

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

712 355 A2

(19)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C07D** 213/22 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 00511/17

(22) Anmeldedatum: 16.04.2017

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.10.2017

(30) Priorität: 22.04.2016
CN 201610261790.8

(71) Anmelder:
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
No. 193 Tunxi Road, Baohe District
230009 Hefei Stadt, Provinz Anhui (CN)
ANHUI COSTAR BIOCHEMICAL CO.,
LTD., Red Sun Life Science Park,
Dangtu Economic Development Zone
243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)

(72) Erfinder:
Yisi Feng, 230009 Hefei Stadt, Provinz Anhui (CN)
Shanhe Liu, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Yongfei Wei, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Hongwei Wang, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Hongxin Fang, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Shunming Gu, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Yubin Hu, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Hongbin Yang, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Hau Zhou, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Deqing Wu, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Guangyu Wang, 230009 Hefei Stadt, Provinz Anhui (CN)

(74) Vertreter:
Proi Patent & Trademark Attorneys, Obermattweg 12
6052 Hergiswil NW (CH)

(54) **Syntheseverfahren von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe eines unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators.**

(57) Die vorliegende Erfindung offenbart das Syntheseverfahren von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe eines unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators, dadurch gekennzeichnet: mithilfe eines unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators $M_1-M_2@Al_2O_3$ wird Pyridin durch direkte Kupplung zu 2, 2'-Bipyridyl synthetisiert. Bei unterstütztem Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1-M_2@Al_2O_3$ dient Al_2O_3 als Träger und aktive Bestandteile sind zwei unterschiedliche Metalle M_1 und M_2 . M_1 und M_2 sind jeweils unabhängig voneinander unter Edelmetallen Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh oder Nichtedelmetallen Ni, Cu, Fe, Zn, Co gewählt. Mit dieser Erfindung wird unterstützter Bimetall-Nanopartikel-Katalysator in direkte Kupplungssynthese von 2, 2'-Bipyridyl aus Pyridin verwendet. Die Produktionseffizienz ist hoch, die Produktion entspricht den Prinzipien der Atom-Ökonomie in Chemieindustrie und keine Umweltbelastungen entstehen. Das ist eine grüne Produktionstechnologie zur Herstellung von chemischen Zwischenprodukten.

Beschreibung

Im Technischen Bereich

[0001] Bei dieser Erfindung handelt sich um ein Syntheseverfahren von 2, 2'-Bipyridyl. Darunter versteht man die direkte Kupplung von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe eines Bimetall-Nanopartikel-Katalysators.

Technischer Hintergrund

[0002] 2, 2'-Bipyridyl ist eines der Isomere von Bipyridinen. Es kann als Liganden, Photosensibilisatoren, Indikatoren für die Erkennung von Metall-Ionen etc. fungieren; 2, 2'-Bipyridyl ist ausserdem ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von organischen Chemikalien, wie z. B. Schlüsselzwischenprodukt für die Herstellung von Herbizid Diquatdibromid. Zur Zeit ist das billige Herbizid Paraquat weit verbreitet. Es ist hochgiftig und hat kein spezifisches Antidot nach Menschen- und Tierversorgung, deswegen ist seine Anwendung begrenzt. Diquatdibromid gilt als die beste Alternative zu Paraquat. Die Herstellung seines wichtigsten Rohstoff 2, 2'-Bipyridyl bestimmt seine Produktionskosten. Von daher haben die Forschung und Entwicklung von der grünen Produktionstechnologie von 2, 2'-Bipyridyl mit hohen Ausbeuten, niedrigen Kosten, hoher Sicherheit und geringer Umweltbelastung eine gute Aussicht und einen grossen Marktwert.

[0003] Im In- und Ausland wurden viele Synthesewege von Bipyridylen berichtet, darunter vor allem Pyridincarbonyl-Verbindungs-Zyklisierungssynthese, Haloperidol-Ullmann-Kopplungssynthese, Raney-Nickel-Katalysator-Pyridincarbonyl-Direktoxidation-Kopplungssynthese und Edelmetallkomplexe-Katalyse etc.

[0004] Zum ersten Mal wurde Bipyridyl aus Pyridincarbonyl-Verbindungen zyklisiert. Beschke hat bei Experimenten entdeckt, dass Pyridincarbonyl-Verbindung und α - β -ungesättigte Carbonylverbindung mithilfe von Katalysatoren zu 2, 2'-Bipyridyl umgesetzt werden konnten. Bei 440 °C liessen sich 2-Acetylpyridine, Acrolein und Ammoniak im Molverhältnis 1:2:6 mischen und wurden mithilfe von Katalysator zu 2, 2'-Bipyridyl umgesetzt. Wird 2-Acetylpyridine als Basis betrachtet, liegt Umsetzungsgrad bis zu 69 %. Diese Methode hat zwar relativ hohe Ausbeuten, aber die Reaktionstemperatur ist zu hoch. Wenn die Reaktion in Gasphasenbedingungen durchgeführt wird, gibt es Sicherheitsrisiken. Zudem ist diese Reaktion und die katalytische Effizienz instabil. Zuletzt sind Pyridincarbonyl-Verbindungen teuer und schwer zu besorgen. Deswegen hat diese Methode keinen Wert in der industriellen Produktion.

[0005] Mit der Haloperidol-Ullmann-Kopplung synthetisiertes 2, 2'-Bipyridyl hat eine relativ ausgereifte Industrieanwendung. Die Synthese erfolgt wie folgt: Pyridin als Rohstoff wird mithilfe von Chlor zu Chlorpyridin umgesetzt und dann zu 2, 2'-Bipyridyl gekuppelt. Diese Technik und die Technologie sind relativ ausgereift, aber seine Synthese-Route ist relativ lang und die Produktionseffizienz relativ gering. Wasserstoff-Atom am Pyridinring wird zuerst durch Halogen-Atom ersetzt und das Halogen-Atom wird abgezogen, während 2, 2'-Bipyridyl synthetisiert wird. Im ICI Unternehmen wurde 2, 2'-Bipyridyl mithilfe Raney Nickel durch Ullmann-Kupplung synthetisiert. Die Reaktion musste bei hohem Druck erhitzt werden. Ausbeute war ziemlich gering. Das Ullmann-Kupplung-Verfahren verursacht im Produktionsprozess starke Umweltverschmutzung und Produktionskosten sind relativ hoch, deswegen entspricht dieses Verfahren den Prinzipien der Atom-Ökonomie und Anforderungen der modernen grünen Chemieproduktion nicht.

[0006] Die Forschung der direkten Kupplung von Bipyridyl mithilfe des Katalysators Raney-Nickel und ihre Berichte gaben es schon seit langer Zeit. Von Gerald L.Goe wurde in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts aus Pyridin mithilfe von Raney-Nickel direkt zu 2, 2'-Bipyridyl gekuppelt. Die kontrollierte Reaktionstemperatur betrug 200–400 °C. Nach der Optimierung der Bedingungen liegt die katalytische Effizienz bei 0,174 g 2, 2'-Bipyridyl pro Gramm von Raney-Nickel pro Std. Wenn der Reaktionstemperatur zu hoch wäre, wäre Raney-Nickel leicht deaktiviert. Wenn die Temperatur zu niedrig wäre, würde Ausbeute sich verringern. Die direkte Kupplung von Bipyridyl mit Raney-Nickel hat zwar eine kurze Syntheseroute und einen einfachen Produktionsprozess, aber der Umsetzungsgrad ist niedrig. Bei der industriellen Produktion sind Raney-Nickel-Katalysatoren in der Regel in Wasserphasenbedingungen gespeichert und diese Reaktion muss unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden. Zudem sind die Herstellung und Anwendung von wasserfreiem Raney-Nickel Katalysator kompliziert und haben in gewissem Masse Sicherheitsrisiken.

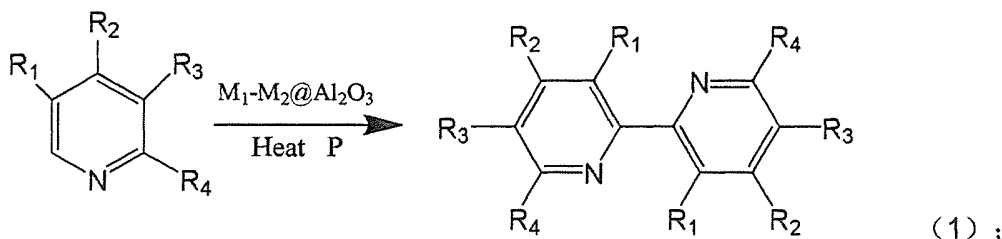
[0007] Im Jahr 2007 berichteten Takashi Kawashima u.a. bei JACS die direkte Kupplung von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe von Ru-Komplex als Katalysator (Takashi Kawashima; Toshiro Takao; Hiroharu Suzuki *. J.Am.Chem.Soc. 2.007.129 (36), 11006–11007.). Nach der Optimierung der Bedingungen liegt der Umsetzungsgrad bei 20%. Aber mit dieser Methode ist der Syntheseweg des Metallkomplekkatalysators kompliziert und teuer. Ru-Komplekkatalysator gilt als homogener Katalysator, der schwer zu recyceln und schwierig wieder zu verwenden ist. Deshalb ist der industrielle Anwendungswert begrenzt.

[0008] Zusammenfassend gibt es zwar eine Menge Synthesewege von Bipyridyl, aber in der industriellen Produktion wird Bipyridyl durch die Ullman-Kupplung hergestellt. Aufgrund der Umweltverschmutzung durch diese Methode entspricht sie dem modernen Konzept der grünen Chemieindustrie nicht. Die Konzeption und Vorbereitung der neuen Katalysatoren, mithilfe von denen Pyridin sich direkt zu 2, 2'-Bipyridyl kuppeln lässt, hat eine sehr breite Anwendungsperspektive.

Inhalt der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung vermeidet die oben geschilderten Mängel der vorhandenen Technologien und bietet eine direkte Synthesemethode von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators $M_1-M_2@Al_2O_3$ an, um die Produktionskosten zu reduzieren und Betriebssicherheit zu verbessern. Sie ist geeignet für die industrielle Massenproduktion.

[0010] Die vorliegende Erfindung offenbart das Syntheseverfahren von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators, Pyridin wird durch unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1-M_2@Al_2O_3$ direkt zu 2, 2'-Bipyridyl gekuppelt. Reaktionsgleichung wie folgt (1):



[0011] In der Gleichung werden R_1 , R_2 , R_3 , R_4 jeweils unabhängig voneinander gewählt aus H, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl;

$M_1-M_2@Al_2O_3$ kommt in Hochdruck-Reaktor und dann auch Pyridin. Nach dem Ersetzung von O_2 durch N_2 wird der Reaktor abgedichtet. Nach 2~48-stündiger Reaktion bei der Temperatur 100~600 °C wird das Erhitzen gestoppt, wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann man dann Reaktionsgemisch erhalten.

[0012] Durch Filtern und Ausscheiden von gemischter Reaktionslösung wird Feststoff erhalten. Das ist Katalysator, der wieder verwendet werden kann. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung werden nicht-umgesetzte Pyridine und gewünschtes Produkt 2, 2'-Bipyridyl erhalten.

[0013] Massenverhältnis von $M_1-M_2@Al_2O_3$ und Pyridin ist 1:1-10 000, die Reaktionstemperatur liegt bei 400 °C, die Reaktion dauert 8 Stunden.

[0014] Wie oben geschildert, der Träger unterstützten

Bimetall-Nanopartikel-Katalysators $M_1-M_2@Al_2O_3$ ist Al_2O_3 und zwei beliebig unterschiedliche Metalle sind dessen aktiven Bestandteile. Dabei werden M_1 und M_2 jeweils unabhängig voneinander unter Edelmetallen Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh oder Nichtedelmetallen Ni, Cu, Fe, Zn, Co ausgewählt. Vorzugsweise ist das Edelmetall Pd, Pt oder Ru; das Nichtedelmetall Cu oder Ni ist bevorzugt.

[0015] Der Träger des Katalysator kann Al_2O_3 verschiedener Kristallformen sein, wie z.B. $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ und unförmiges Al_2O_3 . Davon haben $\alpha-Al_2O_3$, $\beta-Al_2O_3$ und $\gamma-Al_2O_3$ Priorität.

[0016] Das Molverhältnis von oben geschilderten aktiven Bestandteilen M_1 und M_2 ist 1: 0.01-100; das Massenverhältnis der oben geschilderten aktiven Bestandteile beträgt 5~60%, am besten 30~50%;

[0017] Der entsprechende aktive Edelmetall-Bestandteil des Katalysators $M_1-M_2@Al_2O_3$ in dieser Erfindung wird aus anorganischer Säure oder organischer Säure-Salzen mit entsprechenden Ionen oder organischer Metall Verbindung usw. als Vorläufer umgewandelt, wie z.B. $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, RuO_2 , $(NH_4)_2RuCl_6$, $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$, $C_{15}H_{21}O_6Ru$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $PtCl_4$, $PtCl_2$, $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, $(NH_4)_2PtCl_6$, $Pt(NO_3)_2$, $(NH_4)_2PtCl_4$, $C_{10}H_{14}O_4Pt$, $Pd(NO_3)_2$, $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$, $Pd(OH)_2$, $PdSO_4 \cdot 2H_2O$, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, $Pd(C_5H_7O_2)_2$, $(NH_4)_2PdCl_4$, Rh_2O_3 , $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $Rh(OAc)_3$, $Rh(NO_3)_3$ -Lösung, $Ru_2(SO_4)_3$ -Lösung, $(NH_4)_3RhCl_6$; bevorzugt Acetat und Chlorid;

Der entsprechende aktive Nichtedelmetall-Bestandteil des Katalysators $M_1-M_2@Al_2O_3$ in der Erfindung wird aus anorganische Säure oder organischer Säure-Salzen mit entsprechenden Ionen oder organischer Metallverbindung usw. als Vorläufer umgewandelt, wie z.B. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CuO , Cu_2O , $Cu(OAc)_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, $C_{10}H_{14}CuO_4$, $C_2H_6CuO_2$, $C_4H_6O_4Co$, $CoCO_3$, $CoCl_2$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(OH)_2$, $Co(NO_3)_2$, CoF_2 , $CoCl_2(NH_3)_4$, $C_{14}H_{22}CoO_4$, $C_{15}H_{21}CoO_6$, $FeCl_3$, FeS , $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$, $Fe(NO_3)_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Fe(C_5H_5)_2$, Trimethoxyeisen, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $C_{15}H_{21}FeO_6$, $NiCl_2$, $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$, $Ni(OH)_2$, $NiSO_4$, Ni_2O_3 , $NiCO_3$, $Ni(OH)_3$, $Ni(NO_3)_2$, $C_{10}H_{14}NiO_4$; bevorzugt Hydrochlorid und Nitrat.

[0018] Das Herstellungsverfahren des unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators mit der vorliegenden Erfindung kann Nanopartikel-Unterstützte-Synthese oder In-situ-Unterstützte-Synthese sein.

[0019] Schritte der Nanopartikel-Unterstützte-Synthese: Legierte Nanopartikel M_1-M_2 kann gekauft oder selbst hergestellt werden. Je nach Art und Beschaffenheit des Coatings ausserhalb von legierten Nanopartikeln werden geeignete Lösungsmittel gewählt (wie z.B. entionisiertes Wasser, Alkohol, Ether, vorzugsweise Wasser und Alkohol). Dann wird eine Lösung der legierten Nanopartikeln mit gleichmässiger und stabiler Dispersion zusammengestellt. Nach gewünschtem Anteil wird entsprechende Menge von obiger Lösung genommen. Danach wird bestimmte Massenanteil der Träger hinzugefügt und alles wird zusammen gemischt und ständig gerührt. Bei einer geeigneter Temperatur lässt sich die Lösung trocknen, um Lösungsmittel zu entfernen. Nach Mahlen ist unterstützter legierter Bimetall-Nanopartikel-Katalysator durch Rösten, Reduktion und Tempern bei hoher Temperatur zu erhalten.

[0020] Schritte der In-situ-Unterstützte-Synthese von Katalysator: Vorläufer-Materialien werden nach dem Verhältnis der aktiven Bestandteile gewogen. Danach lassen sie sich mit Wasser oder geeigneten Lösungsmitteln lösen und rühren. Dazu kommen noch Träger in diese Lösung. Rühren für eine Zeitdauer bis zum gleichmässigen viskosen Zustand. Danach bei einer geeigneter Temperatur wird die Lösung getrocknet, um Lösungsmittel zu entfernen, nach Mahlen kann unterstützter legierter Bimetall-Nanopartikel-Katalysator durch Rösten, Reduktion und Tempern bei Hochtemperatur erhalten werden.

[0021] Die vorteilhaften Wirkungen bestehen darin:

[0022] 1. Mit der Erfindung findet unterstützter Bimetall-Nanopartikel-Katalysator in der Herstellung von 2, 2'-Bipyridyl durch direkte Kupplung Anwendung. Die Produktionseffizienz ist hoch, die Produktion entspricht den Prinzipien der Atom-Ökonomie in chemischer Produktion, keine Umweltbelastung entsteht, das ist eine grüne Produktionstechnologie bei Herstellung von chemischen Zwischenprodukten.

[0023] 2. Mit dem Syntheseverfahren in der vorliegenden Erfindung kann man durch Fraktionierung mit Druckverminderung Pyridine zurückgewinnen. Die Rückgewinnungsquote beträgt bis zu 90-98%, Reinheit der Pyridine bis zu 98-99.5%, nach Destillation können diese Pyridine direkt wiederverwendet werden. Dabei können die zurückgewonnenen Katalysatoren nach den konkreten Umständen direkt oder nach einfacher Trocknung wiederverwendet werden. Sie haben noch eine hohe katalytische Aktivität und Produktselektivität.

[0024] 3. Duale aktive Bestandteile des unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators in der vorliegenden Erfindung können den Bruch der C-H-Bindung und die Kupplung der C-C-Bindung wirksam regulieren, wodurch die Aktivität des Katalysators steigt. Als Träger haben α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 und γ - Al_2O_3 eine grössere Fläche, und die Wechselwirkung zwischen ihnen und jedem aktiven Bestandteil ist sehr stark, so dass die aktiven Bestandteile auf dem Träger stabil bleiben. Das ist hilfreich für die Rückgewinnung und Wiederverwendung.

Konkrete Durchführung

[0025] Durch folgende Beispiele wird die vorliegende Erfindung weiter beschrieben. Beispiel 1: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysators $\text{Pd}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(1) Herstellung des Katalysators

[0026] 2.00 g PdCl_2 und 20 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikel werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 450 °C für 4 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5.03 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren $\text{Pd}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0027] 4 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H_2 total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 34.8 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 95%, Gehaltsanteil 98.5%) und 3.4 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 8.5%) erhalten.

[0028] Beispiel 2: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysators $\text{Cu}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(1) Herstellung des Katalysators

[0029] 5.34 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 20 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikel werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei 450 °C für 5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6.89 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren $\text{Cu}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0030] 4 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 30 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 10-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H_2 total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch

zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 28.2 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 97.5%), Nr.2, 2'-Bipyridyl.

[0031] Beispiel 3: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (Pd und Ni in einem Molverhältnis von 2:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0032] 2.34 g PdCl₂, 1.92 g Ni(NO₃)₂·6H₂O und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 500 °C für 5.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5.59 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Ni@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0033] 5 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 50 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 22.0 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 95.7%) und 25.9g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 52%) erhalten.

[0034] Beispiel 4: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (Pd und Ni in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0035] 2.34 g PdCl₂, 3.84 g Ni(NO₃)₂·6H₂O und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 500 °C für 5.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5.94 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Ni@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0036] 5 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 50 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 34.1g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 96.6%) und 13.5g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 27%) erhalten.

[0037] Beispiel 5: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Cu@ γ -Al₂O₃ (Pd und Cu in einem Molverhältnis von 3:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0038] 2.50g PdCl₂, 0.81 g CuCl₂·2H₂O und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 480 °C für 4.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6.58 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Cu@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0039] 5g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 9-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung las-

sen sich 25.2g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 96.1%) und 12.1g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 30%) erhalten.

[0040] Beispiel 6: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Cu@ γ -Al₂O₃ (Pd und Cu in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0041] 2.50 g PdCl₂, 2.41 g CuCl₂·2H₂O und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei 480 °C für 4.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 7.12 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Cu@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0042] 5 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 9-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 29.6g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 95%, Gehaltsanteil 97.2%) und 8.4g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 21%) erhalten.

[0043] Beispiel 7: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Ru-Cu@ γ -Al₂O₃ (Ru und Cu in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0044] 3.69 g RuCl₂·3H₂O, 3.05 g CuCl₂·2H₂O und 25 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4.5 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei 500 °C für 4 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 7.12 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Ru-Cu@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0045] 5 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 50 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 10-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 33.38 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 96.7%) und 13.4 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 26.7%) erhalten.

[0046] Beispiel 8: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Cu@ γ -Al₂O₃ (Pt und Cu in einem Molverhältnis von 1.5:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0047] 2.66 g Platin, 0.58 g CuCl₂·2H₂O und 20 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei 450 °C für 5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5.08 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pt-Cu@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0048] 4.5 g im Schritt (1) aufgebraute Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung las-

sen sich 31.2 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 90%, Gehaltsanteil 95.9%) und 4.68 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 11.7%) erhalten.

[0049] Beispiel 9: Herstellung und Katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Ru-Ni@ γ -Al₂O₃ (Ru und Ni in einem Molverhältnis von 2:1)

(1) Herstellung des Katalysators

[0050] 3.07 g RuCl₂·3H₂O, 2.16 g Ni(NO₃)₂·6H₂O und 25 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g γ -Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikel werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 550 °C für 5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5.77 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Ru-Ni@ γ -Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0051] 6 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 35 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 26.2 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 91%, Gehaltsanteil 97.4%) und 5.34 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 15.3%) erhalten.

[0052] Beispiel 10: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ (3:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0053] Zuzufolge der Fachliteratur [Feng, Li; Chong, Hanbao; Li, Peng; Xiang, Ji; Fu, Fangyu; Yang, Sha; Yu, Hui; Sheng, Hongting; Zhu, Manzhou, Pd-Ni Alloy Nanoparticles as Effective Catalysts for Miyaura-Heck Coupling Reactions. Journal of Physical Chemistry C (2015), 119(21), 11511-11515.] werden 5 g legierte Pd-Ni Nanopartikel mit Diameter von 10 nm (Pd und Ni im Molverhältnis von 3:1) und Wasser zur dispersen Lösung (20 ml, der Gehalt an Pd liegt bei 30%) aufbereitet. 4 g γ -Al₂O₃ in die disperse Lösung hinzugeben und rühren für 3 Stunden. Die Lösungsmittel der gemischten Lösung wird im Vakuum-Trocknungs-Ofen bei Raumtemperatur entfernt. Der Feststoff wird gemahlen. Zuletzt sind unterstützte legierte Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Ni@ γ -Al₂O₃ bei 550 °C durch Rösten, 4-stündige Reduktion und Tempern zu erhalten.

(2) Katalyse-Synthese von 2, 2'-Bipyridyl

[0054] 3 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 30 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hineingeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, soll der Reaktor abgedichtet werden; den Reaktor öffnen, rühren und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, lässt sich das Ventil des Reaktors öffnen. Dadurch ist das in der Reaktion erzeugte Gas H₂ völlig ausgestossen. Die herausgenommene Reaktionslösung filtern und trennen, wodurch Katalysatoren zurück zu gewinnen sind. Diese Katalysatoren können direkt zur Anwendung kommen. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung erhält man 15.7 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 96.3%) und 12.9 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 43.1%).

[0055] Beispiel 11: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators R-Cu@ γ -Al₂O₃ (2:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0056] Zuzufolge der Fachliteratur [Lim, Taeho; Kim, Ok-Hee; Sung, Yung-Eun; Kim, Hyun-Jong; Lee, Ho-Nyun; Cho, Yong-Hun; Kwon, Oh Joong., Preparation of onion-like Pt- terminated Pt- Cu bimetallic nano-sized electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuelcells. Journal of Power Sources (2016), 316, 124-131.] werden 5 g legierte Pt-Cu Nanopartikel mit Diameter von 6 nm (Pd und Cu im Molverhältnis von 3:1) und Wasser zur dispersen Lösung (20 ml, der Gehalt an Pt liegt bei 35%) aufbereitet. 4 g γ -Al₂O₃ in die disperse Lösung hinzugeben und rühren für 3 Stunden. Die Lösungsmittel der gemischten Lösung wird im Vakuum-Trocknungs-Ofen bei Raumtemperatur entfernt. Der Feststoff wird gemahlen. Zuletzt sind unterstützte legierte Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren Pt-Cu@ γ -Al₂O₃ bei 400 °C durch Rösten, 5-stündige Reduktion und Tempern zu erhalten.

(2) Katalyse-Synthese von 2, 2'-Bipyridyl

[0057] 3 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hineingeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, soll der Reaktor abgedichtet werden; den Reaktor öffnen, rühren und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 10-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, lässt sich das Ventil des Reaktors öffnen. Dadurch ist das in der Reaktion erzeugte Gas H₂ völlig ausgestossen. Die herausgenommene Reaktionslösung filtern und trennen, wodurch Katalysatoren zurück zu gewinnen sind. Diese Katalysatoren können direkt zur Anwendung kommen. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung erhält man 30.2 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 95.9%) und 7.24 g 2, 2'-Bipyridyle (Ausbeute 18.1%).

[0058] Beispiel 12: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Pd@Y-Al₂O₃ (Pt und Pd in einem Molverhältnis von 1:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0059] 2.66 g Platin. 0.91 g PdCl₂ und 20 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g Y-Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlenen Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 380 °C für 3.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6.41 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pt-Pd@Y-Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0060] 5 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 30.1 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 93.7%) und 7.32 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 18.3%) erhalten.

[0061] Beispiel 13: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Pd@Y-Al₂O₃ (Pt und Pd in einem Molverhältnis von 2:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0062] 5.32 g Platin. 0.91 g PdCl₂ und 25 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g Y-Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlenen Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 380 °C für 3.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 7.31 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren R-Pd@Y-Al₂O₃.

(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0063] 5 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O₂ durch N₂ ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur 400 °C erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H₂ total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 28.3 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 95.9%) und 9.04 g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 22.6%) erhalten.

[0064] Beispiel 14: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Cu-Ni@Y-Al₂O₃ (Cu und Ni in einem Molverhältnis von 1:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0065] 3.21 g CuCl₂·3H₂O 5.45 g Ni(NO₃)₂·6H₂O und 25 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g Y-Al₂O₃ werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei 75 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlenen Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N₂ und H₂ (N₂ und H₂ in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 600 °C für 7 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6.18 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Cu-Ni@Y-Al₂O₃.

[0066] (2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator

[0067] 3 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 60 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur $400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H_2 total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 52.7 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 95.0%) und 3.48g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 5.8%) erhalten.

[0068] Beispiel 15: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni@ α - Al_2O_3 (Pd und Ni in einem Molverhältnis von 2:1):

(1) Herstellung des Katalysators

[0069] 2.34 g $PdCl_2$, 1.92 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4 g γ - Al_2O_3 werden in obige Lösung hinzugegeben, dann rühren für 4 Stunden bis zum pastösen Zustand, bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ für 5.5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6.59 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Ni@ α - Al_2O_3 . (2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl durch einen Katalysator 4 g im Schritt (1) aufbereitete Katalysatoren und 40 g Pyridine in den Hochdruck-Reaktor hinzugeben, nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet; den Reaktor öffnen und erhitzen bis die Reaktortemperatur $400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Reaktors geöffnet werden. Dadurch ist das erzeugte Gas H_2 total ausgestossen. Aus dem Hochdruck-Reaktor wird die Reaktionslösung herausgenommen, dann gefiltert und getrennt. Katalysatoren sind dadurch zu erhalten, welche direkt wiederverwendet werden können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung lassen sich 24.3 g Pyridine (Rückgewinnungsquote liegt bei 90%, Gehaltsanteil 94.8%) und 12.4g 2, 2'-Bipyridyl (Ausbeute 531.0%) erhalten.

[0070] Beispiel 16: Herstellung und katalytische Reaktion des In-situ-Unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni@ γ - Al_2O_3 (Molverhältnis von Pd und Ni ist 2:1):

(1) Herstellung des Katalysators wie Beispiel 3

(2) 4-Methyl-Pyridin katalysieren und zu 4,4'-dimethyl-2, 2'-Bipyridyl synthetisieren

[0071] 5.0 g im Schritt (1) hergestellte Katalysatoren und 50 g 4-Methyl-Pyridine werden in Hochdruck-Reaktor hineingegeben. Nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wurde, wird der Reaktor abgedichtet. Den Reaktor öffnen, rühren und erhitzen bis die Reaktortemperatur $400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht; nach 11-stündiger Reaktion mit dem Erhitzen aufhören, wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann das Ventil des Hochdruck-Reaktor geöffnet werden. Das bei der Reaktion erzeugte Gas H_2 ist völlig ausgestossen. Die gemischte Reaktionslösung wird aus dem Hochdruck-Reaktor genommen, dann gefiltert und getrennt. Dadurch werden Katalysatoren zurückgewonnen, welche wieder direkt zur Anwendung kommen können. Bei Fraktionierung des Filtrates durch Druckverminderung sind 31.1 g 4-Methyl-Pyridine (Rückgewinnungsquote 90%, Gehaltsanteil 96.1%) und 14.8 g 4,4'-Dimethyl-2, 2'-Bipyridyle (Rückgewinnungsquote 29.6%) zurück zu gewinnen.

[0072] Beispiel 17: 2, 2'-Bipyridyl synthetisieren aus zurückgewonnenen Pyridinen

(1) Herstellung des Katalysators wie Beispiel 3;

(2) Katalyse-Synthese von 2, 2'-Bipyridyl

[0073] 2.5 g im Schritt (1) hergestellte Katalysatoren und 20 g zurückgewonnene Pyridine (Gehaltsanteil $> 98.0\%$) werden in den Hochdruck-Reaktor hineingegeben. Nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet. Dann wird der Hochdruck-Reaktor geöffnet und gehitzt bis die Reaktortemperatur $400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht; nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, lässt sich das Ventil des Reaktors öffnen. Dadurch ist das erzeugte H_2 völlig ausgestossen. Schliesslich wird die Reaktionslösung aus dem Reaktor genommen, gefiltert und getrennt. Dabei werden Katalysatoren zurückgewonnen, welche wieder direkt zur Anwendung kommen können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung sind 9.05 g Pyridine (Rückgewinnungsquote 91%, Gehaltsanteil 94.6%) und 10.02 g 2, 2'-Bipyridyl (Rückgewinnungsquote 50.1%) zurückzugewinnen.

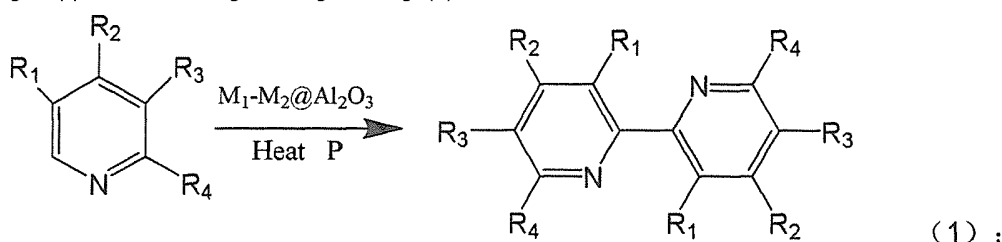
[0074] Beispiel 18: Forschung über Eigenschaften des zurückgewonnenen Katalysators

(1) Katalysatoren sind die im Beispiel 3 zurückgewonnenen Katalysatoren**(2) Synthese von 2, 2'-Bipyridyl**

[0075] 30 g Pyridine und 3 g im Beispiel 3 zurückgewonnene Katalysatoren werden in den Hochdruck-Reaktor hineingegeben. Nachdem O_2 durch N_2 ersetzt wird, wird der Reaktor abgedichtet. Dann wird der Hochdruck-Reaktor geöffnet und gehitzt bis die Reaktortemperatur $400^\circ C$ erreicht; nach 8-stündiger Reaktion wird mit dem Erhitzen aufgehört. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, lässt sich das Ventil des Reaktors öffnen. Dadurch ist das erzeugte H_2 völlig ausgestossen. Schliesslich wird die Reaktionslösung aus dem Reaktor genommen, gefiltert und getrennt. Dadurch werden Katalysatoren zurückgewonnen, welche wieder direkt zur Anwendung kommen können. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung erhält man 13.9 g Pyridine (Rückgewinnungsquote 92%, Gehaltsanteil 95.8%) und 14.55 g 2, 2'-Bipyridyle (Rückgewinnungsquote 48.2%).

Patentansprüche

1. Das Syntheseverfahren von 2, 2'-Bipyridyl mithilfe des unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators ist gekennzeichnet dadurch: Pyridin wird durch unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1-M_2@Al_2O_3$ direkt zu 2, 2'-Bipyridyl gekuppelt. Reaktionsgleichung wie folgt (1):



In der Gleichung werden R_1 , R_2 , R_3 , R_4 jeweils unabhängig voneinander gewählt aus H, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl;

Der genannte unterstützte Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1-M_2@Al_2O_3$ basiert auf Al_2O_3 als Träger und dessen aktiven Bestandteile sind zwei beliebig unterschiedliche Metalle M_1 und M_2 . M_1 und M_2 werden jeweils unabhängig voneinander unter Edelmetallen Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh oder Nichtedelmetallen Ni, Cu, Fe, Zn, Co gewählt.

2. Das im Patentanspruch 1 angegebene Syntheseverfahren ist gekennzeichnet dadurch, dass es erfolgt wie folgende Schritte:
 $M_1-M_2@Al_2O_3$ kommt in Hochdruck-Reaktor und dann auch Pyridin. Nach dem Ersetzen von O_2 durch N_2 wird der Reaktor abgedichtet. Nach 2~48-stündiger Reaktion bei der Temperatur $100-600^\circ C$ wird das Erhitzen gestoppt, wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, kann man dann Reaktionsgemisch erhalten.
 Durch Filtern und Ausscheiden von gemischter Reaktionslösung wird Feststoff erhalten. Das ist Katalysator, der wieder verwendet werden kann. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung werden nicht-umgesetzte Pyridine und gewünschtes Produkt 2, 2'-Bipyridyl erhalten.
3. Das im Patentanspruch 2 angegebene Syntheseverfahren ist gekennzeichnet dadurch: Massenverhältnis von $M_1-M_2@Al_2O_3$ und Pyridin ist 1: 1-10000.
4. Das im Patentanspruch 3 angegebene Syntheseverfahren ist gekennzeichnet dadurch: Massenverhältnis von $M_1-M_2@Al_2O_3$ und Pyridin ist 1:4~50.
5. Das im Patentanspruch 2 angegebene Syntheseverfahren ist gekennzeichnet dadurch: die Reaktionstemperatur liegt bei $400^\circ C$, die Reaktion dauert 8 Stunden.