



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OSBEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243371

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 213/24

(22) Přihlášeno 18 03 85
(21) PV 1858-85

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

CHVÁTAL IVAN ing.; VYMĚTAL JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54) Způsob získávání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu 2,3,6-trimethylpyridinu

Způsob získávání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu z kolidinové frakce pyridinových zásad černouhelného, hnědouhelného, ropného nebo syntetického původu pomocí kyseliny šťavelové. Jeho podstatou je, že se ke kolidinové frakci přidá kyselina šťavelová a směs se azeotropicky odvodní. Vzniklé šťavelany 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu se získají z reakční směsi krystalizací se případného přídavku napolárního rozpouštědla chlazením reakční směsi. Krystalický podíl se oddělí, důkladně promyje a rozloží. Získá se směs 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu.

Vynález se týká způsobu získávání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu z kollidinové frakce pyridinových zásad černouhelného, hnědouhelného, ropného nebo syntetického původu.

Kollidinová frakce je směsí pyridinových zásad vroucích v teplotním rozsahu 168 až 175 °C, v níž převládají isomerní 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridiny. Průměrné složení kollidinové frakce černouhelného původu je 45 % 2,4,6-trimethylpyridinu, 17 % 2,3,6-trimethylpyridinu, 10 % 3,5-dimethylpyridinu, 6 % 3,4-dimethylpyridinu, 7 % anilinu, 10 % isomerních ethylmethylpyridinů a 5 % níževroucích homologů pyridinu.

Získávání složek z kollidinové frakce se obvykle provádí chemickými separačními postupy, jejichž principem je buď vznik krystalických solí, aduktů, komplexů a klatrátů s anorganickými nebo organickými sloučeninami, nebo rozdílná reaktivita složek kollidinové frakce s amidy, aldehydy a dalšími látkami.

Nejpoužívanějším způsobem je získávání složek kollidinové frakce pomocí kyseliny chlorovodíkové nebo plynného chlorovodíku, kdy z vody nebo jiného prostředí vykristaluje hydrochlorid 2,4,6-trimethylpyridinu.

Ten se rozloží a získá se čistý 2,4,6-trimethylpyridin (Chem. Prům. 23, 124, 1973). Ze sbyvajících zásad po izolaci 2,4,6-trimethylpyridinu se opět pomocí kyseliny chlorovodíkové získají hydrochloridy směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu (patent ČSSR 147 295).

Dále se k získávání 2,4,6-trimethylpyridinu užívá chloridů mědi. Z reakční směsi vypadnou krystaly komplexu chloridu mědi s 2,4,6-trimethylpyridinem, které se oddělí, promyjí a rozloží (Chem. Prům. 23, 620, 1973).

Podle dalších literárních údajů lze pomocí chloridů mědi získat i 2,3,6-trimethylpyridin, obdobně pomocí tvorby adiční sloučeniny s o- nebo p-kresolem lze získat 2,4,6-trimethylpyridin i 2,3,6-trimethylpyridin (patent NSR 1 245 963; Chem. Prům. 15, 202, 1965).

Nevýhodou těchto postupů je silné korozivní působení kyseliny chlorovodíkové nebo plynného chlorovodíku na výrobní zařízení, ekonomická náročnost pomocných látek a vznik závažných odpadních látek (odpadních vod) obsahujících soli mědi v případě postupů s chloridy mědi, které je nutné náročným způsobem čistit a které v případě úniku představují velmi vážné ohrožení životního prostředí. V postupu užívajícím fenoly je nutné používat náročné chladicí zařízení.

Některé z uvedených nedostatků řeší způsob získávání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu podle vynálezu. Jeho podstatou je použití kyseliny šťavelové pro vznik krystalických šťavelanů 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu.

Při vlastní metodě se postupuje tak, že ke kollidinové frakci se přidá kyselina šťavelová v molárním poměru kyselina : 2,3,6-trimethylpyridinu 0,5 - 1 : 1 a organické rozpouštědlo, potřebné k azeotropickému odvodnění směsi.

Po tomto odvodnění se směs chladí, přitom dojde k vypadnutí krystalů vzniklých šťavelanů 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu. Po dosažení 20 °C se krystaly oddělí, promyjí nepolárním rozpouštědlem a rozloží.

Získá se směs 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu. Jako organického rozpouštědla užitého k odvodnění je výhodné použít aromatických uhlovodíků, chlazení reakční směsi je možno provádět za řízeného poklesu teploty směsi v závislosti na čase.

Dále je výhodné po dosažení 80 °C zředit krystalující směs aromatickými uhlovodíky

nebo jiným nepolárním rozpouštědlem. Rozklad šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu se provede s výhodou vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo tepelným sáhřevem.

Hlavní přednosti tohoto postupu spočívají v získání směsi hlavních složek kolidinové frakce ve vysokém výtěžku a odpovídající čistotě. Směs 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu se získá ve výtěžku nad 70 °C a v čistotě nad 95 % v jediném stupni.

Dále se při tomto postupu odstraňují zcela nebo částečně nevýhody dříve užívaných postupů a tak se dosáhne úspor na investičním zařízení a provozních nákladech. Postup je též ekologicky výhodnější, neboť snižuje ohrožení životního prostředí.

Konkrétní provedení získání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu podle vynálezu popisují následující příklady.

Příklad 1

Ke 100 kolidinové frakce o teplotním rozsahu varu 168 až 175 °C, obsahující 47,2 % 2,4,6-trimethylpyridinu a 25,6 % 2,3,6-trimethylpyridinu se přidá 61 g kyseliny šťavelové a 25 g benzenu a směs se azeotropicky odvodní destilací s benzenem.

Poté se reakční směs chladí při řízeném poklesu teploty reakční směsi 8 °C/h. Při 80 °C se přidají k reakční směsi 263 g benzenu a pokračuje se v chlazení se uvedeného poklesu teploty až do dosažení 20 °C.

Krystalický podíl se oddělí a promyje 263 g benzenu. Získá se 206 g šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu, které se rozloží 200 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného.

Uvolněná směs trimethylpyridinů se vyextrahuje do benzenu, odvodní azeotropickou destilací, benzen se oddestiluje a jako poslední podíl destilace se získá 51 g směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu v čistotě 97,5 %.

Příklad 2

Ke 100 g kolidinové frakce specifikované v příkladu 1 se přidá 49,2 g kyseliny šťavelové a 21 g toluenu a směs se azeotropicky odvodní. Poté se reakční směs chladí na 20 °C. Krystalický podíl se oddělí a promyje 250 g benzenu.

Získá se 177 g šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu, které se rozloží zahřátím na 190 °C. Směs získaná rozkladem se azeotropicky odvodní, aromatické uhlovodíky se oddestilují a poté se vydestiluje 36,3 g směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu v čistotě 99,2 %.

Příklad 3

Ke 100 g kolidinové frakce specifikované v příkladu 1 se přidá 61 g kyseliny šťavelové a 27 g toluen-xylenové frakce a směs se azeotropicky odvodní. Poté se reakční směs chladí při řízeném poklesu teploty reakční směsi 7 °C/h až na 20 °C.

Během chlazení se při dosažení 85 °C přidá k reakční směsi 200 g toluen-xylenové frakce. Krystalický podíl se oddělí a promyje 270 g benzenu.

Získá se 212 g šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu, které se rozloží 200 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Uvolněná směs trimethylpyridinů se

vyextrahuje do benzenu, odvodní azeotropickou destilací, benzen se oddestiluje a pak se vydestiluje 51,8 g směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu v čistotě 96,6 %.

Příklad 4

Ke 100 g kollidinové frakce specifikované v příkladu 1 se přidá 60 g kyseliny šťavelové a 23 g toluenu a směs se azeotropicky odvodní. Pak se reakční směs chladí při řízeném poklesu teploty reakční směsi 5 °C/h až na 25 °C.

Během chlazení se při dosažení 80 °C přidá k reakční směsi 235 g toluenu. Krystalický podíl se oddělí a promyje 270 g benzenu. Získá se 205 g šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu, které se rozloží zahřátím na 190 °C.

Směs získaná po rozkladu se azeotropicky odvodní, aromatické uhlovodíky se oddestilují a pak se vydestilují 48 g směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu v čistotě 96,1 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu z kollidinové frakce pyridinových zásad černouhelného, hnědouhelného, ropného nebo syntetického původu, vyznačující se tím, že ke kollidinové frakci těchto zásad se přidá kyselina šťavelová v molárním poměru kyselina šťavelová - obsah 2,4,6-trimethylpyridinu + 2,3,6-trimethylpyridinu v kollidinové frakci 0,5 : 1 až 1 : 1, reakční směs se odvodní azeotropickou destilací s organickým rozpouštědlem, odvodněná reakční směs se chladí, během chlazení dojde k vykrytlování vzniklých šťavelanů 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu, které se oddělí, promyje neopolárním rozpouštědlem a rozloží na čistou směs 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pro azeotropické odvodnění reakční směsi se jako organické rozpouštědlo použijí aromatické uhlovodíky.

3. Způsob podle bodu 1. a 2., vyznačující se tím, že krystalizace reakční směsi se provádí se řízeného poklesu teploty reakční směsi, s výhodou rychlostí 5 až 10 °C/h.

4. Způsob podle bodu 1. až 3., vyznačující se tím, že k odvodněné krystalující reakční směsi se po dosažení teploty 90 až 60 °C, s výhodou 80 °C, přidává neopolární rozpouštědlo, s výhodou aromatické uhlovodíky v objemovém poměru ke kollidinové frakci 1 : 1 až 5 : 1.

5. Způsob podle bodu 1. až 4., vyznačující se tím, že rozklad šťavelanů 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu se provádí vodným roztokem alkalického kovu, s výhodou 50% roztokem hydroxidu sodného.

6. Způsob podle bodu 1. až 4., vyznačující se tím, že rozklad šťavelanu 2,4,6-trimethylpyridinu a 2,3,6-trimethylpyridinu se provádí tepelným zahřevem na 160 až 200 °C.