

公告本

申請日期	88.12.15
案 號	88121985
類 別	607D 213/06, 213/09, 213/10, 213/12

A4 460463
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	改良之吡啶/皮考琳製備方法
	英 文	IMPROVED PYRIDINE/PICOLINE PRODUCTION PROCESS
二、發明 人	姓 名	1. 吉利喜 克喜夫 琦特尼斯 2. 黃元楊 3. 喬斯林 安 克瓦斯基 4. 約漢 保羅 麥克威廉斯 5. 查亞 羅歐 范克特
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國賓州查得思市馬斯特斯路1811號 2. 美國紐澤西州夫伍希斯市威理恩非斯路98號 3. 美國紐澤西州斯威爾市布魯克斯德路113號 4. 美國紐澤西州伍德布利市南美利堅路117號 5. 美國紐澤西州普林斯頓市小溪路35號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商美孚石油公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號
	代 表 人 姓 名	丹尼斯 P. 珊蒂妮

460463

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1998年12月30日 09/223,658 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種製備吡啶與/或皮考啉或其他烷基化吡啶的改良方法，其中使用具有經改良耐磨損性的含磷催化劑。

吡啶在農業化學藥物如除草劑與農藥，以及在醫學藥物的製造上是一種重要的中間體，也可用做聚合物與紡織工業中的溶劑。吡啶的重要衍生物包括如菸鹼酸與菸鹼胺(對人類健康所需之維他命)，氯屈米通(一種抗組織胺)，十六基吡啶鹽(一種殺菌劑與防腐劑)，異菸酸井(一種重要的抗結核藥物)，以及Paraquat®(一種除草劑)。

在吡啶的環狀結構上接有一個甲基者稱為甲基吡啶或皮考啉，並包括2-或 α -皮考啉，3-或 β -皮考啉，以及4-或 γ -皮考啉。

吡啶與皮考啉可在煤焦油工業或製煤的副產物中得到。然而，吡啶在煤焦油中只發現少量，而獲得吡啶的較佳方法則為經由化學合成。化學合成一般靠氨(或胺類)與羰基化合物如醛類或酮類間進行催化性氣體反應(縮合)。然而這些化學合成方法自古即承受產量低與選擇性差，可操作週期和催化劑壽命短等缺點。

"基底合成"一詞係已知並使用在吡啶化學領域中以鑑定合成方法，藉由該方法，令醛類和/或酮類與氨在使用異相催化劑的氣相下反應，來製備吡啶與其烷基化衍生物的基底。舉例言之，乙醛與氨在異相催化劑存在下，於350°C到550°C中反應，可生成2-和4-甲基吡啶(α -與 γ -皮考啉)。在另一個例子中，乙醛和甲醛可與氨反應以生成吡啶及3-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(2)

基吡啶。這種吡啶合成方法係說明於如美國專利案號4,675,410與4,220,783中。

無論甲醇和/或甲醛存在與否，乙醛或其他某種低分子量醛類與氨之間的反應，已可在含各種不同促進劑之無定型Si/Al組成物存在下進行，並生成吡啶及此類之烷基衍生物。例如參照美國專利案號2,807,618與3,946,020。使用後者催化劑則所需產物之產量差。烷基吡啶也可根據1968年之"催化劑進階"，18:344中所報導者，藉由令氣態乙醛與氨通過晶形鋁矽酸鹽NaX與H-沸石之上而合成。雖然使用這些物質做為催化劑的初始轉換率高，但是由煉焦所引起的催化劑去活化也快，催化穩定性差的特徵使其在商業上成為不引人注意的系統。

利用測量沸石之壓縮係數的結果，其值在1與12間之具有中型孔洞大小的合成晶形沸石，如ZSM-5，已發現其在商業上可提供有益的產率與產物選擇性。美國專利案號4,220,783為本發明之先趨，其中說明吡啶與烷基吡啶的合成是在催化劑存在的有效條件下，令氨與羰基反應物進行反應而得，該羰基反應物為含2到4個碳原子之醛類，含3到5個碳原子之酮類，或醛類及/或酮類的混合物。催化劑中則含有已和鈣進行離子交換，且具有矽對鋁的比例至少為12，及壓縮係數在1到12之範圍內的晶形鋁矽酸沸石。

在一個流體化或其他可移動之基底反應物中使用ZSM-5催化劑組成物，係說明於美國專利案號4,675,410中。美國專利案號4,886,179中說明利用氨與羰基化合物反應合成吡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

代

訂

線

五、發明說明(3)

啞時，最好加入氫，並在含有已和週期表上8A族金屬進行離子交換的晶形鋁矽酸鹽沸石之催化劑之上進行。晶形鋁矽酸沸石如ZSM-5具有至少為15，較佳為30到200之矽對鋁莫耳比，壓縮係數由4到12，且該方法可提供高且具選擇性之吡啞產量。

美國專利案號5,013,843中說明，在大規模的連續製程中，可將第三醛類或酮類，加入用以製備吡啞與烷基取代吡啞之醛類與/或酮類的二成分混合物內。在較佳系統中，係將丙醛加到乙醛與甲醛之二成分混合物中，以製造 β -吡啞與吡啞。這個方法的催化劑為酸型結晶性鋁矽酸沸石如ZSM-5，其具有由1到12之壓縮係數。

由Shimizu等人於1998年所作之“微孔性與中孔性物質”的第21冊、第447-451頁中，已證明使用經由金屬如鈹、鉛或鈷所修飾之ZSM-5催化劑，可增加吡啞的選擇性。

然而，儘管近年的推展，即使現存製造吡啞與皮考琳的方法在商業上是可接受的，但其仍得遭受一個缺點，亦即由於催化介質的機械強度差所導致之催化劑流失會造成運作費用高昂，而且可能需要一個用於製造吡啞、皮考琳或其他烷基化吡啞時之耐磨損性催化劑。

美國專利案號5,110,776中揭示，使用少量以磷酸鹽處理之沸石催化劑如ZSM-5，做為流體催化裂解(FCC)方法中的添加劑，以改善由烯類製造所得之辛烷產率。這個以磷酸鹽處理之催化劑除了具有經改善之催化特性外，亦具有改良之耐磨損性。使用以磷修飾之ZSM-5流化基床催化劑做

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(4)

為附加催化劑，以改善FCC中烯類之產率的過程，亦敘述於美國專利案號5,389,232與5,472,594中。

美國專利案號4,380,685係關於一種對-選擇性芳香族烷基化的方法，包括令甲苯在沸石如ZSM-5之上進行甲基化反應，ZSM-5則具有1-12的壓縮係數，且已和磷以及選自與鈷之金屬結合。美國專利案號4,554,394中揭示使用以磷處理之沸石催化劑，來加強在芳香族轉換過程中的對-選擇性。

在國際公告案號WO 98/14415中已揭示，將磷與分子篩以及蒸氣處理結合，可用於有效控制擴散性與微孔容量的減少，並加強由甲苯進行甲基化反應之對-二甲苯的選擇性製程。

使用以磷修飾之非定型催化物質來改善對2-皮考琳的選擇性及總產量，其係揭示於美國專利案號3,932,431中。

意外地，現已發現在製造吡啶與/或皮考琳或其他烷基化吡啶時，所用之分子篩催化劑的磷處理過程，其對反應之催化性質的影響極小或沒有影響，但增進了催化劑的機械性質。

因此，本發明係關於製造吡啶與/或烷基吡啶化合物的方法，其步驟包括將含有氮與至少一個C₁₋₅羰基反應物的供入液流，使其在轉換條件下以及在含分子篩與磷的催化劑存在下反應，以製造含吡啶與/或選自烷基吡啶或聚烷基吡啶等以吡啶為基底之化合物。

因此本發明提出一個製造吡啶或皮考琳或其他烷基化吡啶或其組合物的方法，其係藉由將含有氮與至少一個C₁₋₅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(5)

羰基反應物的供入液流，使其在催化劑之上反應，該催化劑則具有經改良之耐磨損性，並含有一種分子篩催化劑及磷。

反應中使用之羰基反應物為一種含1到5個碳原子及至少一個羰基部分的碳氫化合物。在此所述之參與催化反應的羰基反應物可為甲醛，含2到4個碳原子之醛類，含3到5個碳原子之酮類或其混合物。代表性醛類反應物包括乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛與巴豆醛。代表性酮類反應物包括丙酮、甲基乙基酮，二乙基酮與甲基丙基酮。該羰基反應物可在水中以溶液存在，如福馬林，其係甲醛溶於水，並加入少量甲醇助溶所得之溶液。也可將甲醇或其他醇類加至羰基反應物中，供做過程中的輔助共溶劑。1998年由Shimizu等人所作之"微孔型與中孔型物質"中之第21冊，第447-451頁中揭示，甲醇也可用在再生步驟之充氣中。

羰基反應物可包括二或更多個羰基化合物的混合物。若使用混合物，則其中每個羰基組合物最好以相對於其他羰基組合物的預定量存在。舉例言之，當該至少含一個羰基之反應物是甲醛與乙醛的混合物時，則此二成分的存量較佳為甲醛/乙醛的莫耳比由0.2到1.0，更佳由0.4到0.8。另一方面，乙醛與丙烯醛的混合物一般為乙醛/丙烯醛的莫耳比由0.7到1.25。其他羰基反應物的混合物可經由類似之規劃，以選擇性地控制反應產物。羰基混合物最好包含甲醛與乙醛的混合物，且反應之主產物為吡啶與 β -皮考琳。

在反應混合物中所採用之氮對羰基反應物(NH_3/CO)的莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(6)

耳比，一般將在0.5與30之間，較佳在0.5與10之間，更佳在1與5之間。

若需要可在反應中加入氫氣(H_2)，例如在由0(不加入氫)到 H_2 /羰基反應物之莫耳比5.0，較佳由0.1到1.0之速率時加入。

進行氫與至少一個羰基化合物間的反應時，其反應條件包括溫度在285°到650°C，較佳在340°到550°C；壓力為20到10,000千帕(0.2到100大氣壓)，較佳為80到1,000千帕(0.8到10大氣壓)；以及每小時重量空間速率(WHSV)為0.1到100，較佳為1到10。

本發明方法中所用之催化劑含有分子篩與磷。可將磷合併至分子篩物質、黏著物質，或同時於分子篩與黏著物質之中。較佳之分子篩催化劑為結晶性且具有利用由1到12之壓縮係數表徵之中型孔洞大小。壓縮係數與其測定方法說明於美國專利案號4,016,218中。適用之中型孔洞大小的分子篩實例包括ZSM-5(美國專利案號3,702,886及Re.29,948)；ZSM-11(美國專利案號3,709,979)；ZSM-12(美國專利案號3,832,449)；ZSM-22(美國專利案號4,556,447)；ZSM-23(美國專利案號4,076,842)；ZSM-35(美國專利案號4,016,245)；ZSM-48(美國專利案號4,397,827)；ZSM-57(美國專利案號4,046,685)；ZSM-58(美國專利案號4,417,780)。

其他實用的催化劑物質包括MCM-22(美國專利案號4,954,325)，MCM-36(美國專利案號5,250,277)，MCM-49(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(7)

美國專利案號 5,236,575) 及 MCM-56(美國專利案號 5,362,697)。SAPO-5, SAPO-11, SSZ-25, SSZ-31, SSZ-33, SSZ35, SSZ-36, SSZ-37, SSZ-41, SSZ-42, 鎂鹼沸石, 沸石 X, 沸石 Y, 以及 β 沸石亦為根據本發明可用之分子篩物質的實例。

本發明方法中使用的分子篩物質可與多種不同之黏著物質結合, 該黏著物可耐溫與其他本方法中使用的條件。這種物質包括活性與非活性物質, 諸如黏土、矽石與/或金屬如鋁的氧化物。後者可為天然產出或以膠狀沉澱物之形式, 或為包括矽與金屬氧化物之凝膠。使用活性物質會傾向於改變催化劑的轉換率與選擇性, 因此通常較不適用。非活性物質則適合做稀釋劑, 以便在特定方法中控制其轉換量, 使得在不須採用其他方式來控制反應速率的情況下, 獲得具經濟性與規則性的產物。可將這些物質併入天然產出的黏土如皂土和高嶺土中。該物質, 亦即黏土、氧化物等等, 其作用係為催化劑之黏著劑。

可與分子篩組合之天然產出黏土包括高嶺石與高嶺土群, 該群中包括一般已知為狄克西, McNamee, 喬治亞, 與佛羅里達黏土等之亞皂石與高嶺土, 或其他以埃洛石, 高嶺石, 地開石, 珍珠陶土或蠕陶土為主要礦物組成者。經由實例可知, 適用之黏土物質包括皂石與矽藻土。這種黏土可以原礦、或在加以鍛燒、酸處理或化學修飾前等之自然狀態使用。

適用之結晶性分子篩對催化劑與黏著劑或載體總組成的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

相對比例，可由組成物之1.0到90重量%，較佳由5.0到70重量%，且最佳由20到60重量%。

可將一種具氫化-去氫化作用之官能金屬併入本發明催化劑中。官能金屬的合適用量係由經修飾後催化劑總重之0.001到10重量%，較佳由0.005到5重量%，最佳由0.02到2重量%。合適之氫化-去氫化作用金屬包括8、9與10族金屬(亦即鉑、鈀、銥、銩、銱、釷、鐳、鈷與鐵)，7族金屬(亦即錳、鎳與銻)，6族金屬(亦即鉻、鉬與鎢)，15族金屬(亦即銻與鉍)，14族金屬(亦即錫與鉛)，13族金屬(亦即鎢與銻)，11族金屬(亦即銅、銀與金)，以及12族金屬(亦即鋅、鎘與汞)。較佳為貴重金屬(亦即鉑、鈀、銥、銩、銱、釷、鐳、鈷、銻、鎳、鉬與鎢)。

為使耐磨損性達到所需的增加量，可令分子篩物質與/或黏著物質單獨與磷結合，或與至少一個較佳選自週期表(IUPAC版)之IIA、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VIA族元素氧化物的氧化物修飾劑結合。該至少一個氧化物修飾劑量佳係選自鈦、鋁、硼、鎂、鈣與鎳之氧化物。催化劑中若存有磷與氧化物修飾劑，則根據元素測其總量，可在所得催化劑重量之0.1與10重量%之間，且較佳在1.0與5重量%之間。

本發明中該含有分子篩與磷的催化劑，其改良後之耐磨損性以戴維生指數(Davison Index)磨損測試測定之。戴維生指數磨損測試通常在美國專利案號3,650,988與4,247,420中說明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(9)

對本發明的催化系統而言，戴維生指數磨損測試是利用一種得自葛瑞斯戴維生(Grace Davison)的噴射杯，以二十分之一升/分鐘的氣流進行一小時。此外，本發明之催化劑會在開始本發明中特定為期一小時的戴維生指數磨損測試(DI@1000)前，先於1000°F下預處理(鍛燒)。

在本發明之催化劑中加入磷，可利用如美國專利案號4,356,338；5,110,776；5,231,064與5,348,643中所說明的方法方便地達成。以含磷化合物處理的過程，可藉由令分子篩物質單獨或先結合黏著或基質物質，再與適當之磷化合物溶液接觸，接著乾燥並將其鍛燒，使磷轉換成其氧化物形式，如此而方便地完成。與含磷化合物接觸通常在25°與125°C間，且時間在15分鐘與20小時之間進行。磷在接觸混合物中的濃度可在0.01與30重量%間。

在與含磷化合物接觸後，可將分子篩物質乾燥並加以鍛燒，使磷轉換成氧化物形式。鍛燒過程可在惰性氣體中或在氧氣的存在下進行，舉例言之，在溫度為150°到750°C，較佳由400°到600°C的空氣中，進行至少15分鐘，較佳為半小時到3小時。

可使用此技藝中已知之類似技術，將其他經修飾之氧化物併入本發明的催化劑中。

可用來將磷氧人物修飾劑，併入本發明催化劑中的代表性含磷化合物，包括以下列表示之基團的衍生物： PX_3 、 RPX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(XO)_3PO$ 、 $(XO)_3P$ 、 $R_3P=O$ 、 $R_3P=S$ 、 RPO_2 、 RPS_2 、 $RP(O)(OX)_2$ 、 $RP(S)(SX)_2$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

線

五、發明說明(10)

$R_2P(O)OX$ 、 $R_2P(S)SX$ 、 $RP(OX)_2$ 、 $RP(SX)_2$ 、 $ROP(OX)_2$ 、 $RSP(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSP(SR)_2$ 、以及 $(RO)_2POP(OR)_2$ ，其中R為烷基或芳香基如苯基；而X為氫、R或鹵素。這些化合物包括一般 RPH_2 、二級 R_2PH 、以及三級 R_3P ；磷如丁基磷，三級磷氧化物 R_3PO 如四丁基磷氧化物，三級磷硫化物 R_3PS ；一級 $RP(O)(OX)_2$ 與二級 $R_2P(O)(OX)$ 膦酸如苯膦酸；相對硫衍生物如 $RP(S)(SX)_2$ 與 $R_2P(S)(SX)$ ；膦酸酯類如膦酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)H$ 、烷基膦酸二烷基酯 $(RO)_2P(O)R$ 、以及二烷基膦酸烷基酯 $(RO)P(O)R_2$ ；亞磷酸 R_2POX 如二乙基亞磷酸；一級 $(RO)P(OX)_2$ 、二級 $(RO)_2POX$ 與三級 $(RO)_3P$ 亞磷酸鹽；以及其酯類如單丙基酯、二烷基亞磷酸烷酯 $(RO)PR_2$ 、與烷基亞磷酸二烷酯 $(RO)_2PR$ 。亦可採用之相對硫衍生物包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 及 $(RS)_2PR$ 。亞磷酸鹽酯類之實例包括三甲基亞磷酸鹽、三乙基亞磷酸鹽、二異丙基亞磷酸鹽、丁基亞磷酸鹽，以及焦亞磷酸鹽如四乙基焦亞磷酸鹽。上述所提化合物之烷基較佳含1到4個碳原子。

其他適合之含磷化合物包括磷酸氯銨，磷鹵化物如三氯、溴與碘化磷，二氯亞磷酸烷酯 $(RO)PCl_2$ 、氯化二烷基亞磷酸 $(RO)_2PCl$ 、二烷基氯化亞磷 R_2PCl ，烷基氯化亞磷烷酯 $(RO)(R)P(O)Cl$ 、氯化亞磷二烷酯 $R_2P(O)Cl$ 、與 $RP(O)Cl_2$ 。可用之相對硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 與 $R_2P(S)Cl$ 。

特定含磷化合物包括磷酸銨、磷酸二氫銨、磷酸氫二銨、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(11)

氯化二苯基膦、三甲基膦、三氯亞磷酸、磷酸、氯氧苯基膦、磷酸三甲酯、二苯基亞磷酸、二苯基膦酸、二乙基氯硫代磷酸、磷酸甲基酸酯，及其他醇類-P205之反應產物。

可用於將硼氧化物修飾劑併入本發明催化劑之中的代表性含硼化物包括硼酸、硼酸三甲酯、氧化硼、硫化硼、氯化硼、二甲氧基丁基硼化物、丁基硼酸、二甲基硼酐、六甲基環硼氮烷、苯基硼酸、三乙基硼烷、二硼烷與三苯基硼。

本發明現將利用實例參照以更特定說明之

對照實例1

傳統上製造吡啶/皮考琳製程中之催化劑的方法，是在矽-鋁-黏土之基質中，將泥漿經噴灑乾燥並鍛燒，而產生含ZSM-5催化劑。沸石對黏著劑的重量比為35:65，而ZSM-5沸石中矽:鋁的比例為55:1。

實例2

重複對照實例1中的催化劑製造程序，但將1份重量的磷酸，加至10.3份重量的催化劑混合物內，在矽-鋁-黏土基質中產生含ZSM-5的2.8%重量%磷催化劑(根據元素)。

實例3

利用上述說明之戴維生指數磨損測試，亦即DI@1000，評估對照實例1與實例2中的催化劑。磷可將對照實例1中的催化劑的耐磨損性由25改善至10，而這個數值是實例2的催化劑以磷修飾後的結果。數值較低表示耐磨損性已經改善。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (12)

實例 4

評估對照實例 1 與實例 2 中催化劑的性能，數據列於表 1 中。

表 1

催化劑	實例 1	實例 2
測試條件		
催化劑充填量，公克	450	450
反應器平均溫度，°C	450	455
進行時間，小時	7	8
質量平衡時間，小時	7	8
總注入量，公克	1342.35	1621.3
乙醛	384.42	464.55
甲醛	249.85	301.71
水	391.66	472.95
甲醇	33.76	40.77
氨	282.66	341.3
收集產物總量，公克	1264.5	1525.0
HCHO 之未反應醛類	14.16	17.08
氨+烷基胺類	173.86	217.0
吡啶	172.35	206.0
α -皮考啉	0.51	Nil
β -皮考啉+ γ -皮考啉	82.95	98.66
水	682.32	819.23
重基團+中性油類	138.35	167.03

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(13)

催化劑上之含碳%	3.96	4.09
平衡質量%	95.53	95.20
莫耳產率%		
吡啶	49.90	49.28
β -皮考啉	20.37	20.09
總量	70.27	69.38
吡啶/ β -皮考啉(重量比)	2.07	2.08

實例3與4的結果顯示，當耐磨損性大幅改善時，藉由測定1.)吡啶產量，2.) β -皮考啉產量，與3.)吡啶/ β -皮考啉選擇性的結果看來，根據其所推論的催化活性觀點而言，很顯然地，磷的加入對催化劑效能並無影響。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

四、中文發明摘要(發明之名稱：改良之吡啶/皮考琳製備方法)

一個製備吡啶與/或烷基吡啶化合物的方法，其包括在轉換條件下以及在一種含有以磷修飾之分子篩的催化劑存在下，令氨供入液流(feedstream)與至少一個C₁₋₅羰基反應物反應，以製造含有吡啶與/或選自烷基吡啶或聚烷基吡啶等以吡啶為基底之化合物的產物流。該催化劑具有經改良之耐磨損性，且不會影響其催化活性或選擇性。

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

A process is provided for producing pyridine and/or alkylpyridine compounds comprising reacting a feedstream of ammonia and at least one C₁₋₅ carbonyl reactant under conversion conditions and in the presence of a phosphorus-modified molecular sieve containing catalyst to produce a product stream having a pyridine and/or a pyridine based compound selected from alkylpyridines or polyalkylpyridines. The catalyst has improved attrition resistance without affecting catalyst activity or selectivity.

六、申請專利範圍

1. 一種製造吡啶與/或烷基吡啶化合物的方法，包括使含有氮與一或多種C₁₋₅羰基反應物之供入液流，在轉換條件以及在一種含有分子篩與磷之催化劑存在下，以製出含有吡啶與/或選自烷基吡啶或聚烷基吡啶等以吡啶為基底之化合物的產物流。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該轉換條件包括溫度由285° 到650°C，以及壓力由20到10,000千帕(0.2到100大氣壓)。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該分子篩係選自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、SSZ-25、SSZ-31、SSZ-33、SSZ-35、SSZ-36、SSZ-37、SSZ-41、SSZ-42、鎂鹼沸石、β-沸石、沸石X、沸石Y。
4. 如申請專利範圍第3項中之方法，其中該分子篩為ZSM-5。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中磷在分子篩催化劑中的重量百分比在0.1到10的範圍內。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中一或多種羰基反應物包括乙醛與甲醛。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中耐磨損性以DI@1000測定時係小於20。
8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中耐磨損性以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

為

六、申請專利範圍

DI@1000測定時係為10或更小。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中磷係併入分子篩內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

六、申請專利範圍

1. 一種製造吡啶與/或烷基吡啶化合物的方法，包括使含有氮與一或多種C₁₋₅羰基反應物之供入液流，在轉換條件以及在一種含有分子篩與磷之催化劑存在下，以製出含有吡啶與/或選自烷基吡啶或聚烷基吡啶等以吡啶為基底之化合物的產物流。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該轉換條件包括溫度由285° 到650°C，以及壓力由20到10,000千帕(0.2到100大氣壓)。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該分子篩係選自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、SSZ-25、SSZ-31、SSZ-33、SSZ-35、SSZ-36、SSZ-37、SSZ-41、SSZ-42、鎂鹼沸石、β-沸石、沸石X、沸石Y。
4. 如申請專利範圍第3項中之方法，其中該分子篩為ZSM-5。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中磷在分子篩催化劑中的重量百分比在0.1到10的範圍內。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中一或多種羰基反應物包括乙醛與甲醛。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中耐磨損性以DI@1000測定時係小於20。
8. 如申請專利範圍第5項之方法，其中耐磨損性以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

為