

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung eines cyclischen Lactams und eines cyclischen Amins

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung eines cyclischen Lactams und eines cyclischen Amins durch gleichzeitige Umsetzung eines aliphatischen alpha, omega-Diamins und eines aliphatischen alpha, omega-Aminonitrils in der Gasphase mit Wasser in der Gegenwart eines heterogenen Katalysators.

Die Herstellung von Mischungen enthaltend ein aliphatisches alpha, omega-Diamin und ein aliphatisches alpha, omega-Aminonitril durch partielle Hydrierung eines aliphatischen alpha, omega-Dinitrils, beispielsweise die Herstellung von Mischungen enthaltend Hexamethyldiamin und 6-Aminocapronitril durch partielle Hydrierung von Adipodinitril, ist allgemein bekannt. Die Aufarbeitung solcher Mischungen zur Gewinnung des Diamins und des Aminonitrils ist nur unter erheblichem technischem Aufwand möglich.

Cyclische Lactame, wie Caprolactam, stellen bekanntermaßen Einsatzstoffe für die Herstellung technisch bedeutender Kunststoffe wie Nylon dar. Cyclische Amine, wie Azepan, finden vielfältige Verwendung als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pharma- und Agrochemikalien, Korrosionsinhibitoren für Nicht-eisenmetalle, Vulkanisationsbeschleuniger und als Bestandteil von Textilhilfsmitteln und -schlichten, Antistatika und Ausrüstungsmittel sowie Vernetzungsmitteln von Harzen.

Aus GB 1 358 862 (1974) ist die Herstellung von Lactamen aus insbesondere fünf- und höhergliedrigen Azacycloalkanen oder aus Diaminen und Wasser an festen Hydrierkatalysatoren bei 150-400°C in flüssiger Phase bekannt.

Dabei wird an Ra-Ni, Pt/C und Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Piperidin/H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> im Gewichtsverhältnis 1/10/9 (Molverhältnis ca. 1/47/45) bei 300°C (2-3 Stunden) Piperidon in Ausbeuten um 50% erhalten. Dagegen werden aus Azepan ("Hexamethylenimin", HMI)/H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> ebenfalls im Gewichtsverhältnis 1/10/9 bei 270°C an Ra-Ni (5 Stunden) nur 17.6% der theoretischen Menge an Caprolactam gebildet.

Setzt man als Diamin Hexamethyldiamin ("HMD") ein, so liegt die Ausbeute an Caprolactam mit 10.7 % noch niedriger als die Ausbeute aus Azepan und damit weit unter dem technisch erforder-

## 2

lichen Niveau, wobei Azepan bei dieser Umsetzung offenbar nicht entsteht.

Verfahren zur Herstellung von Azacycloalkanen aus Diaminen, wie  
5 Azepan aus HMD, ohne die gleichzeitige Herstellung von cyclischen Lactamen sind allgemein bekannt.

So beschreibt CA-A 920 606 die Umwandlung von HMD in Gegenwart von  $H_2$  bei  $HMD/H_2 = 1:2-70$ ,  $150-250^\circ C$  und  $1-20$  bar an Co- und Ni-  
10 Katalysatoren (Ra-Typ sowie auf Trägern wie  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) zu Azepan.

Bei unvollständigen Umsätzen (bis 44%) erreicht man Azepan-Selektivitäten bis ca. 90%. Als Nebenprodukte entstehen vorwiegend  
15 Bis-hexamethylen-triamin und Polyamine.

Nach US-A 3,830,800 erzielt man aus HMD in einem Lösungsmittel wie Dioxan an  $RuO_2/C$  ebenfalls nur bei niedrigen Umsätzen (<50%) gute Azepan-Selektivität (91%).

20

DE-A 24 14 930 beschreibt die HMD-Kondensation an Metallen aus der Gruppe bestehend aus Ni, Co, Fe, Mn, Ag, Cu, Pd als wirksamen Komponenten, auch auf Trägern wie  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ , in einem hochsiedenden Lösungsmittel bei Temperaturen von  $200^\circ C$  unter gleichzeitig kontinuierlichem Abdestillieren des entstehenden Azepans  
25 (Sdp.  $139^\circ C$  bei Normaldruck) aus dem Reaktionsgemisch. Ausbeuten bis zu 94% wurden gefunden.

DE-A 25 32 871 betrifft die kontinuierliche Kondensation von HMD  
30 in einem inerten Lösungsmittel an Ni oder Co, auch auf Trägern wie  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ , bei Temperaturen von  $80-150^\circ C$ , wobei zur Verhinderung der Bildung von Oligo- und Polyaminen das Azepan kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch durch Azeotropdestillation mit  $H_2O$  entfernt wird.

35

Aus US-A 3,903,079 ist bekannt, daß bei der Kondensation von HMD bei Einsatz von  $HMD/NH_3 = 1:15-30$  ( $1:>2$ ) bei  $250-400^\circ C$  an Zeolithen, beladen mit 0.3-7% Metallkationen aus der Gruppe bestehend aus Cu, Pd, Mn, Ni oder Cr in der Gasphase im Festbett- oder  
40 Wirbelreaktor Azepan mit Ausbeuten um 75% erhalten werden kann.

US-B 470,900 beschreibt die Gasphasenkondensation von Diaminen zu Azacycloalkanen, darunter von HMD zu Azepan, bei  $100-250^\circ C$  an Ni, Co, Fe oder Kupferkatalysatoren auf Trägern ohne Einsatz von  $NH_3$ .

45

Bei einem HMD/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:20, 150°C und einer Raumgeschwindigkeit von 0.2 wurden an Ni/Kieselgur Azepan-Ausbeuten von 90% erreicht, mit Cu/Kieselgur wurde bei einem bei einem HMD/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:20, 150°C und einer Raumgeschwindigkeit von 0.1  
5 eine Azepan-Ausbeute von 95% erreicht.

Aus EP-A 372 492 ist die Azepan-Herstellung aus HMD bei 160-260°C in Gegenwart von Wasserdampf und Wasserstoff an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Gasphase bei einem Gewichtsverhältnis von HMD zu Wasser von 20:80  
10 bis 99:1 bekannt. Hierbei wurden Azepan-Ausbeuten von 92 % erzielt.

Verfahren zur Umsetzung von cyclischen Aminen, wie Azepan, zu cyclischen Lactamen, wie Caprolactam, sind ebenfalls bekannt.

15

Gemäß Chem. Ber. 109 (1976) 3707-27 kann Pyrrolidin mit Sauerstoff unter Pt-Katalyse in Ausbeuten von 60 % zu Pyrrolidon umgesetzt werden, für andere cyclische Amine führt die entsprechende Umsetzung hingegen zu einem vollkommen unübersichtlichen Produkt-  
20 gemisch.

US-A 3,634,346 beschreibt die Umsetzung eines cyclischen Amins zu dem entsprechenden cyclischen Lactam durch Oxidation mit einem Hydroperoxid in Gegenwart eines Metall-Ionen-Katalysators. Die  
25 besten Ausbeuten, die mit diesem Verfahren erhalten werden können (15.5 % 2-Pyrrolidon aus Pyrrolidin), sind aber für industrielle Verfahren gänzlich unbefriedigend.

Verfahren zur Oxidation von cyclischen Aminen zu den entsprechenden cyclischen Lactamen mit Hg-(II)-Verbindungen, wie sie aus  
30 US-A-3,336,299 und Synth. Commun. 18 (1988) 1331-37 bekannt sind, sind hinsichtlich der Ausbeute vollkommen unbefriedigend und bezüglich der Aufarbeitung und Entsorgung der Hg-haltigen Reaktionsrückstände problematisch.

35

Dies gilt gleichermaßen für die Oxidation mit Iodosobenzol, wie in Tetrahedron Lett. 29 (1988) 6913-16 beschrieben.

Verfahren zur Herstellung cyclischer Lactame, wie Caprolactam,  
40 aus aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen, wie 6-Aminocapronitril, sind ebenfalls bekannt.

US-A 2,357,484 beschreibt die Umsetzung von 6-Aminocapronitril bei 200 bis 350°C zu Caprolactam in Gegenwart heterogener  
45 Katalysatoren. Hierbei werden Raum-Zeit-Ausbeuten von 0.02 bis 0.03 g (Produkt) / ml (Katalysator) / h erzielt.

4

Aus EP-A 150 295 und US-A 4,628,085 ist die Umsetzung von Aminonitrilen zu cyclischen Lactamen bei 200 bis 400°C in Gegenwart von Katalysatoren bekannt. Das Eduktgemisch enthielt dabei nur bis zu 4 % Aminonitril.

5

WO-A 96/22974 beschreibt die Umsetzung von 6-Aminocapronitril zu Caprolactam bei 200 bis 450°C an Katalysatoren, die in US-A 4,628,085 im Falle des Siliziumdioxids als sehr kurzlebig beschrieben sind.

10

Aus DE-A 19 632 006 ist bekannt, 6-Aminocapronitril zu Caprolactam bei 220 bis 380 in Gegenwart von heterogenen Katalysatoren umzusetzen. Die Katalysatorbelastungen betrugen dabei 0,1 bis 1 g (Edukt) / ml (Katalysator) / h.

15

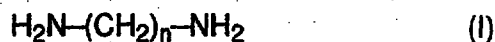
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die gleichzeitige Umsetzung eines aliphatischen alpha, omega-Diamins und eines aliphatischen alpha, omega-Aminonitrils zu einem cyclischen Amin und einem cyclischen

20 Lactam auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

25 Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren können vorzugsweise aliphatische alpha, omega-Diamine der allgemeinen Formel (I)

30



in der n einen Wert von 4, 5, 6 oder 7 hat, d.h. 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan ("Hexamethyldiamin", "HMD") und 1,7-Diaminoheptan, ganz besonders bevorzugt

35 1,6-Diaminohexan, oder Gemische solcher Diamine (I).

Die Diamine können dabei am Kohlenstoff eine oder mehrere Substituenten, wie C<sub>1</sub> - bis C<sub>6</sub> - Alkyl-Gruppen, Cycloalkyl-Gruppen, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl, oder Cycloheptyl-Gruppen, oder

40 Halogen, tragen. Vorzugsweise sind die Diamine nicht substituiert.

Solche Diamine und Verfahren zu deren Herstellung sind allgemein bekannt.

45

5

Als aliphatische alpha, omega-Aminonitrile kommen im erfindungsgemäßen Verfahren in erster Linie solche der allgemeinen Formel (II)

5



in Betracht, in der m einen Wert von 3, 4, 5, oder 6 hat, d.h. 4-Aminobutyronitril, 5-Aminovaleronitril, 6-Aminocapronitril  
10 ("ACN") und 7-Aminooctanonitril, ganz besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril, oder Gemische solcher Aminonitrile (II).

Die Aminonitrile können dabei am Kohlenstoff eine oder mehrere Substituenten, wie C<sub>1</sub> - bis C<sub>6</sub> - Alkyl-Gruppen, Cycloalkyl-Gruppen, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, oder Cycloheptyl-Gruppen, oder  
15 Halogen, tragen. Vorzugsweise sind die Aminonitrile nicht substituiert.

Solche Aminonitrile und Verfahren zu deren Herstellung sind allgemein bekannt und kommerziell verfügbar.  
20

Bevorzugte Mischungen aus einem Diamin (I) und einem Aminonitril (II) sind solche, für die n = m+1 gilt. Vorteilhaft kommen Mischungen in Betracht mit einem molaren Verhältnis von Aminonitril (II) zu Diamin (I) von 5 : 95 bis 90 : 10, vorzugsweise  
25 von 10 : 90 bis 80 : 20, insbesondere 30 : 70 bis 60 : 40.

Erfindungsgemäß führt man die Umsetzung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators oder Gemische solcher Katalysatoren durch.  
30

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die

(a) eine Dehydrierkomponente (III) und  
35

(b) eine acide und/oder amphotere Komponente (IV) enthalten.

Als Dehydrierkomponente (III) kommt ein Metall aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ag, Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os und Re, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ag, Ni, Co, Pd, Pt, Rh und Ru, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Cu, Co und Ru, oder deren Gemische in Betracht.  
40

Als Komponente (IV) können vorteilhaft Oxide, Oxidhydrate, Silikate, Phosphate, Heteropolysäuren oder acide Zeolithe der Metalle Mg, Al, B, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Cr, Ge, Zn, Sn, Bi,  
45

Th, U oder der Lanthaniden wie La und Ce, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ , gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb-, Ta-, Zr-Oxide sowie Phosphate von La, Nb, Zr, Al und B, oder deren Gemische eingesetzt werden, wobei die Acidität dieser Verbindungen durch Dotierung mit organischen oder vorzugsweise anorganischen Säuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren gegebenenfalls erhöht werden kann.

Die Dehydrierkomponente (III) kann als Vollkatalysator, beispielsweise als Raney-Ni oder Raney-Co oder vorzugsweise als Trägerkatalysator eingesetzt werden. Als Trägermaterial kommt dabei ein inertes Material, wie C, Steatit oder alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in Betracht, vorzugsweise eine acide und/oder amphotere Komponente, wie eine Komponente (IV), insbesondere  $\text{SiO}_2$ , gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb-, Ta-, Zr-Oxide sowie Phosphate von La, Nb, Zr, Al und B, oder deren Gemische.

Die Mengenverhältnisse von Dehydrierkomponente (III) zu Komponente (IV) kann von einem Fachmann nach den gewünschten Reaktionsparametern, wie Produktverhältnis oder Katalysatoraktivität, durch einige einfache Vorversuche leicht und ohne großen Aufwand ermittelt werden. Im allgemeinen kommen Gewichtsverhältnisse von Komponente (III) zu Komponente (IV) von 0.1 : 99.9 bis 50 : 50, vorzugsweise 0.5 : 99.5 bis 15 : 85 in Betracht.

Erfindungsgemäß setzt man in dem Verfahren Wasser ein, vorteilhaft in einem molaren Verhältnis zu der Summe aus Diamin (I) und Aminonitril (II) von größer als 1, vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von Wasser zu der Summe aus Diamin (I) und Aminonitril (II) von 3 : 1 bis 25 : 1, insbesondere 5 : 1 bis 20 : 1.

Vorteilhaft kann man dem Reaktionsgemisch ein Intergas, wie Stickstoff, Argon, CO oder Methan, zugeben, vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von Inertgas zu der Summe aus Diamin (I) und Aminonitril (II) von 5 : 1 bis 100 : 1, wobei das molare Verhältnis von Inertgas zu der Summe aus Diamin (I) und Aminonitril (II) vorteilhaft umso geringer sein kann, je größer das molare Verhältnis von Wasser zu der Summe aus Diamin (I) und Aminonitril (II) ist.

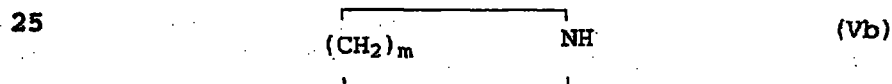
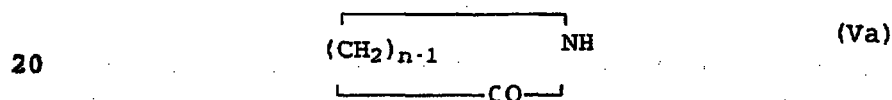
Ebenfalls vorteilhaft kann man als Inertgas Wasserstoff dem Reaktionsgemisch zugeben, der nach den bisherigen Erfahrungen einen standzeitverlängernden Effekt auf den heterogenen Katalysator aufweist, vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von Wasserstoff zu Diamin (I) von 0.01 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 0.01 : 1 bis 5 : 1. Dabei kann durch eine Erhöhung des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Diamin (I) insbesondere im Falle von sehr hydrieraktiven Komponenten (III), wie Ni, Pt oder Pd,

das Produktverhältnis von cyclischem Amin zu cyclischem Lactam zugunsten des cyclischenamins verschoben werden.

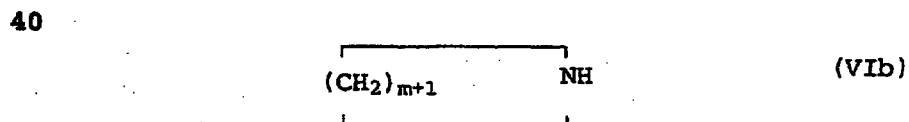
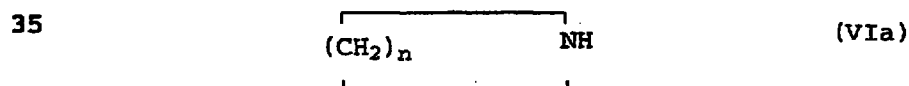
Das erfindungsgemäße Verfahren kann man vorteilhaft bei 200 bis 5 600°C, vorzugsweise 240 bis 350°C bei Drücken von 0,1 bis 2 bar, vorzugsweise 0,75 bis 1,5 bar, insbesondere 0,9 bis 1,1 bar in einem üblichen hierfür geeigneten Reaktor, wie einem Festbettreaktor oder einem Wirbelbettreaktor, durchführen.

- 10 Die Aufarbeitung der Produktmischung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise extraktiv und/oder vorzugsweise destillativ, erfolgen.

Erfindungsgemäß erhält man bei dem Verfahren gleichzeitig ein  
15 cyclisches Lactam, vorzugsweise ein cyclisches Lactam der Formel (Va) bzw. (Vb)



- 30 oder ein Gemisch solcher Lactame zusammen mit einem cyclischen Amin vorzugsweise einem cyclischen Amin der Formeln (VIa) bzw. (VIb)



- 45 oder einem Gemisch solcher Amine,

wobei in den Formeln (Va) und (VIa) n eine ganze Zahl von 4 bis 7 und in den Formeln (Vb) und (VIb) m eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeutet.

- 5 Besonders bevorzugte Lactame (Va) sind solche, in denen n einen Wert von 4, 5, 6, und 7 hat, insbesondere 6, und Lactame (Vb) solche, in denen m einen Wert von 3, 4, 5 und 6 hat, d.h. Azolan-2-on ("2-Pyrrolidon", "gamma-Butyrolactam"), Azixan-2-on ("Piperidin-2-on", "Valerolactam"), Azepan-2-on ("Caprolactam")  
10 und Azacyclooctan-2-on, ganz besonders bevorzugt Caprolactam, oder Gemische solcher Lactame (Va) bzw. (Vb).

- Besonders bevorzugte Amine (VIa) sind solche, in denen n einen Wert von 4, 5, 6 und 7 hat, insbesondere 6, und Amine (VIb) sol-  
15 che, in denen m einen Wert von 3, 4, 5 und 6 hat, d.h. Azolan ("Pyrrolidin"), Azixan ("Piperidin"), Azepan ("Hexamethylenimin", "HMI"), Azacyclooctan, ganz besonders bevorzugt Azepan, oder Gemische solcher Amine (VIa) bzw. (VIb).

- 20 Setzt man vorzugsweise Ausgangsverbindungen mit  $n = m+1$  ein, so sind vorteilhaft die Lactame (Va) und (Vb) identisch wie auch die Amine (VIa) und (VIb).

- Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Amin (IV) kann  
25 neben den bereits genannten technischen Verwendungen auch zu dem entsprechenden Lactam (V) umgesetzt werden, vorzugsweise durch Rückführung in das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere im Gemisch mit dem entsprechenden aliphatischen alpha, omega-Diamin (I) und aliphatischen alpha, omega-Aminonitril.

- 30 Die Umsetzung kann dabei vorteilhaft unter den für das erfindungsgemäße Verfahren genannten Reaktions- und Verfahrensbedingungen in Gegenwart des genannten heterogenen Katalysators erfolgen.

- 35 Beispiel

- Eine wäßrige Lösung enthaltend 50 Gew.-% einer Mischung aus HMD und ACN im molaren Verhältnis von 1.9 : 1 wurde verdampft und  
40 unter Zufuhr von 10 l  $H_2$ /h (100 l/l (Katalysator)·h) mit einer Belastung von 100 g/l (Katalysator)·h (entsprechend 50g der Summe aus HMD und ACN pro Liter und Stunde) in Abwärtsfahrweise bei 275°C über 100 ml  $Cu/Al_2O_3$  (3 mm-Stränge, Länge der Stränge 0,5 bis 1,5 cm, Reaktor-Innendurchmesser 29 mm) geleitet.

- 45

Der in Kühlfallen kondensierte Austrag enthielt nach GC-Analyse bei Umsätzen von 91,2 % HMD und 93,9 % ACN Caprolactam mit einer Selektivität von 64,7 % bezogen auf die Summe der Einsatzstoffe und Azepan mit einer Selektivität von 28,1 % bezogen auf die 5 Summe der Einsatzstoffe.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur gemeinsamen Herstellung eines cyclischen  
5 Lactams und eines cyclischen Amins durch gleichzeitige Umsetzung eines aliphatischen alpha, omega-Diamins und eines aliphatischen alpha, omega Aminonitrils in der Gasphase mit Wasser in der Gegenwart eines heterogenen Katalysators.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als aliphatisches alpha, omega-Diamin Hexamethyldiamin und als aliphatisches alpha, omega-Aminonitril 6-Aminocapronitril einsetzt unter Erhalt von Azepan als cyclisches Amin und Caprolactam als cyclisches Lactam.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Molverhältnis von Wasser zu der Summe aus aliphatischem alpha, omega-Diamin und aliphatischem alpha, omega-Aminonitril größer als 1 ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Molverhältnis von Wasser zu der Summe aus aliphatischem alpha, omega-Diamin und aliphatischem alpha, omega-Aminonitril 3 bis 25 ist.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das molare Verhältnis von dem aliphatischen alpha, omega-Aminonitril zu dem aliphatischen alpha, omega-Diamin zwischen 5 : 95 und 90 : 10 liegt.
- 30 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Temperatur 200 bis 600°C beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei der heterogene Katalysator
- 35 (a) eine Dehydrierkomponente und  
(b) eine acide und/oder amphotere Komponente enthält.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der heterogene Katalysator als Dehydrierkomponente ein Metall aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ag, Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os und Re enthält.

45

This Sheet Has Been Replaced



11

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der heterogene Katalysator als Dehydrierkomponente ein Metall aus der Gruppe bestehend aus Cu, Co und Ru enthält.

5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man ein als Produkt erhaltenes cyclisches Amin in ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 zurückführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

