

科研与开发

气相法合成 2-甲基-5-乙基-吡啶

林富荣

(江苏工业学院化学化工学院精细化工重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂、三聚乙醛和氨气为原料, 气-固催化法合成了 2-甲基-5-乙基-吡啶。考察了反应条件对三聚乙醛的转化率和产品收率的影响。合适的反应条件为: 原料汽化温度高于 150°C ; 反应温度控制在 $225 \sim 275^\circ\text{C}$; 反应压力控制在 $0.3 \sim 0.6 \text{ MPa}$; 氨气用量为理论量的 4.5 倍; 原料空速小于 $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。原料三聚乙醛的转化率可达到 97%, 产品 2-甲基-5-乙基-吡啶的收率可达到 70%。该法不仅原料成本比液相法低, 而且更容易实现大规模工业连续化生产。

关键词: 气相法; 2-甲基-5-乙基-吡啶; 三聚乙醛; 氨气

中图分类号: TQ032.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0038-03

Preparation of 2-methyl-5-ethyl-pyridine with vapor-phase way

LIN Fu-rong

(Institute of chemistry and chemical engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: 2-methyl-5-ethyl pyridine (MEP) is prepared from paraldehyde and ammonia gas using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a catalyst. The factors which affect the conversion of material paraldehyde and the yield of product MEP are studied. The conversion of material paraldehyde can be 97% and the yield of product MEP be 70% with the temperature of vaporization tank above 150°C , $225 \sim 275^\circ\text{C}$ of the reaction temperature, $0.3 \sim 0.6 \text{ MPa}$ of the reaction pressure, 4.5 times the theoretical quantity of ammonia amount, space velocity of material below $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. This method costs less and is much easier to be industrialized than the liquid phase one.

Key words: vapor-phase method; 2-methyl-5-ethyl pyridine; paraldehyde; ammonia

2-甲基-5-乙基-吡啶 (MEP) 是重要的化工中间体, 主要用于制备烟酸、烟碱、抗癞皮病维生素、2-甲基-5-乙基-吡啶。随着需求量的增加, 从煤焦油中分离提取已远远不能满足市场需求, 需要化学合成。MEP 的合成法主要有醛(酮)-氨法、吡啶衍生物法、胺成环法。其中吡啶衍生物法^[1-2]产品收率较高, 但原料来源不足; 胺成环法^[3]催化剂难于制备, 产品选择性低; 醛(酮)-氨法由于原料廉价易得, 是研究和应用的重点, 该法有气相法和液相法 2 种^[4-8]。笔者以三聚乙醛和氨气为原料, 气-固相催化合成 2-甲基-5-乙基-吡啶, MEP 收率达到 70%, 副产物 2-甲基吡啶、4-甲基吡啶均有工业用途。这 3 种吡啶沸点彼此相差 20°C , 较易分离。与以乙醛和氨气为原料的气相合成法相比, MEP 的选择性高得多, 而与液相法相比, 副产物少, 产品容易分离; 而且大大降低成本, 反应压力在 $0.3 \sim 0.6 \text{ MPa}$, 远低于液相法所需的压力。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

液氨, 三聚乙醛, 市售直径为 3 mm 左右的活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 85% 磷酸, 30% 氢氟酸, 分析纯苯。

自制的反应装置; GC1790F 色谱仪, 上海安捷伦公司。

1.2 催化剂的制备及活化

将活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在质量分数各为 8% 的磷酸和氢氟酸的混酸溶液中浸渍, 其中酸液的用量以刚好完全淹没催化剂为宜, 直至反应停止为止, 约 1 h。然后滤干, 60°C 下烘干。烘干的催化剂装入反应器内, 在连续通氮气的情况下, 程序升温至 350°C , 维持 4 ~ 5 h。

1.3 实验过程

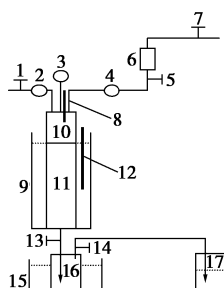
实验装置如图 1 所示, 其中汽化器用电加热圈来加热, 反应器用融盐加热, 产品收集器用冰水冷

收稿日期: 2008-07-12

基金项目: 江苏省精细化工重点实验室开放课题 (ZDK07020001)

作者简介: 林富荣 (1971-), 男, 博士, 讲师, 从事化学工程与精细化学品合成的研究, xinlangnetlf9@sina.com。

却,尾气氨气用水吸收。反应时首先把汽化器和反应器加热到要求温度,然后打开氨气和氮气进料阀,再打开三聚乙醛进料阀,三聚乙醛在氮气的压力作用下和氨气一起进入汽化器,汽化后进入反应器反应,物料在反应器中反应,反应后反应液在冷却的收集器中被收集,氨气用水吸收。



1—氨气进料阀;2,4—流量计;3—压力表;5—三聚乙醛进料阀;
6—三聚乙醛储罐;7—氮气进料阀;8,12—热电偶;9—熔盐槽;
10—预热器;11—反应器;13—出料阀;14—排放阀;15—冷却槽;
16—产品收集器;17—氨气吸收罐

图1 实验流程图

收集到的反应液放置 30 min 后,分为两层,其中上层为有机相,含产品,下层为水相,分离后用苯萃取水相,和有机相一起在常压下精馏,可得到 2-甲基吡啶、4-甲基吡啶和 2-甲基-5-乙基-吡啶 (MEP)。

2 结果与讨论

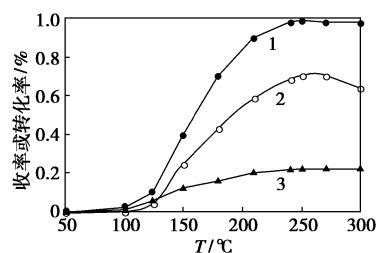
2.1 汽化器温度的影响

汽化器的温度以三聚乙醛在汽化器中能完全汽化为好,否则三聚乙醛来不及汽化就进入反应器。液相三聚乙醛和氨气接触界面小,即使在反应器中进一步汽化也影响了反应进程,这都将影响三聚乙醛的转化率。实验表明汽化器温度要需高于 150℃。

2.2 反应器温度的影响

如图 2 所示,反应器温度低于 100℃时,反应几乎不发生,这是因为该温度下原料三聚乙醛是液态,在反应器中发生沟流,和氨气的接触面很小。反应器温度在 125~225℃时,原料三聚乙醛的转化率和产品的收率变化比较大,一方面是由于三聚乙醛随着温度的升高,液相量逐渐减少,另一方面就是反应速度也越来越大。温度再升高,原料三聚乙醛的转化率不变,而产品的收率有所下降,可能是因为温度高,原料和产物结焦的缘故。另外,甲基吡啶的含量在 150~300℃时变化不大。反应温度控制在 225~

275℃较好。



1—甲基吡啶收率;2—MEP收率;3—三聚乙醛转化率

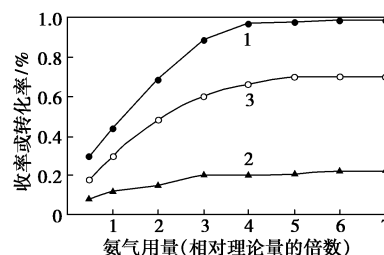
图2 温度对三聚乙醛转化率和产品收率的影响

2.3 反应器压力的影响

采用该方法(气相法)制备 2-甲基-5-乙基吡啶,实验表明反应的适宜压力控制在 0.3~0.6 MPa,远小于液相法^[5]所需压力 5~10 MPa。这是因为当把液相法反应温度控制在 220~280℃时,要使反应体系(三聚乙醛、有机氨或铵盐、氨水)保持为液相,反应器的压力必须达到 5~10 MPa,气相法显然不需要那么高的压力。气相法中压力对反应速度、反应平衡、反应的控制步骤的影响还有待探讨。

2.4 物料比的影响

如图 3 所示,随着原料氨气用量的增加,原料三聚乙醛的转化率和产品 MEP、甲基吡啶的收率逐渐增大,到氨气用量达到理论用量的 4.5 倍时,三聚乙醛的转化率就已达 97%,远小于液相法^[5-6]中氨的用量。这是因为液相法中两原料在反应器虽都是液相,但并不互溶,接触面小,为了提高反应速度和三聚乙醛的转化率,液相法需要更多的氨原料。



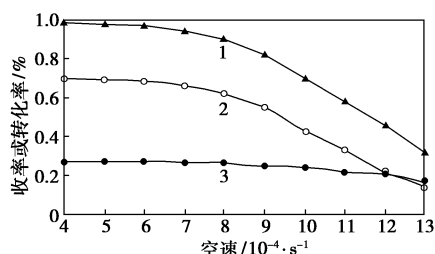
1—甲基吡啶收率;2—MEP收率;3—三聚乙醛转化率

图3 氨气用量对三聚乙醛转化率和产品收率的影响

2.5 空速的影响

如图 4 所示,空速(三聚乙醛质量进料速率与催化剂的质量之比)大于 $6.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,三聚乙醛的转化率随着空速的降低而逐渐升高,这是由于原料在反应器中的停留时间增加。空速大于 $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,MEP 的收率随着空速的降低而逐渐增大,而甲基吡啶的收率几乎不变,这可能是由于生成

MEP 和甲基吡啶的速度相当,但前者的平衡常数远大于后者,因此在空速大于 $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,产品基本是由反应速度控制的,小于 $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时,产品由平衡控制。



1—三聚乙醛转化率;2—MEP 收率;3—甲基吡啶收率

图 4 空速对三聚乙醛转化率和产品收率的影响

2.6 催化剂的影响

实验表明催化剂容易结焦,连续使用 200 h 活性下降 20%,300 h 后活性下降 50%。随着活性的下降,MEP 的选择性有所下降。这可能因为随着反应的进行,催化剂孔径逐渐变窄,不利于分子较大的 MEP 的通过,抑制了其生成。

3 结语

以三聚乙醛和氨气为原料,气-固相催化合成 2-甲基-5-乙基-吡啶,MEP 收率达到 70%。优化反应条件是,汽化器温度要高于 150℃ 才能保证原料充分气化,反应器温度在 225~275℃ 范围即可,反应压力可控制在 0.3~0.6 MPa,氨气用量为理论用量

的 4.5 倍,空速为 $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。催化剂可连续使用 300 h,但其结焦问题需要解决。本方法在原料成本、工艺流程及环境保护方面均优于现有液相法。

参考文献

- [1] Bepalov K P, Antonov V V, Promonenkov V K, *et al.* Study of the alkylation of pyridine bases by alkanes on a nickel-alumina catalyst[J]. *Osnovn Organ Sintez I Neftekhimiya*, 1980(13):58-60.
- [2] Olah G A, Arvanaghi M, Vankar Y D. Synthetic methods and reactions; 87. Deoxygenation of pyridine *N*-oxides with trimethyl(ethyl)amine-sulfur dioxide complexes[J]. *Synthesis*, 1980(8):660-661.
- [3] Yusupov D, Israilov R I, Kuchkarov A B, *et al.* Catalytic reactions of diethylamine[J]. *Doklady Akademii Nauk Respubliki Uzbekistan*, 1992(1):34-36.
- [4] Sirlibaev T S, Ikramov A, Nurmanov S E, *et al.* Synthesis of alkylpyridines by condensation of acetylene and methyl ethyl ketone with ammonia[J]. *Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 1991, 34(11):102-104.
- [5] Liepina I M, Sile M K, Avots A A, *et al.* Studies of vapor phase synthesis of pyridine bases on nonsteady state catalysts[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1984, 26(1/2):123-126.
- [6] Merck & Co Inc. Process for the production of 2-methyl-5-ethyl pyridine; US,3846435[P]. 1974-07-23.
- [7] Swider E W. Continuous production of 2-methyl-5-ethyl pyridine; US, 2935513[P]. 1960-08-15.
- [8] Selimov F A, Akhmetov A Zh, Dzhemilev U M. Synthesis of alkyl-substituted pyridines by liquid-phase condensation of aldehydes with amines assisted by metal complex catalysts[J]. *Seriya Khimicheskaya*, 1987(9):2042-2044. ■

法国回收利用工业及生活垃圾已成原材料主要来源

当人类所产生的垃圾数量超过历史上任何时期,每年约产生 31 亿 t 垃圾,其中 18 亿 t 是无毒工业垃圾,12 亿 t 是民用垃圾(生活垃圾和其他垃圾),另外还有 1 亿 t 毒性垃圾。

垃圾回收不仅具有经济价值,也有利于环境保护。在这个领域,法国拥有先进的技术和丰富经验。业内人士长期处理各种垃圾、废弃物所积累的技术与经验同样适用在垃圾回收利用领域。在格勒奈尔(Grenelle)环境圆桌会议的法律提案中,降低垃圾排量是重要改革之一,其目标是到 2012 年将垃圾回收利用比例提高 35%,到 2015 年提高 45%。

目前法国每年回收利用的垃圾主要是生活垃圾(2 800 万 t),其他民用垃圾(1 400 万 t)和工业垃圾(9 000 万 t),虽然总量达到 1.32 亿 t,但是仅占垃圾总排量(8.49 亿 t)的 16%,包括农业垃圾和建筑活动产生的废弃物(7.17 亿 t)。法国有 3 870 万 t 物质提取自垃圾并最终转化为 3 190 万 t 原材料。

艾可-爱巴拉其(Eco-emballage)公司自 1992 年以来就一直选择垃圾回收利用管理领域的企业。除此之外,很多企业专注于某种特定材料,例如:阿利布尔(Aliapur,专注于橡胶轮胎),瓦洛普拉斯(Valorplast,专注于塑料及家用包装材料)、艾克斯普斯(Ecopse,聚苯乙烯)、利西菲林(Recy-

film,塑料胶片)、艾克弗(Ecofut,塑料容器)、摩图-威利雅(Motus-Véolia,纸张及文件)、阿迪瓦洛(Adivalor,农业废弃物)。这些公司设定两端价格:即从废弃物收集者手中回收废料的价格,以及将废料转卖给回收利用专业公司的价格。以阿利布尔(Aliapur)公司为例,2007 年该公司轮胎回收利用的销售额约为 6660 万欧元,其成本分布在以下环节:收集与运输 52.10%;计重粉碎平台或存贮 28.95%;循环利用 11.14%;研发与商业运转 7.81%。

“这个快速扩张的行业尤其吸引外国投资者的目光。据法国政府投资部的官员透露,目前已有约 10 个项目获得核准(不包括能源生产),这其中有 4 个投资项目是外国公司的。例如威尔顿(Verdun)的惠尔曼法国回收再生公司(Wellman France Recyclage)、科玛(Colmar)的弗莱登伯格波得克斯(Freudenberg Politex)、圣玛丽拉布朗什(Ste-Marie-la-Blanche)的安可(Amcor)公司(已被西班牙的拉塞德 La Seda 公司收购)、诺弗夏朵(Neufchateau)的索布朗(Sorepla)公司(隶属荷兰 Envipco 集团)。西班牙的乌巴塞集团(Urbaser group)则通过它的分公司瓦洛加(Valorga),这个全球废物甲烷化(methanization)厂房建造领域内的佼佼者参与到法国废物回收利用这个行业中来。”法国政府投资部主席华伟立(Philippe Favre)先生这样说道。(袁静)