

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59230

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.IV.1967 (P 119 812)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.III.1970

Kl. 12 p, 1/10

MKP C 07 d

33/50

UKD

Twórca wynalazku: doc. dr inż. Władysław Karwiński

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Technologii Chemicznej Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania 2,2'-dwuchinolilu lub jego metylowych pochodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,2'-dwuchinolilu lub jego metylowych pochodnych na drodze katalitycznej dehydrokondensacji chinoliny lub jej pochodnych metylowych, przy zastosowaniu niklowego katalizatora szkieletowego.

Znany sposób otrzymywania 2,2'-dwuchinolilu polega na ogrzewaniu chinoliny pod chłodnicą zwrotną i pod zmniejszonym ciśnieniem (18 mm Hg) w temperaturze 110°C z „odgazowanym” niklowym katalizatorem szkieletowym, sporządzonym przez trawienie alkaliami stopu nikiel-glin, wielokrotne odmywanie wodą katalizatora od ługów oraz suszenie i „odgazowanie” pod zmniejszonym ciśnieniem.

Do sporządzenia tego znanego katalizatora zwanego katalizatorem „W-7-J” używa się stopu nikiel-glin (50:50) w postaci pyłu o granulacji rzędu 0,004 mm. Taki stop wprowadza się do wodnego roztworu wodorotlenku sodowego stosując 130 g wodorotlenku sodowego w 500 ml wody na 100 g stopu. Następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100°C i mieszając prowadzi się wytrawianie przez 6 godzin, po czym pozostawia przez noc. Dalej dekantuje się alkaliczną ciecz z nad katalizatora i przemycza kilkakrotnie wodą w celu usunięcia alkalicznych produktów wytrawiania stopu.

Wilgotny katalizator poddaje się następnie odwodnieniu i „odgazowaniu” w specjalnej aparaturze, (uzbrojonej w 7 jednokierunkowych zaworów) połączonej z pompą próżniową. Urządzenie

2

takie zabezpiecza przed ewentualnymi wybuchami, które mogą zdarzać się w czasie odwadniania i „odgazowania” katalizatora. W urządzeniu tym poddaje się katalizator wilgotny działaniu zmniejszonego ciśnienia (15—20 mm Hg) najpierw w temperaturze pokojowej, a następnie przez 2 godziny w temperaturze 100°C (Badger i Sasse, The Journal of the Chem. Society 1956, 616 i 1960, 526).

W znanym sposobie przygotowania katalizatora „W-7-J” katalizator odmyty zostaje prawie całkowicie od alkaliów, tlenku glinowego i uwolniony od zaadsorbowanego wodoru. Katalizator otrzymuje się w postaci ciężkiego, czarnego proszku, który charakteryzuje się gwałtowną piroforycznością w zetknięciu z powietrzem, co wymaga stosowania odpowiednich zabezpieczeń.

W literaturze nie podaje się ani dokładnego składu używanego stopu nikiel: glin, ani żadnych informacji odnośnie składu gotowego katalizatora niklowego o symbolu „W-7-J”.

Sposób prowadzenia syntezy dwuchinolilu przy zastosowaniu znanego katalizatora niklowego „W-7-J” polega na ogrzewaniu katalizatora z chinoliną pod chłodnicą zwrotną przy zmniejszonym ciśnieniu rzędu 18 mm Hg w temperaturze 110°C. W warunkach tych po 42 godzinach uzyskuje się np. z 135 g chinoliny przy użyciu 125 g stopu Ni:Al około 8,5 g 2,2'-dwuchinolilu oraz około 20% ubocznych produktów smolistych, utrudniających oczyszczanie właściwego produktu.

Wymieniony sposób wykazuje niedogodności przy sporządzeniu katalizatora, które jest stosunkowo długotrwałe (około 10 godzin) i wymaga specjalnie zabezpieczającej aparatury. Dalszą niedogodnością jest silna piroforyczność katalizatora „W-7-J”, co utrudnia bezpieczne operowanie nim, a ponad to w czasie syntezy ilość powstających produktów ubocznych np. indoli jest wysoka co utrudnia oczyszczenie dwuchinolilu.

Stwierdzono, że można przeprowadzić syntezę połączeń typu dwuchinolilu metodą katalitycznej dehydrokondensacji chinoliny i homologów w znacznie prostszy sposób, ze znacznie większą wydajnością i że można bardzo skrócić czas procesu, jeżeli do syntezy zastosuje się w specjalny sposób przygotowany, wysokoselektywny i wysokoaktywny alkaliczny niklowy katalizator szkieletowy, oznaczony dalej symbolem „W-Alka”.

Według wynalazku do sporządzenia szkieletowego katalizatora niklowego stosuje się techniczny stop nikiel-glin o zawartości 30%—55% niklu o granulacji 0,1—0,25 mm, a więc o dużej tolerancji składu i rozdrobnienia. Do zawieszonego przez mieszanie rozdrobnionego stopu w wodzie, branej w ilości około 10-krotnej w stosunku do ilości stopu, o temperaturze 50°C, wsypuje się porcjami stały wodorotlenek potasowy lub innego metalu alkalicznego, brany w ilości 0,043 mola na każdy gram glinu zawartego w stopie, co trwa około 30 minut z uwagi na silne burzenie się mieszaniny. Potem całość miesza się dalej w temperaturze 100°C przez około 1 godzinę i w końcu oziębia się do 25°C i miesza jeszcze przez 30 minut. Po sedimentacji katalizator odsącza się od roztworu i wilgotny stosuje się bezpośrednio do syntezy.

Tym sposobem otrzymuje się katalizator w postaci ciemnoszarego proszku w ilości około 1,0—1,4-krotnej w stosunku do ciężaru użytego stopu.

Trawienie stopu nikiel-glin prowadzi się celowo w ten sposób, by w katalizatorze pozostały takie substancje jak wodorotlenek potasowy, aktywny tlenek glinowy oraz wodór adsorbowany przez szkieletową strukturę niklu. Stwierdzono bowiem, że są one niezbędne do uzyskania wysokiej aktywności katalizatora oraz decydująco wpływają na charakter przebiegu reakcji dehydrokondensacji w obecności tego katalizatora, w szczególności przy użyciu tak mało reaktywnych związków jak chinolina i jej metylowe homologi jak np. lepidyna.

W oparciu o powyższe stwierdzenie skrócono czas trawienia stopu Ni-Al za pomocą KOH w stosunku do dotychczasowej metody i całkowicie wyeliminowano takie operacje jak przemywanie katalizatora wodą, jego odwodnienie i odgazowanie.

Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku wykazuje wysoką aktywność i selektywność oraz słabe właściwości piroforyczne co powoduje, że jest łatwy w stosowaniu.

Przeciętny skład odwodnionego katalizatora, uzyskanego ze stopu o zawartości 42% niklu, jest następujący: 34% niklu, 53% uwodnionego tlenku glinowego, 6% glinu metalicznego, 4% wodorotlenku potasowego i 3% lotnych (110°C) składników. Rentgenograficznie stwierdzono obecność tlenków niklu oraz, że tlenek glinowy posiada „gamma” strukturę krystaliczną. Powierzchnia właściwa katalizatora wynosi średnio 130—170 m²/g.

Sposobem według wynalazku syntezę dwuchinolilu prowadzi się tak, że wilgotny katalizator umieszcza się w kolbie okrągłodennej lub w reaktorze metalowym, zaopatrzonym w termometr, chłodnicę i połączenie z pompą próżniową i zalewa go 8-krotną ilością chinoliny (lub metylochinoliny), po czym uruchamia się aparaturę. Najpierw pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 25—35 mm Hg oddestylowuje się wodę z częścią chinoliny lub metylochinoliny, co trwa około 30 minut. Następnie w temperaturze 125—165°C przy zmniejszonym ciśnieniu 25—35 mm Hg ogrzewa się mieszaninę reakcyjną z katalizatorem pod chłodnicą zwrotną przez 0,5—1,0 godziny. W przypadku dehydrokondensacji chinoliny proces prowadzi się w temperaturze 125—135°C, a dehydrokondensacji metylowych pochodnych chinoliny np. lepidyny w temperaturze dochodzącej do 165°C (przy 25—35 mm Hg). W podanych warunkach temperaturowych mieszanina reakcyjna znajduje się w stanie wrzenia.

Ten nowy sposób przeprowadzania syntezy dwuchinolilu umożliwia rozwinięcie pełnej aktywności katalizatora, co objawia się szybkim przebiegiem reakcji i wysoką wydajnością produktu, prawie nie zanieczyszczonego produktami smolistymi. Dłuższe prowadzenie procesu i jakiegokolwiek zmiany ujemnie wpływają na wydajność produktu i powodują szybkie zwiększenie się ilości produktów ubocznych (np. indoli), które są truciznami dla katalizatora.

Sposób według wynalazku, umożliwia przeprowadzanie syntezy dwuchinolilu z efektywnością procesu dehydrokondensacji przeszło trzystakrotnie wyższą w stosunku do znanych dotychczas metod. Jako efektywność określa się ilość produktu (100 g stopu/godzinę).

Sposobem według wynalazku otrzymuje się w wyniku dehydrokondensacji 160—200 g chinoliny w obecności wyżej opisanego katalizatora „W-Alka” otrzymanego ze 100 g stopu Ni-Al (42 : 58) w ciągu 1,5 godziny około 120—140 g czystego 2,2'-dwuchinolilu.

Uzyskane połączenia typu dwuchinolilu mogą znaleźć zastosowanie jako półprodukty do otrzymywania selektywnych środków chwastobójczych, stymulatorów wzrostu roślin, do selektywnej ekstrakcji metali rzadkich itp. Ponadto po odpowiednim oczyszczeniu wymienionych produktów w celu uzyskania czystości wymaganej od odczynników analitycznych, można stosować niektóre z nich, a przede wszystkim 2,2'-dwuchinolil i 4,4'-dwumetylo-2,2'-dwuchinolil, jako odczynniki chemiczne w znanych, bardzo subtelnych metodach analitycznych do selektywnego oznaczania śladowych ilości miedzi z czułością rzędu 8,10⁻⁷ g/ml w różnych materiałach przemysłowych, spożywczych, biologicznych itp.

Przykład I. W 4 litrowej kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w mieszało mechaniczne i termometr, umieszczono 1000 ml wody o temperaturze 50°C i 100 g rozdrobnionego, technicznego stopu nikiel-glin o zawartości 42% niklu, o granulacji 0,10—0,25 mm, po czym mieszając wprowadzono porcjami 140 g wodorotlenku potasowego w ciągu około 30 minut, utrzymując temperaturę około 100°C.

Po dodaniu wodorotlenku potasowego zawartość kolby mieszano jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze około 100°C, po czym pozostawiono do sedimentacji i ochłodzenia na okres około 30 minut. Następnie w temperaturze 25°C odsączano katalizator w ilości około 120 g, który miał wygląd szarego proszku i posiadał słabe właściwości piroforyczne. Wilgotny katalizator nikłowy przeniesiono do kolby okrągłodennej trójszyjnej o pojemności 1,5 litra i zalano 800 g chinoliny. Kolbę zaopatrzoną w termometr i chłodnicę podłączano do pompy próżniowej. Pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano w ciągu około 30 minut wodę z katalizatora i około 30 g chinoliny. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godzinę w temperaturze 135°C pod zmniejszonym ciśnieniem 35 mm Hg, po czym po ochłodzeniu jej do około 80°C pod normalnym ciśnieniem odsączono chinolinowy roztwór dwuchinolilu od katalizatora.

Katalizator przemyto następnie 100 ml gorącej czystej chinoliny, celem usunięcia z niego resztek dwuchinolilu. Zużyty katalizator nikłowy zbierano w naczyniu z wodą dla ewentualnego przerobienia go celem odzyskania niklu.

Połączone roztwory chinolinowe z dwuchinolilem pozostawiano do powolnego ochłodzenia do 18°C, celem wykrystalizowania osadu, który po odsączeniu od chinoliny zawierał około 150 g surowego 2,2'-dwuchinolilu.

Pozostałą chinolinę poreakcyjną destylowano na kolumnie pod zmniejszonym ciśnieniem i uzyskano około 700 g zregenerowanej chinoliny. Jako osad pozostał zanieczyszczony dwuchinolil, który po przemyciu zimnym benzenem i wysuszeniu dołączono w ilości 15 g do poprzednio wykrystalizowanego surowego dwuchinolilu.

Uzyskany w ogólnej ilości około 165 g surowy dwuchinolil przemyto trzykrotnie alkoholem (3 x 100 ml) i suszono w temperaturze 100°C. Otrzymany 2,2'-dwuchinolil w ilości około 160 g oczyszczano przez krystalizację z benzenu. W tym celu 160 g surowego dwuchinolilu przekrystalizowano z 1800 ml czystego benzenu i po wysuszeniu otrzymano około 140 g czystego 2,2'-dwuchinolilu w postaci błyszczących, jasnożółtych płytek o temperaturze topnienia 193—5°C.

Przykład II. Otrzymany 2,2'-dwuchinolil w ilości 160 g jak w przykładzie I oczyszczano na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem rzędu 2—3 mm Hg, odrzucając przedgon i pozostałość podestylacyjną. Zbierano główną frakcję 2,2'-dwuchinolilu w zakresie temperatur 235—242°C. Zakrzepłą, bezpostaciową, szklistą masę ucierano na proszek, a następnie krystalizowano z benzenu.

Ze 160 g surowego dwuchinolilu uzyskano w ten sposób około 130 g krystalicznego produktu w postaci błyszczących, bezbarwnych płytek o temperaturze topnienia 195—6°C. Otrzymano produkt o wysokiej czystości nadający się głównie dla celów odczynnikowych.

Przeciętna wydajność czystego 2,2'-dwuchinolilu wynosi około 80%, licząc na zużytą chinolinę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2,2'-dwuchinolilu lub jego metylowych pochodnych na drodze katalitycznej dehydrokondensacji chinoliny lub jej metylowych pochodnych przez ich ogrzewanie w fazie ciekłej w temperaturze wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem i w obecności katalizatora nikłowego szkielecowego otrzymanego przez trawienie rozdrobionego stopu nikiel-glin wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego **znamienny tym**, że dehydrokondensację prowadzi się wobec katalizatora wytworzonego na drodze traktowania rozdrobionego stopu nikiel-glin o zawartości 30—55% Ni zawieszonego w około 10-krotnej ilości wody, stałym wodorotlenkiem metalu alkalicznego, zwłaszcza potasu w ilości 0,043 mola wodorotlenku na 1 g glinu zawartego w stopie, przy czym trawienie prowadzi się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 100°C, a następnie mieszaninę oziębia się do temperatury 25°C i miesza jeszcze przez 1/2 godziny, po czym katalizator odsącza się, zalewa na zimno chinoliną lub jej metylowymi pochodnymi w ilości 5—10-krotnej w stosunku do ilości użytego stopu nikiel-glin, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje wodę do osiągnięcia temperatury wrzenia czystej chinoliny lub jej metylowych homologów, a następnie całość ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 125—165°C przy zmniejszonym ciśnieniu 25—35 mm Hg przez 1—3 godziny i wydziela produkt w znany sposób.