

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 517

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12p, 1/01

Zgłoszono: 16.XI.1968 (P 130 093)

Pierwszeństwo: 17.XI.1967 Szwajcaria

MKP C07d 31/16

Opublikowano: 20.II.1974

Twórca wynalazku: Gerhart Schreiner

Właściciel patentu: Lonza A. G., Gampel – (Zarząd Bazylea) – (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania 2-metylo-5-winylopirydyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 2-metylo-5-winylopirydyny z mieszanin składających się z 2-metylo-5-winylopirydyny i 2-metylo-5-etylopirydyny lub z mieszanin zawierających te związki.

Znane są różne sposoby rozdzielania 2-metylo-5-winylopirydyny i 2-metylo-5-etylopirydyny, których temperatury wrzenia, wynoszące pod normalnym ciśnieniem odpowiednio 179°C i 178,3°C, są do siebie bardzo zbliżone i których rozdzielanie przez destylację frakcyjną przeprowadza się z największą trudnością. Tak, na przykład rozdzielanie za pomocą destylacji z parą wodną, jest wprawdzie możliwe, ale koszty z tym związane i straty 2-metylo-5-winylopirydyny są bardzo duże. Inny znany sposób polega na tym, że destylację prowadzi się pod ciśnieniem 18–29 mm Hg, jednakże nie uzyskuje się korzystnego efektu rozdzielania, a ponadto straty 2-metylo-5-winylopirydyny są również duże.

Wynalazek eliminuje wady znanych sposobów rozdzielania.

W tym celu z mieszaniny wyjściowej, składającej się z 2-metylo-5-winylopirydyny i 2-metylo-5-etylopirydyny lub zawierającej te związki, oddestylowuje się 2-metylo-5-etylopirydynę za pomocą podstawionych pirydyn o wzorze ogólnym $C_4H_7NR_m$, w którym n wynosi 4 lub 3, m wynosi 1 lub 2, a R oznacza CH_3 lub C_2H_5 , stosowanych jako ciecz pomocnicza usuwająca z kąpieli destylacyjnej 2-metylo-5-etylopirydynę, pod ciśnieniem 2–25 mm Hg, w temperaturze 40–85°C tej kąpieli.

Surową metylowinylopirydynę pozostającą w cieczy wyzerpanej następnie odzyskuje się w postaci czystego produktu, na przykład przez destylację.

2

Jako podstawione pirydyny stosuje się korzystnie pikolinę, jak α -pikolina i lutydyny, jak 2,5-lutydyna i 2,6-lutydyna. Można także stosować ich mieszaniny.

Podstawione pirydyny wprowadza się do mieszaniny wyjściowej na ogół w ilości 2–30% objętościowych, korzystnie od 4–15% objętościowych, wprowadza się korzystnie w sposób ciągły do dolnej części kolumny destylacyjnej.

W celu niedopuszczenia do polimeryzacji 2-metylo-5-winylopirydyny celowe jest prowadzenie destylacji w obecności inhibitorów polimeryzacji, takich jak siarka, błękit metylenowy i związki merkaptanowe, i nieprzekraczanie temperatury w kotle powyżej 85°C. Korzystnie pracuje się w temperaturze wynoszącej w kotle 85–75°C, pod ciśnieniem 4–15 mm Hg.

Podstawione pirydyny łatwo wydziela się z destylatu i zwraca do mieszaniny wyjściowej. Nie jest przy tym konieczne, aby ciecz pomocnicza była całkowicie wolna od metylo-etylopirydyny.

Najczęściej jednak jako mieszaninę wyjściową stosuje się mieszaninę poreakcyjną, otrzymaną przy wytwarzaniu 2-metylo-5-winylopirydyny przez odwodornienie 2-metylo-5-etylopirydyny, zawierającą utworzoną 2-metylo-5-winylopirydynę, nieprzereagowaną 2-metylo-5-etylopirydynę, a ponadto i małe ilości pirydyny, pikoliny i lutydyny. Ponieważ obecność wody uniemożliwia osiągnięcie pożądanej równowagi destylacyjnej przy usuwaniu z mieszaniny wyjściowej 2-metylo-5-etylopirydyny wodę odpędza się. W tym celu mieszaninę wyjściową poddaje się wstępnej destylacji.

Otrzymany destylat tworzy dwie warstwy wodną i organiczną. Warstwę wodną odrzuca się, a warstwę organiczną,

zawierającą pirydynę, pikolinę i lutydynę zawraca się do mieszaniny wyjściowej jako ciecz pomocniczą w zasadniczej destylacji. Wprawdzie pirydyna nie nadaje się jako ciecz pomocnicza w destylacji, jednakże obecność jej nie przeszkadza w procesie, wobec czego nie ma potrzeby jej usuwania.

Proces według wynalazku można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły.

W przypadku procesu ciągłego ciecz pomocnicza razem z mieszaniną poddawaną rozdzielaniu i inhibitorem doprowadza się do kolumny destylacyjnej w sposób ciągły i pożądaną 2-metylo-5-winylopirydynę odbiera się stale z cieczy wyczerpanej jako surowy produkt. Kolumna destylacyjna korzystnie zawiera 14–18 pól teoretycznych.

Zaletą wynalazku jest zwiększenie ilości przedgonu, zmniejszenie ilości frakcji pośrednich i zmniejszenie zawartości 2-metylo-5-winylopirydyny w frakcji pośredniej, a także na możliwość osiągnięcia większej szybkości destylacji przy mniejszym stopniu deflegmacji.

Przykłady wyjaśniające wynalazek podane są w niżej przytoczonej tablicy, obejmującej również uzyskane wyniki.

Proces prowadzono w kolumnie destylacyjnej składającej się z dwóch kolumn o srebrzonej lustrzanej powierzchni z płaszczem próżniowym o średnicy wewnętrznej 30 mm i całkowitej długości 1,6 m. Kolumna była wypełniona spiralami z siatki drucianej ze stali V4A (3 x 3 mm) i miała 16 pól teoretycznych. Stosunek odcieku do destylatu ustalano lub zmieniano za pomocą magnetycznej głowicy kolumny i przekładnika czasowego. Ogrzewanie kotła destylacyjnego odbywało się za pomocą regulowanego w formie grzyba kołpaka grzejnego do temperatury cieczy wyczer-

panej wynoszącej 65–75°C. Ciśnienie 8–15 mm Hg utrzymywano za pomocą pompy próżniowej.

Ciecz pomocniczą przy destylacji doprowadzano w sposób ciągły w dolnym końcu kolumny destylacyjnej łącznie z inhibitorem (na przykład z 10–500 mg błękitu metylenowego na 100 g rozdzielonej mieszaniny).

Przykłady I–III są przykładami porównawczymi, wykazującymi, że bez użycia cieczy pomocniczej w frakcji pośredniej zawarte są jeszcze znaczne ilości 2-metylo-5-winylopirydyny. Otrzymane ilości surowej metylo-5-winylopirydyny wynoszą niewiele ponad 80%. Jeżeli rozdzielanie prowadzi się sposobem według wynalazku (przykłady od IV–VII), wówczas w frakcji pośredniej zawarte są tylko niewielkie ilości metylo-5-winylopirydyny i uzyskuje się wydajności surowego produktu wynoszące ponad 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 2-metylo-5-winylopirydyny z mieszanin, składających się z 2-metylo-5-winylopirydyny i 2-metylo-5-etylopirydyny lub zawierających te związki, **znamienny tym**, że z mieszaniny oddestylowuje się 2-metylo-5-etylopirydynę za pomocą podstawionych pirydyn o wzorze ogólnym $C_nH_nNR_m$, w którym n wynosi 4 lub 3, m wynosi 1 lub 2, a R oznacza CH_3 lub C_2H_5 , jako cieczy pomocniczej pod ciśnieniem 2–25 mm Hg w temperaturze cieczy poddawanej destylacji 40–85°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podstawione pirydyny stosuje się w takiej ilości, że ich udział w mieszaninie wyjściowej wynosi 2–30% objętościowych.

Tablica 1

Przykład	Mieszanina wyjściowa			Ciecz pomocnicza stosowana w destylacji		Przedgon do temperatury około 45°C	
	Ogółem g	MAP g	MVP g	Rodzaj	g	MAP g	Ciecz pomocnicza g
I	300	150	150	—	—	117,2	—
II	250	133	111	—	—	37,8	—
III	250	132	118	—	—	41,9	—
IV	278,5	150,1	101	2,5-lutydyna	28,5	134,5	24,0
V	272,9	132	118	2,6-lutydyna	22,9	83,6	13,6
VI	267,1	141,0	109	alfa-pikolina	17,1	98,7	15,5
VII	261,1	128,5	121,5	alfa-pikolina	11,1	87,1	7,5

Tablica 2

Frakcja pośrednia 45–50°C			Surowa MVP w kubie		Szybkość destylacji g/godz	Stopień deflegmacji
Ciecz pomocnicza g	MEP g	MWP g	g	%		
—	24,84	8,96	122,2	81,4	7–8	8 : 1
—	96,04	13,96	89,8	81,0	13–14	5 : 0,6
—	88,12	18,18	93,7	79,5	14–15	5 : 1
4,5	12,05	1,15	94,1	93,0	7–8	5 : 1
9,3	48,00	1,55	110,1	93,2	15–17	5 : 1
1,8	21,88	3,22	99,5	91,4	13–15	5 : 1
3,6	35,20	4,20	107,6	88,5	12–13	5 : 1

MEP: 2-metylo-5-etylopiryna

MWP: 2-metylo-5-winylopiryna