

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 Tempe-
- 35 raturen im Bereich von 80 bis 140 °C und Drücken im Bereich von 40 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.

45

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 Hydroformylierungsaustrages 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,
- 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, bevorzugt 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-diolmonoisobutyrat 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.

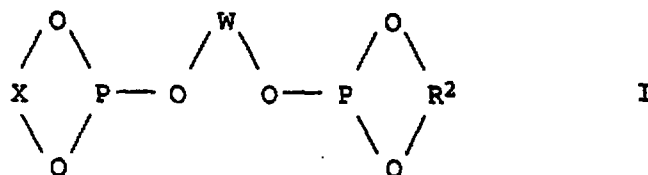
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man Cokatalysatoren wie lipophile oder hydrophile Liganden zu, insbesondere die Sulfon-, Ammonium oder Carbonsäuresalze von Phosphinen, Diphosphinen, Phosphiten oder Di- sowie Polyphosphiten.

20

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 Triarylpheosphinen wie Triphenylphosphin, Bis(diarylpheosphino)alkanen wie 2,2'-Bis-diphenylphosphinomethyl-biphenyl oder Diphenylphosphinoethan, Triarylpheosphiten 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

35



40

in der

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

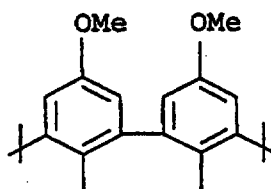
45

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

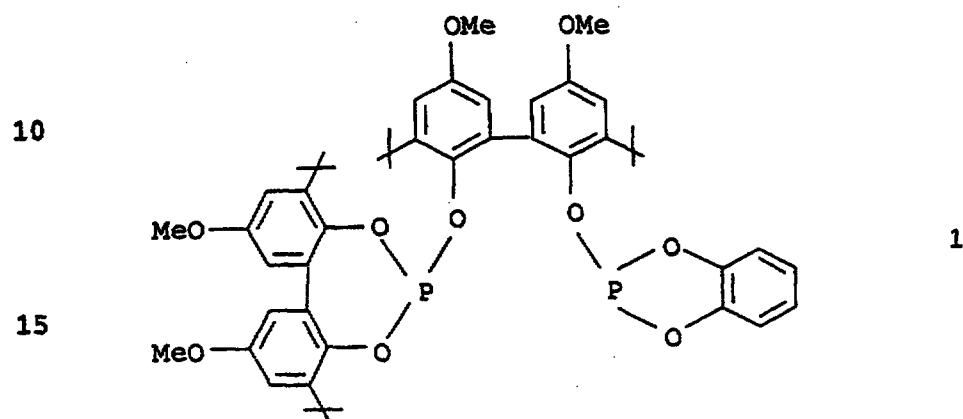
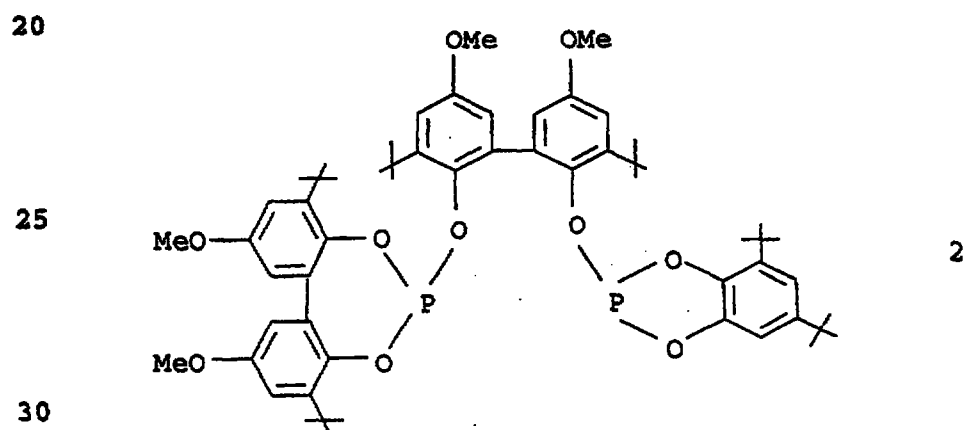
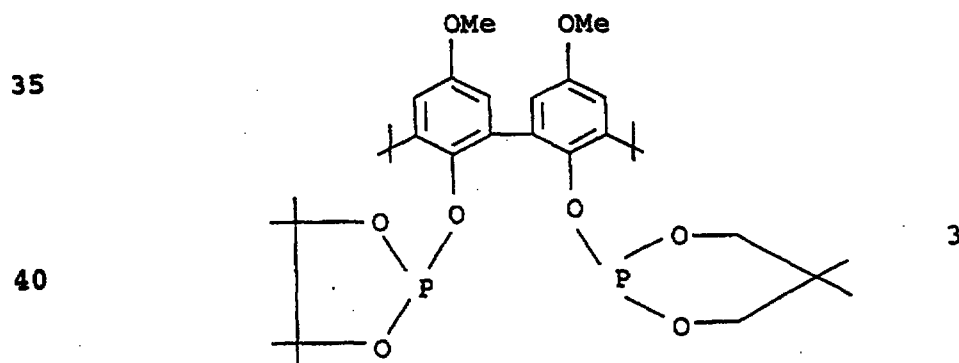
Während dieser Syntheseweg für die Herstellung von unsymmetrisch substituierten Phosphiten erforderlich ist, lassen sich symmetrisch substituierte Verbindungen durch Reaktion des Produktes von Schritt a) mit einem entsprechenden Diol im Molverhältnis 2:1 herstellen.

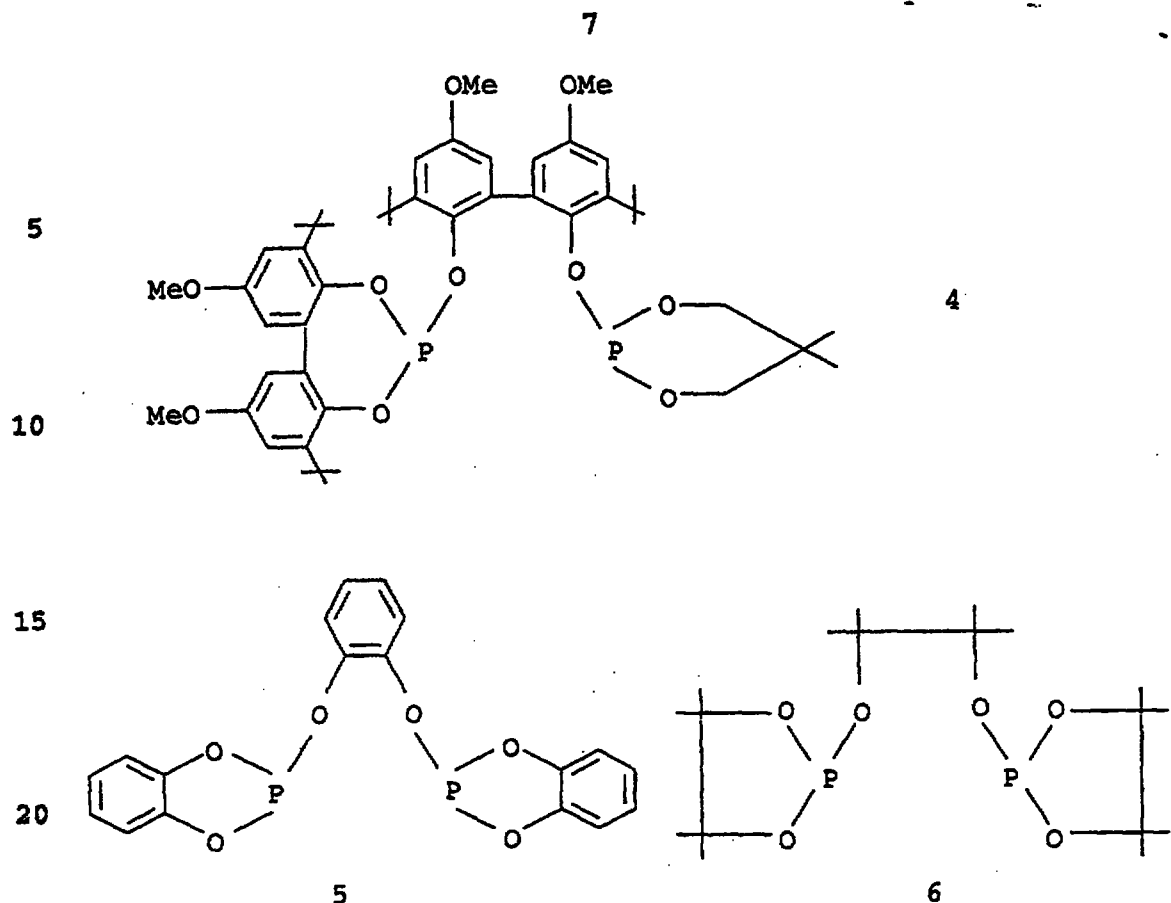
45

6

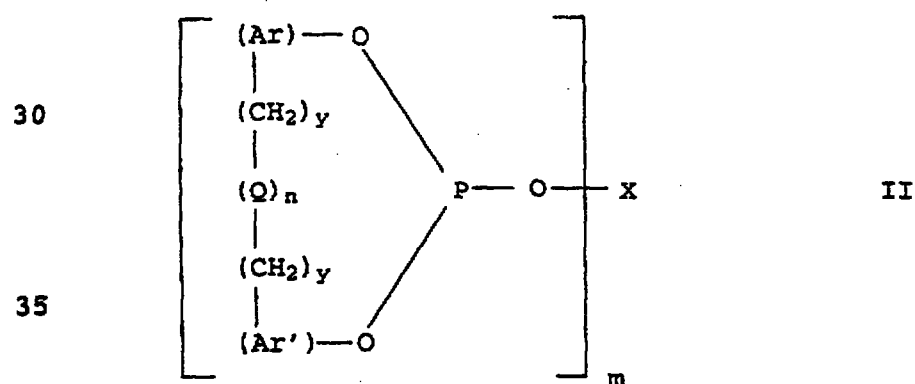
Die genannten Kondensationsreaktionen werden in der Regel in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Toluol in Gegenwart einer Hilfsbase, wie Triethylamin, als HCl-Akzeptor durchgeführt.

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

8

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;

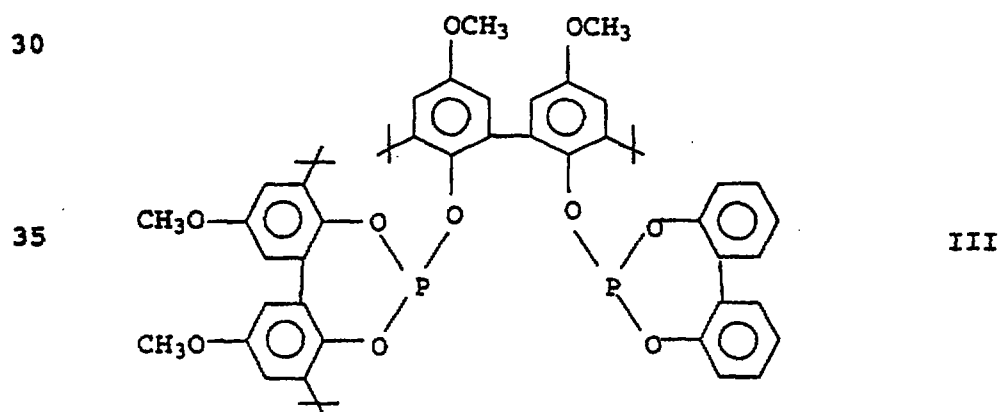
15 n 0 oder 1 bedeutet und

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

In bevorzugten Verbindungen der Formel II bezeichnen Ar und Ar' jeweils einen Phenylrest, y und n 0 und m 2, wobei die beiden Phenylreste 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



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 über-
- 35 führen.
- 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-

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.

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.

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 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 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 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 wer-
den. Dabei wählt man bevorzugt eine Katalysatorbelastung im Be-
reich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1 kg 5-Formylva-
leronitril/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, so-
wie 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 verschieden-
45 treffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der 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 Flamspritzen 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.

14

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 eignen 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-

16

sigem Wasserstoff und gegebenenfalls des Katalystors wird der Hydrieraustrag 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-Aminocapro-

10 nitril 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 sogenannten 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 Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen und Druckablassen abgebrochen. 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 10 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.

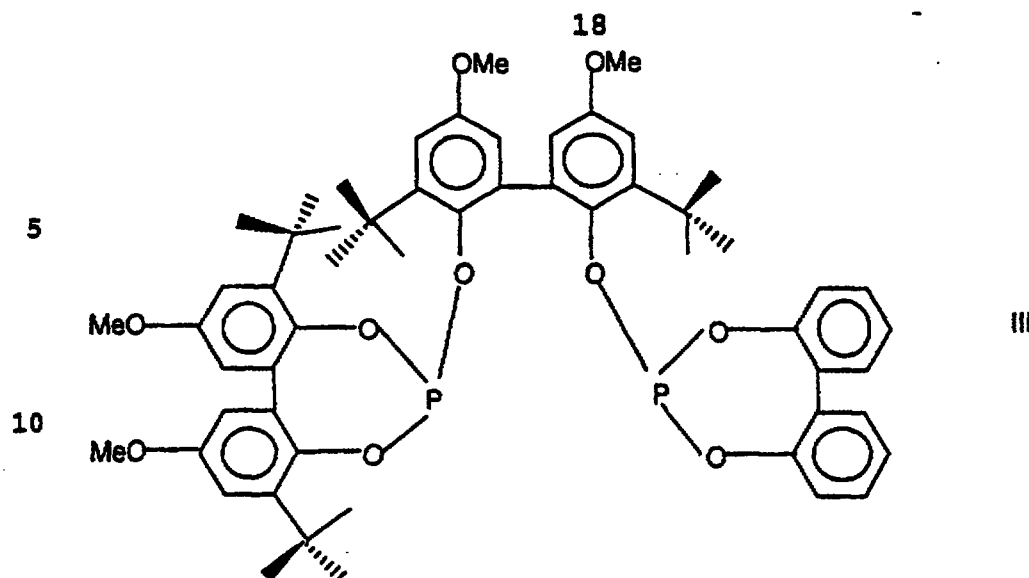
Beispiel 3

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
30	5-Formylvaleronitril	29,7
	3- und 4-Formylvaleronitril	29,5

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 Magnettrührung 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 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.
- 25 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 Hydrier austrag gaschromatographisch analysiert. Als Produkte entstanden 73 % 6-Aminocapronitril und 12 % Hexamethyldiamin. Der Umsatz betrug 100 %.

30

35

40

45

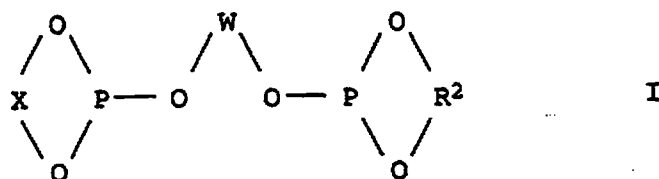


Patentansprüche

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 umsetzt, 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, umsetzt unter Erhalt eines Hydrier-austrages, und
 - e) aus dem Hydrier-austrag 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



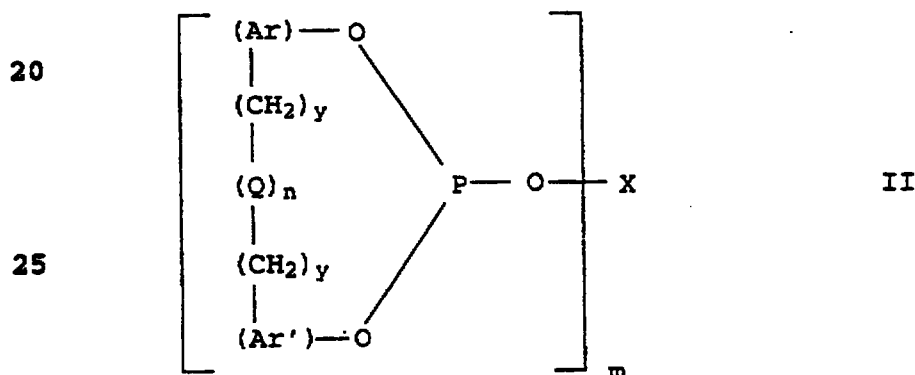
22



5

in der

- 10 X einen zweiwertigen Bisarylenrest oder R¹,
W einen zweiwertigen substituierten oder nicht substituierten Arylen-, Bisarylen- oder Alkylenrest und
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten Alkylen oder ortho-Arylenrest bedeuten,
- 15



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-(CH₂)_y-(Q)_n-(CH₂)_y-Arylen

in der die Arylenradikale wie oben definiert sind und

45

y 0 oder 1 ist;



23

- 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,
- d) das abgetrennte 5-Formylvaleronitril mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, ausgewählt aus
25 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
30 Hexamethyldiamin gewinnt.

35

40

45