



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 253/30, 255/25, B01J 23/74, 25/00, 23/76	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11058 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1998 (19.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04547 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1997 (21.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 36 768.9 10. September 1996 (10.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herxheim (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE). SCHNURR, Werner [DE/DE]; Im Bulengeschrei 3, D-67273 Herxheim (DE). VOTT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: CATALYSTS SUITABLE FOR PREPARING ALIPHATIC ALPHA-, OMEGA-AMINONITRILES BY PARTIAL HYDROGENATION OF ALIPHATIC DINITRILES (54) Bezeichnung: FÜR DIE HERSTELLUNG VON ALIPHATISCHEN ALPHA, OMEGA-AMINONITRILEN DURCH PARTIELLE HYDRIERUNG VON ALIPHATISCHEN DINITRILEN GEEIGNETE KATALYSATOREN (57) Abstract The invention concerns catalysts suitable for preparing aliphatic alpha-, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles, containing: (a) metallic cobalt, a cobalt compound or their mixtures, the metallic cobalt portion being between 20 and 100 wt % relative to (a); (b) between 10 and 70 wt %, relative to (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or their mixtures, the iron oxide portion being between 20 and 100 wt % relative to (b); and (c) between 0 and 1 wt %, relative to (a), of a compound based on an alkali metal, alkaline earth metal or zinc. (57) Zusammenfassung Für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren, enthaltend (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt bezogen auf (a) 20 bis 100 Gew.-% beträgt, (b) 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid, eine weitere Eisen-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew.-% beträgt, (c) 0 bis 1 Gew.-% bezogen auf (a) eine Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Zink.		

Für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren.

Ferner betrifft sie Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen in Gegenwart solcher Katalysatoren sowie die Verwendung der Katalysatoren für die Herstellung von aliphatischen alpha, Omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen.

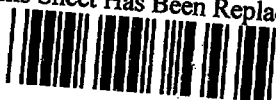
Die WO 92/21650 beschreibt die Partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril in Gegenwart eines Raney-Nickel-Katalysators und Ammoniak als Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 60% bei einem Umsatz von 70%. Als Nebenprodukt entsteht 9% Hexamethyldiamin. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Standzeit des Katalysators.

25

In der US 2,257,814 und in der US 2,208,598 werden ebenfalls Herstellverfahren von 6-Aminocapronitril ausgehend von Adipodinitril beschrieben, wobei als Katalysatoren Raney-Cobalt, Eisen-, Nickel- und Cobalt-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Verfahren sind die mit 50 bis 60% für technische Anwendungen zu niedrigen Selektivitäten.

Nach dem Verfahren der WO 93/16034 kann man die Ausbeute an Aminocapronitril dadurch steigern, daß man Adiponitril in Gegenwart von Raney-Nickel, einer Base wie Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumhydroxid und einer Übergangsmetall-Komplexverbindung, mit beispielsweise Eisen, Cobalt, Chrom oder Wolfram als Übergangsmetalle, und eines Lösungsmittels hydriert. Nach diesem Verfahren werden bei Umsetzen im Bereich von 45 bis 60% quantitative Ausbeuten an Aminocapronitril beschrieben. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Aufarbeitung der zumeist toxischen Übergangsmetall-Komplexverbindungen aus den erhaltenen Reaktionsgemischen.

In der EP-A 161,419 wird die partielle Hydrierung von Adipodinitril unter Verwendung eines Rhodium-haltigen Katalysators auf einem Magnesiumoxid-Träger beschrieben. Bei einem Umsatz von 70%



wird eine Selektivität von 94% erreicht. Nachteilig ist die aufwendige Herstellmethode der Rh/MgO-Katalysatoren (s. J. of Cat. 112 (1988), S. 145-156).

- 5 Die DE-A 4,235,466 beschreibt die Festbetthydrierung von Adiponitril zu 6-Aminocapronitril an nach einer speziellen Methode aus Eisenerz hergestellten Eisenschwamm-Katalysatoren (Vollkontakt), die nachträglich mit Cobalt-, Titan-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Ruthenium- oder Iridium dotiert wurden. Aufgrund der geringen
10 Oberfläche (0,8 m²/g) zeigen diese Katalysatoren in der Regel erst bei hohen Drücken und hohen Temperaturen eine brauchbare Aktivität. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist der rasche Aktivitätsverlust: trotz Reduktion der Adiponitril- und Wasserstoff-Belastung, was üblicherweise zu einer Umsatzerhöhung führt,
15 ging gemäß Beispiel 7 der Umsatz innerhalb von 24 h um 5 % zurück.

- Die DE-A 848,654 beschreibt die kontinuierliche Festbetthydrierung von Adipodinitril an Palladium auf Kieselgel sowie an
20 Metallen der achten Gruppe des Periodensystems, wobei diese Metalle bevorzugt als Spinelle eingesetzt werden. Wesentlicher Nachteil dieser Katalysatoren ist deren unbefriedigende Standzeit.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren bereitzustellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und eine hohe Selektivität hinsichtlich der alpha, omega-Aminonitrile
30 und hinsichtlich der Summe aus alpha, omega-Aminonitrile und alpha, omega-Diamine aufweisen.

- Demgemäß wurden für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen
35 Dinitrilen geeignete Katalysatoren-, enthaltend

- (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt bezogen auf (a)
20 bis 100 Gew. -% beträgt,
40 (b) 10 bis 70 Gew. -% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid, eine weitere Eisenverbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew. -% beträgt,
45

This Sheet Has Been Replaced



- (c) 0 bis 1 Gew. -% bezogen auf die Summe aus (a) und (b) eine Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Zink

5 gefunden.

- Ferner wurden Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen in Gegenwart solcher Katalysatoren sowie die
- 10 Verwendung der Katalysatoren für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen gefunden.

- Bevorzugt sind solche Katalysatoren, deren Anteil in dem Katalysator-Vorläufer vor der Aktivierung mit Wasserstoff oder einer Gasmischung, die Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff enthält, an einer oder mehrerer Co-Verbindungen, berechnet als Cobalt-II-oxid, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-% beträgt.

- 20 Bevorzugt sind solche Katalysatoren, deren Anteil in dem Katalysator-Vorläufer vor der Aktivierung mit Wasserstoff oder einer Gasmischung, die Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff enthält, an einer oder mehrerer Fe-Verbindungen, berechnet als Eisen-III-oxid, 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-% beträgt.

- Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren kann es sich um Voll- oder Trägerkatalysatoren handeln. Als Trägermaterialien
- 30 kommen beispielsweise poröse Oxide wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Zeolithe sowie Aktivkohle oder Mischungen davon in Betracht.

- 35 Die Herstellung erfolgt in der Regel derart, daß man einen oder mehrere Vorläufer der Komponente (a) zusammen mit Vorläufer der Komponente (b) und gewünschtenfalls mit einem oder mehreren Vorläufer der Spurenkomponente (c) in Gegenwart oder Abwesenheit von Trägermaterialien (je nachdem welcher Katalysatortyp gewünscht
- 40 ist) ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert. Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man den Träger mit einer Lösung der Komponenten (a), (b) und gewünschtenfalls (c) tränkt, wobei man die
- 45 einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), (b) und gewünschten-

falls (c) auf den Träger nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

Als Vorläufer der Komponenten (a) und (b) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

Als Vorläufer der Komponente (c) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium oder Calcium, oder Zink sowie deren Gemische, wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Carbonate und Hydroxide.

15

Die Fällung erfolgt im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen, wahlweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Wertes oder durch Änderung der Temperatur.

20 Als Fällungsreagenzien können beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Hydroxide oder Karbonate der Alkalimetalle eingesetzt werden. Werden Alkalimetall-Verbindungen Reagenzien eingesetzt, so empfiehlt es sich, die Niederschläge beispielsweise durch Auswaschen mit Wasser von anhaftenden Alkalimetall-Verbindungen zu befreien. Dies kann direkt nach der Abtrennung des Niederschlags von der Mutterlauge oder nach einem Trocknungs- und Calzinierschritt durchgeführt werden. Die Trocknung kann in an sich bekannter Weise, vorzugsweise in Sprühtürmen durchgeführt, wobei man den Niederschlag in der Regel in einer Flüssigkeit, vorteilhaft Wasser, aufschlämmt. Üblicherweise trocknet man die so erhaltene Katalysatormasse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150 °C, vorzugsweise von 80 bis 120°C vor.

35 Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C, wobei in Einzelfällen auch Temperaturen von bis zu 1 000°C in Betracht kommen können, vorzugsweise 200 bis 450°C in einem Gasstrom aus Luft oder Stickstoff in hierfür geeigneten Apparaturen wie Horden- oder Drehrohröfen vor.

40 Das Pulver kann, insbesondere für den Fall, daß die Katalysatormasse in einem Festbett verwendet werden soll, zu Formkörpern, wie Strängen oder Tabletten in an sich bekannter Weise verarbeitet werden.

45 Bei der Herstellung von Strängen können Hilfsmittel wie anorganische Säuren, organische Säuren oder Basen wie Ammoniak zugegeben werden, wobei die Hilfsmittel Cobalt oder Eisenverbindungen ent-

halten können. Nach dem Versträngen kann man die Stränge bei Temperaturen unter 200°C trocknen und bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C, wobei in Einzelfällen auch Temperaturen von bis zu 1000°C in Betracht kommen können, vorzugsweise 200 bis 450°C in
5 einem Gasstrom aus Luft oder Stickstoff in hierfür geeigneten Apparaturen wie Horden- oder Drehrohröfen calcinieren.

Bei der Herstellung von Tabletten können organische oder anorganische Hilfsmittel wie Stearate, Graphit oder Talkum zugegeben
10 werden.

Nach dem Calcinieren setzt man die Katalysatormasse einer reduzierenden Atmosphäre aus („Aktivierung“), indem sie beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 300°C, vorzugsweise von 200 bis 280°C 2 bis 96 Stunden einer Wasserstoff-Atmosphäre oder einer Gasmischung, enthaltend Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff, aussetzt. Die Katalysatorbelastung beträgt hierbei 200 bis 2000 l pro l Katalysator und pro Stunde.

20 Vorteilhaft führt man die Aktivierung des Katalysators direkt im Synthese-Reaktor durch, da hierdurch üblicherweise ein ansonsten erforderlicher Zwischenschritt, nämlich die Passivierung der Oberfläche bei üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 35°C mittels Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wie Luft, wegfällt. Die Aktivierung passivierter
25 Katalysatoren nimmt man dann bevorzugt im Synthese-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 300, vorzugsweise von 200 bis 280°C in einer Wasserstoff-haltigen Atmosphäre vor.

30 Die Katalysatoren enthalten

- (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt, bezogen auf (a) 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-% beträgt,
35
- (b) 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid eine weitere Eisenverbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid, bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt und
40
- (c) 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (a) und (b) eine Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Zink.
45

Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden.

- 5 Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren werden aliphatische alpha,omega-Dinitrile der allgemeinen Formel I

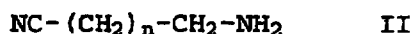


- 10 in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5 und 6, bedeutet, eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen I sind Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril ("Adiponitril"), Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril ("Suberonitril"), ganz besonders bevorzugt Adiponitril.

15

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die vorstehend beschriebenen Dinitrile I in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Verwendung eines Katalysators partiell zu alpha,omega-Aminonitrilen der allgemeinen Formel II

20



hydriert, wobei n die vorstehend genannte Bedeutung hat. Besonders bevorzugte Aminonitrile II sind solche, in denen n einen

- 25 Wert von 2, 3, 4, 5 oder 6 hat, insbesondere 4, d.h. 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminohexansäurenitril ("6-Aminocapronitril"), 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Aminooctansäurenitril, ganz besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

30

Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 120; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 3 bis 10, besonders bevorzugt von 4 bis 9 MPa. Die Verweilzeiten sind im wesentlichen von der gewünschten Ausbeute, Selektivität und dem gewünschten Umsatz abhängig; üblicherweise wählt man die Verweilzeit so, daß ein Maximum an Ausbeute erreicht wird, beispielsweise beim Einsatz von Adiponitril im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis

40 200 min.

Bei der Suspensionsfahrweise setzt man als Lösungsmittel bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin
45 oder Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak ein. Zweckmäßig wählt man eine Dinitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80, be-



sonders vorzugsweise von 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Dinitril und Lösungsmittel.

Die Menge an Katalysator wählt man im allgemeinen so, daß die
5 Katalysator-Menge im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Dinitril, beträgt.

Die Hydrierung in Suspension kann man diskontinuierlich oder, bevorzugt kontinuierlich, in der Regel in der Flüssigphase durch-
10 führen.

Man kann vorzugsweise die partielle Hydrierung diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen, wobei man üblicherweise eine
15 Temperatur im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 120°C und einen Druck in der Regel im Bereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20 MPa wählt. Vorteilhaft kann man die partielle Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Tri-
20 methylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin oder Alkohol, bevorzugt Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak durchführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man einen Gehalt an Ammoniak im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,5 bis 6 g pro g Adipodinitril. Bevorzugt wählt man dabei
25 eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1,0 kg Adipodinitril/l*h. Auch hier kann man durch Veränderung der Verweilzeit den Umsatz und damit die Selektivität gezielt einstellen.

30 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man alpha,omega-Aminonitrile in in guten Selektivitäten und mit nur geringen Mengen an Hexamethyldiamin. Des weiteren weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren ein deutlich längere Standzeit auf als vergleichbare Katalysatoren aus dem Stand der Technik.
35 Die alpha,omega-Aminonitrile sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von cyclischen Lactamen, insbesondere 6-Aminocapronitril für Caprolactam.

40

45

Beispiele

Die Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren wurde durch XRD bestimmt.

5

Es bedeuten: ADN = Adipolinitril, HMD = Hexamethyldiamin,
ACN = 6-Aminocapronitril

Beispiel 1:

10

Ein Rohrreaktor von 1800 mm Länge und einem Innendurchmesser von 30 mm wurde mit 740 ml (720 g) Katalysator, bestehend aus 48 % CoO, 0,6 % Na₂O, der Rest Fe₂O₃ befüllt. Der Katalysator wurde bei 230°C in einem Wasserstoff/Stickstoffstrom drucklos aktiviert. Anschließend betrug hierbei der N₂-Strom 450 l/h und der H₂-Strom 50 l/h. Innerhalb der nächsten 8 h wurde der H₂-Anteil am Reduktionsgas kontinuierlich auf 100% erhöht. Nach 8 h bestand der Reduktionsstrom nur noch aus Wasserstoff. Anschließend wurden weitere 12 h bei 250°C mit 500 l/h H₂ drucklos aktiviert.

20

Nach Absenkung der Temperatur auf 65°C (Eingang) bzw. 80°C (Ausgang) wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 400 ml/h Adipodinitril, 640 ml/h Ammoniak und 500 l/h Wasserstoff in Sumpffahrweise zugeführt. Zur Abfuhr der Reaktionswärme wurden 4 von 5 l Reaktionsaustrag gekühlt und in den Reaktor zurückgeföhren. Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 75 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 25 % ADN, 37 % ACN und 37 % HMD. Der Katalysator zeigte auch nach 2600 h bei unveränderter Aktivität noch die gleiche Selektivität wie der Frischkatalysator.

Der Anteil an metallischem Cobalt an Komponente (a) betrug 50 Gew.-%, der Anteil von Eisenoxid an Komponente (b) 30 Gew.-%.

35 Vergleichsbeispiel 1:

Drei in Reihe geschaltete Rohrreaktoren (Gesamtlänge 4,5 m d=6 mm) wurden mit 90 ml (107 g) Katalysator aus Beispiel 1 befüllt und anschließend drucklos im Wasserstoffstrom (200 l/h) reduziert. Hierzu wurde die Temperatur innerhalb von 24 h von 50°C auf 340°C angehoben und anschließend 72 h bei 340°C gehalten. Nach Absenken der Temperatur auf 110°C wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 50 ml/h ADN, 280 ml NH₃ und 200 Nl/h H₂ zugeführt. Es konnte kein Umsatz erzielt werden.

45

Der Anteil an metallischem Cobalt an Komponente (a) betrug 90 Gew.-%, der Anteil von Eisenoxid an Komponente (b) 16 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 2:

5

Drei in Reihe geschaltete Rohrreaktoren (Gesamtlänge 4,5 m, d = 6 mm) wurden mit 90 ml (107 g) Katalysator aus Beispiel 1 befüllt und anschließend drucklos im Wasserstoffstrom (200 l/h) reduziert. Hierzu wurde die Temperatur innerhalb von 3 h von 50°C auf 200°C angehoben und anschließend 12 h bei 200°C gehalten. Nach Absenken der Temperatur auf 75°C wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 50 ml/h ADN, 280 ml NH₃/h und 200 ml/h H₂ zugeführt. Unter diesen Bedingungen wurde ein ADN-Umsatz von 50 % erzielt. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 50 % ADN, 40 % 15 ACN und 10 % HMD. Ein solcher Reaktionsaustrag wurde über eine Laufzeit von 300 h erhalten. Nach 300 h wurden die Zuläufe bis auf NH₃ und H₂ gestoppt. Nach einer Spülfahrt von 12 h wurde auch der NH₃-Zulauf gestoppt und der Katalysator auf 340°C und 200 l/h H₂ drucklos über 72 h nachaktiviert. Hierzu wurde die Temperatur 20 innerhalb von 24 h von 50°C auf 340°C angehoben und anschließend 72 h bei 340°C gehalten. Nach Absenken der Temperatur auf 80°C wurde dem Reaktor bei 250 bar ein Gemisch aus 50 ml/h ADN, 230 ml/h NH₃ und 200 ml/h H₂ zugeführt. Es konnte unter diesen Bedingungen und nach Anheben der Temperatur auf 120°C kein Umsatz 25 erzielt werden.

30

35

40

45



Patentansprüche

1. Für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren, enthaltend
 - (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt bezogen auf (a) 20 bis 100 Gew.-% beträgt,
 - (b) 10 bis 70 Gew. -% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid, eine weitere Eisen-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew. -% beträgt,
 - (c) 0 bis 1 Gew. -% bezogen auf die Summe aus (a) und (b) eine Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Zink.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Vollkatalysator ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Trägerkatalysator ist.
4. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einem Festbettreaktor vornimmt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als alpha, omega-Dinitril Adipodinitril einsetzt unter Erhalt von 6-Aminocapronitril.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 30 MPa durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C durchführt.

This Sheet Has Been Replaced





WO 98/11058

11

PCT/EP97/04547

9. Verwendung von Katalysatoren gemäß den Ansprüchen I bis 3 zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

Catalysts suitable for the preparation of aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles

5

The present invention relates to catalysts suitable for the preparation of aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles.

10

It further relates to processes for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles in the presence of such catalysts and to the use of the catalysts for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles
15 by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles.

WO 92/21650 describes the partial hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile in the presence of a Raney nickel catalyst and ammonia as solvent with a yield of 60% at a
20 conversion of 70%. Hexamethylenediamine is formed as a by-product in a 9% yield. The disadvantage of this process is the short on-stream time of the catalyst.

US 2,257,814 and US 2,208,598 likewise describe processes for preparing 6-aminocapronitrile starting from adiponitrile using Raney cobalt and iron, nickel and cobalt catalysts on various supports. The disadvantages of these processes are the selectivities of 50 - 60%, which are too low for industrial
25 utilization.
30

According to the process of WO 93/16034, the yield of aminocapronitrile can be increased by hydrogenating adiponitrile in the presence of Raney nickel, a base such as sodium hydroxide,
35 potassium hydroxide, lithium hydroxide or ammonium hydroxide and a transition metal complex including for example iron, cobalt, chromium or tungsten as transition metal, and a solvent. Reacting within the range from 45 to 60% is said to afford quantitative yields of aminocapronitrile. The disadvantage of this process is
40 the need to recover the usually toxic transition metal complex from the resulting reaction mixture.

EP-A 161,419 describes the partial hydrogenation of adiponitrile using a rhodium catalyst on a magnesium oxide support. A
45 selectivity of 94% is achieved at a conversion of 70%. The

This Sheet Has Been Replaced



disadvantage is the complicated preparation of the Rh/MgO catalysts (see J. Cat. 112 (1988), 145-156).

5 DE-A 4,235,466 describes the fixed bed hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile over unsupported iron sponge catalysts prepared from iron ore by a special method and subsequently doped with cobalt, titanium, manganese, chromium, molybdenum, ruthenium or iridium. Owing to their small surface area ($0.8 \text{ m}^2/\text{g}$), these catalysts generally exhibit useful activity
10 only at high pressures and high temperatures. A further disadvantage of this process is the rapid loss of activity: the conversion decreased by 5% over 24 h in Example 7 despite reducing the adiponitrile and hydrogen flow rates, which usually leads to an increase in the conversion.

15

DE-A 848,654 describes the continuous fixed bed hydrogenation of adiponitrile over palladium on silica gel and over metals of the eighth group of the Periodic Table, these metals preferably being
20 used in the form of spinelums. The essential disadvantage of these catalysts is their satisfactory on-stream time.

It is an object of the present invention to provide suitable catalysts for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by
25 partial hydrogenation of aliphatic dinitriles with a high selectivity in respect of the alpha, omega-aminonitriles and in respect of the sum total of alpha, omega-aminonitriles and alpha, omega-diamines.

30 We have found that this object is achieved by a catalyst suitable for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles, comprising

35 (a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight,

(b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the
40 proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight,

(c) from 0 to 1 % by weight, based on the sum of (a) and (b), of
45 a compound based on an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc.



The invention further provides processes for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles in the presence of such catalysts and for the use of the catalysts for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles.

Preference is given to those catalysts whose precursor, prior to activation with hydrogen or a gas mixture comprising hydrogen and an inert gas such as nitrogen, comprises one or more cobalt compounds, calculated as cobalt(II) oxide, within the range from 10 to 80 % by weight, preferably from 20 to 70 % by weight, in particular from 30 to 60 % by weight.

Preference is given to those catalysts whose precursor, prior to activation with hydrogen or a gas mixture comprising hydrogen and an inert gas such as nitrogen, comprises one or more iron compounds, calculated as iron(III) oxide, within the range from 20 to 90 % by weight, preferably from 30 to 80 % by weight, in particular from 40 to 70 % by weight.

The catalysts which can be used according to the invention can be supported or unsupported catalysts. Examples of suitable supported materials include porous oxides such as aluminum oxide, silicon dioxide, aluminosilicate, lanthanum oxide, titanium dioxide, zirconium dioxide, magnesium oxide, zinc oxide and zeolites and also activated carbon or mixtures thereof.

They are generally prepared by precipitating one or more precursors of component (a) together with precursor of component (b) and, if desired, with one or more precursors of the trace component (c) in the presence or absence of support materials (depending on which catalyst type is desired), if desired processing the resulting catalyst precursor into extrudates or tablets, drying and subsequently calcining. Supported catalysts are generally also obtainable by saturating the support with a solution of components (a), (b) and optionally (c), in which case the individual components can be added simultaneously or in succession, or by spraying components (a), (b) and optionally (c) onto the support in a conventional manner.

Suitable precursors for components (a) and (b) generally include readily water-soluble salts of the aforementioned metals such as nitrates, chlorides, acetates, formates and sulfates, preferably nitrates.

Suitable precursors for component (c) generally include readily water-soluble salts of the alkali metals or alkaline earth metals, such as lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, magnesium or calcium, or zinc and also mixtures thereof, such as
5 hydroxides, carbonates, nitrates, chlorides, acetates, formates and sulfates, preferably carbonates and hydroxides.

The precipitation is generally effected from aqueous solutions, selectively by addition of precipitants, by changing the pH or by
10 changing the temperature.

Suitable precipitants include for example ammonium carbonate or hydroxides or carbonates of the alkali metals. If alkali metal
15 compounds are used as precipitants, it is advisable to free the precipitates from adherent alkali metal compounds by washing with water, for example. This can be carried out directly after the removal of the precipitate from the mother liquor or after a drying and calcining step. Drying can be carried out in a
20 conventional manner, preferably in spray towers, in which case the precipitate is generally suspended in a liquid, advantageously water. The resulting catalyst material is customarily predried, generally at 80 - 150°C, preferably at 80 - 120°C.

25 The calcining is customarily carried out at 150 - 500°C, although in individual cases temperatures up to 1000°C can be suitable, preferably 200 - 450°C, in a gas stream of air or nitrogen in suitable apparatus such as tray or rotary tube ovens.

30 The powder can be processed into shaped articles such as extrudates or tablets in a conventional manner, especially if the catalyst material is to be used in a fixed bed.

35 Extrudates can be produced in the presence of added auxiliaries such as inorganic acids, organic acids or bases such as ammonia, in which case the auxiliaries can comprise cobalt or iron compounds. After extrusion, the extrudates can be dried at below 200°C and calcined at 150 - 500°C, although in individual cases
40 temperatures up to 1000°C can also be suitable, preferably 200 - 450°C, in a gas stream of air or nitrogen in suitable apparatus such as tray or rotary tube ovens.

45 Tablets can be produced in the presence of added organic or inorganic auxiliaries such as stearates, graphite or talc.

Part of

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

5

After calcination, the catalyst material is exposed to a reducing atmosphere ("activation") by exposing it for example to a hydrogen atmosphere or a gas mixture comprising hydrogen and an inert gas such as nitrogen at 150 - 300°C, preferably at 200 - 280°C, for 2 - 96 hours. The catalyst space velocity during activation is 200 - 2000 l per l of catalyst per hour.

The activation of the catalyst is advantageously carried out directly in the synthesis reactor, since this will usually obviate an otherwise necessary intermediate operation, namely the passivation of the surface at usually 20 - 80°C, preferably 25 - 35°C, by means of oxygen-nitrogen mixtures such as air. The activation of passivated catalysts is then preferably effected in the synthesis reactor in a hydrogen-comprising atmosphere at 150 - 300°C, preferably 200 - 280°C.

The catalysts comprise

- 20 (a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight, preferably from 30 to 90 % by weight, in particular from 40 to 70 % by weight,
- 25 (b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight, preferably from 20 to 80 %, in particular from 30 to 70 % by weight, and
- 30 (c) from 0 to 1 % by weight, based on the sum of (a) and (b), of a compound based on an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc.
- 35 The catalysts can be used as fixed bed catalysts in the upflow or downflow mode or as suspension catalysts.

Suitable starting materials for the process of the invention are aliphatic alpha, omega-dinitriles of the general formula I



I

45

This Sheet Has Been Replaced



part 4

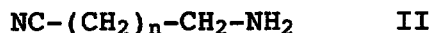
THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

where n is an integer from 1 to 10, in particular 2, 3, 4, 5 or 6. Particularly preferred compounds I are succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile and suberonitrile, very particular preference being given to adiponitrile.

5

The process of the invention partially hydrogenates the above-described dinitriles I in the presence of a solvent over a catalyst to obtain alpha, omega-aminonitriles of the general formula II

10



where n is as defined above. Particularly preferred aminonitriles II are those in which n is 2, 3, 4, 5 or 6, especially 4, ie. 4-aminobutanenitrile, 5-aminopentanenitrile, 6-aminohexanenitrile ("6-aminocapronitrile"), 7-aminoheptanenitrile and 8-aminooctanenitrile, very particular preference being given to 6-aminocapronitrile.

20

A suspension process is customarily carried out at a temperature within the range from 20 to 150°C, preferably within the range from 30 to 120°C; the pressure is generally chosen within the range from 2 to 20, preferably from 3 to 10, particularly preferably from 4 to 9, MPa. The residence times are essentially dependent on the desired yield, selectivity and the desired conversion; the residence time is customarily chosen so as to maximize the yield, for example within the range from 50 to 275, preferably from 70 to 200, min. in the case of an adiponitrile feed.

30

A suspension process is preferably carried out with a solvent selected from ammonia, amines, diamines and triamines having from 1 to 6 carbon atoms such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine or alcohols, especially methanol and ethanol, particularly preferably ammonia. It is advantageous to use a dinitrile concentration within the range from 10 to 90, preferably from 30 to 80, particularly preferably within the range from 40 to 70, % by weight, based on the sum of dinitrile and solvent.

40

The amount of catalyst is generally chosen so that the catalyst quantity is within the range from 1 to 50, preferably from 5 to 20, % by weight, based on the amount of dinitrile used.

45

This Sheet Has Been Replaced



The suspension hydrogenation can be carried out batchwise or, preferably, continuously, generally in the liquid phase.

The partial hydrogenation is preferably carried out batchwise or
5 continuously in a fixed bed reactor in the downflow or upflow mode, for which it is customary to employ a temperature within the range from 20 to 150°C, preferably within the range from 30 to 120°C, and a pressure generally within the range from 2 to 30, preferably within the range from 3 to 20, MPa. The partial
10 hydrogenation is preferably carried out in the presence of a solvent, preferably ammonia, amines, diamines and triamines having 1 to 6 carbon atoms such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine or alcohol, preferably methanol or ethanol, particularly preferably ammonia. In a preferred
15 embodiment, ammonia is used within the range from 0.5 to 10, preferably from 0.5 to 6, g per g of adiponitrile. Here it is preferable to employ a catalyst space velocity within the range from 0.1 to 2.0, preferably from 0.3 to 1.0, kg of adiponitrile/l*h. In this case too the conversion and hence the
20 selectivity can be adjusted in a specific manner through a variation of the residence time.

The process of the invention affords alpha, omega-aminonitriles in good selectivities and with only minimal amounts of
25 hexamethylenediamine. Furthermore, the catalysts used according to the invention have a distinctly longer on-stream time than comparable catalysts from the prior art. alpha, omega-Amino-nitriles are important starting compounds for preparing cyclic
30 lactams, especially 6-aminocapronitrile for caprolactam.

Examples

The phase compositions of the catalysts were determined by XRD.
35

The key to the abbreviations used is:

ADN = adiponitrile [sic], HMD =
hexamethylenediamine,
40 ACN = 6-aminocapronitrile

Inventive Example 1:

A tubular reactor 1800 mm in length and 30 mm in internal
45 diameter was charged with 740 ml (720 g) of a catalyst consisting of 48 % of CoO, 0.6 % of Na₂O, the balance being Fe₂O₃. The catalyst was activated in a hydrogen/nitrogen stream at 230°C

under atmospheric pressure. Initially the N₂ rate was 450 l/h and the H₂ rate 50 l/h. Over the next 8 h the H₂ content of the reducing gas was progressively raised to 100%. After 8 h, the reducing stream was pure hydrogen. This was followed by a further
5 12 h of activation with 500 l/h of H₂ at 250°C under atmospheric pressure.

After the temperature had been reduced to 65°C (inlet) or 80°C (outlet), the reactor was fed at 200 bar with a mixture of
10 400 ml/h of adiponitrile, 640 ml/h of ammonia and 500 l/h of hydrogen by the upflow procedure. To remove the heat of reaction, 4 of 5 l of the reactor effluent were cooled and recycled into the reactor. Under these conditions, the conversion of the adiponitrile is 75 %. The reaction mixture consisted essentially
15 of 25 % of ADN, 37 % of ACN and 37 % of HMD. After 2600 h the catalyst still performed to the same selectivity as the fresh catalyst and with unchanged activity.

20 The metallic cobalt content of component (a) was 50 % by weight, and the iron oxide content of component (b) 30 % by weight.

Comparative Example 1:

25 Three serially connected tubular reactors (total length 4.5 m, d = 6 mm) were charged with 90 ml (107 g) of the catalyst of Example 1 and then reduced in a 200 l/h hydrogen stream under atmospheric pressure. For this, the temperature was raised from 50°C to 340°C over 24 h and then held at 340°C for 72 h. After the
30 temperature had been lowered to 110°C, the reactor was fed at 200 bar with a mixture of 50 ml/h of ADN, 280 ml of NH₃ and 200 standard l/h of H₂. No conversion was achieved.

35 The metallic cobalt content of component (a) was 90 % by weight, and the iron oxide content of component (b) 16 % by weight.

Comparative Example 2:

40 Three serially connected tubular reactors (total length 4.5 m, d = 6 mm) were charged with 90 ml (107 g) of the catalyst of Example 1 and then reduced in a 200 l/h hydrogen stream under atmospheric pressure. For this, the temperature was raised from 50°C to 200°C over 3 h and then held at 200°C for 12 h. After the
45 temperature had been lowered to 75°C, the reactor was fed at 200 bar with a mixture of 50 ml/h of ADN, 280 ml of NH₃/h and 200 standard l/h of H₂. An ADN conversion of 50 % was achieved under

these conditions. The reaction mixture consisted essentially of 50 % of ADN, 40 % of ACN and 10 % of HMD. Such a reactor effluent was obtained over a period of 300 h. After 300 h, the feeds were stopped except for NH_3 and H_2 . After a rinsing period of 12 h, the NH_3 feed was stopped as well, and the catalyst was reactivated with 200 l/h of H_2 at 340°C under atmospheric pressure over 72 h. For this, the temperature was raised from 50°C to 340°C over 24 h and then held at 340°C for 72 h. After the temperature had been lowered to 80°C , the reactor was fed at 250 bar with a mixture of 50 ml/h of ADN, 230 ml/h of NH_3 and 200 ml/h of H_2 . No conversion was achieved under these conditions and after raising the temperature to 120°C .

15

20

25

30

35

40

45



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

We claim:

- 5 1. A catalyst suitable for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles, comprising
 - 10 (a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight,
 - 15 (b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight,
 - 20 (c) from 0 to 1 % by weight, based on the sum of (a) and (b), of a compound based on an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc.
- 25 2. A catalyst as claimed in claim I [sic] in the form of an unsupported catalyst.
- 30 3. A catalyst as claimed in claim I [sic] in the form of a supported catalyst.
- 35 4. A process for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles at elevated temperature and elevated pressure in the presence of a catalyst as claimed in any of claims 1 to 3.
- 40 5. A process as claimed in claim 4, wherein the hydrogenation is effected in a fixed bed reactor.
- 45 6. A process as claimed in claim 4 or 5, wherein adiponitrile is used as the alpha, omega-dinitrile to obtain 6-aminocapronitrile.
7. A process as claimed in any of claims 4 to 6, wherein the hydrogenation is carried out at a pressure within the range from 2 to 30 MPa.

This Sheet Has Been Replaced



Part 9

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

11

8. A process as claimed in any of claims 4 to 7, wherein the hydrogenation is carried out at a temperature within the range from 20 to 150°C.

5 9. The use of a catalyst as claimed in any of claims I [sic] to 3 for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles at elevated temperature and elevated pressure.

10

15

20

25

30

35

40



45

This Sheet Has Been Replaced



Catalysts suitable for the preparation of aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles

5

Abstract

A catalyst suitable for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles comprises

- (a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight,
- (b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight,
- (c) from 0 to 1 % by weight, based on (a), of a compound based on an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc.

25

30

35

40

45

A-7580000

Für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung
10 von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren.

Ferner betrifft sie Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen in Gegenwart solcher Katalysatoren sowie die
15 Verwendung der Katalysatoren für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen.

Die WO 92/21650 beschreibt die Partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril in Gegenwart eines Raney-Nickel-Katalysators und Ammoniak als Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 60% bei einem Umsatz von 70%. Als Nebenprodukt entsteht 9% Hexamethyldiamin. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Standzeit des Katalysators.

25

In der US 2,257,814 und in der US 2,208,598 werden ebenfalls Herstellverfahren von 6-Aminocapronitril ausgehend von Adipodinitril beschrieben, wobei als Katalysatoren Raney-Cobalt, Eisen-, Nickel- und Cobalt-Katalysatoren auf verschiedenen Trägern eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Verfahren sind die mit 50 bis 60% für technische Anwendungen zu niedrigen Selektivitäten.

Nach dem Verfahren der WO 93/16034 kann man die Ausbeute an Aminocapronitril dadurch steigern, daß man Adiponitril in Gegenwart von Raney-Nickel, einer Base wie Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumhydroxid und einer Übergangsmetall-Komplexverbindung, mit beispielsweise Eisen, Cobalt, Chrom oder Wolfram als Übergangsmetalle, und eines Lösungsmittels hydriert. Nach diesem Verfahren werden bei Umsetzen im Bereich von 45 bis 60% quantitative Ausbeuten an Aminocapronitril beschrieben. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Aufarbeitung der zumeist toxischen Übergangsmetall-Komplexverbindungen aus den erhaltenen Reaktionsgemischen.

45 In der EP-A 161,419 wird die partielle Hydrierung von Adipodinitril unter Verwendung eines Rhodium-haltigen Katalysators auf einem Magnesiumoxid-Träger beschrieben. Bei einem Umsatz von 70%

wird eine Selektivität von 94% erreicht. Nachteilig ist die aufwendige Herstellmethode der Rh/MgO-Katalysatoren (s. J. of Cat. 112 (1988), S. 145-156).

- 5 Die DE-A 4,235,466 beschreibt die Festbetthydrierung von Adiponitril zu 6-Aminocapronitril an nach einer speziellen Methode aus Eisenerz hergestellten Eisenschwamm-Katalysatoren (Vollkontakt), die nachträglich mit Cobalt-, Titan-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Ruthenium- oder Iridium dotiert wurden. Aufgrund der geringen
- 10 Oberfläche ($0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigen diese Katalysatoren in der Regel erst bei hohen Drücken und hohen Temperaturen eine brauchbare Aktivität. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist der rasche Aktivitätsverlust: trotz Reduktion der Adiponitril- und Wasserstoff-Belastung, was üblicherweise zu einer Umsatzerhöhung führt,
- 15 ging gemäß Beispiel 7 der Umsatz innerhalb von 24 h um 5 % zurück.

Die DE-A 848,654 beschreibt die kontinuierliche Festbetthydrierung von Adipodinitril an Palladium auf Kieselgel sowie an

20 Metallen der achten Gruppe des Periodensystems, wobei diese Metalle bevorzugt als Spinelle eingesetzt werden. Wesentlicher Nachteil dieser Katalysatoren ist deren unbefriedigende Standzeit.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren bereitzustellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und eine hohe Selektivität hinsichtlich der alpha, omega-Aminonitrile
- 30 und hinsichtlich der Summe aus alpha, omega-Aminonitrile und alpha, omega-Diamine aufweisen.

Demgemäß wurden für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen

35 Dinitrilen geeignete Katalysatoren, enthaltend

- (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt bezogen auf (a)
- 40 20 bis 100 Gew. -% beträgt,
- (b) 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid, eine weitere Eisenverbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew. -% beträgt,

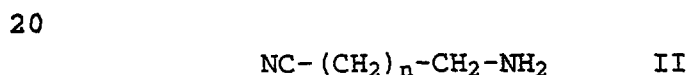
Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden.

- 5 Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren werden aliphatische alpha,omega-Dinitrile der allgemeinen Formel I



- 10 in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5 und 6, bedeutet, eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen I sind Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril ("Adiponitril"), Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril ("Suberonitril"), ganz besonders bevorzugt Adiponitril.

- 15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die vorstehend beschriebenen Dinitrile I in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Verwendung eines Katalysators partiell zu alpha,omega-Aminonitrilen der allgemeinen Formel II



- hydriert, wobei n die vorstehend genannte Bedeutung hat. Besonders bevorzugte Aminonitrile II sind solche, in denen n einen
25 Wert von 2, 3, 4, 5 oder 6 hat, insbesondere 4, d.h. 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminohexansäurenitril ("6-Aminocapronitril"), 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Aminooctansäurenitril, ganz besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

- 30 Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 30 bis 120°C; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 30, vorteilhaft von 2 bis 20, vorzugsweise von 3
35 bis 10, besonders bevorzugt von 4 bis 9 MPa. Die Verweilzeiten sind im wesentlichen von der gewünschten Ausbeute, Selektivität und dem gewünschten Umsatz abhängig; üblicherweise wählt man die Verweilzeit so, daß ein Maximum an Ausbeute erreicht wird, beispielsweise beim Einsatz von Adiponitril im Bereich von 50 bis
40 275, vorzugsweise von 70 bis 200 min.

- Bei der Suspensionsfahrweise setzt man als Lösungsmittel bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin
45 oder Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak ein. Zweckmäßig wählt man eine Dinitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80, be-



Patentansprüche

1. Für die Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen geeignete Katalysatoren, enthaltend
 - (a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt bezogen auf (a) 20 bis 100 Gew.-% beträgt,
 - (b) 10 bis 70 Gew. -% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid, eine weitere Eisen-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew. -% beträgt,
 - (c) 0 bis 1 Gew. -% bezogen auf die Summe aus (a) und (b) eine Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder Zink.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Vollkatalysator ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Trägerkatalysator ist.
4. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einem Festbettreaktor vornimmt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als alpha, omega-Dinitril Adipodinitril einsetzt unter Erhalt von 6-Aminocapronitril.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 30 MPa durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C durchführt.

Catalysts suitable for the preparation of aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles

5

The present invention relates to catalysts suitable for the preparation of aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles.

10

It further relates to processes for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles in the presence of such catalysts and to the use of the catalysts for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles.

15

WO 92/21650 describes the partial hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile in the presence of a Raney nickel catalyst and ammonia as solvent with a yield of 60% at a conversion of 70%. Hexamethyldiamine is formed as a by-product in a 9% yield. The disadvantage of this process is the short on-stream time of the catalyst.

20

US 2,257,814 and US 2,208,598 likewise describe processes for preparing 6-aminocapronitrile starting from adiponitrile using Raney cobalt and iron, nickel and cobalt catalysts on various supports. The disadvantages of these processes are the selectivities of 50 - 60%, which are too low for industrial utilization.

25

30

According to the process of WO 93/16034, the yield of aminocapronitrile can be increased by hydrogenating adiponitrile in the presence of Raney nickel, a base such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide or ammonium hydroxide and a transition metal complex including for example iron, cobalt, chromium or tungsten as transition metal, and a solvent. Reacting within the range from 45 to 60% is said to afford quantitative yields of aminocapronitrile. The disadvantage of this process is the need to recover the usually toxic transition metal complex from the resulting reaction mixture.

35

40

EP-A 161,419 describes the partial hydrogenation of adiponitrile using a rhodium catalyst on a magnesium oxide support. A selectivity of 94% is achieved at a conversion of 70%. The

45

disadvantage is the complicated preparation of the Rh/MgO catalysts (see J. Cat. 112 (1988), 145-156).

DE-A 4,235,466 describes the fixed bed hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile over unsupported iron sponge catalysts prepared from iron ore by a special method and subsequently doped with cobalt, titanium, manganese, chromium, molybdenum, ruthenium or iridium. Owing to their small surface area ($0.8 \text{ m}^2/\text{g}$), these catalysts generally exhibit useful activity only at high pressures and high temperatures. A further disadvantage of this process is the rapid loss of activity: the conversion decreased by 5% over 24 h in Example 7 despite reducing the adiponitrile and hydrogen flow rates, which usually leads to an increase in the conversion.

DE-A 848,654 describes the continuous fixed bed hydrogenation of adiponitrile over palladium on silica gel and over metals of the eighth group of the Periodic Table, these metals preferably being used in the form of spinelums. The essential disadvantage of these catalysts is their satisfactory on-stream time.

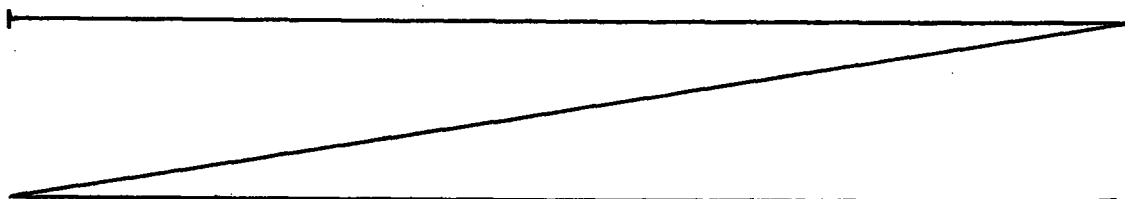
It is an object of the present invention to provide suitable catalysts for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles with a high selectivity in respect of the alpha, omega-aminonitriles and in respect of the sum total of alpha, omega-aminonitriles and alpha, omega-diamines.

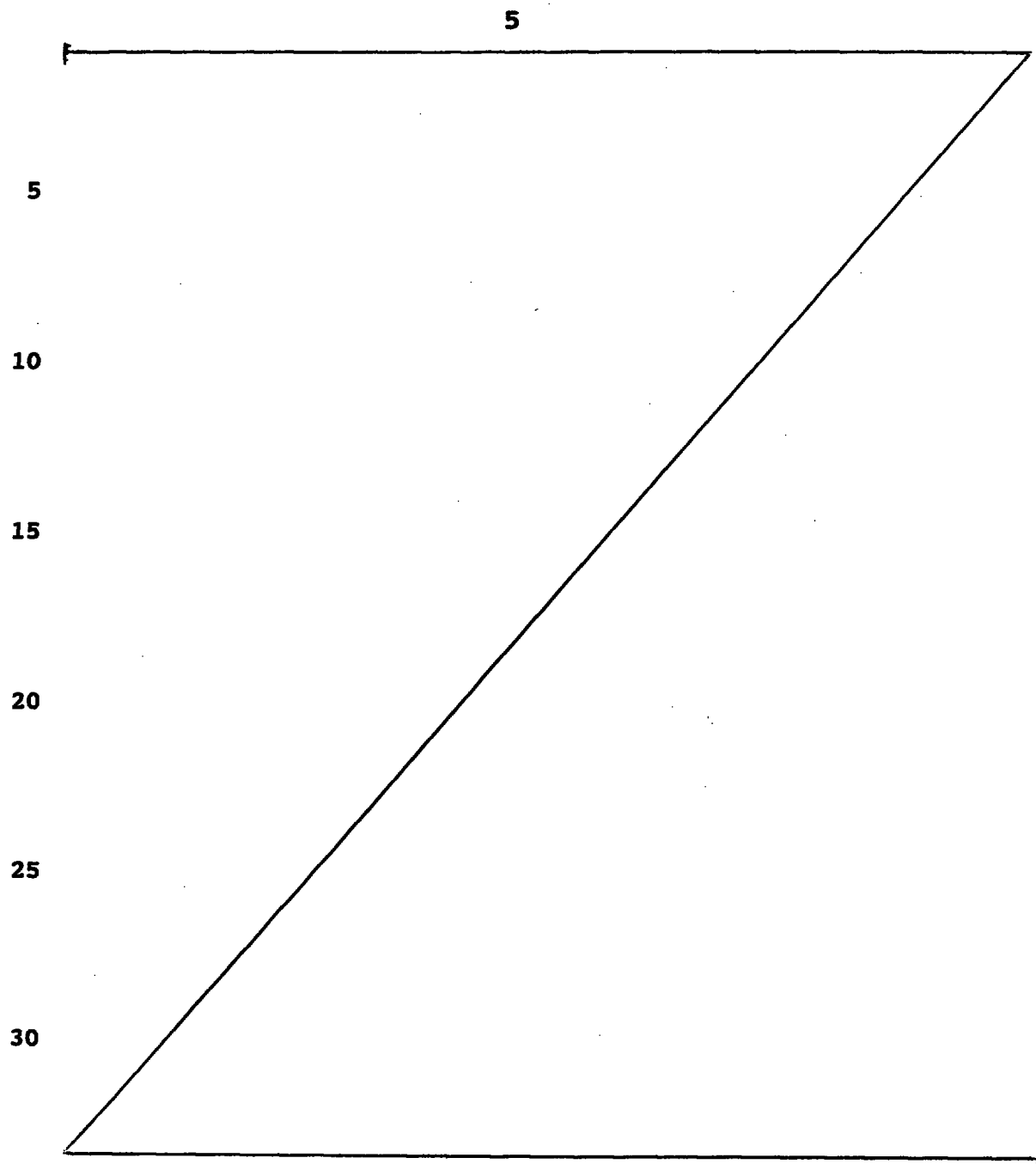
We have found that this object is achieved by catalysts suitable for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles, comprising

(a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight,

(b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight,

45





The catalysts can be used as fixed bed catalysts in the upflow or downflow mode or as suspension catalysts.

Suitable starting materials for the process of the invention are aliphatic alpha, omega-dinitriles of the general formula I



I

45

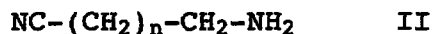
6

where n is an integer from 1 to 10, in particular 2, 3, 4, 5 or 6. Particularly preferred compounds I are succinonitrile, glutaronitrile, adiponitrile, pimelonitrile and suberonitrile, very particular preference being given to adiponitrile.

5

The process of the invention partially hydrogenates the above-described dinitriles I in the presence of a solvent over a catalyst to obtain alpha, omega-aminonitriles of the general formula II

10



where n is as defined above. Particularly preferred aminonitriles II are those in which n is 2, 3, 4, 5 or 6, especially 4, ie. 4-aminobutanenitrile, 5-aminopentanenitrile, 6-aminohexanenitrile ("6-aminocapronitrile"), 7-aminoheptanenitrile and 8-aminooctanenitrile, very particular preference being given to 6-aminocapronitrile.

20

A suspension process is customarily carried out at a temperature within the range from 20 to 150°C, preferably within the range from 30 to 120°C; the pressure is generally chosen within the range from 2 to 30, advantageously from 2 to 10, preferably from 3 to 10, particularly preferably from 4 to 9, MPa. The residence times are essentially dependent on the desired yield, selectivity and the desired conversion; the residence time is customarily chosen so as to maximize the yield, for example within the range from 50 to 275, preferably from 70 to 200, min. in the case of an adiponitrile feed.

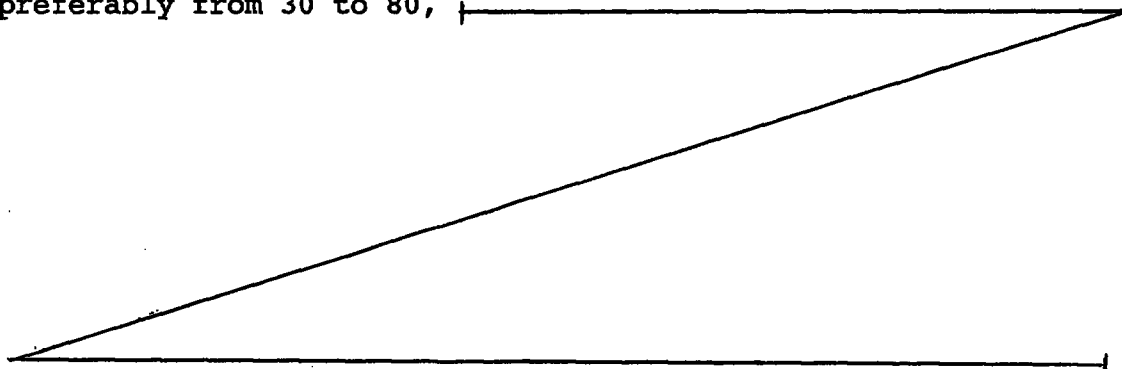
30

A suspension process is preferably carried out with a solvent selected from ammonia, amines, diamines and triamines having from 1 to 6 carbon atoms such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine or alcohols, especially methanol and ethanol, particularly preferably ammonia. It is advantageous to use a dinitrile concentration within the range from 10 to 90, preferably from 30 to 80, +

35

40

45





We claim:

- 5 1. A catalyst suitable for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles, comprising
 - 10 (a) metallic cobalt, a cobalt compound or a mixture thereof, the proportion of metallic cobalt based on (a) being from 20 to 100 % by weight,
 - 15 (b) from 10 to 70 % by weight, based on (a), of metallic iron, iron oxide, a further iron compound or a mixture thereof, the proportion of iron oxide based on (b) being from 20 to 100 % by weight,
 - 20 (c) from 0 to 1 % by weight, based on the sum of (a) and (b), of a compound based on an alkali metal, an alkaline earth metal or zinc.
2. A catalyst as claimed in claim 1 in the form of an unsupported catalyst.
- 25 3. A catalyst as claimed in claim 1 in the form of a supported catalyst.
- 30 4. A process for preparing aliphatic alpha, omega-aminonitriles by partial hydrogenation of aliphatic dinitriles at elevated temperature and elevated pressure in the presence of a catalyst as claimed in any of claims 1 to 3.
- 35 5. A process as claimed in claim 4, wherein the hydrogenation is effected in a fixed bed reactor.
- 40 6. A process as claimed in claim 4 or 5, wherein adiponitrile is used as the alpha, omega-dinitrile to obtain 6-aminocapronitrile.
- 45 7. A process as claimed in any of claims 4 to 6, wherein the hydrogenation is carried out at a pressure within the range from 2 to 30 MPa.



11

8. A process as claimed in any of claims 4 to 7, wherein the hydrogenation is carried out at a temperature within the range from 20 to 150°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

4-1986100

AMENDED SHEET