

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155523 B



(21) Patentansøgning nr.: 4252/82

(51) Int.Cl.⁴ C 07 D 213/12

(22) Indleveringsdag: 24 sep 1982

(41) Alm. tilgængelig: 30 mar 1983

(44) Fremlagt: 17 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 sep 1981 CH 6250/81

(71) Ansøger: *LONZA AG; Gampel/Wallis, CH

(72) Opfinder: James Ian *Grayson; CH, Rolf *Dinkel; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4252-82

3-Picolin fremstilles ved, at man omsætter acrolein eller en blanding af acrolein og formaldehyd i flydende, vandig fase ved temperaturer fra 180 til 280°C i en lukket beholder i nærværelse af ammoniak og/eller ammoniumioner og i nærværelse af anioner af uorganiske og/eller organiske syrer, som har en syredissociationskonstant på 10^6 til 10^{-12} ved 20°C.

3-Picolin fremstilles i høje udbytter under dannelse af små mængder pyridin som biprodukt.

DK 155523 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin ud fra acrolein i nærværelse af ammoniak og/eller ammoniumioner ved forhøjet temperatur i vandig fase og under sure betingelser.

- 5 Pyridinbaser er vigtige mellemprodukter i den kemiske industri, f.eks. ved fremstillingen af nicotinsyre eller nicotinsyreamid. Der kendes forskellige fremgangsmåder til fremstilling af pyridinbaser.

- 10 2-Methyl-5-ethylpyridin fremstilles i dag i storteknisk målestok ved væskefasefremgangsmåden ud fra acetaldehyd eller paraldehyd og ammoniak i nærværelse af forskellige katalysatorer, såsom f.eks. ammoniumsalte. Som biprodukter dannes små mængder 2- og 4-picolin.

- 15 2- og 4-picolin fremstilles i dag ved gasfasereaktioner ved temperaturer på ca. 400°C ud fra acetaldehyd og ammoniak under anvendelse af faste eller fluidiserede katalysatorlag på basis af aluminiumsilicat.

- 20 Til fremstillingen af pyridin samt 3-picolin, som får stadig større betydning, anvendes i dag gasfasereaktioner, hvorved man ved tilsætning af formaldehyd til acetaldehydet undertrykker dannelsen af 2- og 4-picolin til fordel for 3-picolin. Disse omsætninger gennemføres også med aluminiumsilicat som katalysator i fast eller fluidiseret lag ved temperaturer på ca. 400°C . Ved disse fremgangsmåder opnås udbytter af 25 3-picolin af en størrelsesorden på højst 40-44%. Desuden dannes der store mængder pyridin.

- 30 Det endvidere kendt, at man i stedet for at gå ud fra mættede aldehyder kan anvende umættede aldehyder, såsom f.eks. acrolein eller crotonaldehyd. Disse reaktioner foregår i gasfasen ved høje temperaturer. Udbytterne ligger i det væsentlige så højt eller noget lavere end ved anvendelsen af mættede aldehyder som udgangsmaterialer, jfr. DE-OS nr. 2.239.801.

Det er tillige kendt at omsætte acrolein sammen med et ammo-

niumsalt af en organisk syre, f.eks. eddikesyre, i et surt reaktionsmiljø ved relativt lave temperaturer (15-150°C). Udbytterne af 3-picolin er relativt små, jfr. GB-patentbeskrivelse nr. 1.240.928.

- 5 Det er formålet med opfindelsen at fremstille 3-picolin i høje udbytter samtidig med, at dannelsen af pyridin undertrykkes i størst mulig grad.

Dette opnås ifølge opfindelsen ved, at man omsætter acrolein eller en blanding af acrolein og formaldehyd og, om ønsket,
10 acetaldehyd, eventuelt i form af en polymer heraf, i vandig fase ved temperaturer fra 180 til 280°C i en lukket beholder i nærværelse af ammoniak og/eller ammoniumioner og i nærværelse af anioner af uorganiske og/eller organiske syrer, som har en syredissociationskonstant på 10^6 til 10^{-12} ved
15 20°C.

Ved acetaldehyd skal der i forbindelse med den foreliggende opfindelse også forstås polymere deraf, såsom f.eks. paraldehyd.

Til indføring af de for reaktionen vigtige anioner af uorganiske og/eller organiske syrer, som har en syredissociationskonstant på 10^6 til 10^{-12} ved 20°C, i reaktionsopløsningen, sættes de tilsvarende vandopløselige alkalimetal- og/eller ammoniumsalte af disse syrer til reaktionsopløsningen.

25 Salte af syrer til dette formål er f.eks. natrium-, kalium- eller ammoniumsalte af pentaborsyre, såsom ammoniumpentaborat, af kulsyre, såsom ammoniumcarbonat, af phosphorsyre, såsom kaliumdihydrogenphosphat, ammoniumdihydrogenphosphat, dikaliumhydrogenphosphat eller diammoniumhydrogenphosphat,
30 af svovlsyre, såsom natriumhydrogensulfat eller ammoniumsulfat, af flussyre, såsom natriumfluorid, ammoniumfluorid eller ammoniumhydrogendifluorid, af saltsyre, såsom ammonium-

chlorid, af hydrogenbromidsyre, såsom ammoniumbromid, af heptamolybdænsyre, såsom ammoniumheptamolybdat, af myresyre, såsom ammoniumformiat, af eddikesyre, såsom natriumacetat eller ammoniumacetat, af propionsyre, såsom ammoniumpropionat, af smørsyre, såsom ammoniumbutyrat, af ravsyre, såsom dinatriumsuccinat eller diammoniumsuccinat, af adipinsyre, såsom diammoniumadipinat, af benzoesyre, såsom natriumbenzoat eller ammoniumbenzoat, af phthalsyre, såsom diammoniumphthalat, af terephthalsyre, såsom diammoniumterephthalat, af nicotinsyre, såsom ammoniumnicotinat, samt af isonicotinsyre, såsom ammoniumisonicotinat.

Til dannelsen af 3-picolin ud fra acrolein eller en blanding af acrolein og formaldehyd eller en blanding af acrolein, formaldehyd og acetaldehyd er det nødvendigt, at der er ammoniak og/eller ammoniumioner til stede. Hvis der anvendes ammoniak, som enten kan anvendes på gasform eller som vandig opløsning, er det tilstrækkeligt at anvende alkalimetalsalte af de nævnte syrer. Der kan imidlertid også anvendes blandinger af alkalimetalsalte og ammoniumsalte. Når der ikke anvendes ammoniak, skal der anvendes ammoniumsalte eller blandinger af ammoniumsalte og alkalimetalsalte. Anvender man flydende udgangsmaterialer, som ikke er indbyrdes blandbare, såsom f.eks. paraldehyd sammen med vandig formaldehyd, er det fordelagtigt med henblik på homogenisering at anvende små mængder homogeniseringsmiddel, såsom alkoholer eller cykliske ethere, eller at tilføre de flydende udgangsmaterialer, som ikke er blandbare, til reaktoren gennem hver sin pumpe.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås 3-picolin i overraskende høje udbytter på op til ca. 58,5%, og dannelsen af pyridin undertrykkes i vid udstrækning (under 2%). Som biprodukter dannes 3-ethylpyridin samt små mængder 2,5-dimethylpyridin, 3,5-dimethylpyridin og 2-methyl-5-ethylpyridin.

Når acrolein og formaldehyd anvendes samtidigt gennemføres fremgangsmåden ifølge opfindelsen hensigtsmæssigt med et molforhold på 1:0,25 til 1:0,5.

5 Når omsætningen gennemføres med acrolein, formaldehyd og acetaldehyd udgør molforholdet mellem acrolein og formaldehyd fra 1:0,3 til 1:3, og molforholdet mellem acrolein og acetaldehyd er fra 1:0,6 til 1:4.

Reaktionstemperaturerne ligger fordelagtigt mellem 180 og 280°C, hensigtsmæssigt mellem 205 og 240°C, fortrinsvis
10 ved 205-230°C.

Omsætningen gennemføres i vandig fase under et tryk, der ved gennemførelsen af reaktionen i lukket beholder indstiller sig ved den forud givne temperatur. Det er fordelagtigt at omrøre reaktionsblandingen under reaktion.
15 tionen.

Mængden af ammoniak og/eller ammoniumioner ligger på 0,5-3 mol ammoniak og/eller ammoniumioner pr. mol udgangsmateriale, hensigtsmæssigt på 0,5-2,0 mol pr. mol udgangsmateriale.

Mængden af anioner af uorganiske og/eller organiske syrer
20 ligger hensigtsmæssigt på 0,1-3 mol, fortrinsvis på 0,2-1,0 mol pr. mol udgangsmateriale.

Begyndelses-pH-værdien i den vandige reaktionsopløsning ligger hensigtsmæssigt mellem 5,0 og 12,5.

Tilsætningen af aldehydet gennemføres hensigtsmæssigt i takt
25 med forbruget. Når omsætningen gennemføres i en 2-liter beholder og ved anvendelse af 350 ml aldehyd, er det således eksempelvis hensigtsmæssigt at tilsætte dette kontinuert i løbet af 20-90 minutter. Ved andre betingelser vælges tilsvarende tilsætningstider.

Ved afslutningen af den ønskede reaktionsperiode sænkes temperaturen til omkring stuetemperatur, og 3-picolinet udvindes fra reaktionsblandingen på kendt måde. En metode består i, at vandfasens pH-værdi først indstilles på en værdi i det basiske område, hvorefter det organiske materiale ekstraheres fra den vandige reaktionsblanding med et organisk opløsningsmiddel, som f.eks. benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, chloroform, æther og lignende. Det organiske opløsningsmiddel fordampes derefter, og 3-picolin fås ved fraktioneret destillation. Der kan også anvendes vilkårlige andre fremgangsmåder til fraskillelse og udvinding af produktet indenfor rammer ifølge opfindelsen.

Det er en fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at den efter ekstraktion af reaktionsblandingen fremkomne vandige fase efter berigelse med ammoniak og/eller ammoniumioner kan føres tilbage til reaktoren. Den vandige saltfase er sammensat af den oprindelige i saltopløsningen tilstedeværende vandmængde, den uomsatte mængde ammoniak og/eller ammoniumsalt, det eventuelt tilstedeværende metalsalt, den frigjorte syre af det ved omsætningen deltagende ammoniumsalt samt et mol vand for hvert mol udgangsmateriale, som forbruges ved omsætningen. Den vandige saltfase koncentrerer derefter ved anvendelse af en vilkårlig kendt fremgangsmåde, f.eks. ved fordampning, til fjernelse af det under kondensationsreaktionen dannede vand.

En berigelse med ammoniak og/eller ammoniumsalt opnås ved, at man leder gasformig ammoniak til den vandige opløsning ved omgivelsernes temperatur under gendannelse af ammoniumsaltet af den eventuelt tilstedeværende syre.

Selv om fremgangsmåden ifølge opfindelsen er beskrevet som en diskontinuerlig fremgangsmåde, kan den omhandlede fremgangsmåde også gennemføres kontinuerligt. Ved én udførelsesform for en kontinuerlig fremgangsmåde tilføres reaktanterne kontinuerligt til en egnet trykreaktor, hvorfra reaktionsblandingen kontinuerligt fjernes. Reaktionsprodukterne

fraskilles, den vandige saltfase koncentrerer og uforbrugte reaktanter suppleres med nyt udgangsmateriale og føres tilbage til reaktionsbeholderen.

Den kontinuerlige fremgangsmåde kan gennemføres i en vilkårlig reaktor, som sikrer en grundig blanding af reaktanterne under kraftig omrøring, f.eks. i en kontinuerligt omrørt tankreaktor.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af de følgende eksempler.

10

Eksempel 1.

1140 ml 3,40 molær vandig diammoniumhydrogenphosphatopløsning (pH-værdi 8,3) opvarmes i en 2-liter autoklave til 205°C og omrøres ved 1500 omdrejninger pr. minut. Til denne opløsning sættes kontinuerligt i løbet af 31 minutter en blanding af 115,0 g acrolein og 100,0 g ethanol ved hjælp af en pumpe. Reaktionstrykket varierer mellem 20 og 24 bar. Efter endt tilsætning af udgangsblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsblandingen i 20 minutter ved 205°C, hvorpå der afkøles til stuetemperatur. Derpå ekstraheres med 3 gange 100 ml methylenchlorid, hvorefter der foretages gaskromatografisk analyse på de sammenblandede methylenchloridekstrakter, hvorved der konstateres følgende produkter med de nedenfor anførte udbytter på basis af anvendt acrolein:

Pyridin 0,7%, 3-picolin 50,7%, 3-ethylpyridin 5,7%, 2,5-lutidin 0,6%, 3,5-lutidin 1,0%.

Eksempel 2.

1140 ml 3,40 molær vandig diammoniumhydrogenphosphatopløsning (pH-værdi 8,3) opvarmes i en 2-liter autoklave til 230°C og omrøres ved 1500 omdrejninger pr. minut. Til denne opløsning sættes kontinuerligt i løbet af 24 minutter 115,0 g

- acrolein under anvendelse af en pumpe. Reaktionstrykket varierer mellem 32 og 33 bar. Efter endt tilsætning af udgangsmaterialeblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsmassen i 10 minutter ved 230°C , hvorpå der afkøles til
- 5 stuetemperatur. Derefter ekstraheres med 3 gange 100 ml methylenchlorid, hvorefter der foretages gaskromatografisk analyse af de sammenblandede methylenchloridekstrakter, hvorved der konstateres nedenstående produkter i de anførte udbytter beregnet på basis af acrolein:
- 10 Pyridin 0,9%, 3-picolin 52,4%, 3-ethylpyridin 7,6%, 2,5-lutidin 0,1%, 3,5-lutidin 0,6%, 2-methyl-5-ethylpyridin 0,3%.

Eksempel 3-7.

- Bemærkning til udbytteberegningen: Når reaktionen gennemføres med udgangsprodukterne acetaldehyd (eller paraldehyd)
- 15 og/eller formaldehyd og acrolein, regnes 1 mol acrolein som 1 mol acetaldehyd + 1 mol formaldehyd, og udbytterne beregnes på totalt anvendt acetaldehyd (A) eller totalt anvendt formaldehyd (F).

Eksempel 3.

- 20 1140 ml 3,40 molær vandig diammoniumhydrogenphosphatopløsning (pH-værdi 8,5) opvarmes en i 2-liter autoklave til 230°C og omrøres ved 1500 omdr. pr. minut. Til denne opløsning sættes kontinuerligt i løbet af 54 minutter en blanding af 31,3 g acrolein, 93,3 g acetaldehyd og 161,8 g
- 25 30,1%'s formaldehydopløsning ved hjælp af en pumpe (molforhold acrolein:acetaldehyd:formaldehyd = 1:4:3). Reaktionstrykket varierer mellem 31 og 32 bar. Efter endt tilsætning af udgangsmaterialeblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsmassen i 10 minutter ved 230°C , hvorpå der
- 30 afkøles til stuetemperatur. Derpå ekstraheres med 3 gange 100 ml methylenchlorid, hvorpå de sammenblandede methylenchloridekstrakter underkastes gaskromatografisk analyse, der viser følgende produkter i de på basis af aldehydforbrugt beregnede udbytter:

Pyridin 0,9% (A), 3-picolin 56,6% (F), 3-ethylpyridin 24,7% (A), 2,5-lutidin 3,4% (A), 3,5-lutidin 0,7% (F), 2-methyl-5-ethylpyridin 1,6% (A).

Eksempel 4.

- 5 Under de samme betingelser (temperatur 230°C, doseringstid 48 minutter, reaktionstryk 32-35 bar) fremstilles ud fra 31,3 g acrolein, 96,0 g paraldehyd, 160,7 g 30,3%'s formaldehydopløsning og 50,0 g ethanol (beregnet molforhold acrolein:acetaldehyd:formaldehyd = 1:4:3) følgende
- 10 produkter i de på basis af aldehydforbruget beregnede udbytter:

Pyridin 1,0% (A), 3-picolin 54,6% (F), 3-ethylpyridin 20,3% (A), 2,5-lutidin 3,8% (A), 3,5-lutidin 0,7% (F), 2-methyl-5-ethylpyridin 2,5% (A).

15

Eksempel 5.

- Under de samme betingelser (temperatur 230°C, doseringstid 43 minutter, reaktionstryk 32-36 bar) fremstilles ud fra 62,6 g acrolein, 72,0 g paraldehyd, 108,2 g 30,3%'s formaldehydopløsning og 50,0 g ethanol (beregnet molforhold
- 20 acrolein:acetaldehyd:formaldehyd = 1:1,5:1) følgende produkter i de på basis af aldehydforbruget beregnede udbytter:
- Pyridin 1,4% (A), 3-picolin 56,7% (F), 3-ethylpyridin 23,7% (A), 2,5-lutidin 4,2% (A), 3,5-lutidin 0,8% (F), 2-methyl-5-ethylpyridin 3,0% (A).

25

Eksempel 6.

- Under de samme betingelser (temperatur 230°C, doseringstid 34 minutter, reaktionstryk 32-35 bar) fremstilles ud fra 95,4 g acrolein, 47,5 g paraldehyd, 54,7 g 30,3%'s formaldehydopløsning og 50,0 g ethanol (beregnet molforhold
- 30 acrolein:acetaldehyd:formaldehyd = 3:2:1) følgende produkter i de på basis af aldehydforbruget beregnede udbytter:

Pyridin 1,5% (A), 3-picolin 54,5% (F), 3-ethylpyridin 22,9% (A), 2,5-lutidin 3,6% (A), 3,5-lutidin 0,8% (F), 2-methyl-5-ethylpyridin 2,8% (A).

Eksempel 7.

- 5 Under de samme betingelser (temperatur 230°C, doserings-
tid 42 minutter, reaktionstryk 32-34 bar) fremstilles ud
fra 125,2 g acrolein, 52,9 g 30,1% 's formaldehydopløsning
og 20,0 g ethanol (molforhold acrolein:formaldehyd = 4:1)
de følgende produkter i de på basis af aldehydforbruget
10 beregnede udbytter:
Pyridin 0,5% (A), 3-picolin 53,3% (A), 3-ethylpyridin 2,3%
(A), 2,5-lutidin 0,3% (A), 3,5-lutidin 1,5% (F).

Eksempel 8.

- 1140 ml 3,40 molær vandig ammoniumacetatopløsning (pH-værdi
15 7,8) opvarmes i en 2-liter autoklave til 230°C og omrøres
ved 1500 omdr. pr. minut. Til denne opløsning sættes kon-
tinuert i løbet af 57 minutter en blanding af 115,0 g
acrolein og 100,0 g ethanol ved hjælp af en pumpe. Reaktions-
trykket varierer mellem 26 og 30 bar. Efter endt tilsætning
20 af udgangsmaterialeblandingen fortsættes omrøringen af
reaktionsmassen i 10 minutter ved 230°C, hvorefter der af-
køles til stuetemperatur. Derefter foretages ekstraktion
med 3 gange 100 ml methylenchlorid, hvorefter de sammenblan-
dede methylenchloridekstrakter underkastes gaskromatogra-
25 fisk analyse, der viser følgende produkter af de på basis
af anvendt acrolein beregnede udbytter:
Pyridin 0,8%, 3-picolin 36,3%, 3-ethylpyridin 6,9%, 2,5-lu-
tidin 0,6%, 3,5-lutidin 0,8%, 2-methyl-5-ethylpyridin 0,3%.

Eksempel 9.

- 30 En opløsning af 397,1 g dikaliumhydrogenphosphat i 1140 ml
2,5 molær vandig ammoniak (pH-værdi 12,1) opvarmes i 2-liter
autoklave til 230°C og omrøres ved 1500 omdr. pr. minut.
Til denne opløsning sættes kontinuerligt i løbet af 67 mi-

nutter en blanding af 115,0 g acrolein og 100,0 g ethanol ved hjælp af en pumpe. Reaktionstrykket varierer mellem 35 og 38 bar. Efter endt tilsætning af udgangsmaterialeblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsmassen i 10 minutter ved 230°C, hvorpå der afkøles til stuetemperatur. Derefter foretages ekstraktion med 3 gange 100 ml methylenchlorid, hvorefter de sammenblandede methylenchloridekstrakter underkastes gaskromatografisk analyse, der viser følgende produkter i de på basis af anvendt acrolein beregnede udbytter:

10 Pyridin 1,4%, 3-picolin 58,4%, 3-ethylpyridin 4,8%, 2,5-lutidin 1,2%, 3,5-lutidin 3,1%, 2-methyl-5-ethylpyridin 1,0%.

Eksempel 10.

En opløsning af 137,0 g natriumhydrogensulfatmonohydrat i 1140 ml 4,0 molær vandig ammoniak (pH-værdi 10,9) opvarmes

15 i en 2-liter autoklave til 230°C og omrøres ved 1500 omdr. pr. minut. Til denne opløsning sættes kontinuert i løbet af 38 minutter en blanding af 115,0 g acrolein og 100,0 g ethanol ved hjælp af en pumpe. Reaktionstrykket varierer mellem 35 og 37 bar. Efter endt tilsætning af udgangsmaterialeblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsmassen i

20 10 minutter ved 230°C, hvorefter der afkøles til stuetemperatur. Derpå foretages ekstraktion med 3 gange 100 ml methylenchlorid, og de sammenblandede methylenchloridekstrakter underkastes gaskromatografisk analyse, der viser følgende

25 produkter i de på basis af anvendt acrolein beregnede udbytter:

Pyridin 1,9%, 3-picolin 56,1%, 3-ethylpyridin 6,1%, 2,5-lutidin 1,5%, 3,5-lutidin 1,1%, 2-methyl-5-ethylpyridin 0,2%.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin ud fra acrolein i nærværelse af ammoniak og/eller ammoniumioner ved forhøjet temperatur i vandig fase og under sure betingelser,
5 k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter acrolein eller en blanding af acrolein og formaldehyd og, om ønsket, acetaldehyd, eventuelt i form af en polymer heraf, i vandig fase ved temperaturer fra 180 til 280°C i en lukket beholder i nærværelse af ammoniak og/eller ammoniumioner og i nær-
10 værelse af anioner af uorganiske og/eller organiske syrer, som har en syredissociationskonstant på 10^6 til 10^{-12} ved 20°C.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man ved anvendelse af en blanding af acrolein og
15 formaldehyd anvender en sådan, som har et molforhold på 1:0,25 til 1:0,5.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man ved anvendelse af en blanding af acrolein, formaldehyd og acetaldehyd anvender en sådan, som har et
20 molforhold mellem acrolein og formaldehyd på 1:0,3 til 1:3 og et molforhold mellem acrolein og acetaldehyd på 1:0,6 til 1:4.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at anionerne af de uorganiske og/eller organiske syrer
25 sættes til reaktionsopløsningen ved tilsætning af de tilsvarende vandopløselige alkalimetall- og/eller ammoniumsalte.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at man arbejder ved temperaturer fra 205 til 230°C.
- 30 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender saltene i vandig opløsning i en koncentration på fra 0,3 til 10 mol pr. liter.