



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201695
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 213/00 ✓

(22) Přihlášeno 17 05 78
(21) (PV 3164-78)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 08 82

(75)

Autor vynálezu

ŠAULI VLADIMÍR ing., SLÁDKOVÁ DANA ing., SLÁDEK JAN a SE-
KYRA MILAN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob regenerace pyridinu z reakční směsi po reakci chlormethansulfochloridu s 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletherem

Předmětem vynálezu je způsob regenerace pyridinu z reakčních směsí po reakci mezi chlormethansulfochloridem a 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletherem za přítomnosti pyridinu a rozpouštědla nemísitelného s vodou.

V organické technologii je obecně při syntézách některých organických látek zapotřebí reakci bázičky katalyzovat a zároveň některý z reakčních produktů chemicky vázat, většinou proto, aby se zabránilo následným reakcím mezi vznikajícími reakčními produkty či pro posunutí rovnováhy reakce nebo urychlení reakce samotné. Jednou z látek splňujících tyto požadavky a v organické syntéze pro tyto účely často používané je pyridin, který se používá pro svoji slabou bazicitu k vázání kyselin, s kterými vytváří adiční sloučeniny. Reakce mezi chlormethansulfochloridem a 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletherem se provádí za přítomnosti pyridinu, který váže vznikající chlorovodík za vzniku pyridinhydrochloridu. Dokonalá izolace pyridinu z reakčních směsí a jeho opětné využití může nejenom ovlivnit ekonomiku procesu, ale má rovněž značný vliv i na životní prostředí.

V literatuře je popsána metoda na izolaci pyridinu z výše uvedené reakční směsi, kde jako rozpouštědlo byl použit toluen. Pyridinhydrochlorid se zde odstraňuje z reakční smě-

si přidavkem vody a oddělením vzniklého vodného roztoku pyridinhydrochloridu od toluenového roztoku reakčních produktů separací v silovém poli. Oddělený vodný roztok pyridinhydrochloridu se pak působením pevného hydroxidu sodného rozdělí na vrstvu obsahující volný pyridin a vodný roztok hydroxidu. Pyridinová vrstva se působením pevného hydroxidu sodného usuší a závěrem předestiluje. Získá se regenerovaný pyridin s obsahem vody 0,5 až 1 % hmotn.

Nevýhodou popsaného způsobu regenerace pyridinu z reakční směsi je značné množství spotřebovaného pevného hydroxidu sodného zvláště v případech, je-li vodný roztok pyridinhydrochloridu málo koncentrovaný. Problematické je rovněž využití odpadních vodných roztoků hydroxidu, neboť obsahují chlorid sodný a pyridin. Přítomnost pyridinu a chloridu sodného v odpadním vodném roztoku hydroxidu a technické problémy se sušením pyridinu pevným hydroxidem sodným byly pak zřejmě příčinou, proč není dosud tento způsob využíván v průmyslové praxi.

Nyní bylo zjištěno, že lze uvedené nevýhody regenerace pyridinu z reakční směsi po reakci mezi chlormethansulfochloridem a 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletherem za přítomnosti pyridinu a rozpouštědla nemísitelného s vodou odstranit způsobem regenerace podle

vynálezu, který spočívá v tom, že se při reakci vzniklý pyridinhydrochlorid oddělí přidávkou vody z reakční směsi jako vodný roztok pyridinhydrochloridu, ten se přidávkou hydroxidu sodného nebo jeho vodného roztoku, v množství s výhodou minimálně stechiometrickém, převede na vodný roztok pyridinu, z něhož se oddělí destilací nebo rektifikací destilát obohacený pyridinem, který se dalším působením hydroxidu sodného nebo jeho vodného roztoku rozdělí na vodný roztok hydroxidu a pyridinovou vrstvu, jež se podrobí frakční destilaci nebo rektifikaci, přičemž se za normálního tlaku odebírá frakce čistého pyridinu v rozmezí teplot v hlavě kolony 110 až 117 °C. Ještě vyššího technicko-ekonomického účinku lze dosáhnout použitím hydroxidu sodného získaného po rozdělení destilátu obohaceného pyridinem k působení na vodný roztok pyridinhydrochloridu, případně přidáním destilačního zbytku z frakční destilace nebo rektifikace pyridinové vrstvy k vodnému roztoku pyridinhydrochloridu a/nebo k vodnému roztoku pyridinu před jeho destilací nebo rektifikací, popřípadě ještě přidáním vodného roztoku pyridinu získaného frakční destilací nebo rektifikací pyridinové vrstvy při teplotě v hlavě kolony do 110 °C za normálního tlaku k vodnému roztoku pyridinhydrochloridu a/nebo k vodnému roztoku pyridinu před jeho destilací nebo rektifikací a/nebo k destilátu obohacenému pyridinem a/nebo k jeho další frakční destilaci nebo rektifikaci s pyridinovou vrstvou.

Při extrémních požadavcích na čistotu regenerovaného pyridinu, popřípadě při použití aparátů s technickoekonomicky méně výhodnými parametry lze odebírat při frakční destilaci nebo rektifikaci vodný roztok pyridinu, tzv. vlhký pyridin, i při teplotě v hlavě kolony vyšší než 110 °C za normálního tlaku.

Výhodou způsobu regenerace pyridinu podle vynálezu je to, že lze pracovat pouze s teoretickým množstvím hydroxidu potřebného pro rozložení pyridinhydrochloridu a jediným odpadem tak zůstává voda obsahující chlorid sodný a stopy pyridinu, přičemž lze získat nazpět až 99,9 % pyridinu obsaženého v reakční směsi jako pyridinhydrochlorid o čistotě až 99,999 % hmotn.

Následující příklady provedení dokládají způsob regenerace pyridinu podle vynálezu, přičemž jeho rozsah nikterak neomezuje.

Příklad 1

K reakční směsi, vzniklé po 12ti hodinovém míchání při teplotě 25 až 30 °C z reakčních komponent 508 kg 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletheru a 328 kg chlormethansulfochloridu za přítomnosti 145 kg pyridinu a 1600 kg toluenu, bylo přidáno 500 kg vody a směs byla zahřata na teplotu 50 °C. Po 5ti h. separace bylo z reakční směsi odděleno 701 kg vodného roztoku pyridinhydrochloridu obsahujícího 197,4 kg pyridinhydrochloridu. K získanému vodnému roztoku pyridinhydrochloridu bylo

přidáno 60 kg pevného hydroxidu sodného a vzniklý roztok byl rozdelen rektifikací za normálního tlaku. Bylo získáno 245 kg destilátu přecházejícího v rozmezí teplot 93 až 98 °C obsahujícího 55,1 % hmotn. pyridinu. K takto získanému destilátu bylo za míchání přidáno 150 kg hydroxidu sodného. Po zastavení míchání byla vzniklá dvoufázová směs rozdělena v gravitačním poli na pyridinovou vrstvu a vodný roztok hydroxidu sodného. Pyridinová vrstva byla rozdělena frakční rektifikací za normálního tlaku. Bylo získáno 16 kg vlhkého pyridinu destilujícího do teploty 113,2 °C v hlavě kolony a obsahujícího 7,3 % hmotn. vody, 109 kg pyridinové frakce jímáné v rozmezí teplot 113,2 až 116 °C v hlavě rektifikační kolony obsahující 0,06 % hmotn. vody a 10,1 kg destilačního zbytku.

Příklad 2

K reakční směsi podle příkladu 1 bylo přidáno 500 kg vody a směs byla zahřata na teplotu 50 °C. Po 5ti h. separace bylo z reakční směsi odděleno 700 kg vodného roztoku pyridinhydrochloridu obsahujícího 197,8 kg pyridinhydrochloridu. K získanému vodnému roztoku pyridinhydrochloridu byl za míchání přidán vodný roztok hydroxidu sodného, který byl získán při rozdělení destilátu v postupu podle příkladu 1. Výsledné pH vzniklého roztoku bylo rovno 8,9 a takto vzniklý roztok pyridinu byl násadově rektifikován. Rektifikací za normálního tlaku bylo získáno 236 kg destilátu odcházejícího přes hlavu kolony v rozmezí teplot 93 až 97,5 °C obsahujícího 57,2 % hmotn. pyridinu. K takto získanému destilátu bylo za míchání přidáno 100 kg hydroxidu sodného. Po zastavení míchání a rozdělení na pyridinovou vrstvu a vodný roztok hydroxidu byla pyridinová vrstva rozdělena frakční rektifikací za normálního tlaku. Bylo získáno 21,5 kg vlhkého pyridinu jímáného do teploty 113,5 °C obsahujícího 8,3 % hmotn. vody, 115 kg pyridinové frakce jímáné v rozsahu teplot 113,5 až 115,5 °C v hlavě rektifikační kolony obsahující 0,046 % hmotn. vody a 12 kg destilačního zbytku.

Příklad 3

K reakční směsi vzniklé po 12ti h. míchání při teplotě 25 až 35 °C z reakčních komponent 508 kg 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletheru a 328 kg chlormethansulfochloridu za přítomnosti 145 kg pyridinu a 1700 kg o-dichlorbenzenu bylo přidáno za míchání 500 kg vody. Po zastavení míchání a oddělení vodného roztoku pyridinhydrochloridu byl za míchání přidán k oddělenému roztoku pyridinhydrochloridu vodný roztok hydroxidu sodného. Výsledné pH vzniklého roztoku bylo rovno 8,2 a k takto vzniklému roztoku bylo přidáno 32,1 kg destilačních zbytků z frakční destilace pyridinu získaných v postupu podle příkladů 1 a 2. Směs látek byla rozdělena rektifikací za normálního tlaku. Rektifikací bylo získáno 269 kg destilátu odebraného v rozmezí teplot 93 až 98 °C v hlavě kolony a obsahujícího

62,3 % hmotn. pyridinu. K takto získanému destilátu bylo za míchání přidáno 200 kg vodného roztoku hydroxidu sodného získaného při rozdělení destilátu v postupu podle příkladu 2. Po zastavení míchání a oddělení vodného roztoku hydroxidu byla pyridinová vrstva, ke které bylo přidáno 37,5 kg vlhkého pyridinu získaného v postupu podle příkladů

1 a 2, rozdělena frakční rektifikací za normálního tlaku. Bylo získáno 72 kg vlhkého pyridinu destilujícího do teploty 113,4 °C v hlavě kolony a obsahujícího 4,6 % hmotn. vody, 103 kg pyridinové frakce odebrané v rozmezí teplot 113,4 až 115,9 °C v hlavě kolony s obsahem 0,0525 % hmotn. vody a 22 kg destilačního zbytku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace pyridinu z reakční směsi po reakci chlormethansulfochloridu s 4,4'-dichlor-2-aminodifenyletherem za přítomnosti pyridinu a organického rozpouštědla nemísitelného s vodou, vyznačený tím, že se při reakci vzniklý pyridinhydrochlorid oddělí přidavkem vody z reakční směsi jako vodný roztok pyridinhydrochloridu, ten se přidavkem hydroxidu sodného nebo jeho vodného roztoku, v množství s výhodou minimálně stechiometrickém, převede na vodný roztok pyridinu, z něhož se oddělí destilací nebo rektifikací destilát obohacený pyridinem, který se dalším působením hydroxidu sodného nebo jeho vodného roztoku rozdělí na vodný roztok hydroxidu a pyridinovou vrstvu, jež se podrobí frakční destilaci nebo rektifikaci, přičemž se za normálního tlaku odebírá frakce čistého pyridinu v rozmezí teplot v hlavě kolony 110 až 117 °C.
2. Způsob regenerace pyridinu podle bodu 1, vyznačený tím, že se na vodný roztok

- pyridinhydrochloridu působí vodným roztokem hydroxidu sodného získaným pro rozdělení destilátu obohaceného pyridinem.
3. Způsob regenerace pyridinu podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se destilační zbytek z frakční destilace nebo rektifikace pyridinové vrstvy přidá k vodnému roztoku pyridinhydrochloridu a/nebo k vodnému roztoku pyridinu před jeho destilací nebo rektifikací.
 4. Způsob regenerace pyridinu podle bodu 1 nebo 2 nebo 3, vyznačený tím, že se vodný roztok pyridinu získaný frakční destilací nebo rektifikací pyridinové vrstvy při teplotě v hlavě kolony do 110 °C za normálního tlaku přidá k vodnému roztoku pyridinhydrochloridu a/nebo k vodnému roztoku pyridinu před jeho destilací nebo rektifikací a/nebo k destilátu obohacenému pyridinem a/nebo se podrobí další frakční destilaci nebo rektifikaci s pyridinovou vrstvou.