

(11) Patento numeris: **3261**

(51) Int.Cl.⁵: **C07D 211/06,**
C07D 213/02

(21) Paraiškos numeris: **IP1906**

(22) Paraiškos padavimo data: **1994 04 01**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 05 25**

(31,32,33) Prioritetas: **01014/93, 1993 04 02, CH 00037/94, 1994 01 06, CH**

(72) Išradėjas:
Josef Heveling, CH
Erich Armbruster, CH
Walter Siegrist, CH

(73) Patento savininkas:
LONZA AG, Gampel/Wallis, 4002 Basel, CH

(74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
3-Metilpiperidino ir 3-metilpiridino gavimo būdas

(57) Referatas:

3-Metilpiridino gamybos būdas iš dujinio 2-metil-1,5-diaminopentano, leidžiant pradines medžiagas virš dviejų skirtingų katalizatorių.

Šiame išradime aprašomas 3-metilpiperidino (MPI) ir 3-metilpiridino (PIC) gamybos būdas iš 2-metil-1,5-diaminopentano (MPDA).

- 5 3-metilpiperidinas naudojamas vulkanizacijai pagreitin-
ti bei kaip priedas tepalams. 3-metilpiridinas naudo-
jamas kaip tirpiklis bei kaip tarpinis produktas
gaminant nikotino rūgštį.
- 10 Iš paraiškos WO 90/00546 žinoma, kad 3-metilpiperidino
ir 3-metilpiridino mišinius galima gaminti iš 2-metil-
1,5-diaminopentano leidžiant dujines pradines medžiagas
virš metalo oksidų katalizatoriaus, esant 500-600°C
temperatūrai. Labiau tinkami katalizatoriai yra vario
15 chromitas, molibdeno oksidas arba vanadžio oksidas.
Paprastai šie katalizatoriai yra ant nešiklio.
Priklausomai nuo reakcijos temperatūros piperidino ir
piridino santykis kinta. Šiame patente taip pat minima,
kad kaip katalizatorius galima naudoti rūgštinius
20 oksidus, pvz., SiO_2 arba silicio-aliuminio oksidus be
kitų priedų. Tačiau tokiu būdu gautos išeigos yra
mažos. Nėra duomenų apie katalizatoriaus aktyvumą po
ilgesnio laiko.
- 25 Iš JAV patento Nr. 3903079 yra žinomas dipakeistų
alkanų, turinčių pirmines ir/arba hidroksilo grupes,
cikloamonolizės būdas. Katalizatoriumi naudojami
metalų labiau tinka varis, paladis, manganas, nikelis
30 arba chromas. Reakcija atliekama dalyvaujant amoniakui.
Gaunamos kuklios išeigos. Gaminant piperidiną iš 1,5-
pentadiolio gaunama 75% išeiga.

- Šio išradimo tikslas yra sukurti pramoninį 3-metil-
35 piperidino gamybos iš 2-metil-1,5-diaminopentano būdą,
kuris leistų gauti dideles išeigas. Katalizatorius turi
išlikti aktyvus ilgą laiką.

Šio tikslo realizavimo būdas nurodytas išradimo apibrėžties 1 punkte. Išradimo apibrėžties 1 punkte paminėti Al ir/arba Si oksidai - tai atskirų metalų oksidai, pavyzdžiui, Al_2O_3 , mišrūs oksidai $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, taip pat jų kristaliniai junginiai, pavyzdžiui, aliumosilikatai, ypač ceolitai.

Svarbu, kad šie junginiai pasižymėtų rūgštinėmis savybėmis ir turėtų specifinį paviršiaus plotą didesnę nei $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Rūgštinės savybės priklauso nuo rūgštinių ir bazinių centrų santykio, kuris pagal šį išradimą turi būti didesnis nei 2. Analitiniu būdu rūgštūs centrai nustatomi negrižtamos NH_3 absorbcijos metodu esant 80°C , o baziniai centrai - negrižtamos CO_2 absorbcijos metodu esant 80°C . Pagal šį išradimą labiausiai tinkami katalizatoriai yra aktyvuotas Al_2O_3 , mišrūs oksidai $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ arba ceolitai. Ceolitai yra kristaliniai, natūralūs arba sintetiniai aliumosilikatai, pasižymintys gerai organizuota struktūra su kieta tridimensine gardele iš SiO_4 ir AlO_4 tetraedrų, kurie surišti deguonies atomu. Silicio ir aliuminio atomų, surišėtų deguonimi, santykis yra 1:2. Tetraedrų, turinčių aliuminį, elektrovalentiškumas kompensuojamas įjungiant į kristalo struktūrą kationus, pavyzdžiui, šarminių metalų arba vandenilio jonus. Galimi kationų mainai. Prieš dehidrataciją erdvė tarp tetraedrų užpildoma vandens molekulėmis džiovinant bei kalcinuojant.

Jei ceolitas dėl jo gamybos ypatumų nėra aktyvios rūgštinės formos, o yra, pavyzdžiui, Na formos, galima jį visiškai arba iš dalies pervesti į pageidaujamą rūgštinę H-formą, veikiant amonio jonais, po to kalcinuojant arba veikiant rūgštimis.

Katalizatoriais labiau tinka kieti katalizatoriai ir
eduktas, leidžiamas virš katalizatoriaus kartu su
vandeniliu arba su inertinėmis dujomis, pavyzdžiui,
5 azotu kaip nešikliu.

Reakcijos temperatūra yra $300-400^{\circ}\text{C}$, labiau tinka
temperatūra $305-375^{\circ}\text{C}$. Slėgis nuo 0 iki 10 barų, labiau
tinka 0-5 barų viršslėgis. Katalizatoriaus apkrovimas
10 apskaičiuojamas pagal 'Mass Hourly Space Velocity'
(MHSV). Šiuo atveju labiau tinkama MHSV reikšmė yra nuo
2,1 iki 4,2 g edukto vienam g katalizatoriaus vienai
valandai. Pradinis garų pavidalo produktas gali būti
skiedžiamas, geriau skiesti azotu arba vandeniliu.

15 3-Metilpiperidinas gali būti paverstas 3-pikolinu,
naudojant žinomus dehidrinimo metodus. Tokiu būdu 3-
metilpiperidino srovė, atsirandanti pagal šiame
išradime aprašytą būdą, gali būti toliau nukreipta
20 tiesiai virš dehidrinimo katalizatoriaus taip, kad po
ciklizacijos iš karto vyktų dehidrinimas. Tai yra
įmanoma, nes gaunamas labai švarus 3-metilpiperidinas,
kuriame praktiškai nėra MPDA. Parodyta, kad dehidrinimo
katalizatoriaus aktyvumui MPDA turi didelę įtaką.

25 Kaip dehidrinimo katalizatoriai dažniausiai naudojami
taurieji metalai, pavyzdžiui, Pd arba Pt ant nešiklio.
Ypač tinkami pasirodė esą dehidrinimo katalizatoriai,
pagaminti iš amorfinio silicio aliuminio oksido jonų
30 mainais su tirpiu paladžio kompleksu, pavyzdžiui, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Amorfiniai silicio aliuminio oksidai iš
pradžių dehidratuojami ir prisotinami amoniaku. Jonų
mainai su tirpiu paladžio kompleksu vyksta suspen-
duojant amorfinį oksidą komplekso tirpale. Kitas būdas
35 - komplekso tirpalas leidžiamas per amorfinio oksido
sluoksni, tačiau priešingai nei pirmuoju atveju,

tolygus pasiskirstymas galimas tik pasiekus pilnus mainus.

5 Naudojant šiuos metodus, per vieną stadiją galima pasiekti iki 5% paladžio koncentraciją, vartojant gana praskiestus tirpalus, pavyzdžiui, 0,01 mol/l $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

10 Labiau tinkama dehidrinimo reakcijos temperatūra yra 220-400°C. Pagal metodiką ciklizacijos katalizatorius dedamas tiesiog ant dehidrinimo katalizatoriaus karkaso ir iš viršaus leidžiamas 2-metil-1,5-diaminopentanas. Geresnė metodika, kai katalizatoriai yra atskiruose reaktoriuose. Tai leidžia nepriklausomai kontroliuoti
15 temperatūrą, o taip pat nepriklausomai regeneruoti katalizatorius.

Toliau pateikiami pavyzdžiai demonstruoja šio išradimo būdo įgyvendinimą. Visi pavyzdžiuose nurodyti virš-
20 slėgiai tai ne absoliutūs skaičiai, o slėgis virš atmosferos slėgio.

1-11 pavyzdžiai

25 Žemiau pateikiamoje 1 lentelėje esantys metildiami-
npentano (MPDA) ciklizacijos į metilpiperidiną (MPI)
pavyzdžiai sintetinami pagal toliau pateiktas meto-
dikas. Pavyzdžiai nr. 1, 2 ir 3 yra palyginamieji
pavyzdžiai ir šiam išradimui nepriklauso.

30 Reaktorius (skersmuo 13 mm) užpildomas 3 g katali-
zatoriaus (granulių dydis 0,32-1 mm). MPDA leidžiamas
garų pavidalu azoto srovėje (15 ml/min, slėgis 5 barai)
virš katalizatoriaus.

35 Katalizatoriaus gardelė šildoma pakopomis ir reakcijos
mišinys analizuojamas dujų chromatografu. Kuo akty-

vesnis katalizatorius, tuo žemesnės temperatūros reikia MPDA ciklizacijai į MPI. Atsižvelgiant į temperatūras, kurių reikia pasiekti maksimalią išeigą, bei katalizatoriaus apkrovimą (MHSV), galima palyginti naudojamų katalizatorių aktyvumą.

Lentelės papildytos vartojamų katalizatorių parametrais.

1 lentelė

MPDA ciklizacija į MPI

Pavyzdys	Katalizatorius	T, °C	p, bar	MHSV, g/(gh)	MPI, % produkte	Gardelės plotas m ² /g	Porų tūris cm ³ /g
1	Cu chromitas	380	5.0	2.1	13.3	120	0.37
2	ZrO(OH) _x	350	5.0	2.1	6.5	240	0.25
3	SiO ₂	400	5.0	4.2	63.0	347	1.18
4	Al-4405 E	375	5.0	4.2	90.5	256	0.75
5	Al-03996 E	350	5.0	2.1	89.0	211	0.74
6	K-Y	360	5.0	4.2	94.9		
7	H-Y	320	5.0	4.2	97.6		
8	H-Y	325	5.0	4.2	97.6		
9	H-Y	325	1.8	4.2	98.7		
10	Si-235-1 T	320	5.0	4.2	99.3	376	0.5
11	H-ZSM-5	305	5.0	4.2	99.6		

Cu chromitas: Cu-1230 R (Engelhard; 29% Cu, 32% Cr, 6% Ba)

Al-4405 E: 97% Al₂O₃ - 3% SiO₂ (Engelhard)

Al-3996 E: Al₂O₃ (Engelhard)

K-Y: ceolitas Y, K⁺ pakeistas

H-Y: ceolitas Y (Degussa)

Si-235-1 T: 87% SiO₂ - 13% Al₂O₃ (Engelhard)

H-ZSM-5: 54.5% Pentasil (Si/Al = 18) + 45.5% surišėjo

12 pavyzdys

MPDA pavertimas 3-pikolinu

5 Reaktorius (skersmuo 13 mm) užpildomas 4 g Pd katalizatoriaus (1% Pd/Al₂O₃) ir pridedama 3 g H-ZSM-5. (Eduktas visada dedamas į viršutinę reaktoriaus dalį. Reakcijos sąlygos: temperatūra 305-320°C, 15 ml/min N₂,
10 slėgis 5 barai. Kai temperatūra yra 305-320°C ir, esant MHSV reikšmei 0.6 g/(g h), pasiekama iki 97% 3-pikolino išeiga, o vienintelis kitas produktas yra 2.9% MPI. Tai reiškia, kad visas MPDA virsta reikiama is produktais (granulių dydis 0,32-1 mm). MPDA leidžiamas
15 garų pavidalu azoto srovėje (15 ml/min, slėgis 5 barai) virš katalizatoriaus. Per 10 dienų katalizatoriaus dezaktyvizacijos neužfiksuota. Vietoje azoto kaip nešiklį galima naudoti vandenilį. Nauja metodika įgalina padidinti katalizatoriaus aktyvumą, selektyvumą
20 ir prailginti jo tarnavimo laiką.

13 pavyzdys

25 3-Pikolino gamyba dviejuose atskiruose reaktoriuose iš komercinio MPDA (MPDA pavertimas 3-pikolinu per dvi stadijas, išsiskiriant MPI)

I Stadija. Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3 g amonio formos ZSM-5 (granulių dydis 0.5-1 mm). MPDA
30 leidžiamas garų pavidalu azoto srovėje (15 ml/min, slėgis 5 barai, temperatūra 335°C) virš katalizatoriaus. MHSV reikšmė yra 4.2 g katalizatoriaus per valandą. Naudojamas komercinis MPDA, gautas iš firmos Du Pont de Nemours, prekybinis pavadinimas - Dytek A.
35 Bandymas truko 280 valandų. Katalizatoriaus dezaktyvacijos požymių neužfiksuota. Produktas kondensuojamas,

susidaręs amoniakas išgaruoja. MPI išeiga praktiškai kiekybiška (99.5%).

II Stadija. Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 10 g
 5 dehidrinimo katalizatoriaus $\text{Pd-MgCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. MPI iš I
 stadijos leidžiamas garų pavidalu azoto srovėje (15
 ml/min, slėgis 1 baras, temperatūra 280°C) virš
 katalizatoriaus. MHSV reikšmė sudaro 0.23 g MPI vienam
 gramui katalizatoriaus per valandą. Bandymas truko 190
 10 valandų. Neužfiksuota katalizatoriaus dezaktyvacijos
 požymių. Po 190 valandų dujų chromatografu nustatyta
 tokia produktų sudėtis: 99.3% 3-pikolino, 0.4% MPI.

14 pavyzdys

15 3-Pikolino gamyba dviejuose atskiruose reaktoriuose iš
 komercinio MPDA (MPDA pavertimas 3-pikolinu per dvi
 stadijas, neišskiriant MPI)

20 Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3 g $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$
 (granulių dydis 0.5-1 mm). MPDA leidžiamas garų pavi-
 dalu azoto srovėje (15 ml/min, slėgis 1 baras,
 temperatūra 320°C) virš katalizatoriaus. MHSV reikšmė
 sudaro 1-2 g MPDA vienam gramui ZSM-5 per valandą.

25 Naudojamas komercinis MPDA, gautas iš firmos Du Pont de
 Nemours, prekybinis pavadinimas - Dytek A. Garų
 pavidalo produktas, gautas iš ciklizacijos reaktoriaus,
 leidžiamas tiesiai į antrąjį reaktorių. Šiame reak-
 toriuje yra 12 g dehidrinimo katalizatoriaus $\text{Pd} + \text{MgCl}_2$

30 ant nešiklio Al_2O_3 (granulių dydis 0.32-1 mm). Reakcija
 vykdoma esant 280°C ir 1 barui slėgio. Po 220 reakcijos
 valandų kondensatas, gautas iš dehidrinimo reaktoriaus,
 yra sudarytas iš 99.1% 3-pikolino ir 0.9% MPI (dujų
 chromatografija). Neužfiksuota nei vieno kataliza-
 35 toriaus dezaktyvacijos požymių.

15 pavyzdys (Palyginamasis pavyzdys)

1%-io $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas impregnavimo būdu.

5

Į 540 g dejonizuoto vandens pridedama 6.3 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ hidrato (Heraeus) ir 15.3 g konc. HCl . Tokio tirpalo pH yra 0.7. Šį tirpalą supila į 250 g Al_2O_3 (Al-4191 E 1/16" pagal Engelhard), kuris prieš tai sudrėkinamas dejonizuotu vandeniu. Impregnavimas trunka 3 dienas. Po to tirpalas dekantuojamas ir katalizatorius džiovinamas 20 val. 150°C temperatūroje. Toliau jis kalcinuojamas 2 valandas esant 550°C . Katalizatorius granuliuojamas ir sietais surenkama frakcija 0.315-1 mm.

15

16 pavyzdys (Palyginamasis pavyzdys)

3%-io $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas impregnavimo būdu.

20

Al_2O_3 granuliuojamas ir naudojama frakcija 0.315-1 mm. gaminami trys impregnavimo tirpalai iš 150 g dejonizuoto vandens ir 1.8 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ hidrato (Heraeus) ir 2.63 g konc. HCl . Tokio tirpalo pH yra maždaug 0.8. 70 g nešiklio impregnuojama kiekviename tirpale po 24 valandas. Po kiekvieno impregnavimo katalizatorius nuplaunamas 100 ml dejonizuoto vandens, džiovinamas 2 valandas vakuuminėje spintoje esant 150°C ir kalcinuojamas džiovinimo krosnyje 2 valandas esant 550°C .

30

17 pavyzdys (Palyginamasis pavyzdys)

4%-io $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas impregnavimo būdu.

35

Gaminami du impregnavimo tirpalai iš 150 g dejonizuoto vandens ir 1.25 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ hidrato (Heraeus) ir 2.24 g

konc. HCl. Tokio tirpalo pH yra maždaug 0.8. 50 g katalizatoriaus iš pavyzdžio 2 impregnuojama iš eilės šiuose tirpaluose. Po kiekvieno impregnavimo katalizatorius nuplaunamas 100 ml dejonizuoto vandens, 5 džiovinamas 2 valandas esant 150°C vakuuminėje spintoje ir kalcinuojamas džiovinimo krosnyje 2 valandas esant 550°C.

18 pavyzdys

10

5%-io Pd/Al₂O₃ katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su [Pd(NH₃)₄]²⁺

15

Si/Al oksidų nešiklis (13 sv. % Al₂O₃) Si-235-1 T pagal Engelhard granuliuojamas ir naudojama frakcija 0.315-1 mm. 5 g granulato džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (36 g). Gaminamas 0.01 M [Pd(NH₃)₄]Cl₂ tirpalas: į 100 ml 0.84 M vandeninio tirpalo pridedama 0.375 g PdCl₂ ir maišoma 15 min esant 85°C. Tirpalas ataušinamas ir norima koncentracija pasiekama pridedant vandens. 20 g prieš tai apdoroto nešiklio maišoma 24 valandas su 2542 ml 0.01 moliarinio Pd druskos tirpalo. Po to katalizatorius plaunamas 6 kartus po 500 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C. 25 Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 5 svorio % Pd.

19 pavyzdys

30

5%-io Pd/Al₂O₃ katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su [Pd(NH₃)₄]²⁺

35

150 g Si/Al oksidų nešiklio (15 sv. % Al₂O₃) Si-HP-87-069T pagal Engelhard džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (60 g).

70 g prieš tai apdoroto nešiklio maišoma 20 valandų su 3720 ml 0.01 moliarinio Pd druskos tirpalo, pagaminto pagal 18 pavyzdyje pateiktą metodiką. Po to katalizatorius plaunamas 6 kartus po 1000 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 15 valandų esant 120°C. Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 5 svorio % Pd.

20 pavyzdys

10

3%-io Pd-SiO₂/Al₂O₃ katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su [Pd(NH₃)₄]²⁺

120 g Si/Al oksidų nešiklio (15 sv. % Al₂O₃) Si-HP-87-069T pagal Engelhard džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (35 g).

35 g prieš tai apdoroto nešiklio maišoma 24 valandas su 1030 ml 0.01 moliarinio Pd druskos tirpalo, pagaminto pagal 18 pavyzdyje pateiktą metodiką. Po to katalizatorius plaunamas 6 kartus po 1000 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C. Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 3 svorio % Pd.

25

21 pavyzdys

1%-io Pd-SiO₂/Al₂O₃ katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su [Pd(NH₃)₄]²⁺

30

76.5 g Si/Al oksidų nešiklio (15 sv. % Al₂O₃) Si-HP-87-069T pagal Engelhard džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (69 g).

35

Gaminamas 0.0033 M [Pd(NH₃)₄]Cl₂ tirpalas: į 100 ml 0.84 M vandeninio amoniako tirpalo pridedama 0.375 g PdCl₂

ir maišoma 15 min. esant 85°C . Tirpalas ataušinamas ir norima koncentracija pasiekama pridedant vandens.

35 g prieš tai apdoroto nešiklio maišoma 24 valandas su
5 1030 ml 0.0033 moliarinio Pd druskos tirpalo, pagaminto pagal 18 pavyzdyje pateiktą metodiką. Po to katalizatorius plaunamas 6 kartus po 1000 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C . Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 1 svorio % Pd.

10

22 pavyzdys

1%-io $\text{Pd-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas naudojant PdCl_2

15

150 g Si/Al oksidų nešiklio (15 sv. % Al_2O_3) Si-HP-87-069T pagal Engelhard džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (60 g).

20

Pagal metodiką, pateiktą 18 pavyzdyje, gaminamas 0.015 M PdCl_2 tirpalas.

25

35 g prieš tai apdoroto nešiklio maišoma 24 valandas su
1000 ml 0.015 moliarinio Pd druskos tirpalo, pagaminto pagal 18 pavyzdyje pateiktą metodiką. Po to katalizatorius plaunamas 2 kartus po 500 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C . Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 1.4 svorio % Pd, chloro kiekis nesiekia 0.01%.

30

23 pavyzdys

6%-io $\text{Pd-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ stiklinėje kolonoje

35

900 g Si/Al oksidų nešiklio (15 sv. % Al_2O_3) Si-HP-87-069T 1/8" pagal Engelhard džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio 1.25 valandos leidžiamas sausas amoniakas (155 g).

Gaminama 67.6 l 0.01 M $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ tirpalo: į 31.7 l 0.84 M vandeninio amoniako tirpalo pridedama 119 g PdCl_2 ir maišoma esant 85°C kol tirpalas nuskaidrėja. Tirpalas ataušinamas ir norima koncentracija pasiekama pridedant 35.9 l vandens.

Šiuo nešikliu užpildoma stiklinė kolona (ilgis 115 cm, skersmuo 6.5 cm) ir 15 valandų peristaltiniu siurbliu per nešiklį pumpuojamas Pd tirpalas (60 l/val). Po to katalizatorius maišant plaunamas 6 kartus po 9 litrus dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C džiovinimo krosnyje. Geltono katalizatoriaus (982g) sudėtyje yra maždaug 6 sv. % paladžio.

24 pavyzdys

6%-io Pd- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriaus paruošimas iš Sol-Gel būdu pagaminto Si/Al oksido jonų mainais su $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Si/Al oksido milteliai (13 sv. % Al_2O_3) MS 13/110 iš firmos Grace presuojami į tabletes (9 mm skersmens). Tabletės smulkinamos ir sietais surenkama frakcija 0.315-1 mm. 95 g granuliato džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje (250 ml/min) 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio vieną valandą leidžiamas sausas amoniakas (58 g).

80 g taip apdoroto nešiklio maišoma 24 valandas su 10.1 l 0.01 M Pd druskos tirpalo (pagal 18 pavyzdį). Po to katalizatorius maišant plaunamas 6 kartus po 1000 ml

dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C džiovinimo krosnyje. Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 6 sv. % paladžio.

5 **25 pavyzdys**

2%-io Pd-ZSM-5 katalizatoriaus paruošimas jonų mainais su $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

10 Pentasil ceolitas (3.1 sv. % Al_2O_3 , frakcija 0.315-1 mm) turi savo sudėtyje 30% aliuminio oksido kaip nešiklio. 60 g produkto džiovinama kvarco vamzdyje esant 400°C azoto srovėje 12 valandų. Virš atvėsusio mėginio 1.25 valandos leidžiamas sausas amoniakas (35 g).

15

20 g taip apdoroto Pentasilo maišoma 24 valandas su 420 ml 0.01 M Pd druskos tirpalo (pagal 18 pavyzdį). Po to ceolitas plaunamas 6 kartus po 250 ml dejonizuoto vandens ir džiovinamas 24 valandas esant 120°C .

20

Katalizatoriaus sudėtyje yra maždaug 2 sv. % paladžio.

26-33 pavyzdžiai (2 lentelė)

25 3-Metilpiperidino (MPI) dehidrinimas iki 3-pikolino (PIC)

30 Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3-10 g katalizatoriaus (granulių dydis 0.315-1 mm). MPI leidžiamas garų pavidalu (slėgis - maždaug 1 baras, temperatūra nurodyta 2 lentelėje) virš katalizatoriaus. Dažniausiai papildomai leidžiamas vandenilis 15 ml/min greičiu. Produktas analizuojamas dujų chromatografu. 2 lentelėje pateikti analitiniai duomenys gauti esant nusistovėjusioms reakcijoms sąlygoms (>20 val).

2 lentelė

Pvz	Katalizatorius	Gamyba	Priedas	T, °C	MHSV l/h	PIC GC	MPI plot
26	1% Pd-MgCl ₂ / Al ₂ O ₃	DOS 3410542	-270	0.25	93.6	4.3	
27	1% Pd/Al ₂ O ₃	15 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	0.44	97.0	2.4
28	4% Pd/Al ₂ O ₃	17 pavyzdys	15 ml/min H ₂	270	0.44	98.8	1.2
29	5% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	18 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	99.3	-
30	3% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	20 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	99.2	0.3
31	1% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	21 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	98.4	0.2
					0.88	99.0	0.2
				290	0.44	99.5	0.2
32	1.4% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	22 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	57.8	40.6
33	6% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	24 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	99.3	0.3
						98.4	1.2

5 Pasirodo, kad naudojant pagal ankstesnį išradimą (DOS 3410542) pagamintą imprenuotą Pd-Mg katalizatorių (26 pavyzdys), taip pat katalizatorius, gautus impregnuojant aliuminio oksidą paladžiu (27 ir 28 pavyzdžiai), produkte gaunama mažiau 3-pikolino ir daugiau nekonvertavusio MPI, lyginant su

katalizatoriais iš 15-17 ir 19 pavyzdžių. Pažymėtina, kad bandymai su impregnuotais katalizatoriais buvo atliekami su nedideliu katalizatoriaus apkrovimu. Katalizatoriai iš 29-31 ir 33 pavyzdžių buvo gauti jonų mainais iš silicio-aliuminio oksidų su $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Aktyvumą tam tikru mastu galima kontroliuoti sekant mainų reakcijos eigą (plg. 29-31 pavyzdžius su 5%, 3% ir 1% paladžio katalizatoriuose po jonų mainų reakcijos).

32 pavyzdyje naudojamas katalizatorius, kurį gaminant naudojamas ne $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, o $PdCl_2$. Šis katalizatorius pasirodė žymiai mažiau aktyvus, lyginant su katalizatoriais, gautais vartojant $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

34-40 pavyzdžiai

Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3-10 g katalizatoriaus (granulių dydis 0.315-1 mm). Eduktu naudojamos žaliavos ('MPI Roh'), sudarytos iš tokio mišinio: 74.9% MPI, 13.9% 2-metil-1,5-diaminopentano (MPDA), 5,1% organinių priemaišų (daugiausiai metilciklopentandiamino) ir 6,1% vandens. MPI Roh gaminamas katalitiniu būdu ciklinant gautą MPDA pagal 15-25 pavyzdžius. Po ciklizacijos MPI Roh yra tokios sudėties: 89.9% MPI, 4.0% organinių priemaišų ir 6,1% vandens. Tokia pradinė medžiaga garų pavidalu leidžiama esant 3 lentelėje nurodytoms temperatūroms virš lentelėje pateiktų katalizatorių ($p \sim 1$ baras). Dažniausiai papildomai leidžiama vandenilio srovė (15 ml/min). Produktų srovė analizuojama dujų chromatografu.

3 lentelė

Pvz	Katalizatorius	Gamyba	Priedas	T, °C	MHS V, l/h	PIC GC-S	MPI %
	Tipas						
34	1% Pd-MgCl ₂ / Al ₂ O ₃	DOS 3410542	15 ml/min H ₂	280	0.44	96.0	0
					1.76	84.5	1
35	5% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃	18 pavyzdys	60 ml/min NH ₃	280	1.76	95.5	0
36	5% Pd-SiO ₂ / Al ₂ O ₃			280	1.76		
					3.52	2	
37			15 ml/min H ₂	280	3.52		1
38	5% Pd- SiO ₂ /Al ₂ O ₃	19 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	3.52	96.0	0
39	5% Pd- SiO ₂ /Al ₂ O ₃	20 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	1.76	96.2	0
				290		96.5	0
40	6% Pd- SiO ₂ /Al ₂ O ₃	24 pavyzdys	15 ml/min H ₂	280	3.52	95.2	0

5 Pasirodo, kad naudojant pagal ankstesnį išradimą (DOS 3410542) pagamintą impregnuotą Pd-Mg katalizatorių (34 pavyzdys), kurio MHSV reikšmė yra 1.76, produkte gaunama mažiau 3-pikolino ir daugiau nekonvertavusio MPI, lyginant su katalizatoriais iš 35-40 pavyzdžių. Katalizatoriai iš 35-40 pavyzdžių gaminami jonų mainais
 10 iš silicio aliuminio oksido ir [Pd(NH₃)₄]Cl₂. Šie

katalizatoriai pasižymi didesniu aktyvumu ir, esant MHSV reikšmėms 3.52, MPI konversijos laipsnis gali siekti 99.5%. Katalizatorius iš 40 pavyzdžio gaminamas jonų mainų reakcija iš silicio aliuminio oksido, 5 pagaminto Sol-Gel būdu. 35 pavyzdyje papildomai naudojamas amoniakas. Bandymas parodė, kad ciklizuojant MPDA į MPI laisvas amoniakas netrukdo reakcijos eigai. Reakcija taip pat vyksta nepridedant vandenilio kaip nešiklio (36 pavyzdys).

10

41 pavyzdys

Katalizatorius ceolitas, paveiktas Pd

15 Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 10 g katalizatoriaus Pd-ZSM-5 (granulių dydis 0.315-1 mm) iš 25 pavyzdžio. MPI garų pavidalu leidžiamas virš katalizatoriaus, esant 280°C ir MHSV reikšmei 0.44 (p ~ 1 baras). Produkto srovė analizuojama dujų chromatografu 20 (GC plotas %). Po 21 valandos reakcijos produkto srovėje rasta 99.2% PIC ir 0.8% nekonvertavusio MPI. Po 213 valandų produkto srovėje rasta 93.15% PIC ir 6.85% praskiedžiamas nekonvertavusio MPI.

25 **42 pavyzdys**

Reaktorius (21 mm skersmuo) užpildomas 27 g katalizatoriaus (granulių dydis 0.315-1 mm) iš 19 pavyzdžio. Katalizatorius praskiedžiamas nešikliu (53 g) taip, kad 30 didžiausias praskiedimo laipsnis būtų reaktoriaus pradžioje, o reaktoriaus gale katalizatorius būtų nepraskiestas. Koncentracijos gradientas išilgai katalizatoriaus gardelės turi keistis eksponentiškai. Edukto sudėtis tokia: 92.7% MPI, 6.5% vandens, 0.8% 35 organinių priemaišų. Eduktas garų pavidalu, esant MHSV reikšmei 4.73 leidžiamas virš aktyvaus katalizatoriaus (atitinkamai 1 g edukto ml katalizatoriaus gardelės per

vieną valandą), $p \sim 0.11$ baro. Produkto srovė analizuojama dujų chromatografu (GC plotas, %). Konversija kiekybiška, o po 339 valandų produkto organinėje dalyje dar yra 99.3% PIC ir 0.7% organinių priemaišų. Dėl reakcijos endotermiškumo reaktoriaus viduryje nusistovi maždaug 240°C (konversijos temperatūra $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$). Katalizatoriaus gardelės gale temperatūra per visą reaktoriaus skersmenį yra 300°C . Po 362 valandų reakcijos pradedamas leisti eduktas - švarus, bevandenis MPI. Po 454 valandų reakcijos produkto srovėje rasta 99.2% PIC, 0.4% nekonvertavusio PIC ir 0.4% organinių priemaišų.

43 pavyzdys

2-Metil-1,5-diaminopentano (MPDA) konversija į 3-pikoliną nepertriaukiamu būdu (2 stadijos)

Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3 g $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si-HP-87-069T pagal Engelhard) (granulių dydis 0.5-1 mm). MPDA leidžiamas garų pavidalu vandenilio srovėje (15 ml/min, slėgis 1 baras, temperatūra 320°C) virš katalizatoriaus ir ciklizuojamas į MPI. Naudojamas komercinis MPDA, gautas iš firmos Du Pont de Nemours, prekybinis pavadinimas - Dytek A. Garų pavidalo produktas, gautas iš ciklizacijos reaktoriaus, leidžiamas tiesiai į antrąjį reaktorių. Šiame reaktoriuje yra 3 g dehidrinimo katalizatoriaus iš 18 pavyzdžio (granulių dydis 0.32-1 mm). Reakcija vykdoma esant 280°C ir 1 barui slėgio. Bandymo eigoje eduktas virsta iš MPDA į MPI ir po to į 3-MP Roh, kurio sudėtis yra tokia: 74.9% MPI, 13.9% MPDA, 5.1% organinių priemaišų (daugiausiai - metilciklopentandiamino) ir 6.1% vandens. Rezultatai (kartu su MHSV reikšmėmis pagal 1 reaktorių) pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė

Eduktas	MHSV, 1/h	PIC GC, %	MPI plotas	Reakcijos laikas, val	Dezaktyvacija PIC %/val
Dytek	2.1	99.7	-	71	0
	3.15	99.6	0.2	25	0
	4.2	98.6	1.4	48	0
MPI	4.1	95.2	3.8	3	-
	3752	98.6	0.6	92	0
3-MP Roh	4.2	93.9	1.5	170	0.0172

44 pavyzdys

5

2-Metil-1,5-diaminopentano (MPDA) konversija į 3-pikoliną nepertraukiamu būdu (2 stadijos)

Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3 g $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si-HP-87-069T pagal Engelhard) (granulių dydis 0.315-1 mm). MPDA leidžiamas garų pavidalu vandenilio srovėje (15 ml/min, slėgis 1 baras, temperatūra 320°C) virš katalizatoriaus ir ciklizuojamas į MPI. Naudojamas komercinis MPDA, gautas iš firmos Du Pont de Nemours, prekybinis pavadinimas - Dytek A. Garų pavidalo produktas, gautas iš ciklizacijos reaktoriaus, leidžiamas tiesiai į antrąjį reaktorių. Šiame reaktoriuje yra 3 g dehidrinimo katalizatoriaus iš 20 pavyzdžio (granulių dydis 0.315-1 mm). Reakcija vykdoma esant 280°C ir 1 barui slėgio. Bandymo eigoje eduktas virsta iš MPDA į MPI ir po to į 3-MP Roh, kurio sudėtis yra tokia: 74.9% MPI, 13.9% MPDA, 5.1% organinių priemaišų (daugiausiai - metilciklopentandiamino) ir 6.1% vandens. Rezultatai (kartu su MHSV reikšmėmis pagal 1 reaktorių) pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė

Eduktas	MHSV, 1/h	PIC GC, %	MPI plotas	Reakcijos laikas, val	Dezaktyvacija PIC %/val
Dytek	2.1	97.5	1.4	117	0.0204
	1.0	98.2	0.7	18	0
3-MP-Roh		97.6	0.2	119	0.0248

45 pavyzdys

5

3-MP Roh konversija į 3-pikoliną, nepertraukiamas dviejų stadijų procesas su tarpiniu dervos atskyrimu.

10 Lyginant su 44 pavyzdžiu pakeista edukto sudėtis ir tarp pirmo ir antro reaktoriaus įtaisyta dervos atskyrimas.

15 Reaktorius (13 mm skersmuo) užpildomas 3 g $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si-HP-87-069T pagal Engelhard) (granulių dydis 0.315-1 mm). Eduktu naudojamas MPI Roh, sudarytas iš tokio mišinio: 45.8% MPI, 29.9%MPDA, 9.8% organinių priemaišų (daugiausiai - metilciklopentandiamino) ir 14.5% vandens. Eduktas garų pavidalu, esant MHSV reikšmei 4.2 ir slėgiui maždaug 1 baras ir temperatūrai 320°C, 20 leidžiamas virš katalizatoriaus. Iš ciklizacijos reaktoriaus produktas nukreipiamas į dervų atskyreją (115°C) ir toliau tiesiai į antrąjį reaktorių. Šiame reaktoriuje yra 3 g dehidrinimo katalizatoriaus iš 23 pavyzdžio (granulių dydis 0.315-1 mm). Reakcijos 25 temperatūra 280°C. Po 335 valandų organinėje fazėje nustatyta kiekybiška MPDA ir MPI konversija ir rasta 94.6% PIC ir 5.4% organinių priemaišų (GC plotas, %). Katalizatoriaus dezaktyvacijos neužfiksuota.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. 3-Metilpiperidino gavimo iš 2-metil-1,5-diaminopentano garų fazėje būdas, b e s i s k i r i a n -
5 t i s tuo, kad dujinis 2-metil-1,5-diaminopentanas, esant 300-400⁰C ir viršslėgiui nuo 0 iki 10 barų, leidžiamas virš katalizatoriaus, kurio aktyviais komponentais yra bent vienas iš elementų Al arba/ir Si oksidų, kurio paviršiuje esančių rūgštinių ir bazinių
10 centrų santykis yra virš 2 ir kurio specifinis paviršiaus plotas yra virš 40 m²/g.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizatoriumi naudojamas Al₂O₃ arba silicio
15 aliuminio mišrus oksidas.
3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizatoriumi naudojamas gamtinis arba sintetinis ceolitas.
20
4. 3-metilpiridino gavimo būdas, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad iš pradžių iš dujinio 2-metil-1,5-diaminipentano, esant 300-400⁰C ir viršslėgiui nuo 0 iki 10 barų, leidžiamo virš katalizatoriaus, kurio
25 aktyviais komponentais yra bent vienas iš elementų Al arba/ir Si oksidų, kurio paviršiuje esančių rūgštinių ir bazinių centrų santykis yra virš 2 ir kurio specifinis paviršiaus plotas yra virš 40 m²/g, gaunamas 3-metilpiperidinas, kuris po to leidžiamas, esant 220-
30 400⁰C, per dehidrinimo katalizatorių.
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dehidrinimo katalizatoriumi naudojamas taurusis metalas ant nešiklio.
35
6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad brangiuoju metalu yra paladis arba platina.

7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad dehidrinimo katalizatoriumi naudojamas paladis
ant amorfinio silicio aliuminio oksido, pagamintas jonų
5 mainų reakcija su tirpiu paladžio kompleksu.

1-6 punktų prioritetas 1993.04.02

7 punkto prioritetas 1994.01.06