

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril ("ACN") und Hexamethylendiamin ("HMD") durch Behandlung von Adipodinitril
10 ("ADN") mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-haltigen Katalysators bei Temperaturen von nicht unterhalb der Raumtemperatur und erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels.

15 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, indem man die Behandlung von ADN in Suspension oder in einem Festbett in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführt.

Die Hydrierung von ADN zu 6-Aminocapronitril in Gegenwart von Lösungsmitteln, insbesondere Ammoniak, und Nickel-haltigen
20 Katalysatoren ist beispielsweise in der US-A 2,762,835, der US 2,208,598 und der WO 92/21650 ausführlich beschrieben, so daß nähere Angaben hierzu entbehrlich sind.

25 Die bei der Hydrierung von ADN eingesetzten Nickel-haltigen Katalysatoren verlieren in Langzeitversuchen an Aktivität und müssen daher nach Absinken der Aktivität unter einen bestimmten Wert durch neue Katalysatoren ersetzt werden.

30 Nickel-haltige Katalysatoren werden in der Technik als weit verbreitete Katalysatoren zum Steam-Reforming, zur Methanisierung und zur Hydrierung funktioneller Gruppen wie CO-Doppelbindungen, C-C-Mehrfachbindungen oder Nitrilgruppen eingesetzt. Bei vielen der vorher genannten Anwendungsgebiete bilden sich auf der akti-
35 ven Katalysatoroberfläche C-haltige Ablagerungen, die eine mehr oder weniger schnelle Desaktivierung des Katalysators bewirken. Die Bildung von C-haltigen Ablagerungen beim Steam-Reforming und die Entfernung dieser Schichten durch Reaktion mit Sauerstoff, Wasserstoff, Dampf oder Kohlendioxid wird in Trimm, Catal. Rev.-
40 Sci. Eng., 16(2), 155-187 (1977) beschrieben. Meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit Wasserstoff erst bei Temperaturen über 550°C erzielt.

Die Regenerierung von mit Kohlenstoff-haltigen Ablagerungen be-
45 legten Katalysatoren erfolgt in der Regel durch Abbrennen der organischen Beläge mit Stickstoff/Luft-Gemischen. Diese Methode kann jedoch nur bei solchen Katalysatoren angewandt werden, die

bei der Umsetzung mit Luft mechanisch stabil bleiben. Bei Trägerkatalysatoren, die ein stabiles Gerüst aus oxidischem Material, wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 aufweisen, kann diese Regenerierungsmethode mit Erfolg eingesetzt werden. So wird in GB-A 2,284,163 die
5 Regenerierung eines Trägerkatalysators mit Pt, Pd, Ru, Rh, etc. oder Nickel durch eine Behandlung eines mindestens Chlor und Sauerstoff enthaltenden Gases beschrieben.

Katalysatoren mit sehr hohen Metallgehalten nehmen durch Abbren-
10 nen der organischen Beläge durch Luft Schaden und verändern ihre mechanischen Eigenschaften (siehe EP-A 61,042).

Aus EP-A 61,042 ist auch bekannt, daß Nickel-haltige Katalysatoren mit maximal 50 Gew.-% Nickel für die Hydrierung von
15 Butindiol zu Butandiol durch eine Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C, vorzugsweise bei Temperaturen über 275°C regeneriert werden können.

Ebenfalls eine Regenerierung mit Wasserstoff wird in der US-A
20 5,310,713 für einen Alkylierungskatalysator, der Nickel enthalten kann, beschrieben, wobei die Regenerierung mit Wasserstoff jedoch in Gegenwart eines flüssigen Alkans und einer Chlorid-Quelle durchgeführt wird.

25 Es ist aus Journal of Catalysis 143 (1993) S. 187-200 bekannt, daß man einen Nickel-Katalysator (25 Gew.-% Ni auf SiO_2), der für die Hydrierung von Acetonitril in der Gasphase eingesetzt wird, durch Behandlung mit Wasserstoff bei Temperaturen über 200°C regenerieren kann.

30 Aus dem genannten Stand der Technik ist nicht zu entnehmen, ob man auch Nickel-haltige Katalysatoren regenerieren kann, die bei der Hydrierung von höhersiedenden Dinitrilen, insbesondere Adipodinitril, eingesetzt werden. Denn gerade bei bifunktionellen
35 Verbindungen wie Dinitrilen können unter Reaktionsbedingungen Oligomere gebildet werden, die bei der Regenerierung zu Problemen führen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein
40 Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, die bei der Hydrierung von ADN zu ACN und HMD eingesetzten Nickel-haltigen Katalysatoren mit einfachen Mitteln zu regenerieren, so daß es zu keinen langen Stillstandzeiten während der Regenerierung der Katalysatoren kommt. Insbesondere war es das Ziel, die
45 Katalysatoraktivität hinsichtlich Umsatz und Selektivität bei der

Hydrierung von ADN möglichst wieder auf das Niveau des ungebrauchten Katalysators anzuheben.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von
5 6-Aminocapronitril ("ACN") und Hexamethyldiamin ("HMD") durch
Behandlung von Adipodinitril ("ADN") mit Wasserstoff in Gegenwart
eines Nickel-haltigen Katalysators bei Temperaturen von nicht unterhalb
der Raumtemperatur und erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck
gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels gefunden, in-
10 dem man nach Absinken des Umsatzes, bezogen auf ADN, und/oder der
Selektivität, bezogen auf ACN, unter einen definierten Wert,

(a) die Behandlung von ADN mit Wasserstoff unterbricht, indem man
die Zufuhr von ADN und dem gewünschtenfalls vorhandenen
15 Lösungsmittel stoppt,

(b) den Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis
400°C mit Wasserstoff behandelt, wobei man den Wasserstoff-
druck im Bereich von 0,1 bis 30 MPa und die Behandlungszeit
20 im Bereich von 2 bis 48h wählt, und

(c) anschließend die Hydrierung von ADN mit dem nach Stufe (b)
behandelten Katalysator fortsetzt.

25 Als Nickel-Katalysatoren kann man übliche Raney-Nickel-Katalysatoren
(als Festbett- oder Suspensionskatalysatoren) oder Träger-
katalysatoren verwenden. Raney-Nickel-Katalysatoren sind bekannt
und käuflich zu erwerben oder in bekannter Weise aus einer Nickel-
Aluminium-Legierung durch Behandlung mit einer Base wie Na-
30 tronlauge herstellbar. Als Träger kann man üblicherweise
Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Aktivkohlen, Titandioxid und
Zirkondioxid verwenden. Bei geträgerten Katalysatoren wählt man
üblicherweise einen Nickelgehalt im Bereich von 3 bis 95, bevorzugt
von 20 bis 95, besonders bevorzugt von 50 bis 95 Gew.-%,
35 bezogen auf die Gesamtmasse an Nickel und Träger.

Die Katalysatoren kann man auch, wenn gewünscht, mit Metallen der
Gruppe VIB (Cr, Mo, W) und VIII des Periodensystems der Elemente
(Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt) sowie mit Kupfer, Rhenium oder
40 Mangan modifizieren, wobei der Nickel-Gehalt im Katalysator im
allgemeinen im Bereich von 50 bis 99,9, bevorzugt von 80 bis 99
Gew.-%, bezogen auf die aktiven Komponenten (Nickel + Modifizierungsmittel), beträgt.

45 Des weiteren kann man die Katalysatoren mit einer Verbindung auf
der Basis eines Alkalimetalles oder Erdalkalimetalles wie
Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium,

Strontium und Barium, insbesondere Cäsium, modifizieren. Üblicherweise wählt man ein Gewichtsverhältnis im Bereich von 0 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-% Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall zu Nickel.

5

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Ni-Katalysatoren können auf unterschiedliche Art und Weise hergestellt werden. Die Herstellung von geträgerten Ni-Katalysatoren erfolgt üblicherweise durch Tränkung eines keramischen Trägers mit einer wäßrigen oder organischen Lösung eines Ni-Salzes und gewünschtenfalls des Modifizierungsmittels, anschließende Trocknung und Calcinierung in an sich bekannter Weise. Die Löslichkeit der Salze und das Porenvolumen des Trägers begrenzt nach bisherigen Beobachtungen die Menge an Nickel, die durch einen Tränkschritt aufgebracht werden kann, so daß gewünschtenfalls die Tränkprozedur mehrmals wiederholt werden muß, wobei in der Regel nach jedem Tränkschritt der Katalysator getrocknet und calziniert wird, um den gewünschten Gehalt an Nickel auf dem Katalysator zu erhalten. Es ist auch möglich, Nickel durch Ausfällen einer schwerlöslichen Nickel-Verbindung wie die entsprechende Hydroxid- oder Carbonat-Verbindung auf einen in der Fällungslösung suspendierten Träger aufzubringen. Die durch die Fällung erhaltenen Niederschläge können üblicherweise nach Filtration oder Sprühtrocknung nach an sich bekannten Methoden verformt werden.

25

Die Hydrierungen kann man bevorzugt in Sumpf-, Riesel- oder Suspensionsfahrweise durchführen.

Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 40 bis 150, vorzugsweise von 50 bis 100, besonders vorzugsweise von 60 bis 90°C; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 3 bis 10, besonders bevorzugt 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 im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis 200 min.

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

ders 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 Suspensionshydrierung kann man diskontinuierlich oder, bevorzugt kontinuierlich, in der Regel in der Flüssigphase durch-
10 führen.

Man kann die Hydrierung auch diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen, wobei man üblicherweise eine Temperatur im Bereich
15 von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 90°C und einen Druck in der Regel im Bereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20 MPa wählt. Bevorzugt führt man die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin
20 und Tributylamin oder Alkohol, bevorzugt Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak, durch. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man einen Gehalt an Ammoniak im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 1 bis 6 g pro g Adipodinitril. Bevorzugt wählt man dabei eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1
25 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.

Die Hydrierung kann man in einem üblichen hierfür geeigneten Re-
30 aktor durchführen.

Führt man die Umsetzung in der Gasphase durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 100 bis 250, vorzugsweise von 160 bis 200°C; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich
35 von 0,01 bis 3, vorzugsweise von 0,09 bis 0,5 MPa. Des Weiteren wählt man in der Regel ein Molverhältnis von Wasserstoff zu ADN im Bereich von 2:1 bis 300:1, bevorzugt von 10:1 bis 200:1.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Hydrierung von
40 ADN in Gegenwart von Ammoniak als Lösungsmittel wie oben beschrieben mit Festbettkatalysatoren durch, wobei man nach Desaktivierung des Katalysators, d. h. Absinken von Umsatz, bezogen auf ADN, und/oder Selektivität, bezogen auf ACN, unter einen definierten Wert, zunächst den Zulauf an Adipodinitril und Ammoniak
45 abgestellt, anschließend die Temperatur auf 200 bis 250°C bringt und dann den Katalysator fünf bis sechs Stunden mit von 200 bis 800, bevorzugt von 500 bis 700, insbesondere 600 l Wasserstoff/l

Kat. x h behandelt. Danach kühlt man üblicherweise auf Reaktions-
temperatur ab und setzt die Hydrierung fort.

Vor Beginn der Regenerierung entfernt man bevorzugt den noch im
5 Reaktor enthaltenen Hydrieraustrag. Des weiteren kann es vorteil-
haft sein, insbesondere, wenn man die Behandlung von ADN mit Was-
serstoff in Suspension durchführt, den Katalysator vor der ei-
gentlichen Regenerierung, d.h. nach Unterbrechung der Behandlung
von ADN mit Wasserstoff (Stufe (a)) und vor der Behandlung mit
10 Wasserstoff (Stufe (b)), mit dem im System enthaltenen Lösungs-
mittel, insbesondere flüssigem Ammoniak, zu waschen. Die
Temperatur beim Waschen wählt man üblicherweise im Bereich von 20
bis 200°C, insbesondere von 20 bis 100°C. Für das Waschen ist in
der Regel ein Zeitraum von 2 bis 24 Stunden vorteilhaft.

15 Nach bisherigen Beobachtungen kann man die Regenerierung zu jedem
beliebigen Zeitpunkt vornehmen. Wirtschaftlich betrachtet er-
scheint eine Regenerierung dann sinnvoll zu sein, wenn der
Umsatz, bezogen auf ADN, und/oder die Selektivität, bezogen auf
20 ACN, mehr als 10%, bezogen auf den Anfangswert, abgesunken ist.

Die Regenerierung der Katalysatoren führt man erfindungsgemäß bei
Temperaturen im Bereich von 150 bis 400°C, vorzugsweise 180 bis
270°C, insbesondere von 200 bis 250°C durch, wobei man den
25 Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 30 MPa, bevorzugt 0,1 bis
20 MPa und die Behandlungszeit im Bereich von 2 bis 48 h, bevor-
zugt von 2 bis 24 h, wählt. Bei kontinuierlicher Fahrweise wählt
man die Wasserstoffmenge üblicherweise im Bereich von 100 bis
1500, vorzugsweise von 200 bis 1000 l Wasserstoff/l Reaktor-
30 volumen x Stunde.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, die
Katalysatorstandzeit und die Raum-Zeit-Ausbeute von Nickel-Kata-
lysatoren bei der Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapro-
35 nitril und Hexamethyldiamin (Zwischenprodukte bei der Nylon 6-
und Nylon 66-Herstellung) deutlich zu verbessern.

40

45

Beispiele

Beispiel 1 (Suspensionshydrierung)

- 5 Reaktor: 250 ml Autoklav mit Probenahmeschleuse (Werkstoff HC 4), die Durchmischung erfolgte mit Scheibenrührer.

Ansatz: jeweils 48 g ADN, 5,6 g Raney-Nickel (BASF, H 1-50, wasserfeucht).

10

Raney-Nickel wurde unter Schutzgas (Argon) in einen Autoklaven eingefüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und 150 ml fl. NH_3 aufgepreßt. Nach kurzem Rühren wurde die Hauptmenge Ammoniak über ein Steigrohr mit Fritte aus dem Reaktor gedrückt.

- 15 Dieser Vorgang wurde sechsmal mit je 50 ml fl. Ammoniak wiederholt, um wasserfreies Raney-Nickel als repräsentativen Startkatalysator zu erhalten (hold up an Ammoniak ca. 100 ml). Darauf wurde das System auf 80°C aufgeheizt, 48 g Adipinsäuredinitril wurden zudosiert und der Druck mit Wasserstoff auf 7 MPa erhöht.
- 20 Aus der Flüssigphase wurden katalysatorfreie Proben durch die Probenahmeschleuse nach 20, 45, 90, 135, 180, und 225 min entnommen.

- Nach 225 min wurde die Temperatur im Reaktor auf 25 °C gesenkt und
- 25 die katalysatorfreie Reaktionsmischung entnommen. Der im Reaktor verbliebene Katalysator wurde, wie beim Waschvorgang vor dem ersten Einsatz beschrieben, sechsmal mit je 50 ml flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur gespült. Für den folgenden Versuch wurde dann das System wieder auf 80°C aufgeheizt und die Reaktanten
- 30 neut zudosiert. Die Versuche mit Probennahme und Waschvorgang wurden mehrfach wiederholt.

- In Tabelle 1 wird der Umsatz des Adipinsäuredinitrils und die Selektivität zu 6-Aminocapronitril angegeben wie sie sich aus den
- 35 GC-Daten nach jeweils 225 Minuten Hydrierzeit ergaben. Außer ACN entstand fast ausschließlich Hexamethyldiamin.

40

45

Tabelle 1

	Ver- such	Umsatz ADN	Selektivität ACN
5	1	84,2	59,6
	2	49,6	70,4
	3	43,4	64,7
	4	37,3	70,1
10	5	30,6	75,2
	6	29,2	75,2
	7	26,3	77,2
	8	24,2	80,0
	9	17,3	79,5
15	10	16,2	85,0
	11	13,2	81,6
	12	9,0	86,8
	13	7,4	95,3
	14	6,0	85,5
	15	5,3	84,6
20	16	5,4	87,2
	17	4,9	90,3
	18	5,8	88,2

Nach dem 18. Versuch wurde der desaktivierte Katalysator, nach
 25 Entfernung des Hydriergemischs sechsmal mit flüssigem Ammoniak
 gespült. Daraufhin wurde der Ammoniak vollständig entspannt und
 komplett mit Argon aus dem Reaktor verdrängt. Danach wurde der
 Reaktor auf 100°C aufgeheizt und nochmals mit Argon gespült. An-
 schließend wurde das Argon durch Spülung mit Wasserstoff ver-
 30 drängt. Der Reaktor wurde dann auf 250°C aufgeheizt und der Druck
 mit Wasserstoff auf 10 MPa eingestellt. 5 Stunden wurde der Reak-
 tor bei 250°C belassen. Anschließend wurde der Autoklav auf Raum-
 temperatur abgekühlt, die Gasphase völlig entspannt und der näch-
 ste Versuchsblock begonnen.

35

Tabelle 2 - Versuch nach Regenerierung des Katalysators

	Ver- such	Umsatz des ADN	Selektivität zu ACN
40	19	54,9	80,5

Durch die Regenerierung mit Wasserstoff konnte der Umsatz,
 bezogen auf ADN, von 5,8% auf 54,9 % angehoben werden.

45

Beispiel 2 (kontin.Gasphasenhydrierung)

Katalysatorherstellung:

- 5 4 mm- Al_2O_3 -Stränge (SPH 512 B, Rhône-Poulenc) wurden zunächst mit einer wäßrigen, 3,5 gew.-%igen CsNO_3 -Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur getränkt, dann 16 h bei 120°C an Luft getrocknet und anschließend bei 350°C für 4 h an Luft calciniert. Die so calcinierten Stränge wurde dann mit einer wäßrigen, 44,3
- 10 gew.-%igen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 2h getränkt, dann 16 h bei 120°C an Luft getrocknet und anschließend bei 350°C für 4 h an Luft calciniert. Dann wurde die Tränkung, Trocknung und Calcinierung mit der Nickelsalzlösung wiederholt.
- 15 Nach dem Abkühlen wurden die Stränge in eine Reduktionsapparatur eingebaut und 2 h mit 20 l N_2 /h bei Raumtemperatur zur Entfernung von Luft gespült. Danach wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min. und einem Wasserstofffluß von 20 l H_2 /h auf 300 °C aufgeheizt und 20 h bei dieser Temperatur gehalten.
- 20 Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,1 Gew.-% Cs und 13 Gew.-% Ni, bezogen auf das Gesamtgewicht der Stränge.

Hydrierung:

- 25 Pro Stunde wurden 40 g Adipinsäuredinitril in einen Verdampfer (280°C) geleitet und von dort mit 400 l/h Wasserstoff in Rieselfahrweise über einen Rohrreaktor (gefüllt mit 330 g Katalysator; Dimensionen des Reaktors: Länge = 2000 mm, Durchmesser = 15 mm)
- 30 geleitet. Die Reaktortemperatur betrug 180 °C. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in Kühlfallen kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Nach einer Anfahrphase wurde ein Adiponitril-Umsatz von 45,2% erhalten, der während einer Versuchsdauer von 445 Stunden auf 24,1% abfiel. Die Aminocapronitril-Selektivität lag im Bereich zwischen 80 und 90%.
- 35

- Anschließend wurde der Dinitril-Zulauf abgestellt und der Katalysator im Reaktor 6 Stunden bei 250 °C mit 200 l/h Wasserstoff regeneriert. Nach erneutem Anfahren unter gleichen Bedingungen (s.
- 40 o.) wurde ein Umsatz auf 42,7 % erhalten, d. h. die Anfangsaktivität des Katalysators konnte nahezu erreicht werden.

Beispiel 3 (Festbetthydrierung in der Flüssigphase):**Katalysatorherstellung**

5 2,5 kg einer NiAl-Legierung (Fa. BASF, H1-55) wurden bei 80°C mit Stearinsäure getränkt. Nach dem Zerkleinern der abgekühlten und erstarrten Masse wurde das erhaltene Pulver zu Tabletten (3 mm Höhe, 3 mm Durchmesser) gepreßt. Die so erhaltenen Tabletten wurden dann bei 900°C 2 h calciniert. Die Aktivierung der Tabletten
10 wurde mit Natronlauge durchgeführt. Dazu wurden 2,4 kg der Tabletten in 5,7 l Wasser vorgelegt und unter starkem Rühren wurden anschließend insgesamt 1,44 kg NaOH-Plätzchen portionsweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurden bei 90°C weitere 24 h gerührt. Nach Abkühlen wurden die aktivierten Tabletten mit Wasser
15 gewaschen bis das Waschwasser pH-neutral war.

Die aktivierten Katalysator-Tabletten wurden unter Wasser in den Reaktor eingebaut und mit Ammoniak gespült.

20 Hydrierung:

Pro Stunde wurden 370 g Adipinsäuredinitril und 1,1 kg Ammoniak mit 500 l Wasserstoff in Sumpffahrweise über einen Rohrreaktor (befüllt mit 740 ml Katalysator; Länge = 1800 mm, Durchmesser 30
25 mm) geleitet. Die Reaktortemperatur betrug 50°C, der Druck 20 MPa. Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert. Nach einer Anfahrphase wurde ein Adiponitril-Umsatz von 45% erhalten, der während einer Versuchsdauer von 280 Stunden auf 20% abfiel. Die Aminocapronitril-Selektivität stieg von anfänglich 80 auf
30 90%.

Anschließend wurde der Dinitril- und Ammoniak-Zulauf abgestellt und der Katalysator im Reaktor 5 Stunden bei 200°C und einem Wasserstoffdruck von 20 MPa (bei 500 l/h Wasserstoff) regeneriert. Nach erneutem Anfahren unter gleichen Bedingungen (s. o.)
35 stieg der Umsatz auf 45% (bei einer ACN-Selektivität von 80%), d. h. die Anfangsaktivität des Katalysators wurde erreicht.



Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril ("ACN") und Hexamethyldiamin ("HMD") durch Behandlung von Adipodinitril ("ADN") mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-haltigen Katalysators bei Temperaturen von nicht unterhalb der Raumtemperatur und erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Absinken des Umsatzes, bezogen auf ADN, und/oder der Selektivität, bezogen auf ACN, unter einen definierten Wert,
 - (a) die Behandlung von ADN mit Wasserstoff unterbricht, indem man die Zufuhr von ADN und dem gewünschtenfalls vorhandenen Lösungsmittel stoppt,
 - (b) den Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 400°C mit Wasserstoff behandelt, wobei man den Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 30 MPa und die Behandlungszeit im Bereich von 2 bis 48h wählt, und
 - (c) anschließend die Hydrierung von ADN mit dem nach Stufe (b) behandelten Katalysator fortsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung von ADN mit Wasserstoff in Suspension bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 20 MPa durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung von ADN mit Wasserstoff in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpffahrweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 30 MPa durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Unterbrechung der Behandlung von ADN mit Wasserstoff (Stufe (a)) den Katalysator vor der Behandlung mit Wasserstoff (Stufe (b)) mit flüssigem Ammoniak spült und den Ammoniak im Anschluß an das Spülen mit einem Inertgas verdrängt.

Coproduct of 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine

The present invention relates to an improved process for the co-
5 production of 6-aminocapronitrile (ACN) and hexamethylenediamine (HMD) by treatment of adiponitrile (ADN) with hydrogen in the presence of a nickel-containing catalyst at temperatures not below room temperature and elevated hydrogen partial pressure in the presence or absence of a solvent.

10

The present invention further relates to a process wherein the treatment of ADN is carried out in suspension or in a fixed bed in a downflow or outflow process.

15 The hydrogenation of ADN to 6-aminocapronitrile in the presence of solvents, especially ammonia, and nickel-containing catalysts has been described in detail for example in US-A 2,762,835, US 2,208,598 and WO 92/21650.

20 The nickel-containing catalysts used in the hydrogenation of ADN lose activity in long runs and therefore have to be replaced with new catalysts once the activity has dropped below a certain value.

25 Nickel-containing catalysts are widely used in industry for steam reforming, for methanization and for the hydrogenation of functional groups such as CO double bonds, C-C multiple bonds or nitrile groups. In many of the aforementioned applications the catalyst is deactivated sooner or later through the formation of
30 carbonaceous deposits on the active catalyst surface. The formation of carbonaceous deposits in steam reforming and the removal of these layers by reaction with oxygen, hydrogen, steam or carbon dioxide is described in Trimm, Catal. Rev.Sci. Eng., 16(2), 155-187 (1977). Measurable reaction rates are achieved with hy-
35 drogen only at temperatures above 550°C.

The regeneration of catalysts coated with carbonaceous deposits is generally effected by burning off the organic coatings with nitrogen-air mixtures. However, this method can be used only with
40 catalysts which remain stable on reaction with air supported catalysts with a stable structure of oxidic material, such as SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, can be successfully regenerated by this method. For instance, GB-A 2,284,163 describes the regeneration of a supported catalyst with Pt, Pd, Ru, Rh, etc. or nickel by treatment
45 of [sic] a gas containing at least chlorine and oxygen.

Catalysts with very high metal contents become damaged on burning off the organic deposits with air, altering their mechanical properties (see EP-A 61,042).

5 EP-A 61,042 also discloses that nickel-containing catalysts having a maximum nickel content of 50 % by weight for the hydrogenation of butynediol to butanediol can be regenerated by hydrogen treatment at temperatures between 200 and 500°C, preferably at temperatures above 275°C.

10

Similarly, US-A 5,310,713 describes a regeneration with hydrogen for an alkylation catalyst which may contain nickel, but the regeneration with hydrogen is carried out in the presence of liquid alkane and of a chloride source.

15

It is known from Journal of Catalysis 143 (1993), 187-200, that a nickel catalyst (25 % by weight of Ni on SiO₂) which is used for the hydrogenation of acetonitrile in the gas phase can be regenerated by treatment with hydrogen at temperatures of above 200°C.

20

The cited references do not reveal whether it is also possible to regenerate nickel-containing catalysts used in the hydrogenation of higher boiling dinitriles, especially adiponitrile. For bi-functional compounds such as dinitriles, in particular, can give rise, under reaction conditions, to the formation of oligomers which lead to regeneration problems.

It is an object of the present invention to provide a process whereby it is possible to regenerate the nickel-containing catalysts used in hydrogenation of ADN to ACN and HMD in a simple way, without incurring long shutdown times during the regeneration of the catalysts. More particularly, the object is to raise catalyst activity in respect of conversion and selectivity in the hydrogenation of ADN as closely as possible to the level of the unused catalyst.

We have found that these objects are achieved by a process for the coproduction of 6-aminocapronitrile (ACN) and hexamethylenediamine (HMD) by treatment of adiponitrile (ADN) with hydrogen in the presence of a nickel-containing catalyst at temperatures not below room temperature and elevated hydrogen partial pressure in the presence or absence of a solvent, which comprises, after the conversion based on ADN and/or the selectivity based on ACN has or have dropped below a defined value

45

- (a) interrupting the treatment of ADN with hydrogen by stopping the feed of ADN and of the solvent, if used,
- (b) treating the catalyst at from 150 to 400°C with hydrogen using a hydrogen pressure within the range from 0.1 to 30 MPa and a treatment time within the range from 2 to 48 h, and
- (c) then continuing the hydrogenation of ADN with the treated catalyst of stage (b).

10

The nickel catalysts used can be customary Raney nickel catalysts (as fixed-bed or suspension catalysts) or supported catalysts. Raney nickel catalysts are known and commercially available or preparable in a known manner from a nickel-aluminum alloy by treatment with a base such as sodium hydroxide solution. The support used may typically be alumina, silica, activated carbons, titania and zirconia. Supported catalysts customarily have a nickel content within the range from 3 to 95, preferably 20 to 95, especially from 50 to 95, % by weight, based on the total mass of nickel and support.

The catalysts may also be modified, if desired, with metals of group VIB (Cr, Mo, W) and VIII of the periodic table (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt) and also with copper, rhenium or manganese, in which case the nickel content of the catalyst is generally within the range from 50 to 99.9, preferably from 80 to 99, % by weight, based on the active components (nickel + modifier).

Furthermore, the catalysts may be modified with a compound based on an alkali metal or an alkaline earth metal such as lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, magnesium, calcium, strontium and barium, especially cesium. It is customary to use a weight ratio within the range from 0 to 5, preferably from 0.1 to 3, % by weight of alkali metal or alkaline earth metal to nickel.

35

The nickel catalysts usable according to the invention may be prepared in various ways. The preparation of supported nickel catalysts is customarily effected by impregnating a ceramic support with an aqueous organic solution of a nickel salt and, if desired, the modifier, then drying and calcining in a conventional manner. The solubility of the salts and pore volume of the support limits, according to observations to date, the amount of nickel which can be applied by one impregnating step, so that, if desired, the impregnating procedure may have to be repeated more than once, in which case, in general, the catalyst is dried and calcined after each impregnating step in order that the desired level of nickel may be obtained on the catalyst. It is also

possible to apply nickel by precipitation of a sparingly soluble nickel compound such as the corresponding hydroxide or carbonate compound to a support suspended in the precipitation solution. The precipitates can be shaped in a conventional manner, custom-
5 arily after filtration or spray drying.

The hydrogenations can be carried out with preference in upflow, downflow or suspension processes.

- 10 When the reaction is carried out in a suspension, it is customary to choose temperatures within the range from 40 to 150°C, preferably within the range from 50 to 100°C, particularly preferably within the range from 60 to 90°C; the pressure is generally chosen to be within the range from 2 to 20, preferably 3 to 10, particu-
15 larly preferably from 4 to 9, MPa. The residence times are essentially dependent on the desired yield, selectivity and the desired conversion; customarily, the residence time is selected so as to maximize the yield, for example within the range from 50 to 275, preferably within the range from 70 to 200, min.

20

- In the suspension process, the solvent used is preferably ammonia, amines, diamines and triamines having from 1 to 6 carbon atoms such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine or alcohols, especially methanol and ethanol, par-
25 ticularly preferably ammonia. It is advantageous to use a dinitrile concentration within the range from 10 to 90, preferably from 30 to 80, particularly preferably from 40 to 70, % by weight, based on the sum of dinitrile and solvent.

- 30 The amount of catalyst used is generally within the range from 1 to 50, preferably from 5 to 20, % by weight, based on the amount of dinitrile used.

The suspension hydrogenation can be carried out batchwise or,
35 preferably, continuously, generally in the liquid phase.

- The hydrogenation may also be carried out batchwise or continuously in a downflow or upflow process in a fixed-bed reactor, in which case it is customary to employ a temperature within the
40 range from 20 to 150°C, preferably within the range from 30 to 90°C, and a pressure generally within the range from 2 to 30, preferably within the range from 3 to 20, MPa. The hydrogenation is preferably carried out in the presence of a solvent, preferably ammonia, amines, diamines and triamines having from 1 to 6
45 carbon atoms such as trimethylamine, triethylamine, tripropylamine and tributylamine or alcohol, preferably methanol and ethanol, particularly preferably ammonia. In a preferred

embodiment, the amount of ammonia used is within the range from 0.5 to 10, preferably from 1 to 6, g per g of adiponitrile. Preference is given to using a catalyst space velocity within the range from 0.1 to 2.0, preferably from 0.3 to 1.0, kg of adiponitrile/l*h. Here too it is possible to adjust the conversion and hence the selectivity in a specific manner by varying the residence time.

The hydrogenation can be carried out in a customary suitable reactor.

If the reaction is carried out in the gas phase, it is customary to use temperatures within the range from 100 to 250°C, preferably within the range from 160 to 200°C; the pressure employed is generally within the range from 0.01 to 3, preferably from 0.09 to 0.5, MPa. Furthermore, the molar ratio of hydrogen to ADN is generally within the range from 2:1 to 300:1, preferably within the range from 10:1 to 200:1.

In a preferred embodiment, the hydrogenation of ADN is carried out in the presence of ammonia as solvent using fixed-bed catalysts as described above by a process wherein, following the deactivation of the catalyst, ie. a decrease in the conversion of ADN and/or selectivity based on ACN below a defined value, first the feed of adiponitrile and ammonia is switched off, then the temperature is brought to 200-250°C, and subsequently the catalyst is treated for from five to six hours with from 200 to 800, preferably from 500 to 700, especially 600, l of hydrogen/1 of cat. x h. Thereafter the temperature is customarily brought back down to reaction temperature and the hydrogenation is continued.

Prior to starting the regeneration, it is preferable to remove the hydrogenation mixture still present in the reactor. It may further be advantageous, especially if the treatment of the ADN with hydrogen is carried out in suspension, to wash the catalyst before the actual regeneration, ie. after interruption of the treatment of ADN with hydrogen (stage (a)) and before treatment with hydrogen (stage (b)), with the solvent present in the system, especially with liquid ammonia. The wash temperature employed is customarily within the range from 20 to 200°C, especially within the range from 20 to 100°C. It is generally advantageous to carry on the wash for a period of from 2 to 24 hours.

From experience to date, the regeneration can be carried out at any desired time. From an economic point of view, a regeneration appears to be sensible when the conversion based on ADN and/or

the selectivity based on ACN has dropped by more than 10 %, based on the initial value.

According to the invention, the regeneration of the catalyst is
5 carried out at temperatures within the range from 150 to 400°C, preferably within the range from 180 to 270°C, especially within the range from 200 to 250°C, using a hydrogen pressure within the range from 0.1 to 30 MPa, preferably within the range from 0.1 to 20 MPa, and a treatment time within the range from 2 to 48 h,
10 preferably within the range from 2 to 24 h. A continuous process is customarily carried out with the hydrogen rate within the range from 100 to 1500, preferably within the range from 200 to 1000, l of hydrogen/l of reactor volume x hour.

15 The process of the invention makes it possible to achieve distinct improvements in the life and space-time yield of nickel catalysts in the hydrogenation of adiponitrile to 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine (nylon 6 and nylon 66 intermediates).

20

Examples

Example 1 (suspension hydrogenation)

25 Reactor: 250 ml autoclave with sampling port (material of construction: HC 4); agitation by disk stirrer.

Batch: in each case 48 g of ADN, 5.6 g of Raney nickel (BASF, H 1-50, water-moist).

30

Raney nickel was introduced into an autoclave under a protective gas (argon). The autoclave was then sealed and 150 ml of liquid NH₃ were injected. After brief stirring, the bulk of the ammonia was pressed out of the reactor via a riser pipe equipped with a
35 frit. This process was repeated six times with 50 ml of liquid ammonia each time to obtain anhydrous Raney nickel as a representative starter catalyst (ammonia holdup about 100 ml). Thereafter the system was heated to 80°C, 48 g of adiponitrile were metered in, and the pressure was raised with hydrogen to 7 MPa. Catalyst-
40 free samples of the liquid phase were removed through the sampling port after 20, 45, 90, 135, 180 and 225 min.

After 225 min, the temperature in the reactor was reduced to 25°C and the catalyst-free reaction mixture was removed. The catalyst
45 remaining in the reactor was rinsed six times with 50 ml of liquid ammonia each time, at room temperature, by the method described for the wash prior to the first use. For the subsequent

run the system was heated back up to 80°C and the reactants were metered in afresh. The runs with sampling and washing were repeated a number of times.

5 Table 1 shows the conversion of the adiponitrile and the selectivity to 6-aminocapronitrile as evident from the GC data after a hydrogenation time of 225 min. Apart from ACN, hexamethylenediamine was formed almost exclusively.

10 Table 1

Run	ADN conversion	ACN selectivity
1	84.2	59.6
15 2	49.6	70.4
3	43.4	64.7
4	37.3	70.1
5	30.6	75.2
6	29.2	75.2
20 7	26.3	77.2
8	24.2	80.0
9	17.3	79.5
10	16.2	85.0
11	13.2	81.6
25 12	9.0	86.8
13	7.4	95.3
14	6.0	85.5
15	5.3	84.6
16	5.4	87.2
30 17	4.9	90.3
18	5.8	88.2

Following run 18, the hydrogenation mixture was removed and the deactivated catalyst was rinsed six times with liquid ammonia. 35 Thereafter the ammonia was completely decompressed and entirely displaced from the reactor using argon. The reactor was then heated to 100°C and once more flushed with argon. The argon was then displaced by flushing with hydrogen. The reactor was then heated to 250°C and the pressure set with hydrogen to 10 MPa. The 40 reactor was left at 250°C for 5 hours. The autoclave was then cooled down to room temperature, the gas phase was completely decompressed, and the next block of runs was started.

Table 2 - Run after regeneration of catalyst

Run	ADN conversion	ACN selectivity
5 19	54.9	80.5

Regeneration with hydrogen made it possible to raise the conversion based on ADN from 5.8 % to 54.9 %.

10

Example 2 (continuous gas phase hydrogenation)

Catalyst preparation:

- 15 4 mm Al_2O_3 extrudates (SPH 512 B, Rhône Poulenc) were initially impregnated for two hours at room temperature with an aqueous, 3.5 % strength by weight CsNO_3 solution, then air-dried at 120°C for 16 h and subsequently calcined in air at 350°C over 4 h. The extrudates thus calcined were then impregnated with an aqueous, 20 44.3 % strength by weight $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution for 2 h, then air-dried at 120°C for 16 h and subsequently calcined in air at 350°C over 4 h. Thereafter the impregnation, drying and calcining was repeated with the nickel salt solution.
- 25 After cooling, the extrudates were installed in a reduction apparatus and flushed for 2 h at room temperature with 20 l/h of N_2 to remove air. This was followed by heating to 300°C with a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ and a hydrogen flow of 20 l/h of H_2 and the 300°C were maintained for 20 h.
- 30 The catalyst thus prepared contained 0.1 % by weight of Cs and 13 % by weight of Ni, based on the total weight of the extrudates.

35 Hydrogenation:

- 40 g/h of adiponitrile were introduced into a vaporizer (280°C) and passed from there with 400 l/h of hydrogen through a tubular reactor (packed with 330 g of catalyst; reactor dimensions: 40 length = 2000 mm, diameter = 15 mm) in the downflow direction. The reactor temperature was 180°C . The gaseous reactor effluent was condensed in cold traps and analyzed by gas chromatography. Following a startup phase, the adiponitrile conversion obtained was 45.2 %, which dropped to 24.1 % over a period of 445 h. The 45 aminocapronitrile selectivity was within the range from 80 to 90 %.

The dinitrile feed was then turned off and the catalyst regenerated in the reactor with 200 l/h of hydrogen at 250°C over 6 hours. Following renewed startup under identical conditions (see above), a conversion of 42.7 % was obtained; that is, the catalyst had almost been restored to its initial activity.

Example 3 (fixed-bed hydrogenation in the liquid phase):

Catalyst preparation

10

2.5 kg of an NiAl alloy (from BASF, H1-55) were impregnated at 80°C with stearic acid. After comminution of the cooled and solidified mass, the powder obtained was pressed into tablets (3 mm height, 3 mm diameter). The tablets thus obtained were then calcined at 900°C over 2 h. The activation of the tablets was carried out with sodium hydroxide solution. For this, 2.4 kg of the tablets were introduced into 5.7 l of water and then admixed with vigorous stirring to a total of 1.44 kg of NaOH platelets. On completion of the addition the stirring was continued at 90°C for a further 24 h. After cooling, the activated tablets were washed with water until the wash liquor was pH-neutral.

The activated catalyst tablets were installed in the reactor under water and rinsed with ammonia.

25

Hydrogenation:

370 g/h of adiponitrile and 1.1 kg/h of ammonia were passed with 500 l/h of hydrogen through a tubular reactor (packed with 740 ml of catalyst; length = 1800 mm, diameter 30 mm) in the upflow direction. The reactor temperature was 50°C, the pressure was 20 MPa. The reactor effluent was analyzed by gas chromatography. Following a startup phase an adiponitrile conversion of 45 % was obtained, which dropped to 20 % over a period of 280 hours. The aminocapronitrile selectivity rose from initially 80 to 90 %.

The dinitrile and ammonia feed were then switched off and the catalyst regenerated in the reactor at 200°C and a hydrogen pressure of 20 MPa (at 500 l/h of hydrogen) for 5 hours. After renewed startup under identical conditions (see above) the conversion rose to 45 % (at an ACN selectivity of 80 %); that is, the catalyst had been restored to its initial activity.

45



We claim:

1. A process for the coproduction of 6-aminocapronitrile (ACN) and hexamethylenediamine (HMD) by treatment of adiponitrile (ADN) with hydrogen in the presence of a nickel-containing catalyst at temperatures not below room temperature and elevated hydrogen partial pressure in the presence or absence of a solvent, which comprises, after the conversion based on ADN and/or the selectivity based on ACN has or have dropped below a defined value
 - (a) interrupting the treatment of ADN with hydrogen by stopping the feed of ADN and of the solvent, if used,
 - (b) treating the catalyst at from 150 to 400°C with hydrogen using a hydrogen pressure within the range from 0.1 to 30 MPa and a treatment time within the range from 2 to 48 h, and
 - (c) then continuing the hydrogenation of ADN with the treated catalyst of stage (b).
2. A process as claimed in claim 1, wherein the treatment of ADN with hydrogen is carried out in suspension at a temperature within the range from 40 to 150°C and a pressure within the range from 2 to 20 MPa.
3. A process as claimed in claim 1, wherein the treatment of ADN with hydrogen is carried out in a fixed-bed reactor in a downflow or upflow process at a temperature within the range from 20 to 150°C and a pressure within the range from 2 to 30 MPa.
4. A process as claimed in claim 2, wherein, following interruption of the treatment of ADN with hydrogen (stage (a)) and before the treatment of the catalyst with hydrogen (stage (b)), the catalyst is rinsed with liquid ammonia and, after the rinse, the ammonia is displaced with an inert gas.

Coproduct of 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine

Abstract

5

A process for the coproduction of 6-aminocapronitrile (ACN) and hexamethylenediamine (HMD) by treatment of adiponitrile (ADN) with hydrogen in the presence of a nickel-containing catalyst at temperatures not below room temperature and elevated hydrogen partial pressure in the presence or absence of a solvent comprises, after the conversion based on ADN and/or the selectivity based on ACN has or have dropped below a defined value

- 15 (a) interrupting the treatment of ADN with hydrogen by stopping the feed of ADN and of the solvent, if used,
- (b) treating the catalyst at from 150 to 400°C with hydrogen using a hydrogen pressure within the range from 0.1 to 30 MPa and a treatment time within the range from 2 to 48 h, and
- 20 (c) then continuing the hydrogenation of ADN with the treated catalyst of stage (b).

25

30

35

40

45



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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 209/48, 253/30, 211/12, 255/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/37964 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Oktober 1997 (16.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01685 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. April 1997 (04.04.97) (30) Prioritätsdaten: 196 14 1540 / 10. April 1996 (10.04.96) / 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): SCHNURR, Werner [DE/DE]; Im Eulengeschrei 3, D-67273 Herzheim (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herzheim (DE). MÜLLER, Johann-Peter [DE/DE]; Jahnstrasse 35, D-67141 Neuhofen (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, 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 <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD OF SIMULTANEOUSLY PRODUCING 6-AMINOCAPRONITRILE AND HEXAMETHYLENEDIAMINE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GLEICHZEITIGEN HERSTELLUNG VON 6-AMINOCAPRONITRIL UND HEXAMETHYLENEDIAMIN (57) Abstract The invention concerns a method of simultaneously producing 6-aminocapronitrile (ACN) and hexamethylenediamine (HMD) by reacting adipodinitrile (ADN) with hydrogen in the presence of a catalyst containing nickel, at a temperature not below room temperature and at an elevated hydrogen partial pressure, optionally in the presence of a solvent. If the yield, based on the amount of ADN consumed, and/or the selectivity, based on the amount of ACN produced, drop(s) below a defined value, a) the reaction of ADN with hydrogen is interrupted by stopping the feed of ADN and, if present, also the solvent; b) the catalyst is treated with hydrogen at a temperature in the range 150 to 400 °C, using a hydrogen pressure of 0.1 to 30 MPa and a treatment time of 2 to 48 h; and c) the hydrogenation is subsequently continued using the catalyst treated in stage (b). (57) Zusammenfassung Gleichzeitige Herstellung von 6-Aminocapronitril ("ACN") und Hexamethylenediamin ("HMD") durch Behandlung von Adipodinitril ("ADN") mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-haltigen Katalysators bei Temperaturen von nicht unterhalb der Raumtemperatur und erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, indem man nach Absinken des Umsatzes, bezogen auf ADN, und/oder der Selektivität, bezogen auf ACN, unter einen definierten Wert, (a) die Behandlung von ADN mit Wasserstoff unterbricht, indem man die Zufuhr von ADN und dem gewünschtenfalls vorhandenen Lösungsmittel stoppt, (b) den Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 400 °C mit Wasserstoff behandelt, wobei man den Wasserstoffdruck im Bereich von 0,1 bis 30 MPa und die Behandlungszeit im Bereich von 2 bis 48h wählt, und (c) anschließend die Hydrierung von ADN mit dem nach Stufe (b) behandelten Katalysator fortsetzt.		