



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247 675

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 06 84
(21) PV 4563-84

(51) Int. Cl.⁴

C 10 C 1/00

C 10 C 3/06

C 10 C 3/08

(40) Zveřejněno 15 05 86

(45) Vydáno 01 03 88

(75)

Autor vynálezu

VYMĚTAL JAN ing. CSc., CHVÁTAL IVAN ing.,
ČADA LADISLAV, VALAŠSKÉ MEZIRŮČÍ

(54)

Způsob dělení složek kolidinové frakce

Postup se týká způsobu dělení surové kolidinové frakce, nebo jejích složek, černouhelného, hnědouhelného, ropného, neb syntetického původu. Jeho podstatou je kombinace azeotropické destilace s vodou na vysoce účinném zařízení s chemickou separační metodou v libovolném pořadí operací. Účinnost destilačního zařízení má být nad 50 teoretických pater, s výhodou 80 teoretických pater. Azeotropická destilace se provádí za hmotového průměru složek kolidinové frakce a vody v destilační násadě v rozmezí 1:1 až 1:10, s výhodou 2:3 až 1:4 a za refluxního poměru 1:50 až 1:100, s výhodou 1:60 až 1:80. Hlavními frakcemi při azeotropické destilaci s vodou je směs vody a koncentrátu 3-ethylpyridinu, směs vody a binární směsi 2,4,6- s 2,3,6- trimethylpyridiny a směs vody s 3,5-dimethylpyridinem.

Vynález řeší způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek, černouhelného, hnědouhelného, ropného neb syntetického původu.

Kollidinová frakce je směsí pyridinových zásad vroucích v teplotním rozmezí 168 až 175 °C, v níž převládají izomerní 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 % izomerních ethyl-methylpyridinů a 5 % níževroucích homologů pyridinu. Izolace složek z kollidinové frakce se obvykle provádí chemickými separačními postupy, jejichž principem je buď vznik krystalických solí, aduktů, komplexů a klatrátů s enorganickými, nebo organickými sloučeninami nebo rozdílná reaktivita složek kollidinové frakce s amidy, aldehydy a dalšími látkami. Nevýhodou těchto postupů je značná pracnost několika izolačních stupňů, ekonomická náročnost pomocných látek, vznik odpadních vod a zejména nezbytnost izolovat složky v určité posloupnosti. Tím se snižuje výťažnost dané složky a komplikuje celý technologický postup izolace. Nezbytnost izolovat složky kollidinové frakce v určitém pořadí je příčinou různorodosti odpadních vod, znesnadňuje a značně prodražuje jejich čištění a likvidaci.

Řadu uvedených nedostatků řeší způsob dělení kollidinové frakce podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je kombinace azeotropické destilace s vodou na vysoce účinném zařízení s chemickou separační metodou v libovolném pořadí operací. Účinnost destilačního zařízení má být nad 50 teoretických pater, s výhodou 80 teoretických pater. Azeotropická destilace se provádí za hmotového průměru složek kollidinové frakce a vody v desti-

lační násadě v rozmezí 1:1 až 1:10, s výhodou 2:3 až 1:4 a za refluxního poměru 1:50 až 1:100, s výhodou 1:60 až 1:80. Hlavními frakcemi při azeotropické destilaci s vodou je směs vody a koncentrátu 3-ethylpyridinu, směs vody a binární směsi 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridiny a směs vody s 3,5-dimethylpyridinem. Mezifrakce azeotropických směsí a voda oddělená z hlavní frakce se může použít do další destilační násady nebo může cirkulovat v případě kontinuálního provedení destilace. Také některými chemickými separačními postupy se získají binární směsi složek kollidinové frakce - jako jsou např. směs 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridinů při použití kyseliny chlorovodíkové k separaci nebo směs 2,4,6-trimethylpyridinu s 3,5-dimethylpyridinem např. při použití chloridu vápenatého, chloridu měďnatého neb chloridu měďného k separaci. Kombinací azeotropické destilace s vodou s chemickými separačními postupy lze získat oba izomerní trimethylpyridiny, 3-ethylpyridin i 3,5-dimethylpyridin ve vysoké čistotě.

Hlavní přednosti tohoto postupu spočívají v izolaci hlavních složek kollidinové frakce ve vysokém výtěžku a odpovídající čistotě v libovolném pořadí, kombinací dvou operací, které jsou technologicky i ekonomicky výhodnější než dosud používané postupy. Výhodným je uvedený postup i z hlediska snížení odpadů, z hlediska nezbytnosti regenerace zásad před dalším izolačním postupem i z hlediska maximální recyklace bází. Jednotlivé mezifrakce z azeotropické destilace je možno spojit a použít k recyklu do další destilační násady, stejně tak jako vodu oddělenou z azeotropických směsí, či zbylé báze po chemické separaci. 2,4,6-trimethylpyridin lze kombinací azeotropické destilace s vodou se separační metodou např. využívající kyseliny chlorovodíkové získat ve výtěžku nad 60 % a v čistotě nad 97 %. 2,3,6-trimethylpyridin lze získat kombinací azeotropické destilace s vodou a chemické separační metody využívající např. o-krezolu ve výtěžku 60 % a v čistotě nad 95 %. 3,5-dimethylpyridin lze získat kombinací azeotropické destilace s vodou a chemické separační metody využívající např. chloridu měďnatého, ve výtěžnosti nad 65 % a v čistotě nad 97 %.

Konkretní provedení dělení složek kollidinové frakce podle vynálezu popisují následující příklady.

Příklad 1

Kollidinová frakce o teplotním rozmezí varu 168 až 175 °C, obsahující 47,2 % 2,4,6-trimethylpyridinu, 25,6 % 2,3,6-trimethylpyridinu, 9,5 % 3,5-dimethylpyridinu, 7,3 % 4-ethylpyridinu a 2-ethyl-4-methylpyridinu, 3,7 % 3,4-dimethylpyridinu, 5,8 % niževroucích homologů pyridinu a 0,9 % anilinu, byla smíšena s vodou v hmotovém poměru 1:4. Směs byla destilována za atmosférického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 80 teoretických pater za refluxního poměru 80:1. Po oddělení předkapu do 95 °C, obsahujícího niževroucí homology pyridinu, byla jímána první frakce - směs vody s 3-ethylpyridinem, obsahující 55 % vody. Opakovanou azeotropickou destilací této směsi byla získána frakce, která po odvodnění poskytla 97 %-ní 3-ethylpyridin ve 62 %-ním výtěžku na jeho obsah v surovině. Při azeotropické destilaci pak byla jímána první mezifrakce a poté druhá hlavní frakce v rozmezí 36 až 98 °C - směs vody s trimethylpyridinu, obsahující 60 až 65 % vody. Po odvodnění této frakce byla získána směs, obsahující 62,4 % 2,4,6-trimethylpyridinu, 27,8 % 2,3,6-trimethylpyridinu a 9,8 % ostatních zásad, z nichž převládala 2-ethyl-4-methylpyridin. Do této frakce se zkoncentrovalo 95,5 % 2,4,6- a 78,3 % 2,3,6-trimethylpyridinu z výchozí suroviny. Směs trimethylpyridinů pak byla dělena pomocí chloridu měďného použitého v molárním poměru 2,4,6-trimethylpyridinu : Cu_2Cl_2 = 2:1 ve formě 50 % methanolicke suspenze. Vzniklá komplexní sloučenina pak byla rozložena vodným roztokem hydroxidu sodného a báze byla předestilována, přičemž byl získán 75 % výtěžek 96 % 2,4,6-trimethylpyridinu na jeho obsah ve výchozí surovině. Ze zbylého podílu byl parciálním zpracováním s kyselinou chlořodíkovou získán 97 %-ní 2,3,6-trimethylpyridin ve výtěžku 61 % na jeho obsah ve výchozí surovině. Při původní azeotropické destilaci pak byla jímána druhá mezifrakce a pak třetí frakce v rozmezí 98,5 až 99 °C - směs 70 % vody a 3,5-dimethylpyridinu. Opakovanou azeotropickou destilací byl, po odvodnění a předestilování získán 97 %-ní 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 70 % na obsah ve výchozí surovině. Alternativním zpracováním

třetí hlavní frakce s methanolickým roztokem chloridu měďnatého vznikne komplexní sloučenina, jejímž rozkladem lze získat 98 %-ní 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 62 % na obsah ve výchozí surovině.

Příklad 2

Kollidinová frakce o teplotním rozmezí varu 169 až 176 °C, obsahující 49,6 % 2,4,6-trimethylpyridinu, 21,9 % 2,3,6-trimethylpyridinu, 9,8 % 3,5-dimethylpyridinu, 3,1 % 4-ethylpyridinu, 3,9 % 3-ethylpyridinu, 4,5 % 2-ethyl-4-methylpyridinu, 4,5 % 3,4-dimethylpyridinu, 1,5 % anilinu, 0,3 % nížeuvracujících homologů pyridinu a 0,7 % výševracujících složek, byla získána spojením surové kollidinové frakce z příkladu 1, s odvodněnými mezifrakcemi a destilačním zbytkem z předchozích azeotropických destilací. Výchozí surovina byla smísena s vodou oddělenou z azeotropických směsí a s vodou z destilačního zbytku předchozí destilace tak, aby celkový poměr bází a vody byl 2:3. Směs byla destilována za atmosferického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 80 teoretických pater za refluxního poměru 60:1. Po oddělení předkapu do 95 °C, byla jímána v rozmezí 95 až 96 °C směs 54 % vody s 3-ethylpyridinem. Pak byla v rozmezí 96 až 98 °C jímána směs 62 až 64 % vody s trimethylpyridiny. Po odvodnění této frakce byla získána směs, obsahující 62,9 % 2,4,6- a 27,0 % 2,3,6-trimethylpyridinů spolu s 10,1 % ostatních bází. Do této frakce se zkoncentrovalo 93,2 % 2,4,6- a 79,6 % 2,3,6-trimethylpyridinu z výchozí suroviny. Směs těchto trimethylpyridinů pak byla dělena zpracováním s kyselinou chlorovodíkovou a o-krezolem, přičemž byl získán 58 %-ní výtěžek 95 %-ního 2,4,6-trimethylpyridinu a 48 %-ní výtěžek 96 %-ního 2,3,6-trimethylpyridinu. Při azeotropické destilaci byla v teplotním rozmezí 98,5 až 99,5 °C jímána azeotropická směs 3,5-dimethylpyridinu s 72 % vody. Odvodněním této směsi a jejím zpracováním s methanolicou suspenzí chloridu měďného vznikl komplex, který po rozkladu a předestilování zásady poskytl 96 %-ní 3,5-dimethylpyridin v 69 %-ním výtěžku na obsah v surovině.

Příklad 3

Kollidinová frakce specifikovaná v příkladě 1 byla zpracována

s 50 %-ním vodným roztokem chloridu vápenatého v molárním poměru 2,4,6-trimethylpyridinu : $\text{CaCl}_2 = 2:1$. Vzniklá komplexní sloučenina pak byla rozložena hydroxidem sodným a po odvodnění byla získána směs 80,3 % 2,4,6-trimethylpyridinu a 16,8 % 3,5-dimethylpyridinu. Do směsi se zkoncentrovalo 85 % 2,4,6-trimethylpyridinu a 80,3 % 3,5-dimethylpyridinu z výchozí frakce. Získaná směs bází byla pak smísena s vodou v poměru 1:3 a destilována na zařízení o účinnosti 60 teoretických pater za refluxního poměru 65:1. Po oddělení předkepu do 96 °C byla jímána v rozmezí 96 až 98 °C směs 63 % vody a 2,4,6-trimethylpyridinu. Po oddělení mezifrakce pak byla jímána směs 70 % vody s 3,5-dimethylpyridinem. Odvodněním a předestilováním azeotropických směsí byl získán 98,5 %-ní 2,4,6-trimethylpyridin ve výtěžku 65,3 % na obsah ve frakci a 99,2 %-ní 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 71,3 % na obsah ve frakci.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

247 675

1. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek, černouhelného, hnědouhelného, ropného neb syntetického původu, vyznačený tím, že uvedená surovina se podrobí azeotropické destilaci s vodou a chemickému zpracování v libovolném pořadí operací, přičemž azeotropická destilace se provádí za hmotového poměru suroviny a vody 1:10 až 10:1 a za refluxního poměru 1:40 až 1:100 na vysoce účinném zařízení, za jímání předkapu; první frakce obsahující směs vody s koncentrátem 3-ethylpyridinu; první mezifrakce; druhé frakce, obsahující směs vody s 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridinem; druhé mezifrakce; třetí frakce obsahující směs vody s koncentrátem 3,5-dimethylpyridinu a destilačního zbytku obsahujícího směs vody a ostatních zásad.

2. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodu 1, vyznačený tím, že první frakce se podrobí např. opakované azeotropické destilaci s vodou, přičemž se získá směs vody s 3-ethylpyridinem, která po odvodnění poskytne čistý 3-ethylpyridin.

3. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodu 1, vyznačený tím, že druhá frakce se zpracuje chemickým separačním postupem, např. s kyselinou chlorovodíkovou, močovinou, chloridem měďnatým, chloridem vápenatým nebo o-krezolem, a po rozkladu meziprojektu se získá 2,4,6-trimethylpyridin i 2,3,6-trimethylpyridin v čistém stavu.

4. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodu 1, vyznačený tím, že třetí frakce se zpracuje např. s chloridem měďnatým nebo chloridem měďným a po rozkladu vzniklého komplexu se získá čistý 3,5-dimethylpyridin.

5. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodu 1, vyznačený tím, že pomocí chemické separační metody, např. zpracováním suroviny s chloridem vápenatým, se získá binární směs 2,4,6-trimethylpyridinu a 3,5-dimethylpyridinu, která se pak rozdělí azeotropickou destilací s vodou na předkap; první frakci obsahující vodu s 2,4,6-trimethylpyridinem;

mezifrakci, druhou frakci obsahující vodu s 3,5-dimethylpyridinem a destilační zbytek, přičemž odvodněním první i druhé frakce se získají v čistém stavu 2,4,6-trimethylpyridin i 3,5-dimethylpyridin.

6. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodů 1 a 5, vyznačený tím, že pro azeotropickou destilaci se s výhodou použije hmotového poměru suroviny a vody 1:4 až 2:3 a refluxního poměru 1:60 až 1:80.

7. Způsob dělení surové kollidinové frakce nebo jejích složek podle bodů 1, 2, 3, 4, 5, 6, vyznačený tím, že mezifrakce, voda oddělená z azeotropických směsí a destilační zbytek se použijí do další destilační násady nebo cirkulují v případě kontinuálního provedení destilace, stejně jako báze zbylé po chemické separaci.