podanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2748136, wykorzystując różnice rozpuszczalności soli wapniowych kwasu nikotynowego i izonikotynowego w wodnych roztworach alkoholi lub według patentu austriackiego nr 242699 podającego metodę kry-

stalizacji z roztworów wodnych soli wapniowych, sodowych lub amonowych kwasów nikotynowych. Metoda ta polega na całkowitym przeprowadzeniu mieszaniny obu kwasów w sole i wydzieleniu soli jednego z nich. Uzyskanie wolnego kwasu nikotynowego z wydzielonej tą metodą soli wymaga dodatkowej operacji zakwaszania i krystalizacji.

Sposobem według wynalazku rozdzielenie mieszaniny eutektycznej obu kwasów nikotynowych polega na krystalizacji kwasu nikotynowego z roztworu, zawierającego obok obu wolnych kwasów ich sole nieorganiczne, np. amonowe a także w postaci zanieczyszczeń inne sole nieorganiczne (żelazowe) oraz inne zanieczyszczenia. Sposób ten polega na tym, że do uzyskanego około 12%-owego wodnego roztworu mieszaniny eutektycznej kwasów nikotynowych dodaje się zasady, najkorzystniej wodorotlenku amonowego aż do osiągnięcia pH w zakresie 4–5. W przypadku obecności w roztworze wodnym obu kwasów w postaci soli, np. amonowych, ustalenie odpowiedniego pH (4–5) osiąga się przez częściowe zakwaszenie kwasem, najkorzystniej siarkowym. Po osiągnięciu właściwego pH i dobraniu korzystnego stężenia obu kwasów pirydynokarboksylowych (ok. 12%), z roztworu wytrącają się kryształy kwasu nikotynowego. Otrzymany w ten sposób osad zawiera niewielkie ilości kwasu izonikotynowego (poniżej 5%). Dalsza jednorazowa krystalizacja z wody pozwala uzyskać czysty kwas nikotynowy wolny od kwasu izonikotynowego.

Sposób według wynalazku może być także z powodzeniem zastosowany do wydzielania ze znaczną wydajnością obu wymienionych kwasów pirydynokarboksylowych na czyste izomery z mieszaniny o składzie zbliżonym do składu mieszaniny eutektycznej.

Mieszanina ta nie może jednak zawierać więcej niż 30 % kwasu izonikotynowego.

Przykład I. 18 g mieszaniny eutektycznej (zawierającej 75% kwasu nikotynowego i 25% kwasu izonikotynowego) rozpuszcza się w 310 ml wody, po czym gazowym amoniakiem doprowadza pH roztworu do 4,5. Następnie roztwór odparowuje do objętości 170 ml i pozostawia do krystalizacji. Otrzymuje się 8 g osadu kwasu nikotynowego z domieszką kwasu izonikotynowego poniżej 5%. Produkt ten po jednorazowej rekrystalizacji z wody daje czysty kwas nikotynowy o temperaturze topnienia 235,5–237°C. Ługi po krystalizacji przy pH = 4,5 odparowuje do sucha i w temperaturze 120–130°C rozkłada obecne tam sole amonowe kwasów pirydynokarboksylowych do wolnych kwasów. Uzyskany w ten sposób osad zawiera 86,5% kwasów pirydynokarboksylowych o stosun-

ku kwasu nikotynowego do izonikotynowego jak 6:4. Mieszaninę taką rozdziela się dalej znanymi metodami (np. według patentu polskiego nr 50079).

Przykład II. 18 g mieszaniny eutektycznej daje się 170 ml wody i zobojętnia się gazowym amoniakiem do pH 7. Z kolei dodaje kwas siarkowy kontrolując pH roztworu. Po ustaleniu pH na 4,5 pozostawia się roztwór do krystalizacji. Otrzymuje się 7,9 g osadu, zawierającego głównie kwas nikotynowy z niewielką ilością (poniżej 5%) kwasu izonikotynowego. W celu ostatecznego oczyszczania, produkt ten przekrystalizowuje z wody. Temperatura topnienia otrzymanego kwasu nikotynowego wynosi 236–237°C. Po odparowaniu do sucha ługów i rozłożeniu termicznym soli amonowych kwasów pirydynokarboksylowych otrzymuje się osad o tym samym stosunku wzajemnym obu kwasów nikotynowych, ale z większą zawartością soli nieorganicznych.

Przykład III. Do 20,8 g produktu otrzymanego z procesu utleniania β- i γ-pikolin — po uprzednim wydzieleniu części kwasu izonikotynowego — i zawierającego około 18 g mieszaniny eutektycznej obu kwasów (resztę stanowi siarczan amonu oraz inne zanieczyszczenia) dodaje się 170 ml wody i alkalizuje do pH = 7. Wytrącony osad wodorotlenków metali (żelaza) odsąca się a powstały roztwór nikotynianów amonowych zakwasza się stężonym kwasem siarkowym do pH = 4,5. Wytrąca się 6,5 g kwasu nikotynowego, zawierającego poniżej 5% kwasu izonikotynowego. Produkt ten po jednorazowej krystalizacji z wody daje czysty kwas nikotynowy o temperaturze topnienia 235–236°C. Pozostałe ługi odparowuje do sucha jak w przykładzie I i II.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania mieszaniny eutektycznej kwasów nikotynowego i izonikotynowego, wydzielonej z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej z procesu utleniania β- i γ-pikolin i zawierającej ewentualnie kwasy nikotynowy i izonikotynowy w postaci soli nieorganicznych **znamienny tym**, że mieszaninę eutektyczną rozpuszcza się w wodzie w takiej ilości by uzyskać około 12%-owy roztwór, po czym roztwór ten doprowadza się do pH = 4–5, bądź przez dodanie silnej zasady, najkorzystniej amonowej, lub silnego kwasu np. siarkowego, a wytrąconą przy tym część kwasu nikotynowego, oddziela się i poddaje rekrystalizacji, zaś pozostałość po odparowaniu do sucha i rozkładzie termicznym soli amonowych, zawierające około 40% kwasu izonikotynowego i 60% kwasu nikotynowego rozdziela się dalej znanymi metodami.