

PATENTE DE INVENCION

Ref.- I.C.I. Case Z/D/G.15180.

264047

17 ENE



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento y aparato para la obtención de
2:2'-dipiridilo."

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF AUSTRALIA AND NEW
ZEALAND LIMITED, de nacionalidad australiana, residente
en Imperial Chemical Industries House, 1, Nicholson
Street, Melbourne. C.2 Australia.

=====

Este invento se refiere a la producción de
2:2'-dipiridilo, por tratamiento de la piridina con un
catalizador de níquel Raney.

En el método conocido de aplicación de esta
5. reacción, la piridina y el catalizador se colocan sen-

264047



5. cillamente en contacto y la piridina se somete a reflujo. Sin embargo, se comprueba que en este método, el catalizador pierde rapidamente su actividad con el paso del tiempo y, como resultado, dá lugar a rendimientos muy reducidos. Además, resulta caro dado que el catalizador ha de cambiarse con frecuencia con lo cual se produce retardos e inconvenientes en la aplicación del procedimiento.

10. Constituye un objeto de este invento el proporcionar un método para la obtención de 2:2'-dipiridilo, partiendo de piridina, en el que la vida o duración eficaz del catalizador se prolonga en comparación con el método conocido, antes indicado. Constituye otro objeto de este invento el proporcionar un método de obtención de 2:2'-dipiridilo partiendo de piridina, por medio del cual se obtenga una período de tiempo aumentado de producción del producto.

15. Los solicitantes han descubierto que la inactivación del catalizador puede retardarse acusadamente si los productos de reacción, que comprenden el 2:2'-dipiridilo se eliminan del catalizador después de la formación, y que por este medio, pueden obtenerse una mayor duración del catalizador un período superior de tiempo de producción del 2:2'-dipiridilo, y proporciones más elevadas de producción. Han descubierto además que es conveniente mantener el catalizador a temperaturas superiores a 80°C., con preferencia entre 100 y 120°C. Se ha descubierto asimismo que es conveniente mantener la velocidad espacial, o sea la relación de masa de piridina líquida que circula mas allá del catalizador,

20.

25.

30.

17 ENE 1967

264047



por hora, a la masa de éste, superior a 3 a 1, con preferencia entre 5 á 1 y 12 á 1.

5. Consiguientemente, se proporciona un método de obtención de 2:2'-dipiridilo, en el que el catalizador de níquel Raney se mantienen en contacto con la piridina, caracterizado porque los productos de reacción que comprenden en 2:2'-dipiridilo se separan del contacto con el catalizador de modo continuo o intermitente, por desplazamiento mediante la piridina.

10. Se proporciona también un método de obtención de 2:2'-dipiridilo caracterizado porque en el procedimiento antes citado el catalizador se mantiene a una temperatura superior a 80°C. con preferencia de 100 á 120°C. Además, en el procedimiento de este invento, la

15. temperatura de reacción en el catalizador de níquel Raney, puede mantenerse, por cambio térmico, entre una corriente de piridina caliente, en vapor, y una corriente de piridina condensada, realizándose dicho cambio térmico bien directamente y simultáneamente con un intercambio de masas entre la fase líquida y la de vapor, o

20. por medio de un cambiador de calor. Además, se proporciona un procedimiento en el que la relación de la masa de la piridina líquida que circula, por hora, más allá del catalizador y en contacto con él, a la masa de catalizador se mantiene superior a 3:3, con preferencia entre 5:1 y 12:1.

25. Se proporciona también un procedimiento para la fabricación de 2:2'-dipiridilo antes definido en general en el que la piridina no reaccionada se separa

30. de los productos de reacción y se purifica, por ejemplo



264047

5. por destilación, con preferencia por rectificación en un alambique del que se retira la piridina purificada, como vapor de cabeza y se somete nuevamente al proceso catalítico antes descrito. El alambique, con preferencia tiene, en las condiciones de trabajo, una eficiencia de placa equivalente a más de 8 placas teóricas.

10. Aunque es posible llevar a cabo este procedimiento por encima de la presión atmosférica y por tanto a temperaturas superiores a 120°C. y aunque este invento no se limita al punto de ebullición de la piridina a la presión atmosférica, la ulterior ganancia de rendimiento al proceder de este modo, se anula por el inconveniente de un procedimiento a presión, y por la mayor proporción de alquitrán o brea que se forma. Está

15. También dentro del campo de este invento, el realizar el procedimiento a velocidades espaciales superiores a 12, pero a velocidades muy elevadas, por ejemplo superiores a 20, el aumento de rendimiento espacio-tiempo es menor y se anula por el aumento de coste en la recuperación del producto de la piridina sin reaccionar. En

20. el funcionamiento de la instalación, la velocidad espacial mas económica dependerá del volumen de producción deseado y del equilibrio de los demás factores del coste, por ejemplo el tamaño del convertidor (zona del cata-

25. lizador), equipo de destilación para la recuperación de la piridina sin reaccionar, y coste del vapor, pero en cualquier de los casos, se obtienen mejoras apreciables en los rendimientos, con velocidades espaciales superiores a 3.

30. Sin prejuzgar la validez de este invento por



la corrección o no de las explicaciones teóricas, se considera que el mecanismo básico de este descubrimiento, es la inactivación del catalizador no solo por subproductos de reacción o por impurezas en la piridina, sino también por el 2:2'-dipiridilo mismo.

5.

En un tipo específico el método a que este invento se refiere, se caracteriza porque la piridina, cerca de su punto de ebullición se filtra a través de un lecho poroso de catalizador de níquel Raney, seco, y además, porque el 2:2'-dipiridilo se elimina continuamente, después de la formación, del catalizador por desplazamiento mediante piridina.

10.

En otro tipo de este invento, la piridina líquida cerca de su punto de ebullición se hace pasar a través de una capa de catalizador, en dirección ascendente; en este caso, el catalizador se dispone en un receptáculo cerrado, por ejemplo un deda o manguito, abierto solamente en la parte superior, y los productos de reacción que comprenden el 2:2'-dipiridilo y la piridina sin reaccionar rebosan del tope o parte superior del receptáculo, al interior de la caldera. La piridina sometida a reflujo del condensador, se recoge por ejemplo en un embudo o por otro dispositivo colector de reflujo, conocido, y se introduce en el fondo de la

15.

capa de catalizador, por medio de tuberías. La presión precisa para producir la circulación a través del catalizador amontonado en forma de lecho, se obtiene convenientemente por la carga de piridina líquida del tubo. Este tipo tiene la ventaja de una corriente mas

20.

uniforme y más rápida de piridina a lo largo de la ca-

25.

30.



264047

pa de catalizador.

5. Un método conveniente para controlar la temperatura del catalizador cerca del punto de ebullición de la piridina, consiste en pasar vapor de piridina desde la caldera a lo largo del receptáculo que contiene el catalizador, y la piridina sometida a reflujo o sea proporcionar cambio térmico a través de las paredes del receptáculo o, como variante, permitir el cambio parcial de masas entre el vapor de piridina y la piridina sometida a reflujo.
- 10.

15. Este invento proporciona además aparatos para la producción de 2:2'-dipiridilo, que comprenden una caldera, tuberías que conectan dicha caldera con un condensador de reflujo, catalizador de níquel Raney contenido en un receptáculo y sumergido en piridina líquida; el receptáculo citado se coloca en el paso de una parte o de toda la piridina líquida que retorna del condensador a la caldera, y se prolonga un tubo de salida desde el fondo del receptáculo para desembocar en la caldera.
- 20.

25. Como variante, este invento proporciona aparatos para la producción de 2:2'-dipiridil, que comprenden una caldera, tubería para conectarla a un condensador de reflujo catalizador de níquel Raney sumergido en piridina líquida contenida en un receptáculo situado en la trayectoria de una parte o de toda la piridina líquida que retorna del condensador a la caldera, y tienen una abertura para permitir el rebosado del líquido en el receptáculo, y medios colectores del reflujo que dirigen el reflujo recogido a la parte inferior de
- 30.

197 ENE



264047

la capa de catalizador.

Dado que el catalizador se inflama espontáneamente una vez seco, es necesario conseguir que en todo momento esté cubierto por piridina líquida.

5. Para la producción en la escala de laboratorio, del compuesto a que este invento se refiere, el aparato puede ser, convenientemente, un aparato Soxhlet modificado.

10. A continuación se describen tipos prácticos de aparato de acuerdo con este invento, haciendo referencia al dibujo adjunto, en el que.

La figura 1 es un corte longitudinal de un aparato, y

15. La figura 2 es un corte longitudinal de un segundo aparato.

20. Con referencia a la figura 1 del dibujo, el aparato representado comprende una caldera 3 que a través de una tubería 4 se abre en un recipiente aislado 5 que, a su vez, se abre en un condensador de reflujo 6 situado axialmente por encima del recipiente 5. El condensador 6 está abierto a la atmósfera.

25. En el interior del recipiente 5 y coaxialmente con él, se dispone una vasija tubular de reacción 7. Un disco 8 de vidrio sinterizado, permeable para el líquido, se prolonga a través del tubo 7, junto al extremo inferior cerrado del mismo, y un tubo lateral 9 se abre al interior del espacio comprendido entre el disco 8 y el extremo del tubo 7, para prolongarse al exterior y hacia arriba, a lo largo de parte de la longitud del tubo 7. Dentro del tubo 7 y para apoyarse
- 30.



264047

en el disco 8, se coloca catalizador de níquel Raney, seco, 10 cubierto por una cantidad 11 de piridina.

En funcionamiento se hierve otra cantidad 12 de piridina en la caldera 3, a una temperatura de 115°C. aproximadamente, dependiente de la presión atmosférica.

5.

El vapor asciende a través del recipiente 5 al exterior del tubo 7 al condensador 6, donde se condensa y cae en el tubo 7. Dado que la carga hidrostática de piridina 11 aumenta, parte de la piridina 11 se vé obliga-

10.

da a atravesar el catalizador 10. La parte de la piridina que atraviesa el catalizador, reacciona para formar 2:2'-dipiridilo, y los productos de la reacción, junto con la piridina sin reaccionar se impulsan hacia arriba a través del tubo lateral 9 desde el extremo

15.

abierto del cual los productos de reacción y la piridina caen al interior de la caldera 3. La piridina sin reaccionar vuelve a tratarse a través del aparato. De cuando en cuando, la piridina y los productos de reacción pueden renovarse en la caldera 3, y añadirse piridina nueva hasta que el catalizador se inactive.

20.

Utilizando este aparato el catalizador se mantiene en todo momento cubierto con piridina, evitando así el peligro de fuego. Además, los productos de reacción se separan continuamente del contacto con el catalizador, poco después de la formación.

25.

En el aparato representado en la figura 2, la caldera 3, el tubo 4, el recipiente 5 y el condensador de reflujo 6, son de la misma construcción descrita con referencia a la figura 1. Dispuesto en el interior del recipiente 5 y coaxilmente con el, existe un tubo sepa-

30.



264047

5. rado 13, cerrado en el extremo inferior, y parcialmente lleno con catalizador de níquel Raney, seco 14; el resto del tubo 13 está ocupado por piridina 15. Un embudo 16 se inserta axialmente dentro del catalizador 14 en dirección axial, de tal modo que la boca de dicho embudo está por encima del extremo abierto del tubo 13, y el extremo inferior del vástago del embudo se abre en la región inferior del tubo 13.

10. En funcionamiento, en la caldera 3 se hierve otra cantidad 12 de piridina; el vapor de piridina asciende entre el tubo 13 y el recipiente 5, al condensador 6. El vapor condensado cae al interior de la boca del embudo 16, donde constituye una carga hidrostática suficiente para impulsar parte de la piridina hacia arriba desde el extremo inferior del vástago del embudo, a través del catalizador 14, para rebosar del tubo 13 al interior de la caldera 3. Al pasar a través del catalizador 14, parte de la piridina reacciona en contacto con él, y los productos de reacción se llevan al interior de la caldera 3. La piridina sin reaccionar, vuelve a circular a través del aparato. La piridina y los productos de reacción pueden retirarse de la caldera 3 y sustituirse por nueva piridina.

15. También en este aparato, el catalizador se mantiene cubierto con piridina, y los productos de reacción se retiran continuamente del contacto con el catalizador muy poco después de formarse muchos productos de reacción.

20. Los ejemplos siguientes aclaran este invento:
30. EJEMPLO 1. Se preparo níquel Raney seco y degasificado,

264047



partiendo de una aleación de níquel (100 g.) en un frasco evacuado y por el método convencional descrito por Badger y Sasse(J.Chem.Soc. 1956,616). En el catalizador de níquel Raney, se introdujeron 300 g. de piridina comercial

- 5. de un punto de ebullición de 29C. aproximadamente; la pasta de catalizador en piridina se trasladó al tubo 7 del aparato representado en la figura 1, o sea, un aparato tipo Soxhlet modificado, ejerciendo gran cuidado para impedir la exposición del catalizador seco al aire,
- 10. ya que debe tenerse en cuenta la naturaleza pirofórica conocida del catalizador, y dejando que el exceso de piridina de la parte superior de la capacidad del tubo rebosara al interior de la caldera 3 a través del tubo 9. En el tubo, el catalizador formó una capa de un espesor de 5 cm. aproximadamente, con una carga de 20 cm. de piridina.
- 15.

La caldera 3 se calentó de tal modo que la corriente de piridina líquida sometida a reflujo, a través del catalizador, fuera del orden de 10 ml./minuto aproximadamente. De cuando en cuando, la reacción se interrumpía, y la mezola de la caldera se sustituía por piridina nueva. El producto se aislo por destilación con los siguientes resultados:

	<u>Tiempo</u>	<u>Dipiridilo total aislado</u>
25.	11 horas	66 g.
	23 "	106 "
	44 "	149 "
	91 "	216 "
	114 "	251 "
30.	163 "	289 "

264047

17 EN



<u>Tiempo</u>	<u>Dipiridilo total aislado</u>
256 Horas	347 g.
346 "	400 "

5. La extrapolación de la curva de rendimiento proporciona un rendimiento final de alrededor de 500 g.

10. El 2:2'-dipiridilo hervía a 4°C. en una zona de 4°C., o sea de 146 á 150°C., aproximadamente a 20 mm. de presión de mercurio, y estaba prácticamente libre de isómeros indeseados. Sin embargo se coloreaba en marrón después de conservarlo durante unas pocas semanas. La piridina recuperada, se examinó por cromatografía gaseosa, y reveló ser de calidad equivalente al material de partida. Se produjo algún residuo de destilación, pero en cantidad inferior al 5% en peso del producto.

15. EJEMPLO 2. - Para comparación, se realizó un experimento en el que se utilizó el mismo catalizador y una piridina igual, en las mismas cantidades, pero con el catalizador permanentemente sumergido en la cantidad total de piridina hirviendo en la caldera, sin emplear el aparato Soxhlet modificado; se obtuvieron los resultados siguientes:

	<u>Tiempo, horas</u>	<u>Dipiridilo total aislado g.</u>
	11	14
	51	19,7
25.	141	20,3

30. Resulta por tanto evidente que el empleo del método y del aparato a que este invento se refiere, proporcionan un notable aumento en la vida o duración eficaz del catalizador, con el consiguiente perfeccionamiento de la producción comercial de 2:2'-dipiridilo.

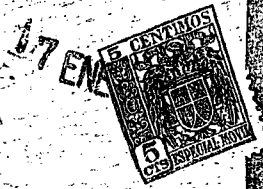


264047

- EJEMPLO 3 - Se repitió el experimento del ejemplo 1, usando, sin embargo el aparato de la figura 1, en una forma ligeramente modificada. El anillo formado entre el recipiente externo 5 y el tubo 7 se llenó de hélices de vidrio para proporcionar una columna de rectificación atestada. Durante el experimento, parte de la piridina sometida a reflujo se destruyó sobre la empacatura por medios conocidos, no representados en la figura 1, y el resto del reflujo se dirigió al interior del tubo 7. La proporción total de ebullición se conservó a un nivel tal que la proporción de circulación de la piridina líquida a través del tubo 7, fuera aproximadamente 10 ml. /minuto, y la rectificación alcanzada en el anillo fué la equivalente a 8 placas teóricas aproximadamente. La reacción se conservó durante 114 horas y el producto se aisló por destilación como en el ejemplo 1. El rendimiento total después de 114 horas, fué de 343 g. Comparado con el ejemplo 1, esto supone una mejora del 37% en el rendimiento.
- Una disposición modificada habría sido la interposición de una columna fraccionadora, rellena, entre la caldera 3 y el recipiente exterior 5 de la figura 1.

- EJEMPLO 4. - Se repitió el ejemplo 1, utilizando sin embargo una proporción de circulación de piridina líquida a través de la capa de catalizador, de 5,8 litros por minuto aproximadamente. Después de mantener la reacción durante 55 minutos se obtuvo un rendimiento total de 114 g. de 2:2'-piridilo. Aunque este rendimiento era todavía muy superior a los del ejemplo 2 comparado con

264047



el ejemplo 1, demostró el ventajoso efecto de la mayor velocidad espacial del ejemplo 1 en el rendimiento espacio-tiempo.

5. EJEMPLO 5. - Se repitió el experimento del ejemplo 1, con el condensador 6 sin comunicar con la atmosfera, y la presión en el sistema reducida por medio de una bomba de vacío para proporcionar un punto de ebullición de 100°C. aproximadamente, en la caldera. La proporción de circulación de la piridina más allá del catalizador en estas condiciones era también de 10 ml./minuto aproximadamente. El rendimiento total obtenido después de 60 horas fué de 108 g. o sea, si los resultados del ejemplo 1 se representan graficamente y el rendimiento a las 60 horas se estima por interpolación, el rendimiento del ejemplo 5 fué aproximadamente el 60% del obtenido en el ejemplo 1 a 115°C., demostrándose así el efecto de la temperatura.

15. EJEMPLO 6. - Se repitió el ejemplo 1 utilizando una proporción de circulación de piridina líquida a través de la capa de catalizador, de 8,4 ml./minuto aproximadamente. Al cabo de una hora, se obtuvo un rendimiento de 11,5 g. de 2:2'-dipiridilo.

20. EJEMPLO 7. - Se repitió el ejemplo 1, utilizando el aparato de la figura 2 en lugar del representado en la figura 1. Se obtuvieron resultados prácticamente idénticos.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle.

30.



en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Nueva Zelanda con fecha 18 de enero de 1.960, nº 56.579 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España:" PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCION DE 2:2'-DIPIRIDILO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1ª.- Procedimiento para la obtención de 2:2'-dipiridilo, caracterizado por mantenerse un catalizador de níquel Raney en contacto con la piridina, y porque los productos de reacción que contienen 2:2'-dipiridilo, se retiran del contacto con el catalizador, continua o intermitentemente, por separación mediante piridina.

15.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los productos de reacción que contienen 2:2'-dipiridilo se separan de la piridina sin reaccionar y ésta vuelve a tratarse con el catalizador.

20.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el proceso de separar los productos de reacción que contienen 2:2'-dipiridilo, de la piridina, se lleva a cabo por destilación, y la piridina destilada se condensa y trata de nuevo.

25.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo en un alambique cuya eficiencia de sus placas en las condiciones de trabajo es equivalente a la de más de 8

30.



264047

placas teóricas.

5. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la piridina en contacto con el catalizador se mantienen a una temperatura superior a 80°C.
10. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque la piridina en contacto con el catalizador se mantienen a una temperatura comprendida entre 100 y 120°C.
15. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción en el catalizador de níquel Raney se mantiene por cambio térmico entre una corriente de vapor de piridina caliente y una corriente de piridina condensada; este intercambio térmico se realiza directa y simultáneamente con el intercambio de masas entre las fases líquida y de vapor, o por medio de un cambiador de calor.
20. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la piridina se mantienen cerca de su punto de ebullición o en él.
25. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de la masa de piridina líquida que circula por hora mas allá del catalizador y en contacto con él, a la masa de catalizador, es superior a 3:1.
30. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque la relación de piridina líquida que circula por hora más allá del catalizador y en con-



264047

tacto con él, a la masa de catalizador, está comprendida entre 5:1 y 12:1.

5. 11ª.- Procedimiento, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos 1, 3 ó 4.

10. 12ª.- Aparato para la aplicación práctica del procedimiento antes especificado, caracterizado por comprender una caldera, tubos de conexión entre ésta y un condensador de reflujo; catalizador de níquel Raney sumergido en turbina líquida, contenido en un receptáculo situado en la trayectoria de una parte o de toda la piridina líquida que regresa del condensador a la caldera, y un tubo de salida prolongado desde el fondo del receptáculo para abrirse en la caldera

15. 13ª.- Aparato, caracterizado por comprender una caldera, tubería de conexión de ésta con un condensador de reflujo, catalizador de níquel Raney sumergido en piridina líquida contenida en un receptáculo situado en la trayectoria de parte o de toda la piridina líquida que retorna del condensador a la caldera, y con una abertura para permitir el rebosado del líquido del receptáculo, y medios de recogida del reflujo para dirigirlo al fondo de la capa de catalizador.

20. 14ª.- Aparato, según reivindicación 12ª ó 13ª, caracterizado porque la tubería de conexión de la caldera al condensador de reflujo constituye una columna rectificadora que contiene el medio para conseguir la eficiencia de rectificación.

25. 15ª.- Procedimiento y aparato para la obtención de 2:2'-dipiridilo; tal y como queda sustancialmente

30.



264047

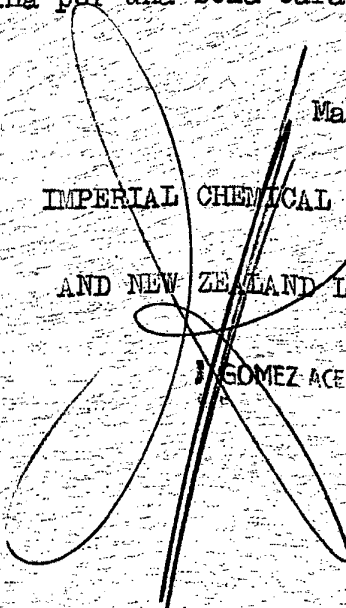
descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17ENE 1906.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF AUSTRALIA
AND NEW ZEALAND LIMITED.

D. GOMEZ ACEBO Y CAÑA



ESCALA VARIABLE



264047

264047

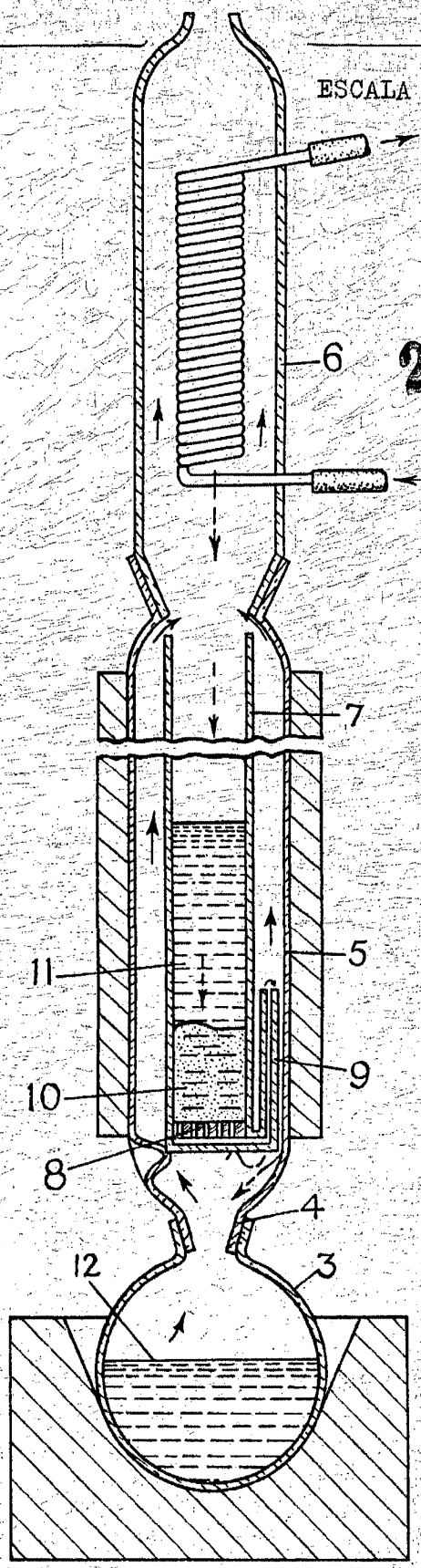


FIG. 1

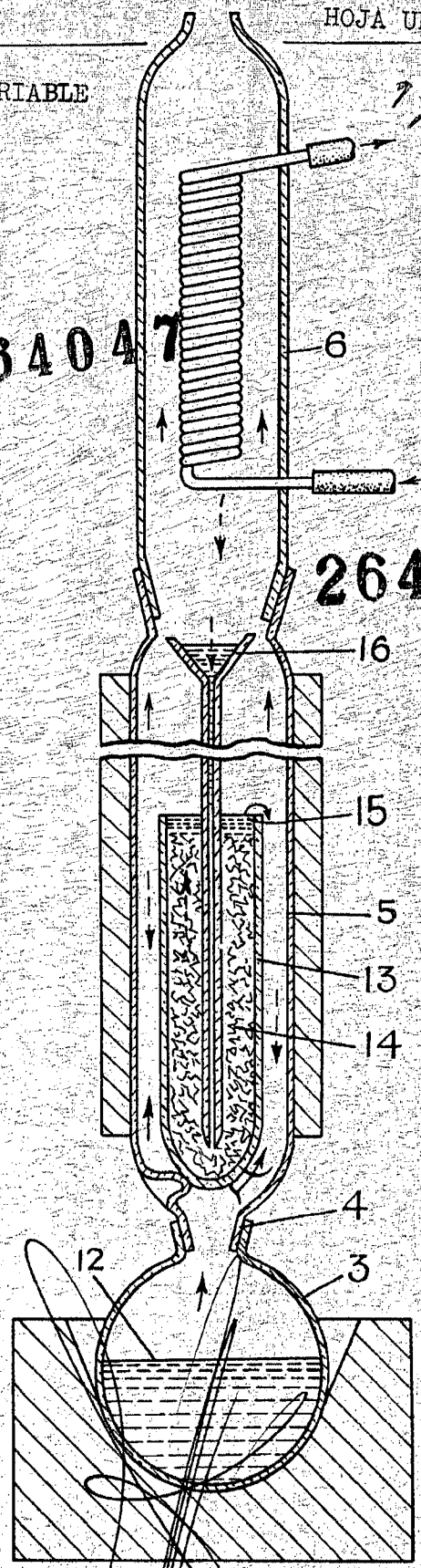


FIG. 2

Madrid, 7-ENE 1961

J. GOMEZ ACEBO Y MODER