

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril und Hexamethyldiamin

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril ("ACN") und Hexamethyldiamin ("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 + Modifizie-
rungsmittel), 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 calciniert 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 Be-
35 reich 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 Hydriereraustrag. 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 neu 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 Hexamethylen-diamin.

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-Al₂O₃-Stränge (SPH 512 B, Rhône-Poulenc) wurden zunächst mit einer wäßrigen, 3,5 gew.-%igen CsNO₃-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 Ni(NO₃)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 N₂/h bei Raumtemperatur zur Entfernung von Luft gespült. Danach wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min. und einem Wasserstofffluß von 20 l H₂/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 Riesel-fahrweise 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-Aminocapro-
5 nitril ("ACN") und Hexamethyldiamin ("HMD") durch Behand-
lung von Adipodinitril ("ADN") mit Wasserstoff in Gegenwart
eines Nickel-haltigen Katalysators bei Temperaturen von nicht
unterhalb der Raumtemperatur und erhöhtem Wasserstoff-Par-
tialdruck gewünschtenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels,
10 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
15 man die Zufuhr von ADN und dem gewünschtenfalls vorhande-
nen Lösungsmittel stoppt,
 - (b) den Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 150
bis 400°C mit Wasserstoff behandelt, wobei man den
20 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.
- 25 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.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Behandlung von ADN mit Wasserstoff in einem Festbett-
reaktor in Riesel- oder Sumpffahrweise bei einer Temperatur
im Bereich von 20 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 2
35 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 Wasser-
stoff (Stufe (b)) mit flüssigem Ammoniak spült und den Ammo-
40 niak im Anschluß an das Spülen mit einem Inertgas verdrängt.