



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315550**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

B 01 J 25/00, 37/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19972998	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.12.16, PCT/EP95/04986
(22) Inng. dag	1997.06.26	(85) Videreføringsdag	1997.06.26
(24) Løpedag	1995.12.16	(30) Prioritet	1994.12.27, DE, 4446907
(41) Alm. tilgj.	1997.06.26		
(45) Meddelt dato	2003.09.22		
(71) Patenthaver	BASF AG, Carl-Bosch-Strasse 36, D-67056 Ludwigshafen, DE		
(72) Oppfinner	Maximilian Vicari, D-67117 Limburgerhof, DE Klemens Flick, D-76863 Herxheim, DE Johann-Peter Melder, D-67141 Neuhofen, DE Werner Schnurr, D-67273 Herxheim, DE Joachim Wulff-Döring, D-67227 Frankenthal, DE		
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av en hydrogeneringskatalysator**

(56) Anførte publikasjoner US 4826799

(57) Sammendrag

Fremstilling av en hydrogeneringskatalysator på basis av en legering av aluminium og et overgangsmetall, idet det av legeringen og et hjelpemiddel fremstilles en knamasse, knmassen formes til formlegemer, formlegemene kalsineres og de kalsinerte formlegemer behandles med et alkalimetallhydroksyd, idet det som hjelpemiddel anvendes

(a) polyvinylalkohol og vann eller

(b) stearinsyre,

samt fremgangsmåte for hydrogenering og hydrogenolyse, spesielt den partielle hydrogenering av alifatiske alfa,omega-dinitriler til alfa,omega-aminonitriler, samt anvendelse av katalysatoren fremstilt i henhold til oppfinnelsen for hydrogenering og hydrogenolyse.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en hydrogeneringskatalysator på basis av en legering av aluminium og et overgangsmetall, idet det av legering og et hjelpemiddel fremstilles en knamasse, knamassen formes til formlegemer, formlegemene kalsineres og de kalsinerte formlegemer behandles med et alkalimetallhydroksyd.

Videre angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av alifatiske omega-aminonitriler ved partiell hydrogenering av alifatiske alfa,omega-dinitriler ved forhøyet temperatur i nærvær av løsemiddel og en katalysator, samt anvendelse av katalysatorene fremstilt i henhold til oppfinnelsen for hydrogenering og hydrogenolyse.

I Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, s. 1764-1767, beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer av Raney-type. Ifølge denne fremgangsmåte knas en legering av aluminium og nikkel med polyetylen og mineralolje ved 150°C, ekstruderes deretter til formlegemer og så ekstraheres mineraloljen med heksan. De på denne måte oppnådde formlegemer kalsineres så ved 900 til 1200°C i luft, hvorved en del av aluminiumet oksyderes til aluminiumoksyd. Fra de kalsinerte formlegemer tilveiebringes katalysatorer, idet de kalsinerte formlegemer behandles med et alkalimetallhydroksyd, hvorved den største del av det ikke-oksyderte aluminium løses ut av formlegemene. Ufordelaktig ved denne fremgangsmåte er anvendelsen av relativt store mengder mineralolje (20 vekt%), som dessuten må fjernes i et ytterligere fremgangsmåtetritt før kalsineringen med en ytterligere substans, nemlig ekstraksjonsmidlet heksan. Temperaturen ved knaingen med 150°C er dessuten for høy for kommersielle anvendelser, blant annet på grunn av energiforbruket.

Det var derfor foreliggende oppfinnelses oppgave å stille til disposisjon en fremgangsmåte som ikke oppviser de nevnte ulemper. Spesielt skulle det oppnås en forenkling av fremgangsmåten i forhold til teknikkens stand, idet det ikke skulle være nødvendig med mellomliggende trinn for fjerning av hjelpemidlet.

I henhold til dette ble det funnet en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av en hydrogeneringskatalysator på basis av en legering av aluminium og et overgangsmetall, idet det av legeringen og et hjelpemiddel fremstilles en knamasse, knamassen formes til formlegemer, formlegemene kalsineres og de kalsinerte

formlegemer behandles med et alkalimetallhydroksyd, idet det som hjelpemiddel anvendes (a) polyvinylalkohol og vann, eller (b) stearinsyre.

Videre ble det funnet fremgangsmåter for hydrogenering og hydrogenolyse, spesielt den partielle hydrogenering av alifatiske alfa,omega-dinitriler til alifatiske alfa,omega-aminonitriler, samt anvendelse av de ifølge oppfinnelsen fremstilte katalysatorer for hydrogenering og hydrogenolyse.

Det er vist at det først fremstilles en knamasse av en legering av aluminium og et overgangsmetall og et hjelpemiddel.

Som overgangsmetaller kan det fortrinnsvis anvendes nikkel, kobolt, jern, kobber.

Fremstillingen av aluminiumlegeringen finner sted på i og for seg kjent måte, eksempelvis ifølge den fremgangsmåte som er beskrevet i DE-A 2 159 736. Masseforholdet aluminium til overgangsmetall i legeringen velges vanligvis i området fra 35:1 til 80:1, fortrinnsvis fra 50:1 til 70:1.

Som hjelpemiddel anvendes i henhold til oppfinnelsen enten (a) polyvinylalkohol og vann eller (b) stearinsyre.

Vanligvis anvendes polyvinylalkohol med en molekylvekt i området fra 3000 til 6000, fortrinnsvis fra 4500 til 5500 g/mol.

Vektforholdet polyvinylalkohol til vann velges generelt i området fra 0,3:1 til 0,4:1, fortrinnsvis fra 0,35:1 til 0,37:1. Ifølge observasjoner som til nå er gjort lar knamassen lar seg dårligere eller overhodet ikke bearbeide til formlegemer utenfor dette området.

Det er vist at først blandes legeringen med den vanligvis faste polyvinylalkohol og tilsettes deretter porsjonsvis vann inntil det oppnås en godt formbar, plastisk knamasse.

I en annen utførelsesform fjernes ikke hjelpemidlet før kalsineringen.

Ved anvendelse av polyvinylalkohol og vann som hjelpemidler velges vanligvis vektforholdet hjelpemiddel til legering i området fra 4:1 til 23:1, fortrinnsvis fra 13:1 til 19:1, idet fremstillingen av knamassen vanligvis gjennomføres ved en temperatur i området fra 10 til 40, fortrinnsvis fra 25 til 35°C.

I én utførelsesform er vektforholdet legering til polyvinylalkohol valgt i området fra 20:1 til 80:1.

Vektforhold stearinsyre til legering velges vanligvis i området fra 0,01:1 til 1,0:1, fortrinnsvis fra 0,04:1 til 0,06:1, idet fremstillingen av knamassen vanligvis

gjennomføres ved en temperatur i området fra 70 til 140, fortrinnsvis fra 75 til 85°C.

Fremstillingen av knamassen kan gjennomføres på i og for seg vanlig måte, eksempelvis i en passende blande- og knainnretning.

5 Det er vist fremstilling av formlegemer av knamassen som i det vesentlige består av legering og hjelpemidler. Den rommessige utforming av formlegemene, samt fremstillingen av disse, er i henhold til de observasjoner som er gjort til nå ikke utslagsgivende for at oppfinnelsen skal lykkes. Foretrukne formlegemer er eksempelvis tabletter og strenger. Bearbeidingen til formlegemene gjennomføres
10 vanligvis i apparater som er kjent for dette formål, eksempelvis i ekstrudere, tablett- eller strengpresser.

Ved bearbeiding i ekstrudere velges vanligvis et L/D-forhold i området fra 10:1 til 2:1, fortrinnsvis fra 3:1 til 5:1, en temperatur i området fra 10 til 40, fortrinnsvis fra 25 til 35°C, og et trykk i området fra 10 til 20, fortrinnsvis fra 12,5 til
15 17,5 MPa.

Det er også vist fremstilling av strenger med en diameter på 1,5 mm og en lengde på 5 mm, idet fremstillingen vanligvis gjennomføres slik at de på denne måte oppnådde strenger straks etter at de kommer ut av ekstruderen utsettes for en temperatur i området fra 100 til 200°C for for-tørking i et tidsrom i området fra
20 0,2 til 2 minutter. Deretter finner det sted en 12-timers tørking ved 120°C.

Kalsineringen av formlegemene gjennomføres vanligvis ved temperaturer i området fra 700 til 1200, fortrinnsvis fra 750 til 900°C, idet oppholdstiden vanligvis er i området fra 0,5 til 3, fortrinnsvis fra 0,9 til 1,1 time. I en spesiell utførelsesform tempereres formlegemene først én time ved 750°C, hvorefter temperaturen for-
25 høyes i to timer til 900°C.

Kalsineringen gjennomføres vanligvis ved atmosfæretrykk i luft.

Aktiveringen av de kalsinerte formlegemer gjennomføres i henhold til oppfinnelsen med et alkalimetallhydroksyd, så som litiumhydroksyd, natriumhydroksyd, kaliumhydroksyd, cesiumhydroksyd, fortrinnsvis natriumhydroksyd, eller blandinger av disse. Vanligvis anvendes en vandig løsning av alkalimetallhydroksydet,
30 spesielt natronlut, idet vektforholdet vann til alkalimetallhydroksyd vanligvis ligger i området fra 10:1 til 30:1, fortrinnsvis fra 15:1 til 25:1. Molforholdet alkalimetallhydroksyd til aluminium velges vanligvis i området 1:1 til 4:1, fortrinnsvis fra 1,5:1

til 2,5:1. Aktiveringstemperaturen velges vanligvis i området fra 25 til 95, fortrinnsvis fra 45 til 80°C. Varigheten av aktiveringen avhenger i det vesentlige av det ønskede sluttinnhold av aluminium, og ligger vanligvis i området fra 10 til 30, fortrinnsvis fra 15 til 25 timer. Det er hensiktsmessig at aktiveringen kontrolleres ved hjelp av måling av den hydrogenmengde som settes fri ved aktiveringen.

Etter aktiveringen vaskes vanligvis de aktiverte og kalsinerte formlegemer med vann, fortrinnsvis til det nås en pH-verdi i vaskevannet på minst 8,0, og formlegemene oppbevares under vann, fortrinnsvis i en blanding av vann og metanol.

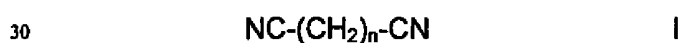
Katalysatoren fremstilt i henhold til oppfinnelsen kan anvendes for hydrogenering og for hydrogenolyse, samt for hydrogenering av C-C- og C-N-dobbel- og trippelbindinger, av ketoner, alkoholer, for eterspaltning, for reduksjon av nitroforbindelser og oksimer, for fremstilling av sekundære aminer av ketoner og primære aminer, for dehalogenering og for reduksjon av tioketoner.

Én foretrukket utførelsesform er en fremgangsmåte for fremstilling av alifatiske alfa,omega-aminonitriler ved partiell hydrogenering av alifatiske alfa,omega-dinitriler ved forhøyet temperatur i nærvær av et løsemiddel og en katalysator, kjennetegnet ved at det anvendes en hydrogeneringskatalysator basert på en legering av aluminium og et overgangsmetall, og som kan oppnås ved at det av legeringen og et hjelpemiddel fremstilles en knamasse og at knamassen deretter formes til formlegemer, hvorefter formlegemene kalsineres, og til slutt behandles de kalsinerte formlegemer med et alkalimetallhydroksyd, under den forutsetning at det som hjelpemiddel anvendes (a) polyvinylalkohol og vann eller (b) stearinsyre.

En ytterligere utførelsesform er anvendelsen av en katalysator ifølge foreliggende oppfinnelse for hydrogenering og hydrogenolyse.

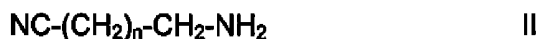
Den partielle hydrogenering kan gjennomføres så vel i gassfase som også i væskefase i en røreaktor som sump-prosess eller også som overrislingsprosess, fortrinnsvis som overrislingsprosess.

Som utgangsmaterialer kan det anvendes alifatiske alfa,omega-dinitriler med den generelle formel I



hvor n betyr et helt tall fra 1 til 10, spesielt 2, 3, 4, 5 og 6. Spesielt foretrukne forbindelser I er ravsyre-dinitril, glutarsyre-dinitril, adipinsyre-dinitril ("adiponitril"), pimelinsyre-dinitril og korksyre-dinitril ("suberonitril"), helt spesielt foretrukket adiponitril. Ifølge den foretrukne fremgangsmåte hydrogeneres de i det foregående

beskrevne dinitriler I i nærvær av et løsemiddel under anvendelse av katalysatoren fremstilt i henhold til oppfinnelsen partielt til alfa,omega-aminonitriler med den generelle formel II



idet n har den i det foregående angitte betydning. Spesielt foretrukne aminonitriler er slike hvor n har en verdi på 2, 3, 4, 5 eller 6, spesielt 4, dvs. 4-aminobutansyrenitril, 5-aminopentansyrenitril, 6-aminoheksansyrenitril ("6-aminokapronitril"), 7-aminoheptansyrenitril og 8-aminooktansyrenitril, helt spesielt foretrukket 6-aminokapronitril.

Den partielle hydrogenering i flytende fase gjennomføres fortrinnsvis ved en temperatur i området fra 20 til 150, fortrinnsvis fra 30 til 90°C, og ved et trykk som vanligvis ligger i området fra 2 til 30, fortrinnsvis fra 3 til 20 MPa. Spesielt foretrukket gjennomføres den partielle hydrogenering i nærvær av et løsemiddel, fortrinnsvis ammoniakk, aminer, diaminer og triaminer med 1 til 6 C-atomer, så som trimetylamin, trietylamin, tripropylamin eller tributylamin, eller alkoholer, så som metanol og etanol, spesielt foretrukket ammoniakk. I en foretrukket utførelsesform velges et ammoniakkinhold i området fra 1 til 10, fortrinnsvis fra 2 til 6 g pr. g adiponitril. Fortrinnsvis velges da en katalysatorbelastning i området fra 0,1 til 2,0, fortrinnsvis fra 0,3 til 1,0 kg adipodinitril/liter*time. Også her kan omsetningen og således selektiviteten målrettet stilles inn ved forandring av oppholdstiden.

Ved den partielle hydrogenering i gassfasen anvendes generelt en katalysatorbelastning fra 0,03 til 10, fortrinnsvis 0,05 til 3 kg dinitril pr. kg katalysator og time.

Hydrogenkonsentrasjonen i inngangsgassen retter seg vanligvis etter dinitrilkonsentrasjonen. Molforholdet hydrogen til dinitril er vanligvis 2:1 til 300:1, fortrinnsvis 10:1 til 200:1.

Omsetningen kan finne sted i gassfase, med eller uten løsemiddel, kontinuerlig som fastskikt-reaksjon med stasjonært anordnet katalysator, eksempelvis ved sump- eller overringsmetode eller som virvelskikt-reaksjon med katalysator som befinner seg i opp- og nedvirvlende bevegelse. Det er foretrukket å arbeide med stasjonært skikt. Ved forandring av oppholdstiden kan omsetningen og dermed selektiviteten innstilles på målrettet måte.

Ved den partielle hydrogenering i gassfase arbeider man vanligvis ved temperaturer i området fra 100 til 250, fortrinnsvis fra 150 til 220, spesielt fra 160 til

200°C, og ved et trykk i området fra 0,1 til 30, fortrinnsvis 0,7 til 10, og spesielt foretrukket 0,9 til 5 bar.

Med den foretrukne fremgangsmåte tilveiebringes alfa,omega-aminonitriler med god selektivitet og med bare små mengder heksametylendiamin. Videre oppviser katalysatorene som anvendes i henhold til oppfinnelsen en tydelig lengre brukstid enn sammenlignbare katalysatorer fra teknikkens stand. Alfa,omega-aminonitrene er viktige utgangsforbindelser for fremstilling av cykliske laktamer, spesielt 6-aminokapronitril for kaprolaktam.

Fordelene med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger i en enklere fremgangsmåte som forbruker mindre energi sammenlignet med fremgangsmåter ifølge teknikkens stand.

Eksempler

Eksempel 1

Fremstilling av en aluminium/nikkel-katalysator

Til en blanding av 800 g av et pulver bestående av en legering av 48 vekt% nikkel og 52 vekt% aluminium (fremstilt analogt med eksempel 1 i DE-A 2 159 736) og 33 g av en polyvinylalkohol (molekylvekt = 5000 g/mol) ble det porsjonsvis tilsatt 90 ml vann, og så knadd tre timer i en knainnretning. Deretter ble den på denne måte oppnådde knamasse bearbeidet ved et trykk på 15 MPa i en ekstruder ved romtemperatur til 1,5 mm tykke og 5 mm lange strenger. De oppnådde strenger ble for-tørket i 2 minutter ved en temperatur på 120°C og så holdt i 12 timer ved 120°C. Kalsineringen fant først sted ved 750°C (én time) og deretter ved 900°C (to timer).

For aktivering tilsettes 500 g de på denne måte fremstilte strenger 1,5 l av en 20 vekt% NaOH-løsning ved 90°C. Etter 26 timer (den oppståtte hydrogenmengde var 143,2 l) ble strengene vasket med vann, idet pH-verdien av det siste vaskevann var 7,5.

Eksempel 2

Fremstilling av tabletter med stearinsyre som hjelpemiddel

2250 g av et Al/Ni-legeringspulver (det samme pulver som ble anvendt i eksempel 1) ble oppvarmet til 80°C og blandet med 112,5 g flytende stearinsyre.

Etter avkjøling ble den oppnådde faste masse trykket gjennom en sikt med maskevidde på 1 mm, og det ble oppnådd et pulver. Dette pulver ble tablettet ved romtemperatur på en tableteringsmaskin (3 mm diameter, 3 mm høyde).

De på denne måte oppnådde tabletter ble kalsinert ved 900°C i to timer.

5 For aktivering ble 411 g av tablettene tilsatt 1,5 l av en 20 vekt% natronlut ved 90°C. Etter 24 timer ble det avkjølt og vasket i 30 timer med vann (pH-verdien i det siste vaskevann var 8,0).

Eksempel 3

10 Partiell hydrogenering

Gjennom en reaktor med lengde 55 cm og indre diameter 1,5 cm, fylt med 80 ml (156 g) av katalysatoren oppnådd ifølge eksempel 1, ble det ved 18 MPa og 35°C ført en blanding av 55 ml/time adiponitril, 120 ml/time flytende ammoniakk og 200 l/time hydrogen.

15 Ved en omsetning på 56% var sammensetningen av reaksjonsblandingen 44 vekt% adiponitril, 44 vekt% 6-aminokapronitril og 12 vekt% heksametylendi-amin. Ved forhøyning av temperaturen til 40°C steg omsetningen til 68%. Reaksjonsblandingen var sammensatt av 32 vekt% adiponitril, 51 vekt% 6-aminokapronitril og 17 vekt% heksametylendiamin.

20

Eksempel 4

Gassfasehydrogenering

Adipodinitril og hydrogen ble ved en reaksjonstemperatur på 180°C og et molforhold hydrogen/adiponitril på 50:1 ført over 100 ml av katalysatoren fra eksempel 1 ved hjelp av rislingsmetoden, idet katalysatorbelastningen var 0,15 g
25 ADN/g katalysator og time. Det gassformige produkt fra reaksjonen ble avkjølt i kjølefeller og analysert gasskromatografisk. Utbyttet av 6-aminokapronitril var 53% (selektivitet 72%, omsetning 74%), utbyttet av HMD var 6%.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en hydrogeneringskatalysator på basis av en legering av aluminium og et overgangsmetall, idet det fremstilles en kna-
5 masse av legeringen og et hjelpemiddel, knamassen formes til formlegemer, form-
legemene kalsineres og de kalsinerte formlegemer behandles med et alkalimetall-
hydroksyd,
karakterisert ved at det som hjelpemiddel anvendes (a) polyvinylal-
kohol og vann eller (b) stearinsyre.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det som overgangsmetall anvendes nikkel, ko-
bolt, jern eller kobber.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at knamassen fremstilles ved en temperatur i om-
rådet fra 70 til 140°C.
4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 3,
20 karakterisert ved at hjelpemidlet ikke fjernes før kalsineringen.
5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 4,
karakterisert ved at vektforholdet polyvinylalkohol til vann velges i
området fra 0,3:1 til 0,4:1.
- 25 6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 5,
karakterisert ved at vektforholdet legering til polyvinylalkohol velges i
området fra 20:1 til 80:1.
- 30 7. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 til 6,
karakterisert ved at polyvinylalkoholen oppviser en molekylvekt i om-
rådet fra 3000 til 6000 g/mol.

8. Fremgangsmåte for hydrogenering og hydrogenolyse på i og for seg kjent vis,

karakterisert ved at det anvendes en katalysator fremstilt ifølge kravene 1 til 7.

5

9. Fremgangsmåte for fremstilling av alifatiske alfa,omega-aminonitriler ved partiell hydrogenering av alifatiske alfa,omega-dinitriler ved forhøyet temperatur i nærvær av et løsemiddel og en katalysator,

karakterisert ved at det anvendes en hydrogeneringskatalysator basert på en legering av aluminium og et overgangsmetall, og som kan oppnås ved at det av legeringen og et hjelpemiddel fremstilles en knamasse og at knamassen deretter formes til formlegemer, hvoretter formlegemene kalsineres, og til slutt behandles de kalsinerte formlegemer med et alkalimetallhydroksyd, under den forutsetning at det som hjelpemiddel anvendes (a) polyvinylalkohol og vann eller (b)

15

10. Anvendelse av en katalysator fremstilt ifølge kravene 1 til 7 for hydrogenering og hydrogenolyse.