



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 474 473** (13) **C1**

(51) МПК  
*B01J 21/12* (2006.01)  
*B01J 21/02* (2006.01)  
*B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 37/03* (2006.01)  
*C07D 213/08* (2006.01)  
*C07D 213/09* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011138111/04, 16.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.09.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.09.2011

(45) Опубликовано: 10.02.2013 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2079360 C1, 20.05.1997. SU 679137 A3, 05.08.1979. SU 671725 A3, 30.06.1979. EP 4224466 A1, 02.05.1991. EP 929523 B1, 25.07.2001. US 5714610 A, 03.02.1998. JP 4273858 A, 30.09.1992. US 20050131235 A1, 16.06.2005.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.  
Борескова, патентный отдел, М.Б. Демидову

(72) Автор(ы):

Иванова Александра Степановна (RU),  
Бондарева Валентина Михайловна (RU),  
Корнеева Евгения Владимировна (RU),  
Карасюк Наталья Васильевна (RU),  
Шадрина Любовь Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой  
выступает Министерство промышленности и  
торговли Российской Федерации (RU)

## (54) КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ $\beta$ -ПИКОЛИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком и способам их получения с целью повышения выхода  $\beta$ -пиколина, применяемого в производстве никотиновой кислоты и никотиламида, являющихся составными частями жизненно важных витамина PP и витаминов группы B. Описан катализатор получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком, который представляет собой композицию состава:  $Me(1)_{2-x} Me(2)_x O_3$  или  $Me(1)_{1-x} Me(2)_x O_2$ , где Me(1) - Al или Si; Me(2) - Zr или Ti;  $x=0.05-0.3$ . Описан способ приготовления указанного

выше катализатора, содержащего оксид алюминия или оксид кремния, осаждением при постоянных значениях pH=6,0-8,8 и комнатной температуре и прокаливанием при температуре 500-900°C. Описан также и способ получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком в присутствии указанного выше катализатора при времени контакта 1,2-2,5 с, соотношение аммиак/акролеин в реакционной смеси составляет 0,5÷5,0. Технический результат - высокая активность и селективность катализатора в отношении  $\beta$ -пиколина в реакции конденсации акролеина с аммиаком. 3 н. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 15 пр.

RU 2 474 473 C1

RU 2 474 473 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
**B01J 21/12** (2006.01)  
**B01J 21/02** (2006.01)  
**B01J 21/06** (2006.01)  
**B01J 37/03** (2006.01)  
**C07D 213/08** (2006.01)  
**C07D 213/09** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011138111/04, 16.09.2011**(24) Effective date for property rights:  
**16.09.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **16.09.2011**(45) Date of publication: **10.02.2013 Bull. 4**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,  
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,  
patentnyj otdel, M.B. Demidovu**

(72) Inventor(s):

**Ivanova Aleksandra Stepanovna (RU),  
Bondareva Valentina Mikhajlovna (RU),  
Korneeva Evgenija Vladimirovna (RU),  
Karasjuk Natal'ja Vasil'evna (RU),  
Shadrina Ljubov' Alekseevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj  
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i  
torgovli Rossijskoj Federatsii (RU)**

(54) **CATALYST, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND METHOD OF PRODUCING  $\beta$ -PICOLINE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts for producing  $\beta$ -picoline by condensation of acrolein with ammonia and methods for production thereof in order to increase output of  $\beta$ -picoline which is used in production of nicotinic acid and nicotinamide, which are component parts of vital vitamin PP and vitamin B. Described is a catalyst for producing  $\beta$ -picoline by condensation of acrolein with ammonia which is a composition of formula:  $Me(1)_{2-x}Me(2)_xO_3$  or  $Me(1)_{1-x}Me(2)_xO_2$ , where: Me(1) is Al or Si; Me(2) is Zr or Ti;  $x=0.05-0.3$ . Described is

a method of preparing said catalyst which contains aluminium oxide or silicon oxide by deposition at constant pH of 6.0-8.8 and room temperature and calcining at temperature of 500-900°C. Described also is a method of producing  $\beta$ -picoline by condensation of acrolein with ammonia in the presence of said catalyst at contact time of 1.2-2.5 s and ratio of ammonia/acrolein in the reaction mixture of 0.5-5.0.

EFFECT: high activity and selectivity of the catalyst with respect to  $\beta$ -picoline during in condensation of acrolein with ammonia.

3 cl, 1 tbl, 15 ex

Изобретение относится к катализаторам получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком и способам их получения с целью повышения выхода  $\beta$ -пиколина, применяемого в производстве никотиновой кислоты и никотинамида, являющихся составными частями жизненно важных витамина РР и витаминов группы В, используемых также и в качестве добавок к пище человека и в премиксах для животных.

В России разработана одностадийная технология производства никотиновой кислоты прямым окислением  $\beta$ -пиколина на V-Ti оксидном катализаторе; главной проблемой промышленного освоения этой технологии является отсутствие в достаточном количестве исходного отечественного сырья,  $\beta$ -пиколина. Для увеличения его производства необходимо разработать новую, энергосберегающую технологию, обеспечивающую высокую конверсию исходного сырья и максимальный выход  $\beta$ -пиколина.

Среди различных способов получения  $\beta$ -пиколина [Верещагин Л.И., Котляровский И.Л. Успехи в области синтеза алкилпиридинов // Успехи химии, - 1961. - Т.30. - С.982-1012] наибольшее развитие получили газофазные гетерогенно-каталитические процессы, в основе которых лежат реакции взаимодействия углерод- и азотсодержащих соединений. Типичным углеводородным сырьем для таких реакций служат алифатические или непредельные альдегиды и(или) кетоны [Джоуль Дж., Миллс К. / Химия гетероциклических соединений, Москва, Мир. - 2009. - С.80-87; Ramachandra Rao R., Kulkarni S.J., Subrahmanyam M., Rama Rao A.V. Synthesis of pyridine and picolines over modified silica-alumina and ZSM-5 catalysts // React. Kinet. Catal. Lett., - 1995. - V.56. - P.301-309; Иванова А.С., Алькаева Е.М., Мастихин В.М., Паукштис Е.А., Крюкова Г.Н. Физико-химические и каталитические свойства алюмокремневых катализаторов в реакции конденсации акролеина с аммиаком. // Кинетика и катализ. - 1996. - Т.37. - №3. - С.450-456; Downing R.S., Kunkeler P.J., H.van Bekkum. Catalytic syntheses of aromatic amines // Appl. Catal., - 1997. - V.37. - P.121-136; Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Aurous A., Locaze J.F., Guimon C. The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties // Micropor. Mesopor. Mater., - 2001. - V.43. - P.341-359; Liu Yu; Yang H., Jin F., Zhang Y., Li Yo. Synthesis of pyridine and picolines over Co-modified HZSM-5 catalyst // Chem. Eng. J., - 2008. - V.136. - P.282-287], реже спирты или эпоксиды, алкены или алкины (Golunski S.E. Heterogeneous conversion of acyclic compounds to pyridine bases - a review // Appl. Catal., - 1986. - V.23. - P.1-14); в качестве N-содержащего сырья обычно используется аммиак.

Ранее было показано [Антонова В.В., Овчинникова Т.И., Уставщиков Б.Ф., Промоненков В.К. Влияние кислотности окисных катализаторов на реакции конденсации карбонильных соединений с аммиаком // Журн. орган. хим., - 1980. - Т.16. - С.547-551; Антонова В.В., Смирнова Т.И., Титова Н.А., Беспалов К.П., Уставщиков Б.Ф. Синтез 3-алкилпиридинов и жидкофазное окисление их в никотиновую кислоту // Журн. прикл. хим., - 1977. - Т.50. - С.382-387], что при замене смеси алифатических альдегидов на акролеин удается повысить выход  $\beta$ -пиколина до 54% при использовании индивидуальных и модифицированных оксидов кремния и алюминия; а при использовании бинарных алюмокремневых оксидных композиций был достигнут максимальный выход  $\beta$ -пиколина, равный 70% [Иванова А.С., Алькаева Е.М., Мастихин В.М., Паукштис Е.А., Крюкова Г.Н. Физико-химические и каталитические свойства алюмокремневых катализаторов в реакции конденсации акролеина с аммиаком. // Кинетика и катализ. - 1996. - Т.37. - №3. - С.450-456; Патент РФ №2079360, - 1997]. Достижение высокого выхода  $\beta$ -пиколина (~70%) запатентовано

на многокомпонентных катализаторах на основе оксида алюминия (Al-F-O+ элементы II гр.) [DeutscheGold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, G.B. Pat. (a) 151650, - 1978; (b) 1414299, - 1975; (c) 1422601, - 1976] и на нанесенных на алюмосиликат Pt-содержащих катализаторах [Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., JP Pat. 8400333, - 1984].

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является катализатор синтеза β-пиколина конденсацией акролеина с аммиаком на основе алюмокремневой композиции, описанный в [РФ №2079360, В01J 21/12, В01J 37/03, В01J 37/04, С07D 213/08, 20.05.1997].

Катализатор, содержащий (мол.%) 19÷50 SiO<sub>2</sub> и 50÷81 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получают либо осаждением смешанного раствора силиката натрия и азотнокислого алюминия водным раствором аммиака при рН 8 и температуре 70°C с последующим выдерживанием суспензии в течение 1 ч, фильтрованием, промывкой осадка дистиллированной водой, формованием в виде гранул, сушкой и термической обработкой при определенной температуре; либо смешением алюмо- и кремнийсодержащих компонентов с последующим формованием гранул, их сушку и термическую обработку при температурах 700-1250°C.

Каталитические свойства катализаторов в реакции конденсации акролеина с аммиаком, проводимой в проточной установке, оценивали по степени превращения акролеина (активность) и селективностям по β-пиколину и пиридину. Реакционную смесь, содержащую акролеин, аммиак и азот, пропускали через слой катализатора фракционного состава 0.25-0.50 мм с объемными скоростями (ч<sup>-1</sup>): акролеин 15-75, аммиака 80-250, азот 900-2700; температура реакции варьировалась от 350 до 420°C, а соотношение NH<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O - от 4.8 до 16.

Недостатками известного катализатора является относительно невысокая активность (степень превращения акролеина 93-96%); выход β-пиколина, составляющий 69.1÷70.2%, достигнут при соотношении аммиак/акролеин = 5.3-16. Особый интерес представляют результаты тестирования катализаторов в реакционных смесях с более низким соотношением аммиак/акролеин, приближающимся к стехиометрическому соотношению для данной реакции.

Изобретение решает задачу получения активного и селективного в отношении β-пиколина катализатора реакции конденсации акролеина с аммиаком.

Задача решается новым составом катализатора получения β-пиколина конденсацией акролеина с аммиаком, который представляет собой композицию состава: Me(1)<sub>2-x</sub> Me(2)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> или Me(1)<sub>1-x</sub> Me(2)<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, где Me(1) - Al или Si; Me(2) - Zr или Ti; x=0.05-0.3.

Задача решается также способом приготовления катализатора получения β-пиколина конденсацией акролеина с аммиаком. Катализатор готовят осаждением смешанного раствора солей - Me(1) и Me(2), где Me(1) - Al или Si, Me(2) - Zr или Ti; x=0.05-0.3, при постоянных значениях рН=6.0÷8,8 и комнатной температуре, при этом получают композицию состава: Me(1)<sub>2-x</sub> Me(2)<sub>x</sub>O<sub>3</sub> или Me(1)<sub>1-x</sub> Me(2)<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, где Me(1) - Al или Si; Me(2) - Zr или Ti; x=0.05-0.3, с последующими стадиями фильтрации, промывки, сушки и прокаливания при температуре 500-900°C.

Задача решается также способом получения β-пиколина конденсацией акролеина с аммиаком в присутствии описанного выше катализатора, его осуществляют при времени контакта 1.2-2.5 с и при соотношении аммиак/акролеин в реакционной смеси 0.5÷5.0.

Тестирование катализаторов в реакции конденсации акролеина с аммиаком

проводят в проточной установке в стеклянном реакторе ( $\varnothing$ внеш.=12 мм) с коаксиально расположенной термопарой ( $\varnothing$ внеш. термопарного кармана = 12 мм) при температуре 400°C, соотношении аммиак/акролеин 0.5÷5.0. Реакционную смесь, содержащую акролеин, аммиак и азот, пропускали через слой катализатора фракционного состава 0.25-0.50 мм с объемными скоростями ( $\text{ч}^{-1}$ ): акролеин 15-200, аммиака 75-300, азот 1450-2500; при этом время контакта составляло 1.2÷2.5 с.

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется следующими примерами, показывающими изменение активности (степень превращения акролеина), селективности и выхода по  $\beta$ -пиколину в зависимости от состава катализаторов, способа их приготовления, температуры их обработки при соотношении аммиак/акролеин в реакционной смеси, равном 0.5÷5.0.

Основные характеристики катализаторов и их каталитические свойства приведены в таблице.

Примеры 1-12 иллюстрируют состав, способ получения катализаторов и температуру их термической обработки, при этом реакцию конденсации акролеина с аммиаком проводят при 400°C, времени контакта ( $\tau$ ), равном 2.5 с, и соотношении аммиак/акролеин, равном 0.5÷5.0.

Примеры 13-15 иллюстрируют влияние условий проведения реакции конденсации акролеина с аммиаком, которую проводят при 400°C, времени контакта ( $\tau$ ), равном 1.2 с, и соотношении аммиак/акролеин, равном ~1.0.

#### Пример 1.

В реактор заливают 500 мл дистиллированной воды, устанавливают рН-метр и при комнатной температуре дозируют смешанный раствор азотнокислых солей алюминия и цирконила, содержащего 6 г  $\text{ZrO}_2$  и 94 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , со скоростью 30 мл/мин, одновременно добавляя 940 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  для поддержания рН осаждения равным 8,8. Полученную суспензию выдерживают при указанных условиях в течение 1 ч, после чего фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученный осадок сушат на воздухе, затем при 110°C в течение 12-14 ч, после чего прокаливали при 500°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $\text{Al}_{1.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=5$ .

#### Пример 2.

Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что полученный катализатор прокаливают при 700°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $\text{Al}_{1.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ .

#### Пример 3.

Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что полученный катализатор прокаливают при 900°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $\text{Al}_{1.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ .

#### Пример 4.

Аналогичен примеру 1, отличие состоит в том, что полученный катализатор прокаливают при 1100°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $\text{Al}_{1.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ .

#### Пример 5.

В реактор заливают 500 мл дистиллированной воды, устанавливают рН-метр и при комнатной температуре дозируют смешанный раствор азотнокислых солей алюминия и цирконила, содержащего 11.8 г  $\text{ZrO}_2$  и 88.2 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , со скоростью 30 мл/мин, одновременно добавляя 1000 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  для поддержания рН осаждения

равным 8,8. Полученную суспензию выдерживают при указанных условиях в течение 1 ч, после чего фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученный осадок сушат на воздухе, затем при 110°C в течение 12-14 ч, после чего прокаливали при 700°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $Al_{1.9}Zr_{0.1}O_3$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=5$ .

Пример 6.

В реактор заливают 500 мл дистиллированной воды, устанавливают рН-метр и при комнатной температуре дозируют смешанный раствор азотнокислых солей алюминия и цирконила, содержащего 28.8 г  $ZrO_2$  и 71.2 г  $Al_2O_3$ , со скоростью 30 мл/мин, одновременно добавляя 1000 мл раствора  $NH_4OH$  для поддержания рН осаждения равным 8,8. Полученную суспензию выдерживают при указанных условиях в течение 1 ч, после чего фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученный осадок сушат на воздухе, затем при 110°C в течение 12-14 ч, после чего прокаливали при 700°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $Al_{1.75}Zr_{0.25}O_3$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=5$ .

Пример 7.

В реактор заливают 846 мл раствора силиката натрия, содержащего 84.6 г  $SiO_2$ , устанавливают рН-метр и дозируют 360 мл раствора сульфата титанила, содержащего 15.4 г  $TiO_2$ , со скоростью, обеспечивающей поддержание рН равным 6. Полученную суспензию выдерживают при указанных условиях в течение 0.5 ч, после чего фильтруют и промывают дистиллированной водой. Полученный осадок сушат на воздухе, затем при 110°C в течение 12-14 ч, после чего прокаливали при 500°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $Si_{0.88}Ti_{0.12}O_2$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=1$ .

Пример 8. Аналогичен примеру 7, отличие состоит в том, что полученный катализатор тестируют в реакции конденсации акролеина с аммиаком при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=0.5$ .

Пример 9.

Аналогичен примеру 7, отличие состоит в том, что полученный катализатор прокаливают при 600°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $Si_{0.88}Ti_{0.12}O_2$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=4.5$ .

Пример 10.

Аналогичен примеру 7, отличие состоит в том, что катализатор тестируют в реакции конденсации акролеина с аммиаком при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=1.1$ .

Пример 11.

Аналогичен примеру 7, отличие состоит в том, что в реактор заливают 636 мл раствора силиката натрия, содержащего 63.6 г  $SiO_2$ , и дозируют 466 мл раствора сульфата титанила, содержащего 36.4 г  $TiO_2$ . Полученный осадок сушат на воздухе, затем при 110°C в течение 12-14 ч, после чего прокаливали при 600°C в течение 4 ч. Полученный катализатор имеет состав  $Si_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ . Тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $NH_3/C_3H_4O=1$ .

Пример 12. Аналогичен примеру 11, отличие состоит в том, что тестирование

катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=2.5$  с и соотношении  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=0.7$ .

Пример 13. Аналогичен примеру 7, отличие состоит в том, что тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=1.2$  с и соотношении  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=0.8$ .

Пример 14. Аналогичен примеру 9, отличие состоит в том, что тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=1.2$  с и соотношении  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=1.0$ .

Пример 15. Аналогичен примеру 11, отличие состоит в том, что тестирование катализатора в реакции конденсации акролеина с аммиаком проводят при  $\tau=1.2$  с и соотношении  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=1.0$ .

Показатели реакции конденсации акролеина с аммиаком по всем примерам приведены в таблице.

Как видно из приведенных примеров и таблицы, предлагаемые катализаторы позволяют решить задачу эффективного получения  $\beta$ -пиколина, обеспечивая его выход, равный 71.9-82.3%, что выше по сравнению с прототипом. При этом нужно отметить, что катализаторы на основе оксидной алюмоциркониевой композиции обеспечивают требуемый выход  $\beta$ -пиколина только при содержании диоксида циркония не более 10 мол.%; повышение его содержания до 25 мол.% приводит к снижению эффективности катализатора; кроме того, термическая обработка этого катализатора при 500 или 1100°C также не позволяет получать активный и селективный катализатор, который формируется только при прокаливании в интервале температур 700-900°C. В свою очередь, катализаторы на основе оксидной кремний-титановой композиций являются эффективными после прокаливании их в интервале температур 500-600°C.

Анализ результатов таблицы показывает, что при одном и том же времени контакта ( $\tau=2.5$  с) снижение соотношения  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  от 1 до 0.5(0.7) приводит к повышению соотношения  $\beta$ -пиколин/пиридин и выходу  $\beta$ -пиколина (примеры №№7, 8 и 11, 12). Высокая степень превращения акролеина (100%) достигается уже при времени контакта 1.2 с для катализаторов на основе  $\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  (примеры №№13, 14 и 15). Таким образом, соотношение  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  в реакционной смеси, равное  $0.5\div 5.0$ , обеспечивает более эффективное получение  $\beta$ -пиколина по сравнению с соотношением  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}=5\div 16$ , используемого в прототипе.

Таблица

Основные показатели реакции конденсации акролеина с аммиаком, проводимой при 400°C в присутствии катализаторов, различающихся составом и способом приготовления.

№№ примера	Состав катализатора	Способ получения	$T_{\text{прок.}}$ , °C	Каталитические свойства												
				$\tau$ , с	Соотношение $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	Степень превращения $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ , %	Селективность, %		Отношение $\beta$ -пиколин/пиридин	Выход $\beta$ -пиколина, %						
							$\beta$ -пиколин	пиридин								
1	$\text{Al}_{1.66}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	осаждение $\text{pH}=8.8$ и $T=\text{комн.}$	500	2.5	5.0	96.6	68.7	17.4	3.9	66.4						
2			700								5.0	93.3	77.1	16.3	4.8	71.9
3			900								5.0	98.1	74.9	19.6	3.8	73.4
4			1100								5.0	96.7	50.0	15.9	3.1	48.4
5			700								5.0	96.9	77.3	18.7	4.1	74.9
6	$\text{Al}_{1.76}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	осаждение $\text{pH}=6$ и $T=\text{комн.}$	700	5.0	91.5	62.1	20.1	3.1	56.8							
7	$\text{Si}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_2$	осаждение $\text{pH}=6$ и $T=\text{комн.}$	500	1.2	1.0	100	70.3	15.3	4.6	70.3						
8			600								0.5	100	80.4	11.3	7.1	80.4
9			600								4.5	100	78.8	18.7	4.2	78.8
10			600								1.1	100	80.7	13.7	5.9	80.7
11			600								1.0	100	80.8	14.2	5.9	80.8
12			600								0.7	100	82.3	12.0	6.9	82.3
13	$\text{Si}_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_2$	осаждение $\text{pH}=6$ и $T=\text{комн.}$	500	1.2	0.8	100	80.3	12.8	6.3	80.3						
14			600								1.0	100	77.6	15.3	5.1	77.6
15	$\text{Si}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$	осаждение $\text{pH}=6$ и $T=\text{комн.}$	600	1.0	100	70.9	14.4	4.9	70.9							

## Формула изобретения

1. Катализатор получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком,

содержащий оксид алюминия или оксид кремния, отличающийся тем, что он представляет собой композицию состава:  $Me(1)_{2-x}Me(2)_xO_3$  или  $Me(1)_{1-x}Me(2)_xO_2$ , где: Me(1) - Al или Si; Me(2) - Zr или Ti;  $x=0,05-0,3$ .

5 2. Способ приготовления катализатора получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком, содержащего оксид алюминия или оксид кремния, осаждением с последующими стадиями фильтрации, промывки, сушки и прокаливания, отличающийся тем, что его готовят осаждением смешанного раствора солей - Me(1) и Me(2), где: Me(1) - Al или Si, Me(2) - Zr или Ti;  $x=0,05-0,3$ , при постоянных значениях рН=6,0-8,8 и комнатной температуре и прокаливают при температуре 500-900°C, при этом получают композицию состава:  $Me(1)_{2-x}Me(2)_xO_3$  или  $Me(1)_{1-x}Me(2)_xO_2$ , где: Me(1) - Al или Si; Me(2) - Zr или Ti;  $x=0,05-0,3$ .

15 3. Способ получения  $\beta$ -пиколина конденсацией акролеина с аммиаком в присутствии катализатора, отличающийся тем, что его осуществляют при времени контакта 1,2-2,5 с в присутствии катализатора по п.1, приготовленного по п.2.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что соотношение аммиак/акролеин в реакционной смеси составляет 0,5÷5,0.

20

25

30

35

40

45

50