

Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril

Beschreibung

5

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril-Hexamethyldiamin-Gemischen.

- 10 In der EP-A 11401 wird die Umsetzung von 3-Pentennitril mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Druck in Gegenwart eines Cobalt-Katalysators beschrieben, wobei ein Gemisch aus isomeren Formylvaleronitrilen und die entsprechenden aus den Aldehyden gebildeten Alkohole erhalten werden. Ferner wird die reduktive
- 15 Aminierung von δ -Cyanovaleraldehyd zu Hexamethyldiamin beschrieben. Gemäß Beispiel 4 der genannten Anmeldung wurde ein Gemisch mit 60 % δ -Cyanovaleraldehyd mit Ammoniak und Wasserstoff bei einer Temperatur von 100°C und einem Wasserstoffdruck von 140 bar in Gegenwart von Raney-Nickel während zwei Stunden umgesetzt, wo-
- 20 bei der Umsatz (bezogen auf die δ -Verbindung) nur 25 % betrug. Der niedrige Umsetzungsgrad zeigt, daß es sich bei der aminierenden Hydrierung einer Aldehydgruppe und der Hydrierung einer Nitrilgruppe im gleichen Molekül zu einem Diamin um ein schwieriges Hydrierproblem handelt. Ferner wird die Bildung von 6-Aminocapro-
- 25 nitril nicht beschrieben. Des weiteren ist die Standzeit des verwendeten Katalysators für eine wirtschaftliche Nutzung unbefriedigend.

Aus US-A 2,777,873 ist bekannt, 5-Formylvaleriansäureester mit

30 Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel-, Cobalt-, Eisen-, Platin- oder Palladiumkatalysatoren bei 100 bis 160 °C und Drücken von 1 bis 1 000 Atmosphären aminierend zu 6-Aminocapronsäureestern zu hydrieren. In der EP-A 376 121 ist diese Reaktion auch für Rutheniumkatalysatoren beschrieben, wobei man bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 140 °C und Drücken im Bereich von 40

35 bis 1000 bar arbeitet.

Für die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin in Gegenwart von Ammoniak sind nach US-A 3,461,167, Spalte 3, Zeilen

40 66 bis 74, Cobalt-, Kupfer- und Rheniumkatalysatoren geeignet. Gearbeitet wird bevorzugt bei 70 bis 170 °C und 300 bis 7 000 p.s.i. Nach der US-A 3,471,563 können für diese Umsetzung auch Rutheniumkatalysatoren verwendet werden.

In der EP-A 214 622 wird die Hydroformylierung von 3-Butennitril in Gegenwart von Rhodium/Chelatphosphitkatalysatoren im beschreibenden Teil erwähnt.

- 5 In der WO 94/26688 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man
- (a) interne substituierte Olefine zu endständigen Olefinen isomerisiert,
 - (b) die endständigen Olefine in Gegenwart der internen Olefine
10 bevorzugt hydroformyliert,
 - (c) die Produkte der Hydroformylierung abgetrennt und
 - (d) die internen Olefine in die Isomerisierung zurückgeführt werden.
- 15 In Anspruch 3 der WO 94/26688 werden nitrilhaltige Olefine beansprucht. Als Hydroformylierungs-Katalysatoren werden Rhodium-Triphenylphosphin-Systeme verwendet, in denen das Triphenylphosphin durch geeignete funktionelle Gruppen wasserlöslich gemacht wird.
- 20 In der WO 95/18783 wird die Hydroformylierung von internen nitrilhaltigen Olefinen mit wasserlöslichen Platinkatalysatoren beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein
25 Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, ausgehend von 2- und/oder 3- und/oder 4-Pentennitril entweder 6-Aminocapronitril oder ein Gemisch von 6-Aminocapronitril und Hexamethyldiamin mit einem sehr hohen Umsatz herzustellen. Insbesondere war es das Ziel, ein Verfahren zu finden, das lange
30 Verweilzeiten der Katalysatoren garantiert.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril/Hexamethyldiamin-Gemischen gefunden, indem man

- 35
- a) mindestens ein Pentennitril, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4-Pentennitril mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe als aktive Komponente enthalten, unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustuges I,
40
 - b) aus dem Hydroformylierungsaustrag I gewünschtenfalls Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Katalysator abtrennt unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages II,
45

- c) aus dem Hydroformylierungsaustrag I oder II 5-Formylvaleronitril abtrennt,
- 5 d) das abgetrennte 5-Formylvaleronitril mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rhenium, Kupfer und deren Verbindungen sowie Metallen und Metallverbindungen der achten Nebengruppe, umgesetzt unter Erhalt eines Hydrieraustrages, und
- 10 e) aus dem Hydrieraustrag 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gewinnt.

Erfindungsgemäß setzt man mindestens ein Pentennitril, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4-Pentennitril, bevor-
15 zugt 3- oder 4-Pentennitril, ein.

- 3-Pentennitril, das wichtigste Ausgangsprodukt des Verfahrens, läßt sich beispielsweise durch Anlagerung von Blausäure an Butadien in Gegenwart von Nickel(O)-Phosphit-Komplexen als
20 Katalysatoren herstellen (K. Weissmerel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 4. Auflage, VCH-Verlag Weinheim, 1994, Seite 268).

- 2- und 4-Pentennitril sind beispielsweise durch Isomerisierung
25 von 3-Pentennitril (z.B. in Gegenwart von Ni(O)-Phosphatkomplexen und Lewisäuren, siehe Tolman et al. in Adv. in Catal., Vol. 33, 1985, S. 23; oder in Gegenwart von Hydroformylierungs-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen) zugänglich.

- 30 Die Umsetzung ("Hydroformylierung") des Pentennitrils oder Pentennitril-Gemisches erfolgt erfindungsgemäß mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe als aktive Komponente enthalten unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages I.

- 35 Die Hydroformylierung wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 180°C, insbesondere von 50 bis 130°C und Drücken im Bereich von 0,01 bar bis 100 bar, insbesondere 5 bar bis 20 bar, durchgeführt. Das Molverhältnis des verwendeten Gemischs aus
40 Kohlenmonoxid und Wasserstoff wählt man im allgemeinen im Bereich von 1:100 bis 10:1, insbesondere von 1:20, bis 1:2.

- In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Hydroformylierung in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten
45 Lösungsmitteln wie aromatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen durch wie Toluol oder Cyclohexan. Ebenfalls geeignet sind hochsiedende Ester wie Bis-(2-ethylhexyl)phthalat oder

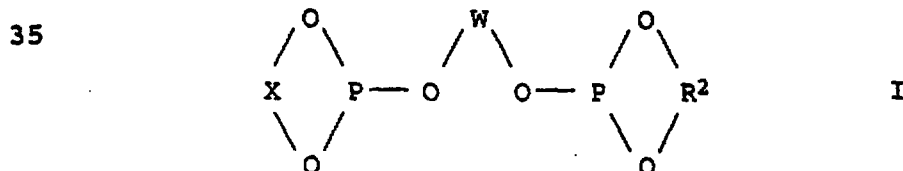
TEXANOL® (ein 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diolmonoisobutytrat der Firma EASTMAN). Besonders bevorzugt sind dabei diejenigen Formylvaleronitrile, die bei der Hydroformylierung der eingesetzten Pentennitrile entstehen sowie solche relativ zu den gebildeten Formylvaleronitrilen höhersiedenden Verbindungen, die durch Kondensation der gerade beschriebenen Formylvaleronitrile während der Hydroformylierung gebildet werden.

Als Katalysatoren setzt man erfindungsgemäß Katalysatoren ein, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe wie Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, als aktive Komponenten enthalten. Besonders bevorzugte Elemente sind Cobalt, Rhodium und Platin.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man Cokatalysatoren wie lipophile oder hydrophile Liganden zu, insbesondere die Sulfon-, Ammonium oder Carbonsäuresalze von Phosphinen, Diphosphinen, Phosphiten oder Di- sowie Polyphosphiten.

Besonders bevorzugt als Katalysatoren für die Hydroformylierung sind nach bisherigen Beobachtungen Rhodiumcarbonylkomplexe wie Rhodiumbis(carbonyl)acetylacetonat ($\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$) in Verbindung mit Cokatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Triarylphosphinen wie Triphenylphosphin, Bis(diarylphosphino)alkanen wie 2,2'-Bis-diphenylphosphinomethyl-biphenyl oder Diphenylphosphinoethan, Triarylphosphiten wie Triphenylphosphit oder Tris-2-tert.-Butylphenylphosphit und Polyphosphiten der Formeln I und II, die beispielsweise aus EP-A 472 071, US-A 4,769,498, EP-A 149 894, EP-A 96 988 und EP-A 96 986 bekannt sind.

Polyphosphite der Formel I sind



in der

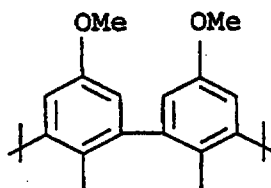
X einen zweiwertigen Bisarylenrest oder R^1 ,
W einen zweiwertigen substituierten oder nicht substituierten Arylen-, Bisarylen- oder Alkylenrest und

5

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten Alkylen- oder ortho-Arylenrest bedeuten,

5 Von den Verbindungen der Formel I sind solche bevorzugt, bei denen die Reste X und W in der Formel I Bisarylenreste, insbesondere den Rest der Formel IV

10



IV

15

und R^2 einen ortho-Phenylen-, 2,2-dimethylpropylen-1,3- oder 1,1,2,2-Tetramethylethylenrest bedeuten. Ferner sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, bei denen W, R^1 und R^2 unabhängig voneinander ortho-Phenylen-, 2,2-Dimethylpropylen-1,3- oder 1,1,2,2-Tetramethylethylenreste bedeuten.

20

Die Polyphosphite der Formel I können nach an sich bekannten Methoden durch eine geeignet gewählte Abfolge von Phosphorhalogenid-Alkohol-Kondensationsreaktion hergestellt werden.

25

a) Beispielsweise setzt man Phosphortrichlorid mit einem Diol unter Bildung eines Monochlorphosphites um:

30

b) setzt dieses Zwischenprodukt mit einem weiteren Diol unter Bildung des korrespondierenden hydroxylsubstituierten Diorganophosphitzwischenprodukt um:

35

c) läßt dieses Diorganophosphitzwischenprodukt mit Phosphortrichlorid unter Bildung des korrespondierenden Phosphordichloridzwischenproduktes reagieren;

d) und schließt mit der Reaktion dieses Dichlorids mit einem entsprechenden Diol unter Bildung des gewünschten Bisphosphites ab.

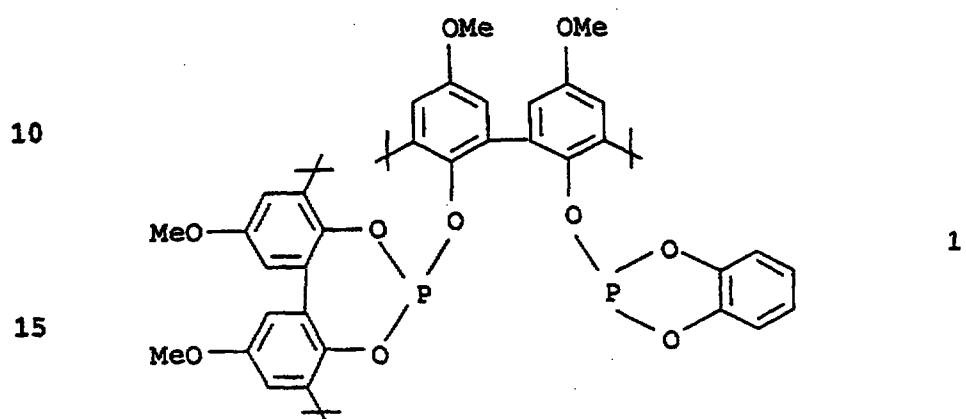
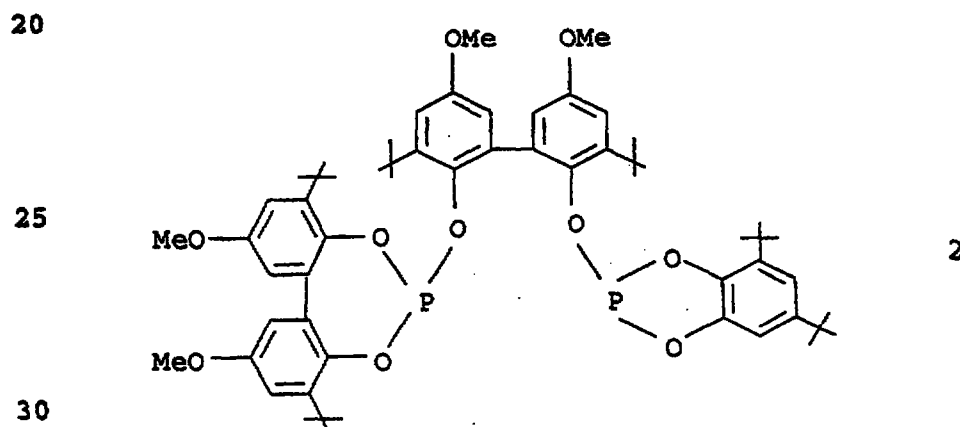
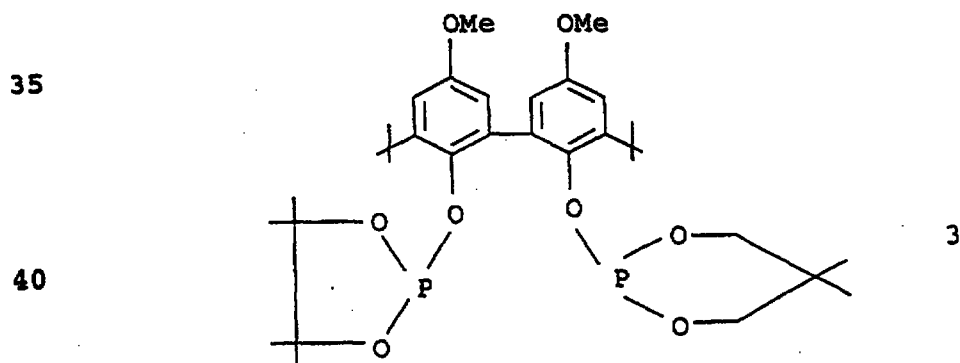
40

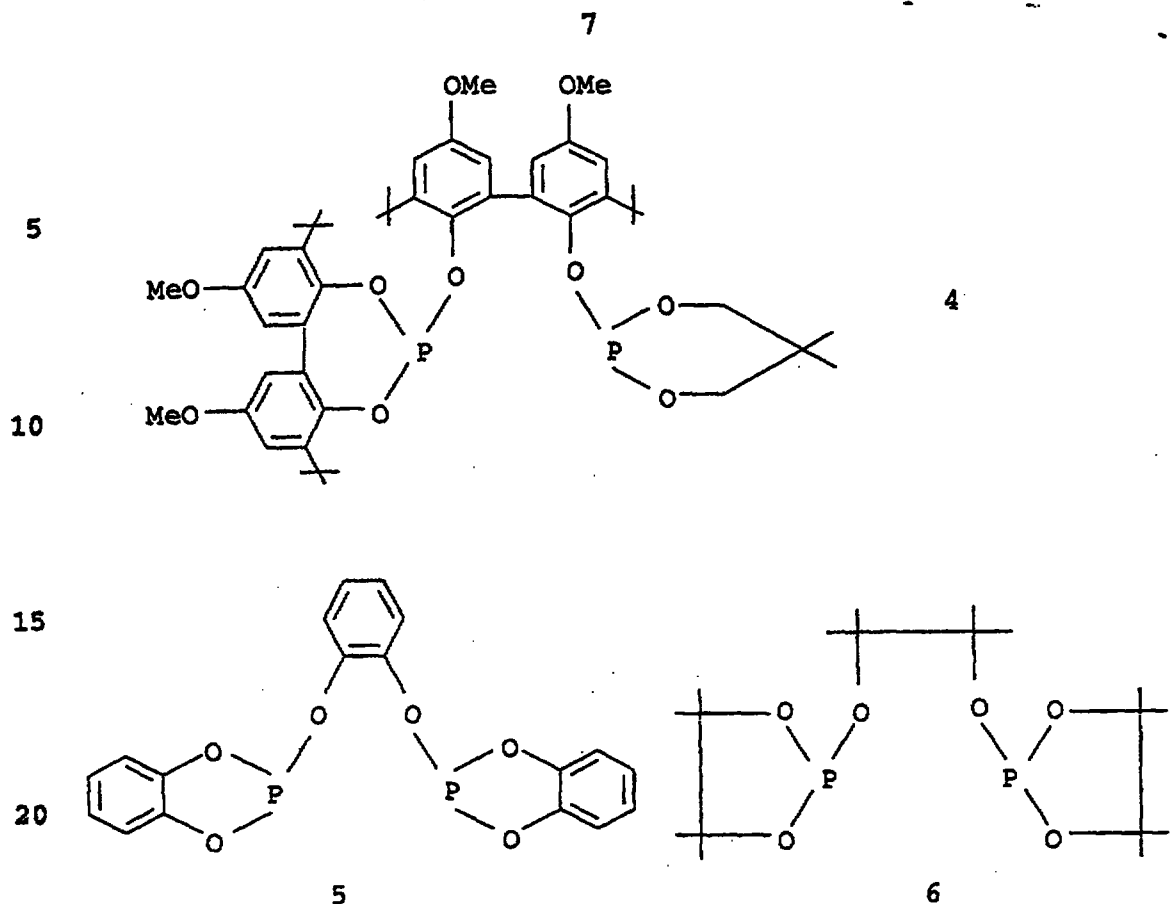
Während dieser Syntheseweg für die Herstellung von unsymmetrisch substituierten Phosphiten erforderlich ist, lassen sich symmetrisch substituierte Verbindungen durch Reaktion des Produktes von Schritt a) mit einem entsprechenden Diol im Molverhältnis 2:1 herstellen.

45

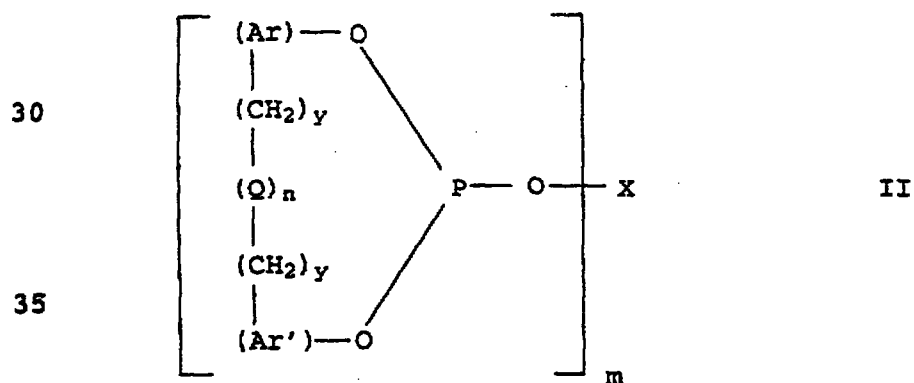
Die genannten Kondensationsreaktionen werden in der Regel in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Toluol in Gegenwart einer Hilfsbase, wie Triethylamin, als HCl-Akzeptor durchgeführt.

5 Geeignete Verbindungen der Formel I sind z.B.





25 Polyphosphite der Formel II sind



In der Formel II bedeuten

40

Ar, Ar' jeweils ein Arylenradikal mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gleich oder verschieden sein sowie substituiert oder nicht substituiert sein können;

X ein m-bindiges Radikal mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylen, Alkylen-oxy-alkylen, Arylen und einen Rest der Formel

45

Arylen-(CH₂)_y-(Q)_n-(CH₂)_y-Arylen

in der die Arylenradikale wie oben definiert sind und

5 y 0 oder 1 ist;

Q eine bivalente Brückengruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, -CO- und -CR³R⁴-, bedeutet, in der R³ und R⁴ jeweils ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Phenyl-, Toly- oder Anisylrest bezeichnen und -NR⁵-, in der R⁵ ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bezeichnet;

15 n 0 oder 1 bedeutet und

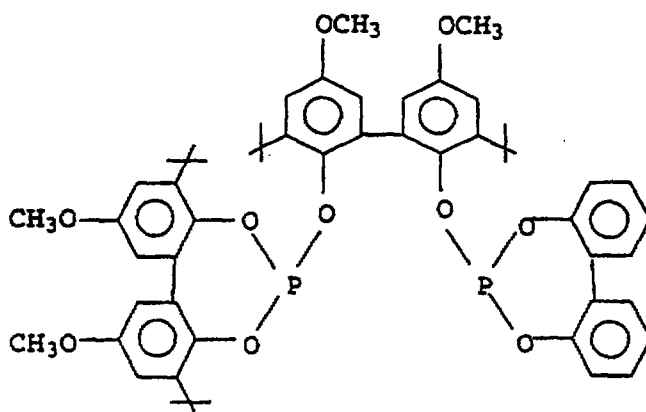
m 2,3,4,5 oder 6 bezeichnet,

In bevorzugten Verbindungen der Formel II bezeichnen Ar und Ar' jeweils einen Phenylenrest, y und n 0 und m 2, wobei die beiden Phenylenreste in o-Stellung miteinander verbunden sind und in o- und p-Stellung zur Bindung an die Sauerstoffbrücke zum Phosphoratom Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder C₁-C₄-Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy- und t-Butylgruppen, als
25 Substituenten haben können.

Besonders bevorzugt ist das Phosphit der Formel III

30

35



III

40

Das Molverhältnis von Pentennitril zu Katalysator wählt man im allgemeinen im Bereich von 100:1 bis 100.000:1, bevorzugt von 500:1 bis 10.000:1.

45

Das Molverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator zu Pentennitrilen beträgt üblicherweise 1:1:100 bis 1:200:100000, insbesondere 1:2:500 bis 1:100:10000.

- 5 Aus dem Hydroformylierungsaustrag trennt man gewünschtenfalls Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Katalysator und gegebenenfalls Lösungsmittel, falls man die Hydroformylierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführte, ab unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages II.
- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform führt man die abgetrennten Stoffe - Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Katalysator und gegebenenfalls Lösungsmittel - in die Hydroformylierungsstufe a) zurück.
- 15 Aus dem Hydroformylierungsaustrag I oder II trennt man erfindungsgemäß 5-Formylvaleronitril ab. Bevorzugt führt man die Abtrennung durch Destillation durch.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform trennt man aus den Hydroformylierungsausträgen I oder II zunächst höhersiedende Bestandteile ("Hochsieder") und den Katalysator ab. Hierbei setzt man besonders bevorzugt thermisch schonende Verfahren ein, die durch beispielsweise sogenannte "Flashverdampfer", Fallfilmverdampfer oder Wischblattverdampfer in an sich bekannter Weise verwirklicht werden können. Die abgetrennten Hochsieder und den Katalysator, insbesondere Rh-haltige Katalysatoren, kann man gewünschtenfalls in die Hydroformylierungsstufe (Stufe a) zurückführen.
- 25 30 Im Falle der Verwendung Cobalt-haltiger Katalysatoren oxidiert man in einer bevorzugten Ausführungsform die Hydroformylierungsausträge I oder II mit Sauerstoff, bevorzugt mit Luft, um Cobalt in eine nichtflüchtige Form, insbesondere Co(II)-Salze, zu überführen.
- 35 Das auf diese Weise von Hochsiedern, beispielsweise Aldolkondensationsprodukte, und Katalysator befreite Gemisch unterwirft man bevorzugt einer weiteren Destillation, in der im Vergleich zu
- 40 Formylvaleronitrilen leichtsiedende Anteile wie unumgesetzte Pentennitrile abgetrennt werden. Die so gewonnenen Pentennitrile kann man teilweise oder vollständig in die Hydroformylierungsstufe zurückführen.
- 45 Um das gewünschte Wertprodukt 5-Formylvaleronitril zu erhalten, wird bevorzugt das nach Abtrennung von Pentennitrilen gewonnene, überwiegend 5-, 4- und 3-Formylvaleronitril enthaltende Reakti-

5 onsgemisch fraktionierend destilliert. Dabei wird 5-Formylvaleronitril (Kp 95°C/3 mbar) von einem Gemisch aus 4- und 3-Formylvaleronitril (Kp 77-81°C/3 mbar) abgetrennt. Das Gemisch der verzweigten Formylvaleronitrile wird im allgemeinen aus dem Verfahren 5 ausgeschleust.

Es war überraschend, daß die Siedepunktsdifferenz zwischen 5-Formylvaleronitril und den verzweigten Isomeren 4- und 3-Formylvaleronitril selbst bei niedrigen Vakua ausreichend groß ist. So beträgt die Siedepunktdifferenz beispielsweise bei einem Druck von 3 mbar 14°C. Somit ist auch im technisch relevanten Vakuumbereich, d.h. bei Drücken von nicht kleiner als 10 mbar, eine wirtschaftlich vertretbare Trennung möglich.

15 Es ist selbstredend, daß auch eine andere Gewinnung von 5-Formylvaleronitril möglich ist, beispielsweise, indem man die Destillation in nur einer Stufe oder in zwei Stufen durchführt.

Nach bisherigen Beobachtungen entsteht je nach Reaktionsbedingungen auch mehr oder weniger 6-Hydroxyvaleronitril. Dieses Produkt stellt insofern auch ein Wertprodukt dar, da es zusammen oder getrennt mit 5-Formylvaleronitril zu 6-Aminocapronitril umgesetzt werden kann.

25 Falls man Formylvaleronitrile als Lösungsmittel einsetzen möchte, so schleust man zweckmäßig den gewünschten Anteil an entstandenen Formylvaleronitrilen aus und führt den Rest im Kreis zurück.

Erfindungsgemäß setzt man 5-Formylvaleronitril bei Temperaturen im Bereich von 40°C bis 150°C, vorteilhaft von 50°C bis 140°C, insbesondere von 60°C bis 130°C, und Drücken im Bereich von 2 bis 350, vorteilhaft von 20 bis 300 bar, insbesondere von 40 bis 250 bar, mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren in einem ersten Schritt (Stufe a)) unter Erhalt eines 35 Hydrieraustrages um.

Die Umsetzung führt man bevorzugt in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel durch, wobei der Ammoniak gleichzeitig als Reaktionspartner dient. Die Ammoniak-Menge beträgt in der Regel 1 bis 40 80 Mol, insbesondere 10 bis 50 Mol Ammoniak pro Mol 5-Formylvaleronitril. Es kann auch vorteilhaft sein, zusätzlich zu Ammoniak ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole, Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe mitzuverwenden, wobei man im allgemeinen ein Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel 45 zu 5-Formylvaleronitril im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1, vor-

zugsweise von 0,5 : 1 bis 3 : 1, wählt. Besonders bevorzugt sind Alkohole wie Methanol und Ethanol.

Die Menge an Wasserstoff wählt man üblicherweise so, daß das Mol-
5 verhältnis von Wasserstoff zu 5-Formylvaleronitril im Bereich von 1 : 1 bis 100 : 1, insbesondere von 5 : 1 bis 50 : 1 liegt.

Als Katalysatoren setzt man erfindungsgemäß Hydrierkatalysatoren ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Metallen oder Metallverbindungen von Rhenium, Kupfer und den Elementen der
10 achten Nebengruppe (nachfolgend als "Hydriermetalle" bezeichnet), insbesondere Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, besonders bevorzugt Ruthenium, Cobalt, Palladium und Nickel, mit der Maßgabe, daß der Hydrierkatalysator nicht Kupfer, Nickel oder Kupfer und Nickel
15 als einzige Komponenten enthält.

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

Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder
25 Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden. Dabei wählt man bevorzugt eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1 kg 5-Formylvaleronitril/l Katalysator • Stunde.

30 Es ist auch möglich, Verbindungen der oben genannten Metalle als homogen gelöste Hydrierkatalysatoren zu verwenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die oben genannten Katalysatoren weiterhin 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,1 bis 5
35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Hydriermetallen (berechnet als Elemente), mindestens eines Promotors auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Silber, Gold, Mangan, Zink, Cadmium, Blei, Zinn, Scandium, Yttrium, Lanthan und der Lanthanidelemente, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolf-
40 ram, Vanadium, Tantal, Antimon, Bismuth, Aluminium enthalten, sowie ferner durch 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Hydriermetalle (berechnet als Elemente), einer Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalles oder eines Erdalkalimetalles dotiert sein, vorzugsweise Alkalimetall- und
45 Erdalkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kalium-

hydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid, besonders bevorzugt Lithiumhydroxid.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren
- 5 können z. B. sogenannte Fällungskatalysatoren sein. Solche Katalysatoren können hergestellt werden, indem man ihre katalytisch aktiven Komponenten aus deren Salzlösungen, insbesondere aus den Lösungen von deren Nitraten und/oder Acetaten, beispielsweise durch Zugabe von Lösungen von Alkalimetall- und/oder Erd-
- 10 alkalimetallhydroxid- und/oder Carbonat-Lösungen, z. B. schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate, basische Salze oder Carbonate ausfällt, die erhaltenen Niederschläge anschließend trocknet und diese dann durch Calcinierung bei Temperaturen im Bereich von im allgemeinen 300 bis 700°C, insbesondere von 400 bis 600°C in die
- 15 entsprechenden Oxide, Mischoxide und/oder gemischtvalentigen Oxide umwandelt, welche in der Regel durch eine Behandlung mit Wasserstoff oder mit Wasserstoff enthaltenden Gasen bei üblicherweise 50 bis 700°C, insbesondere 100 bis 400°C, zu den betreffenden Metallen und/oder oxidischen Verbindungen niederer
- 20 Oxidationsstufe reduziert, und dabei in die eigentliche, katalytisch aktive Form überführt werden. Hierbei wird in der Regel so lange reduziert, bis kein Wasser mehr gebildet wird.

- Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren, die ein Träger-
- 25 material enthalten, kann die Fällung der katalytisch aktiven Komponenten in Gegenwart des betreffenden Trägermaterials erfolgen. Die katalytisch aktiven Komponenten können vorteilhaft aber auch gleichzeitig mit dem Trägermaterial aus den betreffenden Salzlösungen gefällt werden. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Ver-
- 30 fahren Hydrierkatalysatoren eingesetzt, welche die die Hydrierung katalysierenden Metalle oder Metallverbindungen auf einem Trägermaterial abgeschieden enthalten. Außer den oben genannten Fällungskatalysatoren, welche außer den katalytisch aktiven Komponenten noch zusätzlich ein Trägermaterial enthalten, eignen sich
- 35 für das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen solche Trägermaterialien, bei denen die katalytisch-hydrierend wirkende Komponenten, z. B. durch Imprägnierung, auf ein Trägermaterial aufgebracht worden sind.

- 40 Die Art der Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle auf den Träger ist in der Regel nicht kritisch und kann auf verschiedenlei Art und Weise bewerkstelligt werden. Die katalytisch aktiven Metalle können auf diesen Trägermaterialien z.B. durch Tränkung mit Lösungen oder Suspensionen der Salze oder Oxide der betreffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der
- 45 Metallverbindungen zu den betreffenden Metallen oder Verbindungen niederer Oxidationsstufe mittels eines Reduktionsmittels, vor-

zugsweise mit Wasserstoff oder komplexen Hydriden, aufgebracht werden.

Eine andere Möglichkeit zur Aufbringung der katalytisch aktiven
5 Metalle auf diese Träger besteht darin, die Träger mit Lösungen
thermisch leicht zersetzbarer Salze, z. B. mit Nitraten oder
thermisch leicht zersetzbaren Komplexverbindungen, z. B.
Carbonyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Metalle,
zu imprägnieren und den so getränkten Träger zwecks thermischer
10 Zersetzung der adsorbierten Metallverbindungen auf Temperaturen
im Bereich von in der Regel 300 bis 600°C zu erhitzen. Diese ther-
mische Zersetzung wird vorzugsweise unter einer Schutzgas-
atmosphäre vorgenommen. Geeignete Schutzgase können beispiels-
weise Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff oder ein Edelgas
15 sein.

Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle auf dem
Katalysatorträger durch Aufdampfen oder durch Flammgespritzen abge-
schieden werden. Der Gehalt dieser Trägerkatalysatoren an den ka-
20 talytisch aktiven Metallen ist prinzipiell für das Gelingen des
erfindungsgemäßen Verfahrens nicht kritisch. Es versteht sich für
den Fachmann von selbst, daß höhere Gehalte dieser Träger-
katalysatoren an katalytisch aktiven Metallen üblicherweise zu
höheren Raum-Zeit-Umsätzen führen können als niedrigere Gehalte.
25 Im allgemeinen werden Trägerkatalysatoren verwendet, deren Gehalt
an katalytisch aktiven Metallen 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise
0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator beträgt.
Da sich diese Gehaltsangaben auf den gesamten Katalysator inklu-
sive Trägermaterial beziehen, die unterschiedlichen Träger-
30 materialien jedoch sehr unterschiedliche spezifische Gewichte und
spezifische Oberflächen haben, können diese Angaben nach bisheri-
gen Beobachtungen aber auch unter- oder überschritten werden,
ohne daß sich dies nachteilig auf das Ergebnis des erfindungs-
gemäßen Verfahrens auswirkt. Selbstverständlich können auch meh-
35 rere der katalytisch aktiven Metalle auf dem jeweiligen Träger-
material aufgebracht sein. Weiterhin können die katalytisch akti-
ven Metalle beispielsweise nach dem Verfahren von DE-A 2 519 817,
EP-A 1 477 219 und EP-A 285 420 auf den Träger aufgebracht wer-
den. In den Katalysatoren gemäß den vorgenannten Schriften liegen
40 die katalytisch aktiven Metalle als Legierung vor, die durch
thermische Behandlung und/oder Reduktion der z. B. durch Tränkung
mit einem Salz oder Komplex der zuvor genannten Metalle erzeugt
werden können.

Sowohl die Aktivierung der Fällungskatalysatoren als auch der Trägerkatalysatoren kann auch in situ zu Beginn der Reaktion durch den anwesenden Wasserstoff erfolgen, bevorzugt werden diese Katalysatoren jedoch vor ihrer Verwendung separat aktiviert.

5

Aus dem in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Hydrieraustrag gewinnt man nach üblichen Methoden wie Destillation 6-Aminocapronitril, gegebenenfalls zusammen mit Hexamethyldiamin (Stufe b)).

10

In einer bevorzugten Ausführungsform trennt man vor der Gewinnung von 6-Aminocapronitril und gewünschtenfalls Hexamethyldiamin in Stufe e) überschüssigen Ammoniak, Wasserstoff und gewünschtenfalls den Katalysator ab.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform behandelt man 5-Formylvaleronitril zunächst bei Temperaturen im Bereich 40 bis 150°C mit Ammoniak (Stufe d') unter Erhalt eines ammoniakalischen Austrags. Dies kann beispielsweise in einem Vorreaktor erfolgen.

20 Diese Umsetzung kann in Abwesenheit oder aber bevorzugt in Anwesenheit eines sauren, homogenen oder heterogenen Katalysators erfolgen. Die Katalysator-Belastung beträgt dabei (im Falle von heterogenen Katalysatoren) üblicherweise 0,1 bis 2,0 kg 5-Formylvaleronitril/l Katalysator • Stunde.

25

Der ammoniakalische Austrag kann dann gewünschtenfalls vom sauren Katalysator befreit werden (Stufe e').

In einer weiteren Stufe (Stufe f) setzt man den ammoniakalischen
30 Austrag aus d') bzw. die ammoniakalische Lösung mit Ammoniak und Wasserstoff aus e') in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metallen oder Metallverbindungen der Elemente Kupfer, Rhenium und Elementen der achten Nebengruppe, um unter Erhalt eines Hydrieraustrags, wobei das
35 Verfahren in der Regel wie das weiter oben beschriebene Verfahren durchgeführt wird.

Im Anschluß daran (Stufe g)) gewinnt man in an sich bekannter Art und Weise 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethylen-
40 diamin aus dem Hydrieraustrag.

Als saure Katalysatoren kann man beispielsweise Zeolithe in der H-Form, saure Ionentauscher, Heteropolysäuren, saure und super-saure Metalloxide, die gegebenenfalls mit Sulfat oder Phosphat
45 dotiert wurden und anorganische oder organische Säuren, verwenden.

Als Zeolithe eigenen sich beispielsweise Vertreter aus der Morde-
nit-Gruppe oder engporige Zeolithe vom Erionit- bzw. Chabasit-Typ
oder Zeolithe von Faujasit-Typ, z. B. Y-, X- oder L-Zeolithe. In
diese Gruppe gehören auch die sogenannten "ultrastabilen" Zeoli-
5 the des Faujasittyps, d. h. dealuminierte Zeolithe.

Besonders vorteilhaft unter den Zeolithen sind solche mit
Pentasilstruktur wie ZSM-5, ZSM-11 und ZBM-10. Diese haben als
Grundbaustein einen aus SiO_2 -Tetraedern aufgebauten Fünfring ge-
10 meinsam. Sie sind durch ein hohes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gekenn-
zeichnet sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe
vom Typ A und denen vom Typ X oder Y liegen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Heteropolysäuren sind anorgani-
15 sche Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolyssäuren mindestens
zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Als Beispiele seien
Dodecawolframphosphorsäure $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Dodecamolybdophosphor-
säure $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ genannt. Prinzipiell können die in EP-A 158
229 genannten Katalysatoren und Katalysatorkombinationen einge-
20 setzt werden.

Bevorzugte Heteropolysäuren sind Heteropolysäuren von Molybdän
oder Wolfram mit Phosphorsäure, Tellursäure, Selensäure, Arsen-
säure, Kieselsäure, insbesondere mit Phosphorsäure.

25

Die Protonen der Heteropolysäuren können teilweise durch Metall-
ionen ersetzt sein, bevorzugt sind dabei die Alkali- und Erd-
alkalimetallionen.

30 Bevorzugte saure Ionentauscher sind z. B. vernetzte Polystyrole
mit Sulfonsäuregruppen.

Saure Metalloxide sind beispielsweise SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 ,
 PbO_2 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 usw. oder Kombinationen einzelner
35 Oxide. Die Oxide können zur Säurestärkerhöhung auch mit Mineral-
säuren wie z. B. Schwefelsäure behandelt werden.

Als Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren wie Schwefelsäure
und Phosphorsäure sowie organische Säuren, wie z. B. Sulfonsäuren
40 geeignet.

Als supersaure Metalloxide sind z. B. Sulfat-dotiertes ZrO_2 oder
Molybdän- oder Wolfram enthaltendes ZrO_2 geeignet.

45 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform führt man die Hy-
drierung an einem Hydriermetall, aufgebracht auf einem der ge-
nannten oxidischen Träger, durch. Nach Entfernung von überschüs-

sigem Wasserstoff und gegebenenfalls des Katalystors wird der Hydrier austrag bevorzugt durch fraktionierende Destillation zu 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin aufgearbeitet.

5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man 6-Aminocapronitril mit sehr guten Umsätzen, guten Ausbeuten und Selektivitäten. Es ist auch möglich, durch Variation von Temperatur und Katalysatorbelastung Gemische aus 6-Aminocapronitril und Hexamethyldiamin zu erhalten. Dabei begünstigen höhere Temperaturen und niedrige Katalysatorbelastungen die Bildung von Hexamethyldiamin, niedrigere Temperaturen und hohe Katalysatorbelastungen die Bildung von 6-Aminocapronitril.

15 6-Aminocapronitril und Hexamethyldiamin stellen wichtige Faser-
vorprodukte dar. 6-Amino-capronitril läßt sich zu Caprolactam,
dem Vorprodukt für die Herstellung von Nylon 6, cyclisieren.
Hexamethyldiamin wird hauptsächlich mit Adipinsäure zu dem so-
genannten AH-Salz, der Vorstufe von Nylon 6.6, umgesetzt.

20

Beispiele

Beispiel 1

25 In einem 1 l-Hubrührautoklaven wurden 100 g 3-Pentennitril, 350 g
m-Xylol als Lösungsmittel und 0,08 Gew.-% Cobalt in Form von
Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator auf 105°C aufgeheizt. Nach
Erreichen der Endtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem
Gemisch aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ und einem Druck von 140
30 bar versetzt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor
durch Nachpressen eines Gasgemisches aus 50 Vol.-% CO und 50
Vol.-% H₂ konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stun-
den wurde die Reaktion durch Abkühlen und Druckablassen abgebro-
chen. Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches ergab folgende
35 Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (in Mol-%):

Umsatz	7,5	(Umsatz an 3-Pentennitril)
Selektivität		
Valeronitril		9,0
40 5-Formylvaleronitril		39,0
3- und 4-Formylvaleronitril		52,0

Die Ausbeute an Formylvaleronitrilen (Summe aus 3-, 4- und 5-FVN)
betrug 6,8 %, das Molverhältnis von 5-Formylvaleronitril zu 3-
45 und 4-Formylvaleronitril betrug 43 : 57.

Beispiel 2

In einem 1 l-Hubrührautoklaven wurden 100 g 3-Pentennitril, 350 g m-Xylol als Lösungsmittel und 0,04 Gew.-% Cobalt in Form von 5 Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator auf 170°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ und einem Druck von 280 bar versetzt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen eines Gasgemisches aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen und Druckablassen abgebrochen. Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches ergab folgende Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (in Mol-%):

15	Umsatz	> 99,9
	Selektivität	
	Valeronitril	41,0
	5-Formylvaleronitril	16,0
	3- und 4-Formylvaleronitril	6,4
20	6-Hydroxycapronitril	23,0
	4- und 5-Hydroxymethylvaleronitril	3,6

Die Ausbeute an 5-Formylvaleronitril und 6-Hydroxycapronitril betrug zusammen 39 % und das Molverhältnis 5-Formylvaleronitril zu 25 3- und 4-Formylvaleronitril betrug 60 : 40.

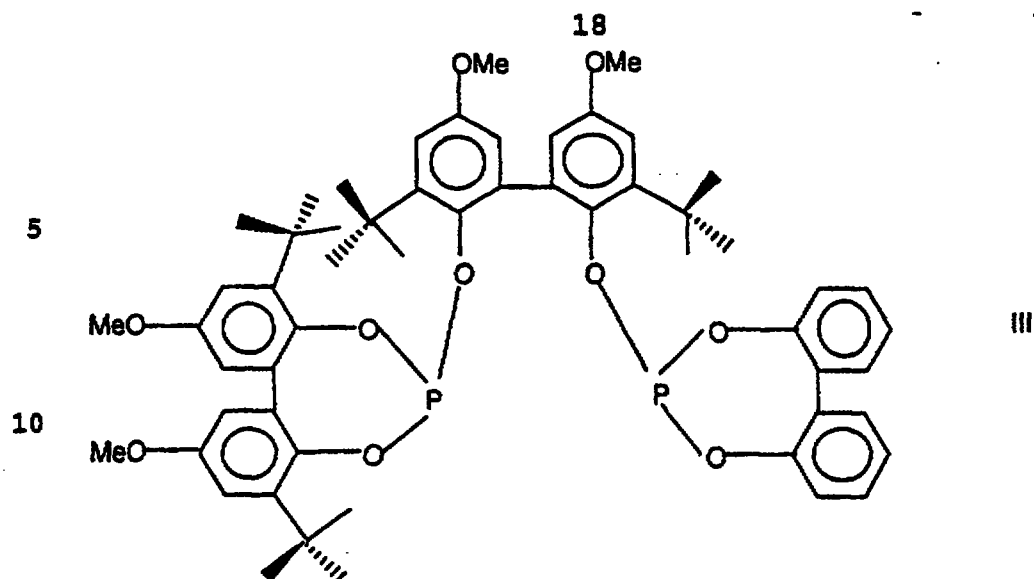
Beispiel 3

In einem 300 ml-HC-Autoklaven mit Magnetührung wurden 20 g 30 3-Pentennitril, 100 g Toluol als Lösungsmittel, 100 ppm Rhodium in Form der Komplexverbindung Rh(CO)₂acac (acac = Acetylacetonat, 25 mg) und das Bisphosphit der Formel III (557 mg) (sechsfacher molaren Überschuß bezogen auf Rhodium)

35

40

45



15

auf 100 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ bei einem Druck von 5 bar versetzt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen eines Gasgemisches aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ über einen Druckregler auf 5 bar konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Druckablassen abgebrochen. Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches ergab folgende Resultate (Angaben in Mol-%):

25

Umsatz: > 99,9

Selektivität

2-, 4-Pentennitril	19,5
Valeronitril	21,3
5-Formylvaleronitril	29,7
3- und 4-Formylvaleronitril	29,5

30

Die Ausbeute an Wertprodukt 5-Formylvaleronitril betrug 29,7 %, das Molverhältnis von 5-Formylvaleronitril zu 3- und 4-Formylvaleronitril betrug 50,2:49,8.

35

Beispiel 4

In einem 300 ml-HC-Autoklaven mit Magnetührung wurden 20 g 3-Pentennitril, 100 g Palatinol®C (Di-n-Butylphthalat) als Lösungsmittel, 100 ppm Rhodium in Form der Komplexverbindung Rh(CO)₂acac (acac = Acetylacetonat, 25 mg) und Triphenylphosphit in einem auf Rhodium bezogenen fünfundzwanzigfachen molaren Überschuß auf 100 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ bei einem Druck von 5 bar versetzt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen eines Gas-

45

19

gemisches aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ über einen Druckregler auf 5 bar konstant gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Druckablassen abgebrochen. Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches 5 ergab folgende Resultate (Angaben in Mol-%):

	Umsatz:	98,6
	Selektivität	
	2-, 4-Pentennitrile	0
10	Valeronitril	10,3
	5-Formylvaleronitril	18,2
	3- und 4-Formylvaleronitril	71,5

Die Ausbeute an Wertprodukt 5-Formylvaleronitril betrug 17,9 %, das Molverhältnis 5-Formylvaleronitril zu 3- und 4-Formylvaleronitril betrug 20 : 80.

Beispiel 5

- 20 In einem 300 ml-HC-Autoklaven mit Magnetührung wurden 20 g 4-Pentennitril, 100 g Toluol als Lösungsmittel, 100 ppm Rhodium in Form der Komplexverbindung Rh(CO)₂acac (acac = Acetylacetonat, 25 mg) und das Bisphosphit der Formel III (557 mg) (sechsfacher molaren Überschuß bezogen auf Rhodium) auf 100 °C aufgeheizt. Nach
- 25 Erreichen der Endtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ bei einem Druck von 5 bar versetzt. Während der Reaktion wurde der Druck im Reaktor durch Nachpressen eines Gasgemisches aus 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ über einen Druckregler auf 5 bar konstant gehalten.
- 30 Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Druckablassen abgebrochen. Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches ergab folgende Resultate (Angaben in Mol-%):

35	Umsatz:	> 99,9
	Selektivität	
	2-, 4-Pentennitrile	34,0
	Valeronitril	6,0
	5-Formylvaleronitril	49,2
40	3- und 4-Formylvaleronitril	10,8

Die Ausbeute an Wertprodukt 5-Formylvaleronitril betrug 49,2 %, das Molverhältnis von 5-Formylvaleronitril zu 3- und 4-Formylvaleronitril betrug 82 : 18.

Beispiel 6

Mehrere nach Beispiel 3 erhaltene Hydroformylierungsausträge wurden vereinigt. Nach Abdestillieren von 2-, 4-Pentennitril und 5 Valeronitril wurden 130 g eines Reaktionsgemisches erhalten, das laut gaschromatographischer Analyse zu 48 Gew.-% aus 5-Formylvaleronitril und zu 46 Gew.-% aus 4- und 3-Formylvaleronitril bestand. Durch fraktionierende Destillation an einer Drehbandkolonne wurden hieraus 59 g 5-Formylvaleronitril vom Siedepunkt 10 93 - 95 °C/3 mbar (Reinheit 99 %) und 56 g 4- + 3-Formylvaleronitril vom Siedepunkt 77 - 81 °C/3 mbar (Reinheit 4- + 3-Isomeres 96 %) erhalten.

Beispiel 7

15

In einem 300 ml Autoklaven mit Probenahmeschleuse (Werkstoff HC 4) wurden 11 g 5-Formylvaleronitril und 3 g Ru (3 %)/Al₂O₃ (4 mm-Stränge) unter Schutzgas (Argon) eingefüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und 150 ml NH₃ wurden aufgepreßt. Die 20 Durchmischung erfolgte mit einem Magnetrührer. Nach Erhitzen auf 80 °C (Eigendruck: ca. 39 bar) wurde das Gemisch noch 2 Stunden bei 80 °C gehalten und dann der Gesamtdruck durch Wasserstoff auf 70 bar erhöht. Der Druck von 70 bar wurde durch ständiges Nachpressen von Wasserstoff gehalten. Nach 25 Stunden wurde der Auto- 25 klav entspannt und der Hydrieraustrag gaschromatographisch analysiert. Als Produkte entstanden 73 % 6-Aminocapronitril und 12 % Hexamethyldiamin. Der Umsatz betrug 100 %.

30

35

40

45

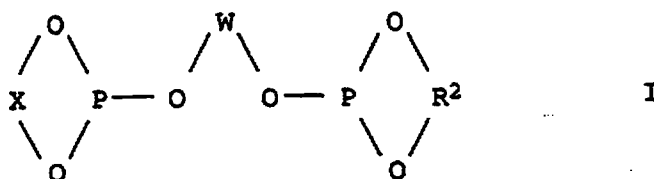


Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril/Hexamethyldiamin-Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) mindestens ein Pentennitril, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4- Pentennitril mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe als aktive Komponente enthalten, unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages I,
 - b) aus dem Hydroformylierungsaustrag I gewünschtenfalls Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Katalysator abtrennt unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages II,
 - c) aus dem Hydroformylierungsaustrag I oder II 5-Formylvaleronitril abtrennt,
 - d) das abgetrennte 5-Formylvaleronitril mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rhenium, Kupfer und deren Verbindungen sowie Metallen und Metallverbindungen der achten Nebengruppe, umgesetzt unter Erhalt eines Hydrieraustrages, und
 - e) aus dem Hydrieraustrag 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Gewinnung von 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin in Stufe e) überschüssigen Ammoniak, Wasserstoff und gewünschtenfalls den Hydrierkatalysator abtrennt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe a) Katalysatoren verwendet, die Cobalt oder Rhodium oder Platin als aktive Komponente enthalten.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Stufe a) in Gegenwart von Rhodiumcarbonylkomplexen als Katalysatoren durchführt, wobei man Cokatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Triarylphosphinen, Bis(diarylphosphino)alkanen, Triarylphosphiten oder Polyphosphiten der Formeln I und II



22



5

in der

10

X

einen zweiwertigen Bisarylenrest oder R^1 ,

W

einen zweiwertigen substituierten oder nicht substituierten Arylen-, Bisarylen- oder Alkylenrest und

R^1 und R^2

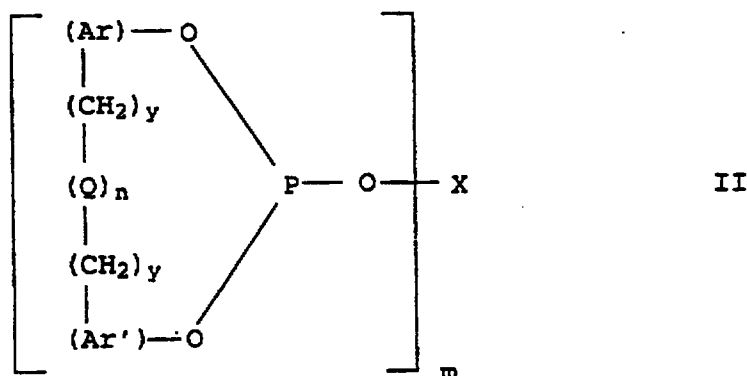
gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten Alkylen oder ortho-

15

Arylenrest bedeuten,

20

25



30

wobei

Ar, Ar'

jeweils ein Arylenradikal mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gleich oder verschieden sein sowie substituiert oder nicht substituiert sein können;

35

X

ein m-bindiges Radikal mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkylen, Alkylen-oxy-alkylen, Arylen und ein Rest der Formel

40

Arylen- $(\text{CH}_2)_y$ -(Q) $_n$ -(CH $_2$) $_y$ -Arylen

in der die Arylenradikale wie oben definiert sind und

45

y

0 oder 1 ist;



- Q eine bivalente Brückengruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, -CO- und -CR³R⁴-, bedeutet, in der R³ und R⁴ jeweils ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Phenyl-, Toly- oder Anisylrest bezeichnen und -NR⁵-, in der R⁵ ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bezeichnet;
- n 0 oder 1 bedeutet und
- m eine ganze Zahl von 2 bis 6 bezeichnet,
- zusetzt, wobei die Cokatalysatoren gewünschtenfalls mit Sulfonat- oder Carboxylatgruppen versetzt sein können.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein molares Verhältnis von Cokatalysator (gerechnet als Äquivalent Phosphor) zu Rhodium von 1 : 1 bis 300 : 1 wählt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Stufe a) und/oder d) in Gegenwart eines Lösungsmittel durchführt.
7. Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril/Hexamethyldiamin-Gemischen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle der Stufen d) und e) folgende Stufen durchführt:
- d') 5-Formylvaleronitril zunächst mit Ammoniak, gewünschtenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators, behandelt unter Erhalt eines ammoniakalischen Austrags,
- e') gewünschtenfalls anschließend den sauren Katalysator abtrennt unter Erhalt einer ammoniakalischen Lösung,
- f) den ammoniakalischen Austrag aus d') bzw. die Lösung aus e') mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Rhenium und deren Verbindungen sowie Metallen und Metallverbindungen der achten Nebengruppe, umgesetzt unter Erhalt eines Hydrieraustrages und
- g) aus dem Hydrieraustrag 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gewinnt.



Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronitril

Zusammenfassung

5

Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril/Hexamethyldiamin-Gemischen, indem man

- 10 a) mindestens ein Pentennitril, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4- Pentennitril mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe als aktive Komponente enthalten, unter Erhalt eines Hydroformylierungsaus-
trages I,
- 15 b) aus dem Hydroformylierungsaustrag I gewünschtenfalls Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Katalysator abtrennt unter Erhalt eines Hydroformylierungsaus-
trages II,
- 20 c) aus dem Hydroformylierungsaustrag I oder II 5-Formylvaleronitril abtrennt,
- 25 d) das abgetrennte 5-Formylvaleronitril mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rhenium, Kupfer und deren Verbindungen sowie Metallen und Metallverbindungen der achten Nebengruppe, umgesetzt unter Erhalt eines Hydrier-
aus-
trages, und
- 30 e) aus dem Hydrier-
aus-
trag 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gewinnt.

35

40

45

Preparation of 6-aminocapronitrile

The present invention relates to a process for preparing 6-amino-
5 capronitrile or 6-aminocapronitrile-hexamethylenediamine mixtures.

EP-A 11401 describes the reaction of 3-pentenitrile with carbon monoxide and hydrogen under superatmospheric pressure in the
10 presence of a cobalt catalyst to obtain a mixture of isomeric formylvaleronitriles and the corresponding alcohols obtained from the aldehydes. The cited reference further describes the reductive amination of δ -cyanovaleraldehyde to hexamethylenediamine. According to Example 4 of the cited reference, a 60% δ -cyano-
15 valeraldehyde mixture was reacted with ammonia and hydrogen at 100°C and a hydrogen pressure of 140 bar in the presence of Raney nickel for two hours, but the conversion (based on the δ compound) was only 25%. The low conversion shows that the reductive amination of an aldehyde group and the hydrogenation of a nitrile
20 group in one and the same molecule, to a diamine, constitutes a difficult hydrogenation problem. Furthermore, the formation of 6-aminocapronitrile is not described. Moreover, the stream factor of the catalyst used is unsatisfactory for industrial utilization.

25 US-A 2,777,873 discloses reductively aminating 5-formylvaleric esters with ammonia and hydrogen in the presence of nickel, cobalt, iron, platinum or palladium catalysts at from 100 to 160°C and pressures from 1 bis 1000 atmospheres to obtain 6-amino-
30 caproic esters. EP-A 376 121 also describes this reaction for ruthenium catalysts, at temperatures within the range from 80 to 140°C and pressures within the range from 40 to 1000 bar.

According to US-A 3,461,167 (column 3, lines 66 to 74), cobalt,
35 copper and rhenium catalysts are suitable for hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine in the presence of ammonia. The preferred conditions are 70-170°C and 300-7000 psi. According to US-A 3,471,563, this reaction can also be carried out with ruthenium catalysts.

40 EP-A 214 622 mentions the hydroformylation of 3-butenitrile in the presence of rhodium/chelate phosphite catalysts in the description.

45 WO 94/26688 describes a process comprising

(a) isomerizing internal substituted olefins to terminal olefins,

- (b) preferentially hydroformylating the terminal olefins in the presence of the internal olefins,
- (c) removing the hydroformulation products, and
- (d) recycling the internal olefins into the isomerization.

5

Claim 3 of WO 94/26688 is directed to nitrilic olefins. The hydroformylation catalysts used are rhodium-triphenylphosphine systems in which the triphenylphosphine is rendered soluble in water by suitable functional groups.

10

WO 95/18783 describes the hydroformylation of internal nitrilic olefins with water-soluble platinum catalysts.

It is an object of the present invention to make available a process for preparing either 6-aminocapronitrile or a mixture of 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine with a very high conversion starting from 2- and/or 3- and/or 4-pentenitrile. More particularly, the process shall ensure long catalyst on-stream times.

20

We have found that this object is achieved by a process for preparing 6-aminocapronitrile or 6-aminocapronitrile/hexamethylenediamine mixture, which comprises

- 25 a) reacting at least one pentenenitrile selected from the group consisting of 2-pentenitrile, 3-pentenitrile and 4-pentenitrile with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst containing at least one element of subgroup eight as active component to obtain a hydroformylation effluent I,
- 30 b) optionally removing carbon monoxide, hydrogen and the catalyst from the hydroformylation effluent I to obtain a hydroformylation effluent II,
- 35 c) removing 5-formylvaleronitrile from said hydroformylation effluent I or II,
- 40 d) reacting the removed 5-formylvaleronitrile with ammonia and hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst selected from the group consisting of rhenium, copper and compounds thereof, and also metals and metal compounds of subgroup eight to obtain a hydrogenation effluent, and
- 45 e) isolating 6-aminocapronitrile with or without hexamethylenediamine from the hydrogenation effluent.

According to this invention, at least one pentenenitrile selected from the group consisting of 2-pentenenitrile, 3-pentenenitrile or 4-pentenenitrile is used, preferably 3- or 4-pentenenitrile.

5 3-Pentenenitrile, the most important starting material for the process, can be prepared for example by addition of hydrocyanic acid to butadiene in the presence of nickel(0)/phosphite complexes as catalysts (K. Weissmerl, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 4th edition, VCH Verlag Weinheim, 1994, 10 page 268).

2-pentenenitrile and 4-pentenenitrile are obtainable for example by isomerization of 3-pentenenitrile (for example in the presence of nickel(0)/phosphate complexes and Lewis acids, see Tolman et 15 al. in Adv. in Catal., 33 (1985), 23; or in the presence of hydroformylation catalysts under reaction conditions).

The reaction ("hydroformylation") of the pentenenitrile or pentenenitrile mixture is effected according to this invention with 20 carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst containing at least one element of subgroup eight as active component to obtain a hydroformylation effluent I.

The hydroformylation is customarily carried out at temperatures 25 within the range from 30 to 180°C, especially from 50 to 130°C, and pressures within the range from 0.01 bar to 100 bar, in particular from 5 bar to 20 bar. The molar ratio used for the mixture of carbon monoxide and hydrogen is generally within the range from 1:100 to 10:1, in particular from 1:20 to 1:2.

30 In a preferred embodiment, the hydroformylation is carried out in the presence of reaction-inert solvents such as aromatic or cycloaliphatic compounds such as toluene or cyclohexane. Also suitable are high boiling esters such as bis(2-ethylhexyl) phthalate or TEXANOL® (a 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol monoisobutyrate from EASTMAN). Particular preference is given here to those 35 formylvaleronitriles which are produced in the hydroformylation of the pentenenitriles used and also to those higher boiling (relative to the formylvaleronitriles formed) compounds formed 40 during the hydroformylation by condensation of the formylvaleronitriles just described.

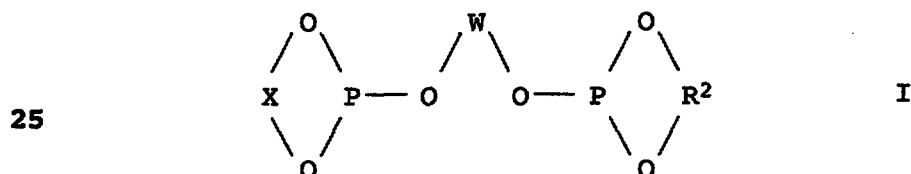
The catalysts used according to this invention contain at least one element of subgroup eight such as iron, cobalt, nickel, 45 ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium or platinum as

active components. Particularly preferred elements are cobalt, rhodium and platinum.

In a particularly preferred embodiment, cocatalysts such as lipophilic and hydrophilic ligands are added, especially the sulfonic acid, ammonium or carboxylic acid salts of phosphines, diphosphines, phosphites or di- and also polyphosphites.

At the present date, particularly preferred hydroformylation catalysts are rhodium carbonyl complexes such as rhodium bis(carbonyl)acetylacetonate ($\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$) in conjunction with cocatalysts selected from the group consisting of triarylphosphines such as triphenylphosphine, bis(diarylphosphino)alkanes such as 2,2'-bis-diphenylphosphinomethylbiphenyl or diphenylphosphinoethane, triaryl phosphites such as triphenyl phosphite or tris-2-tert-butylphenyl phosphite and polyphosphites of the formulae I and II, which are known for example from EP-A 472 071, US-A 4,769,498, EP-A 149 894, EP-A 96 988 and EP-A 96 986.

20 Polyphosphites of the formula I are



where

30

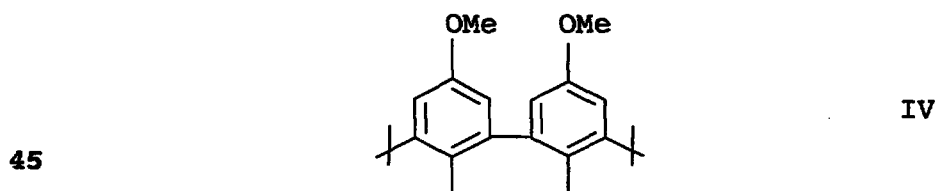
X is a bivalent bisarylene radical or R^1 ,

W is a bivalent substituted or unsubstituted arylene, bisarylene or alkylene radical, and

35 R^1 and R^2 are identical or different and are each a substituted or unsubstituted alkylene or ortho-arylene radical.

Of the compounds of the formula I, preference is given to those in which the radicals X and W in the formula I are each a bisarylene radical, in particular the radical of the formula IV

40



and R² is an ortho-phenylene, 2,2-dimethyl-1,3-propylene or 1,1,2,2-tetramethylethylene radical. Preference is further given to those compounds of the formula I in which W, R¹ and R² are each independently of the others ortho-phenylene, 2,2-dimethyl-1,3-propylene or 1,1,2,2-tetramethylethylene.

The polyphosphites of the formula I can be prepared in a conventional manner by means of a suitably chosen sequence of phosphorus halide/alcohol condensation reaction [sic], for example by

- a) reacting phosphorus trichloride with a diol to form a monochlorophosphite;
- 15 b) reacting this intermediate with a further diol to form the corresponding hydroxyl-substituted diorganophosphite intermediate;
- 20 c) reacting this diorganophosphite intermediate with phosphorus trichloride to form the corresponding phosphorus dichloride intermediate;
- d) and finally reacting this dichloride with an appropriate diol to form the desired bisphosphite.

25

While this synthetic route is necessary for preparing asymmetrically substituted phosphites, symmetrically substituted compounds can be prepared by reacting the product of step a) with an appropriate diol in a molar ratio of 2:1.

30

The condensation reactions mentioned are generally carried out in a suitable solvent, for example toluene, in the presence of an auxiliary base, such as triethylamine, as HCl acceptor.

35 Examples of suitable compounds of the formula I are:

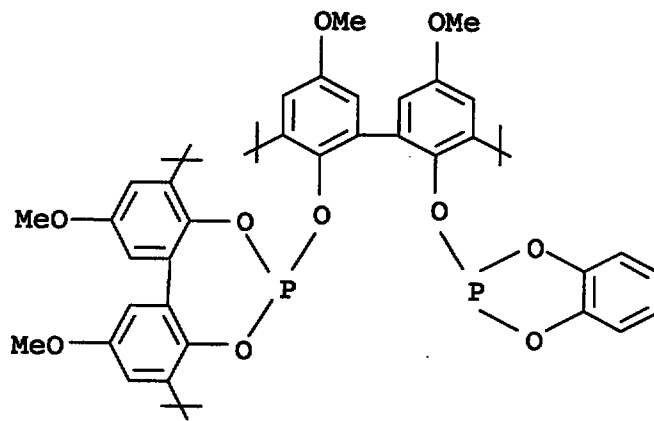
40

45

6

5

10

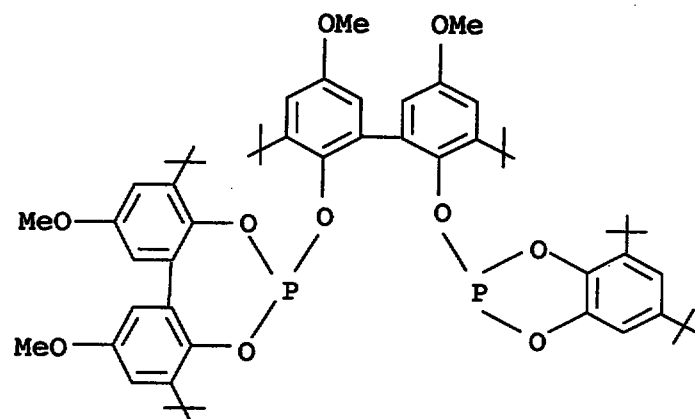


1

15

20

25



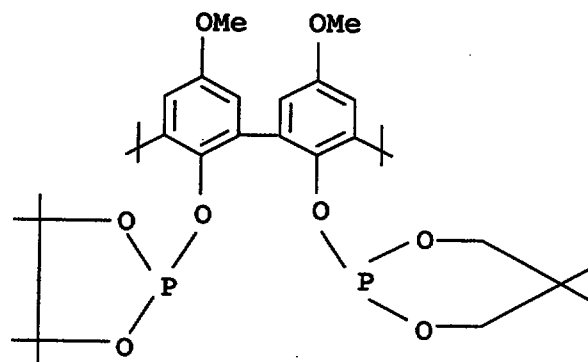
2

30

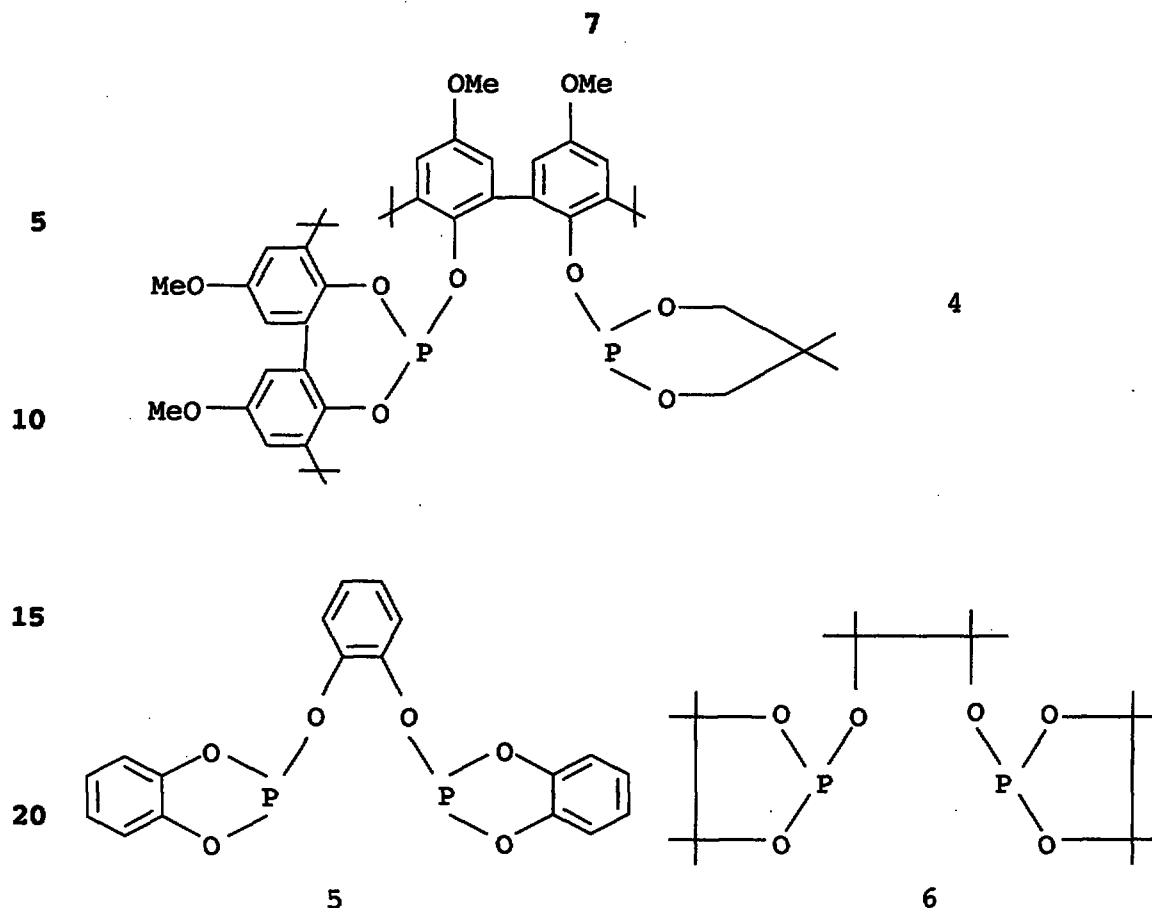
35

40

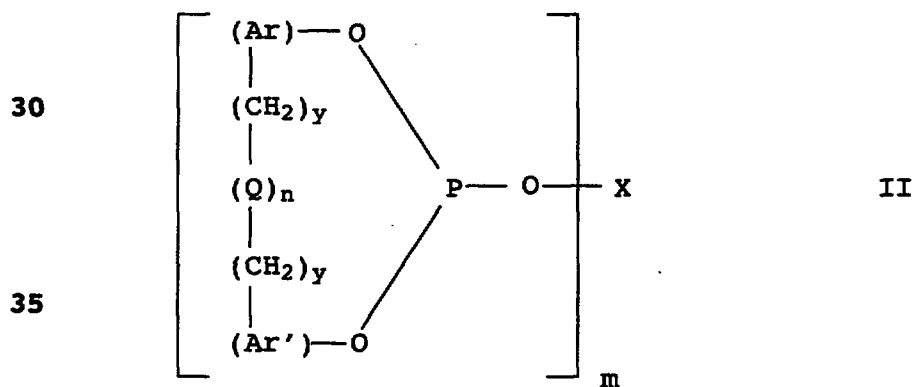
45



3



25 Polyphosphites of the formula II are



where

Ar and Ar' are identical or different, substituted or unsubstituted arylene radicals having from 6 to 18 carbon atoms;
 X is an m-binding radical having from 2 to 30 carbon atoms and selected from the group consisting of alkylene, alkylene-oxy-alkylene, arylene and a radical of the formula

arylene-(CH₂)_y-(Q)_n-(CH₂)_y-arylene

where the arylene radicals are each as defined above and

5

y is 0 or 1;

Q is a bivalent bridging group selected from the group consisting of oxygen, sulfur, -CO-, -CR³R⁴-, where R³ and R⁴ are each hydrogen, alkyl having from 1 to 12 carbon atoms or a phenyl, tolyl or anisyl radical, and -NR⁵-, where R⁵ is hydrogen or methyl;

10

n is 0 or 1, and

15

m is 2, 3, 4, 5 or 6.

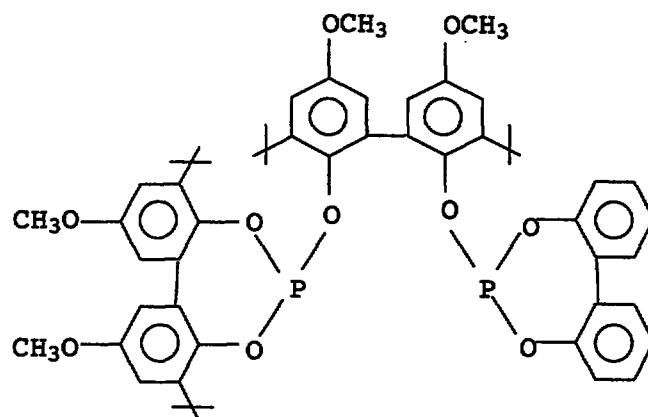
In preferred compounds of the formula II, Ar and Ar' are each phenylene, y and n are each 0 and m is 2, in which case the two phenylene radicals are linked to each other in the o-position and can be substituted by alkyl groups having from 1 to 4 carbon atoms or C₁-C₄-alkoxy groups, especially methoxy and t-butyl groups, in the o- and p-position relative to the bond to the oxygen bridge to the phosphorus atom.

25

Particular preference is given to the phosphite of the formula III

30

35



III

40

The molar ratio of pentenenitrile to catalyst is generally within the range from 100:1 to 100,000:1, preferably within the range from 500:1 to 10,000:1.

45

The molar ratio of catalyst to cocatalyst of pentenenitrile is customarily within the range from 1:1:100 to 1:200:100,000, especially within the range from 1:2:500 to 1:100:10,000.

- 5 Hydrogen, carbon monoxide, catalyst and any solvent from the hydroformylation are optionally removed from the hydroformylation effluent to obtain a hydroformylation effluent II.

In a particularly preferred embodiment, removed substances -
10 hydrogen, carbon monoxide, catalyst and hydroformylation solvent (if used) - are recycled into the hydroformylation step a).

According to the invention, 5-formylvaleronitrile is removed from the hydroformylation effluent I or II. The removal is preferably
15 effected by distillation.

In a particularly preferred embodiment, high boilers and the catalyst are first removed from the hydroformylation effluents I or II. This is particularly preferably effected using thermally
20 gentle processes as embodied for example in flash evaporators, falling-film evaporators or wiping-blade evaporators in a conventional manner. The removed high boilers and the catalyst, especially rhenium-containing catalysts, can be recycled into the hydroformylation step (step a), if desired.

25 If cobalt-containing catalysts are used, a preferred embodiment comprises oxidizing the hydroformylation effluents I or II with oxygen, preferably with air, to convert cobalt into a nonvolatile form, especially cobalt(II) salts.

30 The mixture as freed from high boilers, for example aldol condensation products, and catalyst is preferably subjected to a further distillation to remove low boilers (compared with formylvaleronitriles) such as unconverted pentenenitriles. The pentene-
35 nitriles thus recovered can be partly or wholly recycled into the hydroformylation step.

To obtain the desired product of value, 5-formylvaleronitrile, the reaction mixture obtained on removal of pentenenitriles,
40 which predominantly comprises 5-, 4- and 3-formylvaleronitrile, is preferably subjected to a fractional distillation in which 5-formylvaleronitrile (bp 95°C/3 mbar) is separated from a mixture of 4- and 3-formylvaleronitrile (bp 77-81°C/3 mbar). The mixture of the branched formylvaleronitriles is generally removed from
45 the system.

It is surprising that the boiling point difference between 5-formylvaleronitrile and the branched isomers 4- and 3-formylvaleronitrile is sufficient even at low vacuums. For instance, at a pressure of 3 mbar the boiling point difference is 14°C. This means that economically acceptable separation is possible even in the industrially relevant vacuum range, i.e. at pressures not less than 10 mbar.

5-Formylvaleronitrile can of course also be isolated in a different manner, for example by conducting the distillation in only one stage or in two stages.

At the present date, a certain amount of 6-hydroxyvaleronitrile is also formed, depending on the reaction conditions. 6-Hydroxyvaleronitrile is also a product of value in that it can be converted into 6-aminocapronitrile together with or separately from 5-formylvaleronitrile.

If formylvaleronitriles are to be used as solvents, the desired proportion of formylvaleronitrile product is advantageously removed from the system and the remainder recycled.

According to the invention, 5-formylvaleronitrile is reacted with ammonia and hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst in a first step (step a)) [sic] at temperatures within the range from 40°C to 150°C, advantageously within the range from 50°C to 140°C, in particular within the range from 60°C to 130°C, and pressures within the range from 2 to 350, advantageously from 20 to 300, bar, in particular in the range from 40 to 250 bar, to obtain a hydrogenation effluent.

The reaction is preferably carried out in liquid ammonia as solvent, in which case the ammonia also serves as reactant. The ammonia quantity is generally from 1 to 80 mol, in particular from 10 to 50 mol, of ammonia per mole of 5-formylvaleronitrile. It can also be advantageous to use, in addition to ammonia, a reaction-inert solvent, for example alcohols, esters, ethers, hydrocarbons, in which case the solvent is generally used in a weight ratio of solvent to 5-formylvaleronitrile within the range from 0.1:1 to 5:1, preferably within the range from 0.5:1 to 3:1. Alcohols such as methanol and ethanol are particularly preferred.

The amount of hydrogen is customarily chosen so that the molar ratio of hydrogen to 5-formylvaleronitrile is within the range from 1:1 to 100:1, in particular within the range from 5:1 to 50:1.

The catalysts used according to the invention are hydrogenation catalysts selected from the group consisting of metals or metal compounds of rhenium, copper and the elements of subgroup eight (hereinafter called "hydrogenation metals"), especially iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum, particularly preferably ruthenium, cobalt, palladium and nickel, with the proviso that the hydrogenation catalyst does not contain copper, nickel or copper and nickel as sole components.

10

The catalysts which are usable according to the invention can be supported or unsupported catalysts. Suitable support materials include for example porous oxides such as aluminum oxide, silicon dioxide, aluminosilicates, lanthanum oxide, titanium dioxide, zirconium dioxide, magnesium oxide, zinc oxide and zeolites and also activated carbon or mixtures thereof.

The catalysts can be used as fixed-bed catalysts in upflow or downflow operation or as suspension catalysts. The space velocity over the catalyst is preferably chosen within the range from 0.1 to 2.0, preferably 0.3 to 1, kg of 5-formylvaleronitrile/l of catalyst • hour.

It is also possible to use compounds of the abovementioned metals as homogeneously dissolved hydrogenation catalysts.

In a preferred embodiment, the abovementioned catalysts may further contain from 0.01 to 25, preferably from 0.1 to 5, % by weight, based on the total amount of hydrogenation metals (calculated as elements), of at least promoter based on a metal selected from the group consisting of copper, silver, gold, manganese, zinc, cadmium, lead, tin, scandium, yttrium, lanthanum and the lanthanide elements, titanium, zirconium, hafnium, chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, tantalum, antimony, bismuth, aluminum, and also be doped with from 0.01 to 5, preferably from 0.1 to 3, % by weight, based on the hydrogenation metals (calculated as elements), of a compound based on an alkali metal or an alkaline earth metal, preferably alkali metal and alkaline earth metal hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, rubidium hydroxide, cesium hydroxide, particularly preferably lithium hydroxide.

The catalysts used in the process of this invention can be, for example, precipitation catalysts. Such catalysts can be prepared by precipitating their catalytically active components from their salt solutions, especially from the solutions of their nitrates and/or acetates, for example by additions of solutions of alkali

- metal and/or alkaline earth metal hydroxide and/or carbonate solutions, for example sparingly soluble hydroxides, oxide hydrates, basic salts or carbonates, then drying the resulting precipitates and subsequently converting them by calcination at
5 temperatures within the range from generally 300 to 700°C, in particular from 400 to 600°C, into the corresponding oxides, mixed oxides and/or mixed-valent oxides, which, generally by treatment with hydrogen or with hydrogen-comprising gases at cutomarily 50-700°C, in particular 100-400°C, are reduced to the respective
10 metals and/or oxidic compounds of lower oxidation state and so converted into the actual catalytically active form. Here, the reduction is generally carried on to the point where no further water is formed.
- 15 In the preparation of precipitation catalysts containing a support material, the precipitation of the catalytically active components can take place in the presence of the support material in question. The catalytically active components, however, can also be advantageously precipitated from the respective salt solutions
20 at the same time as the support material. The process of this invention is preferably carried out using hydrogenation catalysts containing the hydrogenation-catalyzing metals or metal compounds deposited on a support material. As well as the abovementioned precipitation catalysts which, as well as the catalytically
25 active components, additionally contain a support material, suitable support [sic] materials for the process of this invention are generally those catalyst materials in which the hydrogenation-catalyzing components have been applied to a support material by impregnation, for example.
- 30 The manner in which the catalytically active metals are applied to the support is generally not critical and can be accomplished in various ways. The catalytically active metals can for example be applied to these support materials by saturation with solu-
35 tions or suspensions of the salts or oxides of the respective elements, drying and subsequent reduction of the metal compounds to the respective metals or compounds of low oxidation state by means of a reducing agent, preferably with hydrogen or complex hydrides.
- 40 Another way of applying the catalytically active metals to these supports comprises impregnating these supports with solutions of thermally readily decomposable salts, for example with nitrates, or thermally readily decomposable complexes, for example carbonyl
45 or hydrido complexes, of the catalytically active metals and heating the resulting impregnated support to temperatures within the range from generally 300 to 600°C to effect thermal decomposi-

tion of the adsorbed metal compounds. This thermal decomposition is preferably carried out under a protective gas atmosphere. Suitable protective gases can be, for example, nitrogen, carbon dioxide, hydrogen or a noble gas.

5

The catalytically active metals can further be applied to the catalyst support by vapor deposition or by flame spraying. The catalytically active metal content of these supported catalysts is not critical in principle for the success of the process of this invention. A person skilled in the art will appreciate that higher catalytically active metal contents of these supported catalysts can customarily lead to higher space-time conversions than lower contents. In general, the supported catalysts used will contain from 0.1 to 90% by weight, preferably from 0.5 to 15 40% by weight, based on the total catalyst, of catalytically active metal. Since these active content figures are based on the total catalyst including support material, but the various support materials have very different specific weights and specific surface areas, these figures can at the present time also be 20 undershot or exceeded without adverse repercussions for the result of the process of this invention. It is also possible, of course, for a plurality of the catalytically active metals to be applied to the particular support material. Furthermore, the catalytically active metals can be applied to the support for 25 example by the process of DE-A 2 519 817, EP-A 1 477 219 and EP-A 285 420. In the catalysts of the aforementioned references, the catalytically active metals are present in the form of an alloy which can be produced by thermal treatment and/or reduction of the [lacuna] for example by impregnation with a salt or complex of the aforementioned metals. 30

The precipitation catalysts and the supported catalysts alike can also be activated in situ at the start of the reaction by the hydrogen present, but preferably these catalysts are activated 35 separately before use.

The hydrogenation effluent obtained in step a) [sic] of the process of this invention is subjected to customary methods such as distillation to recover 6-aminocapronitrile with or without hexa- 40 methylenediamine (step b)) [sic].

In a preferred embodiment, excess ammonia, hydrogen and optionally the hydrogenation catalyst are removed prior to the isolation of 6-aminocapronitrile with or without hexamethylene- 45 diamine in step e).

A further preferred embodiment comprises first treating 5-formylvaleronitrile with ammonia at temperatures within the range from 40 to 150°C (step d') to obtain an ammoniacal effluent. This can take place for example in a pre-reactor. This reaction can be
5 carried out in the absence or preferably in the presence of an acidic, homogeneous or heterogeneous catalyst. The space velocity of the catalyst (in the case of heterogeneous catalysts) is customarily within the range from 0.1 to 2.0 kg of 5-formylvaleronitrile/l of catalyst • hour.

10

The ammoniacal effluent can then be freed from the acidic catalyst, if desired (step e').

A further step (step f) comprises reacting the ammoniacal
15 effluent of d'), or the solution of e'), with ammonia and hydrogen in the presence of hydrogenation catalysts selected from the group consisting of copper, rhenium and compounds thereof and also metals and metal compounds of subgroup eight to obtain a hydrogenation effluent, the process generally being carried out
20 in the same way as the process described above.

Thereafter (step g)) 6-aminocapronitrile is recovered in a conventional manner from the hydrogenation effluent with or without hexamethylenediamine.

25

The acidic catalysts used can be for example zeolites in the H-form, acidic ion exchangers, heteropolyacids, acidic and super-acidic metal oxides optionally doped with sulfate or phosphate, and inorganic or organic acids.

30

Suitable zeolites are for example representatives of the mordenite group or narrow-pored zeolites of the erionite or chabazite type or zeolites of the faujasite type, for example Y-, X- or L-zeolites. This group also includes the "ultrastable" zeolites
35 of the faujasite type, i.e. dealuminized zeolites.

Particularly advantageous zeolites are those having a pentasil structure, such as ZSM-5, ZSM-11 and ZBM-10. They have a five-membered ring composed of SiO₂ tetrahedra in common as basic
40 building block. They are characterized by a high SiO₂/Al₂O₃ ratio and also by pore sizes between those of the zeolites of type A and those of type X or Y.

The heteropolyacids used according to this invention are inorganic
45 polyacids which, unlike isopolyacids, have at least two different central atoms. Examples are dodecatungstophosphoric acid H₃PW₁₂O₄₀ • xH₂O, dodecamolybdophosphoric acid H₃PMo₁₂O₄₀ • xH₂O. In

principle, the catalysts and catalyst combinations mentioned in EP-A 158 229 can be used.

Preferred heteropolyacids are heteropolyacids of molybdenum or tungsten with phosphoric acid, telluric acid, selenic acid, arsenic acid, silicic acid, in particular with phosphoric acid.

The protons of the heteropolyacids can be partly replaced by metal ions, in which case alkali and alkaline earth metal ions are preferred.

Preferred acidic ion exchangers are for example crosslinked polystyrenes having sulfonic acid groups.

Examples of acidic metal oxides are SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , PbO_2 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 etc. or combinations of individual oxides. The oxides can also be treated with mineral acids, for example sulfuric acid, to raise the acid strength.

Suitable acids are for example mineral acids such as sulfuric acid and phosphoric acid and also organic acids, for example sulfonic acids.

Examples of superacidic metal oxides are sulfate-doped ZrO_2 or molybdenum- or tungsten-containing ZrO_2 .

In a further preferred embodiment, the hydrogenation is carried out over a hydrogenation metal applied to one of the oxidic supports mentioned. After excess hydrogen has been removed with or without the catalyst, the hydrogenation effluent is preferably worked up for 6-aminocapronitrile with or without hexamethylenediamine by fractional distillation.

The process of this invention gives 6-aminocapronitrile with very good conversions, good yields and selectivities. It is also possible, by varying temperature and catalyst space velocity, to obtain mixtures of 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine. In this connection, high temperatures and low catalyst space velocities favor the formation of hexamethylenediamine, while low temperatures and high catalyst space velocities favor the formation of 6-aminocapronitrile.

6-Aminocapronitrile and hexamethylenediamine are important fiber intermediates. 6-Aminocapronitrile can be cyclized to form caprolactam, the monomer for the production of nylon 6.

Hexamethylenediamine is chiefly reacted with adipic acid to form 6,6 salt, the nylon-6,6 precursor.

Examples

5

Example 1

In a 1 l stirred lift autoclave, 100 g of 3-pentenitrile, 350 g of m-xylene as solvent and 0.08% by weight of cobalt in the form of dicobalt octacarbonyl as catalyst were heated to 105°C. On attainment of the final temperature, the reaction mixture was admixed with a mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂ under a pressure of 140 bar. During the reaction, the pressure in the reactor was kept constant by further injection of a gas mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂. After a reaction time of 3 hours, the reaction was discontinued by cooling and decompression. A GC analysis of the reaction mixture revealed the following reaction mixture composition (in mol%):

20 Conversion	7.5 (conversion of 3-pentenitrile)
Selectivity	
valeronitrile	9.0
5-formylvaleronitrile	39.0
3- and 4-formylvaleronitrile	52.0

25

The yield of formylvaleronitriles (sum of 3-, 4- and 5-FVN) was 6.8%, and the molar ratio of 5-formylvaleronitrile to 3- and 4-formylvaleronitrile was 43:57.

30 Example 2

In a 1 l stirred lift autoclave, 100 g of 3-pentenitrile, 350 g of m-xylene as solvent and 0.04% by weight of cobalt in the form of dicobalt octacarbonyl as catalyst were heated to 170°C. On attainment of the final temperature, the reaction mixture was admixed with a mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂ under a pressure of 280 bar. During the reaction, the pressure in the reactor was kept constant by further injection of a gas mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂. After a reaction time of 2 hours, the reaction was discontinued by cooling and decompression. A GC analysis of the reaction mixture revealed the following reaction mixture composition (in mol%):

45

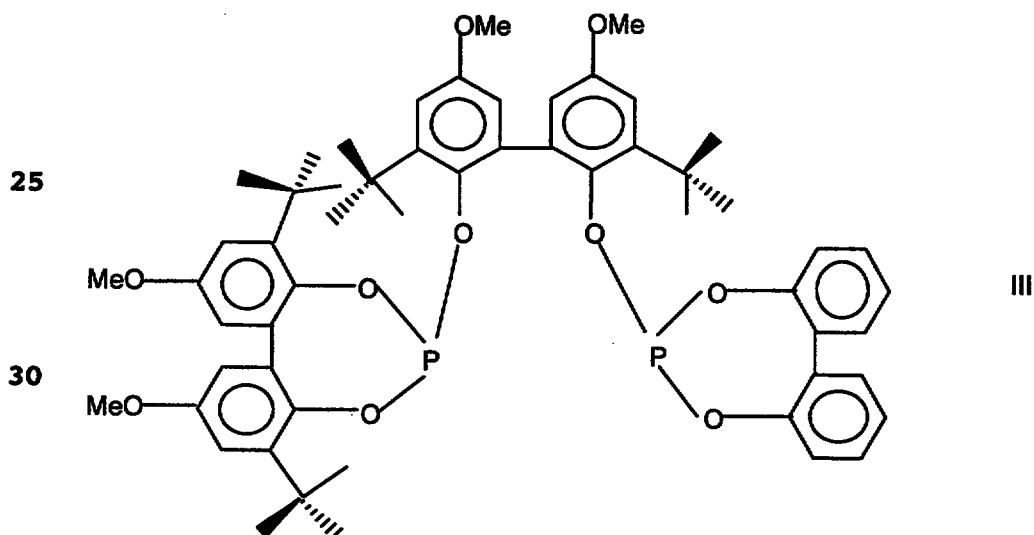
Conversion	> 99.9
Selectivity	
valeronitrile	41.0
5-formylvaleronitrile	16.0
5 3- and 4-formylvaleronitrile	6.4
6-hydroxycapronitrile	23.0
4- and 5-hydroxymethylvaleronitrile	3.6

The yield of 5-formylvaleronitrile and 6-hydroxycapronitrile together was 39% and the molar ratio of 5-formylvaleronitrile to 3- and 4-formylvaleronitrile was 60:40.

Example 3

In a 300 ml HC autoclave with magnetic stirring, 20 g of 3-pentenitrile, 100 g of toluene as solvent, 100 ppm of rhodium in the form of the complex $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = acetylacetonate, 25 mg) and the bisphosphite of the formula III (557 mg) (six-fold molar excess based on rhodium)

20



35

were heated up to 100 °C. On attainment of the final temperature the reaction mixture was admixed with a mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂ at a pressure of 5 bar. During the reaction, the pressure in the reactor was kept at a constant 5 bar, via a pressure regulator, by further injection of a gas mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂. After a reaction time of 5 hours, the reaction was discontinued by cooling down to room temperature and decompression. A GC analysis of the reaction mixture produced the following results (data in mol%):

Conversion: > 99.9

Selectivity

	2-, 4-pentenitrile	19.5
	valeronitrile	21.3
5	5-formylvaleronitrile	29.7
	3- and 4-formylvaleronitrile	29.5

The yield of the product of value, 5-formylvaleronitrile, was 29.7%, and the molar ratio of 5-formylvaleronitrile to 3- and 10 4-formylvaleronitrile was 50.2:49.8.

Example 4

In a 300 ml HC autoclave with magnetic stirring, 20 g of 3-pen-
15 tenitrile, 100 g of Palatinol®C (di-n-butyl phthalate) as solvent, 100 ppm of rhodium in the form of the complex $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = acetylacetonate, 25 mg) and triphenyl phosphite in a 25-fold (based on rhodium) molar excess were heated up to 100°C. On attainment of the final temperature the reaction mixture was
20 admixed with a mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H_2 at a pressure of 5 bar. During the reaction, the pressure in the reactor was kept at a constant 5 bar, via a pressure regulator, by further injection of a gas mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H_2 . After a reaction time of 5 hours, the
25 reaction was discontinued by cooling down to room temperature and decompression. A GC analysis of the reaction mixture produced the following results (data in mol%):

Conversion: 98.6

30 Selectivity

	2-, 4-pentenitrile	0
	valeronitrile	10.3
	5-formylvaleronitrile	18.2
	3- and 4-formylvaleronitrile	71.5

35

The yield of the product of value, 5-formylvaleronitrile, was 17.9%, and the molar ratio of 5-formylvaleronitrile to 3- and 4-formylvaleronitrile was 20:80.

40 Example 5

In a 300 ml HC autoclave with magnetic stirring, 20 g of 4-pen-
tenitrile, 100 g of toluene as solvent, 100 ppm of rhodium in the form of the complex $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = acetylacetonate,
45 25 mg) and the bisphosphite of the formula III (557 mg) (six-fold molar excess based on rhodium) were heated up to 100°C. On attainment of the final temperature the reaction mixture was admixed

with a mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂ at a pressure of 5 bar. During the reaction, the pressure in the reactor was kept at a constant 5 bar, via a pressure regulator, by further injection of a gas mixture of 50% by volume of CO and 50% by volume of H₂. After a reaction time of 5 hours, the reaction was discontinued by cooling down to room temperature and decompression. A GC analysis of the reaction mixture produced the following results (data in mol%):

10	Conversion:	>99.9
	Selectivity	
	2-, 4-pentenenitrile	34.0
	valeronitrile	6.0
	5-formylvaleronitrile	49.2
15	3- and 4-formylvaleronitrile	10.8

The yield of the product of value, 5-formylvaleronitrile, was 49.2%, and the molar ratio of 5-formylvaleronitrile to 3- and 4-formylvaleronitrile was 82:18.

20

Example 6

A plurality of hydroformylation effluents obtained according to Example 3 were combined. Distillative removal of 2-, 4-pentene-
 25 nitrile and valeronitrile left 130 g of a reaction mixture which, according to gas-chromatographic analysis, comprised 48% by weight of 5-formylvaleronitrile and 46% by weight of 4- and 3-formylvaleronitrile. Fractional distillation in a spinning-band column recovered 59 g of 5-formylvaleronitrile of boiling point
 30 93-95°C/3 mbar (purity 99%) and 56 g of 4- + 3-formylvaleronitrile of boiling point 77-81°C/3 mbar (purity of 4- + 3-isomer 96%).

Example 7

35 A 300 ml autoclave with sampling port (HC 4 as material of construction) was charged with 11 g of 5-formylvaleronitrile and 3 g of Ru (3%)/Al₂O₃ (4 mm extrudates) under a protective gas (argon). The autoclave was then sealed, and 150 ml of NH₃ were injected. The contents were mixed with a magnetic stirrer. After
 40 heating to 80°C (autogenous pressure: about 39 bar), the mixture was kept at 80°C for a further 2 hours, and then the total pressure was raised with hydrogen to 70 bar. The pressure of 70 bar was maintained by continued injection of hydrogen. After
 25 hours, the autoclave was decompressed and the hydrogenation
 45 effluent was analyzed by gas chromatography. The products formed

20

were 73% of 6-aminocapronitrile and 12% of hexamethylenediamine.
The conversion was 100%.

5

10

15

20

25

30

35

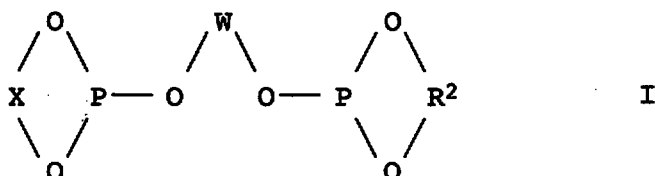
40

45



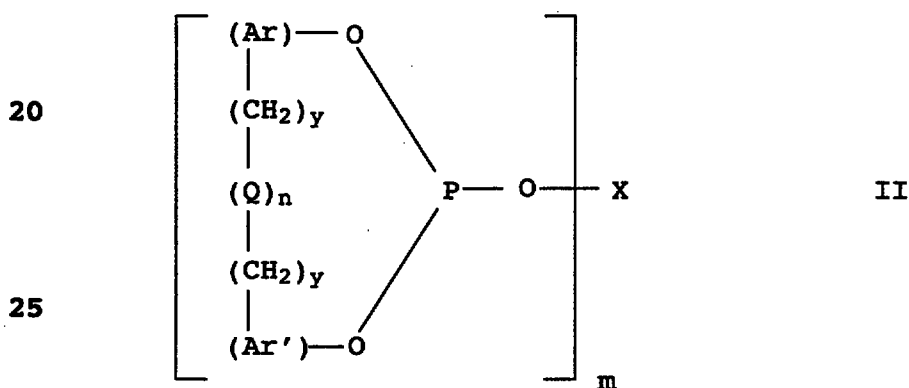
We claim:

1. A process for preparing 6-aminocapronitrile or 6-aminocapro-
nitrile/hexamethylenediamine mixtures, which comprises
 - a) reacting at least one pentenenitrile selected from the
group consisting of 2-pentenenitrile, 3-pentenenitrile
and 4-pentenenitrile with carbon monoxide and hydrogen in
the presence of a catalyst containing at least one ele-
ment of subgroup eight as active component to obtain a
hydroformylation effluent I,
 - b) optionally removing carbon monoxide, hydrogen and the
catalyst from the hydroformylation effluent I to obtain a
hydroformylation effluent II,
 - c) removing 5-formylvaleronitrile from said hydroformylation
effluent I or II,
 - d) reacting the removed 5-formylvaleronitrile with ammonia
and hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst
selected from the group consisting of rhenium, copper and
compounds thereof, and also metals and metal compounds of
subgroup eight to obtain a hydrogenation effluent, and
 - e) isolating 6-aminocapronitrile with or without hexamethy-
lenediamine from the hydrogenation effluent.
2. A process as claimed in claim 1, wherein excess ammonia,
hydrogen and optionally the hydrogenation catalyst are
removed prior to the isolation of 6-aminocapronitrile with or
without hexamethylenediamine in step e).
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein step a) utili-
zes a catalyst containing cobalt or rhodium or platinum as
active component.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 2 [sic], wherein
the reaction of step a) is carried out in the presence of a
rhodium carbonyl complex catalyst by adding a cocatalyst
selected from the group consisting of triarylphosphines,
bis(diarylphosphino)alkanes, triaryl phosphites and
polyphosphites of the formulae I and II



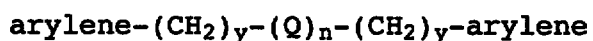
where

- 10 X is a bivalent bisarylene radical or R^1 ,
 W is a bivalent substituted or unsubstituted ary-
 lene, bisarylene or alkylene radical, and
 15 R^1 and R^2 are identical or different and each is a substitu-
 ted or unsubstituted alkylene or ortho-arylene
 radical,



where

- 30 Ar and Ar' are identical or different, substituted or unsub-
 stituted arylene radicals having from 6 to 18
 carbon atoms;
 X is an m-binding radical having from 2 to 30 carbon
 35 atoms and selected from the group consisting of
 alkylene, alkylene-oxy-alkylene, arylene and a
 radical of the formula



- 40 where the arylene radicals are each as defined
 above and

- y is 0 or 1;
 45



23

- Q is a bivalent bridging group selected from the group consisting of oxygen, sulfur, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^3\text{R}^4-$, where R^3 and R^4 are each hydrogen, alkyl having from 1 to 12 carbon atoms or a phenyl, tolyl or anisyl radical, and $-\text{NR}^5-$, where R^5 is hydrogen or methyl;
- n is 0 or 1, and
- m is an integer from 2 to 6,
- and optionally containing sulfonate or carboxylate groups.
5. A process as claimed in claim 4, wherein the cocatalyst is added in a molar ratio of cocatalyst (calculated as equivalents of phosphorus) to rhodium within the range from 1:1 to 300:1.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the reaction of step a) or d) is carried out in the presence of a solvent.
7. A process as claimed in claim 1, wherein steps d) and e) are replaced by the steps of:
- d') treating 5-formylvaleronitrile first with ammonia, optionally in the presence of an acidic catalyst, to obtain an ammoniacal effluent,
- e') then optionally removing the acidic catalyst to obtain an ammoniacal solution,
- f) reacting the ammoniacal effluent of d'), or the solution of e'), with ammonia and hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst selected from the group consisting of copper, rhenium and compounds thereof and also metals and metal compounds of subgroup eight to obtain a hydrogenation effluent, and
- g) isolating 6-aminocapronitrile with or without hexamethylenediamine from the hydrogenation effluent.

45



Preparation of 6-aminocapronitrile

Abstract

5

A process for preparing 6-aminocapronitrile or 6-aminocapronitrile/hexamethylenediamine mixtures comprises

- 10 a) reacting at least one pentenenitrile selected from the group consisting of 2-pentenenitrile, 3-pentenenitrile and 4-pentenenitrile with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst containing at least one element of subgroup eight as active component to obtain a hydroformylation effluent I,
- 15 b) optionally removing carbon monoxide, hydrogen and the catalyst from the hydroformylation effluent I to obtain a hydroformylation effluent II,
- 20 c) removing 5-formylvaleronitrile from said hydroformylation effluent I or II,
- 25 d) reacting the removed 5-formylvaleronitrile with ammonia and hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst selected from the group consisting of rhenium, copper and compounds thereof, and also metals and metal compounds of subgroup eight to obtain a hydrogenation effluent, and
- 30 e) isolating 6-aminocapronitrile with or without hexamethylenediamine from the hydrogenation effluent.

35

40

45

9805565-0
IPDS

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, 255/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/05632 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03988 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1997 (23.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 31 521.2 3. August 1996 (03.08.96) 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): FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Robert-Stolz-Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). SCHNURR, Werner [DE/DE]; Im Eulengeschrei 3, D-67273 Herxheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches 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: MANUFACTURING PROCESS FOR 6-AMINOCAPRONITRILE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 6-AMINOCAPRONITRIL (57) Abstract <p>Manufacture of 6-aminocapronitrile or 6-aminocapronitrile/hexamethylene diamine mixtures, involving a) the reaction of at least one pentennitrile, selected from the group consisting of 2,3 and 4-pentennitrile with carbon monoxide and hydrogen in the presence of catalysts, which contain at least one element of the eighth subgroup as active components, obtaining a hydrogenation formylating discharge (I), b) the optional separation of carbon monoxide, hydrogen and the catalyst from the hydrogenation formylating discharge (I), obtaining a hydrogenation formylating discharge (II), c) the separation of 5-formyl valeronitrile from the hydrogenation formylating discharge (I) or (II), d) the reaction of separated 5-formyl valeronitrile with ammonia and hydrogen in the presence of hydrogenating catalysts, selected from the group consisting of rhenium, copper and its compounds as well as metals and metallic compounds of the eighth group, obtaining a hydrogenation discharge, and e) obtaining 6-aminocapronitrile and if necessary hexamethylene diamine.</p> (57) Zusammenfassung <p>Herstellung von 6-Aminocapronitril oder 6-Aminocapronitril/Hexamethyldiamin-Gemischen, indem man a) mindestens ein Pentennitril, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4-Pentennitril mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt, die mindestens ein Element der achten Nebengruppe als aktive Komponente enthalten, unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages I, b) aus dem Hydroformylierungsaustrag I gewünschtenfalls Kohlenmonoxid, Wasserstoff und den Katalysator abtrennt unter Erhalt eines Hydroformylierungsaustrages II, c) aus dem Hydroformylierungsaustrag I oder II 5-Formylvaleronitril abtrennt, d) das abgetrennte 5-Formylvaleronitril mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rhenium, Kupfer und deren Verbindungen sowie Metallen und Metallverbindungen der achten Nebengruppe, umgesetzt unter Erhalt eines Hydrieraustrages, und e) aus dem Hydrieraustrag 6-Aminocapronitril und gegebenenfalls Hexamethyldiamin gewinnt.</p>		