

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59225

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.VI.1966 (P 115 072)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.III.1970

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 *dl 31/20*

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józef Baron, mgr inż. Józef Szewczyk, inż. Alfred Karafiol, inż. Władysław Smalec, Henryk Bartyła

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Hajduki” Przedsiębiorstwo Państwowe, Chorzów Batory (Polska)

Sposób wydzielania 4-pikoliny z mieszaniny heterocyklicznych jedno- i dwumetylowych homologów pirydyny

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania 4-pikoliny z mieszaniny heterocyklicznych jedno- i dwumetylowych homologów pirydyny.

Znane sposoby wyodrębniania 4-pikoliny z wyżej wymienionej mieszaniny polegają na przeprowadzeniu poszczególnych związków zawartych w tej mieszaninie w chlorowodorki pikolin, które następnie rozdzielają się, na drodze destylacji azeotropowej z wodą, kwasem octowym i kwasem propionowym.

Można również wydzielić 4-pikolinę z mieszaniny heterocyklicznych związków azotowych wykorzystując zdolność 4-pikoliny do tworzenia związków addycyjnych z kwasem szczawiowym, fosforowym, chlorkiem cynku oraz chlorkiem wapnia.

Znane sposoby wydzielania 4-pikoliny wykazują szereg niedogodności: z uwagi na konieczność stosowania wysoko sprawnych urządzeń rektyfikacyjnych, nie zapewniają bezpiecznych warunków pracy i nie gwarantują otrzymania 4-pikoliny o wysokim stopniu czystości w prosty i nieskomplikowany technologicznie sposób.

Surowcem do wydzielania 4-pikoliny jest frakcja wrząca w zakresie 140—145°C stanowiąca głównie mieszaninę 3-metylopirydyny, 4-metylopirydyny oraz 2,6-dwumetylopirydyny.

Mieszanina 3 i 4-pikoliny może służyć jako surowiec do produkcji kwasów nikotynowych na drodze utleniania jednak rozdział mieszaniny otrzy-

2 manych kwasów nikotynowego i izonikotynowego nie został przemysłowo opanowany.

Natomiast utlenianie czystych izomerów pikolin rozwiązuje ten problem całkowicie.

5 W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2336502 omówiono proces strącania z mieszaniny zasad pirydynowych adduktu 4-pikoliny z CaCl_2 w środowisku bezwodnym i niealkoholowym w obecności rozcieńczalnika węglowodorowego, w temperaturze 80—120°C. Do przemywania adduktu stosuje się ten sam rozpuszczalnik węglowodorowy, służący wcześniej do rozcieńczania mieszaniny zasad pikolinowych. Sposób powyższy nie pozwala uzyskiwać w jednym cyklu produktu końcowego o czystości przewyższającej 95%.

15 Według zmodyfikowanej metody E. M. Gepsztejna (Koks i Chimia, 1959, 3, str. 49—53), addukt 4-pikoliny z CaCl_2 otrzymuje się na drodze strącania za pomocą wodnego roztworu chlorku wapniowego w temperaturze 80°C. Czystość tak otrzymanej 4-pikoliny wynosi około 90%. W celu otrzymania produktu czystego do analiz, otrzymaną 90% 4-pikolinę poddaje się powtórnemu strącaniu.

25 Stwierdzono jednak, że 2,6-lutydyna znajdująca się w mieszaninie zasad pirydynowych tworzy również addukt z CaCl_2 , wypadający razem z adduktem 4-pikolina- CaCl_2 , który po rozłożeniu adduktów obniża czystość 4-pikoliny. W związku z po-

wyższym, w sposobie według wynalazku do roztworu zasad pirydynowych wprowadza się obok roztworu CaCl_2 również kwas solny, w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości 2,6-lutydyny zawartej w mieszaninie zasad, w celu przeprowadzenia jej w bardzo trwałą i rozpuszczalną w środowisku reakcyjnym chlorowodorek. W tych warunkach wytrąca się wyłącznie addukt 4-pikoliny i CaCl_2 , z którego po rozłożeniu otrzymuje się 4-pikolinę najwyższej czystości.

Proces tworzenia adduktu przebiega korzystnie przy traktowaniu mieszaniny zasad zawierającej 4-pikolinę stężonym wodnym roztworem CaCl_2 przy ciągłym mieszaniu już w temperaturze 20–80°C. Najlepszym rozpuszczalnikiem do przemycania adduktu jest wodny roztwór chlorku wapniowego o gęstości nie niższej niż 1,4 g/cm³.

Ilość kwasu niezbędną do związania 2,6-lutydyny w mieszaninie zasad oblicza się na podstawie analizy surowca.

W celu uzyskania grubokrystalicznego adduktu konieczne jest stosowanie roztworu CaCl_2 o gęstości nie niższej niż 1,45 g/cm³.

Po strąceniu związku addycyjnego nie przerywając mieszania, mieszaninę schładza się do temperatury 20°C.

Otrzymane kryształy oddziela się od nieprzereagowanej mieszaniny pozostałych związków pirydynowych oraz roztworu chlorku wapniowego na wysoko sprawnej wirówce. Zastosowanie wirówki umożliwia dokładne usunięcie zanieczyszczeń oraz przemycie zanieczyszczonych na powierzchni kryształków za pomocą wodnego roztworu chlorku wapniowego o gęstości powyżej 1,4 g/cm³.

Otrzymany czysty związek addycyjny rozkłada się gorącą wodą lub parą wodną. W przypadku bezpośredniego stosowania pary wodnej można 4-pikolinę oddestylować wprost z reaktora. W reaktorze pozostaje wodny roztwór chlorku wapniowego, którego stężenie doprowadza się do stężenia początkowego bądź przez częściowe odparowanie wody lub przez dodanie bezwodnego CaCl_2 do gęstości powyżej 1,45 g/cm³.

Otrzymaną wilgotną 4-pikolinę odwadnia się wstępnie za pomocą soli kuchennej a następnie działaniem bezwodnego wodorotlenku sodowego lub potasowego.

Wydzielona sposobem według wynalazku 4-pikolina stanowi produkt handlowy o zawartości powyżej 96% czystego izomeru.

Ługi macierzyste uzyskane po odwirowaniu adduktu zawierające niezwiązaną 3-pikolinę, nadmiar niezwiązanej 4-pikoliny, uwodniony roztwór chlorowodoru 2,6-lutydyny oraz wodny roztwór CaCl_2 poddaje się destylacji z parą wodną w celu odpędzenia niezwiązanych pikolin. Chlorowodorek 2,6-lutydyny rozkłada się do 2,6-lutydyny traktując pozostałość poddestylacyjną pozbawioną pikolin stechiometryczną ilością wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. 2,6-lutydynę oddestylowuje się następnie parą wodną. Postępując w ten sposób z ługów macierzystych uzyskuje się w efekcie mieszaninę wzbogaconą 3-pikoliną i 4-pikoliną oraz frakcję 2,6-lutydyny o czystości technicznej.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać 4-pikolinę o wysokiej czystości w jednym tylko cyklu

produkcyjnym przy niezbyt wysokich temperaturach, przy użyciu taniego CaCl_2 i nieskomplikowanej aparaturze. Przemycanie krystalicznego związku addycyjnego wodnym roztworem CaCl_2 ma tę zaletę, że nie wprowadza się obcego czynnika do środowiska i umożliwia uzyskanie wprost czyścgo produktu końcowego.

W przykładzie części oznaczają część wagowe.

Przykład. Do 2000 części frakcji pikolinowej, zawierającej 6,5% 2,6-lutydyny i 46,7% 4-pikoliny wprowadza się mieszaninę zawierającą 4375 części roztworu wodnego CaCl_2 o ciężarze właściwym 1,45 g/cm³ i 125 części kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19 g/cm³ i ogrzewa do temperatury 80°C mieszając do chwili powstania krystalicznego związku addycyjnego. Następnie schładza się poniżej temperatury 20°C i oddziela kryształy od ługów macierzystych na wirówce. Podczas wirowania kryształy przemycia się na wirówce wodnym roztworem CaCl_2 o ciężarze właściwym powyżej 1,4 g/cm³.

Po odwirowaniu i przemyciu otrzymuje się 1130 części suchego, krystalicznego adduktu, który rozkłada się bezpośrednią parą wodną w aparacie zaopatrzonym w węzownicę grzewczą, bełkotkę i kondensator oparów. Uzyskuje się 620 części wilgotnej 4-pikoliny, którą odwadnia się wstępnie dodając do mieszaniny 50 części NaCl, a następnie po oddzieleniu warstwy wodnego roztworu NaCl wprowadza się do wilgotnej jeszcze 4-pikoliny 100 części 50% — roztworu wodorotlenku potasowego i po krótkotrwałym wymieszaniu, a następnie odstaniu i rozwarstwieniu oddziela się 410 części 4-pikoliny o zawartości 99,2% czystego składnika.

Z odcieku z wirówki po destylacji z parą wodną uzyskuje się 1570 części niezwiązanych pikolin. Po wprowadzeniu 150 ml 25% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego do odcieku zawierającego jeszcze chlorowodorek 2,6-lutydyny i przeprowadzeniu destylacji z parą wodną uzyskuje się 115 części 2,6-lutydyny technicznie czystej.

Uzyskany roztwór CaCl_2 po usunięciu pikolin i rozłożeniu chlorowodoru 2,6-lutydyny doprowadza się do właściwego stężenia i zawraca ponownie do procesu. Z frakcji pikolin wyodrębnia się w znany sposób 3-pikolinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania 4-pikoliny z mieszaniny heterocyklicznych jedno- i dwumetylowych homologów pirydyny zawierających głównie 3 i 4-pikolinę oraz 2,6-lutydynę przez przeprowadzenie 4-pikoliny w addukt z CaCl_2 , **znamienny tym**, że mieszaninę zasad pirydynowych traktuje się wodnym roztworem chlorku wapniowego o gęstości nie niższej niż 1,45 g/cm³ z dodatkiem kwasu solnego w ilości stechiometrycznej w stosunku do ilości 2,6-lutydyny, przy czym proces wytrącania adduktu prowadzi się w temperaturze 20–80°C, po czym wytrącony osad krystalicznego adduktu oddziela się od roztworu przez odwirowanie i po przemyciu wodnym roztworem CaCl_2 o stężeniu nie niższym niż 1,4 g/cm³, addukt rozkłada się gorącą wodą korzystnie parą wodną i wyodrębnia zasadę pirydynową przez destylację.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że z ługów macierzystych uzyskanych po odwirowaniu adduktu oddestylowuje się przez destylację z parą wodną niezwiązane zasady pirydynowe, a pozostały chlorowodorek 2,6-lutydyny rozkłada się

stechiometryczną ilością wodnego roztworu NaOH do 2,6-lutydyny, którą następnie oddestylowuje się z parą wodną w celu oddzielenia od wodnego roztworu CaCl_2 , który to roztwór doprowadza się następnie do gęstości początkowej, wynoszącej nie mniej niż $1,45 \text{ g/cm}^3$ i zwraca do procesu.