

VAPOR-PHASE OXIDATION OF 2-METHYLPYRIDINE ON V-Zr-O-CATALYSTS MODIFIED WITH TIN AND NIOBIUM OXIDES

Yugay O.K.^{*}, Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A.

JSC «A.B.Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

E-mail: yu.ok@mail.ru

Abstract: *Introduction.* Vapor-phase catalytic oxidation of pyridine alkyl derivatives is an effective method for obtaining a variety of physiologically active substances that are widely used in practice, as well as for the synthesis of solvents, starting materials for the production of dyes, herbicides, etc. For the process, a cheap oxidizing agent is used - atmospheric oxygen. Of great importance is the choice and creation of an active and selective process catalyst. Basically, the oxidation processes are carried out in the presence of catalysts based on vanadium oxide with the addition of transition metal oxides. *The aim of the work.* Study of the behavior of V-Zr-O catalysts modified with tin and niobium oxides in the vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine. *Methodology.* Vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine was carried out in a flow-type reactor simulating an element of an industrial contact apparatus. The reaction products were analyzed by chromatographic method. *Results and discussion.* It was shown that the component composition of the contact determines the catalytic action in the studied process, affecting not only the activity of the catalyst, but also the composition of the reaction products. By varying the conditions of the vapor-phase catalytic oxidation of 2-methylpyridine, such as temperature, the molar ratio of the initial substance:O₂:H₂O, it is possible to obtain both oxygen-containing derivatives (pyridine-2-aldehyde and picolinic acid) and pyridine, a product of oxidative demethylation. *Conclusion.* It has been established that pyridine, which is one of the important products of the vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine, can be obtained in 85.3% yield on a V-Zr-O catalyst modified with niobium oxide.

Key words: oxidation, 2-methylpyridine, catalyst, pyridine-2-aldehyde, picolinic acid, V-Zr-O-catalyst, tin oxide, niobium oxide

Yugay Olga Konstantinovna	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: yu.ok@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0301-6801
Mikhailovskaya Tatyana Petrovna	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: tanya2855@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-0987-0809
Kadirbekov Kairat Adyrbekovich	Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory, e-mail: kkairati@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3141-7661

Citation: Yugay O.K., Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A. Vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine on V-Zr-O-catalysts modified with tin and niobium oxides. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 101-109. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.83>

ПАРОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕТИЛПИРИДИНА НА V-Zr-O-КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ОЛОВА И НИОБИЯ

Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.*

АО Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

E-mail: yu.ok@mail.ru

Резюме: *Введение.* Парофазное каталитическое окисление алкилпроизводных пиридина является эффективным способом получения разнообразных физиологически активных веществ, которые находят широкое практическое применение, а также для синтеза растворителей, исходных веществ для производства красителей, гербицидов и т.д. Для проведения процесса используется дешевый окислитель – кислород воздуха. Большое значение играет выбор и создание активного и селективного катализатора процесса. В основном, процессы окисления проводят в присутствии катализаторов на основе оксида ванадия с добавками оксидов переходных металлов. *Цель работы.* Изучение поведения V-Zr-O-катализаторов, модифицированных оксидами олова и ниобия в парофазном окислении 2-метилпиридина. *Методология.* Исследование парофазного окисления 2-метилпиридина проводили в реакторе проточного типа, моделирующем элемент промышленного контактного аппарата. Анализ продуктов реакции проводили хроматографическим методом. *Результаты и обсуждение.* Было показано, что компонентный состав контакта определяет каталитическое действие в изученном процессе, влияя не только на активность катализатора, но и на состав продуктов реакции. Варьированием условий парофазного каталитического окисления 2-метилпиридина, таких как температура, мольное соотношение исходное вещество:O₂:H₂O, возможно получить как кислородсодержащие производные (пиридин-2-альдегид и пиколиновая кислота), так и пиридин – продукт окислительного деметилирования. *Заключение.* Установлено, что пиридин, являющийся одним из важных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина, может быть получен с выходом 85.3% на V-Zr-O-катализаторе, модифицированном оксидом ниобия.

Ключевые слова: окисление, 2-метилпиридин, катализатор, пиридин-2-альдегид, пиколиновая кислота, V-Zr-O-катализатор, оксид олова, оксид ниобия

*Югай Ольга
Константиневна*

*Кандидат химических наук, ассоциированный профессор,
старший научный сотрудник*

*Михайловская Татьяна
Петровна*

*Кандидат химических наук, ассоциированный профессор,
старший научный сотрудник*

*Кадирбеков Кайрат
Адырбекович*

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией

1. Введение

Продукты окислительных превращений 2-метилпиридина обладают разнообразными, в том числе и физиологически активными свойствами. 2-Пиридинальдегид используется в качестве исходного продукта для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов [1], красителей [2]. Пиколиновая кислота является эндогенным метаболитом L-триптофана (TRP), который обладает широким спектром нейропротекторных, иммунологических и антипролиферативных эффектов в организме [3]. Пиколиновая кислота и ее азотсодержащие производные применяются в качестве бактерицидных, противотуберкулезных и других лекарственных препаратов. Пиридин – специфический растворитель для многих органических веществ, трудно растворимых в других средах. Безводный

пиридин может растворять многие неорганические соли, в частности, бромида серебра и нитрата серебра, нитрата свинца и т.д. [2].

В процессах парофазного окисления алкилпроизводных пиридина в основном используются оксидванадиевые катализаторы, модифицированные оксидами переходных металлов [4]. Известны исследования по применению бинарных фосфор-титановых, сурьма-титановых и фосфор-сурьмяных катализаторов в окислении 2-метилпиридина [5]. Оксид ниобия – промотор, который повышает кислотность, а также активность и стабильность катализатора [6, 7]. Оксид олова способен увеличивать подвижность связи V=O в решетке V₂O₅, что приводит к усилению диссоциации последнего и восстановлению до VO₂ [8].

Катализатор определяет как направление процесса, так и его эффективность. Поэтому разработка новых активных и селективных катализаторов является приоритетной задачей. Ранее нами были изучено поведение V-Zr-O-катализаторов, модифицированных оксидами олова и ниобия, в парофазном окислении 3- и 4-метилпиридинов [4, 9]. В настоящей статье было проведено исследование этих катализаторов в парофазном окислении 2-метилпиридина.

2. Экспериментальная часть

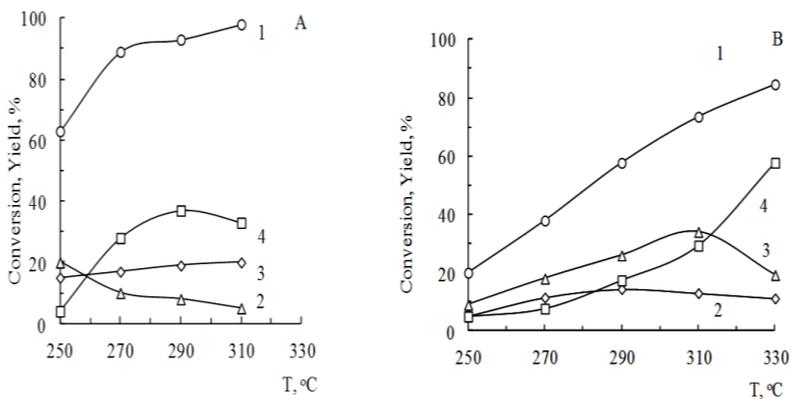
Исходный 2-метилпиридин марки «чистый» после сушки и перегонки имел следующие характеристики: т.кип. 126-127 °С/694 мм рт.ст., $d_4^{20} = 0.9547$, $n_D^{20} = 1.5018$, соответствующие индивидуальному веществу. Исследование парофазного окисления 2-метилпиридина проводили в реакторе проточного типа из нержавеющей стали длиной 1000 и диаметром 20 мм, моделирующем элемент промышленного контактного аппарата. Скорость подачи 2-метилпиридина 35 г на 1 л катализатора в час. Мольное отношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:15–30:0–80.

Продукты реакции улавливали водой в скрубберах типа эрлифта. Количество 2-метилпиридина, пиридин-2-альдегида и пиридина в катализатах определяли хроматографическим методом. Условия проведения хроматографического анализа приведены в [10]. Пиколиновую кислоту определяли потенциометрическим титрованием аликвоты реакционной жидкости раствором КОН с известным титром с использованием рН-метра рН-150МИ. Анализ СО₂ проводили хроматографическим методом на детекторе по теплопроводности. Адсорбент для определения СО₂ – Полисорб-1 (0.16–0.20 мм). Температура термостата колонок 40 °С.

Катализаторы готовили смешением соответствующих оксидов, формованием, спеканием. После термообработки катализатор измельчали до гранул размером 3-5 мм.

3. Результаты и обсуждение

Парофазное окисление 2-метилпиридина проводили на смешанных оксидных ванадиево-циркониевых катализаторах, промотированных оксидами олова и ниобия, в сопоставимых условиях. На рисунке 1 представлено влияние температуры на конверсию и выход основных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина. Качественный состав продуктов реакции был одинаков и состоял из пиридин-2-альдегида, пиколиновой кислоты, пиридина и непрореагировавшего 2-метилпиридина. Однако наблюдалось различие в поведении катализаторов в исследуемом процессе. Так, V-Zr-Sn-O-катализатор проявил высокую активность: уже при 250 °С конверсия пиридинового основания составляла 63%. Повышение температуры до 310 °С привело к практически полной конверсии исходного вещества. V-Zr-Nb-O-Катализатор показал меньшую активность, о чем свидетельствовала конверсия 2-метилпиридина, составлявшая только 20% при 250 °С. Даже при температуре 330 °С превращение исходного вещества не превышало 84.6%. Как видно из рисунка 1 деметилирующие свойства V-Zr-Nb-O-катализатора сильнее, чем V-Zr-Sn-O-катализатора, так как уже при 290 °С кривая выхода пиридина проходила через максимум в 37%.



Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:35:80.

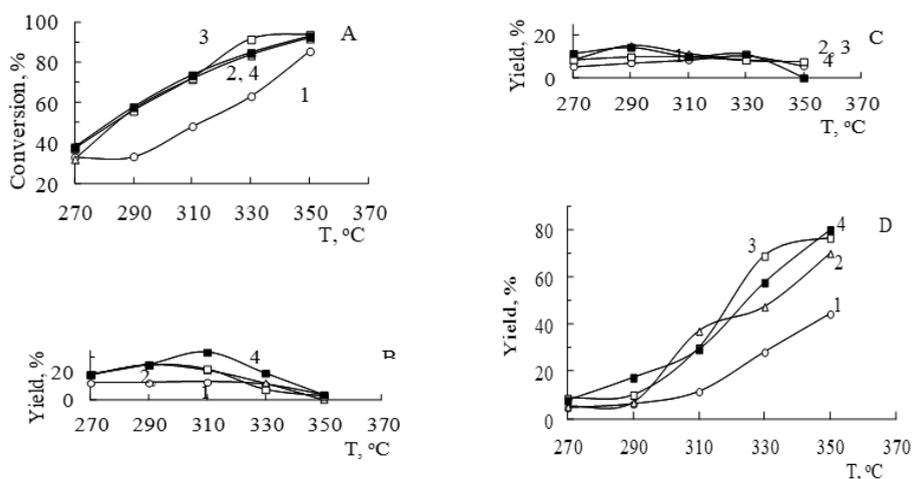
Обозначение кривых: 1 – конверсия 2-метилпиридина, %; выход, %:

2 – пиридин-2-альдегид; 3 – пиколиновая кислота; 4 – пиридин

Рисунок 1 – Окисление 2-метилпиридина на V-Zr-O-катализаторах, модифицированных оксидами олова (А) и ниобия (Б).

Далее было исследовано поведение V-Zr-Nb-O-катализатора в парофазном окислении 2-метилпиридина в более широком диапазоне температур и условий.

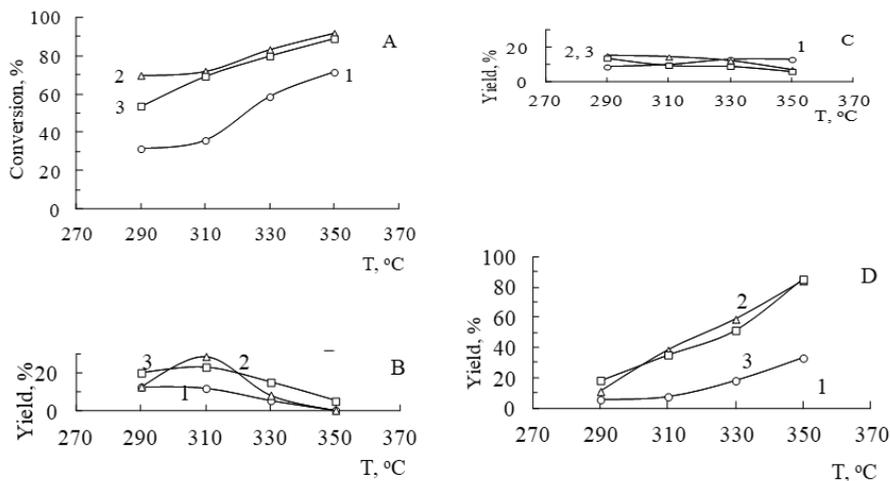
На рисунке 2 приведены данные по влиянию температуры и воды на выход основных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина. Введение в зону реакции паров воды способствовало вовлечению исходного вещества в окислительный процесс, о чем свидетельствовало повышение конверсии исходного пиридинового основания более чем на 20% при температурах 290-330 °С. Наиболее существенное влияние пары воды оказали на образование пиридина, выход которого вырос более чем на 35–40% и составил 76.6–80.0% при мольном отношении 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:35:50–80.



Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:35:0–80.
 Вода, моль на 1 моль 2-метилпиридина: 1 – 0; 2 – 27; 3 – 50; 4 – 80.
 Обозначение кривых: А – Конверсия 2-метилпиридина; выход, %:
 В – пиридин-2-альдегид, С – пиколиновая кислота, D – пиридин.

Рисунок 2 – Влияние температуры и добавок воды на конверсию и выход продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе

Уменьшение подачи воздуха с 35 до 15 моль на моль 2-метилпиридина (мольное отношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:15:0–80) привело к росту деметилирующей способности катализатора, выход пиридина увеличился более чем на 50% при температурах 330-350 °С (рисунок 3). При этом общая картина зависимости образования продуктов реакции и конверсии исходного пиридинового основания от температуры при различной подаче воды не изменилась.



Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:15:0–80.
 Вода, моль на 1 моль 2-метилпиридина: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 80.
 Обозначение кривых: А – Конверсия 2-метилпиридина;
 выход, %: В – пиридин-2-альдегид, С – пиколиновая кислота, D – пиридин.

Рисунок 3 – Влияние температуры и добавок воды на конверсию и выход продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе

Известно, что добавки воды в реакционную зону модифицируют поверхность катализатора, увеличивая ее кислотность и способствуя вовлечению в окислительный процесс исходного 2-метилпиридина, являющегося основанием [11]. Сравнение поведения модифицированных V-Zr-O-катализаторов показало, что добавление оксида олова привело к образованию в большей степени кислородсодержащих производных 2-метилпиридина (пиридин-2-альдегида и пиколиновой кислоты), в то время как добавки оксида ниобия способствовали увеличению деметилирующих свойств и снижению активности катализатора. При этом выход пиридина достигал 85.3%.

4. Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что введение модифицирующей добавки в V-Zr-O-катализатор позволяет влиять на селективность процесса парофазного окисления 2-метилпиридина, добиваясь преимущественного образования кислородсодержащих производных (пиридин-2-альдегид и пиколиновую кислоту) или же проводить процесс до окислительного деметилирования в пиридин. Введение паров воды в реакционную зону способствует росту конверсии исходного вещества и увеличению селективности процесса по пиридину.

Суммарный выход кислородсодержащих производных достигал 40-42%. Максимальный выход пиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе составлял 85.3% при 350 °С.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук имени А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 гг., осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

БУ КҮЙІНДЕ 2-МЕТИЛПИРИДИНДІ НИОБИЙ ЖӘНЕ ҚАЛАЙЫ ОКСИДТЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН V-Zr-O-КАТАЛИЗАТОРЫНДА ТОТЫҚТЫРУ

Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.*

Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: yu.ok@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Пиридин алкил туындыларын бу күйінде катализатор қатысында тотықтыру, практикада кең қолданыс табатын әртүрлі физиологиялық белсенді заттарды алудың тиімді әдісі болып табылады. Алынған өнімдер еріткіштерді синтездеуде, бояғыштарды, гербицидтерді және т.б. заттарды алуда пайдаланылады. Үдеріс барысында арзан тотықтырғыш – ауа оттегісі қолданылады. Үдерісті тиімді жүргізуде катализатордың құрамы мен селективтілігі үлкен маңызға ие. Тотықтыру, ванадий оксиді негізіндегі катализаторлардың ауыспалы металл оксидтерімен қоспасы қатысында жүргізіледі. *Бұл жұмыстың мақсаты.* Бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуына қалайы және ниобий оксидтерімен модификацияланған V-Zr-O-катализаторларының қасиетін зерттеу. *Әдістеме.* 2-метилпиридиннің бу-фазалық тотықтыру өнеркәсіптік контакттілі аппараттың элементін имитациялайтын ағынды типті реакторда жүргізілді. Реакция өнімдері хроматографиялық әдіспен талданды. *Нәтижелер мен талқылау.* Ұсынылып отырған мақаланың мақсаты бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуына қалайы және ниобий оксидтерімен модификацияланған V-Zr-O-катализаторларының қасиетін зерттеу болып табылады. Катализатор құрамы үдеріс жүруіне ықпал етумен қатар, оның белсенділігіне және реакция өнімдерінің құрамына да әсер ететіні тұжырымдалды. Бу күйіндегі 2-метилпиридиннің катализатор қатысында тотығу жағдайларын өзгерту арқылы оның оттекті туындыларымен қатар, деметилдену өнімдерін алуға болатындығы көрсетілді. Мысалы, температура, бастапқы заттың молярлық қатынасы :O₂:H₂O өзгерту арқылы құрамында оттегі бар туындыларды (пиридин-2-альдегид және пиколин қышқылы) және деметилдену өнімі – пиридинді алуға болады. *Қорытынды.* Бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуының маңызды өнімдерінің бірі болып табылатын пиридин шығымы ниобий оксидімен модификацияланған V-Zr-O катализаторында 85.3% құрайды.

Түйінді сөздер: тотықтыру, 2-метилпиридин, катализатор, пиридин-2-альдегид, пиколин қышқылы, V-Zr-O-катализатор, қалайы оксиді, ниобий оксиді

<i>Югай Ольга Константиновна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Михайловская Татьяна Петровна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Кадирбеков Кайрат Адырбекұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, зертхана меңгерушісі</i>

Список литературы

1. Cessna A.J., Grover R., Waite D.T. Environmental Fate of Triclopyr. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *174*, 19–48. DOI:10.1007/978-1-4757-4260-2_2
2. Эльдерфилд Р. *Гетероциклические соединения*. Москва, Иностранная литература, **1953**, 555 с.
3. Grant R., Coggan S., Smythe G. The physiological action of picolinic acid in the human brain. *Int. J. Tryptophan Res.*, **2009**, *2(1)*, 71–79. DOI: 10.4137/ijtr.s2469
4. Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Саурамбаева Л.И., Югай О.К. О механизме промотирующего действия диоксидов олова, титана и циркония на активность и селективность трехкомпонентных катализаторов окисления 3-метилпиридина. *Хим. Журн. Каз.*, **2015**, *1*, 21–31.
5. Al'kaeva E.M., Andrushkevich T.V., Zenkovets G.A., Babushkin D.E. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline. *Catal. Lett.*, **1998**, *54(3)*, 149–152. DOI:10.1023/A:1019000610586
6. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*, **2003**, *78(1–4)*, 63–77. DOI:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
7. Громов Н.В. Твердые кислотные катализаторы на основе оксидов ниобия и циркония для гидролизадегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол. Влияние метода приготовления на каталитические свойства. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*, **2020**, *13(2)*, 283–296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182
8. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrebfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlation between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides. *Rec. trav. Chim.*, **1970**, *89(5)*, 460–480. DOI:10.1002/recl.19700890504
9. Югай О.К., Воробьев П.Б. Парофазное окисление β - и γ -пиколинов на V-Nb-Zr-оксидном катализаторе. *Хим. Журн. Каз.*, **2016**, *4*, 293–301.
10. Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Курмакызы Р., Чухно Н.И. Парциальное окисление 2-метилпиридина на бинарных V-Ti-O и V-Al-O катализаторах. *Хим. Журн. Каз.*, **2014**, *1*, 167–174.
11. Суворов Б.В., Глубоковских Л.К., Кан И.И. Получение пиридина окислительным деметилированием 2-пиколина на V_2O_5 . *Журн. прикл. химии*, **1980**, *53(11)*, 2519–2521.

References

1. Cessna A.J., Grover R., Waite D.T. Environmental Fate of Triclopyr. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *174*, 19–48. DOI:10.1007/978-1-4757-4260-2_2
2. Elderfield R. *Geterociklicheskie soedinenija* [Heterocyclic compounds]. Moscow, Foreign Literature, **1953**, 555 p.
3. Grant R., Coggan S., Smythe G. The physiological action of picolinic acid in the human brain. *Int. J. Tryptophan Res.*, **2009**, *2(1)*, 71–79. DOI: 10.4137/ijtr.s2469
4. Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Saurambaeva L.I., Yugay O.K. О механизме промотирующего действия диоксидов олова, титана и циркония на активность и селективность трехкомпонентных катализаторов окисления 3-метилпиридина [About mechanism of promoting action of stannum, titanium and zirconium dioxides for activity and selectivity three-component catalysts at 3-methylpyridine oxidation]. *Chem. J. Kaz.*, **2015**, *1*, 21–31. (In Russian).
5. Al'kaeva E.M., Andrushkevich T.V., Zenkovets G.A., Babushkin D.E. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline. *Catal. Lett.*, **1998**, *54(3)*, 149–152. DOI:10.1023/A:1019000610586
6. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*, **2003**, *78(1–4)*, 63–77. DOI:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
7. Gromov N.V. Tverdye kislotnye katalizatory na osnove oksidov niobija i cirkonija dlja gidrolizadehidratatsii cellulozы v gl'ukozu i 5-gidroksimetilfurfurоl. Vlijanie metoda prigotovlenija na kataliticheskie svojstva [Solid Acid Catalysts Based on Niobium and Zirconium Oxides for Hydrolysis-Dehydration of Cellulose Into Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural. Impact of Preparation Technique on Catalytic Properties]. *Zhurn. Sib. feder. un-ta. Himija [SibFU's Journal]*, **2020**, *13(2)*, 283–296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182. (In Russian).
8. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrebfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlation between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides. *Rec. trav. Chim.*, **1970**, *89(5)*, 460–480. DOI:10.1002/recl.19700890504

9. Yugay O.K., Vorobyev P.B. Parofaznoe okislenie β - i γ -pikolinov na V-Nb-Zr-oksidnom katalizatore [Vapor phase oxidation of β - and γ -picolines on V-Nb-Zr-oxide catalyst]. *Chem. J. Kaz.*, **2016**, 4, 293–301. (In Russian)

10. Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Kurmakizy R., Chuhno N.I. Parcial'noe okislenie 2-metilpiridina na binarnyh V-Ti-O i V-Al-O katalizatorah [Partial oxidation of 2-methylpyridine on binary V-Ti-O and V-Al-O catalysts]. *Chem. J. Kaz.*, **2014**, 1, 167–174. (In Russian)

11. Suvorov B.V., Glubokovskikh L.K., Kan I.I. Poluchenie piridina oksitel'nym demetilirovaniem 2-pikolina na V_2O_5 [Obtaining pyridine by oxidative demethylation of 2-picoline on V_2O_5]. *Russ. J. Appl. Chem., (Engl. Transl.)*, **1980**, 53(11), 2519–2521. (In Russian).