



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 784

Int.Cl.³

3(51) C 07 D213/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D/ 2381 592
(31) 1836/81

(22) 15.03.82
(32) 18.03.81

(44) 10.08.83
(33) CH

(71) siehe (73)
(72) DINKEL, ROLF, DR.; CH;
(73) LONZA AG, GAMPPEL/WALLIS, CH
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1490855 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3-PICOLIN

(57) Verfahren zur Herstellung von 3-Picolin aus Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetalen und/oder Crotonaldehyd einerseits und Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen und/oder Hexamethylentetramin andererseits in der flüssigen Phase, in Gegenwart von Amidinen von Carbonsäuren, bei Temperaturen von 180 bis 280°C, im geschlossenen Gefäß.

Verfahren zur Herstellung von 3-Picolin

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Picolin.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Pyridinbasen stellen wichtige Zwischenprodukte in der chemischen Industrie dar, so z.B. bei der Herstellung von Nicotinsäure oder Nicotinsäureamid. Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Pyridinbasen bekannt.

2-Methyl-5-aethylpyridin wird heute grosstechnisch im Flüssigphasenverfahren aus Acetaldehyd oder Paraldehyd und Ammoniak in Gegenwart verschiedenster Katalysatoren, wie z.B. Ammoniumsalze, hergestellt. Als Nebenprodukt fallen kleine Mengen an 2- und 4-Picolin an.

2- und 4-Picolin werden heute in Gasphasenreaktionen bei Temperaturen von ca. 400°C aus Acetaldehyd und Ammoniak unter Verwendung von Festbett-oder Fliessbettkatalysatoren auf Basis Aluminiumsilikat hergestellt.

Für die Erzeugung von Pyridin sowie von 3-Picolin, welches immer grössere Bedeutung bekommt, werden heute Gasphasenreaktionen angewendet, wobei durch Zugabe von Formaldehyd zum Acetaldehyd die Bildung von 2- und 4-Picolin zu Gunsten von 3-Picolin unterdrückt wird. Auch diese Umsetzungen finden im Festbett oder Fliessbett mit Aluminiumsilikat als Katalysator bei Temperaturen von etwa 400°C statt. Nach diesen Verfahren

werden Ausbeuten an 3-Picolin in der Grössenordnung von höchstens 40 bis 44% erzielt. Daneben fallen grosse Mengen an Pyridin an.

Es ist auch bekannt, dass anstelle von gesättigten Aldehyden von ungesättigten Aldehyden, wie z.B. Acrolein oder Crotonaldehyd, ausgegangen werden kann. Diese Reaktionen finden in der Gasphase bei hohen Temperaturen statt; die Ausbeuten liegen im wesentlichen gleich hoch wie bei der Verwendung von gesättigten Aldehyden als Ausgangsmaterial.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, 3-Picolin in hohen Ausbeuten herzustellen, wobei die Bildung von Pyridin möglichst unterdrückt werden soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass man ein Edukt 1, bestehend aus Acetaldehyd und/oder Acetaldehyd-acetalen und/oder Crotonaldehyd, mit einem Edukt 2, bestehend aus Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen und/oder Hexamethylentetramin in flüssiger, wässriger Phase bei Temperaturen von 180 bis 280°C im geschlossenen Gefäss in Gegenwart von Amiden von Carbonsäuren umsetzt.

Unter Acetaldehyd im Sinne der Erfindung sind auch dessen Polymere, wie z.B. Paraldehyd, zu verstehen; unter Formaldehyd auch dessen Polymere, wie z.B. Trioxan.

Vorzugsweise gelangen die einzelnen möglichen Komponenten der Edukte 1 und 2 jeweils nur einzeln zum Einsatz. So beim Edukt 1 Acetaldehyd oder ein Acetaldehydacetal oder Crotonaldehyd, und beim Edukt 2 Formaldehyd oder ein Formaldehydacetal oder Hexamethylentetramin.

Die für die Reaktion wichtigen Amide von Carbonsäuren können solche von aliphatischen, von aromatischen oder von heterocyclischen Mono- oder Polycarbonsäuren sein. Es handelt sich also beispielsweise um Amide der Kohlensäure (Harnstoff), der Essigsäure, der Propionsäure, der Buttersäure, der Bernsteinsäure, der Glutarsäure, der Adipinsäure, der Benzoesäure, der Phthalsäure, der Terephthalsäure, der Pyridincarbonsäuren wie Nicotinsäure oder Isonicotinsäure.

Die Amide der Carbonsäuren werden zweckmässig in Mengen von 0,1 bis 8 Mol, bezogen auf die Mol-Summe der Edukte, angewendet.

Für die Bildung von 3-Picolin aus Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetalen und/oder Crotonaldehyd mit Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen und/oder Hexamethylentetramin ist es vorteilhaft, die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak durchzuführen. Wird Ammoniak angewendet, so kann er entweder gasförmig oder als wässrige Lösung eingesetzt werden.

Werden miteinander nicht mischbare flüssige Ausgangsmaterialien, wie z.B. Paraldehyd zusammen mit wässrigem Formaldehyd, verwendet, so ist es vorteilhaft, zur Homogenisierung kleine Mengen Homogenisierungsmittel, wie Alkohole, cyclische Aether, vorzugsweise jedoch vorgebildetes 3-Picolin, einzusetzen, oder die nicht mischbaren flüssigen Ausgangsmaterialien mit je einer eigenen Pumpe in den Reaktor einzuspeisen.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird überraschenderweise 3-Picolin in guten Ausbeuten erhalten und die Bildung von Pyridin stark unterdrückt. Als Nebenprodukte fallen 3-Aethylpyridin sowie kleine Mengen an 2,5-Dimethylpyridin, 3,5-Dimethylpyridin und 2-Methyl-5-äthylpyridin an.

Das Verfahren der Erfindung wird zweckmässig mit einem Molverhältnis Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetale zu Formaldehyd und/oder Formaldehydacetale von 1 zu 0,5 bis 1,2, vorzugsweise von 1 zu 0,8 bis 1 zu 1, durchgeführt.

Wird Crotonaldehyd anstelle von Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetalen verwendet, so verschiebt sich das Molverhältnis Crotonaldehyd zu Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen entsprechend auf 1 zu 1 bis 1 zu 2,4.

Wird Hexamethylentetramin anstelle von Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen verwendet, so verschiebt sich das Molverhältnis Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetale zu Hexamethylentetramin entsprechend auf 1 zu 0,083 bis 1 zu 0,2.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorteilhaft bei 180 bis 280°C, zweckmässig bei 205 bis 240°C, vorzugsweise bei 225 bis 235°C.

Die Reaktion wird in flüssiger Phase (wässriger Phase) unter einem Druck, der sich bei der Reaktion im geschlossenen Gefäss bei vorgegebener Temperatur einstellt, durchgeführt. Es ist vorteilhaft, während der Reaktion den Reaktionsansatz zu rühren.

Die Menge an Ammoniak liegt bei 0,5 bis 3 Mol Ammoniak pro Mol Edukt, zweckmässig bei 0,6 bis 1,0 Mol pro Mol Edukt.

Die Zugabe des Aldehyds erfolgt zweckmässig nach Massgabe seines Verbrauches. So ist es beispielsweise günstig, beim Arbeiten in einem 2-Liter-Behälter und bei Einsatz von 350 ml Aldehyd diesen kontinuierlich während 30 bis 90 Minuten zuzusetzen. Bei anderen Bedingungen sind die entsprechenden Zugabezeiten zu wählen.

Am Ende der gewünschten Reaktionsperiode wird die Temperatur auf etwa Raumtemperatur gesenkt und das 3-Picolin auf bekannte Weise aus der Reaktionsmischung gewonnen. Eine Methode besteht darin, dass man den pH-Wert der Wasserphase zuerst

in den basischen Bereich bringt und dann das organische Material aus der wässrigen Reaktionsmischung mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Aether und dergleichen, extrahiert. Das organische Lösungsmittel wird dann abgedampft und man erhält 3-Picolin durch fraktionierte Destillation. Im Rahmen der Erfindung können auch beliebige andere Methoden zur Abtrennung und Gewinnung des Produktes angewendet werden.

Ogleich die Erfindung als diskontinuierliches Verfahren beschrieben worden ist, kann das Verfahren auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung kontinuierlich betrieben werden. Bei einer Ausführungsform eines kontinuierlichen Verfahrens werden die Reaktionsteilnehmer kontinuierlich in einen geeigneten Druckreaktor eingeführt, aus dem die Reaktionsmischung kontinuierlich abgezogen wird. Die Reaktionsprodukte werden daraus abgetrennt, die wässrige Phase aufkonzentriert und unveränderte Reaktionsteilnehmer werden dann wieder ergänzt und in das Reaktionsgefäß zurückgeführt.

Das kontinuierliche Verfahren kann in jedem Reaktor durchgeführt werden, der eine innige Vermischung der Reaktionsteilnehmer unter heftigem Rühren gestattet, z.B. in einem kontinuierlich gerührten Tankreaktor.

AusführungsbeispieleBeispiel 1

1140 ml einer wässrigen Lösung von 134,7 g Acetamid und 50,1 g Ammoniak (pH der Lösung = 11,9) wurden in einem 2-Liter-Autoklaven auf 230°C erhitzt und bei 1500 UpM gerührt. In diese Lösung wurde innert 64 Minuten kontinuierlich ein Gemisch aus 117,6 g Acetaldehyd und 213,3 g einer 30,2%-igen wässrigen Formaldehydlösung eingepumpt (Molverhältnis = 1 zu 0,80). Dabei variierte der Reaktionsdruck zwischen 34 und 32 bar. Nach beendeter Zugabe des Aldehydgemisches wurde die Reaktionsmasse während 10 Minuten bei 230°C weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Schliesslich erfolgte eine Extraktion mit 3 x 100 ml Methylenchlorid sowie eine gaschromatographische Analyse der vereinigten Methylenchloridextrakte, wobei sich folgende Produkte mit den auf eingesetzten Acetaldehyd (A) bzw. Formaldehyd (F) bezogenen Ausbeuten ergaben:

Pyridin 1,3% (A); 3-Picolin 57,7% (F); 3-Aethylpyridin 15,8% (A); 2,5-Lutidin 5,2% (A); 3,5-Lutidin 0,7% (F); 2-Methyl-5-äthylpyridin 1,6% (A).

Sämtliche gaschromatographischen Analysen wurden unter Verwendung eines internen Standards sowie unter Berücksichtigung von Flächenkorrekturfaktoren durchgeführt.

Beispiele 2 - 7 gemäss nachstehenden Tabellen

Tabelle I

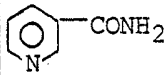
Eduktmenge und Reaktionsbedingungen									
Bei- spiel	Säureamid	Säure- amid g	NH ₃ g	pH	CH ₃ CHO g	CH ₂ O- Lösung g	CH ₂ O- Gehalt %	Dosier- dauer Min.	Druck bar
2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CONH ₂	87,1	85,1	12,0	117,6	213,3	30,6	61	41-39
3	(CH ₂ CONH ₂) ₂	19,0	85,1	10,9	117,4	213,3	30,4	62	42-40
4	PhCONH ₂	30,7	85,1	11,3	117,4	213,3	30,2	60	38-37
5		122,1	85,1	11,4	117,7	213,3	30,5	62	38-36
6	NH ₂ CONH ₂	60,1	85,1	12,5	117,4	213,3	30,6	59	48-54
7	CH ₃ CONH ₂	229,2	ø	5,3	117,7	213,3	30,2	66	26-28

Tabelle II

Ausbeuten %						
Bei- spiel						
	(A)	(F)	(A)	(A)	(F)	(A)
2	1,5	55,4	14,7	5,4	1,0	1,5
3	2,1	49,8	12,0	5,5	1,4	1,4
4	1,9	47,3	11,5	5,1	1,3	1,3
5	1,8	55,9	13,8	5,2	0,9	1,5
6	1,7	52,1	14,4	4,7	1,4	1,4
7	1,3	52,7	15,2	4,5	0,8	2,0

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Picolin, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Edukt 1, bestehend aus Acetaldehyd und/oder Acetaldehydacetalen und/oder Crotonaldehyd mit einem Edukt 2, bestehend aus Formaldehyd und/oder Formaldehydacetalen und/oder Hexamethylentetramin in flüssiger, wässriger Phase bei Temperaturen von 180 bis 280°C im geschlossenen Gefäss in Gegenwart von Amiden von Carbon-säuren umsetzt.
2. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Acetaldehyd als solchen oder in Form seiner Derivate und Formaldehyd als solchen oder in Form seiner Derivate in einem Molverhältnis von 1 zu 0,5 bis 1 zu 1,2 anwendet.
3. Verfahren gemäss Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak durchführt.
4. Verfahren gemäss Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 205 bis 240°C arbeitet.

5. Verfahren gemäss Punkten 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbonsäureamide in Mengen von 0,1 bis 8 Mol, bezogen auf die Mol-Summe der Edukte, anwendet.
-