



ESPAÑA

CONCEDIDA

464219

19 ES	11	10 A1
21	22	
FECHA DE PRESENTACION		
17-11-77		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 27 03 070.2	26-1-77	Rep.Fed.A1.

17 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

34 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-METILPIRIDINA"

71 SOLICITANTE (S)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER PAT/El 7107 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.- 67.135)

UNE A - 4 MOD. 2106

Concedido el Permiso de Registro en 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

mcg.

20 JUN. 1978

1           La invención se refiere a un procedimiento para la -  
preparación de 3-metilpiridina mediante reacción catalíti-  
ca de acroleína y propionaldehído con amoníaco en fase ga-  
seosa.

5           Es sabido que en la reacción de acroleína con amoní-  
co en fase gaseosa en presencia de catalizadores se forma  
3-metilpiridina. Como catalizadores sirven especialmente  
compuestos de los elementos Al, F y O, tratados previamen-  
te con oxígeno a temperaturas de 550 a 1.200°C, que con-  
10           tienen adicionalmente por lo menos un elemento de los gru-  
pos segundo, tercero o cuarto del sistema periódico (DT-OS  
2 151 417) o por lo menos dos elementos de los grupos se-  
gundo, cuarto, quinto o sexto del sistema periódico (DT-OS  
2 224 160) o por lo menos un elemento del segundo grupo -  
15           principal del sistema periódico (DT-OS 2 239 801). Es sa-  
bido también, al realizar la reacción en el lecho fluidi-  
ficado, introducir la acroleína por separado del amoníaco  
en el lecho fluidificado (DT-OS 2 449 340). En estos pro-  
cedimientos es desventajoso el hecho de que junto a 3-me-  
20           tilpiridina se forme piridina en grado notable y de que el  
rendimiento de 3-metilpiridina sea inferior a 50%.

          Además es sabido hacer reaccionar, para la preparación  
de 3-metilpiridina, mezclas de acroleína y propionaldehi-  
do con amoníaco. Como catalizadores se emplean óxido de  
25           aluminio, óxido de silicio u óxido de silicio en mezcla -  
con 5 a 50% de óxido de aluminio, eventualmente con adi-  
ciones de óxidos de otros elementos (memoria de patente -  
francesa 1 273 826). En este procedimiento el rendimien-  
to de 3-metilpiridina asciende en el caso mejor a: 53%.

30           Se ha hallado ahora un procedimiento para la prepara

1 -ción de 3-metilpiridina mediante reacción catalítica de -  
acroleína y propionaldehído con amoníaco en fase gaseosa,  
que se caracteriza por el hecho de que como catalizadores  
se emplean silicatos de aluminio altamente dispersos, que  
5 contienen 3 a 30% en peso de óxido de aluminio, tienen una  
superficie según BET de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g, un volumen de po-  
ros 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. Con este procedimiento se obtienen rendimien-  
tos de 3-metilpiridina considerablemente más elevados que  
10 en los procedimientos conocidos.

Los silicatos de aluminio que se han de emplear se--  
gún 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  
15 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 prepararse de manera  
conocida, por ejemplo mediante tratamiento de una solución  
acuosa de silicato de sodio con ácido sulfúrico y mediante  
20 mezclado de gel de ácido silícico producido con sulfato de  
aluminio y amoníaco, separación y liberación del silicato  
de aluminio formado respecto de iones extraños, así como  
secado y atemperamiento (Paul H. Emmett, Catalysis, volumen  
VII, Reinhold Publishing Corporation, especialmente pági-  
25 nas 5 a 9).

Para la realización del procedimiento según la inven-  
ción se utilizan acroleína, propionaldehído y amoníaco de  
manera habitual en estado gaseoso. Las proporciones cuan-  
titativas pueden elegirse ampliamente a voluntad. Sin em-  
30 bargo, en general es conveniente emplear por cada mol de

1 - acroleína aproximadamente 0,1 a 1,0 moles, preferentemen-  
te 0,2 a 0,8 moles, especialmente 0,4 a 0,6 moles, de pro-  
pionaldehído. Además de ello, es conveniente en general  
5 utilizar por cada mol de aldehído (acroleína y propional-  
dehído) por lo menos aproximadamente 1 mol de amoníaco.  
Es ventajoso usar por cada mol de aldehído aproximadamen-  
te 1,0 a 3,0 moles, especialmente 1,3 a 2,5 moles, de amo-  
níaco. Convenientemente se introduce adicionalmente un -  
gas inerte, especialmente nitrógeno, a saber se emplean -  
10 con ventaja por cada mol de aldehído 0,5 a 3,0 moles, es-  
pecialmente 1,0 a 2,5 moles, de gas inerte.

El catalizador se emplea en lecho fijo, en general -  
en un tamaño de granos de 0,2 a 3,0 mm, especialmente de  
0,5 a 2,0 mm, o preferentemente en lecho fluidificado, en  
15 general en un tamaño de granos de 0,1 a 3,0 mm, especial-  
mente de 0,2 a 2,0 mm. Es ventajoso introducir los aldehí-  
dos por separado del amoníaco en el recinto de reacción.  
Especialmente se elige para ello un modo de trabajo según  
la DT-OS 2 449 340, pero con la diferencia de que en lu-  
20 gar de acroleína se utiliza en cada caso una mezcla de --  
acroleína y propionaldehído.

La reacción se efectúa a temperaturas comprendidas --  
entre aproximadamente 300 y 500°C, especialmente entre --  
380 y 480°C. La presión puede elegirse en gran parte a --  
25 voluntad, pero se recomienda trabajar a presión normal o  
solo moderadamente más baja o más alta de hasta aproxima-  
damente 3 bares, para que puedan utilizarse aparatos sen-  
cillos. Una reducida depresión o sobrepresión resulta --  
eventualmente del hecho de que los gases son aspirados o  
30 comprimidos a través de la instalación.

1. Ejemplo 1

5 Se empleó 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, sobre éste, a  
intervalos de 50 mm cada uno, estaba provisto con 40 re--  
des de alambre de 5 mm de anchura de mallas, y por arriba  
tenía un espacio libre de 600 mm de altura y de hasta 160  
mm de anchura.

10 En el reactor se introdujo en estado gaseoso en co--  
rriente uniforme, por cada hora, desde abajo una mezcla -  
de gases a base de 1.875 litros en condiciones normales -  
de nitrógeno y 2.690 litros en condiciones normales de --  
amoníaco, y por un lado en el lecho fluidificado, a saber  
a 130 mm sobre el fondo del reactor, una mezcla de gases  
15 de 2.244 g de acroleína, 1.162 g de propionaldehído y 260  
litros en condiciones normales de nitrógeno.

20 El reactor contenía 2,0 kg de catalizador. El cata-  
lizador 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  $60,10^{-8}$  cm y un tamaño de granos de 0,4 a 1,0 mm.

25 La temperatura en el reactor se mantuvo a  $440^{\circ}C$ . La  
mezcla de reacción, que salía del reactor, estaba libre -  
de acroleína y de propionaldehído. Esta se condujo con -  
una temperatura de  $250^{\circ}C$  a un lavador de gases, en el que  
se lavaron por medio de agua la 3-metilpiridina y la piri-  
dina formadas. El gas residual remanente a base de amo--  
níaco y nitrógeno se devolvió al circuito en el reactor -  
tras la adición de 940 litros en condiciones normales de  
amoníaco por hora.

30

11117

1 El grado de conversión de acroleína y de propionaldehido fue de 100%. Se obtuvieron por hora 1.693 g de 3-metilpiridina, correspondientes a un rendimiento de 60,6%, referido a los aldehidos utilizados. Junto a ello resultaron  
5 147 g de piridina, correspondientes a un rendimiento de 6,2%. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de 3-metilpiridina ascendió a 846 g.

#### Ejemplo 2

10 Se procedió tal como según el ejemplo 1, pero se introdujeron por hora 2.690 g de acroleína y 700 g de propionaldehido. El rendimiento de 3-metilpiridina ascendió a 1.643 g, correspondientes a 58,8%, y el rendimiento de piridina ascendió a 240 g, correspondientes a 10,1%. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de 3-metilpiridina ascendió a 822 g.

#### Ejemplo 3

20 Se procedió tal como según el ejemplo 1, pero se introdujeron por hora 1.685 g de acroleína y 1.160 g de propionaldehido, y la reacción se realizó a 460°C. El rendimiento de 3-metilpiridina ascendió a 1.679 g, correspondientes a 60,1%, y el rendimiento de piridina ascendió a 171 g, correspondientes a 7,2%. Por cada kg de catalizador y hora el rendimiento de 3-metilpiridina ascendió a  
25 840 g.

30

11117

1

REIVINDICACIONES

5

10

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:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de 3-metilpiridina mediante reacción catalítica de acroleína y propionaldehído con amoníaco en fase gaseosa, que se caracteriza -- por el hecho de que se emplean como catalizadores silicatos de aluminio altamente dispersos, que contienen 3 a 30% en peso de óxido de aluminio, 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.

20

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 propionaldehído, se introducen en el lecho fluidificado por separado del amoníaco.

25

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-METILPIRIDINA".

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

30

11117

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

Madrid, 17. NOV. 1977

P.A.

5

Oscar de Elizaburu  
Por Poder.



10

15

20

25

30

ARS/.

11117

