



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249336

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 C 1/04

/22/ Přihlášeno 25 06 84
/21/ PV 4786-84

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob dělení složek kollidinové frakce

Řešení se týká způsobu dělení složek kollidinové frakce černouhelného, hnědouhelného, ropného nebo syntetického původu kombinací azeotropické destilace s vodou a prosté rektifikace. Obě rektifikace se provádí na zařízení o účinnosti nad 50 teoretických pater, s výhodou 80 teoretických pater. Azeotropická destilace se provádí za hmotového poměru složek kollidinové frakce a vody v destilační násadě v rozmezí 1:1 až 1:10, s výhodou 2:3 až 1:4. Při azeotropické destilaci s vodou se získá binární směs 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridinů s vodou a azeotropická směs 3,5-dimethylpyridinu s vodou. Při prosté rektifikaci se získá binární směs 2,4,6-trimethylpyridinu s vodou a 3,5-dimethylpyridinem a 2,3,6-trimethylpyridin. Směs trimethylpyridinů z azeotropické destilace lze rozdělit na čisté složky prostou rektifikací. Směs 2,4,6-trimethylpyridinu s 3,5-dimethylpyridinem z prosté rektifikace lze rozdělit na čisté složky azeotropickou destilací s vodou. Mezi frakce a voda oddělená z azeotropických směsí se může použít do další destilační násadě, nebo cirkulovat v případě kontinuálního provedení destilace.

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

Kollidinová frakce je směsí pyridinových zásad vracích v teplotním rozmezí 168 až 175 °C, v níž převládají izomerní trimethylpyridiny. Průměrné složení kollidinové frakce z černouhelného dehtu 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 % níže-vracích homologů pyridinů. K izolaci složek kollidinové frakce se využívá převážně jejich schopnost selektivně tvořit krystalické soli, adukty, komplexy a klatráty s anorganickými i organickými sloučeninami. K izolacím se někdy využívá i reakce bází s amidy, aldehydy, jejich oxidace na N-oxidy a pod. Například 2,4,6-trimethylpyridin lze z kollidinové frakce oddělit pomocí kyseliny chlorovodíkové /USA pat. 2 426 442/, fosforečné /SSSR pat. 149 784/, pomocí o-kresolu /NSR pat. 1 245 963/, komplexu s chloridem vápenatým /PL pat. 56 971/, reakcí s formamidem /NSR pat. 931 473/ apod. Ve všech případech lze získat 2,4,6-trimethylpyridin v čistotě kolem 95 % a ve výtěžku v rozmezí 50 až 60 % na výchozí surovou kollidinovou frakci. Průvodním nedostatkem těchto postupů je značná pracnost několika izolačních stupňů, ekonomická náročnost pomocných látek a vznik odpadních vod, jejichž likvidace i čištění je nákladné.

Většinu uvedených nedostatků řeší způsob dělení složek kollidinové frakce podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je kombinace azeotropické destilace s vodou na účinném rektifikačním zařízení s prostou rektifikací kollidinové frakce na tomtéž zařízení.

Účinnost destilačního zařízení má být nad 50 teoretických pater, s výhodou 80 teoretických pater. Azeotropická rektifikace se provádí za hmotového poměru složek kollidinové frakce a vody v destilační násadě v rozmezí 1:1 až 1:10, s výhodou 2:3 až 1:4. Jednotlivé složky kollidinové frakce se při destilaci oddělí jako azeotropické směsi s vodou. Hlavní frakcí je azeotropická směs vody a binární směsi 2,4,6-trimethylpyridinu s 2,3,6-trimethylpyridinem a azeotropická směs vody s 3,5-dimethylpyridinem. Mezifrakce dvou azeotropických směsí a voda oddělená z hlavních frakcí se může použít do další destilační násady, nebo cirkulovat v případě kontinuálních provedení destilace. Prostou rektifikací složek kollidinové frakce se jako hlavní podíl získá binární směs 2,4,6-trimethylpyridinu s 3,5-dimethylpyridinem, jako vedlejší frakce se získá vysokoprocentní koncentrát 2,3,6-trimethylpyridinu. Kombinací obou rektifikačních postupů lze získat oba izomerní trimethylpyridiny i 3,5-dimethylpyridin ve vysoké čistotě a odpovídajícím vysokém výtěžku.

Hlavní přednosti tohoto postupu spočívají v získání 2,4,6- a 2,3,6-trimethylpyridinu i 3,5-dimethylpyridinu ve vysokém výtěžku a odpovídající vysoké čistotě kombinací dvou operací, které jsou technologicky i ekonomicky podstatně výhodnější než dosud používané postupy. Výhodným je uvedený postup i z hlediska odpadů, neboť na rozdíl od dosavadních postupů, nevznikají v tomto případě žádné závadné neb těžko zpracovatelné a likvidovatelné odpady. Jednotlivé mezifrakce z azeotropické i prosté rektifikace je možno spojit a použít k recyklu do další destilační násady, stejně tak jako vodu oddělenou z azeotropických směsí. Tím tento způsob dělení složek kollidinové frakce splňuje požadavky bezodpadové technologie. 2,4,6-trimethylpyridin lze tímto postupem získat ve výtěžku 65 % a o čistotě nad 95 %; 2,3,6-trimethylpyridin ve výtěžku nad 65 % a o čistotě nad 97 %; 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 70 % a o čistotě nad 96 %. Při cirkulaci mezifrakcí se výtěžky jednotlivých produktů zvýší.

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

P ř í k l a d 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 % ethylpyridinu a 2-ethyl-4-methylpyridinu, 3,7 % 3,4-dimethylpyridinu, 5,8 % níževracích homologů

pyridinu a 0,9 % anilinu, byla smíšena s vodou v hmotovém poměru 1:4. Směs byla rektifikována za atmosférického tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 80 teoretických pater, za refluxního poměru 80:1. Po oddělení předkapu, obsahujícího níževroucí homology pyridinu, byla jímána 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 bází, v nichž převládá 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 byla pak opakovaně rektifikována na stejném zařízení za stejných podmínek bez přídavku vody. Byly získány dvě hlavní frakce a to 97,5 % 2,4,6-trimethylpyridin ve výtěžku 68 % na výchozí kollidinovou frakci a 98,7 % 2,3,6-trimethylpyridin ve výtěžku 61 % na výchozí frakci.

P ř í k l a d 2

Směs kollidinové frakce a vody z příkladu 1 byla po oddělení směsi trimethylpyridinů dále azeotropicky destilována s vodou. Byla získána směs 3,5-dimethylpyridinu se 70 % vody. Po odvodnění byl získán 97 % 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 70 % na výchozí frakci.

P ř í k l a d 3

Kollidinová frakce specifikovaná v příkladu 1 byla rektifikována na destilačním zařízení o účinnosti 70 teoretických pater za refluxního poměru 70:1. Po oddělení předkapu byla jímána směs, obsahující 85,2 % 2,4,6-trimethylpyridinu, 12,0 % 3,5-dimethylpyridinu a 3,8 % ostatních homologů pyridinu. Do této směsi se zkoncentrovalo 81,1 % 2,4,6-trimethylpyridinu a 78,2 % 3,5-dimethylpyridinu z výchozí suroviny. Ke směsi byla přidána voda v hmotovém poměru 2:3,5 a vzniklá směs byla opakovaně rektifikována na stejném zařízení a za stejných podmínek. Jako hlavní podíl byla jímána směs 2,4,6-trimethylpyridinu s 65 % vody. Po jejím odvodnění byl získán 98% 2,4,6-trimethylpyridin ve výtěžku 63 % na výchozí kollidinovou frakci. Jako druhý podíl byla jímána směs 3,5-dimethylpyridinu se 70 % vody. Po odvodnění byl získán 95% 3,5-dimethylpyridin ve výtěžku 61 % na výchozí surovinu.

P ř í k l a d 4

Kollidinová frakce z příkladu 1 rektifikovaná podle příkladu 3 byla po oddělení směsi 2,4,6-trimethylpyridinu a 3,5-dimethylpyridinu dále rektifikována. V teplotním rozmezí 172,5 až 173,0 °C byl získán 95% 2,3,6-trimethylpyridin ve výtěžku 40 % na obsah ve výchozí frakci.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob dělení složek kollidinové frakce černouhelného, hnědouhelného, ropného neb syntetického původu, vyznačující se kombinací azeotropické destilace s vodou s prostou rektifikací, přičemž obě operace se provádí na zařízení o účinnosti nad 50 teoretických pater, s výhodou 80 teoretických pater, a azeotropická destilace se provádí za hmotového poměru bází a vody 1:1 až 1:10, s výhodou 2:3 až 1:4.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že složky kollidinové frakce se nejprve destilují azeotropicky s vodou za vzniku jednotlivých složek, neb jejich binárních směsí a po odvodnění se binární směsi opakovaně rektifikují bez přídavku vody.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že složky kollidinové frakce se nejprve rektifikují bez přídavku vody a vzniklé binární směsi zásad se opakovaně destilují za přídavku vody.

4. Způsob podle bodu 1, 2 a 3, vyznačující se tím, že mezifrakce a voda oddělené z azeotropických směsí se použije do další destilační násady, nebo cirkulují v případě kontinuálního provozu.