



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl. 3: C 07 D 213/16
C 07 D 213/85
C 07 D 213/133



⑪

631 443

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯1 Gesuchsnummer: 8073/77

⑯3 Inhaber:
The Lummus Company, Bloomfield/NJ (US)
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(DE)

⑯2 Anmeldungsdatum: 30.06.1977

⑯2 Erfinder:
Abraham P. Gelbein, Plainfield/NJ (US)
Paul Janssen, Bensberg-Refrath (DE)
Hermann Richtzenhain, Much-Schwellenbach
(DE)

⑯4 Patent erteilt: 13.08.1982

⑯4 Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑯4 Verfahren zur Herstellung von Pyridinen und Nikotinnitril aus Piperidinen.

⑯7 Ein Piperidin - wie Methylpiperidin - wird in das entsprechende Pyridin durch Verwendung eines auf einem Träger aufgebrachten Vanadiumoxid-Katalysators umgewandelt. Nikotinnitril kann durch Umwandlung von 3-Methylpiperidin in 3-Methyl-pyridin mit einem Vanadiumoxid-Katalysator auf einem Träger, gefolgt von einer Ammonoxidation zu Nikotinnitril unter Verwendung eines auf einem Träger aufgebrachten Vanadiumoxid-Katalysators, hergestellt werden.

PATENTANSPRÜCHE

- Verfahren zur Oxidation eines Alkylpiperidins in das entsprechende Alkylpyridin, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation in Gegenwart eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators erfolgt.
- Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung bei einer Temperatur im Bereich von 260 bis 540°C erfolgt.
- Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung in Abwesenheit von molearem Sauerstoff erfolgt.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes trägergebundenes Vanadiumoxid 25 bis 75 Gewichtsprozent Vanadiumoxid enthält und das Vanadiumoxid in geschmolzener Form praktisch vollständig in die Poren des Trägers eingebracht wurde, wobei der Träger eine Oberfläche hat, die grösser als 50 m²/g ist und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g, und wobei besagter Träger aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus γ -Aluminiumoxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator in fluidischer Form in der Schwebe gehalten wird.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das alkylsubstituierte Piperidin aus der Gruppe ausgewählt wird, die 3-Alkylpiperidine, 2,3-Dialkylpiperidine und 2,5-Dialkylpiperidine enthält.
- Verfahren zur Herstellung von Nicotinnitril durch Oxidation und Ammonoxidation, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren des Patentanspruches 1 Alkylpyridin herstellt und dieses durch Zugabe von Ammoniak zu Nicotinnitril umsetzt.
- Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
 - in einer ersten Reaktionsstufe Umwandlung eines Gliedes, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die 3-Alkylpiperidine, 2,3-Dialkylpiperidine und 2,5-Dialkylpiperidine enthält, in das entsprechende Pyridin in Gegenwart eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators, wobei besagter Katalysator 25 bis 75 Gewichtsprozent des Vanadiumoxides enthält, das in geschmolzener Form praktisch vollständig innerhalb der Poren des Trägers eingebracht wurde, wobei der Träger eine Oberfläche grösser als 50 m²/g hat und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g, und wobei besagter Träger aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus γ -Aluminiumoxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht, und
 - in einer zweiten Reaktionsstufe besagtes entsprechendes Pyridin mit Ammoniak in Gegenwart von oxidiertem Vanadiumoxid, das auf einem porösen Träger aufgebracht ist, in Kontakt gebracht wird, wobei besagter Träger 25 bis 75 Gewichtsprozent des Vanadiumoxides enthält, das in geschmolzener Form praktisch vollständig in die Poren des Trägers eingebracht wurde, wobei der Träger eine Oberfläche hat, die grösser als 50 m²/g ist und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g, wobei besagter Träger aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus γ -Aluminiumoxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht.
- Verfahren nach Patentanspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontakt der Stufe (a) bei einer Temperatur im Bereich von 260 bis 540°C und der Kontakt der Stufe (b) bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 500°C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Patentansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Abfluss, der das entsprechende Alkylpyridin enthält, aus der ersten Reaktionszone

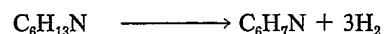
abgezogen und in die zweite Reaktionszone ohne Trennung der Bestandteile eingeführt wird.

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf die Oxidation eines Piperidins in das entsprechende Pyridin; sie bezieht sich ferner auf die Herstellung von Nicotinnitril aus einem solchen Piperidin.
- 10 Das US-Patent No. 3 555 021 offenbart ein Verfahren zur Oxydehydrierung von alkylsubstituierten heterocyclischen Verbindungen unter Verwendung von Vanadium- oder Molybdänoxid, das chemisch an Kobalt, Vanadium oder Molybdän gebunden ist. Das Patent offenbart ferner, dass Ver-15 suche, Vanadiumpentoxid zur Oxidation von alkylsubstituierten heterocyclischen Verbindungen zu verwenden, zur Abspaltung der Alkylsubstituenten führte.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass alkylsubstituierte Piperidine in die entsprechenden alkylsubstituierten Pyridine unter Verwendung eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators durch Oxidation umgewandelt werden können.

- 20 In Übereinstimmung mit einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein alkylsubstituiertes Piperidin 25 in das entsprechende alkylsubstituierte Pyridin unter Verwendung eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators durch Oxidation umgewandelt, worauf die Ammonoxidation des alkylsubstituierten Pyridins in Nikotinnitril unter Verwendung eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysa-30 tors folgt.

25 Insbesondere kann der Vanadiumoxid-Katalysator, der zur Umwandlung des Piperidins in das Pyridin verwendet wird, einer aus der grossen Reihe der trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysatoren sein, die üblicherweise für 35 Oxidationsreaktionen verwendet werden. Wie bereits nach dem Stand der Technik bekannt, kann das Vanadiumoxid auf einem der bekannten Träger, wie z.B. Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, den verschiedenen Arten von Aluminiumoxid, Ton, Anatas und dergleichen aufge-40 bracht sein. Das Vanadiumoxid, das als Katalysator eingesetzt werden kann, kann sich in oxidiertem oder in reduziertem Zustand befinden, d.h. der Valenzzustand des Vanadiums kann +5 oder geringer sein. In Fällen, bei denen ein Vanadiumoxid bei einem Valenzzustand von +5 benutzt 45 wird, erfolgt die Reaktion durch eine Oxydehydrierung, wobei das Vanadiumoxid in einen reduzierten Zustand ver-50 setzt wird. In reduziertem Zustand wird das Piperidin durch eine Dehydrierung umgewandelt. Die Oxydehydrierung und Dehydrierung zur Umwandlung eines Piperidins in ein Pyridin wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht, wobei Methylpiperidin als representatives Beispiel des Ausgangsmaterials benutzt wird:



Es versteht sich, dass auch Sauerstoff in die Reaktion eingeführt werden könnte, wobei dann das Vanadiumoxid 60 in seinem höher oxidierten Zustand aufrecht erhalten wird, und das Piperidin kontinuierlich durch eine Oxydehydrierung umgewandelt wird. In Übereinstimmung mit der bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff vorgenommen.

65 Der oxidierte Vanadiumoxid-Katalysator ist dann zweckmässig in einer Menge zu verwenden, die die Umwandlung der gesamten Menge Alkylpiperidin in Alkylpyridin durch

Abgabe des Dehydrierungsäquivalentes aus dem Katalysator erlaubt.

Der Vanadiumoxid-Katalysator kann als festes oder bewegtes Bett benutzt werden, wobei ein bewegtes Bett, d.h. eine Wirbelschicht, bevorzugt wird. Es versteht sich jedoch, dass die Reaktion auch anders als mit einem Festbett- oder Wirbelschichtkatalysator durchgeführt werden könnte.

Das Piperidin wird im allgemeinen in das entsprechende Pyridin bei Temperaturen im Bereich von 260 bis 540°C (500°F bis 1000°F) durchgeführt, vorzugsweise im Bereich von 370 bis 485°C.

Die Ausgangsmaterialien, die bei der vorliegenden Erfindung benutzt werden, sind alkylsubstituierte Piperidine, im allgemeinen solche mit Alkylgruppen, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten, wobei der Ring mit einem oder mehreren solcher Alkylgruppen substituiert ist. Als representative Beispiele solcher Ausgangsmaterialien seien 2-, 3- und 4-Methylpiperidin, 2-, 3- und 4-Äthylpiperidin, 2,3-Dimethylpiperidin, 2-Methyl-5-äthylpiperidin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpiperidin und dergleichen genannt.

Der auf einem Träger befindliche Vanadiumoxid-Katalysator, der dazu benutzt wird, Alkylpiperidin in das entsprechende Alkylpyridin umzuwandeln, wird in der Regel periodisch behandelt, um die Verunreinigungen davon zu entfernen. Wie gemäss dem Stand der Technik bekannt, können derartige Verunreinigungen bequem durch Kontakt des Katalysators mit Sauerstoff, z.B. Luft, bei erhöhter Temperatur entfernt werden. Im allgemeinen liegen solche Temperaturen im Bereich von ca. 260 bis 650°C (500°F bis 1200°F). Es versteht sich jedoch, dass solche Temperaturhöhen nur als Beispiel dienen sollen für solche, die im allgemeinen verwendet werden, um die Regeneration des Katalysators zu bewirken. Eine solche Regeneration des Katalysators durch Kontakt mit Sauerstoff bewirkt auch die Oxidation des Vanadiumoxids auf einen höheren Valenzzustand, so dass der Vanadiumoxid-Katalysator nach der Regeneration wieder für die Umwandlung eines Piperidins in das entsprechende Pyridin nach dem Verfahren der Erfindung durch eine Oxydehydrierung eingesetzt werden kann. Das Vanadiumoxid wird bei Ausführung dieser Reaktion reduziert, und wirkt anschliessend als Katalysator für die Umwandlung eines Piperidins in ein Pyridin durch Dehydrierung.

Die Fähigkeit des trägergebundenen Vanadiumoxides zur katalytischen Umwandlung eines Alkylpiperidins in ein Alkylpyridin durch den Mechanismus sowohl der Oxydehydrierung wie der Dehydrierung kann vorteilhaft benutzt werden, um die Wärmeanforderungen für eine solche Umwandlung zu erfüllen. Die Oxydehydrierung ist eine exotherme Umwandlung, während die Dehydrierung eine endotherme Umwandlung ist. Das Resultat ist, dass, wenn man zunächst die Umwandlung mit einem Vanadiumoxid in höher oxidiertem Zustand vornimmt, die Hitze, die während der exothermen Oxydehydrierung freigesetzt wird, dazu benutzt werden kann, den Wärmebedarf für die endotherme Dehydrierung zu decken. Bei einer solchen Ausführungsform der Erfindung würde der trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator kontinuierlich zwischen zwei Reaktionszonen umlaufen, wobei das Vanadiumoxid in einer der beiden Zonen mit Sauerstoff in Kontakt gebracht wird, um das Vanadiumoxid in seinem höchsten Oxidationsgrad zu versetzen und das oxidierte Vanadiumoxid dann in der zweiten Zone dazu verwendet wird, die Umwandlung des Alkylpiperidins in das entsprechende Alkylpyridin zu vollziehen; die Hitze, die während der Oxydehydrierung freigesetzt wird, deckt den Wärmebedarf für die folgende Dehydrierung in Gegenwart des reduzierten Vanadiumoxides. Das reduzierte Vanadiumoxid, das aus der Piperidin-Umwand-

lungszone abgezogen wird, kann zu der Sauerstoff-Kontaktstufe rückgeführt werden, um die Oxidation des Vanadiumoxides in einen höheren Valenzzustand auszuführen. Es versteht sich, dass die Wärme, die durch die Oxydehydrierung freigesetzt wird, dazu verwendet werden kann, gar nicht, oder nur zum Teil zur Deckung des Wärmebedarfes für die Dehydrierung zu dienen, wobei der ganze oder der restliche Wärmebedarf von aussen, z.B. durch eine Heizschlange, zugeführt werden kann.

Obgleich die Umwandlung von Alkylpiperidin in das entsprechende Alkylpyridin durch eine Vielfalt von bekannten trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysatoren erfolgen kann, wird die Umwandlung bevorzugt mit einem trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysator vorgenommen, bei welchem das Vanadiumoxid in geschmolzener Form praktisch vollständig in die Poren eines aktiven Trägers verbracht wurde, wie z.B. im US-Patent No. 3 925 447 beschrieben. Insbesondere befindet sich das Vanadiumoxid in einer Menge zwischen etwa 25 und etwa 75 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 30 bis etwa 60 Gewichtsprozent, praktisch vollständig in den Poren eines γ -Aluminiumoxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Trägers, der eine Oberfläche grösser als ca. 50 m^2/g und eine Porosität grösser als ca. 0,4 cm^3/g aufweist. Das Vanadiumoxid wurde praktisch vollständig in die Poren des Trägers, in geschmolzener Form mittels Schmelztechnik, wie eingehender im US-Patent No. 3 925 447, das hier als Referenz dienen soll, beschrieben wurde, eingebbracht.

In Übereinstimmung mit einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren geliefert, um Nikotinnitril aus einem Piperidin herzustellen. Z.B. kann ein 3-Alkylpiperidin, 2,3-Dialkylpiperidin oder 2,5-Dialkylpiperidin in das entsprechende Pyridin durch Oxidation unter Verwendung der oben beschriebenen trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysatoren umgewandelt werden, wobei das resultierende Pyridin-Produkt durch Reaktion mit Ammoniak in Gegenwart eines trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators durch Ammonoxidation in Nikotinnitril umgewandelt wird.

In Übereinstimmung mit diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist der trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator, der für beides — die Umwandlung des Alkylpiperidins in ein Alkylpyridin und die Umwandlung des Alkylpyridins in Nikotinnitril — benutzt wird, der bevorzugte Katalysator, wobei das Vanadiumoxid — in geschmolzener Form — praktisch vollständig in die Poren eines γ -Aluminiumoxides oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Trägers verbracht wurde, der eine Oberfläche, die grösser als 50 m^2/g ist und eine Porosität, grösser als 0,4 cm^3/g aufweist, und wobei das Vanadiumoxid in den Poren des Trägers in einer Menge von 25 bis 75 Gewichtsprozent vorhanden ist.

Das alkylsubstituierte Pyridin kommt mit dem Ammoniak in der Dampfphase in Gegenwart des trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators — wie oben beschrieben — zusammen, und zwar bevorzugt in praktischer Abwesenheit von freiem (molekularem) Sauerstoff, bei Temperaturen von ca. 300 bis 500°C (575°F bis ca. 930°F), vorzugsweise von ca. 370 bis 450°C (700°F bis 850°F). Das Vanadiumoxid befindet sich in seiner höchsten oxidierten Form und liefert Sauerstoff für das Verfahren und wird selbst während des Verfahrens reduziert.

In Übereinstimmung mit einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird der reduzierte trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator aus der Nikotinnitril-Produktionsstufe entfernt und für die Umwandlung des alkylsubstituierten Piperidins in das entsprechende Pyridin benutzt, wobei der reduzierte trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator aus einer solchen Piperidin-Umwandlung anschliessend durch

Kontakt mit Sauerstoff enthaltendem Gas oxidiert und regeneriert wird, um einen trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysator in seinem höchst-oxidierten Zustand zu liefern, der dann für die Herstellung von Nikotinnitrit verwendet wird.

Das Vanadium wird während des Verfahrens reduziert und demgemäß in der Regel periodisch durch Kontakt mit Sauerstoff auf seinen höheren Oxidationszustand regeneriert.

Der Reaktionsabfluss enthält Nikotinnitrit sowie Alkylpyridin-Zwischenprodukte, wobei das Nikotinnitrit als Produkt gewonnen und die Zwischenprodukte im allgemeinen zwecks Umwandlung zu Nikotinnitrit in die Reaktion zurückgeführt werden.

Die Erfahrung wird im folgenden unter Bezugnahme auf eine Ausführungsform beschrieben, die in der beigefügten Zeichnung dargelegt wird, wobei die Zeichnung ein vereinfachtes schematisches Fliessdiagramm für ein Verfahren ist, um Nikotinnitrit aus einem alkylsubstituierten Piperidin herzustellen.

In der Zeichnung wird ein Nikotinnitrit herstellender Reaktor gezeigt, schematisch veranschaulicht bei 10, ein Alkylpyridin produzierender Reaktor, der auch als Stripper dient, um die flüchtigen Bestandteile aus dem trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysator zu entfernen, schematisch gezeigt bei 11, und ein Katalysator-Regenerator, der die Funktion hat, das Vanadiumoxid in den höher oxidierten Valenzzustand zu oxidieren, schematisch bei 12 gezeigt. Das trägergebundene Vanadiumoxid wird in fluidisiertem Zustand in den Reaktoren 10, 11 und 12 gehalten.

Eine Alkylpiperidincharge, vorzugsweise 3-Methyl- oder 3-Äthylpiperidin, 2,3-Dimethyl- oder 2,3-Diäthylpiperidin oder 2,5-Dimethyl-, 2,5-Diäthyl- oder 2,5-Methyl/Äthylpiperidin in Leitung 13, wird in den Piperidin herstellenden Reaktor 11 eingebracht, worin das Piperidin mit dem reduzierten trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysator, eingeführt in den Reaktor 11 durch Leitung 14 eingeführt wird, um das alkylsubstituierte Piperidin in das entsprechende alkylsubstituierte Pyridin umzuwandeln. Ein Strippgas, wie Dampf, Stickstoff und dergleichen, in Leitung 15, wird ebenso in den Reaktor 11 eingeführt, um die flüchtigen Bestandteile von dem Vanadiumoxid-Katalysator, der durch die Leitung 14 eingeführt wurde, abzuziehen.

Ein Ausfluss, der das alkylsubstituierte Pyridin, kleine Mengen an Pyridin, nicht umgewandeltes alkylsubstituiertes Piperidin, Wasserstoff und ein Strippgas, eingeführt durch die Leitung 15 enthält, wird aus dem Reaktor 11 durch Leitung 16 entfernt und in eine Trenn- und Gewinnzone, schematisch bei 17 gezeigt, eingeführt, um das Alkylpyridin sowie andere Bestandteile zu entfernen. Nicht umgesetztes Alkylpiperidin kann in den Reaktor 11 zurückgeführt werden. Alternativ kann der Ausfluss vom Reaktor 11 direkt, d.h. ohne Trennung der Bestandteile, in den Reaktor 10 eingeführt werden.

Alkylpyridin, wie z.B. 3-Methylpyridin, wird aus der Trenn- und Gewinnzone 17 durch die Leitung 18 entfernt und in den Nikotinnitrit herstellenden Reaktor 10, zusammen mit einer Charge Ammoniak in die Leitung 19 eingeführt. Im Reaktor 10 wird das Methylpyridin durch Kontakt mit einem oxidierten trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysator, eingeführt durch Leitung 21, umgewandelt in Nikotinnitrit.

Reduzierter, trägergebundener Vanadiumoxid-Katalysator wird durch Leitung 14 aus dem Reaktor 10 entfernt, um in den Alkylpyridin herstellenden Reaktor 11, der auch dazu dient, die flüchtigen Teile vom Katalysator abzuziehen, eingeführt zu werden.

Ein Reaktionsabfluss, der Nikotinnitrit, sowie nicht umgesetztes 3-Methylpyridin enthält, wird vom Reaktor 10

durch Leitung 22 abgezogen und in eine Trenn- und Gewinnzone, schematisch dargestellt bei 3, eingeführt, um die verschiedenen Bestandteile zu gewinnen. Nikotinnitrit wird aus der Trenn- und Gewinnzone 23 durch die Leitung 24 abgezogen und kann für die Herstellung von Nikotinamid oder Nikotinsäure verwendet werden. Alles nicht umgesetzte 3-Methylpyridin wird in den Reaktor 10 (nicht gezeigt) zurückgeleitet. Wenn der Fluss vom Reaktor 11 direkt in den Reaktor 10 geleitet wird, so kann gewonnenes und nicht umgesetztes Piperidin-Ausgangsmaterial aus der Trenn- und Gewinnzone in den Reaktor 11 zurückgeleitet werden oder alternativ zum Reaktor 10, zusammen mit dem nicht umgesetzten Methylpyridin.

Der reduzierte trägergebundene Vanadiumoxid-Katalysator, der aus dem Reaktor 11 durch Leitung 25 entfernt wird, wird in den Regenerator 12 eingeführt, worin das Vanadiumoxid in Kontakt mit molekularem Sauerstoff, der durch Leitung 26 eingeführt wird, in Kontakt gebracht werden, um die Regeneration des Vanadiumoxides durch Oxidation auf dem höchsten sauerstoffhaltigen Valenzzustand, nämlich Vanadiumpentoxid, zu bewirken. Das oxidierte trägergebundene Vanadiumoxid wird durch die Leitung 21 aus dem Regenerator 12 entfernt und in den Nikotinnitrit herstellenden Reaktor 10 eingeführt.

Obgleich die vorliegende Erfahrung speziell für ein Verfahren zur Herstellung von Nikotinnitrit aus einem Alkylpiperidin — wie oben dargelegt wurde — beschrieben wurde, so kann die vorliegende Erfahrung auch dafür angewandt werden, Pyridin bzw. Alkylpyridine, durch Verwendung eines Vanadiumoxid-Katalysators, entweder in oxidiert oder reduzierter Form, mit oder ohne nachfolgender Herstellung eines Nitrils aus dem Pyridinprodukt, herzustellen.

Die Erfahrung wird weiterhin durch die folgenden Beispiele beschrieben.

35

Beispiel 1

Bei den folgenden Versuchen war der Katalysator ein 40%iges trägergebundenes Vanadiumoxid, welches durch Schmelzen praktisch vollständig innerhalb der Poren eines Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Trägers angeordnet war, der eine Oberfläche grösser als $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Porosität grösser als $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Grace-135) hatte. 400 g des Katalysators wurden in einem Wirbelbettreaktor eingesetzt.

45

50

55

60

65

TABELLE I

Versuch	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Betriebsbedingungen			
Temperatur	427°C 800°F	427°C 800°F	427°C 800°F
Druck			
	1 Atm.	1 Atm.	1 Atm.
Aufgabe-Zusammensetzung (Molprozent)			
3-Methylpiperidin	12,45	11,76	11,76
N ₂	87,55	88,24	88,24
Versuchsdauer (Minuten)	75	90	60
Raumgeschwindigkeit (St. ⁻¹)			
gesamt	491,2	486	486
Flüssigkeit	0,3	0,3	0,3
Materialbilanz (Molprozent)	72,80	77,22	83,58
Selektivitäten (normal)			
β-Picolin	93,49	93,63	94,14
Pyridin	3,09	4,31	1,43
unbekannt	1,44	—	2,00
CO ₂ + (Methylpiperidin- Äquiv.)	1,98	2,20	2,43
Umwandlung	86,12	90,00	93,94

+ CO₂ gesammelt bei der Regeneration des Katalysators
nach der angegebenen Versuchsdauer

Beispiel 2

Bei diesem Versuch wird ein umlaufender Wirbelschichtreaktor verwendet. Das System besteht aus drei 1" Ø × 4'-Reaktoren, die jeweils, wie gemäss Beispiel 1, 400 g Katalysator enthalten und zwar mit einer Vorkehrung, den Katalysator zwischen ihnen zirkulieren zu lassen. Ein Reaktor wird dazu benutzt, die Ammonolysereaktion durchzuführen, einer für die Dehydrierungsreaktion und einer, um den Katalysator zu regenerieren. Der Katalysator zirkuliert vom Regenerator zum Ammonolyse-Reaktor, dann zum Dehydrierungs-Reaktor und schliesslich zurück zum Regenerator, der den Kreis schliesst. Die Charge des Dehydrierungsreaktors

besteht aus 3-Methylpiperidin und Stickstoff. Der Abfluss aus diesem Reaktor wird mit Ammoniak zusammengebracht und dem Ammonolyse-Reaktor aufgegeben. Luft wird dem Regenerator zugeführt. Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse können der Tabelle II entnommen werden.

TABELLE II

10 Betriebsbedingungen			
Temperatur		427°C (800°F)	
Dehydrierung		427°C (800°F)	
Ammonolyse		399°C (750°F)	
15 Regeneration		482°C (900°F)	
atmosphärischer Druck		1	
Katalysator-Umwälzgeschwindigkeit g/St.		4000	
20 Aufgabe für die Dehydrierung Mol/St.			
3-Methylpiperidin		1,64	
N ₂		12,31	
25 Aufgabe für die Ammonolyse, g Mol/St.			
Dehydrierungs-Reaktorfluss		(nicht gemessen)	
Ammoniak		4,46	
30 Aufgabe für den Regenerator, g Mol/St.			
Luft		14,00	
Gas: stündliche Raumgeschwindigkeit St. ⁻¹ (alle Reaktoren)		500	
35 Selektivitäten, Molprozent (a)			
Nikotinnitril		47,7	
β-Picolin		37,2	
40 Pyridin		3,3	
unbekannt		2,9	
CO ₂		8,9	
45 Methylpiperidin-Umwandlung, %			
Endausbeute an Nikotinnitril, (b) Mol-Prozent		100	
		79,3	

50 (a) Ungefähr 50% des Wasserstoffes, der bei der Dehydrierung entstand, wurde während der Ammonolyse oxidiert.

(b) Da β-Picolin zurückgeführt werden kann, wird die Endausbeute als Nikotinnitril-Selektivität + 0,85 (β-Picolinselektivität) berechnet. Diese hat einen 15%igen Verlust an β-Picolin bei Rücklauf.

