

3-甲基吡啶催化合成方法

沈 群 刘华彦 卢晗锋 陈银飞(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

摘 要 综述了 3-甲基吡啶的催化合成方法: 以醛(酮、醇)和氨为原料, 以 2-甲基-1,5-戊二胺为原料, 认为以醛和氨为原料的工业生产方法仍具有很大的潜力。

关键词 3-甲基吡啶 合成 催化剂

1 前言

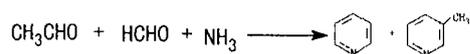
3-甲基吡啶(3-Methylpyridine.), 又名 β -甲基吡啶, 是重要的化工原料或有机中间体, 广泛应用于农药、医药等精细化工行业, 亦可作溶剂、酒精变性剂、防水剂、树脂、橡胶促进剂、染料和香料的中间体。在农药应用方面, 可用于合成杀虫剂吡虫啉、杀菌剂及除草剂等^[1]。在医药应用方面, 可用于合成抗糙皮病的维生素、烟酸和烟酰胺等^[2], 而烟酸和烟酰胺在饲料、医药和食品工业上需求量很大。3-甲基吡啶又是合成吡啶类香料的重要中间体^[3]。因此开发生产 3-甲基吡啶具有很大的市场前景。

2 3-甲基吡啶的合成方法

吡啶及其衍生物(包括 3-甲基吡啶)最初是从煤焦油中分离出来的: 主要是吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶。但随着需求量的增大, 这种方法由合成法取代。

2.1 以醛(酮、醇)和氨为原料

以醛(酮、醇)和氨为原料制备是最通常的合成途径, 也是目前世界上应用最为广泛的工艺路线, 所使用的醛为甲醛和乙醛。采用固定床/流化床的多相催化反应器, 产物为吡啶和甲基吡啶的混合物, 而且只需改变原料就能生产吡啶及甲基吡啶。在使用不同的醛类作原料时, 可生成不同的吡啶衍生物, 如 2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶等。



将甲醛、乙醛、氨预热至一定温度后再引入装有催化剂的反应器, 在 450℃ 下反应, 催化缩合得到吡啶和 3-甲基吡啶。总收率 60% 左右, 其中吡啶约 40%, 3-甲基吡啶约 20%。两者的比例取决于进料中甲醛和乙醛的比例。

以丙烯醛代替甲醛和乙醛和氨反应, 则生成的产物主要为 3-甲基吡啶, 含少量的吡啶。若在甲醛和乙醛的混合物中加少量的丙醛, 能显著地提高 3-甲基吡啶的选择性, 但不宜过量, 否则会使吡啶和 3-甲基吡啶的总产率下降。

可以用醇来代替醛与氨进行反应, 用含碳原子 1-4 的醇为原料与氨反应通过氧化、脱水环化和脱氢作用亦可合成吡啶及其衍生物(含 3-甲基吡啶) 催化剂也采用 ZSM-5 分子筛。但因为醇首先需氧化成醛, 然后再与氨发生成环反应, 这就使在相同的反应条件下以醇为原料的反应产率相对较低。

以醛(酮、醇)和氨为原料, 目前普遍采用 ZSM-5 型分子筛。五元环型 ZSM-5 分子筛具有高热稳定性, 有宽硅铝比范围以调变表面酸性, 独特三维直通道体系以限制大分子的形成, 且积炭速度缓慢, 并可经多次再生, 长期使用。现在采用的催化剂多为 ZSM-5 经金属离子改性, 改性的 ZSM-5 分子筛作为催化剂能提高吡啶和 3-甲基吡啶的收率^[4]。该反应除了以 ZSM-5 为催化剂, 还采用 ZSM-11、ZSM-35、H-Y、SAPO-11 作为催化剂。

2.2 以 2-甲基-1,5-戊二腈为原料

合成 3-甲基吡啶的另一条重要路线是由 2-甲基-1,5-戊二腈为原料成环而得到, 使用的催化剂为含贵金属如 Pt、Pd 和 Rh 的催化剂。

Suresh; Dev D.^[5]等报道, 2-甲基-1,5-戊二腈在 1%Pd 和 0.1%W 的 90%Al₂O₃/10%SiO₂ 的催化剂存在下加氢, 在 280℃ 下反应生成 3-甲基吡啶, 收率为 78.0%

收稿日期: 2003-01-09

作者简介: 沈 群, (1972-), 男, 浙江桐庐人, 浙江工业大学, 在读研究生

在这个反应中采用 Pd 催化剂, 常用助剂为 W、Cr、Ni、Co 和 Ge 中的一种或几种。

S. Lanini 等^[6]对 2-甲基-1,5-戊二腈合成 3-甲基吡啶的催化剂及其反应条件进行了研究。作者研究了催化剂的活性及选择性: 包括催化剂的制备、贵金属催化剂的活性及选择性、负载物的选择及金属分散度, 并研究了操作参数的影响, 考查了操作温度、压力、进料比、空速对 Pt 催化剂的影响。例如对于 Pd 催化剂, 在 553K, 573K, 598K, 623K 四个温度下, 温度升高, 催化剂失活速率加快, 2-甲基-1,5-戊二腈的转化率下降, 3-甲基吡啶的收率也下降。而对于压强, 压强升高, 2-甲基-1,5-戊二腈的转化率上升, 但选择性却变化较小。

2-甲基-1,5-戊二腈来源于石油化工中的副产物, 因而给这条合成路线的应用带来了一定的限制。但采用这条路线的最大优点在于其反应的收率及选择性高, 不会给产物的分离带来太大的困难。

2.3 2-甲基-1,5-戊二腈为原料

合成过程包括 2-甲基-1,5-戊二腈气相接触氧化, 催化剂为 Cu-Cr 或 Mo 的氧化物^[7], 反应温度为 400~600℃。选用流化床作反应器有利于副产物的回收且催化剂无须再生过程, 从而使反应连续有效进行。进气流为氢气、水蒸气、2-甲基-1,5-戊二腈及惰性气体。反应温度在 500~600℃之间使收率较高^[8], 转化率接近 100%, 3-甲基吡啶收率将近 50%。

最近报道^[9], 以 2-甲基-1,5-戊二腈为原料, 以 γ -Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂ 或其混合物为催化剂制备 3,5-二甲基吡啶和 3-甲基吡啶, 两者的收率分别可达到 13.1% 和 70.7%。产品物料连续过程分为以下几个步骤: (a) 进料氢气或者说氢气与惰性气体(氮气、氩气或氟气, 起稀释作用)的混合物与气化的 2-甲基-1,5-戊二腈原料气在 400~500℃ 温度下一起通过氧化物催化剂; (b) 从产品流中浓缩液体产品; (c) 回收 3,5-二甲基吡啶和 3-甲基吡啶; (d) 通过蒸馏来分离回收的 3,5-二甲基吡啶和吡啶。反应可在固定床或流化床中进行, 但对于不同反应器需选择合适尺寸、形状及性质的催化剂与之相适应。通常来说流化床应选择粉末或颗粒状的催化剂。

2.4 吡啶、甲醇为原料

吡啶在气相情况下进行甲基化, 甲基化试剂为甲醇, 吡啶和甲醇的烷基化反应是在低空速的气固相反应器内进行的。反应的主要产品为 3-甲基吡啶。催化剂是通式为 M_{1-x}N_xFe₂O₄ (x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0) 的催

剂。M、N 为 Cr、Co、Ni、Zn。Sreekumar 等分别对 Ni-Co^[10]、Zn-Co^[11] 催化剂体系进行了各种物理、化学的表征。对酸碱表面性质、离子分散度和各种反应参数的影响作了讨论, 并且发现: 反应体系中, 尖晶石点阵中 x ≥ 0.5 时对 3-甲基吡啶的形成具有选择性, 而 x 的值在 0~0.2 之间, 生成 2-甲基和 3-甲基吡啶的混合物, 吡啶的转化率随着 Co²⁺(Zn²⁺) 离子取代 Ni²⁺ 的程度而升高, 点阵中离子的分散度影响着它们的酸碱性。充分考虑这些因素对评价反应体系的活性是有帮助的。对于该反应体系, 在较佳反应条件下, 3-甲基吡啶的收率能达到 45%, 而选择性大于 95%, 2-甲基吡啶的含量也极少, 3,5-二甲基吡啶是发现的仅有的多烷基化产物。

吡啶的亲电取代是很困难的。因而长期以来未见有关吡啶甲基化合成 3-甲基吡啶的报道。寻找一条能用于工业化的吡啶甲基化合成 3-甲基吡啶的途径, 无疑具有重大的现实意义。

3 结论

综上所述, 合成 3-甲基吡啶的方法有很多种, 目前工业上主要是以醛、氨这些有机物为原料, 用 ZSM-5 分子筛及其金属离子改性的分子筛为催化剂, 该路线在世界上应用地最为广泛。醛、氨是基本化工原料, 国内供应充足, 价格低廉。目前研究的重点在于选择新型催化剂来提高吡啶系列(包括 3-甲基吡啶)的收率。而用 2-甲基-1,5-戊二腈(2-甲基-1,5-戊二腈)为原料, 原料的来源是一个问题。而其他合成 3-甲基吡啶的方法, 由于存在收率低等问题, 在工业上得到应用的比较少。

参考文献

- 1 刘长令, 汪灿明, 于春蓉等. 农药, 1999, 38(5): 1-3
- 2 王之德. 天然气化工, 1994(1): 33-37
- 3 魏宝荣, 梁娜, 薛其峰等. 陕西化工, 1994(4): 26-28
- 4 Hiroshi Sato, Shinkichi Shimizu, Nobuyuki Abe et al. Chem Lett 1994, (1): 59-62.
- 5 US 5,066,809
- 6 S Lanini, R Prins. Appl Catal A. 1996, 137(2): 287-306.
- 7 WO 90 00,546
- 8 WO 90 00,547
- 9 US 5,708,176
- 10 k Sreekumar, Mathew Thomas, R Rajgopal, et al. Catal Lett, 2000, 65(1-3): 99-105.
- 11 K Sreekumar, Thomas Mathew, Biju M Devassy, et al. Appl Catal A. 205(2001), 11-18.