

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C07D 213/06	(11) 공개번호 특2001-0033695	(43) 공개일자 2001년04월25일
(21) 출원번호 10-2000-7007218	(86) 국제출원번호 PCT/US1998/27197	(87) 국제공개번호 W0 1999/33808
(22) 출원일자 2000년06월28일	(86) 국제출원출원일자 1998년12월21일	(87) 국제공개일자 1999년07월08일
번역문제출일자 2000년06월28일	(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 싱가포르 인도	
(30) 우선권주장 09/002,363 1997년12월31일 미국(US)	(71) 출원인 모빌 오일 코포레이션 데니스 피. 산티니 미국 버지니아주 22037-0001 페어팩스 갤로우스 로드3225	
(72) 발명자	체스터아더워렌 미국뉴저지주08003체리힐컨트리클럽드라이브517 한스코트 미국뉴저지주08648로렌스빌발레리레인4 마존도미닉크니콜라스 미국뉴저지주08090웨노나노쓰문로에애비뉴10 벤캐트채야라오 미국뉴저지주08540프린스톤리틀브룩로드노쓰35	
(74) 대리인	김창세, 장성구	

심사청구 : 없음

(54) 피리딘/피콜린의 제조방법

요약

본 발명은, (a) 암모니아 및 하나 이상의 C₁₋₅카보닐 반응물을 포함하는 반응물 공급스트림을 분자체 촉매의 존재하에서 반응시켜 피리딘 또는 피콜린 생성물 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 제 1 생성물 스트림을 제조하는 단계; (b) 상기 제 1 생성물 스트림으로부터 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 생성물 분획 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 폴리알킬피리딘 분획을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 폴리알킬피리딘 분획을 분자체 촉매와 접촉시키거나, 바람직하게는 상기 폴리알킬피리딘 분획을 단계(a)로 재순환시켜서 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 제 2 생성물 스트림을 제조하는 단계를 포함하는 피리딘 또는 피콜린 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 피리딘 및/또는 피콜린의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

피리딘은 농약(예, 제초제 및 살충제) 및 의약품의 제조에서 중요한 중간체인 동시에 중합체 및 섬유 공업에서의 용매로서도 유용하다. 중요한 피리딘 유도체는, 예를들어 니코틴산 및 니코틴아미드(인간 건강에 필수적인 비타민), 클로로페니라민(항히스타민제), 세틸피리디늄(살균제 및 방부제), 이소니아지드(중요한 항결핵성 약물) 및 상표명 파라쿼트(Paraquat[®])(제초제)를 포함한다.

환 구조에 하나의 메틸기가 부착된 피리딘을 메틸피리딘 또는 피콜린이라고 지칭하고, 이의 예로는 2-피콜린 또는 α-피콜린, 3-피콜린 또는 β-피콜린, 및 4-피콜린 또는 γ-피콜린을 포함한다.

피리딘 및 피콜린은 콜타르 산업 또는 코크스 제조의 부산물로서 수득될 수 있다. 그러나, 피리딘은 콜타르에서 단지 소량만이 발견되지만, 화학 합성 방법에 의해 바람직하게 수득된다. 전형적으로, 화학

합성 방법은 암모니아(또는 아민)와 카보닐 화합물(예, 알데히드 또는 케톤) 사이의 촉매 기체 반응(축합)에 따른다. 그러나, 상기 화학 합성 방법은 수율이 낮고 선택성이 좋지 못하며, 조작 주기 및 촉매 수명이 짧은 결점을 사실상 보여왔다.

"염기 합성"이라는 용어가 피리딘 화학 분야에서 공지되어 사용되고 있고, 이는 불균일 촉매를 사용하여 기상에서 알데히드 및/또는 케톤을 암모니아와 반응시켜 피리딘의 염기 및 이의 알킬화 유도체를 제조하는 합성 방법을 나타낸다. 예컨대, 350 내지 550°C의 불균일 촉매의 존재하에서 아세트알데히드와 암모니아를 반응시켜 2-메틸피리딘 및 4-메틸피리딘(α -피콜린 및 γ -피콜린)을 수득한다. 다른 예로는, 아세트알데히드 및 포름알데히드를 암모니아와 반응시켜 피리딘 및 3-메틸피리딘을 수득할 수 있다. 상기 피리딘 합성 방법은, 예를 들어 페이틀러(Feitler)의 미국 특허 제 4,675,410 호 및 장(Chang) 등의 미국 특허 제 4,220,783 호에 기술되어 있다.

피리딘 및 이의 알킬 유도체를 수득하기 위해 메탄올 및/또는 포름알데히드의 부재 또는 존재하에서 아세트알데히드 또는 특정한 다른 저분자량의 알데히드와 암모니아를 각종 촉진제를 함유하는 비결정질 실리카-알루미나 복합체의 존재하에서 반응시켰다. 이와 관련하여 예를 들어 미국 특허 제 2,807,618 호 및 제 3,946,020 호를 참조할 수 있다. 상기 실리카-알루미나 촉매를 사용하는 경우 바람직한 생성물의 수율은 저조하였다. 또한, 문헌[Advances in Catalysis, 18:344(1968)]에 기재된 바와 같이, 기체 아세트알데히드 및 암모니아를 결정질 알루미늄실리케이트 NaX 및 H-모르데나이트상으로 통과시킴으로써 알킬피리딘을 합성하였다. 촉매로서 상기 물질을 이용하는 초기 전환은 높았지만, 탄소침착에 의해 촉매 비활성이 신속히 일어나고, 상업성이 저조한 시스템이 제공되고, 촉매 안정성이 불리한 특성을 나타내었다.

제올라이트의 제약지수(Constraint Index)가 1 내지 12로 측정되는 중간 기공 크기를 갖는 합성 결정질 제올라이트(예, ZSM-5)는 상업적으로 유용한 수율 및 생성물 선택성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 미국 특허 제 4,220,783 호는 상기 발견을 개시하고, 카드뮴으로 이온 교환되고 알루미나에 대한 실리카의 비가 12이상이고 제약지수가 1 내지 12인 결정질 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함하는 촉매가 존재하는 효과적인 조건하에서, 암모니아와 카보닐 반응물(탄소수 2 내지 4의 알데히드, 탄소수 3 내지 5의 케톤 또는 상기 알데히드 및/또는 케톤의 혼합물)을 반응시켜 피리딘 및 알킬피리딘을 합성하는 것을 교시한다.

미국 특허 제 4,675,410 호는 유체화되거나 또는 이동성인 베드 반응기에서 ZSM-5 촉매 성분을 사용하는 것을 개시하고 있다. 미국 특허 제 4,886,179 호는 암모니아와 카보닐 화합물을, 바람직하게는 수소를 첨가하여, 주기율표의 VIII족 금속으로 이온 교환되는 결정질 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함하는 촉매에 반응시켜 피리딘을 합성하는 것을 교시한다. 상기 결정질 알루미늄실리케이트 제올라이트(예, ZSM-5)는 알루미나에 대한 실리카의 몰비가 15 이상, 바람직하게는 30 내지 200이고, 제약지수가 4 내지 12이고, 이 방법은 피리딘의 높고 선택적인 수율을 제공한다.

미국 특허 제 5,013,843 호는 피리딘 및 알킬-치환된 피리딘의 혼합물을 연속적인 방법으로 대량 생산하는데 사용되는 알데히드 및/또는 케톤의 2성분 혼합물에 제 3의 알데히드 또는 케톤을 첨가하는 것을 교시한다. 바람직한 시스템에서, 프로피온알데히드를 아세트알데히드와 포름알데히드의 2성분 혼합물에 첨가하여 β -피리딘 및 피리딘을 제조한다. 상기 방법에 사용되는 촉매는 제약지수가 1 내지 12인 산성 형태의 결정질 알루미늄실리케이트 제올라이트(ZSM-5)이다.

그러나, 최근의 발달에도 불구하고, 피리딘 및 피콜린을 제조하는 통상적인 방법은 바람직한 피리딘 및 알킬피리딘에 대한 선택성이 부족하고 상업적으로 불가능한 결점을 갖는다. 따라서, 본 발명의 목적은 고수율 및 고순도의 바람직한 생성물을 비용 및 시간 효율적인 방식으로 제공할 수 있는 피리딘 및 피콜린의 개선된 합성방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 (a) 암모니아 및 하나 이상의 C₁₋₅카보닐 반응물을 포함하는 반응물 공급스트림을 분자체 촉매의 존재하에서 반응시켜 피리딘 또는 피콜린 생성물 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 제 1 생성물 스트림을 제조하는 단계; (b) 상기 제 1 생성물 스트림으로부터 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 생성물 분획 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 폴리알킬피리딘 분획을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 폴리알킬피리딘 분획을 분자체 촉매와 접촉시켜 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 제 2 생성물 스트림을 제조하는 단계를 포함하는 피리딘 또는 피콜린 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

실질적으로, 본 발명의 방법은 폴리알킬피리딘 또는 고분자량의 방향족 탄화수소 종의 순 생성을 감소시키고, 바람직한 피리딘 및 피콜린 생성물의 수율을 증가시킨다. 상기 생성물 분획 및 제 2 생성물 스트림에서 폴리알킬피리딘 및 고분자량의 방향족 종의 순함유량은 총 생성물 수율의 바람직하게는 5중량% 미만, 보다 바람직하게는 2중량% 미만을 포함한다.

임의로, 상기 전환 단계(c)는 폴리알킬피리딘 분획을 상기 반응 단계(a)에 사용된 촉매로 재순환시킴으로써 상기 반응 단계(a)와 동일한 반응 조건하에서 수행된다.

본 발명은, 불균일 분자체 촉매를 사용하여 기상에서 카보닐 화합물과 암모니아를 초기에 반응시키는 피리딘 또는 알킬피리딘 유도체의 제조에 "염기 합성" 경로를 제공한다. 상기 염기 합성 반응의 생성물은 회수되는 피리딘 및/또는 피콜린 분획, 및 분자체 촉매와 접촉하는 폴리알킬피리딘 분획으로 분리되어 추가의 피리딘 및/또는 피콜린 생성물을 생성한다.

상기 염기 합성 반응에 사용되는 카보닐 반응물은 하나 이상의 카보닐 잔기를 함유하는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소 화합물이다. 전술한 촉매 반응에 참여하는 카보닐 반응물은 포름알데히드, 탄소수 2 내지 4의 알데히드, 탄소수 3 내지 5의 케톤 또는 이의 혼합물일 수 있다. 전형적인 반응물 알데히드는 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 아크롤레인, 부티르알데히드 및 크로톤알데히드를 포함한다. 전형적인

반응물 케톤은 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤 및 메틸 프로필 케톤을 포함한다. 상기 카보닐 반응물은 용해도를 보조하기 위해 소량의 메탄올이 함유된 수용액, 예를 들어 포름알데히드 수용액인 포르말린으로 존재할 수 있다.

상기 카보닐 반응물은 둘 이상의 카보닐 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 혼합물이 사용되는 경우, 이 혼합물 중 각각의 카보닐 성분은 바람직하게는 다른 카보닐 성분에 비해 소정의 양으로 존재한다. 예컨대, 하나 이상의 카보닐 반응물이 포름알데히드와 아세트알데히드의 혼합물인 경우, 이 두 성분은 포름알데히드/아세트알데히드의 몰비가 바람직하게는 0.2 내지 1.0, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.8로 존재한다. 다르게는, 아세트알데히드와 아크롤레인의 혼합물은 전형적으로 아세트알데히드/아크롤레인의 몰 비가 0.7 내지 1.25이다. 카보닐 반응물의 다른 혼합물은 상기 염기 합성 생성물을 선택적으로 조절할 수 있도록 유사하게 배합될 수 있다. 바람직하게는, 상기 카보닐 반응물은 포름알데히드와 아세트알데히드의 혼합물을 포함하고, 상기 염기 합성 반응물의 제 1 생성물은 피리딘 및 β -피콜린이다.

사용되는 반응 혼합물에서 암모니아 대 카보닐 반응물(NH_3/CO)의 몰비는 일반적으로 0.5 내지 30, 바람직하게는 0.5 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5이다.

필요한 경우, 수소 기체(H_2)는, 예를 들어 $\text{H}_2/\text{카보닐 반응물}(\text{H}_2/\text{CO})$ 의 몰비가 0(수소가 첨가되지 않은 경우) 내지 5.0, 바람직하게는 0.1 내지 1.0으로 상기 반응물에 첨가될 수 있다.

암모니아와 하나 이상의 카보닐 화합물간의 염기 합성 반응을 수행하기 위한 반응 조건은 (a) 온도 285 내지 600°C, 바람직하게는 340 내지 550°C, (b) 압력 20 내지 2,000kPa(0.2 내지 20atm), 바람직하게는 80 내지 1,000kPa(0.8 내지 10atm), 및 (c) 단위 시간당 기체 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV) 200 내지 20,000hr⁻¹, 바람직하게는 300 내지 5,000hr⁻¹을 포함한다.

상기 염기 합성 반응의 완료시 재회수된 생성물은 임의의 가능한 수단, 예를 들어 분류에 의해 바람직한 성분으로 분리되어 피리딘 및/또는 하나 이상의 피콜린 화합물을 포함하는 생성물을 회수한다. 본 발명의 방법에 의해 선택적으로 제조된 피콜린 화합물 중 3-피콜린은 3-피리딘카복실산(즉 니코틴산), 및 다른 의학적, 농업적 및 화학적 생성물의 제조에서 중요한 중간체이다. 또한, 본 발명의 방법은, 3-피콜린 생성물을 회수하고 이를 KMnO_4 와 같은 산화제와 접촉시킴으로써 3-피리딘카복실산을 용이하게 합성하도록 개질될 수 있다.

본 발명의 방법은, 폴리알킬피리딘 및/또는 다른 고분자량의 방향족 종의 생성이 종래의 방법에 비해 상당히 감소되지만, 바람직한 피리딘 또는 피콜린 생성물의 수율을 증가시키는 이점을 갖는다. 이는 제 2 반응에서 폴리알킬피리딘 부산물을 분자체 촉매와 접촉시킴으로써 성취된다. "폴리알킬피리딘 부산물"은 환 구조체에 부착되는 둘 이상의 알킬기를 갖는 피리딘 유도체를 의미한다. 이러한 화합물의 예로는 루티딘 및 콜리딘을 들 수 있다. 종래의 단일-통과 반응에서, 상기 폴리알킬피리딘 부산물 이외에 다른 고분자량의 방향족 종(예, 알킬화된 다핵성 방향족 구조체)은 상기 방법의 효율을 저하시키는 20 중량% 이상의 양으로 생성된다. 이와 대조적으로, 본 발명의 방법은 폴리알킬피리딘 및 고분자량의 방향족 종의 전체 생성을 5 중량% 미만, 종종 2 중량% 미만, 보통은 1 중량% 미만으로 감소시킨다는 것을 발견하였다.

상기 제 2 반응은 폴리알킬피리딘 분획에서 폴리알킬피리딘 또는 다른 고분자량 방향족 종을 피리딘 또는 피콜린 생성물이 풍부한 제 2 생성물로 전환시킨다. 상기 제 2 반응에 사용된 촉매 및 전환 조건은 제 1 반응에 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있지만, 일반적으로 제 2 반응의 전환 조건은 상기 염기 합성 반응에서 제시된 것과 대략 동일한 범위내이다. 바람직하게는, 상기 제 2 반응은 염기 합성 반응과 동일한 촉매를 사용하는 동일한 반응기에서 폴리알킬피리딘 분획의 일부 또는 전체를 상기 제 1 반응기로 재순환시킴으로써 이루어진다.

촉매 시스템

염기 합성 반응 및 폴리알킬피리딘 전환 반응은 분자체 촉매상에서 수행된다. 바람직한 분자체 촉매는 1 내지 12의 제약지수를 특징으로 하는 중간 기공 크기를 갖는다. 제약 지수 및 이를 측정하는 방법이 미국 특허 제 4,016,218 호에 기술되어 있다. 적합한 중간 기공 크기 분자체의 예로는 ZSM-5(미국 특허 제 3,702,886 호 및 재허여된 특허 제 29,948 호); ZSM-11(미국 특허 제 3,709,979 호); ZSM-12(미국 특허 제 3,832,449 호); ZSM-22(미국 특허 제 4,556,447 호); ZSM-23(미국 특허 제 4,076,842 호); ZSM-35(미국 특허 제 4,016,245 호); ZSM-48(미국 특허 제 4,397,827 호); ZSM-57(미국 특허 제 4,046,685 호); 및 ZSM-58(미국 특허 제 4,417,780 호)를 포함한다.

다른 유용한 촉매 물질로는 MCM-22(미국 특허 제 4,954,325 호), MCM-36(미국 특허 제 5,250,277 호), MCM-49(미국 특허 제 5,236,575 호) 및 MCM-56(미국 특허 제 5,362,697호)을 포함한다. SAPO-5, SAPO-11, 제올라이트 X, 제올라이트 Y 및 제올라이트 β 가 또한 본 발명에 따라 사용될 수 있는 분자체 물질의 예이다.

분자체와 혼성될 수 있는 천연 점토는 몬트모릴로나이트 및 카올린계의 점토를 포함하는데, 이들 계는 딕시(Dixie), 맥나마에(McNamee), 조지아(Georgia) 및 플로리다(Florida) 점토로 공지된 서브벤토나이트 및 카올린, 또는 주요 미네랄 구성물이 할로이사이트, 카올린나이트, 딕카이트, 나크라이트 또는 아나우사이트인 다른 것을 포함한다. 적합한 점토 물질은, 예를 들어 벤토나이트 및 키에셀구어를 포함한다. 상기 점토는 원래 채굴된 원료 상태로 사용될 수 있거나, 초기에 하소, 산 처리 또는 화학적 개질될 수 있다.

촉매 및 결합제 또는 지지체의 전체 조성물에 대한 적합한 결정질 분자체의 상대적 비율은 상기 조성물의 1중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 30중량% 내지 90중량%, 보다 바람직하게는 50중량% 내지 80중량%일 수 있다.

수소화-탈수소화 작용성 금속이 본 발명의 촉매에 혼입될 수 있다. 작용성 금속의 양은 개질된 촉매의 전체 중량을 기준으로, 적합하게는 0.001중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 0.05중량% 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.1중량% 내지 2중량%이다. 적합한 수소화-탈수소화 금속의 예로는 8, 9, 및 10족 금속(예, Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Ni, Co 및 Fe), 7족 금속(예, Mn, Tc 및 Re), 6족 금속(예, Cr, Mo 및 W), 15족 금속(예, Sb 및 Bi), 14족 금속(예, Sn 및 Pb), 13족 금속(예, Ga 및 In), 11족 금속(예, Cu, Ag 및 Au) 및 12족 금속(예, Zn, Cd 및 Hg)을 포함한다. 귀금속(예, Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Re, Ru, Mo 및 W)이 바람직하다.

실시예

실시예 1

촉매로서 실리카-알루미나-점토 매트릭스 내에서 분무-건조된 40%의 HZSM-5 제올라이트를 사용하는, 염기 합성 반응을 수행하여 피리딘 및 피콜린 생성물을 제조하였다. 전형적으로, 20/40 메시 촉매 5 내지 10ml를 석영 반응기에 충전하고, N₂ 퍼지하에서 440 내지 454°C (825 내지 850°F)로 가열하였다. 공급물은 아세트알데히드, 포름알데히드, 암모니아 및 수소로 구성되고, 이들 각각의 몰비는 아세트알데히드는 1.4이고, 포름알데히드는 1.0이고, 암모니아는 3.6이고, 수소는 1.6이었다. 공급물을 580hr⁻¹ GHSV(NH₃)에서 촉매상으로 통과시키고, 유출물을 내부 표준물로서 퀴놀린을 사용하여 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 생성물내 물 함량을 카를-피셔(Karl-Fischer) 적정법으로 측정하였다. 이 반응의 다양한 생성물의 수율을 하기 표 1에 나타낸다.

실시예 2

실시예 1에 기술되어 있는 반응의 유출물 중 피리딘 및 피콜린 생성물을 증류하여 수거하고, 수성층을 제거하였다. 보다 무거운 N-함유 성분을 상기 반응기내로 재순환시켰다. 추가의 촉매를 폴리메틸피리딘의 전환율을 증가시키는데 필요한 만큼 첨가하였다. 이 반응에 따른 다양한 생성물의 수율을 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	실시예 1 (재순환 없음)	실시예 2 (재순환 있음)
온도(°C)	440	440
촉매 충전(ml)	5.0	7.0
수행 시간(분)	120	120
아세트알데히드 전환율(%)	85.9	86
포름알데히드 전환율(%)	79.1	80
N-생성물의 수율(%) ¹	43.1	43
선택도(%)		
피리딘	38.7	50
피콜린	22.1	30
폴리알킬피리딘	18.1	<1
고분자량의 생성물, 타르등	21.1	20
¹ N-함유 생성물의 총량/알데히드 공급물의 총량		

표 1은 본 발명의 방법(실시예 2)이 종래의 단일 통과 방법(실시예 1)에 비해 피리딘 및 피콜린에 대한 공정 선택도를 실질적으로 증가시킬 수 있음을 명확히 나타낸다. 폴리알킬피리딘 부산물의 수율은 18.1%에서 1% 미만으로 실질적으로 감소된다. 비교할 목적으로, 각각의 실시예에 대한 아세트알데히드 전환은 반응기로 충전되는 촉매의 양을 증가시킴으로써 성취될 수 있음을 주목한다. 따라서, 본 발명의 방법은, 주어진 양의 공급물로부터 피리딘 및 피콜린 생성물의 전체 수율을 근거로 실질적으로 효율성을 증가시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 암모니아 및 하나 이상의 C₁₋₅카보닐 반응물을 포함하는 반응물 공급스트림을 분자체 촉매의 존재하에서 반응시켜 피리딘 또는 피콜린 생성물 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 제 1 생성물 스트림을 제조하는 단계;

(b) 상기 제 1 생성물 스트림으로부터 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 생성물 분획 및 폴리알킬피리딘을 포함하는 폴리알킬피리딘 분획을 단리하는 단계; 및

(c) 상기 폴리알킬피리딘 분획을 분자체 촉매와 접촉시켜 피리딘 또는 피콜린 생성물을 포함하는 제 2 생성물 스트림을 제조하는 단계를 포함하는

피리딘 또는 피콜린 화합물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계(a) 및 단계(b)가 285 내지 600℃의 온도, 20 내지 2,000kPa(0.2 내지 20atm)의 압력 및 200 내지 20,000hr⁻¹의 단위 시간당 기체 공간 속도(GHSV; gas hourly space velocity)에서 수행되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계(a) 및 단계(b)가 340 내지 550℃의 온도, 80 내지 1,000kPa(0.8 내지 10atm)의 압력 및 300 내지 5,000hr⁻¹의 GHSV에서 수행되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

분자체가 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, 제올라이트 β, 제올라이트 X 및 제올라이트 Y로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

반응물 공급스트림 중 하나 이상의 카보닐 반응물에 대한 암모니아의 몰 비가 0.5 내지 10인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 카보닐 반응물이 아세트알데히드 및 포름알데히드를 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

반응물 공급스트림과 수소를 동시에 공급하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 전환 단계(c)가, 폴리알킬피리딘 분획을 반응 단계(a)에 사용된 촉매로 재순환시키되, 전환이 상기 반응 단계(a)의 합성 반응 조건하에서 수행되는 방법.