



ES 464217 A1  
CONCEDIDA  
FECHA DE PRESENTACION  
17.11.77

PATENTE DE INVENCION

|                 |          |             |
|-----------------|----------|-------------|
| 60 PRIORIDADES: |          |             |
| 61 NUMERO       | 62 FECHA | 63 PAIS     |
| P 27 03 049.5   | 26.1.77  | Rep.Fed.A1. |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 67 FECHA DE PUBLICIDAD | 68 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C07D                           |                                      |

64 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIRIDINA Y 3-METILPIRIDINA"

71 SOLICITANTE (ES)  
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER  
(PAT/EL 7109 VO)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal  
Alemana

72 INVENTOR (ES)  
Helmut Beschke y Dr. Heinz Friedrich

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.133)

UNE A - 4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

IFG

20 JUN. 1978

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de piridina y 3-metilpiridina mediante reacción catalítica de acroleína y acetaldehído con amoníaco en fase gaseosa.

5 Es sabido que en la reacción de acroleína con amoníaco en fase gaseosa en presencia de catalizadores se forman piridina y 3-metilpiridina. Como catalizadores sirven especialmente compuestos a base de los elementos Al, F y O, tratados previamente con oxígeno a temperaturas de 550 a -  
10 1.200°C, que contienen adicionalmente por lo menos un elemento del grupo segundo, tercero o cuarto del sistema periódico (DT-OS 2 151 417) o por lo menos dos elementos del grupo segundo, cuarto, quinto o sexto del sistema periódico (DT-OS 2 224 160) o por lo menos un elemento del segundo grupo prin-  
15 cipal del sistema periódico (DT-OS 2 239 801). Al realizar la reacción en el lecho fluidificado, la acroleína se introduce en el lecho fluidificado por separado del amoníaco (DT-OS 2 449 340). En este procedimiento es desventajoso el hecho de que no es posible obtener la piridina y la 3-metil-  
20 piridina en una proporción cuantitativa esencialmente diferente de la proporción molar de 1 a 2.

Es sabido también que en el caso de que se utilice una mezcla de acroleína y acetaldehído, por medio de la proporción cuantitativa de acroleína a acetaldehído se puede  
25 ajustar a voluntad dentro de amplios márgenes la proporción cuantitativa de piridina a 3-metilpiridina. Sirven como catalizadores óxido de aluminio, óxido de silicio o sus mezclas, eventualmente con adiciones de óxidos de otros elementos (memoria de patente británica 963 887) y eventualmente  
30 con contenidos de fluoruros (NL-OS 65 12 937), o con compues-

tos que constan de B, P y O, eventualmente sobre soportes de óxido de aluminio, óxido de silicio o sus mezclas (memoria de patente británica 1 005 984). En estos procedimientos son reducidos los rendimientos de espacio - tiempo de piridina y 3-metilpiridina.

Se ha hallado ahora un procedimiento para la preparación de piridina y de 3-metilpiridina mediante reacción catalítica de acroleína y acetaldehído con amoníaco en fase gaseosa, que se caracteriza por el hecho de que como catalizadores se utilizan silicatos de aluminio altamente dispersos, que contienen 3 a 30% en peso de óxido de aluminio, y tienen una superficie según BET de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,4 a 1,0 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poros de 20 a 100. 10<sup>-8</sup> cm. En este procedimiento la proporción molar de piridina a 3-metilpiridina puede variarse desde 2 a 1 hasta 1 a 2, y se obtienen rendimientos elevados de espacio - tiempo.

Los silicatos de aluminio que han de emplearse según la invención tienen preferentemente un contenido de óxido de aluminio de 5 a 20 y especialmente de 10 a 15% en peso. Tienen preferentemente una superficie según BET de 300 a 600 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,6 a 0,8 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poros de 40 a 80. 10<sup>-8</sup> cm.

Los silicatos de aluminio pueden ser preparados de manera conocida, por ejemplo mediante tratamiento de una solución acuosa de silicato de sodio con ácido sulfúrico y mezclado del gel de ácido silícico producido, con sulfato de aluminio y amoníaco, separación y liberación del silicato de aluminio formado respecto de iones ajenos, así como secado y atemperamiento. (Paul H. Emmett, Catalysis, volu-

men VII, Reinhold Publishing Coporation, especialmente páginas 5 a 9).

Para la realización del procedimiento según la invención se utilizan acroleína, acetaldehído y amoníaco de manera habitual en estado gaseoso. Las proporciones cuantitativas pueden elegirse ampliamente a voluntad. Sin embargo, en general es conveniente utilizar por cada mol de acroleína aproximadamente 0,1 a 1,0 moles, preferentemente 0,2 a 0,8 moles, y especialmente 0,4 a 0,6 moles de acetaldehído. Además es generalmente conveniente utilizar, por cada mol de aldehído (acroleína y acetaldehído) por lo menos aproximadamente 1 mol de amoníaco. Es ventajoso tomar por cada mol de aldehído aproximadamente 1,0 a 3,0 moles, especialmente 1,3 a 2,5 moles, de amoníaco. Convenientemente se introduce adicionalmente un gas inerte, especialmente nitrógeno, a saber se utilizan con ventaja por cada mol de aldehído 0,5 a 3,0 moles, especialmente 1,0 a 2,5 moles, del gas inerte.

De la proporción cuantitativa de acetaldehído a acroleína depende en cierta medida el que se favorezca la formación de piridina o la de 3-metilpiridina. Cuanto mayor es la proporción cuantitativa, tanto mayor es en general la porción de piridina.

El catalizador se utiliza en lecho fijo, generalmente con un tamaño de granos de 0,2 a 3,0 mm, especialmente de 0,5 a 2,0 mm, o preferentemente en lecho fluidificado, generalmente en un tamaño de granos de 0,1 a 3,0 mm, especialmente de 0,2 a 2,0 mm. Es ventajoso introducir en el recinto de reacción los aldehídos por separado del amoníaco. Especialmente se elige para ello un modo de trabajo según la DT-OS 2 449 340, pero con la diferencia de que en lugar

de acroleína se utiliza en cada caso una mezcla de acroleína y acetaldehído.

La reacción se efectúa a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 300 y 500°C, especialmente entre 380 y 480°C. La presión puede elegirse ampliamente a voluntad, pero se recomienda trabajar a presión normal o a presión solo moderadamente reducida o elevada de hasta aproximadamente 3 bares, para que puedan ser utilizados aparatos sencillos. Una pequeña depresión o sobrepresión resulta eventualmente del hecho de que los gases son aspirados o comprimidos a través de la instalación.

#### Ejemplo 1

Se utilizó un reactor de lecho fluidificado. Este constaba de un tubo de 70 mm de anchura, que tenía por abajo un espacio libre de 200 mm de altura, encima de éste a intervalos de 50 mm cada vez estaba provisto con 40 redes de alambre de 5 mm de anchura de malla, y por arriba tenía un espacio libre de 600 mm de altura y de hasta 160 mm de anchura.

En el reactor se introdujo en estado gaseoso en forma de corriente uniforme, cada hora desde abajo una mezcla gaseosa a base de 1.875 litros en condiciones normales de nitrógeno y 2.690 litros en condiciones normales de amoníaco, y lateralmente en el lecho fluidificado, a saber a 130 mm sobre el fondo del reactor, una mezcla gaseosa a base de 2.100 g de acroleína, 990 g de acetaldehído y 260 litros en condiciones normales de nitrógeno.

El reactor contenía 2,0 kg de catalizador. El catalizador constaba de silicato de aluminio con un contenido

de 13% de  $Al_2O_3$ , tenía una superficie según BET de 500  $cm^2/g$ , un volumen de poros de  $0,75 cm^3/g$ , un diámetro de poros de  $60 \cdot 10^{-8} cm$  y un tamaño de granos de 0,4 a 1,0 mm.

La temperatura en el reactor se mantuvo a  $440^\circ C$ .  
5 La mezcla de reacción, que salía del reactor, estaba libre de acroleína y acetaldehído. Se condujo con una temperatura de  $250^\circ C$  a un lavador de gases, en el que se separaron por lavado por medio de agua los compuestos de piridina formados. El gas residual, remanente, a base de amoníaco y nitró-  
10 geno se devolvió al reactor después de la adición de 950 litros en condiciones normales por hora de amoníaco en el circuito.

El grado de conversión de acroleína y acetaldehído fue de 100%. Se obtuvieron por hora 796 g de piridina y  
15 803 g de 3-metilpiridina, correspondientes a una proporción molar de 1,2 a 1,0 y a un rendimiento de 27% y 46%, referido a la acroleína utilizada. Junto a esto resultaron 90 g de 2-metilpiridina. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de piridina y de 3-metilpiridina ascendió a 800  
20 g.

### Ejemplo 2

Se procedió tal como según el ejemplo 1, pero se  
utilizaron por hora 1.683 g de acroleína y 1.322 g de ace-  
25 taldehído. Se obtuvieron por hora 644 g de piridina y 533 g de 3-metilpiridina, correspondientes a una proporción molar de 1,4 a 1,0 y a un rendimiento de 27 y 38%, referido a la acroleína utilizada. Junto a esto resultaron 78 g de 2-metilpiridina. Por cada kg de catalizador y hora el rendimien-  
to de piridina y 3-metilpiridina ascendió a 588 g.

Ejemplo 3

5 Se procedió tal como según el ejemplo 1, pero se utilizaron por hora 1.795 g de acroleína y 1.233 g de acetaldehído. Se obtuvieron por hora 688 g de piridina y 651 g de 3-metilpiridina, correspondientes a una proporción molar de 1,3 a 1,0 y a un rendimiento de 27 y 44%, referido a la acroleína utilizada. Junto a esto resultaron 83 g de 2-metilpiridina. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de piridina y 3-metilpiridina ascendió a 670 g.

10

Ejemplo 4

15 Se procedió tal como según el ejemplo 1, pero se utilizaron por hora 2.357 g de acroleína y 793 g de acetaldehído. Se obtuvieron por hora 700 g de piridina y 798 g de 3-metilpiridina, correspondientes a una proporción molar de 1 a 1 y a un rendimiento de 40 y 42%, referido a la acroleína utilizada. Junto a esto resultaron 88 g de 2-metilpiridina. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de piridina y 3-metilpiridina ascendió a 749 g.

20

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de piridina y 3-metilpiridina mediante reacción catalítica de acroleína y acetaldehído con amoníaco en fase gaseosa, que se caracteriza por el hecho de que como catalizadores se utilizan silicatos de aluminio altamente dispersos, que contienen 3 a 30 % en peso de óxido de aluminio, y tienen una superficie según BET de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,4 a 1,0 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poros de 20 a 100. 10<sup>-8</sup> cm.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza por el hecho de que el catalizador se utiliza en lecho fluidificado, y los aldehídos, acroleína y acetaldehído, se introducen en el lecho fluidificado por separado del amoníaco.

20 3ª.- Procedimiento para la preparación de piridina y 3-metilpiridina.


Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17. NOV. 1977

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



02117  
MTR.

