

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 712 355 B1**

Erfindungspatent 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) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 00511/17

(22) Anmeldedatum: 16.04.2017

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.10.2017

(30) Priorität: 22.04.2016
CN 201610261790.8

(24) Patent erteilt: 29.03.2018

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.03.2018

(73) Inhaber:
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)
Deqing Wu, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)
Guangyu Wang, 230009 Hefei Stadt, Provinz Anhui (CN)
Hao Zhou, 243100 Dangtu Stadt, Provinz Anhui (CN)

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

(54) **Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe von unterstützten Metall- und Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren.**

(57) Die vorliegende Erfindung offenbart das Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe von unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren, gekennzeichnet durch: mit Hilfe von unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren M_1/Al_2O_3 oder $M_1/M_2/Al_2O_3$ wird Pyridin durch direkte Kupplung zu 2,2'-Bipyridyl synthetisiert. Bei den unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren M_1/Al_2O_3 oder $M_1/M_2/Al_2O_3$ dient Al_2O_3 als Träger und die aktiven Bestandteile sind ein oder 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 ein unterstützter Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysator in einer direkten Kupplungssynthese von 2,2'-Bipyridyl aus Pyridin verwendet. Die Produktionseffizienz ist hoch, die Produktion entspricht den Prinzipien der Atom-Ökonomie in der Chemieindustrie und keine Umweltbelastungen entstehen. Das ist eine grüne Produktionstechnologie zur Herstellung von chemischen Zwischenprodukten.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Bei dieser Erfindung handelt es sich um ein Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl, insbesondere um die direkte Kupplung von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines Metall- oder eines Bimetall-Nanopartikel-Katalysators.

Technischer Hintergrund

[0002] 2,2'-Bipyridyl ist eines der Isomere von Bipyridin. Es kann als Ligand, Photosensibilisator, Indikator 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 des Herbizids Diquatdibromid. Zur Zeit ist das billige Herbizid Paraquat weit verbreitet. Es ist hochgiftig und hat kein spezifisches Antidot nach Menschen- und Tierverschaltungen, deswegen ist seine Anwendung begrenzt. Diquatdibromid gilt als die beste Alternative zu Paraquat. Die Herstellung seines wichtigsten Rohstoffes 2,2'-Bipyridyl bestimmt seine Produktionskosten. Von daher haben Forschung und Entwicklung von der grünen Produktionstechnologie von 2,2'-Bipyridyl mit hoher Ausbeute, 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-Kupplungssynthese, Raney-Nickel-Katalysator-Pyridincarbonyl-Direktoxidation-Kopplungssynthese und Edelmetallkomplexe-Katalyse etc.

Zum ersten Mal wurde Bipyridyl aus Pyridincarbonyl-Verbindungen zyklisiert. Beschke hat bei Experimenten entdeckt, dass Pyridincarbonyl-Verbindung und α - β -ungesättigte Carbonylverbindung mit Hilfe 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 mit Hilfe von Katalysatoren zu 2,2'-Bipyridyl umgesetzt. Wird 2-Acetylpyridin als Basis betrachtet, liegt der Umsetzungsgrad bei bis zu 69%. Diese Methode hat zwar eine relativ hohe Ausbeute, aber die Reaktionstemperatur ist zu hoch. Wenn die Reaktion unter 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.

[0004] Mit der Haloperidol-Ullmann-Kupplung hat synthetisiertes 2,2'-Bipyridyl eine relativ ausgereifte Industrieanwendung. Die Synthese erfolgt wie folgt: Pyridin als Rohstoff wird mit Hilfe 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. Das Wasserstoff-Atom am Pyridinring wird zuerst durch ein Halogen-Atom ersetzt und das Halogen-Atom wird abgezogen, während 2,2'-Bipyridyl synthetisiert wird. Im ICI-Unternehmen wurde 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe von Raney-Nickel durch Ullmann-Kupplung synthetisiert. Die Reaktion musste bei hohem Druck erhitzt werden. Die Ausbeute war ziemlich gering. Das Ullmann-Kupplungs-Verfahren verursacht im Produktionsprozess eine starke Umweltverschmutzung und die Produktionskosten sind relativ hoch, deswegen entspricht dieses Verfahren nicht den Prinzipien der Atom-Ökonomie und Anforderungen der modernen grünen Chemieproduktion.

[0005] Die Forschung der direkten Kupplung von Bipyridyl mit Hilfe des Katalysators Raney-Nickel und Berichte darüber gab es schon seit langer Zeit. Von Gerald L. Goe wurde in den 90er-Jahren des letzten Jahrhunderts Pyridin mit Hilfe 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 Stunde. Wenn die Reaktionstemperatur zu hoch wäre, wäre Raney-Nickel leicht deaktiviert. Wenn die Temperatur zu niedrig wäre, würde die 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.

[0006] Im Jahr 2007 berichteten Takashi Kawashima u.a. im JACS die direkte Kupplung von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines Ru-Komplexes als Katalysator (Takashi Kawashima; Toshiro Takao; Hiroharu Suzuki *. J.Am.Chem.Soc. 2.007.129 (36), 11 006–11 007.). Nach Optimierung der Bedingungen liegt der Umsetzungsgrad bei 20%. Aber mit dieser Methode ist der Syntheseweg des Metallkomplekkatalysators kompliziert und teuer. Der Ru-Komplekkatalysator gilt als homogener Katalysator, der schwer zu recyceln und auch schwierig wiederzuverwenden ist. Deshalb ist der industrielle Anwendungswert begrenzt.

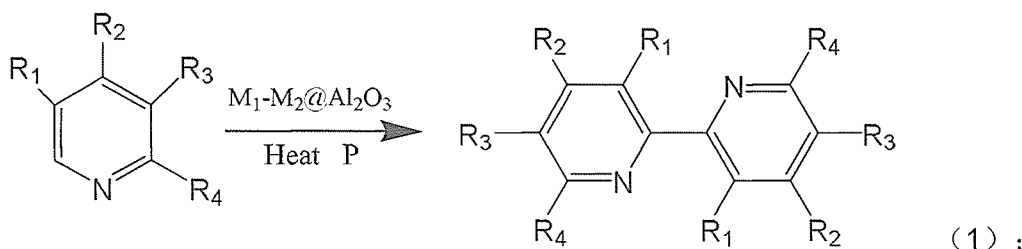
Zusammenfassend gibt es zwar eine Menge Synthesewege von Bipyridyl, aber in der industriellen Produktion wird Bipyridyl durch die Ullman-Kupplung hergestellt. Aufgrund der Umweltverschmutzung durch diese Methode entspricht sie nicht dem modernen Konzept der grünen Chemieindustrie. Die Konzeption und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

Inhalt der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung vermeidet die oben geschilderten Mängel der vorhandenen Technologien und bietet eine direkte Synthesemethode von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysators

($M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) an, um die Produktionskosten zu reduzieren und um die Betriebssicherheit zu verbessern. Sie ist geeignet für die industrielle Massenproduktion.

Die vorliegende Erfindung offenbart das Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysators, Pyridin wird durch einen unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ direkt zu 2,2'-Bipyridyl nach folgender Reaktionsgleichung gekuppelt (1):



[0008] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 können jeweils unabhängig voneinander gewählt werden aus H, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl;

$M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und Pyridin kommen in einen Hochdruck-Reaktor. Nach dem Ersetzen von O_2 durch N_2 wird der Reaktor abgedichtet. Nach 2- bis 48-stündiger Reaktion bei einer Temperatur von 100–600 °C wird das Erhitzen gestoppt. Wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, erhält man das Reaktionsgemisch. Durch Filtern und Ausscheiden des Reaktionsgemisches wird ein Feststoff erhalten, nämlich der Katalysator, der wiederverwendet werden kann. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung werden nicht-umgesetzte Pyridine und das gewünschte Produkt 2,2'-Bipyridyl erhalten.

Das Massenverhältnis von $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ und Pyridin ist 1: 1–10000, die Reaktionstemperatur liegt bei 400 °C, die Reaktion dauert 8 Stunden.

[0009] Wie oben geschildert, ist der Träger des unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysators ($M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) Al_2O_3 und ein oder zwei beliebig unterschiedliche Metalle sind dessen aktive 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; und das Nichtedelmetall ist bevorzugt Cu oder Ni. Der Träger des Katalysator kann Al_2O_3 verschiedener Kristallformen sein, wie z.B. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und unförmiges Al_2O_3 . Bevorzugt aber $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Das Molverhältnis von den oben geschilderten aktiven Bestandteilen M_1 und M_2 ist 1: 0,01–100; das Massenverhältnis der oben geschilderten aktiven Bestandteile beträgt 5–60%, bevorzugt 30–50%;

[0010] Der entsprechende aktive Edelmetall-Bestandteil der Katalysatoren $M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dieser Erfindung wird aus anorganischer Säure oder aus organischen Säure-Salzen mit entsprechenden Ionen oder aus organischen Metallverbindungen usw. als Vorläufer umgewandelt, wie z.B. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, RuO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RuCl}_2$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Ru}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , PtCl_3 , PtCl_2 , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, Rh_2O_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{OAc})_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, $\text{Ru}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$; bevorzugt Acetat und Chlorid;

[0011] Der entsprechende aktive Nichtedelmetall-Bestandteil der Katalysatoren $M_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $M_1/M_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ der Erfindung wird aus anorganischer Säure oder aus organischen Säure-Salzen mit entsprechenden Ionen oder aus organischer Metallverbindung usw. als Vorläufer umgewandelt, wie z.B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CuO}_4$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{CuO}_2$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co}$, CoCO_3 , CoCl_2 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoF_2 , $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CoO}_4$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CoO}_6$, FeCl_3 , FeS , $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, Trimethoxyeisen, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$, NiCl_2 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiSO_4 , Ni_2O_3 , NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$; bevorzugt Hydrochlorid und Nitrat.

[0012] Das Herstellungsverfahren der unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren der vorliegenden Erfindung kann eine Nanopartikel-unterstützte-Synthese oder eine in-situ-unterstützte-Synthese sein.

Schritte der Nanopartikel-unterstützten-Synthese sind: Legierte Nanopartikel M_1 – M_2 können 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 eine entsprechende Menge von obiger Lösung genommen. Danach wird ein bestimmter Massenanteil des Trägers hinzugefügt und alles wird zusammen gemischt und ständig gerührt. Bei einer geeigneten Temperatur lässt sich die Lösung trocknen, um Lösungsmittel zu entfernen. Nach dem Mahlen ist ein unterstützter legierter Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysator durch Rösten, Reduktion und Tempern bei hoher Temperatur zu erhalten.

Schritte der in-situ-unterstützten-Synthese von Katalysatoren sind: Vorläufer-Materialien werden nach dem Verhältnis der aktiven Bestandteile gewogen. Danach lassen sie sich mit Wasser oder mit geeigneten Lösungsmitteln lösen und rühren. Dazu kommen noch Träger in diese Lösung. Rühren für eine Zeitdauer bis zum gleichmässigen viskosen Zustand. Danach, bei einer geeigneten Temperatur, wird die Lösung getrocknet, um Lösungsmittel zu entfernen, nach dem Mahlen

kann ein unterstützter legierter Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysator durch Rösten, Reduktion und Tempern bei Hochtemperatur erhalten werden.

[0013] Die vorteilhaften Wirkungen bestehen darin:

1. Mit der Erfindung finden unterstützte Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren in der Herstellung von 2,2'-Bipyridyl durch direkte Kupplung Anwendung. Die Produktionseffizienz ist hoch und die Produktion entspricht den Prinzipien der Atom-Ökonomie in der chemischen Produktion, keine Umweltbelastung entsteht, das ist eine grüne Produktionstechnologie bei Herstellung von chemischen Zwischenprodukten.
2. Mit dem Syntheseverfahren der vorliegenden Erfindung kann man durch Fraktionierung mit Druckverminderung Pyridine zurückgewinnen. Die Rückgewinnungsquote beträgt bis zu 90–98%, die 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 auch eine Produktselektivität.
3. Duale aktive Bestandteile des unterstützten Metall- oder Bimetall-Nanopartikel-Katalysators 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, sodass die aktiven Bestandteile auf dem Träger stabil bleiben. Das ist hilfreich für die Rückgewinnung und die Wiederverwendung.

Konkrete Durchführung

[0014] Durch folgende Beispiele wird die vorliegende Erfindung weiter beschrieben.

Beispiel 1: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysators Pd/ γ - Al_2O_3

(1) Herstellung des Katalysators

2,00 g PdCl_2 und 20 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 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikeln 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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pd/ γ - Al_2O_3 .

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

4 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 95%, Gehaltsanteil 98,5%) und 3,4 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 8,5%) erhalten.

[0015] Beispiel 2: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysators Cu/ γ - Al_2O_3

(1) Herstellung des Katalysators

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; 5 g γ - Al_2O_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 Partikeln 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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Cu/ γ - Al_2O_3 .

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

4 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 30 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 97,5%) und 2,2'-Bipyridyl erhalten.

[0016] Beispiel 3: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni/ γ - Al_2O_3 (Pd und Ni in einem Mol Verhältnis von 2:1)

(1) Herstellung des Katalysators

2,34 g PdCl_2 , 1,92 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 500 °C für 5,5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 5,59 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pd-Ni/ γ - Al_2O_3 .

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 50 g Pyridin 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 22,0 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 95,7%) und 25,9 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 52%) erhalten.

[0017] Beispiel 4: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd und Ni in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

2,34 g PdCl_2 , 3,84 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 30 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 $75\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlten Partikel 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 5,94 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pd-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 50 g Pyridin 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 34,1 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 96,6%) und 13,5 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 27%) erhalten.

[0018] Beispiel 5: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd und Cu in einem Molverhältnis von 3:1)

(1) Herstellung des Katalysators

2,5 g PdCl_2 , 0,81 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 Partikel werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ für 4,5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6,58 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 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 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 25,2 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 96,1%) und 12,1 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 30%) erhalten.

[0019] Beispiel 6: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd und Cu in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

2,5 g PdCl_2 , 2,41 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 30 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 Partikel werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ für 4,5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 7,12 g unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysatoren Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 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 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 29,6 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 95%, Gehaltsanteil 97,2%) und 8,4 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 21%) erhalten.

[0020] Beispiel 7: Herstellung und katalytische Reaktion des in-situ-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Ru-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ru und Cu in einem Molverhältnis von 1:1)

(1) Herstellung des Katalysators

3,69 g $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3,05 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 25 ml entionisiertes Wasser in einem Behälter rühren bis zur vollständigen Lösung; 4,5 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 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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Ru-Cu/ γ -Al₂O₃.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 50 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 92%, Gehaltsanteil 96,7%) und 13,4 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 26.7%) erhalten.

[0021] 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

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 gemahlene Partikel 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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pt-Cu/ γ -Al₂O₃.

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

4,5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 31,2 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 90%, Gehaltsanteil 95,9%) und 4,68 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 11.7%) erhalten.

[0022] 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

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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Ru-Ni/ γ -Al₂O₃.

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

6 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 35 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 91%, Gehaltsanteil 97,4%) und 5,34 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 15.3%) erhalten.

[0023] Beispiel 10: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ (3:1):

(1) Herstellung des Katalysators

Gemäss 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 einem Durchmesser 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. Das Lösungsmittel der gemischten Lösung wird im Vakuum-Trocknungssofen 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

3 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 30 g Pyridin 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 zurückzugewinnen sind. Diese Kata-

lysatoren können direkt zur Anwendung kommen. Durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung erhält man 15,7 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 96,3%) und 12,9 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 43,1%).

[0024] Beispiel 11: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ (2:1)

(1) Herstellung des Katalysators

Gemäss 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 fuel cells. Journal of Power Sources (2016), 316, 124-131.) werden 5 g legierte Pt-Cu Nanopartikel mit Durchmessern 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. Das Lösungsmittel der gemischten Lösung wird im Vakuum-Trocknungssofen bei Raumtemperatur entfernt. Der Feststoff wird gemahlen. Zuletzt werden unterstützte legierte Bimetall-Nanopartikel-Katalysatoren Pt-Cu/ γ -Al₂O₃ bei 400 °C durch Rösten, 5-stündige Reduktion und Tempern erhalten.

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

3 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 95,9%) und 7,24 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 18,1%).

[0025] Beispiel 12: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ (Pt und Pd in einem Molverhältnis von 1:1):

(1) Herstellung des Katalysators

2,66 g Platin, 0,91 g Pd Cl₂ und 20 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 380 °C für 3,5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6,41 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pt-Pd/ γ -Al₂O₃.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 94%, Gehaltsanteil 93,7%) und 7,32 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 18,3%) erhalten.

[0026] Beispiel 13: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ (Pt und Pd in einem Molverhältnis von 2:1)

(1) Herstellung des Katalysators

5,32 g Platin, 0,91 g PdCl₂ 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 gemahlten 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 unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pt-Pd/ γ -Al₂O₃.

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

5 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 95,9%) und 9,04 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 22,6%) erhalten.

[0027] Beispiel 14: Herstellung und katalytische Reaktion des Nanopartikel-unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ (Cu und Ni in einem Molverhältnis von 1:1):

(1) Herstellung des Katalysators

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 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 N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1: 1) bei 600 °C für 7 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6,18 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Cu-Ni/ γ - Al_2O_3 .

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

3 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 60 g Pyridin 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 52,7 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 93%, Gehaltsanteil 95,0%) und 3,48 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 5,8%) erhalten.

[0028] 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

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 °C für 12 Stunden trocknen, den obigen Feststoff herausnehmen und mahlen, die gemahlene Partikeln werden in gemischter Atmosphäre von N_2 und H_2 (N_2 und H_2 in einem Volumenverhältnis von 1:1) bei 500 °C für 5,5 Stunden aktiviert. Dadurch erhält man 6,59 g unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator Pd-Ni/ α - Al_2O_3 .

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

4 g in Schritt (1) aufbereiteter Katalysator und 40 g Pyridin 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 24,3 g Pyridin (Rückgewinnungsquote liegt bei 90%, Gehaltsanteil 94,8%) und 12,4 g 2,2'-Bipyridyl (Ausbeute 53,1%) erhalten.

[0029] 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

5,0 g in Schritt (1) hergestellter Katalysator und 50 g 4-Methyl-Pyridin 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 °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-Pyridin (Rückgewinnungsquote 90%, Gehaltsanteil 96,1%) und 14,8 g 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridyl (Rückgewinnungsquote 29,6%) zurückzugewinnen.

[0030] Beispiel 17: 2,2'-Bipyridyl synthetisieren aus zurückgewonnenem Pyridin

(1) Herstellung des Katalysators wie Beispiel 3;

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

2,5 g in Schritt (1) hergestellter Katalysator und 20 g zurückgewonnenes Pyridin (Gehaltsanteil $\geq 98,0\%$) 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 erhitzt 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 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 werden 9,05 g Pyridin (Rückgewinnungsquote 91%, Gehaltsanteil 94,6%) und 10,02 g 2,2-Bipyridyl (Rückgewinnungsquote 50,1%) gewonnen.

[0031] Beispiel 18: Forschung über Eigenschaften des zurückgewonnenen Katalysators

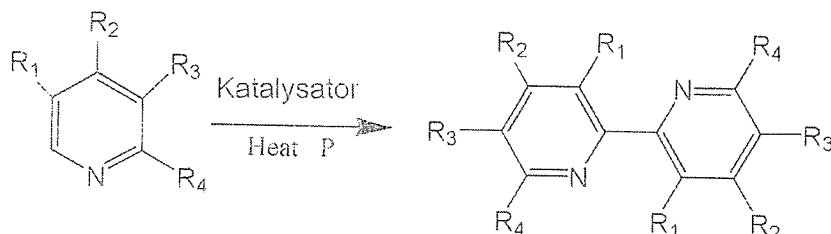
(1) Katalysatoren sind die im Beispiel 3 zurückgewonnenen Katalysatoren

(2) Synthese von 2,2'-Bipyridyl

30 g Pyridin 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 erhitzt 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 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 Pyridin (Rückgewinnungsquote 92%, Gehaltsanteil 95,8%) und 14,55 g 2,2'-Bipyridyl (Rückgewinnungsquote 48,2%).

Patentansprüche

1. Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysators, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
Pyridin wird durch einen unterstützten Bimetall-Nanopartikel-Katalysator $M_1/M_2/Al_2O_3$ direkt zu 2,2'-Bipyridyl nach folgender Reaktionsgleichung gekuppelt (1):

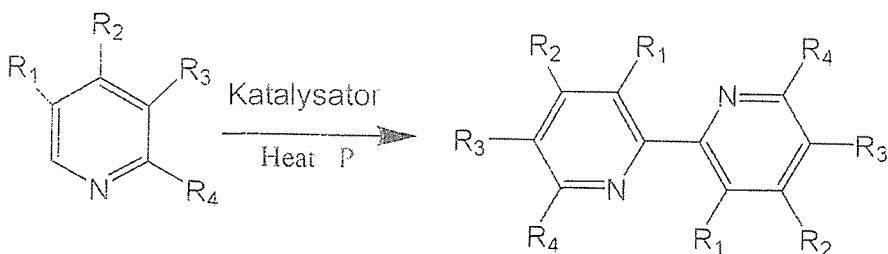


(1) ;

wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 jeweils unabhängig voneinander gewählt werden können 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 aktive Bestandteile sind zwei beliebig unterschiedliche Metalle M_1 und M_2 , wobei M_1 und M_2 jeweils unabhängig voneinander aus der Gruppe der Edelmetalle Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh oder aus der Gruppe der Nichtedelmetalle Ni, Cu, Fe, Zn, Co gewählt sind.

2. Syntheseverfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) $M_1/M_2/Al_2O_3$ und Pyridin kommen in einen Hochdruck-Reaktor;
 - b) nach dem Ersetzen von O_2 durch N_2 wird der Reaktor abgedichtet;
 - c) nach 2- bis 48-stündiger Reaktion bei einer Temperatur von 100–600 °C wird das Erhitzen gestoppt, wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, erhält man ein Reaktionsgemisch;
 - d) durch Filtern und Ausscheiden des Reaktionsgemisches wird ein Feststoff erhalten, nämlich der Katalysator, der wiederverwendet werden kann;
 - e) durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung werden nicht-umgesetzte Pyridine und das gewünschte Produkt 2,2'-Bipyridyl erhalten.
3. Syntheseverfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch ein Massenverhältnis von $M_1/M_2/Al_2O_3$ und Pyridin von 1:1–10000.
4. Syntheseverfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch ein Massenverhältnis von $M_1/M_2/Al_2O_3$ und Pyridin von 1:4–50.
5. Syntheseverfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur von 400 °C und einer Reaktionszeit von 8 Stunden.
6. Syntheseverfahren von 2,2'-Bipyridyl mit Hilfe eines unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysators, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
Pyridin wird durch einen unterstützten Metall-Nanopartikel-Katalysator M_1/Al_2O_3 direkt zu 2,2'-Bipyridyl nach folgender Reaktionsgleichung gekuppelt (1):



(1)

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

der genannte unterstützte Metall-Nanopartikel-Katalysator M_1/Al_2O_3 basiert auf Al_2O_3 als Träger und dessen aktiver Bestandteil ist ein Metall M_1 aus der Gruppe von Edelmetallen Pd, Pt, Ru, Au, Ag, Rh oder aus der Gruppe von Nichtedelmetallen Ni, Cu, Fe, Zn, Co.

7. Syntheseverfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) M_1/Al_2O_3 und Pyridin kommen in einen Hochdruck-Reaktor;
 - b) nach dem Ersetzen von O_2 durch N_2 wird der Reaktor abgedichtet;

- c) nach 2- bis 48-stündiger Reaktion bei einer Temperatur von 100–600 °C wird das Erhitzen gestoppt, und wenn die Reaktortemperatur auf Raumtemperatur fällt, erhält man eine Reaktionslösung;
 - d) durch Filtern und Ausscheiden der Reaktionslösung wird ein Feststoff erhalten, nämlich der Katalysator, der wiederverwendet werden kann;
 - e) durch Fraktionierung des Filtrates mit Druckverminderung werden nicht-umgesetzte Pyridine und das gewünschte Produkt 2,2-Bipyridyl erhalten.
8. Syntheseverfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7 gekennzeichnet durch ein Massenverhältnis von M_1/Al_2O_3 und Pyridin von 1:7,5–10.
9. Syntheseverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur von 400 °C und einer Reaktionszeit von 8–10 Stunden.