



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 060 488 A1** 2007.06.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 060 488.9**

(22) Anmeldetag: **15.12.2005**

(43) Offenlegungstag: **28.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 209/48** (2006.01)
B01J 25/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen oder Aminonitrilen und dafür geeignete Katalysatoren**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Oligo-Nitrilen, die mindestens zwei Nitrilgruppen aufweisen, in Gegenwart eines Katalysators, der vor Beginn der Hydrierung durch Inkontaktbringen mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Oligo-Nitrilen, die mindestens zwei Nitrilgruppen aufweisen, in Gegenwart eines Katalysators, der vor Beginn der Hydrierung durch Inkontaktbringen mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetallloxalaten, Erdalkalimetallloxalaten und Ammoniumoxalat.

[0002] Außerdem betrifft die Erfindung Oligo-Amine oder Aminonitrile, erhältlich aus Oligo-Nitrilen nach diesem Verfahren, sowie die Verwendung von Katalysatoren wie eingangs definiert zur vollständigen oder partiellen Hydrierung von Oligo-Nitrilen.

[0003] Weiterhin betrifft die Erfindung einen Katalysator, enthaltend ein Metall aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems, der vor Gebrauch mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetallloxalaten, Erdalkalimetallloxalaten und Ammoniumoxalat, wobei mit Alkalimetallcarbonaten oder Alkalimetallhydrogencarbonaten vorbehandelte Cobalt- oder Nickelkatalysatoren ausgenommen sind.

[0004] Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Metall aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems mit einer Verbindung A behandelt, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetallloxalaten, Erdalkalimetallloxalaten und Ammoniumoxalat, wobei Verfahren zur Herstellung von mit Alkalimetallcarbonaten oder Alkalimetallhydrogencarbonaten vorbehandelten Cobalt- oder Nickelkatalysatoren ausgenommen sind.

[0005] Amine mit mindestens zwei Aminogruppen und Aminonitrile haben vielfältige Anwendungen und werden außer in Lösungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln, Tensiden und Pharmazeutika insbesondere als Ausgangsstoff für Polyamide verwendet. Sie werden in der Regel durch Hydrierung von Nitrilen hergestellt.

[0006] Nitrile mit mehr als einer Nitrilgruppe -CN im Molekül werden im folgenden als Oligo-Nitrile bezeichnet. Hydriert man alle im Molekül vorhandenen Nitrilgruppen – dies wird nachfolgend als vollständige Hydrierung bezeichnet –, erhält man Oligo-Amine. Werden nicht alle, sondern nur ein Teil der im Molekül vorhandenen Nitrilgruppen hydriert – nachfolgend als partielle Hydrierung bezeichnet –, erhält man Aminonitrile. Schematisch:



wobei (a) die partielle und (b) die vollständige Hydrierung, sowie

R organischer Rest,

n ganze Zahl von 2 bis 20,

x, y ganze Zahl ≥ 1 , wobei $x + y = n$,

bedeuten.

[0007] Beispielsweise erhält man aus Adipodinitril (ADN) bei partieller Hydrierung Aminocapronitril (ACN), das zu Caprolactam weiterverarbeitet wird, welches zu Polyamid 6 polymerisiert wird. Bei vollständiger Hydrierung wird Hexamethyldiamin (HMD) erhalten, das zur Polyamid 6.6-Herstellung verwendet wird.

[0008] Die Hydrierung wird üblicherweise mit Wasserstoff an Nickel- oder Cobalt-Katalysatoren vorgenommen, die bevorzugt als Metallschwamm vorliegen, beispielsweise als Raney[®]-Nickel oder Raney[®]-Cobalt. Dabei laufen partielle und vollständige Hydrierung in der Regel nacheinander ab und man erhält ein statistisches Gemisch aus Aminonitrilen, Oligo-Aminen und anderen Nebenprodukten, bei der Hydrierung von Dinitrilen (ADN) beispielsweise eine Mischung aus Aminonitril (ACN) und Diamin (HMD) sowie Nebenprodukten.

[0009] Das Unterdrücken der vollständigen Hydrierung bzw. die Einstellung eines gewünschten überstatistischen Aminonitril/Oligoamin-Verhältnisses gelingt durch spezielle Ausgestaltungen der Hydrierung, beispielsweise Katalysator-dotierung mit Edelmetallen oder Mitverwendung von Fluoriden oder Cyaniden. Solche Verfahren zur partiellen Hydrierung werden beispielsweise in US 5 151 543, WO 99/47492, US 5 981 790, WO 00/64862, WO 01/66511, und WO 03/000651 beschrieben. Eine Möglichkeit ist die Vorbehandlung oder Konditionierung des Hydrierkatalysators.

[0010] So beschreibt die erwähnte WO 01/66511 die Hydrierung von Nitrilgruppen zu Aminogruppen, z.B. die Hydrierung von Dinitrilen zu Aminonitrilen oder Diaminen, mit Wasserstoff an einem Hydrierkatalysator (z.B. Raney[®]-Nickel oder -Cobalt), der vorab konditioniert wird. Die Konditionierung erfolgt durch Vermischen des Katalysators mit einer starken mineralischen Base (z.B. Hydroxide der Alkali- oder Erdalkalimetalle) in einem Lösungsmittel, worin die Base schlecht löslich ist.

[0011] Die DE 102 07 926 A1 beschreibt die Herstellung von primären Aminen durch Hydrierung von Nitrilen, bei dem man das Nitril, Wasserstoff, und ggf. Ammoniak an einen Cobalt- oder Nickelkatalysator umsetzt. Der Katalysator wird ex situ (zeitlich vor der Hydrierungsreaktion) durch Adsorption eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats modifiziert. Bevorzugt sind Nitrile der Formel R-CN mit R = gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe. Die Hydrierung von Dinitrilen oder anderen Oligonitrilen und die Möglichkeit einer partiellen statt vollständigen Hydrierung werden nicht erwähnt; in den Beispielen werden nur Mononitrile hydriert: Lauronitril (Laurinsäurenitril) zu Dodecylamin bzw. Ölsäurenitril zu Oleylamin.

[0012] Die bekannten Verfahren weisen mindestens einen der folgenden Nachteile auf:

- das Aminonitril/Oligoamin-Verhältnis, also das Verhältnis von partieller zu vollständiger Hydrierung, ist schlecht steuerbar,
- die Selektivität bei einer partiellen Hydrierung ist gering: statt der gewünschten Aminonitrile wird vollständig zu den Oligoaminen hydriert,
- es fallen große Mengen an Nebenprodukten an, deren Abtrennung schwierig ist,
- es werden toxische Stoffe mitverwendet, die aufwändig abgetrennt und separat entsorgt werden müssen,
- die Edelmetalldotierung verteuert den Katalysator,
- die Hydrierung von Mononitrilen ist nicht ohne weiteres auf die Hydrierung von Dinitrilen übertragbar.

[0013] Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuweichen. Es sollte ein Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen mit mindestens zwei Nitrilgruppen bereitgestellt werden, mit dem sich Amine oder Aminonitrile herstellen lassen, d.h. das Verfahren sollte eine vollständige oder partielle Hydrierung ermöglichen. Insbesondere sollte die Möglichkeit bestehen, das Ausmaß der vollständigen Hydrierung gering zu halten.

[0014] Außerdem sollten wenig Nebenprodukte anfallen. Das Verfahren sollte ohne toxische Stoffe, beispielsweise Cyanide, auskommen und ohne teure Edelmetalldotierung des Katalysators betrieben werden können.

[0015] Demgemäß wurde das eingangs genannte Hydrier-Verfahren gefunden. Außerdem wurden die damit erhältlichen Oligo-Amine bzw. Aminonitrile, sowie die Verwendung der Katalysatoren zur vollständigen oder partiellen Hydrierung von Oligo-Nitrilen, gefunden. Weiterhin wurde der eingangs definierte Katalysator gefunden, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen. Alle nachfolgend genannten Drucke sind Absolutdrucke.

[0016] Als Oligonitrile, die bei dem erfindungsgemäßen Hydrierverfahren eingesetzt werden können, eignen sich Adipodinitril (ADN), Succinonitril (Bernsteinsäuredinitril), Iminodiacetonitril, Korksäuredinitril oder Iminodipropionitril (Bis[cyanoethyl]amin). Ebenfalls in Betracht kommen aromatische Amine wie m-Xylylendiamin oder ortho-, meta- oder para-Phthalsäuredinitril. Als Oligonitrile mit mindestens drei Nitrilgruppen sind z.B. Nitrilotrisacetoneitril (Tris[cyanomethyl]amin), Nitrilotrispropionitril (Tris[cyanoethyl]amin), 1,3,6-Tricyanohexan oder 1,2,4-Tricyanobutan geeignet.

[0017] Bevorzugte Oligonitrile sind solche mit zwei Nitrilgruppen. Besonders bevorzugte Dinitrile sind solche mit endständigen Nitrilgruppen, also alpha,omega-Dinitrile. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipodinitril

ein.

[0018] In einer hier als vollständige Hydrierung bezeichneten, bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass alle im Nitril-Molekül vorhandenen Nitrilgruppen zu Aminogruppen hydriert werden (vollständige Hydrierung), wodurch ein Oligo-Amin entsteht. Dieses Oligoamin enthält keine Nitrilgruppen mehr.

[0019] Bevorzugt wird ein alpha,omega-Dinitril durch vollständige Hydrierung zu einem alpha,omega-Diamin hydriert. Insbesondere hydriert man Adipodinitril (ADN) zu Hexamethyldiamin (HMD).

[0020] In einer hier als partielle Hydrierung bezeichneten, gleichermaßen bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Teil der im Nitril-Molekül vorhandenen Nitrilgruppen zu Aminogruppen hydriert werden (partielle Hydrierung), wodurch ein Aminonitril erhalten wird.

[0021] Bei der partiellen Hydrierung von Oligonitrilen mit drei Nitrilgruppen kann man je nachdem ob eine oder zwei der drei Nitrilgruppen zur Aminogruppe hydriert werden, ein Diaminomononitril oder ein Monoaminodinitril erhalten.

[0022] Bevorzugt wird ein alpha,omega-Dinitril durch partielle Hydrierung zu einem alpha,omega-Aminonitril hydriert. Insbesondere hydriert man Adipodinitril zu Aminocapronitril (ACN).

[0023] Bei der Hydrierung wird das Oligonitril mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gas an dem Katalysator (zu diesem siehe weiter unten) umgesetzt. Die Hydrierung kann beispielsweise in Suspension durchgeführt werden (Suspensionshydrierung), oder auch an einem festen, bewegten oder fluidisierten Bett, beispielsweise an einem Festbett oder an einer Wirbelschicht. Diese Ausgestaltungen sind dem Fachmann bekannt.

[0024] Man verwendet in der Regel Wasserstoffgas oder ein Gemisch aus Wasserstoff und einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon. Alternativ und je nach den eingestellten Druck- und Temperaturbedingungen kann der Wasserstoff bzw. das Gemisch auch in gelöster Form vorliegen. Wird eine vollständige Hydrierung gewünscht, kann der Wasserstoff im Überschuss eingesetzt werden; bei partieller Hydrierung kann man die dazu stöchiometrisch erforderliche Wasserstoffmenge zudosieren.

[0025] Die Katalysatormenge beträgt bei der Suspensionshydrierung in der Regel 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Inhalt des Hydrierreaktors. Dabei wird im Falle geträgerter Katalysatoren das Trägermaterial mitgerechnet. Hydriert man an einem Festbett oder einer Wirbelschicht, muss die Katalysatormenge ggf. in üblicher Weise angepasst werden.

[0026] Die Hydrierung wird bevorzugt in flüssiger Phase durchgeführt. Die Reaktionsmischung enthält üblicherweise mindestens ein Lösungsmittel; geeignet sind z.B. Amine, Alkohole, Ether, Amide oder Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt entspricht das Lösungsmittel dem herzustellenden Reaktionsprodukt, d.h. man verwendet ein Oligo-Amin bzw. Aminonitril als Lösungsmittel.

[0027] Als Amine eignen sich beispielsweise Hexamethyldiamin oder Ethylendiamin. Als Alkohole eignen sich bevorzugt solche mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methanol oder Ethanol. Geeignete Ether sind beispielsweise Methyl-tert-butylether (MTBE) oder Tetrahydrofuran (THF). Als Amide kommen beispielsweise solche mit 1 bis 6 C-Atomen in Betracht. Als Kohlenwasserstoffe eignen sich z.B. Alkane wie die Hexane oder Cyclohexan, sowie Aromaten, z.B. Toluol oder die Xylole.

[0028] Die Menge des Lösungsmittels in der Reaktionsmischung beträgt üblicherweise 0 bis 90 Gew.-%. Falls Lösungsmittel und Produkt identisch sind, kann die Lösungsmittelmenge über 99 Gew.-% betragen.

[0029] Bei einer vollständigen Hydrierung kann man die Reaktion auch in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels in Produktfahrweise durchführen, beispielsweise bei der vollständigen Hydrierung von ADN in HMD.

[0030] Ebenfalls bevorzugt wird die Hydrierung ohne Zusatz von Wasser durchgeführt. In den Einsatzstoffen vorhandenes Wasser – z.B. als Verunreinigung, oder im Raney[®]-Katalysator zur Vermeidung einer Selbstentzündung – kann vorab entfernt werden.

[0031] Man kann bei der Hydrierung Ammoniak oder eine andere Base wie beispielsweise Alkalimetallhydroxide, z.B. in wässriger Lösung mitverwenden. Falls dies der Fall ist, beträgt die Menge des Ammoniak bzw. der Base in der Regel 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Oligonitril. Ammoniak ist auch als Lösungsmittel geeignet.

[0032] Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 30 bis 250, bevorzugt 50 bis 150 und insbesondere 60 bis 110°C. Der Druck liegt üblicherweise bei 1 bis 300, bevorzugt 2 bis 160, insbesondere 2 bis 85 und besonders bevorzugt 5 bis 35 bar.

[0033] Das Verfahren kann kontinuierlich, halbkontinuierlich (semi-batch) oder diskontinuierlich (batch) betrieben werden, wozu sich alle für Hydrierungsreaktionen gebräuchlichen Reaktortypen eignen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung auf das Produkt (Diamin oder Aminonitril) erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Destillation.

[0034] Ob die Hydrierung als vollständige oder partielle Hydrierung verläuft bzw. in welchem Verhältnis Oligoamine (vollständige Hydrierung) und Aminonitrile (partielle Hydrierung) in der erhaltenen Reaktionsmischung vorliegen, hängt u.a. von Reaktionstemperatur, -druck und -dauer, von Zusammensetzung und Menge des Katalysators, von Art und Menge des Oligonitrils, von der Wasserstoffmenge, und von Art und Menge ggf. mitverwendeter Zusatzstoffe wie Ammoniak oder anderer Basen ab.

[0035] Üblicherweise bevorzugt eine geringere Reaktionstemperatur, ein geringerer Druck, eine geringere Wasserstoffmenge oder insbesondere eine kürzere Reaktionsdauer die partielle gegenüber der vollständigen Hydrierung.

[0036] Die nachfolgend verwendete Bezeichnung der Elementgruppen im Periodensystem der Elemente (PSE) entspricht der neuen IUPAC-Regelung, d.h. die Gruppen werden von 1 = Wasserstoff und Alkalimetalle bis 18 = Edelgase durchnummeriert. Siehe z.B. vorderer Einband Innenseite im CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86. Auflage 2005, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton FL, USA.

[0037] Der Katalysator enthält bevorzugt mindestens ein Metall M aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt). Bevorzugt enthält er als Metall M Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Cobalt und Nickel, insbesondere Nickel. Die genannten Metalle liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe null vor, können jedoch auch andere Oxidationsstufen aufweisen.

[0038] Metallschwamm-Katalysatoren, beispielsweise solche nach Raney[®], sind besonders bevorzugt. Vorzugsweise ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Nickel-Schwamm-Katalysator oder ein Cobalt-Schwamm-Katalysator (jeweils Raney[®]) ist. Zur Herstellung dieser hochaktiven, für Hydrierungen besonders geeigneten Katalysatoren wird üblicherweise Nickel bzw. Cobalt mit Al-, Si-, Mg- oder Zn-Metall, häufig mit Al, legiert, die Legierung zerkleinert und mit Alkalien das von Nickel oder Cobalt verschiedene Metall herausgelöst. Dabei bleibt ein skelettartiger Metallschwamm, sog. Raney[®]-Nickel bzw. Raney[®]-Cobalt, zurück. Raney[®]-Katalysatoren sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise von Fa. Grace.

[0039] Um eine Selbstentzündung der pyrophoren Raney[®]-Katalysatoren zu vermeiden, werden diese mit z.B. Wasser feucht gehalten. Dieses Wasser kann vor der Verwendung des Katalysators in der erfindungsgemäßen Hydrierung entfernt werden.

[0040] Zusätzlich zu den genannten Metallen M kann der Katalysator mindestens ein weiteres Metall D enthalten, dass ausgewählt ist aus den Gruppen 1 bis 7 des Periodensystems. Die weiteren Metalle D werden auch als Dotierungsmetall oder Promotoren bezeichnet. Durch die Dotierung kann man die Aktivität und Selektivität des Katalysators je nach Bedarf variieren.

[0041] Bevorzugt enthält der Katalysator als weiteres Metall D mindestens eines der Metalle Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, und Mangan. Die Menge eines einzelnen weiteren Metalls D beträgt üblicherweise 0 bis 15, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Metall M.

[0042] Der Katalysator kann als solcher vorliegen, beispielsweise als reines Metall bzw. Legierung, in Form feiner Partikel oder als Metallschwamm (Raney[®]). Ebenso kann man ihn in geträgerter Form einsetzen. Als Träger eignen sich anorganische Trägermaterialien wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Siliciumdioxid, sowie Kohlenstoff. Auch Träger enthaltend katalytisch oder als Dotierung wirksame Metalloxide sind geeignet, beispielsweise Zirkoniumdioxid, Mangan(II)oxid, Zinkoxid oder Chrom(VI)oxid.

[0043] Geträgerte Katalysatoren kann man in üblicher Weise herstellen, z.B. durch Imprägnierung, Co-Fällung, Ionenaustausch oder andere Verfahren. Bei geträgerten Katalysatoren macht der Träger üblicherweise 20 bis 99, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% des geträgerten Katalysators aus.

[0044] Erfindungsgemäß wird der Katalysator vor Beginn der Hydrierung durch Inkontaktbringen mit einer Verbindung A vorbehandelt. Die Verbindung A ist ausgewählt aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat.

[0045] Zu den Verbindungen A zählen erfindungsgemäß auch die Hydrate (beispielsweise solche die das Wasser als Konstitutionswasser und/oder solche die das Wasser als Kristallwasser enthalten) und die ggf. basischen Carbonate der vorgenannten Verbindungen bzw. Verbindungsklassen A. Zu den basischen Erdalkalimetallcarbonaten bzw. -oxocarbonaten zählt z.B. auch basisches Magnesiumcarbonat $Mg(OH)_2 \cdot 4 MgCO_3 \cdot 4 H_2O$.

[0046] Bevorzugt enthält der Katalysator 0,01 bis 25, insbesondere 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% Alkalimetall, Erdalkalimetall bzw. Ammonium, bezogen auf den vorbehandelten Katalysator. Dabei werden (Erd)alkalimetall bzw. Ammonium als solche, d.h. ohne Carbonat-, Hydrogencarbonat-, Oxocarbonat-, Carboxylat-, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat- oder Phosphatrest gerechnet, und im Falle geträgerter Katalysatoren wird das Trägermaterial mitgerechnet.

[0047] Bei der Verbindung A ist das Alkalimetall bevorzugt ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium, insbesondere Natrium, Kalium oder Cäsium. Das Erdalkalimetall ist bevorzugt ausgewählt aus Magnesium und Calcium. Aus den mittlerweile verfügbaren Beispielen geht hervor, dass diese Bevorzugung unbegründet ist.

[0048] Insbesondere verwendet man als Verbindung A Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Cäsiumhydrogencarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Calciumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Magnesiumoxocarbonat oder deren Mischungen.

[0049] Bei den Alkalimetallen sind ebenso Phosphate bzw. Hydrogenphosphate bevorzugt.

[0050] Die Carboxylate sind bevorzugt ausgewählt aus den Formiaten, Acetaten, Propionaten, Butanoaten, Pentanoaten, Hexanoaten, auch Dicarboxylaten wie Oxalaten, Malonaten und Succinaten, Glutaraten und Adipaten. Wenn von den entsprechenden Säuren die Rede ist, sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure gemeint.

[0051] Man kann auch ein Gemisch enthaltend Alkali- und Erdalkaliverbindungen verwenden. Darin beträgt der Anteil der Erdalkaliverbindungen beispielsweise 1 bis 99 Gew.-% Die Vorbehandlung des Katalysators kann außerhalb des zur Hydrierung verwendeten Reaktors erfolgen, oder im Hydrierreaktor vor Beginn der eigentlichen Hydrierung. Ebenso ist es möglich, einen Katalysator vorzubehandeln, der zuvor bereits in einer Hydrierung eingesetzt wurde, d.h. man kann gebrauchten Katalysator durch Inkontaktbringen mit der Verbindung A regenerieren.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform des Hydrierverfahrens erfolgt die Vorbehandlung des Katalysators, indem man ihn mit einer Lösung oder Suspension der Verbindung A in Kontakt bringt.

[0053] Bevorzugtes Lösungs- bzw. Suspensionsmittel ist Wasser, jedoch eignen sich auch die weiter oben bei der Hydrierung bereits genannten organischen Lösungsmittel. Man kann Verbindung A als Feststoff einsetzen und durch Zugabe des Lösungs- bzw. Suspensionsmittels die entsprechende Lösung bzw. Suspension herstellen. Der Gehalt einer solchen wässrigen oder nichtwässrigen Lösung bzw. Suspension an Verbindung A beträgt üblicherweise 1 bis 90 Gew.-%.

[0054] Das Inkontaktbringen kann insbesondere bei einer Suspensionshydrierung in einfacher Weise dadurch erfolgen, dass man den Katalysator in der Lösung bzw. Suspension der Verbindung A aufschlämmt, wobei die Menge des Katalysators zweckmäßigerweise 5 bis 95 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Lösung bzw. Suspension der Verbindung A. Anschließend kann man die überschüssige Lösung bzw. Suspension abtrennen, beispielsweise durch Dekantieren oder Filtration.

[0055] Es ist vorteilhaft, den Katalysator danach mit einer oder mehreren verschiedenen organischen Flüssigkeiten ein- oder mehrfach zu waschen, um anhaftendes Wasser zu entfernen. Beispielsweise kann man den vorbehandelten, abfiltrierten oder dekantierten Katalysator zunächst ein- oder mehrfach mit einem Alkohol wie Methanol oder Ethanol, und danach mit einem Kohlenwasserstoff, z.B. Cyclohexan, oder mit einem Ether, waschen.

[0056] Demnach ist das Hydrierverfahren bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator mit einer wässrigen Lösung oder Suspension der Verbindung A in Kontakt bringt, den Katalysator abtrennt und ihn anschließend mit mindestens einer organischen Flüssigkeit wäscht, um das Wasser zu entfernen.

[0057] Das Inkontaktbringen (Aufschlämmen), Abtrennen (Filtrieren, Dekantieren) und Waschen erfolgt zweckmäßigerweise unter Inertgas. Druck und Temperatur des Inkontaktbringens sind in der Regel nicht kritisch. Beispielsweise kann man bei Raumtemperatur (20°C) und Umgebungsdruck arbeiten.

[0058] Die Dauer des Inkontaktbringens richtet sich z.B. nach dem gewünschten Gehalt des Katalysators an Verbindung A, und insbesondere dem Adsorptionsverhalten des Katalysators, seiner äußeren und inneren Oberfläche und dem ggf. verwendeten Katalysatorträgermaterial. Sie beträgt beispielsweise 5 min bis 5 Stunden, bevorzugt 10 min bis 2 Stunden.

[0059] Alternativ kann man das Inkontaktbringen derart ausgestalten, dass die Verbindung A in situ vor oder während der Behandlung des Katalysators gebildet wird. Dazu bereitet man eine Suspension bzw. Lösung aus Katalysator, Wasser oder einem anderen, weiter oben bereits genannten Suspensions- bzw. Lösungsmittel, und einer Verbindung A* und leitet Kohlendioxid bzw. die entsprechende Carbonsäure oder Phosphorsäure in diese Suspension bzw. Lösung ein. Verbindung A* ist im Fall der Carbonate, Hydrogencarbonate und Oxocarbonate eine von den Verbindungen A verschiedene Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumverbindung. Im Falle der Carboxylate und Phosphate kann es sich um Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumcarbonate, -hydrogencarbonate oder -oxocarbonate sowie die hydroxide handeln.

[0060] Bevorzugt handelt es sich bei Verbindung A* um in Wasser lösliche Salze, beispielsweise um Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhalogenide, -nitrate oder -sulfate. Durch Reaktion mit dem eingeleiteten CO₂ bzw. der zugeführten Säure bilden sich aus Verbindung A* die gewünschten Carbonate, Hydrogencarbonate oder Oxocarbonate, bzw. Carboxylate, Dihydrogenphosphate, Hydrogenphosphate oder Phosphate A. Die Umsetzung mit dem CO₂ bzw. der Säure kann beispielsweise bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck erfolgen.

[0061] Folglich ist das Verfahren in dieser Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A in situ gebildet wird, indem man in eine Suspension oder Lösung, die den Katalysator und eine Verbindung A*, die im Fall der Carbonate, Hydrogencarbonate und Oxocarbonate eine von den Verbindungen A verschiedene Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumverbindung ist, Kohlendioxid oder eine Carbonsäure oder Phosphorsäure einleitet.

[0062] Das Inkontaktbringen des Katalysators kann auch auf andere Weise erfolgen, etwa durch Mischen des unbehandelten Katalysators mit fester Verbindung A, durch Auftrommeln von fester Verbindung A auf den unbehandelten Katalysator, oder durch Besprühen des unbehandelten Katalysators mit einer Lösung oder Suspension der Verbindung A.

[0063] Ein Trocknen des mit der Verbindung A vorbehandelten Katalysators, also das Entfernen eventuell verwendeter Lösungs- oder Suspensionsmittel, erfolgt in üblicher Weise. Alternativ kann der Katalysator auch in feuchter oder suspendierter Form eingesetzt werden, beispielsweise kann man den vorbehandelten Katalysator nach dem Waschen mit der organischen Flüssigkeit in der zuletzt verwendeten Waschflüssigkeit belassen und diese Suspension verwenden.

[0064] Die nach dem erfindungsgemäßen Hydrierverfahren erhältlichen Oligo-Amine oder Aminonitrile sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0065] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Katalysatoren wie vorstehend beschrieben zur vollständigen oder partiellen Hydrierung von Oligo-Nitrilen. Bevorzugt ist die Verwendung der Katalysatoren zur vollständigen Hydrierung von alpha,omega-Dinitrilen zu alpha,omega-Diaminen. Besonders bevorzugt ist, dass man den Katalysator zur vollständigen Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin verwendet.

[0066] Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung der Katalysatoren zur partiellen Hydrierung von alpha,omega-Dinitrilen zu alpha,omega-Aminonitrilen. Besonders bevorzugt ist, dass man den Katalysator zur partiellen Hydrierung von Adipodinitril zu Aminocapronitril verwendet.

[0067] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, enthaltend ein Metall aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems, der vor Gebrauch mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat. Dabei sind in Abgrenzung zur erwähnten DE 102 07 926 A1 mit Alkalimetallcarbonaten oder Alkalimetallhydrogencarbonaten vorbehandelte Cobalt- oder Nickelkatalysatoren ausgenommen.

[0068] Bevorzugt weist der Katalysator mindestens eines der weiter oben bei der Beschreibung des Katalysators angegebenen Merkmale auf, insbesondere mindestens eines der Merkmale aus den Ansprüchen 9 bis 19.

[0069] Schließlich ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators Gegenstand der Erfindung. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Metall aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems mit einer Verbindung A behandelt, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetalloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat, wobei wiederum Verfahren zur Herstellung von mit Alkalimetallcarbonaten oder Alkalimetallhydrogencarbonaten vorbehandelte Cobalt- oder Nickelkatalysatoren ausgenommen sind.

[0070] Bevorzugt ist dieses Katalysatorherstellungsverfahren gekennzeichnet durch mindestens eines der weiter oben bei der Beschreibung der Katalysatorherstellung genannten Merkmale. Insbesondere weist es mindestens eines der Merkmale aus den Ansprüchen 18 bis 20 auf.

[0071] Mit dem erfindungsgemäßen Hydrierungsverfahren lassen sich aus Oligonitrilen Oligoamine oder Aminonitrile herstellen, d.h. es ermöglicht eine vollständige oder partielle Hydrierung. Das Ausmaß der vollständigen Hydrierung kann gering gehalten werden, falls gewünscht. Es fallen wenig Nebenprodukte an, und es werden keine hochtoxischen Stoffe wie Cyanide verwendet. Eine teure Edelmetalldotierung des Katalysators ist nicht erforderlich.

Diskontinuierliche Hydrierung

Beispiele 1-6

Versuchsdurchführung:

A) Katalysatorpräparation: Undotiertes Raney-Ni (Degussa B113W, 3g) wurde mit einer wässrigen Lösung des gewünschten Modifikators (Menge wie in Tabelle angegeben) 1 h bei Raumtemperatur heftig gerührt. Anschließend wurde der Katalysator dekantiert, 2 × 20 ml mit Ethanol (EtOH) 2 × 15 ml und Adipodinitril gewaschen. Mit einem Teil des Katalysators wurde eine Elementaranalyse durchgeführt, um den Gehalt an Modifikator zu bestimmen (s. Tabelle).

B) Hydrierung: 1,92 g des ADN-feuchten, modifizierten Katalysators wurden in einem 160 ml Autoklav mit

magnetgekuppeltem Schrägblattrührer, Elektroheizung, Innentemperatur Kaskaden-Regelung, Probenahme über 7µm-Fritte, Ammoniakdosierung über Rotameter, und Wasserstoffbegasung über die Oberfläche vorgelegt, und 53 g ADN hinzugefügt. Es wurden 17 g NH₃ zudosiert und unter leichtem Rühren (50 U/min) auf 60°C aufgeheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde zum Eigendruck des Systems 20 bar H₂ aufgedrückt, wodurch ein Druck von ca. 37 bar eingestellt wurde. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen, die den Versuchsfortschritt erkennen ließen. Die Ergebnisse der Hydrierversuche sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Modifi- kator M-X	Menge	Gehalt Metall- ion M [%]	Zeit [h]	Um- satz [%]	ACN [%]	HMD [%]	ACN- Sel. [%]	Gesamt sel. [%]
1	Cs ₂ CO ₃	69 g 13%ige Lösung	4	12	94,4	63,6	30,1	67,4	99,2
2	K ₂ CO ₃	69 g 13%ige Lösung	5	10	97,8	52,5	42,3	53,7	97,0
3	Li ₂ CO ₃	69 g 1%ige Lösung	0,11	8	97,4	53,1	40,1	54,5	95,8
4	Ca(OAc) ₂ *2 H ₂ O	69 g 13%ige Lösung	0,21	8	98,3	49,0	44,0	49,8	94,6
5	Mg(OAc) ₂	69 g 13%ige Lösung	0,48	6	94,2	57,9	32,3	61,5	95,7
6	Kein Modifika- tor	0	0	8	96,2	55,3	36,8	57,5	95,6

[0072] Wie aus den Beispielen ersichtlich ist, werden in allen Fällen überstatistische ACN-Selektivitäten erzielt. Mit überstatistisch ist gemeint, dass im Vergleich zur berechneten ACN-Selektivität ($[\text{ACN}]/[\text{Umsatz}]$) bei einem bestimmten Umsatz unter der Annahme, dass alle Nitrilgruppen gleich schnell hydriert werden („statistisch“), mehr ACN vorliegt. Beispiel: für 93,8% Umsatz beträgt die berechnete ACN-Selektivität 40%; für 97,8% Umsatz 26,1 %. Weiterhin wird deutlich, dass gegenüber dem undotierten Raney-Nickel mit Mg, Li, K und Cs Verbesserungen in der Gesamtselektivität ($[\text{HMD}+\text{ACN}]/[\text{Umsatz}]$) erzielt werden. Besonders deutlich wirken sich Kalium- und Cäsiumcarbonat aus.

Beispiele 7-9

[0073] In Beispiel 7 und 8 wurde anstatt eines undotierten Raney-Nickels ein Cr, Fe dotiertes Raney-Nickel (A4000 von Johnson Matthey) verwendet. Weiterhin wurde von Beispiel 7 zu 9 die Ammoniakmenge geviertelt. Ansonsten wurde wie oben verfahren.

Tabelle 2

Bei- spiel	Modifi- kator M-X	NH ₃ /ADN g/g	Gehalt Metall- ion M [%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	ACN [%]	HMD [%]	ACN Sel. [%]	Ge- samt- sel. [%]
7a	Cs ₂ CO ₃	2	4	12	94,2	67,9	26,2	72,1	99,9
7b	Cs ₂ CO ₃	2	4	14	97,0	63,6	33,2	65,6	99,8
8	Kein Modifi- kator	2	0	4	96,9	57,5	36,2	59,3	96,7
9	Cs ₂ CO ₃	0,5	4	8	94,5	62,9	31,4	66,6	99,8

[0074] Auch am Cr, Fe-dotierten Raney-Nickel wirkt sich Cs₂CO₃ überaus positiv auf die ACN-Selektivität aus. Bei ähnlichem Umsatz wird mit Cäsiumcarbonat 10% mehr ACN gebildet als ohne Modifikator (7b versus 8). Die Gesamtselektivität nimmt um 3% zu. Im Vergleich zum undotierten Ra-Ni (Beispiel 1) ist die ACN-Selekti-

vität mit dem Cr, Fe-dotierten (Beisp. 7a) bei gleichem Umsatz 3% höher, die Gesamtselektivität nimmt um 0,6% zu. Der Vergleich von Beispiel 7a und 9 zeigt, dass die Ammoniakmenge ebenfalls einen Einfluss auf die ACN-Selektivität hat, da bei gleichem Umsatz jedoch mit der vierfachen Ammoniakmenge, 5% mehr ACN gebildet werden.

Kontinuierliche Hydrierung

Beispiele 10-16

Versuchsdurchführung:

[0075] Die kontinuierlichen Hydrierversuche wurden in einem 270 ml Rührautoklaven ausgestattet mit 6-Blatt-Flügelrührer, 4x Steg-Strombrecher und höhenverstellbarer Austrags-Tauchfritte durchgeführt. ADN, flüssiges NH_3 und H_2 wurden vereint über den Autoklavenboden eingetragen. Alle kontinuierlichen Zuläufe wurden über Pumpensteuerung und Flussmesser geregelt. Die Ölbadheizung wurde über eine Temperaturmessung im Reaktionsmedium geregelt. In die Austragsleitung wurde über T-Stück EtOH zudosiert, so dass ADN-Zulauf/EtOH 1:1, um ein Erstarren der Reaktionsmischung zu vermeiden. Die Analysen wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Die Dotierung wurde wie oben beschrieben aufgebracht. Zu Beginn des Versuches wurde dotiertes Ra-Ni als Suspension in EtOH in den Autoklaven gegeben, dieser verschlossen und mit Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde die gewünschte Temperatur (65°C) vorgegeben und aufgeheizt sowie der Wasserstoffbetriebsdruck eingestellt (55 bar) und mit maximaler Ammoniakmenge 1 h lang gespült, um EtOH quantitativ zu entfernen. Danach wurde ADN zugeschaltet und in regelmäßigen Abständen Proben genommen. Im Falle des undotierten Ra-Ni wurde die wässrige Suspension vorgelegt und mit Ammoniak das Wasser abgespült. Beispiel 11-14 dienen zur Untersuchung des Einflusses der Ammoniakmenge bei konstanter Verweilzeit. Beispiel 10 und 15 dienen dem Vergleich von dotiertem mit undotiertem Katalysator. Beispiel 16 gibt einen Ausschnitt aus einem Standzeitversuch mit Cs-dotiertem Raney-Nickel wieder. Die Parameter wie Katalysatorbelastung und Verweilzeit wurden z.T. über die Laufzeit verändert, die in der Tabelle 3 aufgetragenen Ergebnisse geben den stationären Zustand nach Parameteränderung wieder.

Tabelle 3

Bsp	Dotierung	Kat.-menge (g)	Gesamt-zulauf- pro Std	Mittlere Verweil-zeit	g ADN Pro Std	Mol/h	kg/kgth	Ammoniak g/h	Mol/h ADN/NH3	H2-Menge (n/h)	Laufzeit (h)	HMI F1%	HDA F1%	ACN F1%	ADN F1%	BHMTA F1%	CPAHA F1%	BCPA F1%	ADN Umsatz	ACN Selektivität	Gesamt-Selektivität
10	Cs	40	82	1,8	20	0,19	0,5	40	2,4	50	7	0,1	25,8	43,6	29,9	0,0	0,0	0,1	70,1	62,1	99,2
11	Cs	40	163	0,9	40	0,37	1,0	80	4,7	50	48	0,0	4,5	39,5	55,5	0,0	0,0	0,1	44,5	88,8	99,5
12	Cs	75	149	1,0	75	0,69	1,0	48	2,8	94	79	1,2	28,1	49,3	20,0	0,0	0,4	0,6	80,0	61,6	97,4
13	Cs	97	146	1,0	98	0,91	1,0	31	1,8	123	108	0,8	25,4	50,0	22,5	0,0	0,4	0,6	77,6	64,5	97,9
14	Cs	126	141	1,0	126	1,17	1,0	10	0,6	160	135	10,7	72,4	4,6	0,2	10,4	0,6	0,1	99,8	4,6	77,2
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	4	1,5	85,7	5,5	4,4	2,5	0,0	0,0	95,6	5,7	95,6
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	16	3,3	89,8	0,3	0,1	6,3	0,0	0,0	99,9	0,3	90,2
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	28	3,4	88,7	1,5	0,1	6,0	0,1	0,0	99,9	1,5	90,3
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	40	3,0	80,6	9,6	1,0	4,8	0,5	0,0	99,0	9,7	91,2
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	52	2,5	67,4	21,7	3,5	3,3	0,9	0,1	96,5	22,5	92,6
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	61	2,4	61,2	26,6	5,0	2,9	1,0	0,2	95,0	28,0	92,9
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	69	2,0	52,1	33,7	7,7	2,3	1,3	0,3	92,3	36,6	93,6
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	76	1,6	42,5	39,2	10,9	1,6	1,3	0,4	89,1	44,1	92,6
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	92	1,3	30,5	46,1	19,0	0,9	1,1	0,5	81,0	56,9	95,6
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	100	1,1	24,6	48,9	22,9	0,5	0,9	0,6	77,1	63,4	96,4
15	/	20	82	1,8	20	0,19	1,0	40	2,4	50	124	1,3	25,6	49,0	21,6	0,5	0,8	0,5	78,4	62,5	96,2
16	Cs	40	163	0,9	40	0,4	1,0	80	4,7	55	101	0,3	23,9	43,9	30,9	0,3	0,3	0,2	69,1	63,6	98,7
16	Cs	40	163	0,9	40	0,4	1,0	80	4,7	55	116	0,1	9,5	47,1	43,1	0,0	0,0	0,1	56,9	82,7	99,6
16	Cs	40	163	0,9	40	0,4	1,0	80	4,7	55	123	0,1	9,7	47,7	42,1	0,0	0,1	0,1	57,9	82,5	99,6
16	Cs	40	163	0,9	40	0,4	1,0	80	4,7	55	140	0,1	9,4	46,9	43,2	0,0	0,0	0,2	56,8	82,6	99,5
16	Cs	40	163	0,9	40	0,4	1,0	80	4,7	55	164	0,1	8,2	45,7	45,7	0,0	0,0	0,2	54,3	84,1	99,6

[0076] Die Beispiele 11-14 zeigen, dass der Ammoniaküberschuss von 13 auf 2 g/g ADN reduziert werden kann, ohne ACN- und Gesamtselektivität wesentlich zu beeinflussen. Erst bei einem Verhältnis von 0,5 g/g ADN sinkt die Gesamtselektivität stark ab. Im Vergleich von Beispiel 10 und 15 ergibt sich bei gleicher Verweilzeit und Belastung bei ähnlichem Umsatz eine höhere Gesamtselektivität für den Cs-dotierten Katalysator.

Weiterhin zeigt Beispiel 15, dass die Hydrieraktivität über 124 h mit undotiertem Raney-Ni stark abnimmt und die ACN-Selektivität erst mit fallendem Umsatz langsam ansteigt (Umsatzrückgang von 99 auf 78 %). Dagegen ist den Analyseergebnissen unter Beispiel 16 zu entnehmen, dass der Umsatz zwischen 116 und 164h praktisch konstant blieb, und ACN- und Gesamtselektivität ebenfalls auf hohem Niveau konstant waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Oligo-Nitrilen, die mindestens zwei Nitrilgruppen aufweisen, in Gegenwart eines Katalysators, der vor Beginn der Hydrierung durch Inkontaktbringen mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallloxocarbonaten, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitril ein alpha,omega-Dinitril ist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das alpha,omega-Dinitril Adipodinitril ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass alle im Nitril-Molekül vorhandenen Nitrilgruppen zu Aminogruppen hydriert werden (vollständige Hydrierung), wodurch ein Oligo-Amin entsteht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein alpha,omega-Dinitril durch vollständige Hydrierung zu einem alpha,omega-Diamin hydriert wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Teil der im Nitril-Molekül vorhandenen Nitrilgruppen zu Aminogruppen hydriert werden (partielle Hydrierung), wodurch ein Aminonitril erhalten wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein alpha,omega-Dinitril durch partielle Hydrierung zu einem alpha,omega-Aminonitril hydriert wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens ein Metall M aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems enthält.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Metall M Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Mischungen enthält.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Nickel-Schwamm-Katalysator oder ein Cobalt-Schwamm-Katalysator (Raney[®]) ist.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens ein weiteres Metall D enthält, dass ausgewählt ist aus den Gruppen 1 bis 7 des Periodensystems.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als weiteres Metall D mindestens eines der Metalle Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, und Mangan enthält.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,01 bis 25 Gew.-% Alkalimetall, Erdalkalimetall bzw. Ammonium enthält, bezogen auf den vorbehandelten Katalysator.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Chrom und Eisen dotiertes Nickel enthält.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbindung A das Alkalimetall ausgewählt ist aus Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbindung A das Erdalkalimetall ausgewählt ist aus Magnesium und Calcium.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbindung A die Alkalimetalle als Phosphate oder Hydrogenphosphate ausgewählt sind.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung A ein Gemisch enthaltend Alkali- und Erdalkaliverbindungen verwendet.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung des Katalysators erfolgt, indem man ihn mit einer Lösung oder Suspension der Verbindung A in Kontakt bringt.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator mit einer wässrigen Lösung oder Suspension der Verbindung A in Kontakt bringt, den Katalysator abtrennt und ihn anschließend mit mindestens einer organischen Flüssigkeit wäscht, um das Wasser zu entfernen.
21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A in situ gebildet wird, indem man in eine Suspension oder Lösung, die den Katalysator und eine Verbindung A*, die eine von den Verbindungen A verschiedene Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumverbindung ist, Kohlendioxid einleitet.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A in situ gebildet wird, indem man in eine Suspension oder Lösung, die den Katalysator und eine Carbonsäure oder Phosphorsäure ist, Ammoniak einleitet oder eine wässrige Lösung eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids zugibt.
23. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcarbonaten, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Erdalkalimetallhydrogencarbonaten, Ammoniumhydrogencarbonat, Erdalkalimetalloxocarbonaten.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A ausgewählt ist aus, Alkalimetallcarboxylaten, Erdalkalimetallcarboxylaten, Ammoniumcarboxylaten, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetallacetaten, Ammoniumacetat, Alkalimetallformiaten, Erdalkalimetallformiaten, Ammoniumformiat, Alkalimetalloxalaten, Erdalkalimetalloxalaten und Ammoniumoxalat.
25. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A ausgewählt ist aus, Alkalimetalldihydrogenphosphaten, Erdalkalimetalldihydrogenphosphaten, Alkalimetallhydrogenphosphaten, Erdalkalimetallhydrogenphosphaten, Alkalimetallphosphaten, Erdalkalimetallphosphaten und Ammoniumphosphat,
26. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Hydrierung Ammoniak mitverwendet.
27. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Hydrierung ein Lösungsmittel mitverwendet.
28. Oligo-Amine oder Aminonitrile, erhältlich aus Oligo-Nitrilen nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 27.
29. Verwendung von Katalysatoren wie definiert in den Ansprüchen 1 bis 28 zur vollständigen oder partiellen Hydrierung von Oligo-Nitrilen.
30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator zur vollständigen Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin verwendet.
31. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator zur partiellen Hydrierung von Adipodinitril zu Aminocapronitril verwendet.
32. Katalysator, enthaltend ein Metall aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems, der vor Gebrauch mit einer Verbindung A vorbehandelt wird, die ausgewählt ist aus Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetallcar-

