



Cofd 31/20

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 37006

Kl. 12 p, 1/01

Instytut Chemii Ogólnej *)

(Warszawa, Polska)

Sposób rozdzielania składników frakcji pikolinowej, zawierającej 2,6 — lutydynę i izomeryczne 3 — i 4 — pikoliny

Udzielono patentu z mocą od dnia 20 czerwca 1953 r.

Znany jest sposób rozdzielania składników frakcji pikolinowej składającej się z 2,6 — lutydyny, 3 — i 4 — pikolin wrzającej w granicach temperatur 142 — 145°C, i polegający na frakcjonowanej krystalizacji chlorowodoroków. Chlorowodoroki te otrzymywano wprowadzając gazowy suchy chlorowódor do benzenowego roztworu zasad. Sposób ten jest jednak kosztowny i kłopotliwy przy zastosowaniu w technice. Poza tym, ponieważ reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej, wytrącały się nie czyste chlorowodoroki poszczególnych zasad, lecz ich mieszaniny wzbogacone w jeden ze składników. Proponowano również inny sposób rozdzielania zasad pikolinowych polegający na traktowaniu ich nadmiarem kwasu solnego, a następnie odwodnieniu otrzymanej mieszaniny chlorowodoroków

przez oddestylowanie wody i nadmiaru chlorowodoru i przekrystalizowaniu jej z następnej porcji wolnych bezwodnych zasad. Wskutek reakcji podwójnej wymiany w środowisku bezwodnym wytrącały się kolejno najpierw chlorowodorek 2,6 — lutydyny, potem analogicznie otrzymywano z przesączu po wytrąceniu 2,6 — lutydyny chlorowodorek 4 — pikoliny i wreszcie przesącz po tym ostatnim stanowiła mieszanina eutektyczna chlorowodoroków 3 — i 4 — pikolin, którą rozdzielono w inny sposób np. na drodze destylacji tych chlorowodoroków. Wskutek silnie korodujących właściwości wrzających chlorowodoroków sposób ten okazał się bardzo trudny do zastosowania w technice.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do mieszaniny zasad wprowadza się taką ilość kwasu solnego, aby przeprowadzić tylko część zasad w chlorowodoroki. Następnie mieszaninę tę odwadnia się na drodze azeotropowej destylacji z benzenem. W środowisku bezwodnym, jak wyka-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są Wojciech Świętosławski i Danuta Rostafińska.

zały doświadczenia, przy odpowiednio dobranych ilościach kwasu solnego otrzymuje się najpierw chlorowodorek 2,6—lutydyny, potem chlorowodorek 4—pikoliny i wreszcie mieszaninę eutektyczną chlorowodorów 4— i 3—pikolin zawierającą 80% tej ostatniej. Sposób rozdzielania zasad pikolinowych stanowiący przedmiot wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Do mieszaniny zasad wprowadza się taką ilość kwasu solnego, aby wytrącić uprzednio oznaczoną analitycznie całą ilość znajdującej się w niej 2,6—lutydyny oraz odpowiednio dobraną ilość benzenu. Oddestylowuje się mieszaninę azeotropową woda — benzen w temperaturze około 69°C i nadmiar benzenu w temperaturze około 81°C. Wytrącone kryształy chlorowodoru 2,6—lutydyny po ostudzeniu mieszaniny odwirowuje się lub odsącza. Przesącz zawiera mieszaninę 4— i 3—pikolin i kilka procent rozpuszczonego w nich chlorowodoru 2,6—lutydyny. Przesącz zadaje się znowu kwasem solnym w takiej ilości, aby zamienić na chlorowodorek cały nadmiar 4—pikoliny ponad ilość która tworzy eutektyk z 3 — pikoliną oraz wprowadza się pewną ilość benzenu. Analogicznie jak poprzednio oddestylowuje się azeotrop woda — benzen i nadmiar benzenu. Po ostudzeniu mieszaniny odsącza się lub odwirowuje wytrącone kryształy chlorowodoru 4—pikoliny. Przesącz zawiera mieszaninę eutektyczną 3— i 4—pikolin o składzie 80% 3—pikoliny i 20% 4—pikoliny. W ten sposób otrzymuje się technicznie czysty chlorowodorek 2,6 — lutydyny, technicznie czysty chlorowodorek 4—pikoliny i wyżej opisaną mieszaninę eutektyczną. Chlorowodorki 2,6 — lutydyny i 4 — pikoliny można oczyścić w jeden ze znanych sposobów, np. krystalizując z wolnych zasad.

Przykład II. Sposób opisany w przykładzie I ze względu na duże ilości wytrąconych kryształów w stosunku do ilości macierzystego roztworu

może sprawiać pewne trudności przy odsączaniu lub odwirowywaniu. Aby tego uniknąć wskazanym jest dodawać kwas solny w takich ilościach, aby chlorowodorek 2,6 — lutydyny i 4 — pikoliny wytrącać częściami, np. chlorowodorek 2,6 — lutydyny w trzech szarżach, a chlorowodorek 4 — pikoliny w dwóch szarżach. Wówczas dwie pierwsze szarże chlorowodoru 2,6 — lutydyny są dostatecznie czyste. Trzeci osad zawiera znaczną ilość chlorowodoru 4 — pikoliny i w celu oczyszczenia należy go np. krystalizować z wolnych zasad. Analogicznie pierwszy osad chlorowodoru 4 — pikoliny jest dostatecznie czysty, natomiast drugi zawiera zwykle znaczną ilość chlorowodoru 3 — pikoliny i należy go w celu oczyszczenia np. krystalizować z przesączu po wytrąceniu 2,6 — lutydyny.

Sposób według wynalazku jest łatwy do przeprowadzenia i pozbawiony jest trudności związanych ze stosowaniem bezwodnego gazowego chlorowodoru i pracy z bezwodnymi zasadami pikolinowymi. Poza tym, jak wykazały doświadczenia, temperatura odparowywania azeotropu woda — benzen i nadmiar benzenu jest wystarczająca, aby reakcja wymiany zachodziła ilościowo a więc lepiej i szybciej niż w temperaturze pokojowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania składników frakcji pikolinowej, zawierającej 2,6 — lutydynę, i izomeryczne 3— i 4— pikoliny przez stopniowe wytrącanie chlorowodorów zamienny tym, że do wytrącania stosuje się kwas solny a wprowadzoną wraz z kwasem wodę po każdorazowym traktowaniu oddestylowuje się za pomocą azeotropowej destylacji z benzenem.

Instytut Chemii Ogólnej

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych