



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1561 78

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 87/04

C 07 C 85/12

VIT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) WP C 07 C / 227 442 8

(22) 05.02.81

(44) 04.08.82

1) siehe (72)

2) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; SCHOEDEL, RAINER, DR. DIPL.-CHEM.;

ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

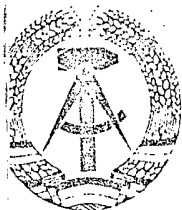
PIETSCH, MANFRED, DIPL.-CHEM.; REICHERT, TILO; TIETZ, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; DD;

3) siehe (72)

4) GUENTER KACZMAREK, VEB DEUTSCHES HYDRIERW. RODLEBEN, 4530 ROSSLAU/ELBE, PSF 140

4) HYDRIERVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PRIMAEREN FETTAMINEN

7) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Fettsaeurenitrilen mit 6 bis 24 C-Atomen Molekuel zu primaeren Fettaminen, bei dem mit geringem Katalysatorbedarf vollstaendiger Umsatz der Nitrile und eine hohe Ausbeute an primaeren Fettaminen erreicht wird. Die Aufgabe, die Fettsaeurenitrilhydrierung unter solchen Bedingungen durchzufuehren, daB eine weitgehende Nutzung des eingesetzten Katalysators und eine hohe Selektivitaet der Hydrierung moeglich ist, wird geloest, indem die Hydrierung bei 393 K bis 473 K, Wasserstoffdruecken von 2 Pa bis 5 MPa, NH_3 -Druecken von 0,5 MPa bis 2 MPa und Hydrierzeiten von 1,5 bis 2 Stunden unter Verwendung eines $-\text{SiO}_2$ -Faellkatalysators in Mengen von 0,35 bis 0,4 % (bezogen auf die eingesetzte Fettsaeurenitrilmenge) durchgefuehrt wird, der nach seiner Reduktion mindestens bei Reduktionstemperatur bis zur vollstaendigen Wasserstoffdesorption mit Inertgas behandelt und nach Abkuehlung auf 433 K bis 323 K mit einem Inertgas-Luft-Gemisch vor dem Einsatz zur Hydrierung stabilisiert wird.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1561 78

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 87/04
C 07 C 85/12

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	WP C 07 C / 227 442 8	(22)	05.02.81	(44)	04.08.82
----	-----------------------	------	----------	------	----------

- 1) siehe (72)
 2) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; SCHOEDEL, RAINER, DR. DIPL.-CHEM.;
 ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 PIETSCH, MANFRED, DIPL.-CHEM.; REICHERT, TILO; TIETZ, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; DD;
 3) siehe (72)
 4) GUENTER KACZMAREK, VEB DEUTSCHES HYDRIERW. RODLEBEN, 4530 ROSSLAU/ELBE, PSF 140

4) HYDRIERVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PRIMAEREN FETTAMINEN

7) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Fettsäurenitrilen mit 6 bis 24 C-Atomen Molekül zu primären Fettaminen, bei dem mit geringem Katalysatorbedarf vollständiger Umsatz der Nitrile und eine hohe Ausbeute an primären Fettaminen erreicht wird. Die Aufgabe, die Fettsäurenitrilhydrierung unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß eine weitgehende Nutzung des eingesetzten Katalysators und eine hohe Selektivität der Hydrierung möglich ist, wird gelöst, indem die Hydrierung bei 393 K bis 473 K, Wasserstoffdrücken von 2 Pa bis 5 MPa, NH_3 -Drücken von 0,5 MPa bis 2 MPa und Hydrierzeiten von 1,5 bis 2 Stunden unter Verwendung eines $-\text{SiO}_2$ -Faalkatalysators in Mengen von 0,35 bis 0,4 % (bezogen auf die eingesetzte Fettsäurenitrilmenge) durchgeführt wird, der nach seiner Reduktion mindestens bei Reduktionstemperatur bis zur vollständigen Wasserstoffdesorption mit Inertgas behandelt und nach Abkühlung auf 433 K bis 323 K mit einem Inertgas-Luft-Gemisch vor dem Einsatz zur Hydrierung stabilisiert wird.

Zur PS Nr. 1.561.78.

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

227442 8

Titel der Erfindung

Hydrierverfahren zur Herstellung von primären Fettaminen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Fettsäurenitrilen zu primären Fettaminen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Hydrierung von Fettsäurenitrilen zu primären Fettaminen werden üblicherweise Verfahren eingesetzt, bei denen der pulverförmige Katalysator im Nitril suspendiert wird. Dabei kommen unterschiedliche Katalysatoren zur Anwendung. Bei Verfahren, die mit Nickel-Kupfer-Mangan-Katalysatoren arbeiten (DD-PS 55 959), sind die Katalysatorkosten zwar relativ niedrig, es werden jedoch unbefriedigende Umsetzungsgrade und geringe Ausbeuten an primären Aminen erhalten. Wesentlich bessere Umsetzungsgrade werden bei Verfahren erzielt, die Raney-Nickel als Katalysator verwenden (DE-AS 154 3762, US-PS 2 287 219). Nachteilig bei Raney-Nickel ist, daß der Katalysator nicht gegen den Sauerstoffangriff der Luft stabilisiert werden kann und daher erhebliche Schwierigkeiten bei der Handhabung bereitet. Durch das aufwendige Herstellungsverfahren und den hohen Nickelgehalt sind die Kosten bei Einsatz von Raney-Nickel merklich höher als bei Verwendung von Nickel-Trägerkatalysatoren. Sehr selektiv arbeiten Verfahren, bei denen Raney-Kobalt Verwendung findet (GB-PS 1388 053). Diese Katalysatoren sind noch kostenaufwendiger

als Raney-Nickel. Auch bei Verfahren, die Kobalt-Fällkatalysatoren mit basischen Zusätzen verwenden, sind die Katalysatorkosten beträchtlich, da diese Katalysatoren vergleichsweise inaktiv sind und Reaktionstemperaturen bis über 473 K benötigen (DE-AS 151 8118).

Dies trifft auch auf die bekannten Verfahren mit Nickel-Träger-Katalysatoren zu. Die Katalysatoren sind zwar billiger, es müssen aber ebenfalls hohe Reaktionstemperaturen eingehalten werden. Außerdem sind Katalysatorkonzentrationen im Reaktionsgemisch bis über 0,5 % bezogen auf die eingesetzte Fettsäurenitrilmenge und Reaktionszeiten bis über 2,5 Stunden notwendig, um die Nitrile in ausreichendem Maße zu hydrieren. Bei diesen Reaktionsbedingungen wird jedoch die Bildung von sekundären und tertiären Aminen gefördert. Die mangelnde katalytische Aktivität der bei den bekannten Verfahren eingesetzten Fällkatalysatoren wird zu einem Teil schon durch die schlecht reproduzierbaren Herstellungsverfahren der Katalysatoren verursacht (vgl. Tenside, Zeitschrift für Physik, Chemie und Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe, 3. Jahrgang Heft 8, S. 286). Außerdem besitzen die bei den bekannten Verfahren eingesetzten Nickel-Fällkatalysatoren, die nach der Reduktion mit einem Inertgas-Luft-Gemisch bei Temperaturen bis zu 373 K stabilisiert werden, wegen ihres beträchtlichen Nickeloxidgehaltes eine vergleichsweise geringe katalytische Aktivität. Bei Lagerung verlieren diese Katalysatoren schließlich relativ schnell weiter an katalytischer Aktivität, so daß die bekannten Hydrierverfahren zur Gewinnung von primären Fettaminen einen hohen Katalysatorverbrauch aufweisen. Die Katalysatorkosten stellen deshalb bei diesen Verfahren einen beträchtlichen Kostenfaktor dar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Hydrierung von Fettsäurenitrilen zu Fettaminen zu entwickeln, das mit geringem Katalysatorbedarf vollständigen Umsatz der Nitrile und eine

hohe Ausbeute an primären Fettaminen ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von Fettsäurenitrilen unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß eine weitgehende Nutzung des eingesetzten Katalysators und eine hohe Selektivität der Hydrierung erreicht wird.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß die Hydrierung der Fettsäurenitrile bei Temperaturen von 393 K bis 473 K, Wasserstoffdrücken von 2 MPa bis 5 MPa, NH_3 -Drücken von 0,5 MPa bis 2 MPa und Hydrierzeiten von 1,5 bis 2 Stunden unter Verwendung eines Nickel- SiO_2 -Fällkatalysators in Mengen von 0,35 bis 0,4 % (bezogen auf die eingesetzte Fettsäurenitrilmenge) durchgeführt wird. Der Katalysator wird hergestellt durch gemeinsame Fällung von Nickel und Siliziumdioxid aus einer Nickelsalz- und Natriumsilikatlösung, Reduktion im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 673 K bis 723 K und anschließende Belastung mit einem Inertgasstrom von 300 bis 1000 V/Vh bei Temperaturen oberhalb von 673 K, bis der Wasserstoff vollständig vom Katalysator desorbiert ist. Der so hergestellte Katalysator wird nach Abkühlung auf 433 bis 333 K mit einem Inertgasstrom, in den Luft eindosiert ist, behandelt, bis im Abgas 1 bis 5 Vol % Sauerstoff gemessen werden. Die Luftzufuhr wird beibehalten, bis die Temperatur auf 323 K abgesunken ist. Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß vor Beginn der Hydrierung 30 bis 300 ml einer 40%igen NaOH-Lösung/kg Katalysator zu dem im Autoklaven befindlichen Fettsäurenitril-Katalysator-Gemisch dosiert werden. Es ist wichtig, durch intensives Rühren oder Rühren bei gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserstoffstromes von 10 bis 50 Nm^3/ht , der im Kreislauf geführt wird, das Lösen des Wasserstoffs im Reaktionsprodukt zu beschleunigen. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Fettsäurenitrile mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen je Molekül eingesetzt.

Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine gute Nutzung des eingesetzten Katalysators. Außerdem

läuft die Reaktion unter diesen vergleichsweise milden Bedingungen mit relativ hoher Selektivität ab, so daß neben geringem Katalysatorverbrauch auch gute Ausbeuten an primären Aminen ermöglicht werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Ein durch gemeinsame Fällung von Nickel und SiO_2 aus Nickel-salz- und Natriumsilikatlösung hergestellter Nickelkatalysator mit einem Gehalt an Nickel von 50 % wird 8 Stunden bei 723 K im Wasserstoffstrom reduziert, im Wasserstoffstrom auf 353 K abgekühlt und anschließend bei dieser Temperatur eine Stunde im Inertgasstrom (Stickstoff) gespült. Danach wird der Katalysator mit einem Inertgas-Luft-Gemisch, das 1 Vol % Sauerstoff im Eingang enthält, stabilisiert, bis keine merkliche Sauerstoffaufnahme mehr erfolgt, d.h. die Sauerstoffkonzentrationen im Ein- und Ausgang des Stabilisierungsbehälters gleich sind. Die Belastung beträgt in allen Fällen 500 V/Vh. Nach dem Mahlen des Katalysators wird er in einem Rührreaktoren zur Hydrierung von Fettsäurenitril, dem 40 ml einer 40%igen NaOH-Lösung/kg Katalysator zugesetzt wurden, eingesetzt. In der Tabelle 1 sind die Reaktionsbedingungen und die erreichten Umsetzungsgrade zu Aminen zusammengestellt.

Tabelle 1

Versuchsnummer	1	2	3	4
Reaktionstemperatur (K)	423	423	393	393
Wasserstoffdruck (MPa)	3,3	3,3	3,3	3,3
NH_3 -Druck (MPa)	1,7	1,7	1,7	1,7
Katalysatormenge (%)	0,41	0,36	0,36	0,36
Hydrierdauer (h)	2	1,6	1,6	1,6
Umsatz zu Aminen (%)	99,0	96,2	59,4	32,8
Umsatz zu primären Aminen (%)	82,2	80,2	50,5	28,9

Bei den Versuchen 1 bis 3 wurde frisch reduzierter und stabilisierter Katalysator eingesetzt. Bei Versuch 4 wurde ein Katalysator eingesetzt, der ein halbes Jahr an Luft gelagert hatte.

Beispiel 2 (erfindungsgem. Beispiel)

Ein durch gemeinsame Fällung von Nickel und Siliziumdioxid aus Nickelsalz- und Natriumsilikatlösung hergestellter Nickelkatalysator mit einem Gehalt an Nickel von 50 % wird 8 Stunden bei 723 K im Wasserstoffstrom reduziert, 1 Stunde bei 723 K mit Stickstoff gespült und anschließend in diesem Inertgasstrom auf 353 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der Katalysator mit einem Inertgas-Luft-Gemisch, das im Eingang 1 Vol % Sauerstoff enthält, stabilisiert, bis keine merkliche Sauerstoffaufnahme durch den Katalysator erfolgt, d.h. die Sauerstoffkonzentrationen im Ein- und Ausgang des Stabilisierungsbehälters gleich sind. Die Belastung beträgt in allen Fällen 500 V/Vh. Nach dem Mahlen des Katalysators wird er in einem Rührautoklaven zur Hydrierung von Fettsäurenitril, dem 40 ml einer 40%igen NaOH-Lösung/kg Katalysator zugesetzt werden, eingesetzt. In der Tabelle 2 sind die Reaktionsbedingungen und die erreichten Umsetzungsgrade zu Aminen zusammengestellt.

Tabelle 2

Versuchsnummer		5	6	7
Reaktionstemperatur	(K)	423	393	393
Wasserstoffdruck	(MPa)	3,3	3,3	3,3
NH ₃ -Druck	(MPa)	1,7	1,7	1,7
Katalysatormenge	(%)	0,36	0,36	0,36
Hydrierdauer	(h)	1,6	1,6	1,6
Umsatz zu Aminen	(%)	99,5	92,2	91,0
Umsatz zu primären Aminen	(%)	85,6	80,2	79,2

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde frisch reduzierter und stabilisierter Katalysator eingesetzt. Der in Versuch 7 verwendete Katalysator hatte vor dem Einsatz ein halbes Jahr an Luft gelagert.

- 6 - 227442 8

Beispiel 2 zeigt, daß unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit geringem Katalysatoreinsatz höhere Umsätze zu Aminen erreicht werden. Auch nach längerer Lagerung des für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehenen Katalysators werden vergleichsweise gute Hydrierergebnisse erzielt.

Erfindungsanspruch

1. Hydrierverfahren zur Gewinnung von primären Fettaminen aus Fettsäurenitrilen, die 6 bis 24 C-Atome je Molekül aufweisen, mit suspendiertem Nickel-SiO₂-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung der Fettsäurenitrile bei Temperaturen von 393 K bis 473 K, Wasserstoffdrücken von 3 MPa bis 5 MPa, NH₃-Drücken von 0,5 MPa bis 2 MPa und Hydrierzeiten von 1,5 bis 2 Stunden unter Verwendung eines Nickel-SiO₂-Fällkatalysators in Mengen von 0,35 bis 0,4 % (bezogen auf die eingesetzte Fettsäurenitrilmenge) durchgeführt wird, der nach seiner Herstellung durch gemeinsame Fällung von Nickel und SiO₂ aus Nickelsalz- und Natriumsilikatlösung und nach seiner Reduktion im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 673 K bis 723 K anschließend oberhalb von 673 K so lange mit einem Inertgasstrom von 300 bis 1000 V/Vh belastet wird, bis der Wasserstoff vollständig vom Katalysator desorbiert ist und der dann nach Abkühlung auf 433 K bis 323 K mit einem Inertgasstrom behandelt wird, in den Luft eindosiert wird, bis im Abgas 1 bis 5 Vol % Sauerstoff gemessen werden und die Luftzufuhr konstant bleibt bis die Temperatur auf 323 K abgesunken ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor Beginn der Hydrierung 30 bis 300 ml einer 40%igen NaOH-Lösung/kg Katalysator in die Reaktionsmischung dosiert werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung intensiv gerührt oder neben dem Rühren gleichzeitig ein Wasserstoffstrom von 10 bis 50 Nm³/h durch das Reaktionsgemisch im Kreislauf geführt wird.