



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.VII.1966 (P 115 527)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.III.1969

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07,d

31/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józef Baron, mgr inż. Józef Szewczyk

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Hajduki” Przedsiębior-
stwo Państwowe, Chorzów Batory (Polska)

Sposób otrzymywania 2,4,6-trójmetylopirydyny (2,4,6-kolidyny)

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania 2,4,6-trójmetylopirydyny (2,4,6-kolidyny) z mieszaniny dwu- i trójmetylopo pochodnych homologów pirydyny.

Znane sposoby wyodrębniania 2,4,6-kolidyny polegają na utworzeniu i selektywnym rozdzieleniu chlorowodorów lub fosforanów, względnie na wytworzeniu związku addycyjnego z mocznikiem. Sposoby destylacyjne nie prowadzą do uzyskania 2,4,6-trójmetylopirydyny o wysokiej czystości z uwagi na bliskość temperatur wrzenia innych dwu- i trójmetylopo pochodnych pirydyny, przy czym najkłopotliwsze jest usunięcie aniliny. Anilina przeszkadza również w tworzeniu chlorowodoru 2,4,6-kolidyny, zaś mocznik tworzy związek addycyjny zarówno z 2,4,6-trójmetylopirydyną jak i 3,5-dwumetylopirydyną, mieszczącą się w tym samym przedziale wrzenia. Sposoby powyższe prowadzą wprawdzie do uzyskania produktu końcowego o wystarczającej czystości, są jednak uciążliwe, pracochłonne jak i kłopotliwe ze względu na niemożliwość zapewnienia warunków zgodnych z bezpieczeństwem i higieną pracy.

20 Przedmiotem wynalazku jest prosty i łatwy sposób uzyskiwania czystej lub wzbogaconej 2,4,6-trójmetylopirydyny z mieszanin heterocyklicznych związków azotowych.

25 Stwierdzono, że 2,4,6-trójmetylopirydynę o wysokiej czystości wydzielić można z mieszaniny zawierającej inne azotowe związki heterocykliczne

2 o temperaturach wrzenia bliskich 2,4,6-trójmetylopirydynie przez wytrącenie jej w postaci związku addycyjnego z CaCl_2 w obecności rozpuszczalnika węglowodorowego lub bez rozpuszczalnika.

5 Można również stosować wąskie frakcje heterocyklicznych związków azotowych, np. frakcję zasad ze smoły węgla kamiennego, wrzącą w przedziale 165–172°C lub innym, zawierającą co najmniej 30% 2,4,6-trójmetylopirydyny.

10 Stwierdzono, że w przypadkach surowca o niższej zawartości 2,4,6-trójmetylopirydyny (jednak nie niższej niż 30%), korzystne jest strącanie jej w postaci związku addycyjnego z CaCl_2 w środowisku bezwodnym, przy czym jako medium rozcieńczające lub suspensyjne dla kryształów stosuje się takie węglowodory jak benzen, toluen, ksylen lub rozcieńczalnik typu węglowodorów alifatycznych jak benzyna itp.

15 Stały chlorek wapniowy, bezwodny i drobno zmielony wprowadza się przy ustawicznym mieszaniu do roztworu zasad pirydynowych w jednym z wyżej wymienionych rozcieńczalników, przy czym proces mieszania prowadzi się aż do momentu utworzenia i wytrącenia związku addycyjnego, to jest kompleksu z chlorkiem wapniowym. Następnie związek addycyjny wydziela się przez odwirowanie i po przemyciu kryształów rozcieńczalnikiem takim jakiego użyto do rozcieńczenia zasad, rozkłada kompleks wrzącą wodą lub bezpośrednią parą wodną, a rozcieńczalnik za-

warty w ługach pokrystalicznych odzyskuje się przez destylację.

Korzystny sposób polega na rozcieńczeniu mieszaniny zasad pirydynowych jednym z wyżej podanych rozcieńczalników i ogrzewaniu jej do temperatury wrzenia przy ustawicznym mieszaniu z wodnym stężonym roztworem, zawierającym wyliczoną ilość, chlorku wapniowego, przy czym ogrzewanie prowadzi się w aparaturze zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i urządzenie syfonowe zapewniające na odprowadzanie wody z układu i zwracanie rozpuszczalnika do procesu.

Sposób ten daje dobrze ukształtowane i duże kryształy dające się łatwo sączyć lub wirować, a także dla dalszego oczyszczania — przemycać odpowiednim rozpuszczalnikiem. Temperatura reakcji zależna jest od zużytego rozpuszczalnika i waha się w granicach 80—120°C. Najprostszy sposób wydzielania 2,4,6-trójmetylopirydyny polega na zmieszaniu właściwej frakcji z wodnym roztworem CaCl_2 o gęstości powyżej 1,4 g/ml stosowanym w nadmiarze, w temperaturze otoczenia. Wytworzony drobno-krystaliczny związek addycyjny oddziela się od ługów macierzystych przez sączenie lub wirowanie i przemycza benzenem, toluenem ksylenem, benzyną itp. lub najlepiej roztworem wodnym CaCl_2 o gęstości powyżej 1,4 g/ml. Odwirowany addukt rozkłada się wrzącą wodą lub bezpośrednią parą wodną, po czym otrzymaną 2,4,6-trójmetylopirydynę odwadnia się wstępnie solą kuchenną, a następnie bezwodnym wodorotlenkiem sodu lub potasu. W przypadku użycia do przemycania adduktu rozcieńczalnika organicznego, odwodniony produkt należy poddać frakcjonowanej destylacji celem oddzielenia rozcieńczalnika, natomiast stosując roztwór CaCl_2 otrzymuje się gotową 2,4,6-trójmetylopirydynę o zawartości co najmniej 95% czystego izomeru.

Modyfikacja wyżej omówionego sposobu polega na stosowaniu zaraz w początkowej fazie obojętnego organicznego rozcieńczalnika dla frakcji zawierającej 2,4,6-trójmetylopirydynę. Dalszy ciąg procesu przebiega identycznie jak to opisano wyżej, z tym iż do przemycania związku addycyjnego używa się tego samego rozcieńczalnika co uprzednio.

Aby przyspieszyć powstawanie związku addycyjnego w dwu ostatnich sposobach można do mieszaniny wprowadzić uprzednio wytworzony związek addycyjny 2,4,6-trójmetylopirydyny z CaCl_2 w ilościach od 0,01—0,1% w stosunku do masy frakcji użytej do procesu. Wprowadzony związek addycyjny zapoczątkowuje proces powstawania adduktu w całej masie reakcyjnej.

Poniższe przykłady ilustrują szczegółowy przebieg procesu według wynalazku. W przykładach tych części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Wydzielenie 2,4,6-trójmetylopirydyny z mieszaniny zasad, głównie 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,5-lutydyny oraz 2,4,6-trójmetylopirydyny.

Surowiec zastosowany do procesu posiadał skład:

pirydyna	—	11,6%
2-pikolina	—	
2,6-lutydyna	—	

2-etylopirydyna	—	4,1%
3-pikolina	—	
4-pikolina	—	
2,5-lutydyna	—	69,4%
2,4-lutydyna	—	
2,3-lutydyna	—	
2,4,6-trójmetylopirydyna	—	14,9%
wyższe + anilina	—	

Do kociołka żelaznego zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną wprowadza się 1000 części frakcji 2,4,6-kolidyny, 200 części ksylenu i 400 części wodnego roztworu zawierającego 200 części czystego CaCl_2 . Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia przy ustawicznym mieszaniu. Rozcieńczalnik aromatyczny oddestylowuje się razem z wodą, którą po skropleniu usuwa się z procesu, natomiast rozcieńczalnik zwracany jest w sposób ciągły do kociołka. W miarę odwodnienia tworzy się krystaliczny związek addycyjny 2,4,6-trójmetylopirydyny z CaCl_2 prawie nierozpuszczalny w gorącej nawet mieszaninie zasad i rozcieńczalnika. Całość ochładza się do temperatury pokojowej, po czym sączy lub wiruje a osad przemycza tym samym rozcieńczalnikiem, który został użyty do procesu, dla usunięcia resztek zasad przylegających do kryształów. Wirowanie osadu daje produkt suchy, zawierający tylko ślady rozcieńczalnika. Otrzymuje się 590 g przemycanego i suchego drobno krystalicznego osadu. Kryształy te składają się ze związku addycyjnego, w którym CaCl_2 i 2,4,6-trójmetylopirydyna wiążą się w stosunku 1:2. Kryształy rozkłada się przez wprowadzenie bezpośredniej pary wodnej do osadu umieszczonego w kociołku zaopatrzonym w chłodnicę Liebig'a. Destylat składający się z 2,4,6-trójmetylopirydyny i wody odwadnia się wstępnie nasyconym roztworem soli kuchennej, a po tym bezwodnym wodorotlenkiem potasowym. Otrzymuje się 406,8 g zasady o zawartości 98,1% czystej 2,4,6-trójmetylopirydyny. Zasady, które nie tworzą związku addycyjnego z CaCl_2 odzyskuje się z ługu macierzystego i z przemycania kryształów podczas wirowania, przez frakcjonowanie dla oddzielenia domieszanego rozcieńczalnika i śladów rozpuszczonego CaCl_2 . Odzyskuje się 582 części wagowych zasad.

Przykład II. Surowiec zastosowany do procesu posiadał skład:

2-pikolina	—	1,75%
2,6-lutydyna	—	1,39%
2-etylopirydyna	—	3,02%
3-pikolina	—	1,39%
4-pikolina	—	3,22%
2,5-lutydyna	—	3,74%
2,4-lutydyna	—	10,50%
2,3-lutydyna	—	71,25%
3,5-lutydyna	—	
2,4,6-kolidyna	—	3,74%
zasady wyżej wrzące	—	

Do kociołka żelaznego zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 1000 części wagowych frakcji o powyższym składzie a następnie 1600 części roz-

tworu wodnego CaCl_2 o gęstości 1,45 g/ml. Mieszaninę o temperaturze pokojowej miesza się, aż do wytworzenia krystalicznego związku addycyjnego. W chwili powstawania związku addycyjnego temperatura mieszaniny wzrasta o kilka stopni, następnie całość schładza się do temperatury pokojowej i sączy lub wiruje a osad przemywa się wodnym roztworem CaCl_2 o gęstości 1,45 g/ml. Osad po odwirowaniu jest suchy i nie zawiera obcych domieszek. Otrzymuje się 1300 części wagowych suchego krystalicznego związku addycyjnego, w którym CaCl_2 i 2,4,6-trójmetylopirydyna związane są w stosunku 1:2.

Związek addycyjny rozkłada i oczyszcza się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 615 części wagowych 2,4,6-trójmetylopirydyny 99,3%-owej.

Zasady niezwiązane z CaCl_2 odzyskuje się z ługu macierzystego i z przemywania związku addycyjnego podczas wirowania przez odpędzenie bezpośrednią parą wodną. Destylat odwadnia się w sposób znany. Otrzymuje się 365 części wagowych niezwiązanych zasad pirydynowych.

Przykład III. Surowiec zastosowany do procesu posiadał skład jak w przykładzie II. Do kociołka żelaznego zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 1000 części frakcji, 200 części benzyny a następnie 1600 części roztworu wodnego CaCl_2 o gęstości 1,45 g/ml. Mieszaninę o temperaturze 30°C miesza się przez 1 godzinę, po czym wprowadza się 1 część suchego, krystalicznego związku addycyjnego 2,4,6-trójmetylopirydyny z CaCl_2 . Po wprowadzeniu zarodników krystalizacji wypada natychmiast grubokrystaliczny osad związku addycyjnego. Po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej odsąca się lub odwirowuje się osad i przemywa wodnym roztworem CaCl_2 o gęstości 1,45 g/ml. Otrzymuje się 1300 części suchego, krystalicznego związku addycyjnego.

Związek addycyjny rozkłada i oczyszcza się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 615 części 2,4,6-trójmetylopirydyny 99,0%-owej.

Zasady niezwiązane z CaCl_2 odzyskuje się z ługu macierzystego i z przemywania związku addycyjnego podczas wirowania jak w przykładzie II.

Zregenerowane roztwory CaCl_2 o gęstościach mniejszych niż 1,4 g/ml doprowadza się przez częściowe odparowanie wody lub dodatek bezwodnego CaCl_2 do wymaganego stężenia to znaczy 1,45 g/ml i w takim stanie zawraca do nowej szarży.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 2,4,6-trójmetylopirydyny (2,4,6-kolidyny) z mieszaniny azotowych związków heterocyklicznych, zawierającej nie mniej niż 30% 2,4,6-trójmetylopirydyny, **znamienny tym**, że mieszaninę 2,4,6-trójmetylopirydyny z azotowym związkiem heterocyklicznym traktuje się w środowisku obojętnego rozcieńczalnika takiego jak benzen, toluen, ksylen lub benzyna chlorkiem wapniowym ewentualnie roztworem wodnym chlorku wapniowego o stężeniu nie niższym niż 1,45 g/l cm^3 , przy czym proces wytrącania prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, po czym wytrącony osad adduktu oddziela od roztworu przez odwirowanie i po przemyciu osadu użytym uprzednio rozcieńczalnikiem, rozkłada addukt gorącą wodą lub parą wodną i wyodrębnia zasadę pirydynową przez destylację.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania roztworu chlorku wapniowego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury wrzenia, przy czym wodę usuwa się przez destylację, a rozcieńczalnik zawraca do procesu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór CaCl_2 do przemywania wydzielonego adduktu.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór CaCl_2 w temperaturze 30°C.
5. Sposób według zastrz. 1 i 4 **znamienny tym**, że proces krystalizacji zapoczątkowuje się przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej zarodników krystalizacji, uzyskanych wcześniej w wyniku reakcji 2,4,6-trójmetylopirydyny i chlorku wapniowego, dodawanych w ilości 0,01—0,1% (w stosunku do ilości heterocyklicznych związków azotowych).