

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 396

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 01 07 /P. 234648/

Pierwszeństwo: 81 03 12 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1985.10.31



Int. Cl.³ C07D 213/08

Twórcy wynalazku: Rolf Dinkel, Hilmar Roedel, James Ian Grayson
Uprawniony z patentu: Lonza AG., Gampel/Wallis /Szwajcaria/

SPOSÓB WYTWARZANIA 3-PIKOLINY

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 3-pikoliny.

Zasady pirydynowe są ważnymi produktami pośrednimi w przemyśle chemicznym, np. w przypadku wytwarzania kwasu nikotynowego lub amidu kwasu nikotynowego. Znane są różne sposoby wytwarzania zasad pirydynowych.

Obecnie 2-metylo-5-etylopirydynę w skali wielkoprzemysłowej wytwarza się sposobem postępowania w fazie ciekłej z etanolu lub paraldehydu i amoniaku w obecności najrozmaitszych katalizatorów, takich jak sole amonowe. Jako produkt uboczny otrzymuje się małe ilości 2- i 4-pikoliny.

2- i 4-pikolinę wytwarza się obecnie drogą reakcji w fazie gazowej w temperaturze około 400°C z etanolu i amoniaku z zastosowaniem katalizatorów w złożu nieruchomym lub w złożu fluidalnym na osnowie glinokrzemianu /patrz Chemical Economy and Engineering Review, czerwiec 1975, Nr 6, strony 34 i 35/.

W celu uzyskania pirydyny oraz 3-pikoliny, która coraz bardziej zyskuje na znaczeniu, stosuje się obecnie reakcje w fazie gazowej, przy czym dodając metanol do etanolu powstrzymuje się tworzenie 2- i 4-pikoliny na korzyść 3-pikoliny. Również te reakcje zachodzą w złożu nieruchomym lub złożu fluidalnym glinokrzemianu jako katalizatora w temperaturze około 400°C. W sposobach tych 3-pikolinę uzyskuje się z wydajnością rzędu co najwyżej 40-44 %. Obok otrzymuje się znaczne ilości pirydyny.

Wiadomo również, że zamiast nasyconych aldehydów można jako substrat stosować nienasycone aldehydy, takie jak akroleina lub buten-2-al. Reakcje te zachodzą w wysokiej temperaturze w fazie gazowej, zaś uzyskiwane wydajności są zasadniczo równe wydajnościom uzyskiwanym w przypadku stosowania nasyconych aldehydów jako substratu /patrz Chem. Techn., 12 rocznik, zeszyt 12, grudzień 1970, strony 745-748, Hans Joachim Übel, Karl-Klaus Moll i Manfred Mühlstadt, Untersuchungen zur Gewinnung von 3-Methylpyridin/.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania 3-pikoliny z wysoką wydajnością przy możliwie najdalej atłumionym tworzeniu się pirydyny. Osiąga się ten cel za pomocą sposobu, który polega według wynalazku na tym, że acetale etanolu, ewentualnie zmieszane z etanalem lub jego polimerami, i/lub buten-2-ol poddaje się reakcji z acetalami metanolu i/lub z sześciometylenocztworami, ewentualnie zmieszanymi z metanalem lub jego polimerami, w fazie wodnej przy stosunku molowym acetalu etanolu i ewentualnie etanolu do acetalu metanolu i ewentualnie metanolu równym od 1:0,5 do 1:1,2 albo przy stosunku molowym buten-2-olu do acetalu metanolu i ewentualnie metanolu równym od 1:1 do 1:2,4 albo przy stosunku molowym acetalu etanolu do sześciometylenocztworu równym od 1:0,083 do 1:0,2 w temperaturze 180-280°C w naczyniu zamkniętym, w obecności amoniaku i/lub jonów amonowych i w obecności anionów kwasów nieorganicznych i/lub organicznych, wykazujących w temperaturze 20°C stałą dysocjacji kwasów równą od 10^6 do 10^{-12} .

Pod określeniem etanol /aldehid octowy/ w myśl wynalazku należy rozumieć także jego polimery, takie jak paraldehid. Pod określeniem metanol /formaldehid/ należy rozumieć również jego polimery, takie jak trójoksymetylen.

Korzystnie do stosowania wprowadza się poszczególne z możliwych składników pojedynczo. I tak wprowadza się acetale etanolu lub buten-2-ol, a jako drugi reagent stosuje się acetale metanolu lub sześciometylenocztworu. Aby ważne dla reakcji aniony kwasów nieorganicznych i/lub organicznych, wykazujących w temperaturze 20°C stałą dysocjacji równą od 10^6 do 10^{-12} , wprowadzić do roztworu reakcyjnego, należy do tego roztworu reakcyjnego dodać odpowiednie, w wodzie rozpuszczalne sole metali alkalicznych i sole amonowe z tymi kwasami.

Solami kwasów w myśl wynalazku są np. sodowe, potasowe lub amonowe sole kwasu: pięcioborowego, takie jak pięcioboran amonowy; węglowego, takie jak węglan amonowy; fosforowego, takie jak dwuwodorofosforan potasowy, dwuwodorofosforan amonowy, wodorofosforan dwupotasowy lub wodorofosforan dwuamonowy; siarkowego, takie jak wodorosiarczan sodowy lub siarczan amonowy; fluorowodorowego, takie jak fluorek sodowy, fluorek amonowy lub wodorodwufluorek amonowy; solnego, takie jak chlorek amonowy; bromowodorowego, takie jak bromek amonowy; siedmiomolibdenowego, takie jak siedmiomolibdenian amonowy; mrowkowego, takie jak mrowczan amonowy; octowego, takie jak octan sodowy lub octan amonowy; propionowego, takie jak propionian amonowy; masłowego, takie jak masłan amonowy; bursztynowego, takie jak bursztynian dwusodowy lub bursztynian dwuamonowy; adypinowego, takie jak adypinian dwuamonowy; benzoosowego, takie jak benzoosan sodowy lub benzoosan amonowy; ftalowego, takie jak ftalan dwuamonowy; tereftalowego, takie jak tereftalan dwuamonowy; nikotynowego, takie jak nikotynian amonowy; oraz izonikotynowego, takie jak izonikotynian amonowy.

Dla utworzenia 3-pikoliny w reakcji acetalu etanolu i/lub buten-2-olu z acetalami metanolu i/lub sześciometylenocztworu niezbędna jest obecność amoniaku i/lub jonów amonowych. Jeśli stosuje się amoniak, który można wprowadzać albo w postaci gazu albo w postaci wodnego roztworu, to wystarczy, gdy wprowadzi się sole metalu alkalicznego z omówionymi kwasami. Można też wprowadzać mieszaniny soli metali alkalicznych i soli amonowych. Jeśli rezygnuje się ze stosowania amoniaku, to należy stosować sole amonowe lub mieszaniny soli amonowych i soli metalu alkalicznego. Jeżeli stosuje się nie mieszające się wzajemnie substraty ciekłe, takie jak paraldehid razem z wodnym roztworem metanolu, to korzystne jest, w celu ujednoludnienia wprowadzenia małych ilości środka homogenizującego, takiego jak alkohole, cykliczne estery, a korzystnie uprzednio utworzona 3-pikolina, albo zasilać reaktora nie mieszającymi się wzajemnie substratami ciekłymi za pomocą pomp odrębnych dla każdego substratu.

Nieoczekiwanie sposobem według wynalazku otrzymuje się 3-pikolinę z wydajnością około 65 %, zaś tworzenie się pirydyny zostaje niemal zupełnie powstrzymane /poniżej 1%/. Jako produkt uboczny otrzymuje się 3-etylopirydynę oraz niewielkie ilości 2,5-dwumetylopirydyny, 3,5-dwumetylopirydyny i 2-metylo-5-etylopirydyny.

W sposób według wynalazku wprowadza się acetal etanalu i ewentualnie etanal w stosunku molowym do acetalu metanalu i ewentualnie metanalu równym od 1:0,5 do 1:1,2, korzystnie od 1:0,8 do 1:1. Jeśli zamiast acetalu etanalu stosuje się buten-2-ol, to stosunek molowy buten-2-olu do acetalu metanalu i ewentualnie metanalu powinien wynosić od 1:1 do 1:2,4. Jeśli zamiast acetalu metanalu stosuje się sześciometylenoczteroaminę, to stosunek molowy acetalu etanalu i ewentualnie etanalu do sześciometylenoczteroaminy powinien być równy od 1:0,083 do 1:0,2.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 180-280°C, celowo w temperaturze 205-240°C, korzystnie w temperaturze 225-235°C. Reakcję tę prowadzi się w fazie ciekłej /fazie wodnej/ pod ciśnieniem, nastawiającym się podczas reakcji w zamkniętym naczyniu w danej temperaturze. Szarżę reakcyjną korzystnie miesza się podczas reakcji. Na 1 mol substratu ilość amoniaku i/lub jonów amonowych wynosi 0,5-3 moli, celowo 0,5-2,0 moli. Na 1 mol substratu ilość anionów nieorganicznych i/lub organicznych kwasów wynosi celowo 0,1-3 moli, korzystnie 0,2-1,0 mola.

Sole amonowe stosuje się korzystnie w roztworze wodnym w stężeniu 0,3-10 moli/litr. Początkowa wartość pH odczynu wodnego roztworu reakcyjnego wynosi celowo 5,0-12,5.

Dodawanie acetalu aldehydu następuje celowo w miarę ich zużycia. I tak np. w przypadku prowadzenia reakcji w naczyniu o pojemności 2 litrów i w przypadku szarży 350 ml acetalu aldehydu, korzystnie dodają się je nieprzerwanie w ciągu 30-90 minut. W przypadku innych warunków należy dobrać odpowiedni czas trwania dodawania.

W zakończeniu żądanego okresu trwania reakcji obniża się temperaturę do temperatury pokojowej, a 3-pikolinę w znany sposób wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej. Sposób polega np. na tym, że wartość pH odczynu fazy wodnej doprowadza się do zakresu zasadowego, po czym substancję organiczną z wodnej mieszaniny reakcyjnej ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym, np. benzenem, toluenem, ksylenem, chlorkiem metylenu, chloroformem, eterem i im podobnym. Następnie rozpuszczalnik organiczny odparowuje się, a 3-pikolinę otrzymuje się drogą destylacji frakcjonowanej. W sposób według wynalazku można też stosować dowolne inne drogi oddzielania i wyodrębniania produktu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest także to, że fazę wodną, otrzymaną po ekstrakowaniu mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnikiem organicznym, można po ponownym uzupełnieniu amoniakiem i/lub jonami amonowymi zawracać do reaktora. Wodna warstwa soli składa się z pierwotnie w roztworze soli obecnych ilości wody, z nieprzereagowanych ilości amoniaku i/lub soli amonowych, z ewentualnie obecnych soli metali, z kwasu uwolnionego z amonowej soli, biorącej udział w reakcji, oraz z mola wody na każdy mol zużywanego w reakcji substratu. Wodną warstwę soli zatęża się za pomocą dowolnego znanego sposobu, np. drogą odparowania, by usunąć wodę utworzoną wskutek reakcji kondensacji.

Ponowne uzupełnienie amoniakiem i/lub solą amonową osiąga się w ten sposób, że do wodnego roztworu w temperaturze otoczenia wprowadza się gazowy amoniak, powtórnie tworząc sól amonową z ewentualnie obecnego kwasu.

Chociaż sposób według wynalazku omówiono jako postępowanie metodą nieciągłą, to jednak można sposób według wynalazku prowadzić również metodą ciągłą. W przypadku wykonania sposobu metodą ciągłą wprowadza się składniki reakcji nieprzerwanie do odpowiedniego reaktora ciśnieniowego, a z niego nieprzerwanie odprowadza się mieszaninę reakcyjną. Z mieszaniny tej oddziela się produkty reakcji, wodną warstwę soli zatęża się, a niezmiennione składniki reakcji ponownie uzupełnia się i zawraca do reaktora.

Sposób ciągły można prowadzić w każdym takim reaktorze, który w warunkach energicznego mieszania pozwala na dokładne wymieszanie składników reakcyjnych, np. w nieprzerwanie mieszanym reaktorze zbiornikowym.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I. 1140 ml 3,4-molowego wodnego roztworu wodorofosforanu dwuamono-
wego /pH = 8,35/ ogrzewa się w 2-litrowym autoklawie do temperatury 220°C i miesza wobec
1500 obrotów/minutę. Do roztworu tego nieprzerwanie w ciągu 55 minut włącza się pompą
mieszaninę 200,0 g dwuetylowego acetalu etanalu i 105,5 g dwumetylowego acetalu metanalu
/obliczony stosunek molowy etanal : metanal = 1 : 0,80/, przy czym ciśnienie reakcji zmie-
nia się w przedziale 3,7-3,8 MPa. Po zakończonym dodawaniu mieszaniny eduktów /substratów
wydzielonych/ masę reakcyjną nadal miesza się w ciągu 10 minut w temperaturze 220°C, po
czym chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie prowadzi się ekstrakcję za pomocą 3 porcji
po 100 ml chlorku metylenu oraz gazochromatograficzną analizę połączonych ekstraktów chlo-
rku metylenu, przy czym otrzymuje się niżej podane produkty z wydajnościami w zależności
od zapotrzebowania aldehydu odniesionymi albo do ilości wprowadzonego dwuetylowego acetalu
etanalu /A/ albo do ilości wprowadzonego dwumetylowego acetalu metanalu /F/: pirydyna 1,0 %
/A/; 3-pikolina 35,7 % /F/; 3-etylopirydyna 34,4 % /A/; 2,5-lutydyna 7,4 % /A/; 3,5-luty-
dyna 0,3 % /F/; 2-metylo-5-etylopirydyna 10,6 % /A/.

P r z y k ł a d II. 1140 ml 3,4-molowego wodnego roztworu wodorofosforanu dwuamo-
nowego /pH = 8,4/ ogrzewa się w 2-litrowym autoklawie do temperatury 230°C i miesza wobec
1500 obrotów/minutę. Do roztworu tego nieprzerwanie w ciągu 60 minut włącza się jedną
pompą 237,0 g dwuetylowego acetalu etanalu, a drugą pompą mieszaninę 38,8 g sześciomety-
lenocztveroaminy i 103 g wody /obliczony stosunek molowy etanal : metanal = 1 : 0,85/, przy
czym ciśnienie reakcji zmienia się w przedziale 3,2-4,2 MPa. Po zakończonym dodawaniu mie-
szaniny eduktów /substratów wydzielonych/ masę reakcyjną nadal miesza się w ciągu 10 minut
w temperaturze 230°C, po czym chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie prowadzi się
ekstrakcję za pomocą 3 porcji po 100 ml chlorku metylenu oraz gazochromatograficzną ana-
lizę połączonych ekstraktów chlorku metylenu, przy czym otrzymuje się niżej podane produk-
ty z wydajnościami w zależności od zapotrzebowania aldehydu odniesionymi albo do ilości
wprowadzonego dwuetylowego acetalu etanalu /A/ albo do ilości wprowadzonej sześciometyleno-
czteroaminy /F/ pirydyna 0,9 % /A/; 3-pikolina 57,7 % /F/; 3-etylopirydyna 15,6 % /A/;
2,5-lutydyna 2,9 % /A/; 3,5-lutydyna 1,3 % /F/; 2-metylo-5-etylopirydyna 1,2 % /A/.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzanie 3-pikoliny, z n a m i e n n y t y m, że acetale etanalu,
ewentualnie zmieszane z etanalem lub jego polimerami, i/lub buten-2-ol poddaje się reakcji
z acetalami metanalu i/lub z sześciometylenocztveroaminą, ewentualnie zmieszanymi z meta-
nałem lub jego polimerami, w fazie wodnej przy stosunku molowym acetalu etanalu i ewentual-
nie etanalu do acetalu metanalu i ewentualnie metanalu równym od 1:0,5 do 1:1,2 albo przy
stosunku molowym buten-2-olu do acetalu metanalu i ewentualnie metanalu równym od 1:1 do
1:2,4 albo przy stosunku acetalu etanalu do sześciometylenocztveroaminy równym od 1:0,083
do 1:0,2 w temperaturze 180-280°C w naczyniu zamkniętym, w obecności amoniaku i/lub jonów
amonowych i w obecności anionów kwasów nieorganicznych i/lub organicznych, wykazujących
w temperaturze 20°C stałą dysocjacji kwasów równą od 10^6 do 10^{-12} .

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aniony kwasów nieorganicz-
nych i/lub organicznych wprowadza się do roztworu reakcyjnego dodając odpowiednie, w wo-
dzie rozpuszczalne sole metali alkalicznych i/lub sole amonowe.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że postępowanie prowadzi się
w temperaturze 205-240°C.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że sole w roztworze
wodnym stosuje się w stężeniu 0,3-10 moli/litr.