



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 D 213/84



Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

634 054

②1 Gesuchsnummer: 8072/77

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

②2 Anmeldungsdatum: 30.06.1977

⑦2 Erfinder:
Hermann Richzenhain, Much-Schwellenbach
(DE)
Paul Janssen, Bensberg-Refrath (DE)

③0 Priorität(en): 01.07.1976 US 701694

⑦4 Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

②4 Patent erteilt: 14.01.1983

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 14.01.1983

⑥4 Herstellung von Cyanpyridinen aus Piperidinen.

⑤7 Gegebenenfalls alkylsubstituierte Cyanpyridine, insbesondere Nikotinonitril, werden aus einem entsprechenden alkylsubstituierten Piperidin hergestellt durch Kontakt mit Ammoniak in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff und in Gegenwart eines höher oxidierten Vanadiumoxides, aufgebracht auf einem porösen Träger, der 25 bis 75 Gewichtsprozent des Vanadiumoxides enthält, wobei das Vanadiumoxid in geschmolzener Form praktisch vollständig innerhalb der Poren des Trägers eingebracht wurde und der Träger eine Oberfläche von über 50 m²/g und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g aufweist und das Trägermaterial entweder aus γ-Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines gegebenenfalls alkylsubstituierten Cyanpyridins durch Oxidation und Ammonoxidation, dadurch gekennzeichnet, dass man ein entsprechendes Alkylpiperidin mit Ammoniak umsetzt in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff und in Gegenwart von oxidiertem Vanadiumoxid, aufgebracht auf einem porösen Träger, wobei dieser Träger 25 bis 75 Gewichtsprozent des Vanadiumoxides enthält, das in geschmolzener Form praktisch vollständig innerhalb der Poren des Trägers angebracht wurde, und der Träger eine Oberfläche von über 50 m²/g und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g aufweist und ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus γ -Aluminiumoxid und Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylpiperidin mindestens eine Alkylgruppe enthält, und sich diese in 3-Stellung befindet.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von Nicotinnitril, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsprodukt 3-Methylpiperidin oder 3-Äthylpiperidin verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung eines methylsubstituierten Nicotinnitrils, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsprodukt 2,3-Dimethylpiperidin, 2,5-Dimethylpiperidin oder 2-Methyl-5-äthylpiperidin verwendet.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 300°C und 500°C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vanadiumoxid auf dem porösen Träger periodisch in einer getrennten Kontaktzone mit molekularem Sauerstoff regeneriert wird.

7. Verfahren nach den Patentansprüchen 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsprodukt 3-Methylpiperidin verwendet.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituierten Cyanpyridinen, insbesondere auf ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Nicotinnitril, aus einem Piperidin durch Oxidation und Ammonoxidation.

Das US-Patent No. 3 555 021 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Cyanpyridins aus einem alkylsubstituierten Piperidin durch Reaktion mit Ammoniak und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators aus Vanadium- oder Molybdänoxid, das chemisch an Kobalt, Vanadium oder Molybdän gebunden ist. Das Patent offenbart ferner, dass Versuche, Vanadiumpentoxid zur Umwandlung der alkylsubstituierten heterocyclischen Verbindung zu benutzen, zur Abspaltung der Alkylsubstituenten führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Umwandlung durch Oxidation und Ammonoxidation eines entsprechenden Alkylpiperidins in cyansubstituiertes Pyridin durch Umsetzung mit Ammoniak in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff und in Gegenwart von höher oxidiertem Vanadiumoxid, aufgebracht auf einen porösen Träger in einer Menge zwischen 25 bis 75 Gewichtsprozent, wobei das Vanadiumoxid in geschmolzener Form praktisch vollständig innerhalb der Poren des Trägers eingebracht wurde und der Träger eine Oberfläche von über 50 m²/g und eine Porosität grösser als 0,4 cm³/g aufweist und der Träger entweder aus γ -Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht.

Die Ausgangsmaterialien, die bei der vorliegenden Erfin-

dung benutzt werden, sind alkylsubstituierte Piperidine. Die alkylsubstituierten Piperidine sind im allgemeinen alkylsubstituierte Piperidine, die Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei sich eine oder mehrere solcher Alkylgruppen am Ring befinden können. Als Beispiele für solche Ausgangsmaterialien seien genannt: 2-, 3- und 4-Methylpiperidin; 2-, 3- und 4-Äthylpiperidin; 2,3-Dimethylpiperidin; 2-Methyl-5-äthylpiperidin; 2,4-Dimethylpiperidin; 2,5-Dimethylpiperidin und dergleichen.

10 Die vorliegende Erfindung ist insbesondere anwendbar auf die Herstellung von Nicotinnitril aus einem Alkylpiperidin, das mindestens eine Alkylgruppe enthält, welche sich in 3-Stellung am Ring befindet. Genauer gesagt, ist das Ausgangsmaterial, um Nicotinnitril herzustellen, ein 3-Alkylpiperidin, 2,3-Dialkylpiperidin oder ein 2,5-Dialkylpiperidin.

Der auf einem Träger befindliche Vanadiumoxid-Katalysator – wie hier oben beschrieben – ist ein höher oxidiertes Vanadiumoxid, nämlich Vanadiumpentoxid, das in einer Menge von 25 bis 75 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 30 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf den Träger, vorliegt und zwar praktisch vollständig innerhalb der Poren eines Trägers aus γ -Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, wobei der Träger eine Oberfläche hat, die grösser als 50 m²/g ist, und eine Porosität, die grösser als 0,4 cm³/g ist. Das Vanadiumoxid wurde praktisch vollständig innerhalb der Poren in geschmolzener Form mittels einer Schmelztechnik eingebracht. Wie eingehender, z.B. im US-Patent No. 3 925 447 beschrieben, und welches hier als Referenz angeführt werden soll.

Das Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden: Der Kontakt des alkylsubstituierten Piperidins mit Ammoniak wird in der Dampfphase in Gegenwart des trägergebundenen Vanadiumoxid-Katalysators – wie oben beschrieben – durchgeführt, praktisch in Abwesenheit von freiem (molekularem) Sauerstoff bei Temperaturen zwischen ca. 300°C (575°F) bis ca. 500°C (930°F), vorzugsweise zwischen 370°C (700°F) bis 450°C (850°F), wobei die Vanadiumoxidverbindung in ihrer oxidierten Form vorhanden ist und 40 Sauerstoff für das Verfahren liefert und selbst während des Verfahrens reduziert wird. Die reduzierte Vanadiumoxidverbindung wird periodisch oder gegebenenfalls durch ständigen Umlauf, in ihren oxidierten Zustand durch Kontakt mit molekularem Sauerstoff in einer getrennten Reaktionszone regeneriert.

45 Der Reaktionsfluss enthält Nicotinnitril sowie nicht umgesetztes Alkylpiperidin und Alkylpyridin-Zwischenprodukte, wobei das Nicotinnitril als Produkt gewonnen wird und das nicht umgesetzte Alkylpiperidin und die Alkylpyridin-Zwischenprodukte in die Reaktion zurückgeführt werden zur letzten Umwandlung in Nicotinnitril.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf eine Ausführungsform beschrieben, die aus der beigefügten Zeichnung hervorgeht, welche ein vereinfachtes schematisches Fliessdiagramm darstellt.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, werden ein Alkylpiperidin, wie z.B. 3-Methylpiperidin, in Leitung 10, und Ammoniak in Leitung 11, in einen Nicotinnitril herstellenden Reaktor, wie schematisch bei 12 gezeigt, eingeführt. Der Reaktor 12 ist vorzugsweise ein Wirbelschichtreaktor, obgleich auch andere Reaktortypen, wie z.B. ein Festbettreaktor, benutzt werden können. Der Wirbelschichtreaktor wird jedoch bevorzugt. Im Reaktor 12 reagieren Ammoniak und Alkylpiperidin in Anwesenheit von Sauerstoff und in 60 Gegenwart eines oxidierten, auf einem Träger aufgebrachten Vanadiumoxid-Katalysators des Typs, wie oben beschrieben, eingeführt durch die Leitung 13, um die Herstellung von Nicotinnitril zu bewirken.

Ein Reaktionsausfluss, der Nikotinnitril enthält, sowie nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und ein Alkylpyridin-Zwischenprodukt, wird aus dem Reaktor 12 durch die Leitung 14 abgezogen und in eine Trenn- und Gewinnzone – wie schematisch bei 15 gezeigt – eingeführt. Das Nikotinnitril-Produkt, das in der Zone 15 gewonnen wird, wird durch die Leitung 16 abgezogen.

Nicht umgesetztes Alkylpiperidin sowie Alkylpyridin-Zwischenprodukt, das in Zone 15 gewonnen wird, wird durch die Leitung 17 in den Reaktor 12 zurückgeführt.

Der reduzierte Vanadiumoxid-Katalysator wird aus dem Reaktor 12 durch die Leitung 18 abgezogen und in den Abstreifer 1 eingeführt, schematisch dargestellt bei 19, wobei der Katalysator in Kontakt mit einem inerten Strippgas, wie Dampf, Stickstoff und dergleichen, eingeführt durch die Leitung 21, zwecks Entfernung der flüchtigen Bestandteile aus dem Vanadiumoxid-Katalysator, in Kontakt gebracht wird.

Der reduzierte trägegebundene Vanadiumoxid-Katalysator, der vom Reaktor 19 durch Leitung 22 abgezogen wurde, wird in einem Katalysator-Regenerator, schematisch bei 23 dargestellt, eingeführt, worin der Katalysator mit molekularem Sauerstoff, der durch die Leitung 24 eingeführt wird, in Kontakt gebracht wird, um die Regeneration des Vanadiumoxides durch Oxidation derselben in ihren oxidierten Valenzzustand zu bewirken, nämlich Vanadiumpentoxid. Die oxidierte Vanadiumverbindung wird durch Leitung 13 aus dem Regenerator 23 entfernt und in den Nikotinnitril herstellenden Reaktor 12 geleitet.

Die Erfindung wird weiterhin anhand des folgenden Beispiels beschrieben.

Beispiel

Im folgenden Beispiel handelte es sich um eine 40 gewichtsprozentige Vanadiumoxidverbindung, in der Schmelzung praktisch vollständig innerhalb der Poren eines Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Trägers aufgebracht, 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) aufwies. Der Versuch wurde in einem Umlauf-Wirbelschichtreaktor-System durchgeführt, das aus einem Reaktor, Stripper und Regenerator, jeweils 1" Durchmesser $\times 4'$, bestand und 400 g des Katalysators enthielt. In

den Reaktor eingeführt wurden 3-Methylpiperidin und Ammoniak, in den Regenerator Luft und in den Stripper Stickstoff.

Die Betriebsbedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle aufgezeigt.

Tabelle

Betriebsbedingungen

10	Temperaturen	
	Reaktor	427°C (800°F)
	Stripper	427°C (800°F)
	Regenerator	482°C (900°F)
15	atmosphärischer Druck	1
	Umwälzgeschwindigkeit des Katalysators, g/St.	3000
20	Beschickung des Reaktors, g/Mol/St.	
	3-Methylpiperidin	1,54
	Ammoniak	9,24
25	Beschickung des Regenerators, g/Mol/St.	
	Luft	14,0
	Umwandlung, Mol-Prozent	100
30	Selektivität, Mol-Prozent	
	Nikotinnitril	14,7
	β-Picolin	51,1
	Pyridin	6,9
	unbekannt	6,5
35	Kohlenoxide	20,8
	Endausbeute an Nikotinnitril (a)	58,1
40	(a) Nikotinnitril-Selektivität + 0,85 (β-Picolin-Selektivität).	

