



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

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

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

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

5

Beschreibung

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

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

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

25

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

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

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

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

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

Die DE-A 848,654 beschreibt die kontinuierliche Festbetthydrierung von Adipodinitril an Palladium auf Kieselgel sowie an
20 Metallen der achten Gruppe des Periodensystems, wobei diese Metalle bevorzugt als Spinelle eingesetzt werden. Wesentlicher Nachteil dieser Katalysatoren ist deren unbefriedigende Standzeit.

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

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

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

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

5 gefunden.

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

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

20

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

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

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

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

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

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

15

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Die Katalysatoren enthalten

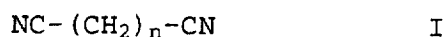
(a) metallisches Cobalt, eine Cobalt-Verbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an metallischem Cobalt, bezogen auf (a) 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-% beträgt,

(b) 10 bis 70 Gew.-% bezogen auf (a) metallisches Eisen, Eisenoxid eine weitere Eisenverbindung oder deren Gemische, wobei der Anteil an Eisenoxid, bezogen auf (b) 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% beträgt und

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

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

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

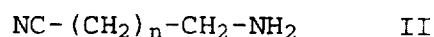


- 10 in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5 und 6, bedeutet, eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen I sind Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril ("Adiponitril"), Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril ("Suberonitril"), ganz besonders bevorzugt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

15

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

20



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

30

Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 120; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 3 bis 10, besonders bevor-

- 35 zugt von 4 bis 9 MPa. Die Verweilzeiten sind im wesentlichen von der gewünschten Ausbeute, Selektivität und dem gewünschten Umsatz abhängig; üblicherweise wählt man die Verweilzeit so, daß ein Maximum an Ausbeute erreicht wird, beispielsweise beim Einsatz von Adiponitril im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis

40 200 min.

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

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

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

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

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

30 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man alpha,omega-Aminonitrile in in guten Selektivitäten und mit nur geringen Mengen an Hexamethylendiamin. Des weiteren weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren ein deutlich längere Standzeit auf als vergleichbare Katalysatoren aus dem Stand der Technik.

35 Die alpha,omega-Aminonitrile sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von cyclischen Lactamen, insbesondere 6-Aminocapronitril für Caprolactam.

40

45

Beispiele

Die Phasenzusammensetzungen der Katalysatoren wurde durch XRD bestimmt.

5

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

Beispiel 1:

10

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

20

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

30

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

35 Vergleichsbeispiel 1:

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

45

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

Vergleichsbeispiel 2:

5

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

30

35

40

45

Patentansprüche

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

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/EP 97/04547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C253/30 C07C255/25 B01J23/74 B01J25/00 B01J23/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 46 895 A (BASF AG) 4 July 1996 see claim 2 ---	1,4
A	DE 44 46 893 A (BASF AG) 4 July 1996 see claim 1 ---	1,4
A	WO 96 18603 A (RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 20 June 1996 see claims 1,6 ---	1,4
A	WO 92 21650 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 December 1992 cited in the application see claim 1 ---	1,4
A	WO 93 12073 A (DSM N.V.) 24 June 1993 see claims 1,3 -----	1,4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 1997

Date of mailing of the international search report

1 8. 12. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kapteyn, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/04547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4446895 A	04-07-96	AU 4386796 A WO 9620167 A EP 0800509 A US 5557004 A	19-07-96 04-07-96 15-10-97 17-09-96
DE 4446893 A	04-07-96	AU 4304796 A WO 9620166 A EP 0800508 A FI 972762 A NO 972997 A US 5527946 A	19-07-96 04-07-96 15-10-97 26-06-97 26-06-97 18-06-96
WO 9618603 A	20-06-96	FR 2728259 A EP 0797568 A	21-06-96 01-10-97
WO 9221650 A	10-12-92	US 5151543 A CA 2109231 A DE 69218261 D DE 69218261 T EP 0641315 A ES 2099262 T JP 6507909 T	29-09-92 01-12-92 17-04-97 17-07-97 08-03-95 16-05-97 08-09-94
WO 9312073 A	24-06-93	NL 9102112 A AT 157649 T AU 3268993 A DE 69222061 D EP 0618895 A JP 7502040 T US 5574181 A	16-07-93 15-09-97 19-07-93 09-10-97 12-10-94 02-03-95 12-11-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04547

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C253/30 C07C255/25 B01J23/74 B01J25/00 B01J23/76		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 46 895 A (BASF AG) 4. Juli 1996 siehe Anspruch 2 ---	1,4
A	DE 44 46 893 A (BASF AG) 4. Juli 1996 siehe Anspruch 1 ---	1,4
A	WO 96 18603 A (RHONE-POULENC FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 20. Juni 1996 siehe Ansprüche 1,6 ---	1,4
A	WO 92 21650 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10. Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1,4
A	WO 93 12073 A (DSM N.V.) 24. Juni 1993 siehe Ansprüche 1,3 -----	1,4
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Dezember 1997		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18. 12. 97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kapteyn, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04547

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4446895 A	04-07-96	AU 4386796 A	19-07-96
		WO 9620167 A	04-07-96
		EP 0800509 A	15-10-97
		US 5557004 A	17-09-96

DE 4446893 A	04-07-96	AU 4304796 A	19-07-96
		WO 9620166 A	04-07-96
		EP 0800508 A	15-10-97
		FI 972762 A	26-06-97
		NO 972997 A	26-06-97
		US 5527946 A	18-06-96

WO 9618603 A	20-06-96	FR 2728259 A	21-06-96
		EP 0797568 A	01-10-97

WO 9221650 A	10-12-92	US 5151543 A	29-09-92
		CA 2109231 A	01-12-92
		DE 69218261 D	17-04-97
		DE 69218261 T	17-07-97
		EP 0641315 A	08-03-95
		ES 2099262 T	16-05-97
		JP 6507909 T	08-09-94

WO 9312073 A	24-06-93	NL 9102112 A	16-07-93
		AT 157649 T	15-09-97
		AU 3268993 A	19-07-93
		DE 69222061 D	09-10-97
		EP 0618895 A	12-10-94
		JP 7502040 T	02-03-95
		US 5574181 A	12-11-96
