SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 702

(21) Číslo prihlášky: **1226-95**

(22) Dátum podania prihlášky: **30. 3. 1994**

(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **10. 7. 2001**

Vestník ÚPV SR č.: **07/2001**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **1014/93-0, 37/94-3**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **2. 4. 1993, 6. 1. 1994**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **CH, CH**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **7. 2. 1996**
Vestník ÚPV SR č.: **02/1996**

(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **13. 5. 2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP94/01005**

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO94/22824**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7] :

C07D 211/12
C07D 213/08

(73) Majiteľ: **LONZA A. G., Gampel/Wallis (Dir.: Basel), CH;**

(72) Pôvodca: **Heveling Josef, Naters, CH;**
Armbruster Erich, Naters, CH;
Siegrist Walter, Visp, CH;

(74) Zástupca: **Obertáš Július, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby 3-metylpiperidínu a 3-metylpyridínu z 2-metyl-1,5-diaminopentánu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby 3-metylpiperidínu z 2-metyl-1,5-diaminopentánu v plynnej fáze spočíva v tom, že sa plynný 2-metyl-1,5-diaminopentán pri teplote 300 až 400 °C a tlaku 0 až 1 MPa pretlaku vedie bez prídavku amoniaku cez katalyzátor, ktorý pozostáva z aktivovaného Al_2O_3, zmesového oxidu hlinito-kremičitého alebo prírodného, alebo syntetického zeolitu, ktorý má pomer kyslých centier k bázickým na povrchu nad 2 a ktorého špecifický povrch leží nad 40 m^2/g. V druhom stupni sa potom takto vzniknutý 3-metylpiperidín vedie cez druhý katalyzátor za vzniku 3-metylpyridínu. Ako dehydrogenačný katalyzátor sa v tomto stupni používa vzácny kov na nosiči a reakcia sa uskutočňuje pri 220 až 400 °C.

SK 281702 B6

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spôsobu výroby 3-metylpiperidínu (MPI), prípadne 3-metylpyridínu (PIC) katalytickou cyklizáciou 2-metyl-1,5-diaminopentánu (MPDA).

Doterajší stav techniky

3-Metylpiperidín nachádza použitie ako urýchľovač vulkanizácie a ako prísada do mazacieho oleja. 3-Metylpyridín sa používa tak ako rozpúšťadlo, i ako medziprodukt pri výrobe kyseliny nikotínovej.

Z PCT prihlášky WO 90/00546 je známa výroba zmesí z 3-metylpiperidínu a 3-metylpyridínu vychádzajúca z 2--metyl-1,5-diaminopentánu prevedením plynných východiskových produktov cez katalyzátor z oxidov kovov pri 500 až 600 °C. Uprednostnenými katalyzátormi sú chromitan meďnatý, oxid molybdénu alebo oxid vanádu. Tieto katalyzátory sa výhodne nanášajú na nosič. Podľa teploty reakcie sa môže pomer množstva piperidínu k pyridínu posúvať na jednu alebo na druhú stranu. V tomto patentovom spise sa tiež uvádza možnosť použitia kyslých oxidov, ako je SiO_2 alebo oxidu kremičito-hlinitého bez ďalších prísad ako katalyzátorov. Dosiahnuté výťažky sú však len malé. O reaktivite katalyzátora po dlhšom čase prevádzkovania sa nič neuvádza.

WO-A-9000547, EP-A-0061 982 a DE-A-2 519 529 opisujú tiež výrobu 3-metylpyridínu z 2 metyl-1,5-diaminopentánu cez 3-metylpiperidín ako medziprodukt. Podľa WO-A-9000547 prebieha reakcia pri teplote 400-600 °C na katalyzátore z kovov prechodných prvkov, napríklad chromitu meďnatého alebo oxidu molybdénu.

Z US patentového spisu 3 903 079 je známy spôsob cykloamonolýzy disubstituovaných alkánov, ktoré obsahujú primárnu amino- a/alebo hydroxylové skupiny. Ako katalyzátor sa môže používať metaloaluminosilikátové molekulové sito. Z kovov sa prednostne volia výhodne meď, paládium, mangán, nikel alebo chróm. Reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti amoniaku. Dosiahnuté výťažky sú uvedené. Pri výrobe piperidínu z 1,5-pentadiolu sa dosahuje 75 %.

Úlohou predloženého vynálezu je poskytnúť spôsob výroby 3-metylpiperidínu z 2-metyl-1,5-diaminopentánu, ktorý sa môže uskutočniť v komerčnom meradle a môže sa dosiahnuť vysoký výťažok. Reaktivita katalyzátora by sa mala pritom zachovať počas dlhého času. Ďalšou úlohou je poskytnutie spôsobu výroby 3-metylpyridínu ďalšou reakciou 3-metylpiperidínu nad dehydrogenačným katalyzátorom.

Podstata vynálezu

Spôsob výroby 3-metylpiperidínu z 2-metyl-1,5-diaminopentánu v plynnej fáze spočíva podľa vynálezu v tom, že sa plynný 2-metyl-1,5-diaminopentán vedie pri teplote 300 až 400 °C a tlaku 0 až 1 MPa pretlaku bez prídavku amoniaku cez katalyzátor, ktorý pozostáva z aktivovaného Al_2O_3, zmesového oxidu hlinito-kremičitého alebo prírodného, alebo syntetického zeolitu, ktorý má pomer kyslých centier k bázickým na povrchu nad 2 a ktorého špecifický povrch leží nad 40 m^2/g.

Spôsob výroby 3-metylpyridínu spočíva podľa vynálezu v tom, že sa najprv podľa uvedeného postupu vyrobí z 2--metyl-1,5-diaminopentánu 3-metylpiperidín a tento sa potom vedie cez druhý katalyzátor ako dehydrogenizačný katalyzátor.

Podľa vynálezu sa táto úloha rieši spôsobom podľa patentového nároku 1.

V nároku 1 uvedenými oxidmi Al a/alebo Si sa rozumejú jednotlivé oxidy ako i zmesové oxidy z Al_2O_3/SiO_2, ako i ich kryštalické zlúčeniny ako aluminosilikáty, najmä zeolity.

Dôležité je, aby mali prevažne kyslý charakter a mali špecifický povrch nad 40 m^2/g. Kyslý charakter vyplýva z pomeru kyslých a zásaditých centier na povrchu, ktorý podľa vynálezu musí byť väčší ako 2. Analyticky sa stanovia kyslé centrá ireverzibilnou adsorpciou NH_3 pri 80 °C, zásadité centrá sa stanovia ireverzibilnou adsorpciou CO_2 pri 80 °C. Ako katalyzátory na spôsob podľa vynálezu sa výhodne používajú aktivované Al_2O_3, zmesové oxidy z Al_2O_3/SiO_2 alebo zeolity. Zeolity sú kryštalické prírodné alebo syntetické aluminosilikáty, ktoré majú vysoko usporiadanú štruktúru s tuhou trojrozmernou sieťou SiO_4- a AlO_4-tetraedrov, ktoré sú spojené spoločnými atómami kyslíka. Pomer Si- a Al-atómov ku kyslíku je 1 : 2. Elektrovalencia hliník obsahujúceho tetraedra je kompenzovaná uzavretím katiónov v kryštáli, napr. iónov alkalických kovov alebo vodíka. Je možná výmena katiónov. Priestory medzi tetraedrami sú pred dehydratáciou a sušením prípadne kalcináciou obsadené molekulami vody.

Pokiaľ zeolit na základe jeho spôsobu prípravy nie je v katalyticky aktívnej, v kyslej H forme, ale miesto nej je napr. v Na-forme, môže byť iónovou výmenou prevedený úplne alebo čiastočne do požadovanej H formy, napríklad amóniovými iónmi a nasledujúcou kalcináciou alebo účinkom kyselín.

Katalyzátory sa výhodne používajú ako katalyzátory s pevným lôžkom a konečný produkt sa vedie cez katalyzátor s použitím nosného plynu vodíka alebo inertného plynu, ako je dusík.

Reakčná teplota sa výhodne nastaví na 300 až 400 °C, výhodne 305 až 375 °C. Tlak leží medzi 0 - 1 MPa, výhodne pri pretlaku 0 - 0,5 MPa. Hmota na zaťaženie katalyzátorov je „hmotová hodinová priestorová rýchlosť" (Mass Hourly Space velocity (MHSV).

V predloženom prípade sa výhodne udržuje MHSV 2,1-4,2 g eduktu na g katalyzátora a hodinu. Východiskový produkt vo forme pár sa môže riediť, výhodne pomocou N_2 alebo H_2.

3-Metylpiperidín sa môže previesť na 3-pikolín známym dehydrogenačným spôsobom. Pritom sa môže prúd 3--metylpiperidínu získaný spôsobom podľa vynálezu viesť priamo cez dehydrogenačný katalyzátor, takže dehydrogenácia sa uskutočňuje ihneď po cyklizácii. Toto je možné, pretože 3-metylpiperidín sa produkuje v nezvyčajne vysokej čistote a neobsahuje už žiadny MPDA. Zistilo sa, že MPDA zhoršuje veľmi aktivitu dehydrogenačných katalyzátorov.

Používanými dehydrogenačnými katalyzátormi sú výhodné vzácne kovy, ako je napríklad Pd alebo Pt, na nosiči. Zistilo sa, že zvlášť výhodnými na dehydrogenáciu sú tie katalyzátory, ktoré sú pripraviteľné z amorfných kremičito--hlinitých oxidov iónovou výmenou s rozpustnými paládiovými komplexmi, ako je $(Pd(NH_3)_4]C1_2$. Amorfné kremičito-hlinité oxidy sa výhodne najprv zbavia vody a nahradia amoniakom. Iónová výmena s rozpustným paládiovým komplexom sa môže uskutočniť tak, že sa suspenduje amorfný oxid v roztoku komplexu. Alternatívne môže roztok komplexu prechádzať stĺpcom amorfného oxidu, pričom ale na rozdiel od vopred uvedenej metódy sa súčasne uskutoční jednotná impregnácia iba kompletnou výmenou.

Uvedené metódy taktiež umožňujú dosiahnuť obsah paládia až 5 % hmotn. alebo vyšší v jednom stupni použi-

tím relatívne zriedených roztokov, napríklad 0,01 mol/l $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

Reakčná teplota v priebehu dehydrogenácie je výhodne 220 až 400 °C. V jednom uskutočnení sa cyklizačný katalyzátor výhodne aplikuje priamo k lôžku dehydrogenačného katalyzátora a cez neho prechádza 2-metyl-1,5-diaminopentán. Vo výhodnom uskutočnení sa katalyzátory zavádzajú do oddelených reaktorov. Toto umožňuje nezávislú kontrolu teploty, a ak je to žiaduce, nezávislú regeneráciu katalyzátora.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú spôsob uskutočnenia nového postupu. Všetky tlaky udávané v príkladoch nie sú tlaky absolútne, ale pretlaky vztiahnuté na atmosférický tlak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady 1 - 11

Príklady uvedené ďalej v tabuľke 1 na cyklizáciu metyldiaminopentánu (MPDA) na metylpiperidín (MPI) sa uskutočnili ako je ďalej uvedené. Príklady 1, 2 a 3 sú porovnávacie príklady (nie podľa vynálezu).

Reaktor (Ø 13 mm) sa naplnil 3 g katalyzátora (veľkosť častíc 0,32 - 1 mm). MPDA sa odparil a viedol cez katalyzátor s 15 ml/min. N_2 ako nosného plynu pri tlaku 0,5 MPa. Lôžko katalyzátora sa zahrievalo postupne a reakcia sa sledovala plynovou chromatografiou. Čím aktívnejší katalyzátor, tým nižšia je teplota potrebná na cyklizáciu MPDA na MPI. Aktivita použitých katalyzátorov bola vzájomne porovnávaná pomocou teploty potrebnej pre najvyšší možný výťažok a s ohľadom na zaťaženie katalyzátora (MHSV).

Tabuľka je doplnená charakteristikami použitých katalyzátorov.

Tabuľka 1
MPDA na MPI

Príklad	Katalyzátor	T [°C]	p x 10² [Pa]	MHSV [g/g.h]	MPI [% v produkte]	BET-povrch [m²/g]	Objem pórov [cm³/g]	Stredný priemer častíc x 10⁻⁶ [m]	Kyslé centrá (S) [µmol/g]	Bázické centrá (B) [µmol/g]	S/B
1	Cu-Chromit	360	5,0	2,1	13,3	120	0,37	113	203	0	-
2	$ZrO(OH)_2$	350	5,0	2,1	6,5	240	0,25	32	450	99,5	1,5
3	SiO_2	400	5,0	4,2	63,0	347	1,18	125	1400	1000	1,4
4	Al-4405 E	375	5,0	4,2	90,5	256	0,75	102	Žiadne meranie		
5	Al-3996 E	350	5,0	2,1	89,0	211	0,74	116	165	52,5	3,1
6	K-Y	360	5,0	4,2	94,9				800	>150	<5,3
7	H-Y	320	5,0	4,2	97,6				2200	60	37,7
8	H-Y	325	5,0	4,2	97,8						
9	H-Y	325	1,8	4,2	98,7						
10	Si-235-1 T	320	5,0	4,2	99,3	376	0,3	47	156	1,8	97,5
11	H-ZSM-5	305	5,0	4,2	99,6				650	ca.90	7,2

Cu-Chromit: Cu-1230 R (Engelhard; 29 % Cu, 32 % Cr, 6 % Ba)
Al-4405 E: 97 % Al_2O_3 - 3 % SiO_2 (Engelhard)
Al-3996 E: Al_2O_3 (Engelhard)
K-Y: Zeolit Y,K^+ - vymenený
H-Y: Zeolit Y (Degussa)
Si-235-1 T: 87 % SiO_2 - 13 % Al_2O_3 (Engelhard)
H-ZSM-5: 54,5 % Pentasil (Si/Al = 18) + 45,5 % spojiva

Príklad 12
MPDA na 3-pikolín:

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vnesie 4 g Pd-katalyzátora (1 % Pd/Al_2O_3) a nad neho 3 g H-ZSM-5. (Edukt sa vkladal do reaktora vždy zhora.) Reakčné podmienky boli: teplota 305 až 320 °C, 15 ml/min. N_2, tlak 0,5 MPa. V oblasti teplôt 305 až 320 °C a pri MHSV 0,6 g/(g . h) sa dosiahol výťažok až 97 % 3-pikolínu, pričom ako jediný ďalší produkt sa zistilo 2,9 % MPI. Dosiahla sa tak úplná premena MPDA na požadované produkty. V priebehu 10 dní sa nepozorovala žiadna deaktivácia katalyzátorov. Miesto N_2 sa môže ako nosný plyn použiť tiež H_2.

Nový spôsob vedie teda k podstatnému zlepšeniu aktivity, selektivity a času životnosti katalyzátora.

Príklad 13

Výroba 3-pikolínu s dvomi oddelenými reaktormi a komerčným MPDA (MPDA k 3-pikolínu v 2 stupňoch s izoláciou MPI):

1. stupeň: Do reaktora (Ø 13 mm) sa vnieslo 3 g ZSM-5 v amóniovej forme (veľkosť častíc: 0,5 až 1 mm). MPD sa odparil a viedol sa s prúdom nosného plynu - 15 ml/min. N_2 - pri tlaku 0,5 MPa a teplote 335 °C cez katalyzátor. MHSV obsahoval 4,2 g MPDA na gram katalyzátora za hodinu. Použitý MPDA bol komerčný produkt, ktorý je možné získať od firmy Du Pont de Nemours pod obchodným názvom Dytek A. Pokus trval vyše 280 hodín. Deaktivácia katalyzátora sa nepozorovala. Produkt sa kondenzoval a vytvorený amoniak mohol uniknúť. Výťažky MPI boli prakticky kvantitatívne (> 99,5 %).

2. stupeň: Do reaktora (Ø 13 mm) sa vnieslo 10 g Pd-$MgCl_2/Al_2O_3$- dehydratačného katalyzátora. MPI z predchádajúceho pokusu sa vo forme pary s nosným plynom 15 ml/min. N_2 pri tlaku 0,1 MPa a teplote 280 °C viedol cez katalyzátor. MHSV obsahovala 0,23 g MPI na gram katalyzátora za hodinu. Pokus trval viac ako 190 hodín. Nepozorovala sa deaktivácia katalyzátora. Po 190 hodinách sa stanovilo plynovou chromatografiou nasledujúce zloženie produktu: 99,3 % 3-pikolínu, 0,4 % MPI.

Príklad 14
Výroba 3-pikolínu s dvoma oddelenými reaktormi a komerčným MPDA (MPDA k 3-pikolínu v 2 stupňoch bez izolácie MPI):

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vnieslo 3 g NH4-ZSM-5 (veľkosť častíc: 0,5 až 1 mm). MPDA sa odparil a viedol sa s prúdom nosného plynu - 15 ml/min. N_2 - pri tlaku asi 0,5 MPa a teplote 320 °C cez katalyzátor. MHSV obsahoval medzi 1 a 2 g MPDA na gram ZSM-5 na hodinu. Použitý MPDA bol komerčný produkt, ktorý je možné získať od firmy Du Pont de Nemours pod obchodným názvom Dytek A. Produkt z cyklizačného reaktora sa získal v plynnej fáze a priamo sa zaviedol do druhého reaktora. Tento reaktor obsahoval 12 g dehydrogenačného katalyzátora zloženia Pd + $MgCl_2$ na Al_2O_3-nosiči (veľkosť častíc 0,32 až 1 mm). Reakčné podmienky boli 280 °C a asi 0,1MPa. Kondenzát z dehydrogenačného reaktora obsahoval po 220 hodinách reakčného času 99,1 % 3-pikolínu a 0,9 MPI (podľa plynovej chromatografie). Deaktivácia obidvoch katalyzátorov sa v priebehu reakčného času nepozorovala.

Príklad 15 (porovnávací príklad)
Výroba 1 % Pd/Al_2O_3-katalyzátora impregnáciou:

K 540 g deionizovanej vody sa pridalo 6,3 g $Pd(NO_3)_2$-hydrátu (Heraeus) a 15,3 g konc. HCl, pH sa nastavilo na 0,7. Tento roztok sa pridal k 250 g Al_2O_3 (Al-4191 E 1/16" od Engelharda), ktorý sa predtým zvlhčil deionizovanou vodou. Čas impregnácie bol 3 dni. Potom sa roztok dekantoval a katalyzátor sa sušil 20 h pri 150 °C. Potom sa 2 hodiny kalcinoval pri 550 °C vo vzdušnej peci. Katalyzátor sa granuloval a zhromaždila sa sitová frakcia 0,315 až 1 mm.

Príklad 16 (porovnávací príklad)
Výroba 3 % Pd/Al_2O_3-katalyzátora impregnáciou:

Al_2O_3 (Al-3996 R od Engelharda) sa granuloval a použila sa sitová frakcia 0,315 až 1 mm. Vyrobili sa tri impregnačné roztoky zo 150 g deinizovanej vody, 1,8 g $Pd(NO_3)_2$-hydrátu (Heraues) a 2,36 g konc. HCl, pH sa nastavilo na asi 0,8. 70 g nosiča sa postupne vždy po 24 h im-

pregnovalo týmito tromi impregnačnými roztokmi, pričom sa katalyzátor premyl po každom impregnačnom stupni 100 ml deionizovanej vody, sušil 2 h pri 150 °C vo vákuovej sušiarni a 2 h kalcinuje pri 550 °C vo vzdušnej peci.

Príklad 17 (porovnávací príklad)
Výroba 4 % Pd/Al_2O_3-katalyzátora impregnáciou:

Vyrobili sa dva impregnačné roztoky zo 150 g deionizovanej vody, 1,25 g $Pd(NO_3)_2$-hydrátu (Heraues) a 2,24 g konc. HCl, pH sa nastavilo na asi 0,8. 50 g nosiča z príkladu 2 sa postupne impregnovalo týmito impregnačnými roztokmi, pričom sa katalyzátor premyl po každom impregnačnom stupni 100 ml deionizovanej vody, sušil 2 h pri 150 °C vo vákuovej sušiarni a 2 h kalcinoval pri 550 °C vo vzdušnej peci.

Príklad 18
Výroba 5 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$ katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

Nosič Si/Al-oxidov (13 % hmotn. Al_2O_3) Si-235-1 T od Engelharda sa granuloval (0,315 až 1 mm). 50 g granulátu sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladenú vzorku sa 1 h zavádzal sušený plynný amoniak (36 g). Vyrobil sa 0,01 molárny $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$: Na 100 ml 0,84 molárneho vodného NH_3-roztoku sa pridalo 0,375 g $PdCl_2$ a miešalo 15 min. pri 85 °C. Po vychladnutí sa prídavkom vody nastavila požadovaná molarita. 20 g získaného nosiča sa miešalo 24 h s 2542 ml 0,01 mol roztoku Pd-soli. Potom sa katalyzátor 6-krát premyl vždy 500 ml deionizovanej vody a sušil 24 hodín pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 5 % hmotn. Pd.

Príklad 19
Výroba 5 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

150 g nosiča Si/Al-oxidov (15 % hmotn. Al_2O_3) Si-HP-87-069 T od Engelharda sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladenú vzorku sa 1 h zavádzal suchý plynný amoniak (60 g).

70 g získaného nosiča sa 20 h miešalo s 3720 ml 0,01 molárneho roztoku Pd-soli (vyrobenej podľa príkladu 18). Potom sa katalyzátor 6-krát premyl 1000 ml deionizovanej vody a sušil 15 hodín pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 5 % hmotn. Pd.

Príklad 20
Výroba 3 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

120 g nosiča Si/Al-oxidov (15 % hmotn. Al_2O_3) Si-HP-87-069 T od Engelharda sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladenú vzorku sa 1 h zavádzal suchý plynný amoniak (35 g).

35 g spracovaného nosiča sa 24 h miešalo s 1030 ml 0,01 molárneho roztoku Pd-soli (vyrobenej podľa príkladu 18). Potom sa katalyzátor 6-krát premyl 1000 ml deionizovanej vody a sušil 24 h pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 3 % hmotn. Pd.

Príklad 21
Výroba 1 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$ katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

76,5 g nosiča Si/Al-oxidov (15 % hmotn. Al_2O_3) Si-HP-87-069 T od Engelharda sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladenú vzorku sa zavádzal 1 h suchý plynný amoniak (69 g).

Vyrobil sa 0,0033 molárny roztok $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$: Na 100 ml 0,84 molárneho vodného roztoku NH_3 sa pridalo 0,375 g $PdCl_2$ a miešal sa 15 min. pri 85 °C. Po ochladení sa požadovaná molarita upravila prídavkom vody.

35 g získaného nosiča sa 24 h miešalo s 1030 ml 0,0033 molárnym roztokom Pd-soli. Potom sa katalyzátor 6-krát premyl vždy 1000 ml deionizovanej vody a sušil 24 hodín pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 1 % hmotn. Pd.

Príklad 22
Výroba 1 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora spracovaním s $PdCl_2$:

150 g nosiča Si/Al-oxidov (15 % hmotn. Al_2O_3) Si-HP-87-069 T od Engelharda sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladený produkt sa zavádzal 1 h suchý plynný amoniak (60 g).

Analogicky ako v príklade 18 sa vyrobil 0,015 molárny $PdCl_2$-roztok.

35 g získaného nosiča sa 24 h miešalo s 1000 ml 0,015 molárneho roztoku $PdCl_2$. Potom sa katalyzátor 2-krát premyl 500 ml deionizovanej vody a 24 hodín sa suší pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 1,4 % hmotn. Pd; obsah chlóru bol pod 0,01 %.

Príklad 23
Výroba 6 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$ v sklenenej kolóne:

900 g nosiča Si/Al-oxidov (15 % hmotn. Al_2O_3) Si-HP-87-069 T 1/8" od Engelharda sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 hodín. Cez ochladený produkt sa 1,25 h zavádzal suchý plynný amoniak (155 g).

Vyrobilo sa 67,6 l 0,01 molárneho roztoku $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$: Na 31,7 l 0,84 molárneho vodného roztoku NH_3 sa pridalo 119 g $PdCl_2$ a miešal sa pri 85 °C, dokiaľ nebol roztok číry. Po ochladení sa požadovaná molarita upravila prídavkom ďalších 35,9 l vody.

Získaný nosič sa naplnil do sklenenej kolóny (dĺžka: 115 cm, priemer: 6,5 cm) a v priebehu 15 h sa v okruhu prečerpával Pd-roztok pomocou hadicového čerpadla cez nosič (60 l/h). Potom sa katalyzátor premyl 6-krát vždy 9 l deionizovanej vody v nádobe s miešadlom a 24 h sa sušil pri 120 °C. Žltý katalyzátor (982 g) obsahoval asi 6 % hmotn. Pd.

Príklad 24
Výroba 6 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora iónovou výmenou Si/Al-oxidu vyrobeného spôsobom soľ-gél s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

Prášok Si/Al-oxidov (13 % Al_2O_3)MS 13/110 od firmy Grace sa zlisoval na tablety (Ø 9 mm). Tablety sa rozlámali a zhromaždila sa sitová frakcia 0,315 až 1 mm. 95 gramov granulátu sa odvodilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 (250 ml/min.) počas 12 hodín. Cez ochladený produkt sa 1 hodinu zavádzal suchý plynný amoniak (58 g).

80 g získaného nosiča sa 24 h miešalo s 10,1 l s 0,01 molárnym roztokom Pd-soli (vyrobenej podľa príkladu 18). Potom sa katalyzátor 6-krát premyl s 1000 ml deionizovanej vody a 24 h sa sušil pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 6 % hmotn. Pd.

Príklad 25
Výroba 2 % $Pd\text{-}SiO_2/Al_2O_3$-katalyzátora iónovou výmenou s $[Pd(NH_3)_4]_2^+$:

Pentasil zeolit (3,1 % hmotn. Al_2O_3) s veľkosťou častíc 0,315 až 1 mm obsahoval 30 % oxidu hlinitého ako spojiva. 60 g produktu sa odvodnilo v kremennej rúrke pri 400 °C v prúde N_2 počas 12 h. Cez ochladenú vzorku sa 1 h viedol suchý plynný amoniak (35 g).

20 g získaného pentasilu sa vymenilo so 420 ml 0,01 molárneho roztoku Pd-soli (vyrobenej podľa príkladu 18).

Potom sa zeolit 6-krát premyl 250 ml deionizovanej vody a sušil 24 h pri 120 °C. Katalyzátor obsahoval asi 2 % hmotn. Pd.

Príklady 26 - 33 (tabuľka 2)
Dehydrogenácia 3-metylpiperidínu (MPI) na 3-pikolín (PIC):

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložilo 3 - 10 g katalyzátora (veľkosť častíc 0,315 až 1 mm). MPI sa odparil a viedol cez katalyzátor pri teplotách reaktora uvedených v tabuľke 2 ($p \approx 0,1$ MPa). Vo väčšine prípadov sa nastavil prídavný prúd vodíka na 15 ml/min. Prúd produktu sa analyzoval plynovou chromatografiou. Analytické hodnoty uvedené v tabuľke 2 sa získali po ustanovení konštantných reakčných podmienok (> 20 h).

Tabuľka 2

Príklad	Katalyzátor		Prísada	T	MHSV	PIC	MPI
	Typ	Výroba		[°C]	[1/h]	[GC-FI.-%]	
26	1%Pd-$MgCl_2$/Al_2O_3	DOS 3410542	-	270	0,25	93,6	4,3
27	1 % Pd/Al_2O_3	Príklad 15	15ml/min.H_2	280	0,44	97,0	2,4
28	4 % Pd/Al_2O_3	Príklad 17	15ml/min.H_2	270	0,44	98,8	1,2
29	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 18	15ml/min.H_2	260	1,76	99,3	-
30	3%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 20	15ml/min.H_2	280	1,76	99,2	0,3
31	1%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 21	15ml/min.H_2	280	1,76	98,4	0,2
31	1%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 21	15ml/min.H_2	280	0,88	99,0	0,2
31	1%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 21	15ml/min.H_2	290	0,44	99,5	0,2
32	1,4%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 22	15ml/min.H_2	280	1,76	57,8	40,6
33	6%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 24	15ml/min.H_2	280	1,76	99,3	0,3
33	6%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 24	15ml/min.H_2	280	1,76	98,4	1,2

Je zrejmé, že impregnovaný Pd-Mg katalyzátor (príklad 26), získaný podľa staršieho patentového spisu (DOS 3410542), ako i katalyzátory získané impregnáciou oxidu hlinitého s Pd (príklady 27 a 28) poskytujú menej 3-pikolínu a viacej nezreagovaného MPI v prúde produktu ako katalyzátory z príkladov 15 až 17 a 19. Toto je o to viac prekvapujúce, že pokusy s impregnovanými katalyzátormi sa uskutočňovali s menším zaťažením katalyzátora. Katalyzátory z príkladov 29 až 31 a 33 sa získali iónovou výmenou kremičito-hlinitého oxidu s $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Aktivita sa môže riadiť na určitý stupeň výmeny (porovnaj príklady 29 až 31 s 5 %, 3 % a 1 % paládia vo vymenenom katalyzátore).V príklade 32 sa použil katalyzátor, pri ktorom nosič nebol spracovaný s $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ ale s $PdCl_2$, Tento katalyzátor mal omnoho nižšiu aktivitu ako katalyzátory spracované s $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

Príklady 34 - 40

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložilo 3 až 10 g katalyzátora (veľkosť častíc 0,315 až 1 mm). Ako edukt sa použil surový produkt („MPI sur"), ktorý sa vyrobil zo zmesi nasledujúceho zloženia: 74,9 % MPI, 13,9 % 2-metyl-1,5-diaminopentánu (MPDA), 5,1 % organických nečistôt (prevažne metylcyklopentándiamín) a 6,1 % vody. Výroba surového produktu sa uskutočnila katalytickou cyklizáciou MPDA vo východiskovej zmesi podľa príkladov 15 až 25. Po cyklizácii mal „MPI sur" nasledujúce zloženie: 89,9 % MPI, 4,0 % organických nečistôt a 6,1 % vody. Tento východiskový materiál sa odparil a viedol cez katalyzátory uvedené v tabuľke 3 pri teplotách v tabuľke uvedených ($p \approx$ $\approx 0,1$ MPa). Vo väčšinc prípadov sa dodatočne nastavil prúd vodíka na 15 ml/min.

Prúd produktu sa analyzoval plynovou chromatografiou.

Tabuľka 3

Príklad	Katalyzátor		Prísada	T	MHSV	PIC	MPI
	Typ	Výroba		[°C]	[1/h]	[GC-FI.-%]	
34	1%Pd-$MgCl_2$/Al_2O_3	DOS 3410542	15 ml/min.H_2	280	0,44	96,0	0,2
34	1 %Pd-$MgCl_2$/Al_2O_3	-"-	15 ml/min.H_2	280	1,76	84,5	10,1
35	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 18	60 ml/min.NH_3	280	1,76	95,5	0,3
36	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 18	60 ml/min.NH_3	285	1,76	97,9	-
36	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 18	60 ml/min.NH_3	285	3,52	93,4	2,2
37	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 18	15 ml/min.H_2	280	3,52	93,9	1,5
38	5%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 19	15 ml/min.H_2	280	3,52	96,0	0,4
39	3%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 20	15 ml/min.H_2	280	1,76	96,2	0,2
39	3%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 20	15 ml/min.H_2	290	1,76	96,5	0,3
40	6%Pd-SiO_2/Al_2O_3	Príklad 24	15 ml/min.H_2	280	3,52	95,2	0,4

Je zrejmé, že impregnovaný Pd-Mg-katalyzátor (príklad 34), získaný podľa staršieho patentového spisu (DOS 3410542) pri MHSV 1,76 poskytuje menej 3-pikolínu a viacej nezreagovaného MPI v prúde produktu ako katalyzátory z príkladov 35 a 40. Katalyzátory z príkladu 35 a 40 sa získali iónovou výmenou oxidu kremičito-hlinitého s $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$. Tieto katalyzátory majú značne vyššiu aktivitu a pri MHSV 3,52 je možné dosiahnuť MPI--premenu nad 99,5 %.

Katalyzátor z príkladu 40 sa získal iónovou výmenou oxidov kremičito-hlinitých, ktoré sa vyrobili spôsobom soľ--gél.

V príklade 35 sa pridával ešte amoniak. Pokus ukázal, že pri cyklizácii MPDA na MPI uvoľnený amoniak nenarušuje reakciu. Reakcia taktiež prebieha, aj keď sa nepridáva žiaden vodík ako nosný plyn (príklad 36).

Príklad 41
Pd-vymenený zeolit ako katalyzátor:

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložilo 10 g katalyzátora z príkladu 25 (veľkosť častíc: 0,315 až 1 mm). MPI sa odparil a viedol pri teplote reaktora 280 °C a MHSV 0,44 cez katalyzátor ($p \approx 0,1$ MPa). Prúd produktu sa analyzoval plynovou chromatografiou (CG-FL-%). Po reakčnom čase 21 h sa získal prúd produktu s 99,2 % PIC a 0,8 % nezreagovaného MPI. Po reakčnom čase 213 h sa získal prúd produktu s 93,15 % PIC a 6,85 % nezreagovaného MPI.

Príklad 42
Pri tomto pokuse sa reakcia uskutočnila izotermicky.

Do reaktora (Ø 21 mm) sa vložilo 27 g katalyzátora z príkladu 19 (veľkosť častíc: 0,315 až 1 mm). Katalyzátor sa zriedil 53 g katalyzátorového nosiča tak, že katalyzátor bol na strane vstupu do reaktora čo najviac zriedený a na výstupe nezriedený a koncentrácia klesala pozdĺž lôžka katalyzátora približne s exponenciálnou funkciou. Edukt mal nasledujúce zloženie: 92,7 % MPI, 6,5 voda, 0,8 % organických nečistôt. Edukt sa odparil a pri MHSV 4,73, vztiahnuté na aktívny katalyzátor (zodpovedá 1 g eduktu na ml katalyzátor/mól lôžka za h) sa viedol cez katalyzátorové lôžko ($p = 0,011$ MPa). Prúd produktu sa analyzoval chromatograficky (GC-FL-%). Premena bola kvantitatívna a po 339 h obsahuje organický podiel produktov ešte 99,3 % PIC a 0,7 % organických nečistôt. Vďaka endotermickej reakcii sa ustálila v centre reaktora teplota na asi 240 °C (teplota steny 280 až 300 °C). Na konci katalyzátorového lôžka bola teplota 300 °C v celom priereze reaktora. Po reakčnom čase 362 h sa ako edukt použil čistý, bezvodý MPI. Po 454 h obsahoval prúd produktu 99,2 % PIC, 0,4 nezreagovaného MPI a 0,4 % organických nečistôt.

Príklad 43

2-Metyl-1,5-diaminopentán (MPDA) na 3-pikolín kontinuálne vo 2 stupňoch:

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložilo SiO_2/Al_2O_3 granulátu (Si-HP-069 T od Engelharda) s veľkosťou častíc 0,315 až 1 mm. MPDA sa odparil a viedol cez katalyzátor s nosným plynným prúdom 15 ml/min. H_2 pri tlaku asi 0,1 MPa a teplote reaktora 320 °C a cyklizoval sa na MPI. Použitý MPDA bol komerčný produkt, ktorý je dostupný od firmy Du Pont de Nemours pod obchodným názvom Dytek A. Produkt z cyklizačného reaktora sa udržoval v plynnej fáze a viedol sa priamo do druhého reaktora. Tento reaktor obsahoval 3 g dehydrogenačného katalyzátora z príkladu 18 (veľkosť častíc: 0,32 až 1 mm). Teplota reaktora bola 280 °C, tlak 0,1 MPa. V priebehu pokusu sa edukt premenil z MPDA na MPI a potom na surový materiál (3-MP sur), ktorý sa skladá zo zmesi s nasledujúcim zložením: 74,9 % MPI, 13,9 % MPDA, 5,1 % organických nečistôt (prevažne metylcyklopentándiamín) a 6,1 % vody. Výťažky s príslušnými MHSV (MHSV vztiahnuté na reaktor) sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 4.

Tabuľka 4

Edukt	MHSV (1/h)	PIC (GC-FL-%)	MPI	Čas trvania (h)	Deaktivácia (PIC % h)
Dytek A	2,1	99,7	-	71	0
Dytek A	3,15	99,6	0,2	25	0
Dytek A	4,2	98,6	1,4	48	0
MPI	4,1	95,2	3,8	3	-
MPI	3,52	98,6	0,6	92	0
R-MP sur	4,2	93,9	1,5	170	0,0172

Príklad 44

2-Metyl-1,5-diaminopentán (MPDA) na 3-pikolín, kontinuálne v dvoch stupňoch:

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložilo 2 g SiO_2/Al_2O_3-granulátu (Si-HP-87-069 T od Engelharda) s veľkosťou častíc 0,315 až 1 mm. MPDA sa odparil a viedol cez katalyzátor v prúde nosného plynu 15 ml/min. H_2 pri tlaku asi 0,1 MPa a teplote reaktora 329 °C a cyklizoval sa na MPI. Použitý MPDA bol komerčný produkt, ktorý je dostupný od firmy Du Pont de Nemours pod obchodným názvom Dytek A. Produkt z cyklizačného reaktora sa udržoval v plynnej fáze a viedol priamo do druhého reaktora. Tento reaktor obsahoval 3 g dehydrogenačného katalyzátora z príkladu 20 (veľkosť častíc: 0,315 až 1 mm). Teplota reaktora bola 280 °C, tlak 0,1 MPa. V priebehu pokusu sa edukt MPDA premenil na surový materiál (3-MP sur), ktorý mal nasledujúce zloženie: 74,9 % MPI, 13,9 % MPDA, 5,1 % organických nečistôt (najmä metylcyklopentándiamín) a 6,1 % vody. Výťažky s príslušnými MHSV (MHSV vztiahnuté na reaktor 1) sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 5.

Tabuľka 5

Edukt	MHSV (1/h)	PIC (GC-FL-%)	MPI	Čas trvania (h)	Deaktivácia (PIC % h)
Dytek A	2,1	97,5	1,4	117	0,0204
Dytek A	1,0	98,2	0,7	18	0
3-MP sur	1,0	97,6	0,2	119	0,0248

Príklad 45

3-MP sur na 3-pikolín, kontinuálne v 2 stupňoch s vloženým odlučovačom dechtu:

Na rozdiel od príkladu 44 mal edukt iné zloženie a medzi 1. a 2. reaktorom sa zabudoval odlučovač dechtu.

Do reaktora (Ø 13 mm) sa vložili 3 g SiO_2/Al_2O_3-granulátu (Si-HP-87-069 T od Engelharda) s veľkosťou častíc 0,315 až 1 mm.

Edukt bol surový materiál (3-MP sur) nasledujúceho zloženia: 45,8 % MPI, 29,9 % MPDA, 9,8 % organických nečistôt (prevažne metylcyklopentándiamín) a 14,5 % vody. Edukt sa odparil a viedol cez reaktor s prúdom nosného plynu 15 ml/min. H_2 a MHSV 4,2 sa pri tlaku asi 0,1 MPa a teplote reaktora 320 °C. Produkt z cyklizačného reaktora sa viedol cez odlučovač dechtu (115 °C) priamo do druhého reaktora. Tento reaktor obsahoval 3 g dehydrogenačného katalyzátora z príkladu 23 (veľkosť častíc: 0,315 až 1 mm). Teplota reaktora bola 280 °C. Po 335 h reakčného času obsahovala organická fáza produktu pri kvantitatívnej MPDA- a MPI- premene 94,6 % PIC a 5,4 % organických nečistôt (GC-FL-%). Deaktivácia katalyzátora sa nepozorovala.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby 3-metylpiperidínu z 2-metyl-1,5-diaminopentánu v plynnej fáze, **vyznačujúci sa tým**, že sa plynný 2-metyl-1,5-diaminopentán pri teplote 300 až 400 °C a tlaku 0 až 1 MPa pretlaku vedie bez prídavku amoniaku cez katalyzátor, ktorý pozostáva z aktivovaného Al_2O_3, zmesového oxidu hlinito-kremičitého alebo prírodného, alebo syntetického zeolitu, ktorý má na povrchu pomer kyslých centier k zásaditým nad 2 a jeho špecifický povrch má nad 40 m^2/g.

2. Spôsob výroby 3-metylpyridínu, **vyznačujúci sa tým**, že sa najprv podľa nároku 1 vyrobí z 2-metyl-1,5-diaminopentánu 3-metylpiperidín a tento sa potom vedie cez druhý katalyzátor ako dehydrogenačný katalyzátor.

3. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že sa dehydrogenácia uskutočňuje pri 220 až 400 °C.

4. Spôsob podľa nároku 2 alebo 3, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako dehydrogenačný katalyzátor použije vzácny kov na nosiči.

5. Spôsob podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako vzácny kov použije paládium alebo platina.

6. Spôsob podľa nároku 5, **vyznačujúci sa tým**, že ako dehydrogenačný katalyzátor sa použije paládium na amorfnom oxide kremičito-hlinitom, vyrobený iónovou výmenou s rozpustným paládiovým komplexom.

Koniec dokumentu