



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242025
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 213/24

[22] Přihlášeno 15 10 84
[21] (PV 7829-84)

[40] Zveřejněno 22 08 85

[45] Vydáno 15 09 87

[75]

Autor vynálezu

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

(54) Způsob dělení složek 3-pikolinové frakce

1

2

Podstatou způsobu je provedení azeotropické destilace na účinném rektifikačním zařízení. Účinnost tohoto zařízení má být 40 až 100 teoretických pater, s výhodou 60 až 80 teoretických pater, při refluxním poměru 1 : 40 až 1 : 190, s výhodou 1 : 60 až 1 : 80. Rektifikace se provádí za hmotového poměru složek 3-pikolinové frakce a vody v destilační násadě v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10, s výhodou 2 : 3 až 1 : 3. Jednotlivé složky 3-pikolinové frakce — 2,6-dimethylpyridin, 3-methylpyridin a 4-methylpyridin — se při rektifikaci oddělí jako azeotropické směsi, obsahující pod 50 % vody, 50 až 60 % vody a nad 60 % vody. K rektifikaci lze jako azeotropického činidla použít i vodný roztok elektrolytu. Mezifrakce dvou azeotropických směsí a voda oddělená z azeotropické směsi i destilační zbytek se může použít do další destilační násadby nebo cirkulovat v případě kontinuálního provedení destilace. Opakovanou azeotropickou destilací získaných složek 3-pikolinové frakce s vodou lze jejich čistotu zvýšit.

Vynález řeší způsob dělení složek 3-pikolinové frakce jejich azeotropickou destilací.

3-pikolinová frakce je směsí pyridinových zásad, vroucích obvykle v teplotním rozmezí 142 až 146 °C. Průměrné složení 3-pikolinové frakce z černouhelného dehtu je 36 % hm. 4-methylpyridinu, 31 % hm. 3-methylpyridinu, 26 % hm. 2,6-dimethylpyridinu, 2,8 % hm. 2-ethylpyridinu, 2,5 % hm. 2-methylpyridinu a 1,7 % hm. zejména výsevroucích homologů pyridinu. Podle dosavadních znalostí se dělení složek 3-pikolinové frakce pyridinových zásad černouhelného dehtu provádí řadou postupů, z nichž každý má své výhody i nevýhody. Prvá skupina postupů je založena na azeotropických nebo extrakčních destilacích. Jako azeotropického činidla se používá vodných roztoků elektrolytů — zejména amoniaku, amonných solí, anorganických kyselin, organických látek apod. Obvykle se získají vysoké výtěžky všech tří hlavních složek 3-pikolinové frakce, pokud jsou použity rektifikační kolony s vysokou účinností až 110 teoretických pater. Při extrakční destilaci se použijí jako extrakční činidla zejména glykoly, vyšší alkoholy, aminy i fenoly. I když lze uvedenými postupy získat složky 3-pikolinové frakce ve vysokém výtěžku a o vysoké čistotě, zůstává jejich nevýhodou poměrně náročné zpracování velkých objemů, v řadě případů agresivních směsí, vznik kapalných odpadů a ztížená průběžná analytická kontrola průběhu rektifikace. Druhá skupina postupů, která je nejpočetnější, využívá k dělení schopnosti složek 3-pikolinové frakce tvořit krystalické soli, komplexy, adukty a klatráty s anorganickými i organickými sloučeninami. Tyto postupy jsou značně rozšířeny přes to, že jejich průvodní nevýhodou je značná pracnost několika izolačních stupňů, ekonomická náročnost pomocných látek a vznik odpadních vod, jejichž likvidace je nákladná. Třetí skupinou postupů pro dělení složek 3-pikolinové frakce jsou postupy využívající odlišné reaktivity jednotlivých homologů pyridinu a odlišných fyzikálních vlastností vzniklých derivátů. Tyto postupy se však využívají jen ojediněle a jejich volba závisí na ekonomické dostupnosti pomocných látek a technických možnostech konkrétní výroby. I zde však zůstávají problémy s odpadními vodami a s odpady pevné konzistence.

Radu uvedených nedostatků řeší způsob dělení složek 3-pikolinové frakce podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je azeotropická rektifikace složek 3-pikolinové frakce s vodou na účinném rektifikačním zařízení. Účinnost tohoto zařízení má být 40 až 100 teoretických pater, s výhodou 60 až 80 teoretických pater, při refluxním poměru 1 : 40 až 1 : 100, s výhodou 1 : 60 až 1 : 80. Rektifikace se provádí za hmotového poměru složek 3-pikolinové frakce a vody v destilační násadě v rozmezí 1 : 1 až 1 : 10, s

výhodou 2 : 3 až 1 : 3. Jednotlivé složky 3-pikolinové frakce — 2,6-dimethylpyridin, 3-methylpyridin a 4-methylpyridin se při rektifikaci oddělí jako homogenní azeotropické směsi, obsahující do 50 % hm., 50 až 60 % hm. a nad 60 % hm. vody. Mezifrakce dvou azeotropických směsí, eventuálně voda z nich oddělená, se mohou použít do další destilační násad, nebo cirkulovat v případě kontinuálního provedení destilace. Opakovanou azeotropickou destilací složek 3-pikolinové frakce s vodou lze jejich čistotu i výtěžek zvýšit. K rektifikaci lze jako azeotropického činidla použít i vodný roztok elektrolytu, tj. solí, kyselin, zásad i organických látek. Odvodňování azeotropické směsi se provádí obvyklými postupy, například azeotropickou destilací s benzenem.

Hlavní přednosti tohoto postupu spočívají v získání 2,6-dimethylpyridinu, 3- a 4-methylpyridinu i 2-methylpyridinu ve vysokém výtěžku a v odpovídající vysoké čistotě v jednom technologickém stupni a to operací, která je technicky, technologicky i ekonomicky podstatně výhodnější než dosud používané postupy. Uvedený postup je výhodný i z hlediska analytického hodnocení destilátu, neboť azeotropické směsi jednotlivých složek 3-pikolinové frakce s vodou se podstatně liší právě obsahem vody. Tato skutečnost slouží jako kritérium pro oddělování azeotropů a pro přestavování jímadel při diskontinuální destilaci 3-pikolinové frakce. Výhodným je uvedený postup i z hlediska odpadů, neboť v tomto případě žádné závadné, nebo těžko likvidovatelné odpady nevznikají. Jednotlivé mezifrakce z azeotropické destilace je možno spojit a použít k recyklu do další destilační násad, stejně tak jako destilační zbytek a vodu oddělenou z azeotropických směsí. Tím tento způsob dělení složek 3-pikolinové frakce splňuje hlavní požadavky na bezodpádovou technologii. 2,6-dimethylpyridin lze tímto postupem získat ve výtěžku až 90 % a v čistotě 92 až 97 %, spolu s 3-methylpyridinem ve výtěžku 84 % a v čistotě 95 až 99 %, spolu s 4-methylpyridinem ve výtěžku 95 %, v čistotě 95 až 99 %, spolu s koncentrátem 2-methylpyridinů. Opakovanou azeotropickou destilací koncentrátů nebo mezifrakcí lze získat všechny uvedené homology pyridinu v čistotě nad 99 %.

Konkrétní provedení způsobu dělení složek 3-pikolinové frakce podle vynálezu popisují následující příklady.

Příklad 1

3-pikolinová frakce, o teplotním rozmezí varu 142 až 145 °C, obsahující 37,2 % 4-methylpyridinu, 32,9 % 3-methylpyridinu, 25,4 proc. 2,6-dimethylpyridinu, 2,5 % 2-methylpyridinu, 0,7 % 2-ethylpyridinu a 1,3 % ostatních homologů pyridinu, byla smíšena s vodou v hmotovém poměru 1 : 10. Směs by-

la rektifikována za atmosférického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 80 teoretických pater za refluxního poměru 1 : 80. Po oddělení předkapu, obsahujícího koncentrovaný 2-methylpyridin, byla jímána azeotropická směs vody s 2,6-dimethylpyridinem, obsahující 47,5 % vody. Po odvodnění této frakce azeotropickou destilací s benzenem, byl získán 95,0% 2,6-dimethylpyridin ve výtěžku 90,5 % na jeho obsah ve výchozí surovině. Jako druhá hlavní frakce byla jímána azeotropická směs 3-methylpyridinu s 59 % vody. Po jejím odvodnění byl získán 98,7% 3-methylpyridin ve výtěžku 84,1 %. Jako třetí hlavní frakce byla jímána azeotropická směs 4-methylpyridinu s 63 % vody. Po jejím odvodnění byl získán 97,9% 4-methylpyridin ve výtěžku 78,9 %.

Příklad 2

3-pikolinová frakce, o teplotním rozmezí varu 140 až 146 °C, obsahující 42 % 4-methylpyridinu, 26,3 % 3-methylpyridinu, 18,2 proc. 2,6-dimethylpyridinu, 10,3 % 2-methylpyridinu, 1,5 % 2-ethylpyridinu a 1,7 % ostatních homologů pyridinu, byla smíšena s vodou v hmotovém poměru 2 : 3. Směs byla rektifikována za atmosférického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 80 teoretických pater za refluxního poměru 1 : 65. Jako první frakce byla jímána azeotropická směs 2-methylpyridinu s 42 % vody, jejímž odvodněním byl získán 95% 2-methylpyri-

din v 80,3% výtěžku na obsah v surovině. Druhou frakcí byla azeotropická směs 2,6-dimethylpyridinu s 46 % vody, která po odvodnění poskytla 93% 2,6-dimethylpyridin ve výtěžku 85 %. Třetí frakcí byla azeotropická směs 3-methylpyridinu s 53 % vody. Po jejím odvodnění byl získán 98,4% 3-methylpyridin ve výtěžku 76,4 %. Poslední hlavní frakcí byla azeotropická směs 4-methylpyridinu s 64 % vody. Po odvodnění byl získán 98,9% 4-methylpyridin ve výtěžku 67,2 %.

Příklad 3

Koncentrát 2,6-dimethylpyridinu, obsahující 68,5 % 2,6-dimethylpyridinu, 10,2 % 2-methylpyridinu a 21,3 % 3-methylpyridinu, získaný spojením mezifrakcí jímáných mezi odběrem první a druhé, a druhé a třetí hlavní frakce v příkladu 2, byla smíšena s 3% vodným roztokem močoviny v hmotovém poměru 1 : 1. Směs byla rektifikována za atmosférického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 50 teoretických pater za refluxního poměru 1 : 50. Po oddělení předkapu, v němž se zkoncentroval 2-methylpyridin, byla jímána azeotropická směs vody a 2,6-dimethylpyridinu, obsahující 48 % vody. Po jejím odvodnění azeotropickou destilací s benzenem byl získán 95% 2,6-dimethylpyridin ve výtěžku 77,3 %. Jako poslední podíl byl jímán azeotrop vody a 3-methylpyridinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob dělení složek 3-pikolinové frakce azeotropickou destilací, vyznačený tím, že se 3-pikolinová frakce ve směsi s vodou v hmotnostním poměru 1 : 1 až 1 : 10 rektifikuje v destilační koloně o účinnosti 40 až 100 teoretických pater, za refluxního poměru 1 : 40 až 1 : 100, jednotlivé složky se oddělí jako azeotropické směsi s vodou, přičemž se jímají frakce s obsahem vody do 50 proc. hm., frakce obsahující 50 až 60 % hm. vody, frakce obsahující nad 60 % hm. vody, odpovídající mezifrakce a předkap.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pro rektifikaci se s výhodou použijí destilační kolony o účinnosti 60 až 80 teoretických pater, při refluxním poměru 1 : 60 až 1 : 80.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že 3-pikolinová frakce se smísí s vodou s výhodou v hmotnostním poměru 2 : 3 až 1 : 3.

4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačený tím, že získané složky 3-pikolinové frakce se podrobí opakované destilaci s vodou.

5. Způsob podle bodů 1, 2, 3 a 4, vyznačený tím, že mezifrakce dvou azeotropických směsí i voda oddělená z azeotropických směsí a destilační zbytek se použijí do další destilační násady nebo cirkulují v případě kontinuálního provedení destilace.

6. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4, 5, vyznačený tím, že se používá destilační násada obsahující vodný roztok elektrolytu.