

88. 7. 30
年 月 日

附件
修正
補充

第 87109254 號專利申請案

382626

(中)文說明書修正本(含申請專利範圍)

民國 88 年 7 月 修正

申請日期	87 年 6 月 10 日
案 號	87109254
類 別	I 別: C 23/09

公告本 A4 C4

382626

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備 2, 3, 5-柯林蛭以及 2-乙基-5-甲基吡啶的方法
	英 文	Process for the preparation of 2, 3, 5-collidine and 2-ethyl-5-methylpyridine
二、發明 創作人	姓 名	(1) 伊藤直郎 (2) 阿部伸幸
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市北袖二五番 広栄化学工業株式会社内
	住、居所	(2) 日本國大阪府大阪市城東區放出西二丁目一二番一三號 広栄化学工業株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 廣榮化學工業股份有限公司 広栄化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋四丁目六番一七號
	代 表 人 姓 名	(1) 廣瀬幸治

裝

訂

線

88年7月10日

附件
修正
補充

第 87109254 號專利申請案

382626

(中)文說明書修正本(含申請專利範圍)

民國 88 年 7 月 修正

申請日期	87 年 6 月 10 日
案 號	87109254
類 別	I 別: C 23/09

公告本 A4 C4

382626

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製備 2, 3, 5 - 柯林鎗以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶的方法
	英 文	Process for the preparation of 2, 3, 5-collidine and 2-ethyl-5-methylpyridine
二、發明 創作人	姓 名	(1) 伊藤直郎 (2) 阿部伸幸
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市北袖二五番 広栄化学工業株式会社内
	住、居所	(2) 日本國大阪府大阪市城東區放出西二丁目一二番一三號 広栄化学工業株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 廣榮化學工業股份有限公司 広栄化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋四丁目六番一七號
	代 表 人 姓 名	(1) 廣瀬幸治

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 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

日本 1997 年 6 月 16 日 9-176549 ☒有主張優先權

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)

發明背景

發明領域

本發明係關於一種製備 2, 3, 5 - 柯林蟻以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶的方法。特別地，本發明係關於一種製備 2, 3, 5 - 柯林蟻以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶的方法，其係藉由羰基化合物和氨氣於催化劑存在下反應製得。

2, 3, 5 - 柯林蟻以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶是有用的化合物，其被應用於不同的領域，例如，醫藥和農化的原料。

先前技藝

下述製法是已知的，藉由羰基化合物和氨氣於催化劑存在下製備 2, 3, 5 - 柯林蟻：

一製法包括以異丁烯醛和氨氣於催化劑存在下反應，其催化劑包括矽和一特定元素，例如，鋅，鋁和／或磷（JP - A - 8 - 245589）。

一製法包括以異丁烯醛和甲基乙基酮在氧化催化劑存在下與氨氣反應，其氧化催化劑包括矽，磷和／或硼（JP - A - 8 - 259537）。

無論如何，前者製法的主要產物是 3, 5 - 二甲基吡啶，當 2, 3, 5 - 柯林蟻被製得，產率只有 16.5%。後者製法，2, 3, 5 - 柯林蟻被製得，產率為 15 至 37%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(2)

無論如何，先前技藝既不是描述以羰基化合物和氨的氣相催化反應以製得 2-乙基-5-甲基吡啶之製備方法，亦不是同時製備 2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶之方法。

發明摘要

本發明主要目標是提供一種製備高產率的 2, 3, 5-柯林驗，且同時製得 2-乙基-5-甲基吡啶之方法，其係藉由羰基化合物和氨的氣相催化反應。

因此，本發明提供一製備 2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶的方法，其係以異丁烯醛和甲基乙基酮於催化劑存在下與氨氣反應，該催化劑包括矽石-氧化鋁和至少一元素選自鈷，鋅，鎳，鉈和鉛。

發明詳細描述

本發明之製法使用矽石-氧化鋁和至少一元素選自，鈷，鋅，鎳，鉈和鉛當作催化劑。

至少一元素選自鈷，鋅，鎳，鉈和鉛，其被包括於催化劑中，其可為金屬元素，離子和／或化合物之形式。

這些元素的化合物的實例是無機化合物，例如他們的氧化物，鹵化物，硫酸鹽，硝酸鹽，氫氧化物，硫化物，矽酸鹽，鈦酸鹽，碳酸鹽，等等。

於矽石-氧化鋁中鋁的含量是無限制的，但較佳地是介於矽石-氧化鋁的 2 和 25 wt % 間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線

五、發明說明(3)

鈷，鋅，鎳，鉍和／或鉛的含量通常是介於 0.1 和 30 wt%，較佳地介於 2 和 25 wt%，以矽石－氧化鋁的重量為基準。這些元素的含量是這些元素於金屬元素，離子和化合物的總量，其被包括於催化劑中。

當氧化鋁的含量和這些元素的含量在上述範圍內，相對地，2, 3, 5－柯林驗以及 2－乙基－5－甲基吡啶可以高產率被製得，且催化劑的催化活性隨著時間的變質作用亦會被抑制。

本發明的催化劑可被製得，來自至少一化合物選自由上述元素的無機化合物（例如：氧化物，鹵化物，硫酸鹽，硝酸鹽，氫氧化物，硫化物，矽酸鹽，鈦酸鹽，碳酸鹽，等等）或上述元素的有機金屬化合物（例如：羧酸鹽，有機鉗合劑，等等）所組成的，作為這些元素的物質來源，和矽石－氧化鋁來源例如矽石－氧化鋁粉末或矽化合物（例如水玻璃，矽石溶膠，鹼性矽酸鹽，等等）和鋁化合物（例如硝酸鋁，硫酸鋁，氧化鋁溶膠，等等）的組合。

本發明的催化劑可以任何傳統方法，例如浸滲，漏入，混合，其沈澱，離子交換，和類似方法製得。例如，矽石－氧化鋁粉末用這些元素的上述化合物的水溶液予以浸漬，乾燥和煅燒。矽石－氧化鋁粉末被浸入於這些元素的上述化合物的溶液中，乾燥和煅燒。矽石－氧化鋁粉末係用這些元素的上述化合物的粉末形式和任意地用水予以混合或捏和，乾燥和煅燒。這些元素的氫氧化物，矽酸凝膠和氫氧化鋁的混合漿料被乾燥和煅燒，該混合漿料係來自

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(4)

這些元素的上述化合物，矽化合物和鋁化合物的水溶液。矽石－氧化鋁粉末被離子交換，其係先用氯化氨的水溶液或氨水，接著用這些元素的化合物的水溶液處理矽石－氧化鋁粉末，矽石－氧化鋁粉末包括鈷，鋅，鎳，鉈和／或鉛離子，其用水洗，乾燥和煅燒。

在本發明的製法中，催化劑可當作固定床催化劑或流動床的催化劑。

當本發明的催化劑被用為固定床催化劑，其形狀為固態或空心圓筒或用擠壓劑或壓片機所製成的圓條，其可任意地與矽石，矽藻土，高嶺土，皂土，氧化鋁和／或矽石－氧化鋁混合，然後，更進一步地與水，聚乙烯醇和／或醋酸乙烯酯混合。

當本發明的催化劑被用為流動床催化劑，其和矽石，矽藻土，高嶺土，皂土，氧化鋁和／或矽石－氧化鋁混合，和水形成漿料，該漿料被噴霧乾燥以形成球形粒。

在另一案例，成形的催化劑在溫度介於300和800℃間和空氣中，氮氣，二氧化碳等等存在下被煅燒數小時以強化此催化劑和蒸發揮發性成分。催化劑於成形之後予以煅燒並不總是為必要的，因為催化劑於反應器中被加熱以達成氣相催化反應。

本發明的製法可應用於傳統方法。例如，異丁烯醛，甲基乙基酮和氨的氣體混合物和本發明的催化劑於氣相中進行催化反應。

甲基乙基酮的用量通常至少為1莫耳，較佳地，是介

五、發明說明(6)

於 1 和 5 莫耳間，相對於每莫耳的異丁烯醛。氮的用量通常是介於 0.5 和 5 莫耳間，較佳地，是介於 1 和 3 莫耳間，相對於異丁烯醛和甲基乙基酮的總量的每莫耳。

氣相催化反應較佳地於惰性氣體例如水蒸氣或氮氣存在下被實施，因為副反應可被抑制，因此，2,3,5-柯林驗和 2-乙基-5-甲基吡啶的產率會提高。當惰性氣體被使用，其用量通常是介於 0.2 和 10 莫耳間，較佳地，是介於 0.5 和 3 莫耳，相對於異丁烯醛和甲基乙基酮的總量的每莫耳。

氣相催化反應的反應溫度範圍是介於 300 和 600 °C 間，較佳地範圍是介於 350 和 550 °C。原料物質和任意惰性氣體的混合物的空間速度通常是介於 100 和 1000 h r⁻¹。較佳地介於 200 和 3000 h r⁻¹。反應壓力可被減壓、常壓或增壓。較佳地，反應壓力是介於常壓和 202 k P a (計示壓力) (2 大氣壓)。

當本發明的製法以固定床形式被實施時，本發明的催化劑被置於反應器中和加熱至反應溫度。然後，異丁烯醛，甲基乙基酮，氮和任意惰性氣體的混合物被供應至反應器中繼續氣相催化反應，並維持適合的反應溫度。因此，反應產生的氣體包括 2,3,5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶被製得。

反應產生的氣體被冷凝，藉由冷卻，或用合適的溶劑捕集。包含著 2,3,5-柯林驗和 2-乙基-5-甲基吡啶的冷凝液或捕集液被蒸餾以回收 2,3,5-柯林驗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶。

實施例

本發明可經由下列實例給予更詳細的說明，並非用於限制本發明的範疇。

實例的產率是以異丁烯醛為基準的莫耳產率。

實例 1

84 wt. 份的 30% 硝酸溶液，18 wt. 份的硝酸鋁 [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] 和 5 wt. 份的硝酸鎘 [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] 溶液加入 100 wt. 份的水，和 95 wt. 份的水玻璃 (NO. 3 水玻璃包括 29.4 wt% 的矽石) 加入 50 wt. 份的水，相混合，混合液被加熱至約 90°C，然後混合物被老化 3 小時，於老化過程中藉由氨水的加入以維持 pH 值為 8。反應結果沈澱物被回收。其係藉由過濾，水洗，乾燥和於 500°C 空氣中煅燒 5 小時。因此，矽石 - 氧化鋁有 15 wt% 的氧化鋁成份於矽石 - 氧化鋁中和包括二氧化鎘，其中鎘為 5.5 wt% (以矽石 - 氧化鋁為基準) 被製得。

被製得的催化劑被用於下列反應，即 2, 3, 5 - 柯林蟻以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶的製備。

被製得的催化劑 (3 g) 被置於玻璃反應器中，其內直徑為 12.6 mm，其被加熱至 450°C。然後，異丁烯醛，甲基乙基酮，水和氨以莫耳比為 1 : 3 : 4.3 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

8 的混合物以空間速度 500 h r^{-1} 通過有催化劑的反應器。反應產生的氣體，其為反應一開始的第 1 個 4 小時時段內由反應器逸出的氣體出，其被冷凝。冷凝液用氣相層析法分析。

氣相層析分析之操作條件係如下所述：

管柱：G-100(化學品檢查協會製造), 長度為 40mm

管柱溫度：首先令管柱於 80°C 下維持 10 分鐘，隨後以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率使管柱溫度提升至 240°C ，並維持該 240°C 之溫度

運載氣體：氮氣

管柱壓力：100 kPa

偵測器：FID

2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶的產率分別是 45% 和 22%。

反應時間介於 2.6 hrs. 和 3.0 hrs. 間，2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶的產率分別是 43% 和 22%。

實例 2

2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶以和實例 1 相同方法製造，除了，異丁烯醛，甲基乙基酮，水和氨的莫耳比改為 1 : 2 : 4 . 3 : 6。反應一開始的第 1 個 4 小時時段內所產生的 2, 3, 5-柯林驗以及 2-乙基-5-甲基吡啶的產率分別是 41% 和 18%。

五、發明說明 (8)

實例 3

矽石－氧化鋁有 15 wt % 的氧化鋁和包括二氧化鉛其中鉛為 9.3 wt % 被製備，其製法和實例 1 相同，除了，5 wt . 份硝酸鉛 [$Pb(NO_3)_2$] 被使用以取代 5 wt 份硝酸鎘。

然後，2, 3, 5－柯林驗以及 2－乙基－5－甲基吡啶被製備以和實例 1 相同方法，除了，上述含二氧化鉛的矽石－氧化鋁被使用以取代含二氧化鎘的矽石－氧化鋁。反應一開始的第 1 個 4 小時時段內的 2, 3, 5－柯林驗以及 2－乙基－5－甲基吡啶的產率分別是 43 % 和 21 %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備 2, 3, 5 - 柯林驗以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶的方法)

以異丁烯醛和甲基乙基酮在矽石 - 氧化鋁催化劑存在下與氨氣反應，可同時製得高產率的 2, 3, 5 - 柯林驗以及 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶，其矽石 - 氧化鋁催化劑至少有一元素係選自鈷，鋅，鎘，鉍和鉛。

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for the preparation of 2,3,5-collidine and 2-ethyl-5-methylpyridine)

2,3,5-Collidine and 2-ethyl-5-methylpyridine are prepared in high yields at the same time by reacting methacrolein and methyl ethyl ketone with ammonia in a gas phase in the presence of a catalyst which comprises silica-alumina containing at least one element selected from the group consisting of cobalt, zinc, cadmium, thallium and lead.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製備 2, 3, 5 - 柯林驗和 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶之方法，其係包括令異丁烯醛和甲基乙基酮與氨於氣相，溫度介於 300 - 600 °C 及觸媒之存在下反應，該觸媒包含二氧化矽 - 氧化鋁，其含有至少一選自鈷、鋅、鎘、鉍或鉛之元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化鋁於該二氧化矽 - 氧化鋁的含量是介於 2 和 25 重量 % 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一元素於該二氧化矽 - 氧化鋁的含量是介於 0.1 和 30 重量 % 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一元素係為氧化形式包含於該二氧化矽 - 氧化鋁中。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該甲基乙基酮的含量係至少 1 莫耳 / 1 莫耳異丁烯醛，且氨的含量是 0.5 至 5 莫耳 / 1 莫耳之甲基乙基酮和異丁烯醛的總量。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該異丁烯醛和甲基乙基酮與氨係在惰性氣體之存在下反應。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該惰性氣體係至少一選自水蒸氣或氮氣之氣體。

六、申請專利範圍

1. 一種製備 2, 3, 5 - 柯林驗和 2 - 乙基 - 5 - 甲基吡啶之方法，其係包括令異丁烯醛和甲基乙基酮與氨於氣相，溫度介於 300 - 600 °C 及觸媒之存在下反應，該觸媒包含二氧化矽 - 氧化鋁，其含有至少一選自鈷、鋅、鎘、鉍或鉛之元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化鋁於該二氧化矽 - 氧化鋁的含量是介於 2 和 25 重量 % 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一元素於該二氧化矽 - 氧化鋁的含量是介於 0.1 和 30 重量 % 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一元素係為氧化形式包含於該二氧化矽 - 氧化鋁中。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該甲基乙基酮的含量係至少 1 莫耳 / 1 莫耳異丁烯醛，且氨的含量是 0.5 至 5 莫耳 / 1 莫耳之甲基乙基酮和異丁烯醛的總量。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該異丁烯醛和甲基乙基酮與氨係在惰性氣體之存在下反應。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該惰性氣體係至少一選自水蒸氣或氮氣之氣體。