

公告本

申請日期： 87.12.30	案號： 87121880
類別： C07C 21/00	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

466224

一、發明名稱	中文	吡啶/甲基吡啶之製備方法
	英文	PYRIDINE/PICOLINE PRODUCTION PROCESS
二、發明人	姓名 (中文)	1. 亞塞 W. 契思特 2. 史考特 漢 3. 多明尼克 N. 馬佐尼 4. 查亞 R. 凡卡特
	姓名 (英文)	1. ARTHUR W. CHESTER 2. SCOTT HAN 3. DOMINICK N. MAZZONE 4. CHAYA R. VENKAT
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國維吉尼亞州櫻桃山市康特利路517號 2. 美國維吉尼亞州勞倫斯唯利市瓦勒利路4號 3. 美國維吉尼亞州唯諾納市北摩諾路10號 4. 美國維吉尼亞州普林思頓市北利拓布魯克路35號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商美孚石油公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. MOBIL OIL CORPORATION
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號
	代表人 姓名 (中文)	1. 麥可 J. 摩洛特寇斯奇
代表人 姓名 (英文)	1. MICHAEL J. MLOTKOWSKI	

466224

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/12/31 09/002,363

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

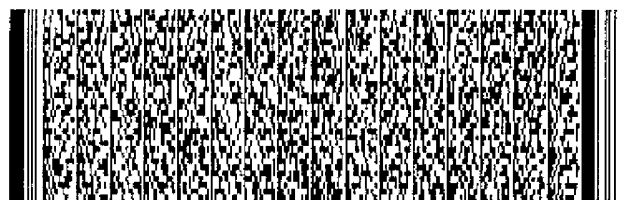
本發明係關於一種產生吡啶及/或甲基吡啶的方法。

吡啶是製造農業化學品，如：除草劑及農藥，和醫藥品的一種重要中間物，且也用於聚合物及紡織工業上做溶劑。吡啶的重要衍生物包括，例如：菸鹼酸及菸鹼醯胺（人類健康的必需維生素）、氯苯尼胺（一種抗組織胺）、十六烷基吡啶鎘（一種殺菌劑及消毒劑）、異菸鹼酸肼（一種重要的抗肺結核藥物）、及派拉奎特（Paraquat[®]），一種除草劑）。

具有一個甲基附在環狀結構上的吡啶被稱為甲基吡啶（methylpyridines）或甲基吡啶（picolines），且包括2-或 α -甲基吡啶、3-或 β -甲基吡啶4-或 γ -甲基吡啶。

吡啶及甲基吡啶可得自煤焦工業或焦炭製造的副產物而得到。然而，吡啶在煤焦工業中所發現的只有小量，且較佳得到吡啶的方法是以化學合成。化學合成一般依賴氮（或胺）與羰基化合物，如：醛或酮，之間的催化性氣態反應（縮合）。然而，這些化學合成方法有史以來，遭遇到低產率及選擇率差、及反應周期和催化劑壽命短的缺點。

術語“鹼合成”是已知的，且用在吡啶化學的領域，是鑑別將醛及/或酮與氮在氣相中、使用異相催化劑反應而製備之吡啶及其烷化衍生物的鹼合成製程。例如：將乙醛與氮在異相催化劑存在下、在350至550°C下反應，產生2-及4-甲基吡啶（ α -及 γ -甲基吡啶）。另一個實例為：乙醛與甲醛，可與氮反應，產生吡啶及3-甲基吡啶。此吡啶的合成方法敘述於頒發給費特勒（Feitler）的美國專利



五、發明說明 (2)

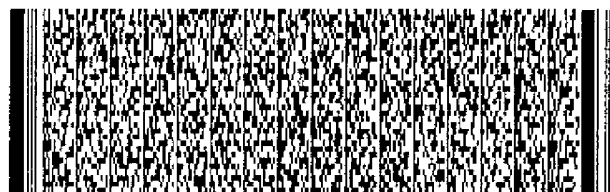
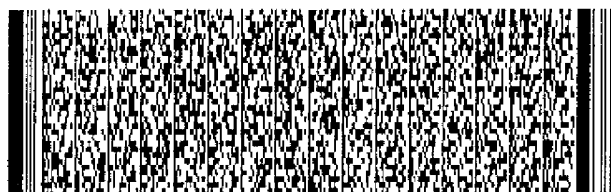
4,675,410 號及頒發給張(Chang)等人的美國專利
4,220,783 號中。

乙醛或某些低分子量醛與氨的反應，在有或無甲醇及/
或甲醛的存在下，產生吡啶及烷基衍生物，是在含不同促
進劑之非結晶性氧化矽-氧化鋁組成物的存在下進行。

見，例如：美國專利2,807,618及3,946,020號。使用後者
催化劑之所要產物的產率非常差。烷基吡啶也被合成，報
告於催化之進展(Advances in Catalysis), 18:344(1968
年)，將氣態乙醛及氨通過結晶性的矽酸鋁NaX及H-絲光沸
石。使用這些物質做為催化劑的起始轉化率高，但催化劑
因結焦而快速失去活性，而提供的是商業上不具吸引力的
系統，其特色為不好的催化穩定性。

以沸石的收縮指數(Constraint Index)測量為1與12之
間、具中孔洞大小的合成結晶性沸石，例如：ZSM-5，被發
現提供商業上可用的產率及產物選擇率。美國專利
4,220,783號是此發現的先趨者，其教導吡啶及烷基吡啶
的合成，是將氨與羰基反應物在有效的條件下反應，該羰
基反應物含2至4個碳原子的醛、含3至5個碳原子的酮、或
醛及/或酮的混合物，並存在含結晶性矽酸鋁沸石的催化
劑，該沸石已用鎘做離子交換，並具有氧化矽對氧化鋁的
比率至少12，且收縮指數(Constraint Index)的範圍為1
至12。

美國專利4,675,410號中教導使用ZSM-5催化劑組份於流
動床或其它移動床反應器中。美國專利4,886,179號教導



五、發明說明 (3)

吡啶的合成，是將氮與羰基化合物反應，較佳地已添加了氮氣，用含結晶性矽酸鋁沸石、以周期表之第VIII族金屬做離子交換的催化劑。該結晶性矽酸鋁沸石具有氧化矽對氧化鋁的莫耳比率至少15，較佳為30至200，收縮指數(Constraint Index)從4至12，例如：ZSM-5，且該方法提供一個高且有選擇性的吡啶產率。

美國專利5,013,843號中教導添加第三個醛或酮到醛及/或酮的雙重混合物中，該雙重混合物是大規模連續製程中，用來製備吡啶及經烷基取代之吡啶的混合物。在較佳的系統中，丙醛被添加到乙醛及甲醛的兩重混合物中，以產生 β -吡啶及吡啶。此方法的催化劑是結晶性矽酸鋁沸石的酸性形式，具有收縮指數(Constraint Index)從1至12，例如：ZSM-5。

然而，除了最近的進步外，已有之產生吡啶及甲基吡啶的方法，遭遇的缺點是其對所要之吡啶及烷基吡啶的選擇率差，使得該方法從商業的觀點不被接受。因此，本發明的目的是提供一種改進吡啶及甲基吡啶合成的方法，其可以花費及時間皆有效率的方式，來達到高產率及高純度之所要產物。

因此，本發明屬於一種產生吡啶或甲基吡啶化合物的方法，包括：

(a) 將包含氮的反應物流，在分子篩催化劑的存在下，與至少一個 C_{1-5} 羰基反應物反應，產生包含吡啶或甲基吡啶產物、及聚烷基吡啶的主要產物流；

五、發明說明 (4)

(b) 從主要產物流中分離出含吡啶或甲基吡啶產物的產物部分，及包含聚烷基吡啶的聚烷基吡啶部分；並且

(c) 將聚烷基吡啶部分與分子篩催化劑接觸，產生包含吡啶或甲基吡啶產物的第二產物流。

本發明的方法大大地減少了聚烷基吡啶或較高分子量之芳香族烴物種的淨產生，並且增加所要之吡啶及甲基吡啶產物的產率。較佳地，聚烷基吡啶及較高分子量之芳香族烴物種在產物部分及第二產物流中的淨量共包含小於5重量%的總產物產率，且更佳地少於2重量%。

可選擇地，轉化步驟(c)包含再循環聚烷基吡啶部分到用於反應步驟(a)之催化劑，使接觸步驟(c)在與反應步驟(a)相同的反應條件下進行。

本發明提供"鹼合成"的路徑來產生吡啶或烷基吡啶衍生物，其中羰基化合物起先在氣相中、使用異相分子篩催化劑與氫反應。該鹼合成反應的產物被分成被回收的吡啶及/或甲基吡啶部分、及一個聚烷基吡啶部分，其與分子篩催化劑接觸，以產生額外的吡啶及/或甲基吡啶產物。

在鹼合成反應中所用的羰基反應物是含1至5個碳原子及至少一個羰基部分的烴化合物。所用之羰基反應物於此述之催化反應中可以是甲醛、含2至4個碳原子的醛類、含3至5個碳原子的酮或其混合物。代表性的反應物醛類包括乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛及丁烯醛。代表性的反應物酮類包括：丙酮、甲基乙基酮、二乙酮、及甲基丙基酮。羰基反應可存在於水溶液中，如：甲醛水，其為甲醛在水中

五、發明說明 (5)

的溶液，具小量的甲醇來輔助其溶解度。

羰基反應物可包含兩或多個羰基化合物的混合物。若使用混合物，每一個在混合物中的羰基組分較佳是以相對於其它羰基組分之預先測量份量存在。例如：當至少一個羰基反應物是甲醛及乙醛的混合物時，在甲醛/乙醛中所存在之兩組分的較佳莫耳比率是從0.2至1.0，更佳的是從0.4至0.8。另外，乙醛及丙烯醛的混合物一般具有乙醛/丙烯醛莫耳比率從0.7至1.25。羰基反應物的其它混合物可相似地被調配成選擇性地控制鹼合成產物。較佳的羰基反應物包含甲醛及乙醛的混合物，且鹼合成反應的主要產物是吡啶及 β -甲基吡啶。

在反應混合物中使用之氮對羰基反應物(NH_3/CO)的莫耳比率通常是在0.5與30之間，較佳的是在0.5與10之間，且更佳的是在1與5之間。

若需要，氫氣(H_2)添加至反應中的速率，如：從0(不添加氫氣)至 $\text{H}_2/\text{羰基反應物}(\text{H}_2/\text{CO})$ 莫耳比率為5.0，且較佳的是從0.1至1.0。

在氮與至少一個羰基化合物之間進行鹼合成反應的反應條件包括：

(a) 溫度為285至600 $^{\circ}\text{C}$ ，較佳為340至550 $^{\circ}\text{C}$ ；

(b) 壓力為20至2,000千巴斯卡(kPa)(0.2至20大氣壓)，較佳為80至1,000千巴斯卡(0.8至10大氣壓)；及

(c) 氣體空間時速(GHSV)為200至20,000/小時，較佳為300至5,000/小時。

五、發明說明 (6)

在驗合成反應完成時，被回收的產物以任何可行的方式，如：分餾，來分離成所要的組分，以回收含吡啶及/或一或多個甲基吡啶化合物的產物。以本發明之方式選擇性產生之甲基吡啶化合物中，3-甲基吡啶是製造3-吡啶羧酸、及其它醫藥、農業和化學產物的一種重要中間物，該3-吡啶羧酸例如：菸鹼酸。本發明的方法可進一步改進而配合3-吡啶羧酸的合成：是回收甲基吡啶產物，並將回收的3-甲基吡啶與一個氧化劑，如： KMnO_4 接觸。

本發明的方法具有的優點為：與一般的方法比較，聚烷基吡啶及/或其它較高分子量芳香族物種的形成大大地減少，同時所要之吡啶或甲基吡啶產物的產率增加。這是將在第二次反應中的聚烷基吡啶副產物與分子篩催化劑接觸而達成。"聚烷基吡啶副產物"意指具有兩或多個烷基附於環狀結構上的吡啶衍生物。此化合物是以二甲基吡啶及三甲基吡啶為實例。在一般的單次通過反應中，這些聚烷基吡啶副產物及其它較高分子量芳香族物種(如：烷基化多核芳香族結構)的產生份量高至20重量%或更多，其使得此方法高度的無效率。對照之下，本發明的方法被發現減低聚烷基吡啶及其它較高分子量芳香族物種的總產生至少於5重量%，常常少於2重量%，且通常少於1重量%。

第二反應將在聚烷基吡啶部份中的聚烷基吡啶或其它較高分子量芳香族物種轉化成富含吡啶或甲基吡啶產物的第二產物。用於第二反應之催化劑及轉化條件可以與用於主要反應的那些相同或不同，雖然第二反應的轉化條件通常

五、發明說明 (7)

是與上述鹼合成反應的那些在相同的範圍。較佳為第二反應是在相同的反應器中進行，使用與鹼合成反應相同的催化劑，而將部分或所有的聚烷基吡啶部份回收到主要反應器中。

催化劑系統

鹼合成反應與聚烷基吡啶轉化反應是在分子篩催化劑上進行。較佳的分子篩催化劑是那些具有中度孔洞，其特色為收縮指數(Constraint Index)在1與12之間。收縮指數(Constraint Index)及該測量方法的被敘述於美國專利4,016,218號中。合適之中度孔洞分子篩的實例包括ZSM-5(美國專利3,702,886號及再頒發的29,948)；ZSM-11(美國專利3,709,979號)；ZSM-12(美國專利3,832,449號)；ZSM-22(美國專利4,556,447號)；ZSM-23(美國專利4,076,842號)；ZSM-35(美國專利4,016,245號)；ZSM-48(美國專利4,397,827號)；ZSM-57(美國專利4,046,685號)；及ZSM-58(美國專利4,417,780號)。

其它的有用催化劑物質包括MCM-22(美國專利4,954,325號)；MCM-36(美國專利5,250,277號)；MCM-49(美國專利5,236,575號)及MCM-56(美國專利5,362,697號)。SAPO-5、SAPO-11、沸石X、沸石Y、及沸石 β 也是根據本發明之可用分子篩物質的實例。

可與分子篩混合的天然發生黏土包括那些蒙脫石及高嶺土家族，該家族包括變班脫岩及高嶺土類，通常已知為迪

五、發明說明 (8)

克西(Dixie)、麥克那密(McNamee)、喬治亞(Georgia)、佛羅里達(Florida)黏土、或其它在主要礦物組份中的是多水高嶺土、高嶺石、地開石、珍珠石、或富矽高嶺石。合適黏土物質包括，實例為：皂土及矽藻土。此類黏土可用其原始狀態及原礦石或先加以煨燒、酸處理、或化學改質。

合適之結晶性分子篩對催化劑及黏合劑或載體總組合物的相對比例可從組合物的1重量%至99重量%，較佳從30重量%至90重量%，且更佳從50重量%至80重量%。

氫化-去氫化官能性金屬可加入本發明的催化劑中。官能性金屬的份量合適地從0.001重量%至10重量%，較佳從0.05重量%至5重量%，更佳從0.1重量%至2重量%，以改質催化劑之總重為基礎。合適之氫化-去氫化金屬的實例包括8、9、10族的金屬(即：Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Ni、Co、及Fe)、7族的金屬(即：Mn、Tc、及Re)、6族的金屬(即：Cr、Mo、及W)、15族的金屬(即：Sb及Bi)、14族的金屬(即：Sn及Pb)、13族的金屬(即：Ga及In)、11族的金屬(即：Cu、Ag及Au)、及12族的金屬(即：Zn、Cd及Hg)。較佳的是貴金屬(即：Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Re、Ru、Mo及W)。

實例1

產生吡啶及甲基吡啶產物之鹼合成反應的進行，是使用在氧化矽-氧化鋁-黏土母體上噴霧乾燥的40%HZSM-5沸石做為催化劑。在一般進行中，5-10毫升的20/40篩孔的催化劑進料至一個石英反應器中，並在氮氣吹氣下加熱到

五、發明說明 (9)

440 至 454 °C (825 至 850 °F)。進料包含以下莫耳比率的乙醛、甲醛、氨、及氫氣：乙醛=1.4；甲醛=1.0；氨=3.6；氫氣=1.6。該進料以 580/小時 GHSV(NH₃) 通過催化劑，且該出流以色相色層分析儀(GC)、喹啉做內標準來分析。產物中水含量是以卡爾·費雪(Karl-Fischer)滴定來測定。此反應之不同產物的產率列於表 1 中。

實例 2

在敘述於實例 1 中之反應出流中的吡啶及甲基吡啶產物被蒸餾出來並收集，且移除水層。含 N 的較重組份被循環回到反應器中。若需要則添加額外的催化劑，以增加聚甲基生吡啶的轉化率。續此反應之不同產物的產率列於表 1 中。

表 1

	實例 1 (不循環)	實例 2 (有循環)
溫度(°C)	440	440
催化劑進料(毫升)	5.0	7.0
進行時間(分鐘)	120	120
乙醛轉化率(%)	85.9	86
甲醛轉化率(%)	79.1	80
N-產物 ¹ 的產率(%)	43.1	43
<u>選擇率(%)</u>		
吡啶	38.7	50

五、發明說明 (10)

甲基吡啶	22.1	30
聚烷基吡啶	18.1	<1
較高分子量產物、焦油等	21.1	20

¹ 含N產物的重量/進料乙醛的重量

表1清楚地說明本發明之方法(實例2)，與習知技藝之單次通過方法比較(實例1)，可大大地增加吡啶及甲基吡啶方法的選擇率。聚烷基吡啶副產物的產率大大地從18.1%減少至小於1%。要注意比較的目的，每一個實例的乙醛轉化率以增加到反應器中的進料催化劑來達成。因此，本發明之方法可達到大大地增加以所給份量進料得到吡啶及甲基吡啶產物總產率為基礎之效率。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：吡啶/甲基吡啶之製備方法)

一種製造吡啶或甲基吡啶化合物的方法，其包括的步驟為：

(a) 將包含氮的反應物進料流，在分子篩催化劑存在下，與至少一種 C_{1-5} 羰基反應物反應，產生包含吡啶或甲基吡啶產物及聚烷基吡啶的主要產物流；

(b) 從主要產物流中分離出含吡啶或甲基吡啶產物的產物部分，及包含聚烷基吡啶的聚烷基吡啶部分；並且

(c) 將聚烷基吡啶部分與分子篩催化劑接觸，產生包含吡啶或甲基吡啶產物的第二產物流，較佳是將聚烷基吡啶部分循環回步驟(a)。

英文發明摘要 (發明之名稱：PYRIDINE/PICOLINE PRODUCTION PROCESS)

A process for producing pyridine or picoline compounds, comprises the steps:

(a) reacting a reactant feedstream comprising ammonia and at least one C_{1-5} carbonyl reactant in the presence of a molecular sieve catalyst to produce a primary product stream comprising pyridine or picoline products and polyalkylpyridines;

(b) isolating from the primary product stream a product fraction comprising pyridine or picoline

四、中文發明摘要 (發明之名稱：吡啶／甲基吡啶之製備方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PYRIDINE/PICOLINE PRODUCTION PROCESS)

products, and a polyalkylpyridine fraction comprising polyalkylpyridines; and

(c) contacting the polyalkylpyridine fraction with a molecular sieve catalyst to produce a secondary product stream comprising pyridine or picoline products, preferably by recycling the polyalkylpyridine fraction back to step (a).

466224

案號 84F21880

89.11.15
年 月 日
修正
補充

修正

六、申請專利範圍

1. 一種製造吡啶或甲基吡啶化合物的方法，其包括的步驟為：

(a) 將包含氮的反應物進料流，在分子篩催化劑存在下，與一種含一或多種羰基部分之 C_{1-5} 羰基反應物反應，產生包含吡啶或甲基吡啶產物及聚烷基吡啶的主要產物流；

(b) 從主要產物流中分離出含吡啶或甲基吡啶產物的產物部分，及包含聚烷基吡啶的聚烷基吡啶部分；並且

(c) 將聚烷基吡啶部分與分子篩催化劑接觸，產生包含吡啶或甲基吡啶產物的第二產物流。

2. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中步驟(a)及(b)的條件各包括溫度為285至600°C；壓力為20至2,000千巴斯卡(kPa)(0.2至20大氣壓)；且GHSV為200至20,000/小時。

3. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中步驟(a)及(b)的條件各包括溫度為340至550°C；壓力為80至1,000千巴斯卡(kPa)(0.8至10大氣壓)；且GHSV為300至5,000/小時。

4. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中分子篩是選自ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、SAPO-5、SAPO-11、沸石 β 、沸石X、及沸石Y。

5. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中反應物進料流中氮對一種含一或多種羰基部分之羰基反應物的莫耳比是從0.5至10。



六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中一種含一或多種羰基部分之羰基反應物包含乙醛及甲醛。

7. 根據申請專利範圍第1項的方法，其進一步包含與反應物進料流共同進料的氫氣，其速率為自0至 H_2 /羰基反應物莫耳比例為5.0。

8. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中轉化步驟(c)包括將聚烷基吡啶部分再循環回到用於反應步驟(a)的催化劑，且其中轉化是在反應步驟(a)的合成反應條件下完成。



466224

案號 84F21880

89.11.15
年 月 日
修正
補充

修正

六、申請專利範圍

1. 一種製造吡啶或甲基吡啶化合物的方法，其包括的步驟為：

(a) 將包含氮的反應物進料流，在分子篩催化劑存在下，與一種含一或多種羰基部分之 C_{1-5} 羰基反應物反應，產生包含吡啶或甲基吡啶產物及聚烷基吡啶的主要產物流；

(b) 從主要產物流中分離出含吡啶或甲基吡啶產物的產物部分，及包含聚烷基吡啶的聚烷基吡啶部分；並且

(c) 將聚烷基吡啶部分與分子篩催化劑接觸，產生包含吡啶或甲基吡啶產物的第二產物流。

2. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中步驟(a)及(b)的條件各包括溫度為285至600°C；壓力為20至2,000千巴斯卡(kPa)(0.2至20大氣壓)；且GHSV為200至20,000/小時。

3. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中步驟(a)及(b)的條件各包括溫度為340至550°C；壓力為80至1,000千巴斯卡(kPa)(0.8至10大氣壓)；且GHSV為300至5,000/小時。

4. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中分子篩是選自ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57、ZSM-58、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、SAPO-5、SAPO-11、沸石 β 、沸石X、及沸石Y。

5. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中反應物進料流中氮對一種含一或多種羰基部分之羰基反應物的莫耳比是從0.5至10。

