



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.III.1964 (P 104 149)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 12.X.1966

Kl. 12p, 1/01

MKP C 07 d 31/20

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lucjan Achremowicz, doc. dr Zofia
Skrowaczewska

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wydzielania homologów pirydyny z zasad pirydynowych w postaci krystalicznych soli

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania homologów pirydyny z zasad pirydynowych otrzymywanych ze smoły węglowej.

Zasady pirydynowe są bardzo złożoną mieszaniną związków pirydynowych, której nie można rozdzielić nawet przy użyciu bardzo selektywnych kolumn destylacyjnych. Rozfrakcjonuje się je z grubsza na kilka frakcji, z których wydziela się poszczególne składniki za pomocą metod chemicznych bądź fizykochemicznych.

Do rozdzielania zasad pirydynowych stosowano najrozmaitsze metody. Wydzielano związki pirydynowe w postaci kompleksów z mocznikiem, fenolem, 2,4-dwunitrochlorobenzenem, $HgCl_2$, w postaci soli z chlorowodorem, kwasem fosforowym, szczawiowym i innymi; próbowano również rozdzielać poprzez N-tlenki oraz stosowano szereg innych metod. Nie wydzielano jednak związków pirydynowych w postaci azotanów. Najważniejszą metodą stosowaną w przemyśle jest sposób wydzielania związków pirydynowych poprzez chlorowodorki. Frakcję zasad pirydynowych zadaje się niedomiarem stężonego kwasu solnego, odpędza azeotropowo wodę z rozpuszczalnikiem organicznym takim jak na przykład benzen, toluen, butanol, benzyna, po czym oddestylowuje nadmiar rozpuszczalnika i po ochłodzeniu odsąca krystaliczne chlorowodorki związków pirydynowych. W zależności od rodzaju frakcji zasad pirydynowych, związków wchodzących w jej skład oraz od ilości

2
użytego kwasu solnego wydziela się z zasad pirydynowych różne związki pirydynowe. Tak więc na przykład z frakcji β -pikolinowej (głównymi składnikami tej frakcji jest 2,6-lutydyna, 4-pikolina i 3-pikolina), po dodaniu stężonego kwasu solnego i oddestylowaniu azeotropowym wody, wytrąca się najpierw chlorowodorek 2,6-lutydyny, a w następnej operacji mieszanina chlorowodorków 4-pikoliny i 3-pikoliny.

10
15
20
Wydzielone w ten sposób chlorowodorki związków pirydynowych są jeszcze w znacznym stopniu zanieczyszczone innymi izomerami. W celu oczyszczenia ich dzieli się je na dwie części i z jednej części chlorowodorków regeneruje się wolną zasadę na drodze alkalizowania, odwadniania oraz destylacji. Uzyskaną w ten sposób zasadę stosuje się jako rozpuszczalnik do krystalizacji pozostałej drugiej części chlorowodorków. W czasie krystalizacji zachodzi reakcja podwójnej wymiany między solą słabszej zasady i wolną silniejszą zasadą, wskutek czego następuje wzbogacenie się składu chlorowodorków w związki pirydynowe bardziej zasadowe (w tym zestawieniu składników).

25
30
Aby otrzymać zupełnie czysty chlorowodorek określonego związku pirydynowego, trzeba nieraz kilkakrotnie powtarzać krystalizację chlorowodorku z wolnej zasady. Z czystego chlorowodorku związku pirydynowego regeneruje się wolną zasadę w wyżej podany sposób.

Z wspomnianej poprzednio frakcji β -pikolinowej można wydzielić poprzez chlorowodorki czystą 2,6-lutydynę, natomiast rozdzielanie 4-pikoliny i 3-pikoliny nawet w warunkach laboratoryjnych jest bardzo uciążliwe i kosztowne. Dlatego też w praktyce przemysłowej z frakcji β -pikolinowej wydziela się poprzez chlorowodorki jedynie 2,6-lutydynę. Rozdzielanie pozostałych składników frakcji β -pikolinowej jest już nieopłacalne. Poprzez chlorowodorki, tak jak i innymi sposobami dotychczas stosowanymi można wydzielić tylko niewiele związków pirydynowych z zasad pirydynowych. W sposobie tym zachodzi konieczność azetropowego odwadniania chlorowodorków związków pirydynowych — odwadnianie zaś jest jedną z najkosztowniejszych operacji w przemyśle. Inne niedogodności tego sposobu to konieczność stosowania kwasoodpornej aparatury, higroskopijność chlorowodorków utrudniająca ich przeróbkę i magazynowanie oraz znaczne zanieczyszczenie otrzymanych produktów. Otrzymywanie zupełnie czystych produktów tą metodą jest bardzo kosztowne i nieopłacalne na skalę przemysłową z powodu konieczności powtarzania procesu oczyszczania.

Stwierdzono, że z bezwodnych zasad pirydynowych zadanych kwasem azotowym wydzielają się krystaliczne azotany związków pirydynowych. Jeżeli kolejno dodawać do określonej ilości zasad pirydynowych porcje kwasu azotowego i po dodaniu każdej porcji oddzielać wytrącone azotany to okazuje się, że najpierw, w pierwszych porcjach wydzielają się azotany związków najbardziej zasadowych, a następnie, w dalszych, mniej zasadowych.

Z uwagi na to, że skład zasad pirydynowych jest zmienny i zależy zarówno od rodzaju węgla, z którego otrzymuje się smołę węglową, warunków otrzymywania smoły węglowej jak i destylacji wyodrębnionych ze smoły węglowej zasad pirydynowych, ilości kwasu azotowego potrzebnego do wytrącania azotanów ustala się każdorazowo dla próbki z danej partii zasad pirydynowych na podstawie wielofrakcyjnego strącania z niej azotanów związków pirydynowych. Wielofrakcyjne strącanie azotanów przeprowadza się w ten sposób, że do badanej próbki zasad pirydynowych dodaje się kolejno równe porcje kwasu azotowego i po dodaniu każdej porcji odsąca wytrącone po oziębieniu azotany związków pirydynowych. Ilość kwasu azotowego użytego w każdej porcji wynosi około jednej dziesiątej ilości kwasu azotowego potrzebnego do związania wszystkich zasad zawartych w próbce wziętej do badania.

W sumie stosuje się stechiometryczną ilość HNO_3 , lub jego niedomiar. Każdą z wydzielonych przez odsącanie frakcji azotanów przemycia się rozpuszczalnikiem organicznym takim jak aceton, benzen. Po wysuszeniu azotanów na powietrzu w temperaturze pokojowej z każdej frakcji regeneruje się wolne zasady w znany sposób i określa skład poszczególnych frakcji za pomocą analizy chromatograficznej, bądź określa oznaczając temperatury topnienia pikrynianów wytrąconych z roztworu eterowego. Poznawszy w ten sposób kolejność wydzielania się i występowania zasad pirydynowych

w poszczególnych frakcjach wydzielonych azotanów można obliczyć zarówno ilość potrzebnego kwasu azotowego jak i ustalić, ile frakcji azotanów trzeba strącić z danej partii zasad pirydynowych, aby wydzielić żądany związek pirydynowy.

Ilość frakcji azotanów zależy oczywiście również od tego, jak dokładnie chce się rozdzielić zasady. Na przykład w celu wydzielania 2,4-lutydyny z frakcji lutydynowej trzeba strącić co najmniej dwie frakcje azotanów, wówczas w pierwszej frakcji wydziela się azotan 2, 4, 6-kolidyny, w drugiej azotan 2,4-lutydyny. Ilość kwasu azotowego potrzebnego do strącenia pierwszej frakcji (ustalona na podstawie wielofrakcyjnego strącania azotanów z próbki frakcji lutydynowej) dobiera się tak, aby wytrącić całkowicie azotan 2, 4, 6-kolidyny. Ilość ta jest większa niż to wynika z ilości 2, 4, 6-kolidyny zawartej faktycznie w próbce, ponieważ w miarę zmniejszania się stężenia 2, 4, 6-kolidyny w zasadach, a tym samym zwiększania się stężenia 2,4-lutydyny w próbce, zwiększa się ilość wytrącającego się wraz z azotanem kolidyny azotanu 2,4-lutydyny. Można też wobec tego strącić trzy frakcje azotanów dobierając tak ilości kwasu azotowego, by w pierwszej wytrącił się prawie czysty azotan 2,4,6-kolidyny, w drugiej mieszanina azotanów 2,4,6-kolidyny i 2,4-lutydyny, a w trzeciej czysty azotan 2,4-lutydyny. Do uwolnienia frakcji β -pikolinowej od 2,6-lutydyny wystarczy może strącenie jednej porcji azotanów (2,6-lutydyny).

Wydzielanie azotanów najlepiej jest przeprowadzać wprowadzając około 100% kwas azotowy do zasad pirydynowych, można jednak używać także kwasu azotowego o mniejszym stężeniu, na przykład 40%, w przypadku wydzielania 2,4,6-kolidyny z technicznej 2,4,6-kolidyny, lub w przypadku użycia stężonego kwasu stosować nie całkiem bezwodne zasady pirydynowe. Można też wprowadzać kwas azotowy do zasad pirydynowych rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym, co pozwala na lepsze oddzielenie azotanów od wolnych zasad.

Po wkropleniu do zasad pirydynowych określonej porcji kwasu azotowego mieszaninę reakcyjną ochładza się, stale mieszając, do temperatury 0°C lub poniżej, w zależności od rozpuszczalności wydzielanego azotanu w zasadach pirydynowych. Wydzielone kryształy azotanów oddziela się od roztworu przez sączenie lub odwirowanie i przemycia rozpuszczalnikiem organicznym takim jak benzen, benzyna, toluen, butanol, aceton. Z azotanów regeneruje się wolną zasadę na drodze alkalizowania roztworem stężonego wodorotlenku sodu, oddzielania od roztworu wodnego, odwadniania i destylacji. Otrzymane w ten sposób zasady, oznaczają się wysoką czystością. Na przykład 2,6-lutydyna otrzymana poprzez azotany z frakcji β -pikolinowej daje pikrynian o temperaturze topnienia $160-161^\circ$, podczas gdy pikrynian handlowej 2,6-lutydyny technicznej otrzymanej z frakcji β -pikolinowej poprzez chlorowodorki topi się w temperaturze $140-153^\circ$ (podana w literaturze temperatura topnienia pikrynianu z czystej 2,6-lutydyny wynosi 161°). Azotany zasad pirydy-

nowych są trwałe i niehigroskopijne co ułatwia ich przeróbkę i magazynowanie. Azotan 2,4,6-kolidyny daje się z powodzeniem krystalizować nawet z wody. Azotany zasad pirydynowych mogą być wytwarzane jako gotowy produkt bez konieczności regenerowania zasady (na przykład azotan 2,4-lutydyny, lub 4-pikoliny zastosowany do produkcji kwasu izonikotynowego). W ten sposób eliminowałoby się straty kwasu azotowego. W przypadku zaś otrzymywania z azotanów wolnych zasad, poprzez podgęszczanie wodnego roztworu po alkalizacji można by odzyskać sole kwasu azotowego na przykład azotany sodu, potasu lub amonu w zależności od środka alkalicznego. Wyodrębnianie azotanów z zasad pirydynowych nie wymaga kwasoodpornej aparatury, gdyż podczas procesu oczyszczania poprzez azotany zawsze występują w nadmiarze zasady pirydynowe.

Istotą wynalazku jest zastosowanie kwasu azotowego do wydzielania związków pirydynowych z zasad pirydynowych. Poprzez azotany można wydzielić z zasad pirydynowych w zależności od sposobu użycia kwasu azotowego jeden lub kilka czystych związków pirydynowych, ich mieszaniny, lub dokonać całkowitego rozdzielenia związków pirydynowych pewnych frakcji zasad pirydynowych. Wydzielanie homologów pirydyny za pomocą kwasu azotowego można wykonać w różny sposób np. przez stosowanie różnych stężeń kwasu azotowego, wytrącenie jednej lub kilku frakcji azotanów, stosowanie rozpuszczalnika do zasad pirydynowych, krystalizację otrzymanych azotanów z wolnej zasady i tym podobne. Podany przykład wyjaśniający bliżej sposób użycia kwasu azotowego do wydzielania związków pirydynowych nie ogranicza zakresu stosowania wynalazku.

Przykład. Wydzielanie czystej 2,4-lutydyny. Do 500 g frakcji lutydynowej o temperaturze wrzenia 155—160° i temperaturze topnienia pikrynianu z roztworu eterowego 130—164°, umieszczonej w jednolitrowej kolbie stożkowej wkraplało z wkraplacza 30 ml kwasu azotowego $d = 1,52$. Wkraplanie prowadzono z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny wynosiła około 60°C. Po wkropleniu mieszaninę chłodzono (stałe mieszając) w temperaturze pokojowej, następnie zimną wodą i parę godzin lodem. Wytrącone kryształy odsą-

czono i przemyto dwukrotnie benzenem porcjami około 50 ml. Przesącz benzenowy zbierano oddzielnie. Po osuszeniu kryształów na powietrzu otrzymano 104 g mieszaniny azotanów 2,4,6-kolidyny i 2,4-lutydyny. Pikrynian z roztworu eterowego zregenerowanej z azotanów zasady miał temperaturę topnienia 138—161°. Do przesączu po oddzieleniu mieszaniny azotanów kolidyny i lutydyny dodano 60 ml kwasu azotowego $d = 1,52$, a następnie postępowano jak poprzednio. Otrzymano 180 g azotanu 2,4-lutydyny. Azotan 2,4-lutydyny rozpuszczono w 200 ml wody i zalkalizowano 50% wodorotlenkiem potasu. Po oddzieleniu 2,4-lutydyny od roztworu wodnego suszono ją stałym wodorotlenkiem potasu a następnie przedestylowano. Otrzymana w ilości 110 g 2,4-lutydyna wrzała w temperaturze 157—158°C, a wytrącony z roztworu eterowego pikrynian miał temperaturę topnienia 177—179°. Pikrynian z roztworu alkoholowego topił się w temperaturze 180—181°C. Połączone przesącze benzenowe alkalizowano stężonym roztworem wodorotlenku potasu, rozdzielano, oddestylowano rozpuszczalnik, a odzyskane zasady połączono z produktem wyjściowym. Z mieszaniny azotanów 2,4,6-kolidyny i 2,4-lutydyny dodatkowo otrzymano na drodze krystalizacji z wody czysty azotan kolidyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania homologów pirydyny z zasad pirydynowych w postaci krystalicznych soli na drodze reakcji z kwasami, **znamienny tym**, że do mieszaniny zasad pirydynowych wprowadza się porcjami stężony kwas azotowy w sumie w ilości stechiometrycznej lub mniejszej, przy czym po każdorazowym wprowadzeniu porcji kwasu azotowego mieszaninę poreakcyjną oziębia się i wydziela z niej przez odsączenie lub odwirowanie wytrąconą frakcję azotanów zasad pirydynowych, które ewentualnie alkalizuje się w celu przeprowadzenia w wolne zasady.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wydzielania azotanu 2,4,6-kolidyny stosuje się kwas azotowy o stężeniu 40—100%.