

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155522 B

(21) Patentansøgning nr.: 1182/82

(51) Int.Cl.⁴ C 07 D 213/08

(22) Indleveringsdag: 17 mar 1982

(41) Alm. tilgængelig: 19 sep 1982

(44) Fremlagt: 17 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 mar 1981 CH 1836/81

(71) Ansøger: *LONZA AG; 3945 Gampel/Wallis, CH

(72) Opfinder: Rolf *Dinkel; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1182-82

3-Picolin fremstilles ved omsætning af et udgangsmateriale 1, som består af acetaldehyd og/eller acetaldehydacetal og/eller crotonaldehyd, med et udgangsmateriale 2, som består af formaldehyd og/eller formaldehydacetal og/eller hexamethylentetramin, i flydende vandig fase ved temperaturer på 180-280°C i en lukket beholder i nærværelse af carb-oxylsyreamider og eventuelt i nærværelse af ammoniak.

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

DK 155522 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin.

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

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

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

Til fremstillingen af pyridin samt af 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 gunst 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 3-picolin af en størrelsesorden på højst 40-44%. Desuden dannes store mængder pyridin.

Det er også kendt, at man i stedet for at gå ud fra mættede aldehyder kan anvende umættede aldehyder, såsom f.eks. acrolein eller crotonaldehyd. Disse reaktioner finder sted i gasfasen ved høje temperaturer. Udbytterne ligger i det væsentlige lige så højt som ved anvendelsen af mættede aldehyder som udgangsmateriale.

Det er formålet med opfindelsen at fremstille 3-picolin i høje udbytter, idet dannelsen af pyridin undertrykkes mest muligt.

- Dette opnås ifølge opfindelsen ved, at man omsætter acetaldehyd eller polymere deraf og/eller acetaldehydacetaler og/eller crotonaldehyd med formaldehyd eller polymere deraf og/eller formaldehydacetaler og/eller hexamethylentetramin
- 5 ved et molforhold mellem acetaldehyd eller polymere deraf og/eller acetaldehydacetaler og formaldehyd eller polymere deraf og/eller formaldehydacetaler på 1:0,5 til 1:1,2 eller crotonaldehyd og formaldehyd eller polymere deraf og/eller formaldehydacetaler på 1:1 til 1:2,4 eller acetal-
- 10 dehyd eller polymere deraf og/eller acetaldehydacetaler og hexamethylentetramin på 1:0,083 til 1:0,2 i flydende, vandig fase ved temperaturer på fra 180 til 280°C i en lukket beholder i nærværelse af carboxylsyreamider i en mængde på 0,1-8 mol pr. mol af de ovennævnte forbindelser tilsammen.
- 15 Ved acetaldehyd skal i forbindelse med den foreliggende opfindelse også forstås polymere deraf, såsom f.eks. paraldehyd. Ved formaldehyd skal også forstås polymere deraf, såsom f.eks. trioxan.

- Fortrinsvis anvendes kun en enkelt af de mulige bestanddele
- 20 i hvert af udgangsmaterialerne, således fortrinsvis acetaldehyd eller en acetaldehydacetal eller crotonaldehyd, henholdsvis formaldehyd eller en formaldehydacetal eller hexamethylentetramin.

- De for reaktionen vigtige carboxylsyreamider kan være sådanne af aliphatiske, aromatiske eller heterocycliske mono-
- 25 eller polycarboxylsyre. Der kan eksempelvis anvendes amider af kulsyre (urinstof), eddikesyre, propionsyre, smørsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, benzoesyre, phthalsyre, terephthalatsyre samt af pyridincarboxylsyre, såsom nicotinsyre eller isonicotinsyre.
- 30

- Til dannelsen af 3-picolin ud fra acetaldehyd og/eller acetaldehydacetaler og/eller crotonaldehyd med formaldehyd og/eller formaldehydacetaler og/eller hexamethylentetramin er det fordelagtigt at gennemføre omsætningen i nærværelse af
- 35 ammoniak. Når der anvendes ammoniak, kan dette ske enten i gasform eller som vandig opløsning.

Når der anvendes flydende udgangsmaterialer, som ikke er indbyrdes blandbare, såsom f.eks. paraldehyd sammen med vandig formaldehyd, er det fordelagtigt at anvende små mængder homogeniseringsmiddel til homogeniseringen, såsom

5 alkoholer, cykliske ethere, fortrinsvis dog tidligere fremstillet 3-picolin, eller man kan sætte de flydende udgangsmaterialer, som ikke er indbyrdes blandbare, til reaktoren gennem hver sin pumpe.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås 3-picolin i

10 overraskende høje udbytter, og dannelsen af pyridin undertrykkes kraftigt. Som biprodukter dannes 3-ethylpyridin samt små mængder 2,5-dimethylpyridin, 3,5-dimethylpyridin og 2-methyl-5-ethylpyridin.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres hensigtsmæssigt med et molforhold mellem acetaldehyd og/eller acetaldehydacetalen og formaldehyd og/eller formaldehydacetalen på

15 1:0,8 til 1:1.

Når crotonaldehyd anvendes i stedet for acetaldehyd og/eller acetaldehydacetalen, forskydes molforholdet mellem crotonaldehyd og formaldehyd og/eller formaldehydacetalen tilsvarende

20 til 1:1 til 1:2,4.

Såfremt hexamethylentetramin anvendes i stedet for formaldehyd og/eller formaldehydacetalen, forskydes molforholdet mellem acetaldehyd og/eller acetaldehydacetalen og hexamethylentetramin tilsvarende til 1:0,083 til 1:0,2.

25

Reaktionstemperaturerne ligger fordelagtigt mellem 205 og 240°C, fortrinsvis ved 225-235°C.

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

30 omrøre reaktionsblandingen under reaktionen.

Mængden af ammoniak ligger på 0,5-3 mol ammoniak pr. mol udgangsmateriale, hensigtsmæssigt på 0,6-1,0 mol pr. mol udgangsmateriale.

5 Tilsætningen af aldehydet gennemføres hensigtsmæssigt i takt med forbruget deraf. Når omsætningen gennemføres i en 2-liter-beholder og ved anvendelse af 350 ml aldehyd, er det således eksempelvis hensigtsmæssigt at tilsætte dette kontinuerligt i løbet af 30-90 minutter. Ved andre betingelser vælges tilsvarende tilsætningstider.

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

Selv om fremgangsmåden ifølge opfindelsen er beskrevet som en diskontinuerlig fremgangsmåde, kan den omhandlede frem-
25 gangsmåde også gennemføres kontinuerligt. Ved en udførelsesform for en kontinuerlig fremgangsmåde tilføres reaktanterne kontinuerligt til en egnet trykreaktor, hvorfra reaktionsblandingen kontinuerligt fjernes. Reaktionsprodukterne fraskilles, den vandige fase koncentrerer, og ufor-
30 brugte 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
35 omrørt tankreaktor.

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

Eksempel 1

- 1140 ml vandig opløsning af 134,7 g acetamid og 50,1 g ammoniak (pH-værdi i opløsningen = 11,9) opvarmes i en 2-liter autoklave til 230°C under omrøring med 1500 omdr/min. Til denne opløsning sættes i løbet af 64 minutter kontinuerligt en blanding af 117,6 g acetaldehyd og 213,3 g 30,2%'s vandig formaldehydopløsning ved hjælp af en pumpe (molforhold = 1:0,8). Herunder varierer reaktionstrykket mellem 34 og 32 bar. Efter endt tilsætning af aldehydblandingen fortsættes omrøringen af reaktionsmassen i 10 minutter ved 230°C, hvorefter den afkøles til stuetemperatur. Derpå ekstraheres reaktionsmassen med 3 x 100 ml methylenchlorid, hvorpå der foretages gaskromatografisk analyse af de sammenblandede methylenchloridekstrakter, hvorved der konstateres følgende produkter med de på basis af henholdsvis anvendt acetaldehyd (A) og anvendt formaldehyd (F) beregnede udbytter:
- 20 Pyridin 1,3% (A), 3-picolin 57,7% (F), 3-ethylpyridin 15,8% (A), 2,5-lutidin 5,2% (A), 3,5-lutidin 0,7% (F), 2-methyl-5-ethylpyridin 1,6% (A).

- Samtlige gaskromatografiske analyser gennemføres under anvendelse af en intern standard samt under hensyntagen til flade korrekturfaktorer.

Eksempel 2-7

- Analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde omsættes de i tabel I anførte udgangsmaterialer under de i tabellen anførte reaktionsbetingelser.
- 30 Udbytterne af de fremstillede forbindelser er anført i tabel II.

Tabel I

Udgangsmaterialer og reaktionsbetingelser

Eksempel nr.	Syreamid	Syreamid g	NH ₃ g	pH	CH ₃ CHO g	CH ₂ O- opføs- ning g	CH ₂ O- indhold %	Dose- rings- tid min.	Tryk 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	0	5,3	117,7	213,3	30,2	66	26-28

Tabel II

		Udbytter %					
Eksempel nr.							
		(A)	(F)	(A)	(A)	(F)	(A)
5	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
10	7	1,3	52,7	15,2	4,5	0,8	2,0

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 3-picolin,
k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter acetaldehyd
eller polymere deraf og/eller acetaldehydacetaler og/eller
5 crotonaldehyd med formaldehyd eller polymere deraf og/eller
formaldehydacetaler og/eller hexamethylentetramin ved et
molforhold mellem acetaldehyd eller polymere deraf og/eller
acetaldehydacetaler og formaldehyd eller polymere deraf
og/eller formaldehydacetaler på 1:0,5 til 1:1,2 eller cro-
10 tonaldehyd og formaldehyd eller polymere deraf og/eller
formaldehydacetaler på 1:1 til 1:2,4 eller acetaldehyd eller
polymere deraf og/eller acetaldehydacetaler og hexamethylen-
tetramin på 1:0,083 til 1:0,2 i flydende, vandig fase ved
temperaturer på fra 180 til 280°C i en lukket beholder i
15 nærværelse af carboxylsyreamider i en mængde på 0,1-8 mol
pr. mol af de ovennævnte forbindelser tilsammen.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at man gennemfører omsætningen i nærværelse af ammoniak
i en mængde på 0,5-3 mol ammoniak pr. mol udgangsmateriale.
- 20 3. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen
ved temperaturer mellem 205 og 240°C.