



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12. II. 1964 (P 103 700)

Pierwszeństwo: 13. II. 1963 Wielka Brytania

Opublikowano: 12. VII. 1966

Kl. 12 p, 1/01

MKP C 07 d

31/40

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)



Sposób oczyszczania dwupirydyli od terpirydyli

1

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania dwupirydyli, polegającego na usuwaniu terpirydyli, zwłaszcza 2, 2', 6', 2'' — terpirydyli.

Znane sposoby wytwarzania dwupirydyli, zwłaszcza z pirydyny, prowadzą zwykle do powstania mieszanin izomerów, przy czym mieszaniny te w dodatku zawierają smołowe i polimeryczne produkty uboczne oraz wyższe polipirydydyle, z których 2, 2', 6', 2''-terpirydyli jest szczególnie niepożądany ze względu na swą wysoką toksyczność. Uwalnianie więc dwupirydyli od tego terpirydyli ma szczególne znaczenie.

Oddzielanie dwupirydyli od terpirydydli można prowadzić za pomocą destylacji, lecz ze względu na wysoką temperaturę wrzenia tych substancji sposób ten nie jest ani dogodny ani wystarczająco efektywny, zwłaszcza kiedy stosuje się go w przypadku otrzymywania dwupirydyli w roztworze wodnym. Metody oparte na krystalizacji lub rozpuszczaniu nie są również odpowiednie do stosowania, ze względu na niewielkie ilości wchodzącego w grę terpirydyli.

Stwierdzono, że oczyszczanie dwupirydyli można prowadzić na drodze rozpuszczalnikowej ekstrakcji dwupirydyli z wodnego środowiska zawierającego kwas mineralny, w obecności soli metalu, zdolnej do tworzenia związku kompleksowego z terpirydydlem, szczególnie soli żelazawej, przy czym związany terpirydyli pozostaje w roztworze. Daje to nie tylko tę korzyść, że toksycz-

2

ny terpirydyli zostaje usunięty z dwupirydyli, lecz również pozwala na pozostanie substancji toksycznej w fazie wodnej zamiast nagromadzenia bardzo niebezpiecznego osadu w destylatorze. Dodatkowa zaleta tego sposobu polega na zmniejszeniu toksyczności samego terpirydyli przez jego przekształcenie w kompleks żelaza.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób usuwania zanieczyszczeń w postaci terpirydyli z dwupirydyli polegający na tym, że zanieczyszczony dwupirydyli wprowadza się w zetknięcie z zasadniczo nie mieszącym się z wodą rozpuszczalnikiem organicznym i wodnym roztworem kwasu mineralnego zawierającym pochodną metalu, zdolną do utworzenia kompleksu z terpirydydlem, a następnie wyosabia się organiczną fazę rozpuszczalnikową zawierającą dwupirydyli.

Jako pochodne metali stosuje się pochodne metali przejściowych lub metali grup IB, IIB, IVA, VA, VIA i VIII układu okresowego pierwiastków, na przykład niklu, kobaltu, cynku lub żelaza. Korzystne jest stosowanie soli żelazawej.

Sposób według wynalazku ma szczególne zastosowanie do oczyszczania 4,4'-dwupirydyli. Spośród mieszanin surowych dwupirydyli, w których przeważa 4,4'-izomer, sposób ten ma szczególne zastosowanie do tych, które otrzymuje się z produktu reakcji magnezu i pirydyny (na przykład przez utlenianie), ponieważ takie dwupirydydyle zawierają zwykle znaczne ilości terpirydyli.

Jako zasadniczo nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik organiczny można stosować jakikolwiek rozpuszczalnik organiczny rozpuszczający dwupirydydę, zwłaszcza węglowodór, na przykład toluen lub benzen, albo chlorowany węglowodór, na przykład trójchloroetylen lub nadchloroetylen. Można również stosować mieszaninę rozpuszczalników.

Wartość pH kwaśnego wodnego środowiska wynosi korzystnie 5-6, ponieważ odzyskiwanie czystego dwupirydydu zachodzi najlepiej w tych granicach. Środowisko o niższej wartości pH może również być stosowane, lecz powoduje to nadmierne zatrzymanie dwupirydyli w fazie wodnej. Wyższe wartości pH mogą spowodować tworzenie się osadu, na przykład wodorotlenku żelazowego, przeszkadzającego w rozdzieleniu fazy wodnej od organicznej. Odpowiednikami do stosowania w sposobie według wynalazku kwasami są kwasy mineralne, na przykład kwas chlorowodorowy i kwas siarkowy. Korzystnie jest rozpuścić zanieczyszczony dwupirydyd w środowisku z kwasu przed wprowadzeniem w zetknięcie z rozpuszczalnikiem organicznym. Ponieważ podczas ekstrakcji dwupirydyli kwasowość fazy wodnej wzrasta, może powstać konieczność regulowania wartości pH, ażeby utrzymać ją na odpowiednim poziomie lub przynajmniej zmniejszyć odchylenia od tego poziomu. W tym celu stosuje się bufony, na przykład octany lub mrówczany albo stopniowo dodaje alkalia podczas ekstrakcji.

Najdogodniejszą do stosowania postacią pochodnej metalu jest sól rozpuszczalna w wodzie. W przypadku soli żelazowej można zastosować na przykład siarczan żelazawy, siarczan amonowo-żelazawy lub chlorek żelazawy. Można również zastosować odpowiednie sole innych metali. Ilość takiej soli zależy do pewnego stopnia od składu danej mieszaniny dwupirydyli, a zwłaszcza od ilości zawartego w niej terpirydydu. Na ogół wystarczająca jest taka ilość, aby stężenie metalu w kwaśnym wodnym środowisku wynosiło 0,02%-1% wagowego, co odpowiada stężeniu 0,1%-5% wagowych siedmiowodnianu siarczanu żelazowego. Ilość metalu powinna być zasadniczo większa od ilości potrzebnej teoretycznie do utworzenia kompleksu z terpirydydem, ze względu na obecność innych substancji również tworzących kompleksy z metalem. Najodpowiedniejszą ilością pochodnej metalu jest ilość 2-5-krotnie większa od teoretycznej.

Korzystne jest prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze, nie niższej niż 60°C; wyższa temperatura sprzyja bowiem zatrzymaniu terpirydydu w kwaśnej wodnej fazie i ekstrahowaniu dwupirydyli przez organiczną fazę rozpuszczalnikową. Czas trwania procesu i wysokość stosowanej temperatury zależą do pewnego stopnia od siebie, przy czym stan równowagi uzyskuje się szybciej w wyższej temperaturze.

Korzystnie do roztworu surowego dwupirydydu w wodnym roztworze kwasu (np. w rozcieńczonym kwasie solnym lub siarkowym) wprowadza się odpowiednią ilość pochodnej metalu, na przykład soli żelazowej i następnie roztwór ten wprowadza

się w zetknięcie z rozpuszczalnikiem organicznym. Roztwór surowych dwupirydyli otrzymuje się na przykład przez rozpuszczenie w kwasie mieszaniny poreakcyjnej, zawierającej dwupirydydę, przy czym roztwór ten może zawierać rozmaite zanieczyszczenia i sole nieorganiczne, na przykład sól sodową lub magnezową. W celu przekształcenia terpirydydu w taką postać, w której zostaje on najłatwiej zatrzymany w fazie wodnej, korzystnie jest w ciągu 1-3 godzin utrzymywać mieszaninę poreakcyjną w wodnym kwaśnym roztworze, zawierającym surowe dwupirydydę i pochodną metalu (na przykład sól żelazawą) w temperaturze 60°-90°C, przed ekstrakcją rozpuszczalnikiem organicznym. Wartość pH roztworu doprowadza się w razie potrzeby do poziomu pożądanego dla ekstrakcji dwupirydyli i utrzymuje się tę wartość na tym poziomie podczas ekstrahowania.

Dogodnym sprawdzianem czy wprowadzona została odpowiednia ilość pochodnej metalu (na przykład soli żelazowej) i czy wstępne ogrzewanie było wystarczające, jest dokonanie analizy za pomocą bibułowej chromatografii próbki kwaśnej wodnej fazy i działanie roztworem siarczanu żelazowego na bezbarwną część chromatogramu. Jeżeli wystąpi czerwone zabarwienie, oznacza to obecność wolnego 2, 2', 6', 2"-terpirydydu i potrzebne jest dalsze ogrzewanie lub dodanie większej ilości pochodnej metalu (na przykład soli żelazowej).

Proces prowadzi się tak, żeby w trakcie zetknięcia wodnego kwaśnego środowiska z rozpuszczalnikiem organicznym, rozmieszczenie dwupirydyli i terpirydyli w obu fazach było zbliżone do stanu równowagi. Efekt ten uzyskuje się najdogodniej w kolumnie ekstrakcyjnej pracującej w sposób ciągły, lecz można go również osiągnąć drogą stopniowych ekstrakcji i oddzielania poszczególnych ekstraktów. Stosunki obu faz ciekłych i dwupirydyli ustala się odpowiednio w zależności od stosowanego sposobu postępowania. W celu uzyskania dokładniejszego kontaktu obu faz ciekłych, można stosować mieszanie lub inne środki takie jak środki powierzchniowo — czynne, które ułatwiają rozdzielenie obu faz ciekłych i zmniejszają wydzielanie osadu lub smół w reaktorze.

W celu zredukowania do minimum tworzenia się wodnianu 4,4'-dwupirydydu, wodne mieszaniny zawierające znaczne ilości 4,4'-dwupirydydu utrzymuje się korzystnie w temperaturze powyżej 60°C przynajmniej do momentu usunięcia kwaśnej wodnej fazy.

Oddzielenie organicznej fazy rozpuszczalnikowej prowadzi się w znany sposób, na przykład przez odwirowanie, osadzenie i dekantację itd. Oczyszczony dwupirydyd wyosabia się z organicznej fazy rozpuszczalnikowej, na przykład przez destylację, ekstrakcję kwasem, a następnie działanie na otrzymany ekstrakt alkalią, przez krystalizację lub połączonymi wyżej podanymi sposobami. Można również wyosobnić 4,4'-dwupirydyd w postaci wodnianu, przez działanie na roztwór dwupirydyli w rozpuszczalniku organicznym wodą, w temperaturze poniżej 60°C, oraz można przeprowadzić dwupirydyd w inne związki, na przykład

w czwartorzędowe sole bis-pirydyliowe, które są wartościowymi substancjami chwastobójczymi, przez działanie na dwupirydyd odpowiednimi reagentami, bez wydzielania pośredniego produktu.

Niżej podane przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do 90 części wodnego roztworu kwasu mineralnego zawierającego surowe dwupirydydyle otrzymane przez utlenienie produktu reakcji magnezu i pirydyny, przy czym roztwór ten zawierał około 10% 4,4'-dwupirydydu i około 0,16% 2, 2', 6', 2''-terpirydydu, dodano 1,2 części siedmiowodzianu siarczanu żelazawego, po czym ogrzewano uzyskaną mieszaninę w temperaturze 70°C w ciągu 1,5 godziny. Następnie buforowano mieszaninę do pH=5,3 przez dodanie mrówczanu sodowego i kwasu mrówkowego i ekstrahowano w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C 127 częściami trójchloroetyleny w urządzeniu do ekstrakcji ciągłej, w którym następuje wprowadzenie w zetknięcie trójchloroetyleny z wodnym roztworem, oddzielenie fazy wodnej, oddestylowanie, skondensowanie i ponowne zawrócenie do obiegu. Urządzenie ekstrahujące izolowano cieplnie w celu utrzymania stałej temperatury podczas ekstrahowania. Stwierdzono, że uzyskany ekstrakt trójchloroetylenowy zawierał 4,4'-dwupirydyd zasadniczo wolny od 2, 2', 6', 2''-terpirydydu. Przez oddestylowanie trójchloroetyleny z tego ekstraktu otrzymano czysty 4, 4'-dwupirydyd z teoretyczną wydajnością.

Przykład II. Do 370 części wodnego roztworu kwasu mineralnego zawierającego surowe dwupirydydyle otrzymane przez utlenienie produktu reakcji magnezu i pirydyny, przy czym w roztworze znajdowało się około 10% 4,4'-dwupirydydu i około 0,15% 2, 2', 6', 2''-terpirydydu i wartość pH wyniosła 5,5 dodano 5 części siedmiowodzianu siarczanu żelazawego i mieszaninę tę ogrzewano w ciągu 75 minut do temperatury 70°C. Następnie ekstrahowano mieszaninę w temperaturze 60°C w urządzeniu do ekstrakcji ciągłej 224 częściami trójchloroetyleny. Po upływie 2 godzin doprowadzono wartość pH fazy wodnej do 5,7 przez dodanie sody kaustycznej i prowadzono ekstrahowanie w ciągu dalszych 3 godzin, po upływie których wartość pH fazy wodnej wynosiła 5,5. Uzyskany ekstrakt trójchloroetylenowy zawierał 4,4'-dwupirydyd zasadniczo wolny od 2, 2', 6', 2''-terpirydydu. Po oddestylowaniu trójchloroetyleny z ekstraktu, otrzyma-

no 4, 4'-dwupirydyd z teoretyczną wydajnością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania dwupirydyli od terpirydydu, **znamienny tym**, że zanieczyszczony terpirydydem dwupirydyd wprowadza się w zetknięcie z mieszaniną zasadniczo nie łączącego się z wodą rozpuszczalnika organicznego i wodnego roztworu kwasu mineralnego zawierającego pochodną metalu zdolną do tworzenia kompleksu z terpirydydem, oddziela organiczną fazę rozpuszczalnikową, do której przechodzi dwupirydyd, i wyosobnia czysty dwupirydyd w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podaje się oczyszczaniu dwupirydyd otrzymany przez utlenianie produktu reakcji magnezu i pirydyny.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że jako pochodną metalu stosuje się pochodną metalu grup IB, IIB, IVA, VA, VIA i VIII układu okresowego pierwiastków.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się pochodną niklu, kobaltu, cynku lub żelaza.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się sól żelazawą.
6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór kwasu mineralnego o wartości pH = 5-6.
7. Sposób według zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że stadium wprowadzania w zetknięcie dwupirydydu wprowadzonego do fazy wodnej z fazą organiczną prowadzi się w temperaturze nie niższej od 60°C.
8. Sposób według zastrz. 1-7, **znamienny tym**, że roztwór wodny, zawierający kwas mineralny, surowy dwupirydyd i pochodną metalu, ogrzewa się wstępnie do temperatury 80-90°C w ciągu 1-3 godzin, przed ekstrakcją rozpuszczalnikiem organicznym.
9. Sposób według zastrz. 1-8, **znamienny tym**, że jako nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowodór, w którym rozpuszcza się dwupirydyd.
10. Sposób według zastrz. 1-8, **znamienny tym**, że jako organiczny rozpuszczalnik stosuje się chlorowany węglowodór.
11. Sposób według zastrz. 1-8, **znamienny tym**, że jako organiczny rozpuszczalnik stosuje się trójchloroetylen.