



(51) МПК
С07С 227/40 (2006.01)
С07С 227/42 (2006.01)
С07С 229/60 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015131259/04, 27.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 27.07.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.07.2015

(45) Опубликовано: 20.08.2016 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: SU 586164 А1, 30.12.1977. RU 2304576
 С1, 20.08.2007.

Адрес для переписки:

606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск,
 ФГУП "НИИ полимеров", директору по
 научным исследованиям и разработкам
 Ширшину К.В.

(72) Автор(ы):

Ладилова Надежда Юрьевна (RU),
 Фомин Валерий Анатольевич (RU),
 Курская Валентина Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
 предприятие "Научно-исследовательский
 институт химии и технологии полимеров
 имени академика В.А. Каргина с опытным
 заводом" (ФГУП "НИИ полимеров") (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ПАРА-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу очистки пара-аминобензойной кислоты. Способ включает ее растворение, обработку раствора при нагревании активированным углем и гидросульфитом натрия, охлаждение раствора с выделением кристаллов пара-аминобензойной кислоты, их фильтрование, промывку и сушку. Способ характеризуется тем, что выделенную пара-аминобензойную кислоту растворяют в этиловом спирте при температуре 20-35°C до концентрации 1-10 мас.%, затем отфильтровывают раствор от нерастворимых примесей и при перемешивании добавляют активированный уголь в смеси с алюминия оксидом при их массовом соотношении 1:1 в количестве 10-30 мас.% от массы пара-

аминобензойной кислоты. Полученную смесь выдерживают при температуре 60-80°C в течение 20-60 мин, далее смесь фильтруют, из фильтрата отгоняют 3/4 массы этилового спирта, добавляют воду, гидросульфит натрия в количестве 0,01-0,3 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты и продолжают отгонку водно-спиртового азеотропа. Затем раствор охлаждают до 5-25°C, выпавшие при этой температуре кристаллы пара-аминобензойной кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат. Предлагаемый способ позволяет получать пара-аминобензойную кислоту с высокой степенью чистоты и уменьшением ее потерь в процессе очистки. 1 табл., 23 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 227/40 (2006.01)
C07C 227/42 (2006.01)
C07C 229/60 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015131259/04, 27.07.2015**(24) Effective date for property rights:
27.07.2015

Priority:

(22) Date of filing: **27.07.2015**(45) Date of publication: **20.08.2016** Bull. № 23

Mail address:

**606000, Nizhegorodskaja obl., g. Dzerzhinsk, FGUP
"NII polimerov", direktoru po nauchnym
issledovanijam i razabotkam SHirshinu K.V.**

(72) Inventor(s):

**Ladilova Nadezhda YUrevna (RU),
Fomin Valerij Anatolevich (RU),
Kurskaya Valentina Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Nauchno-issledovatel'skij institut
khimii i tekhnologii polimerov imeni akademika
V.A. Kargina s opytnym zavodom" (FGUP "NII
polimerov") (RU)**

(54) **METHOD OF PURIFYING PARA-AMINOBENZOIC ACID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of purifying para-aminobenzoic acid. Method involves dissolving, treating solution while heating with activated carbon and sodium bisulphite, cooling solution with extraction of crystals of para-aminobenzoic acid, filtration thereof, washing and drying. Method is characterised by that extracted para-aminobenzoic acid is dissolved in ethyl alcohol at temperature of 20-35 °C to concentration of 1-10 wt%, then solution is filtered from insoluble impurities and while stirring adding activated carbon in mixture with aluminium oxide in weight ratio of 1:1 in an amount of 10-30 wt% of weight of para-aminobenzoic acid. Obtained mixture is held

at temperature 60-80 °C for 20-60 minutes, then mixture is filtered, 3/4 is of weight of ethyl alcohol is distilled from filtrate, water is added, sodium bisulphite in amount of 0.01-0.3 wt% of weight of para-aminobenzoic acid and distillation of water-alcohol azeotrope is continued. Then solution is cooled to 5-25 °C, para-aminobenzoic acid crystals precipitated at this temperature crystals are filtered, washed with water and dried.

EFFECT: disclosed method enables to obtain para-aminobenzoic acid with high degree of purity and reduction of its losses during cleaning.

1 cl, 1 tbl, 23 ex

RU 2 594 480 C 1

RU 2 594 480 C 1

Изобретение относится к химической промышленности, а именно к способу очистки пара-аминобензойной кислоты, используемой в синтезе фармацевтических препаратов, красителей, антиоксидантов, проявителей, полимеров и других продуктов.

5 Перед авторами изобретения стояла задача получения пара-аминобензойной кислоты высокой степени чистоты. Необходимо было разработать способ очистки кислоты, обеспечивающий получение продукта с содержанием основного вещества не менее 99,5%, температурой плавления 187-189°C и значением остатка после прокаливании в виде сульфатов не более 0,05 мас. %.

10 Доказательством присутствия нежелательного количества примесей в пара-аминобензойной кислоте служит несоответствие значениям вышеперечисленных физико-химических показателей.

Известен способ очистки пара-аминобензойной кислоты путем ее перекристаллизации из воды («Препаративная органическая химия» под ред. Н.С. Вульфсона. М., Госхимиздат, 1959, с. 554). Пара-аминобензойную кислоту растворяют при 15 перемешивании и нагревании до 80-90°C с активированным углем и гидросульфитом натрия в воде. Горячий раствор отделяют от угля и охлаждают до 5-10°C, выпавшие кристаллы пара-аминобензойной кислоты отфильтровывают, промывают и сушат. Пара-аминобензойная кислота, очищенная этим способом, имеет содержание основного вещества 98,5 мас.%, температуру плавления 185°C, остаток после прокаливании 0,3 20 мас.%, выход 80,0 мас.%. Эти показатели не соответствуют вышеприведенным требованиям к физико-механическим свойствам пара-аминобензойной кислоты и говорят о наличии в ней значительного количества примесей.

Известен также способ очистки пара-аминобензойной кислоты по патенту РФ №2304576, опубликованному 20.08.2007 г. Способ очистки включает обработку 25 выделенной пара-аминобензойной кислоты гидросульфитом натрия и древесным углем при нагревании до 80-90°C, фильтрование горячего раствора от угля, охлаждение фильтрата до 5-10°C, отделение выпавшего осадка пара-аминобензойной кислоты, промывание его холодной водой и сушку при 50-60°C. Получают пара-аминобензойную кислоту - белый кристаллический порошок с т.пл. 187-188°C, содержанием основного 30 вещества 99,8-99,9%, остатком после прокаливании в виде сульфатов 0,006-0,01%. Этот способ относится к очистке пара-аминобензойной кислоты, полученной гидрированием водородом пара-нитробензойной кислоты. При использовании этого способа для 35 очистки пара-аминобензойной кислоты, полученной другим путем, например восстановлением пара-нитробензойной кислоты гидразингидратом, таких высоких показателей чистоты и выхода достичь не удастся. Содержание основного вещества составляет 97,4 мас.%, температура плавления 185°C, остаток после прокаливании 0,07 мас.%, выход 92,0 мас.%.

Прототипом предлагаемого изобретения является способ очистки аминокислот по авторскому свидетельству СССР №586164, опубликованному 30.12.77 г. В 40 авторском свидетельстве заявлен способ выделения и очистки аминокислот путем подкисления раствора щелочных солей пара-аминобензойной кислоты соляной кислотой до pH 4-5 с последующей обработкой суспензии при нагревании до 80-90°C древесным углем и гидросульфитом натрия. Горячий раствор отфильтровывают от угля, охлаждают, отделяют выпавшие в осадок кристаллы пара-аминобензойной 45 кислоты, промывают водой и сушат. Получают пара-аминобензойную кислоту с т.пл. 185-188°C, остатком после прокаливании 0,02-0,03%, содержанием основного вещества 99,8-99,9%. Выход пара-аминобензойной кислоты составляет 92-94%. Этот способ также относится к очистке пара-аминобензойной кислоты, полученной гидрированием

водородом пара-нитробензойной кислоты. Очистка пара-аминобензойной кислоты, полученной другим путем, например восстановлением пара-нитробензойной кислоты гидразингидратом, не позволяет достичь необходимых показателей по чистоте и выходу. Содержание основного вещества составляет 98,9 мас.%, температура плавления 186°C, остаток после прокаливания 0,07 мас.%, выход 91,2 мас.%.
5

Целью данного изобретения является разработка способа очистки пара-аминобензойной кислоты, который позволял бы получать продукт с высокой степенью чистоты и наименьшими ее потерями в процессе очистки. Разрабатываемый способ должен применяться для очистки пара-аминобензойной кислоты, полученной любым
10 способом.

Поставленная задача решена способом очистки пара-аминобензойной кислоты, при котором выделенную пара-аминобензойную кислоту растворяют в этиловом спирте при температуре 20-35°C до концентрации 1-10 мас.%, затем отфильтровывают от нерастворимых примесей и при перемешивании добавляют активированный уголь и
15 алюминия оксид в соотношении 1:1 в количестве 10-30 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты, выдерживают смесь при температуре 60-80°C 20-60 минут. Далее смесь фильтруют, из фильтрата отгоняют 3/4 массы этилового спирта, добавляют воду и гидросульфит натрия в количестве 0,01-0,3 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты и продолжают отгон водно-спиртового азеотропа. По завершении отгона
20 этилового спирта раствор охлаждают до 5-25°C, выпавшие при этой температуре кристаллы пара-аминобензойной кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Для реализации способа очистки пара-аминобензойной кислоты используют следующие вещества:

сырец пара-аминобензойной кислоты	-
спирт этиловый ректификованный технический	ГОСТ 18300-87
алюминия оксид хроматографический «ч»	ТУ 6-09-3916-75
уголь активированный осветляющий древесный	ГОСТ 4453-74
гидросульфит натрия	ГОСТ 246-76
вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Сущность изобретения иллюстрируется нижеприведенными примерами конкретного выполнения.

Пример 1

Пара-аминобензойную кислоту (п-АБК), полученную каталитическим
35 восстановлением пара-нитробензойной кислоты (п-НБК) гидразингидратом, в количестве 10,0 г (содержание основного 96,0 мас.%) помещают в реактор, снабженный мешалкой и термометром, и растворяют при перемешивании и температуре 20-35°C в 100 г этилового спирта. Спиртовой раствор через двойной бумажный фильтр отфильтровывают от нерастворившихся примесей. Фильтрат переливают в реактор,
40 снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, добавляют 1,5 г (15,0 мас.%) оксида алюминия, 1,5 г (15,0 мас.%) активированного угля и при интенсивном перемешивании смесь нагревают при температуре 60°C в течение 20 минут. Затем раствор отделяют (через двойной бумажный фильтр) от отработанного адсорбента и переливают фильтрат в реактор установки для отгонки при атмосферном
45 давлении этилового спирта. После отгонки при температуре бани 100°C 3/4 массы растворителя в реактор добавляют 40 г дистиллированной воды и 0,01 г (0,1 мас.%) гидросульфита натрия и продолжают отгонять водно-спиртовой азеотроп. По завершении отгонки этилового спирта горячий раствор переливают в стакан, в котором

при охлаждении до 5-25°C выпадают кристаллы п-АБК. Очищенный продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянного веса в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C.

5 Получают 9,0 г п-АБК с содержанием основного вещества 99,8 мас.%, температурой плавления 188°C и значением остатка после прокаливания 0,02 мас.%. Выход 93,8 мас.%.
Пример №№2-8 (по изобретению)

Способ выделения и очистки п-АБК по примеру №1, только меняются условия осуществления очистки. Концентрационные и температурно-временные параметры режимов очистки п-АБК от примесей, выходы очищенных продуктов и их физико-химические показатели представлены в таблице.

10 Пример №9 по прототипу.

167 г (0,1 моль) п-АБК, полученной каталитическим восстановлением п-НБК гидразингидратом, выделяют путем фильтрования реакционной массы от катализатора и подкислением фильтрата 20,0 мас.% соляной кислотой до pH 4-5 при перемешивании. К суспензии выпавшей п-АБК в воде добавляют 30 г активированного угля, 0,3 г гидросульфита натрия и смесь нагревают до 80-90°C при перемешивании и выдержке 30 минут. Горячий раствор фильтруют от угля, и после охлаждения фильтрата отделяют выпавший осадок п-АБК, промывают водой и сушат до постоянного веса в вакуумном сушильном шкафу при 80°C.

20 Получают 124,9 г п-АБК с содержанием основного вещества 98,9 мас.%, температурой плавления 186°C, остатком после прокаливания 0,07 мас.%. Выход п-АБК 91,2 мас.%.
Примеры №№10-17 (для сравнения)

Способ выделения и очистки п-АБК по примеру №1, только меняются условия осуществления способа. Концентрационные и температурно-временные параметры режимов очистки п-АБК от примесей, выходы очищенных продуктов и их физико-химические показатели представлены в таблице.

Примеры №№18-23 для сравнения

Способ выделения и очистки п-АБК по примеру №1, только меняются условия осуществления способа за пределами заявляемых. Концентрационные и температурно-временные параметры режимов очистки п-АБК от примесей, выходы очищенных продуктов и их физико-химические показатели представлены в таблице.

35

40

45

Условия осуществления способа очистки п-АБК, ее выход и степень чистоты

При мер №	Условия осуществления способа очистки										Показатели качества п-АБК			Выход п-АБК, мас. %
	Концентрация раствора п-АБК				Условия обработки спиртового раствора п-АБК адсорбентом						Содержа- ние основ- ного веще- ства, мас.%	Темпера- тура плавления, °С	Остаток после про- каливания (в виде сульфатов), мас.%	
	п-АБК, г	Растворитель	Коли- чество- раствори- теля, г	мас. % п- АБК	Алюминия оксид, мас.% от массы п-АБК	Уголь акти- вирован- ный, мас.% от массы п-АБК	Гидросуль- фит натрия, мас.% от массы п- АБК	Темпе- ратура, °С	Время вы- держки, мин					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
По изобретению														
1.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	15,0	15,0	0,1	80	60	99,8	188,0	0,02	93,8	
2.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	5,0	5,0	0,1	80	60	99,6	187,3	0,01	95,5	
3.	5,0	Этиловый спирт	100,0	5,0	15,0	15,0	0,1	80	60	99,9	188,0	0,02	94,0	
4.	5,0	Этиловый спирт	100,0	5,0	5,0	5,0	0,01	80	60	99,6	187,6	0,03	94,5	
5.	1,0	Этиловый спирт	100,0	1,0	15,0	15,0	0,1	80	60	99,9	187,9	0,01	93,2	
6.	1,0	Этиловый спирт	100,0	1,0	5,0	5,0	0,01	80	60	99,5	188,1	0,02	95,0	
7.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	5,0	5,0	0,01	80	20	99,7	188,0	0,02	93,9	
8.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	5,0	5,0	0,3	60	20	99,6	187,5	0,01	95,1	
Для сравнения														
9.	По авторскому свидетельству №586164 - прототипу										98,9	186,0	0,07	91,2
10.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	30,0	-	0,1	80	60	98,9	185,2	0,07	95,1	
11.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	10,0	-	0,1	80	60	99,0	185,5	0,08	93,9	
12.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	-	30,0	0,1	80	60	98,2	185,0	0,07	94,0	
13.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	-	10,0	0,1	80	60	98,0	185,2	0,08	94,8	
14.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	15,0	15,0	-	80	60	продукт темнеет на свету				
15.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	5,0	5,0	-	80	60	продукт темнеет на свету				
16.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	-	-	0,1	80	60	97,0	185,0	0,6	93,2	
17.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	-	-	0,1	80	60	97,3	185,2	0,7	94,2	
18.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	3,0	3,0	0,1	80	60	99,0	187,0	0,1	90,2	
19.	14	Этиловый спирт	100	14,0	5,0	5,0	0,1	80	60	99,5	187,8	0,04	62,0	
20.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	15,0	15,0	0,1	50	60	98,8	187,0	0,09	95,2	
21.	10,0	Этиловый спирт	100,0	10,0	15,0	15,0	0,1	80	15	99,0	187,5	0,10	94,0	
22.	10,0	Вода	100,0	10,0	15,0	15,0	0,01	80	60	97,9	185,0	0,40	88,6	
23.	10,0	Вода	100,0	10,0	5,0	5,0	0,01	80	60	96,3	185,0	0,45	89,8	

Приведенные в таблице данные показывают, что значения физико-химических показателей образцов п-АБК, очищенных заявленным способом, соответствуют по содержанию основного вещества 99,5-99,9 мас.%, температуре плавления 187,5-188,1°C и значению остатка после прокаливания в виде сульфатов 0,01-0,03 мас.%, что указывает на соответствие их качества предъявленным требованиям. Выход п-АБК после выделения и очистки составляет 93,8-95,1 мас.%. Эти показатели превосходят показания прототипа, которые составляют 98,9 мас.%, 186°C, 0,07 мас.% и выход 91,2 мас.% соответственно (см. примеры №№1-8 в сравнении с №9).

В предлагаемом авторами способе очистки пара-аминобензойной кислоты применяется смесь адсорбентов, а именно смесь активированного угля с алюминия оксидом в количестве 10,0-30,0 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты при их массовом соотношении 1:1 (см. примеры №№1-8). При использовании активированного угля или алюминия оксида в таком же количестве, как их смесь, такой степени очистки достичь не удастся. Содержание основного вещества ниже и составляет 98,0-99,0 мас.%, остаток после прокаливания 0,07-0,08 мас.%, что в 2,3-8 раз выше продукта, очищенного заявляемым способом. На недостаточную степень очистки указывает и температура плавления очищенной пара-аминобензойной кислоты, которая составляет 185,0-185,5°C, а требуется 187-189°C (см. примеры №№1-8 в сравнении с №№10-13.)

При исключении из способа очистки пара-аминобензойной кислоты гидросульфита натрия получают продукт, который темнеет на свету (см. примеры №№14-15)

Примеры №№16-17 показывают, что без использования адсорбентов получить пара-аминобензойную кислоту необходимой чистоты не удастся.

Осуществление способа очистки п-АБК при условиях за пределами заявляемых, например использование для очистки п-АБК менее 10 мас.% смеси оксида алюминия и угля (пример №18), нагрев спиртового раствора п-АБК с адсорбентами при температуре ниже 60°C (пример №20) и в течение временного периода менее 20 минут (пример №21), не позволяет полностью очистить п-АБК от примесей, о чем свидетельствует получение образцов с низким содержанием основного вещества, несоответствующей температурой плавления и повышенным значением остатка после

прокаливания.

Использование для очистки спиртовых растворов п-АБК концентрацией ниже 1 мас.% нецелесообразно, поскольку низкое содержание основного вещества сопровождается значительными потерями в процессе очистки и необоснованными расходами растворителя и адсорбентов.

Показано, что при использовании для очистки спиртовых растворов п-АБК, имеющих концентрацию выше 10 мас.% (пример №19), наблюдается неполная растворимость кислоты в этаноле, что приводит к значительным потерям целевого продукта.

Также установлено, что использование для очистки п-АБК более 30 мас.% адсорбентов, нагрева спиртового раствора с активированным углем и оксидом алюминия при температуре выше 80°C и в течение временного периода более 60 минут не является целесообразным, поскольку не приводит к дальнейшему повышению степени чистоты п-АБК.

Осуществление способа при растворении пара-амнобензойной кислоты в другом растворителе, например в воде, не позволяет достичь необходимых показателей степени чистоты (см. примеры №№22-23 в сравнении с №№1-8).

Необходимый эффект по степени чистоты пара-аминобензойной кислоты достигается сочетанием всех признаков, изложенных в формуле изобретения. Исключение хотя бы одного из признаков или выход за пределы заявляемых условий осуществления очистки не дает необходимого результата по степени чистоты и выходу после очистки.

Формула изобретения

Способ очистки пара-аминобензойной кислоты, включающий ее растворение, обработку раствора при нагревании активированным углем и гидросульфитом натрия, охлаждение раствора с выделением кристаллов пара-аминобензойной кислоты, их фильтрацию, промывку и сушку, отличающийся тем, что выделенную пара-аминобензойную кислоту растворяют в этиловом спирте при температуре 20-35°C до концентрации 1-10 мас.%, затем отфильтровывают раствор от нерастворимых примесей и при перемешивании добавляют активированный уголь в смеси с алюминия оксидом при их массовом соотношении 1:1 в количестве 10-30 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты, выдерживают смесь при температуре 60-80°C в течение 20-60 мин, далее смесь фильтруют, из фильтрата отгоняют 3/4 массы этилового спирта, добавляют воду, гидросульфит натрия в количестве 0,01-0,3 мас.% от массы пара-аминобензойной кислоты и продолжают отгонку водно-спиртового азеотропа, затем раствор охлаждают до 5-25°C, выпавшие при этой температуре кристаллы пара-аминобензойной кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат.

40

45