



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01J 27/188 (2006.01)

B01J 27/199 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/12 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07D 213/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006127469/04, 31.12.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2003

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2008

(45) Опубликовано: 10.07.2008 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1286272 A1, 30.01.1987. RU
2000117102 A1, 10.05.2002. RU 1657222 A1,
10.05.2002. US 4675410 A, 23.06.1987. GB
1188012 A, 15.04.1970. US 4220783 A, 02.09.1980.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
31.07.2006(86) Заявка РСТ:
IN 03/00467 (31.12.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/063389 (14.07.2005)Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ДУТТА Пашупати (IN),
РОЙ Субхаш Чандра (IN),
РОЙ Шьям Кишор (IN),
ГОСВАМИ Тарун Канти (IN)

(73) Патентообладатель(и):

КАУНСИЛ ОФ САЙЕНТИФИК ЭНД ИНДАСТРИАЛ
РИСЕРЧ (IN)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА 2- И 4-ПИКОЛИНОВ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2- И 4-ПИКОЛИНА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору для синтеза 2- и 4-пиколинов, способу его получения и способу получения 2- и 4-пиколина. Описан катализатор, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, содержащий гетерополиоксикислоту, выбранную из группы, включающей кремневольфрамовую кислоту, фосфорвольфрамовую кислоту и ванадовольфрамовую кислоту, нанесенную на подложку-силикагель, размер частиц которого составляет 6-14 меш. Описан также способ получения катализатора, включающий растворение гетерополиоксикислоты в дистиллированной воде, смешивание полученной смеси с требуемым

количеством силикагеля для получения взвеси, перемешивание взвеси до получения равномерной пропитки, сушку взвеси на воздухе при температуре 200-250°C от 0,5 до 1,5 часов, дальнейшее нагревание взвеси при температуре от 300 до 400°C от 0,5 до 1,5 часов и охлаждение полученного продукта до комнатной температуры в эксикаторе для получения требуемого катализатора. Описан способ получения 2- и 4-пиколинов, включающий взаимодействие ацетальдегида и аммиака при нагревании в присутствии описанного выше катализатора. Технический эффект - получение стабильного, высокоселективного и активного катализатора. 3 н. и 11 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 27/188 (2006.01)**B01J 27/199** (2006.01)**B01J 21/08** (2006.01)**B01J 21/04** (2006.01)**B01J 21/06** (2006.01)**B01J 21/12** (2006.01)**B01J 21/16** (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)**C07D 213/10** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006127469/04**, **31.12.2003**(24) Effective date for property rights: **31.12.2003**(43) Application published: **10.02.2008**(45) Date of publication: **10.07.2008 Bull. 19**(85) Commencement of national phase: **31.07.2006**(86) PCT application:
IN 03/00467 (31.12.2003)(87) PCT publication:
WO 2005/063389 (14.07.2005)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**DUTTA Pashupati (IN),
ROJ Subkhash Chandra (IN),
ROJ Sh'jam Kishor (IN),
GOSVAMI Tarun Kanti (IN)**

(73) Proprietor(s):

**KAUNSIL OF SAJENTIFIK EhND INDASTRIAL
RISERch (IN)**

(54) **CATALYST FOR SYNTHESISING 2-AND 4-PICOLINES, METHOD FOR PRODUCING 2-AND 4-PICOLINES AND METHOD FOR PRODUCING CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the catalyst for synthesising the 2- and 4-picolines, method for its producing and the method for producing the 2- and 4-picolines. The catalyst which can be used in synthesis of 2- and 4-picolines containing the heteropolyacid from the group containing the silicon tungsten acid, phosphorus tungsten acid and the vanadium tungsten acid applied upon the silica gel substrate with the particles size of 6-14 mesh, is described. The method for producing the catalyst is also described, which includes the dissolution of heteropolyacid in distilled water, stirring the

obtained mixture with the needed amount of the silica gel to obtain the suspension; mixing the suspension till even impregnation, air drying the suspension at 200-250°C up to 1.5 hour; following heating the suspension at 300 to 400°C within 0.5 to 1.5 hours and cooling the obtained product till the room temperature in the exiccator to obtain the needed catalyst. The method for producing the of 2- and 4-picolines is described which includes the interaction of acetaldehyde and ammonium hydrate at heating in presence of the said catalyst.

EFFECT: stable highly selective and active catalyst is available.

14 cl, 3 ex

Настоящее изобретение касается композитного катализатора для синтеза 2- и 4-пиколинов. Настоящее изобретение также касается способа получения катализатора, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов. Настоящее изобретение также касается способа получения 2- и 4-пиколинов с использованием упомянутого нового катализатора. Настоящее изобретение может быть использовано для получения различных промежуточных соединений для фармацевтических и агрохимических веществ. 4-Пиколлин в основном предназначен для синтеза 4-винилпиридина и гидразида изоникотиновой кислоты (INH), противотуберкулезного лекарственного средства.

Уровень техники

Коммерчески важными источниками оснований пиридина являются деготь и насыщенная жидкость, полученная при коксовании угля. Однако выполнение строгих технических условий, предъявляемых к данным продуктам при фармацевтическом и сельскохозяйственном использовании, не может быть обеспечено природными источниками, в частности побочными продуктами после коксования угля. Среди различных синтетических способов наиболее известной реакцией для получения оснований пиридина является реакция между ацетальдегидом и аммиаком.

Кислоты используются в качестве катализаторов или сокатализаторов в самых различных реакциях. В патенте США 218692 указано, что этаноламины могут быть получены из аммиака или первичного оксида амина или этилена и такой соли слабой кислоты, как карбонат аммония, в присутствии алифатического радикала, который является положительным относительно водорода. В патенте Германии 844449 (CA 48:1429 c) описано получение третичных аминов с гидроксильными радикалами из аммиака, первичных или вторичных аминов и оксида алкилена при температуре от 30°C до 60°C, при этом улучшение выхода возможно также в присутствии воды или слабой кислоты. В Британском патенте №497093 (CA 36:4131-8) указано, что моноалкиламины могут быть получены из оксидов олефина и аммиака в присутствии воды и кислоты.

До настоящего времени взаимодействие ацетальдегида или некоторых других низкомолекулярных альдегидов и аммиака в отсутствие или присутствии метанола и/или формальдегида для получения их пиридиновых и алкильных производных осуществляли в присутствии аморфных композитов кремнезема-глинозема, содержащих различные промотеры. Выход требуемых продуктов, полученных с использованием таких катализаторов, был низким. Как указано в *Advances in Catalysis*, Volume 18, page 344 (1968), Academic Press, Inc., New York, N.Y., алкилпиридины также были синтезированы путем пропускания газообразного ацетальдегида и аммиака над кристаллическими алюмосиликатами, NaX и H-морденитом. Несмотря на то, что первоначальная конверсия с использованием упомянутых веществ в качестве катализаторов была высокой, дезактивация за счет коксования происходила быстро, давая коммерчески непривлекательную систему, характеризующуюся низкой каталитической стабильностью.

В патенте США 4220783 описан способ синтеза пиридина или алкилпиридинов взаимодействием аммиака и карбонильного реагента, представляющего собой альдегид, содержащий от 2 до 4 атомов углерода, кетона, содержащего от 3 до 5 атомов углерода, или смеси упомянутых альдегидов и/или кетонов в приемлемых условиях в присутствии катализатора, включающего кристаллический алюмосиликатный цеолит, имеющий отношение кремнезема к глинозему по меньшей мере около 12 и индекс проницаемости приблизительно от 1 до 12, и выделение из получаемой реакционной смеси продукта, содержащего по меньшей мере одно соединение пиридина или алкилпиридина. Добавление к сырью метанола и/или формальдегида увеличивает селективность по отношению к незамещенному пиридину. Выходы требуемого продукта были низкими. Получение оснований пиридина с использованием катализатора вызывает загрязнение окружающей среды, поскольку такие способы используют токсичные ThO_2 и CdO . Получение катализатора включает трудоемкий способ получения геля кремнезема-глинозема.

Цели изобретения

Основной целью данного изобретения является получение катализатора, подходящего для превращения ацетальдегида и аммиака в 2- и 4-пиколины, преодолевающего вышеупомянутые недостатки.

Другой целью данного изобретения является получение стабильного катализатора для превращения ацетальдегида и аммиака.

Следующей целью данного изобретения является получение высокоселективного и активного катализатора.

Сущность изобретения

Соответственно настоящее изобретение касается катализатора, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, содержащих гетерополиоксигенную кислоту, выбранную из группы, включающей кремневольфрамную кислоту, фосфоровольфрамную кислоту, фосфомолибденовую кислоту и ванадатовольфрамную кислоту, нанесенную на подложку.

Согласно одному из вариантов данного изобретения подложку выбирают из группы, включающей силикагель, глинозем, кремнезем-глинозем, глины и монтмориллонит.

Настоящее изобретение также касается способа получения катализатора, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, включающего растворение гетерополиоксигенной кислоты в дистиллированной воде; смешивание полученной смеси с требуемым количеством связующего для получения взвеси; перемешивание взвеси до равномерной пропитки; сушку взвеси на воздухе при температуре 200-250°C от 0,5 до 1,5 часов; дальнейшее нагревание взвеси при температуре от 300 до 400°C от 0,5 до 1,5 часов и охлаждение полученного продукта до комнатной температуры в эксикаторе для получения требуемого катализатора.

Согласно одному из вариантов данного изобретения гетерополиоксигенная кислота выбрана из группы, включающей кремневольфрамную кислоту, фосфоровольфрамную кислоту, фосфомолибденовую кислоту и ванадатовольфрамную кислоту.

Согласно другому варианту данного изобретения связующее выбрано из группы, включающей кремнезем, глинозем, кремнезем-глинозем, глины и монтмориллонит.

Согласно другому варианту данного изобретения гетерополиоксигенную кислоту растворяют в дистиллированной воде в соотношении 0,5:4,5 (мас./мас.).

Согласно другому варианту данного изобретения связующее включает силикагель, размер частиц которого составляет 6-14 меш.

Согласно очередному варианту данного изобретения взвесь перемешивают в течение 30-40 минут.

Настоящее изобретение также касается способа получения 2- и 4-пиколинов, включающего взаимодействие ацетальдегида и аммиака при нагревании в присутствии катализатора, включающего композит гетерополиоксигенной кислоты, нанесенного на подложку, при этом катализатор присутствует в количестве от 5 до 15 мас.%, и отделение образовавшегося 2- и 4-пиколина.

Согласно одному из вариантов данного изобретения ацетальдегид и аммиак берут в соотношении от 0,8 до 1,2 (мас./мас.) и подвергают взаимодействию при температуре от 300 до 500°C.

Согласно другому варианту данного изобретения взаимодействие осуществляют в стеклянном реакторе.

Согласно очередному варианту данного изобретения объемную скорость подачи ацетальдегида и аммиака поддерживают в диапазоне от 0,1 до 10 г/г катализатора (предпочтительно - от 1 до 3).

Согласно очередному варианту данного изобретения 2- и 4-пиколины отделяют фракционированной перегонкой.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение касается катализатора, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, получаемого растворением гетерополиоксигенной кислоты в дистиллированной воде в подходящей пропорции в диапазоне 0,5:4,5 (мас./мас.). Затем полученную смесь смешивают с требуемым количеством связующего, такого как

силикагель (размер частиц которого составляет 6-14 меш), и полученную взвесь перемешивают в течение периода времени в диапазоне 30-40 минут для получения равномерной пропитки. После достижения равномерной пропитки взвесь вначале сушат на воздухе при температуре 200-250°C от 0,5 до 1,5 часов, а затем дополнительно

5 нагревают при температуре от 300 до 400°C от 0,5 до 1,5 часов. Затем полученный продукт охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе для получения требуемого катализатора.

Гетерополиоксикислота выбрана из кремневольфрамовой кислоты, фосфвольфрамовой кислоты, фосфомолибденовой кислоты и ванадатовольфрамовой кислоты, а связующее

10 выбрано из кремнезема, глинозема, кремнезема-глинозема, глини, монтмориллонита.

Полученный катализатор может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов нагреванием ацетальдегида и аммиака в соотношении от 0,8 до 1,2 (мас./мас.) при температуре от 300 до 500°C. Количество катализатора составляет от 5 до 15 мас.%, а взаимодействие предпочтительно осуществляют в стеклянном реакторе. Взаимодействие

15 осуществляют, поддерживая объемную скорость подачи сырья, включающего ацетальдегид и аммиак, от 0,1 до 10 г/г катализатора (предпочтительно - от 1 до 3). Основания пиридина и полученный продукт анализируют известными спектрохроматографическими способами, при этом основания пиридина отделяют от требуемых продуктов известной фракционированной перегонкой.

Новизна настоящего изобретения заключается в получении катализатора для превращения ацетальдегида и аммиака в 2- и 4-пиколины экологически благоприятным способом. Данный способ не вызывает загрязнения окружающей среды по сравнению с известными способами.

20

Следующие примеры приведены с целью иллюстрации настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие его объем.

25

Пример 1

Получение катализатора: использование в качестве подложки для кремнезема силикагеля с размером частиц 6-14 меш.

Фосфвольфрамтовую кислоту (10 г) растворяют в воде (25 мл) и раствор смешивают с

30 силикагелем (100 г). Смесь перемешивают для получения равномерной пропитки, сушат на воздухе при температуре 200-250°C в течение часа, а затем при температуре 400°C в течение часа и, наконец, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Полученный катализатор используют для взаимодействия между ацетальдегидом и аммиаком.

Эксперимент осуществляют в стеклянном реакторе с нисходящим потоком, имеющим внутренний диаметр 2 см и достаточную длину, который помещают в печь длиной 32 см. В середину реактора помещают полученный катализатор (10 г) и нагревают его до 380°C с помощью трубчатой электрической печи. Ацетальдегид подают со скоростью 9,5 мл/час, а аммиак подают со скоростью 60 мл/мин. Продукты, полученные за 2 часа, конденсируют в охлаждаемом льдом приемнике, взвешивают и анализируют при помощи газового

40 хроматографа (оборудован FID с использованием колонки SS (из нержавеющей стали) размером 2 м×3 мм, содержащей 30% глицерина на хромосорбе-п. Температуру колонки поддерживают на уровне 135°C, при этом скорость потока азота составляет 30 мл/мин). Для калибровки используют чистые стандартные вещества. Было установлено, что превращение ацетальдегида в пиколины составляет 50-60%.

Пример 2

45

Получение катализатора: использование в качестве подложки для кремнезема силикагеля с размером частиц 6-14 меш.

Кремневольфрамтовую кислоту (10 г) растворяют в воде (25 мл) и раствор смешивают с

50 силикагелем (100 г). Смесь перемешивают для получения равномерной пропитки, сушат на воздухе при температуре 225°C в течение часа, а затем при температуре 400°C в течение часа и, наконец, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Полученный катализатор используют для взаимодействия между ацетальдегидом и аммиаком.

Эксперимент осуществляют в стеклянном реакторе с нисходящим потоком, имеющим

внутренний диаметр 2 см и достаточную длину, который помещают в печь длиной 32 см. В середину реактора помещают полученный катализатор (10 г) и нагревают его до 400°C с помощью трубчатой электрической печи. Ацетальдегид подают со скоростью 9,5 мл/час, а аммиак подают со скоростью 60 мл/мин. Продукты, полученные за 2 часа, конденсируют в охлаждаемом льдом приемнике, взвешивают и анализируют при помощи газового хроматографа (оборудован FID с использованием колонки из нержавеющей стали размером 2 м×3 мм, содержащей 30% глицерина на хромосорбе-п. Температуру колонки поддерживают на уровне 135°C, при этом скорость потока азота составляет 30 мл/мин). Для калибровки используют чистые стандартные вещества. Было установлено, что превращение ацетальдегида в пиколины составляет 55%.

Пример 3

Получение катализатора: использование в качестве подложки для кремнезема силикагеля с размером частиц 6-14 меш.

Ванадовольфрамовую кислоту (10 г) растворяют в воде (25 мл) и раствор смешивают с силикагелем (100 г). Смесь перемешивают для получения равномерной пропитки, сушат на воздухе при температуре 210°C в течение часа, а затем при температуре 400°C в течение часа и, наконец, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Полученный катализатор используют для взаимодействия между ацетальдегидом и аммиаком.

Эксперимент осуществляют в стеклянном реакторе с нисходящим потоком, имеющим внутренний диаметр 2 см и достаточную длину, который помещают в печь длиной 32 см. В середину реактора помещают полученный катализатор (10 г) и нагревают его до 370°C с помощью трубчатой электрической печи. Ацетальдегид подают со скоростью 9,5 мл/час, а аммиак подают со скоростью 60 мл/мин. Продукты, полученные за 2 часа, конденсируют в охлаждаемом льдом приемнике, взвешивают и анализируют при помощи газового хроматографа (оборудован FID с использованием колонки из нержавеющей стали размером 2 м×3 мм, содержащей 30% глицерина на хромосорбе-п. Температуру колонки поддерживают на уровне 135°C, при этом скорость потока азота составляет 30 мл/мин). Для калибровки используют чистые стандартные вещества. Было установлено, что превращение ацетальдегида в пиколины составляет 70%.

Основные преимущества настоящего изобретения следующие.

1. Способ очень прост и экономичен.
2. Получение катализатора не является трудоемким по сравнению с известными способами.

Формула изобретения

1. Катализатор, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, содержащий гетерополиоксиду, выбранную из группы, включающей кремневольфрамовую кислоту, фосфоровольфрамовую кислоту и ванадовольфрамовую кислоту, нанесенную на подложку-силикагель, размер частиц которого составляет 6-14 меш.

2. Способ получения катализатора по п.1, который может быть использован для синтеза 2- и 4-пиколинов, включающий растворение гетерополиоксиды в дистиллированной воде, смешивание полученной смеси с требуемым количеством силикагеля для получения взвеси, перемешивание взвеси до получения равномерной пропитки, сушку взвеси на воздухе при температуре 200-250°C от 0,5 до 1,5 ч, дальнейшее нагревание взвеси при температуре от 300 до 400°C от 0,5 до 1,5 ч и охлаждение полученного продукта до комнатной температуры в эксикаторе для получения требуемого катализатора.

3. Способ по п.2, в котором гетерополиоксид выбрана из группы, включающей кремневольфрамовую кислоту, фосфоровольфрамовую кислоту и ванадовольфрамовую кислоту.

4. Способ по п.2, в котором силикагель имеет размер частиц 6-14 меш.

5. Способ по п.2, в котором гетерополиоксид растворяют в дистиллированной воде в соотношении 0,5:4,5 (мас./мас.).

6. Способ по п.2, в котором взвесь перемешивают в течение 30-40 мин.

7. Способ получения 2- и 4-пиколинов, включающий взаимодействие ацетальдегида и аммиака при нагревании в присутствии катализатора по п.1, включающего гетерополикислоту, нанесенную на силикагель, и отделение образовавшегося 2- и 4-

5 пиколина.

8. Способ по п.7, в котором ацетальдегид и аммиак берут в соотношении от 0,8 до 1,2 (мас./мас.) и подвергают взаимодействию при температуре от 300 до 500°C.

9. Способ по п.7, в котором взаимодействие осуществляют в стеклянном реакторе.

10. Способ по п.7, в котором объемную скорость использования ацетальдегида и аммиака поддерживают в диапазоне от 0,1 до 10 г/г катализатора.

11. Способ по п.10, в котором объемную скорость использования ацетальдегида и аммиака поддерживают в диапазоне от 1 до 3 г/г катализатора.

12. Способ по п.7, в котором 2- и 4-пиколины отделяют фракционированной перегонкой.

13. Способ по п.7, в котором гетерополикислота выбрана из группы, включающей кремневольфрамовую кислоту, фосфоровольфрамовую кислоту и ванадатовольфрамовую кислоту.

14. Способ по п.7, в котором связующее включает силикагель, размер частиц которого составляет 6-14 меш.

20

25

30

35

40

45

50