

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 201/08, C07C 209/48		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23454 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05521</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. December 1996 (11.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 48 289.1 22. December 1995 (22.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ACHHAMMER, Günther [DE/DE]; Kirchplatz 17, D-68309 Mannheim (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). FUCHS, Eberhard [DE/DE]; Bensheimer Ring 5c, D-67227 Frankenthal (DE). LUYKEN, Hermann [DE/DE]; Brüsseler Ring 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). SCHNURR, Werner [DE/DE]; Im Eulengeschrei 3, D-67273 Herxheim (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). HILPRECHT, Lutz [DE/DE]; Borsigstrasse 7, D-67063 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, 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).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR SIMULTANEOUSLY PREPARING CAPROLACTAM AND HEXAMETHYLENE DIAMINE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GLEICHZEITIGEN HERSTELLUNG VON CAPROLACTAM UND HEXAMETHYLENDIAMIN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for simultaneously preparing caprolactam and hexamethylene diamine starting from adipodinitrile.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und Hexamethyldiamin ausgehend von Adipodinitril.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und Hexamethylendiamin

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und Hexamethylendiamin ausgehend von Adipodinitril.

10

Des weiteren betrifft die Erfindung ein verbessertes Verfahren zur gleichzeitigen Trennung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin aus einer diese Stoffe enthaltenden Mischung.

15

Die partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril in Gegenwart von Ammoniak und verschiedenen Katalysatoren ist hinreichend beschrieben worden. So beschreibt die US 4 601 859 die Verwendung von Katalysatoren auf der Basis von Rhodium auf Magnesiumoxid, die US 2 762 835 beschreibt die Verwendung von Raney-Nickel, die US 2 208 598 beschreibt die Verwendung von Nickel auf Aluminiumoxid, die DE-A 848 654 beschreibt Festbettkatalysatoren auf der Basis von Kupfer/Cobalt/Zink- und Eisen/Cobalt-Spinellen, die DE-A 954 416 beschreibt die Verwendung von Cobalt auf Kieselgel und die DE-A 4 235 466 beschreibt die Verwendung von Eisenschwämmen.

20

Nach dem in der WO 92/21650 beschriebenen Verfahren werden in Gegenwart von Raney-Nickel Aminocapronitril-Ausbeuten von 60% bei einem Umsatz von 70% und Hexamethylendiamin-Ausbeuten von 9% erzielt. Bei einem Umsatz von 80% beträgt die Ausbeute 62%.

25

Es ist weiterhin bekannt, 6-Aminocapronitril mit Wasser in der Gas- oder Flüssigphase, in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren unter Freisetzung von Ammoniak zu Caprolactam umzusetzen. So beschreibt die US 2 301 964 ein Verfahren, in dem 10 bis 25%ige Lösungen von 6-Aminocapronitril in der Flüssigphase auf 250 bis 290°C zu Caprolactam mit Ausbeuten bis zu 76% umgesetzt werden.

30

Weiterhin ist die Cyclisierung von 25- bis 35%igen 6-Aminocapronitril-Lösungen bei 220°C in der Flüssigphase in Wasser unter Zusatz organischer Lösungsmittel in Gegenwart von Zink-, Kupfer-, Blei- und Quecksilberverbindungen in der FR-A 2,029,540 beschrieben. Hierbei erzielt man Caprolactam-Ausbeuten von bis zu 83%.

45

Die Cyclisierung von 6-Aminocapronitril lässt sich auch in der Gasphase durchführen (US 2 357 484): ausgehend von 80%igen wäßrigen Lösungen erzielt man bei 305°C mit Aluminiumoxid als Katalysator Caprolactam-Ausbeuten von 92%.

5

Die EP-A 150 295 beschreibt die Umsetzung von 6-Aminocapronitril in der Gasphase in Gegenwart von Kupfer-Vanadin-Katalysatoren, Wasserstoff, Wasser und Ammoniak bei 290°C mit 77% Ausbeute an Caprolactam.

10

Des weiteren beschreibt die DE-A 43 19 134 die Umsetzung von 6-Aminocapronsäurenitril in Wasser in flüssiger Phase ohne Zusatz eines Katalysators zu Caprolactam.

15

Ein Verfahren wie man ausgehend von Adipodinitril über 6-Aminocapronitril zu Caprolactam in einem beide Verfahrensschritte zusammenfassenden Gesamtprozeß gelangt, lässt sich den zuvor genannten Dokumenten nicht entnehmen.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und Hexamethylen-diamin ausgehend von Adipodinitril zur Verfügung zu stellen. Des weiteren sollte ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches aus dem bei der partiellen Hydrierung von Adipodinitril

25

erhaltenen Reaktionsgemisch in einem kontinuierlichen Prozeß reines 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin liefert, wobei das 6-Aminocapronitril in einem weiteren Verfahrensschritt zu Caprolactam cyclisiert wird. Ferner sollten bei diesem Verfahren erhaltene Nebenprodukte so weit wie möglich wiederverwertet, bevorzugt in eine frühere Verfahrensstufe rückgeführt, werden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und Hexamethylendiamin ausgehend von Adipodinitril gefunden, indem man

35

(a) Adipodinitril partiell hydriert unter Erhalt einer Mischung, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylen-diamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexamethylenimin, und

40

(b) die in (a) erhaltene Mischung einer Destillation unter Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I unterwirft, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 30 bar in Gegenwart von einer unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung A oder einem Gemisch von inerten Verbindungen A durchführt, die bei einem Druck von 18 bar bei

45

einer Temperatur im Bereich von 60 bis 250°C siedet, und wobei man den Ammoniak nicht vollständig abtrennt, und

- (c) den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, 5 Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin, inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der Ammoniak-Gehalt geringer ist gegenüber demjenigen aus der Mischung, die in Stufe (b) eingesetzt wird, einer zweiten Destillation unterwirft unter Erhalt einer Mischung aus der inerten Verbindung 10 A und Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes II, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250°C, und einem Druck im Bereich von 2 bis 15 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der ersten und der zweiten Kolonne so aufeinander abstimmt, daß man bei 15 einer Sumpftemperatur von jeweils maximal 250°C eine Kopf-temperatur von über 20°C erhält, oder in deren Kondensator die Kondensation am Kopf der zweiten Kolonne bei tieferen 20 Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die erste Kolonne zurückgeführt wird, oder 25 den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druck-erhöhung mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Kondensator zurückführt,
- (d) den Sumpf II, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, 30 Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und inerte Verbindung(en) A in einer dritten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt der inerten Verbindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 2 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltenen iner- 35 ten Verbindungen A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Ver- bindung(en) B durchführt, die bei einem Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250°C sieden,
- (e) den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, 40 Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt eines Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Sei- 45 tenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylen-

diamin, wobei die Sumpftemperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und der Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV, und gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf 5 und Seitenabzug ausstattet (Petyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindungen(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei

10 man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und

15 (f) den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adiponitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne einer Destillation unterwirft, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95 % als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitrيل, sowie eines Sumpfes V, das aus Hochsiedern 20 und geringen Mengen Adipodinitrيل besteht, und

gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet, so daß das gewonnene Adipodinitrيل niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält, 25 wobei

die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt wird,

30 und das so erhaltene 6-Aminocapronitril anschließend zu Caprolactam cyclisiert.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur gleichzeitigen Trennung 35 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin aus einer diese Stoffe enthaltenden Mischung gefunden.

Die partielle Hydrierung von Adipodinitrيل kann man nach einem der bekannten Verfahren durchführen, beispielsweise nach einem 40 der zuvor genannten Verfahren beschrieben in US 4 601 859, US 2 762 835, US 2 208 598, DE-A 848 654, DE-A 954 416, DE-A 4 235 466 oder WO 92/21650, indem man im allgemeinen die Hydrierung in Gegenwart von Nickel-, Cobalt-, Eisen- oder Rhodium-haltigen Katalysatoren durchführt. Dabei können die Katalysatoren als 45 Trägerkatalysatoren oder als Vollkatalysatoren verwendet werden. Als Katalysatorträger kommen beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Aktivkohlen und Spi-

nelle in Frage. Als Vollkatalysatoren kommen beispielsweise Raney-Nickel und Raney-Cobalt in Betracht.

Üblicherweise wählt man die Katalysatorbelastung im Bereich von 5 0,05 bis 10, vorzugsweise von 0,1 bis 5 kg Adipodinitril/ 1 Katalysator*h.

Die Hydrierung nimmt man in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 200, vorzugsweise von 50 bis 150°C, und bei Wasserdampf-Partialdrücken von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 MPa, vor.

Bevorzugt führt man die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, insbesondere Ammoniak, durch. Die Ammoniak-Menge wählt man 15 im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 3 kg Ammoniak/kg Adipodinitril.

Das Molverhältnis von 6-Aminocapronitril zu Hexamethylendiamin, und damit das Molverhältnis von Caprolactam zu Hexamethylen- 20 diamin, kann durch den jeweils gewählten Adipodinitril-Umsatz gesteuert werden. Bevorzugt arbeitet man bei Adipodinitril-Umsätzen im Bereich von 10 bis 90, bevorzugt von 30 bis 80%, um hohe 6-Aminocapronitril-Selektivitäten zu erhalten.

25 In der Regel liegt die Summe aus 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen bei 95 bis 99%, wobei als mengenmäßig bedeutendstes Nebenprodukt Hexamethylenimin auftritt.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Umsetzung in Gegenwart von Ammoniak und Lithiumhydroxid, oder einer Lithiumverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen Lithiumhydroxid bildet, bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 120, vorzugsweise von 50 bis 100, besonders vorzugsweise von 60 bis 90°C vor; den 35 Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 10, besonders bevorzugt von 4 bis 8 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 er- 40 reicht wird, beispielsweise im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis 200 min.

Bevorzugt wählt man die Druck- und Temperaturbereiche so, daß man die Umsetzung in flüssiger Phase vornehmen kann.

Ammoniak setzt man im allgemeinen in einer Menge ein, so daß das Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu Dinitril im Bereich von 9:1 bis 0,1:1, bevorzugt von 2,3:1 bis 0,25:1, besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 0,4:1, liegt.

5

Die Menge an Lithiumhydroxid wählt man in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Katalysator.

10 Als Lithiumverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen Lithiumhydroxid bilden, seien genannt: Lithiummetall, Alkyl- und Aryllithiumverbindungen wie n-Butyllithium und Phenyllithium. Die Menge an diesen Verbindungen wählt man im allgemeinen so, daß die zuvor genannte Menge an Lithiumhydroxid erhalten wird.

15

Als Katalysatoren setzt man bevorzugt Nickel-, Ruthenium-, Rhodium-, Eisen- und Cobalt-haltige Verbindungen ein, bevorzugt solche vom Raney-Typ, insbesondere Raney-Nickel und Raney-Cobalt. Man kann die Katalysatoren auch als Trägerkatalysatoren ein-

20 setzen, wobei als Träger beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid, Aktivkohle oder Titandioxid dienen können. (s. Appl. Het. Cat., 1987, S. 106-122; Catalysis, Vol. 4 (1981) S. 1-30). Besonders bevorzugt ist Raney-Nickel (beispielsweise von BASF AG, Degussa und Grace).

25

Die Nickel-, Ruthenium-, Rhodium-, Eisen- und Cobalt-Katalysatoren können mit Metallen der Gruppe VIB (Cr, Mo, W) und VIII (Fe, Ru, Os, Co (nur im Falle von Nickel), Rh, Ir, Pd, Pt) des Periodensystems modifiziert sein. Nach bisherigen Beobachtungen führt 30 der Einsatz von insbesondere modifizierten Raney-Nickel-Katalysatoren, beispielsweise mit Chrom und/oder Eisen modifiziert, zu höheren Aminonitril-Selektivitäten. (Herstellung siehe DE-A 2 260 978; Bull. Soc. Chem. 13 (1946) S. 208).

35 Die Menge an Katalysator wählt man im allgemeinen so, daß die Cobalt-, Ruthenium-, Rhodium-, Eisen- oder Nickel-Menge im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Dinitril, beträgt.

40 Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hydriert man Adiponitril partiell zu 6-Aminocapronitril bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators, indem man einen Katalysator verwendet, der

5

(a) eine Verbindung auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium und Rhodium, enthält und

10 (b) von 0,01 bis 25, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), eines Promotors auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, 15 Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, sowie

20 (c) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a), einer Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls, enthält,

mit der Maßgabe, daß, wenn als Komponente (a) eine Verbindung auf der Basis von nur Ruthenium oder Rhodium oder Ruthenium und Rhodium oder Nickel und Rhodium gewählt wird, der Promotor (b) 25 gewünschtenfalls entfallen kann.

Bevorzugte Katalysatoren sind solche, in denen die Komponente (a) mindestens eine Verbindung auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe aus Nickel, Cobalt und Eisen, in einer Menge 30 im Bereich von 10 bis 95 Gew.-% sowie Ruthenium und/oder Rhodium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (a) bis (c), enthält,

die Komponente (b) mindestens einen Promotor auf der Basis eines 35 Metalls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Kupfer, Mangan, Rhenium, Blei und Phosphor, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), enthält, und

die Komponente (c) mindestens eine Verbindung auf der Basis der 40 Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Magnesium und Calcium, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% enthält.

Besonders bevorzugte Katalysatoren sind:

Katalysator A, enthaltend 90 Gew.-% Cobaltoxid (CoO), 5 Gew.-% Manganoxid (Mn₂O₃), 3 Gew.-% Phosphorpentoxid und 2 Gew.-%

5 Natriumoxid (Na₂O),

Katalysator B, enthaltend 20 Gew.-% Cobaltoxid (CoO), 5 Gew.-% Manganoxid (Mn₂O₃), 0,3 Gew.-% Silberoxid (Ag₂O), 70 Gew.-%

Siliciumdioxid (SiO₂), 3,5 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), 0,4

10 Gew.-% Eisenoxid (Fe₂O₃), 0,4 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO) sowie 0,4 Gew.-% Calciumoxid (CaO), und

Katalysator C, enthaltend 20 Gew.-% Nickeloxid (NiO), 67,42 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO₂), 3,7 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃),

15 0,8 Gew.-% Eisenoxid (Fe₂O₃), 0,76 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO), 1,92 Gew.-% Calciumoxid (CaO), 3,4 Gew.-% Natriumoxid (Na₂O) sowie 2,0 Gew.-% Kaliumoxid (K₂O).

Bei den bevorzugt einsetzbaren Katalysatoren kann es sich um 20 Voll- oder Trägerkatalysatoren handeln. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise poröse Oxide wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Zeolithe sowie Aktivkohle oder Mischungen davon in Betracht.

25 Die Herstellung erfolgt in der Regel derart, daß man Vorläufer der Komponenten (a) zusammen mit Vorläufern der Promotoren (Komponenten (b) und gewünschtenfalls mit Vorläufern der Spurenkomponenten (c) in Gegenwart oder Abwesenheit von Trägermaterialien (je nachdem welcher Katalysatortyp gewünscht ist) ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert. Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man den Träger mit einer Lösung der Komponenten (a), 30 (b) und gewünschtenfalls (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), (b) und gewünschtenfalls (c) auf den Träger nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

40 Als Vorläufer der Komponenten (a) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

Als Vorläufer der Komponenten (b) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate sowie ins-

besondere Hexachloroplatinat in Betracht, vorzugsweise Nitrate und Hexachloroplatinat.

Als Vorläufer der Komponenten (c) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Alkalimetalle und Erdalkalimetalle wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

10 Die Fällung erfolgt im allgemeinen aus wässrigen Lösungen, wahlweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Wertes oder durch Änderung der Temperatur.

Üblicherweise trocknet man die so erhaltene Katalysatorvormasse 15 im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vor.

Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem 20 Gasstrom aus Luft oder Stickstoff vor.

Nach dem Calcinieren setzt man die erhaltene Katalysatormasse im allgemeinen einer reduzierenden Atmosphäre aus ("Aktivierung"), beispielsweise indem man sie bei einer Temperatur im Bereich von 25 80 bis 250, vorzugsweise von 80 bis 180°C bei Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium oder Rhodium als Komponente (a), oder im Bereich von 200 bis 500, vorzugsweise von 250 bis 400°C bei Katalysatoren auf der Basis eines der Metalle ausgewählt aus der Gruppe aus Nickel, Cobalt und Eisen als Komponente (a) 2 bis 24 h 30 einer Wasserstoff-Atmosphäre oder einer Gasmischung, enthaltend Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff, aussetzt. Die Katalysatorbelastung beträgt hierbei bevorzugt 200 l pro 1 Katalysator.

35 Vorteilhaft führt man die Aktivierung des Katalysators direkt im Synthese-Reaktor durch, da hierdurch üblicherweise ein ansonsten erforderlicher Zwischenschritt, nämlich die Passivierung der Oberfläche bei üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 35°C mittels Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wie Luft, wegfällt. Die Aktivierung passivierter 40 Katalysatoren nimmt man dann bevorzugt im Synthese-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 350°C in einer Wasserstoff-haltigen Atmosphäre vor.

Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden.

5 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 Ver-
10 weilzeiten 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.

15 Bei der Suspensionsfahrweise setzt 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 be-
20 vorzugt Ammoniak ein. Zweckmäßig wählt man eine Dinitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80, besonders vorzugsweise von 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Dinitril und Lösungsmittel.

25 Die Menge an Katalysator wählt man im allgemeinen so, daß die 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, bevor-
30 zugt kontinuierlich, in der Regel in der Flüssigphase durch- führen.

Man kann die partielle Hydrierung auch diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpf-
35 fahrweise durchführen, wobei man üblicherweise eine Temperatur im Bereich 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 partielle Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, bevorzugt Ammoniak, Amine,
40 Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin 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 1 bis 10, bevorzugt von 2 bis 6 g pro g Adi-
45 podinitril. Bevorzugt wählt man dabei eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1,0 kg Adi-

podinitril/1*h. Auch hier kann man durch Veränderung der Verweilzeit den Umsatz und damit die Selektivität gezielt einstellen.

Die partielle Hydrierung kann man in einem üblichen hierfür geeigneten Reaktor (R1 in Zeichnung) durchführen.

Die Destillation in der ersten Kolonne (Stufe (b); K1 in der Zeichnung) führt man erfindungsgemäß so durch, daß man die Mischung aus Stufe (a), enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapro-10 nitril, Hexamethylendiamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexamethylenimin, bevorzugt eine Mischung, enthaltend im wesentlichen von 1 bis 70, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% 6-Aminocapronitril,

von 1 bis 70, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,
15 von 0,1 bis 70, vorzugsweise von 1 bis 40 Gew.-% Hexamethylen-diamin,
von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-% Hexamethylenimin und
von 5 bis 95, vorzugsweise von 20 bis 85 Gew.-% Ammoniak,
20 in der Regel in einer üblichen Destillationskolonne, bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 250, vorzugsweise von 100 bis 200°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 30, vorzugsweise von 12 bis 25 bar in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten
25 Verbindungen A durchführt, die bei einem Druck von 18 bar bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 220°C sieden, unter Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I, wobei man den Ammoniak nicht vollständig abtrennt.

30 Als Verbindung A kommen erfindungsgemäß Substanzen in Betracht, die unter den Destillationsbedingungen inert sind und einen Siedepunkt im Bereich von 60 bis 250, vorzugsweise von 60 bis 150°C bei einem Druck von 18 bar aufweisen. Beispielhaft seien genannt: Alkane, Cycloalkane, Aromaten, Naphthene, Alkohole, Ether, Nitride und Amine mit den zuvor genannten Eigenschaften, insbesondere C₅-C₈-Alkane und C₂-C₄-Alkanole, besonders bevorzugt n-Pantan, Cyclohexan, Triethylamin, Ethanol, Acetonitril, n-Hexan, Di-n-propylether, Isopropanol, n-Butylamin, Benzol, ganz besonders bevorzugt Ethanol.

40 Üblicherweise gibt man Verbindung A in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Sumpf I, zu.

45 In Stufe (c) unterwirft man den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin, inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der

Ammoniak-Gehalt geringer ist gegenüber demjenigen aus der Mischung, die in Stufe (b) aus Stufe (a) kommend eingesetzt wird, einer zweiten Destillation unter Erhalt einer Mischung aus der(n) inerten Verbindung(en) A und Ammoniak als Kopfprodukt und eines 5 Sumpfes II, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250, vorzugsweise von 140 bis 200°C, und einem Druck im Bereich von 2 bis 15, vorzugsweise von 4 bis 12 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der ersten und der zweiten Kolonne (K2 in der Zeichnung) so aufeinander ab- 10 stimmt, daß man bei einer jeweiligen Sumpftemperatur von maximal 250°C eine Kopftemperatur von über 20°C erhält. Es kann auch vor- teilhaft sein, daß man die Kondensation am Kopf der zweiten Ko- lonne bei tieferen Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die 15 erste Kolonne zurückgeführt wird, oder

den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druckerhöhung mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Kondensa- tor zurückführt.

20

In Stufe (d) unterwirft man den Sumpf II, enthaltend im wesentli- chen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexa- methylenimin und inerte Verbindung(en) A in einer dritten Kolonne (K3 in der Zeichnung) einer Destillation unter Erhalt der inerten 25 Verbindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250, vorzugsweise von 140 bis 200°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 2, vorzugsweise von 0,2 bis 1 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltene(n) inerte(n) Ver- 30 bindung(en) A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung(en) B durchführt, die bei einem gegebenen Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250, vorzugsweise von 60 bis 170°C sieden.

35

Als Verbindung B seien beispielhaft genannt:
Alkane, Cycloalkane, Aromaten, Naphthene, Alkohole, Ether, Ni- trile und Amine mit den zuvor genannten Eigenschaften, ins- besondere Di-n-butylether, Valeronitril, n-Octan, Cyclooctan, 40 n-Hexylamin, Hexamethylenimin, Hexamethylendiamin bevorzugt Hexa- methylenimin und/oder Hexamethylendiamin, besonders bevorzugt Hexamethylenimin.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man als Verbindung B 45 Hexamethylenimin und/oder Hexamethylendiamin, oder, besonders be- vorzugt, man gibt keine weitere Verbindung B zu.

Bevorzugt führt man Verbindung B der Kolonne K3 in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Sumpf II, zu.

- 5 In Stufe (e) unterwirft man den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten Kolonne (K4 in der Zeichnung) einer Destillation unter Erhalt eines Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen
- 10 Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Seitenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylendiamin, wobei die Sumpftemperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und der Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV.

15

Gewünschtenfalls stattet man die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug aus (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen

20 Leichtsiedern, wobei

man Kopfprodukt KP1 und/oder HMD aus dem Seitenabzug SA1 bei Bedarf der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust.

25

In Stufe (f) unterwirft man den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adiponitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne (K5 in der Zeichnung) einer Destillation, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95 %, vorzugsweise 99 bis 99,9 %, als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitril, sowie eines Sumpfes V, der aus Hochsiedern und geringen Mengen Adipodinitril besteht.

35 Gewünschtenfalls stattet man die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug aus, so daß das gewonnene Adipodinitril niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält, wobei die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt

40 wird.

Adipodinitril (ADN) aus Seitenabzug 2 (SA2) wird in den Reaktor R1 zurückgeführt.

45 Erfindungsgemäß setzt man das erhaltene 6-Aminocapronitril zu Caprolactam um. Diese Cyclisierung kann man nach bekannten Verfahren in der Flüssig- oder Gasphase durchführen, beispielsweise

nach einem Verfahren aus der US 2 301 964, US 2 357 484, EP-A 150 295 oder der DE-A 43 19 134, indem man üblicherweise das 6-Aminocapronitril mit Wasser in der Flüssigphase zu Caprolactam und Ammoniak umsetzt.

5

Bei der Umsetzung ohne Katalysator wählt man eine Temperatur im Bereich von 200 bis 375°C und Reaktionszeiten im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 10 bis 30 min. Als Lösungsmittel verwendet man in der Regel Wasser, wobei der 6-Aminocapronitril-10 Gehalt, bezogen auf das Wasser, im allgemeinen im Bereich von unter 30, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew.-% gewählt wird.

Bei der Umsetzung in der Flüssigphase in Gegenwart eines Katalysators wählt man üblicherweise eine Temperatur im Bereich von 50 15 bis 330°C, eine Wassermenge im Bereich von 1,3 bis 50, bevorzugt von 1,3 bis 30 Mol pro Mol 6-Aminocapronitril und eine Reaktionszeit im Bereich von 10 min bis mehreren Stunden. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels, insbesondere eines Alkohols, wählt man im allgemeinen eine Wassermenge im Bereich von 1,3 bis 20 5 Mol pro Mol 6-Aminocapronitril.

Üblicherweise arbeitet man den bei der Cyclisierung erhaltenen Reaktionsaustrag zunächst destillativ auf, wobei Ammoniak, Wasser und gegebenenfalls organisches Lösungsmittel abgetrennt werden. 25 Der im Sumpf vorhandene Katalysator, falls eingesetzt, wird in der Regel vom Caprolactam nach einer der üblichen Methoden abgetrennt und in den Cyclisierungsreaktor (R2 in der Zeichnung) zurückgeführt. Das Rohcaprolactam wird im allgemeinen durch an sich bekannte Reinigungsoperationen wie Destillation in Reinlactam 30 überführt, das anschließend zur Polymerisation zu Polycaprolactam zur Verfügung steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man 6-Aminocapronitril mit Wasser in flüssiger Phase unter Verwendung heterogener 35 Katalysatoren um.

Die Umsetzung wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis 320°C, vorzugsweise 160 bis 280°C, durchgeführt; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 40 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil flüssig ist. Die Verweilzeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 120, vorzugsweise 1 bis 90 und insbesondere 1 bis 60 min. In einigen Fällen haben sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min als völlig ausreichend erwiesen. 45

Pro mol 6-Aminocapronsäurenitril werden im allgemeinen mindestens 0,01 mol, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 1 bis 5 mol Wasser eingesetzt.

5 Vorteilhaft wird das 6-Aminocapronsäurenitril in Form einer 1 bis 50 gew.-%igen, insbesondere 5 bis 50 gew.-%igen, besonders vorzugsweise 5 bis 30 gew.-%igen Lösung in Wasser (wobei dann das Lösungsmittel gleichzeitig Reaktionspartner ist) oder in Wasser/Lösungsmittel-Gemischen eingesetzt. Als Lösungsmittel seien bei-
10 spielhaft Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol und Polyole wie Diethylenglykol und Tetraethylenglykol, Kohlenwasserstoffe wie Petroleumether, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon oder Caprolactam oder alkylsubstituierte Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcapro-
15 lactam oder N-Ethylcaprolactam sowie Carbonsäureester, vorzugsweise von Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen genannt. Auch Ammoniak kann bei der Reaktion anwesend sein. Selbstverständlich können auch Mischungen organischer Lösungsmittel Anwendung finden. Mischungen aus Wasser und Alkanolen im Gewichtsverhältnis
20 Wasser/Alkanol 1-75/25-99, vorzugsweise 1-50/50-99 haben sich in einigen Fällen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Es ist prinzipiell genauso möglich, das 6-Aminocapronsäurenitril als Reaktand und gleichzeitig Lösungsmittel anzuwenden.

25 Als heterogene Katalysatoren können beispielsweise verwendet werden: Saure, basische oder amphotere Oxide der Elemente der zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Calciumoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid
30 oder Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide von Metallen der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, wie Titanoxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkonoxid, Zinkoxid, Manganoxid oder Mischungen davon. Ebenfalls
35 verwendbar sind Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxid, oder Mischungen davon mit zuvor genannten Oxiden. Weitere Katalysatoren können beispielsweise sein:

40 Vanadinumoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdän-sulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind
45 einsetzbar.

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. diese enthalten.

5 Weiterhin sind Zeolithe, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie beispielsweise Naphion® als geeignete Katalysatoren zu nennen.

Gegebenenfalls können diese Katalysatoren bis zu jeweils
10 50 Gew.-% an Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Palladium, Platin, Silber oder Rhodium enthalten.

Die Katalysatoren können je nach der Zusammensetzung des Katalysators als Vollkontakt oder Trägerkatalysator verwendet werden.

15 So kann z.B. Titandioxid als Titandioxid-Strang oder als auf einen Träger in dünner Schicht aufgebrachtes Titandioxid eingesetzt werden. Zum Aufbringen von Titandioxid auf einen Träger wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkondioxid sind alle in der Literatur beschriebenen Methoden verwendbar. So kann eine dünne
20 Titandioxid-Schicht durch Hydrolyse von Ti-Organylen wie Ti-Iso-propylat oder Ti-Butylat, oder durch Hydrolyse von $TiCl_4$ oder anderen anorganischen Ti-haltigen Verbindungen aufgebracht werden. Auch Titandioxid-haltige Sole sind verwendbar.

25 Weitere geeignete Verbindungen sind Zirkonylchlorid, Aluminiumnitrat und Cernitrat.

Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Oxide selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid.

30 Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform cyclisiert man 6-Aminocapronsäurenitril in Flüssigphase mit Wasser bei erhöhter
35 Temperatur ohne Katalysator, indem man eine wäßrige Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril in flüssiger Phase ohne Zusatz eines Katalysators in einem Reaktor erhitzt unter Erhalt einer Mischung I, bestehend aus im wesentlichen Wasser, Caprolactam und einer hochsiedenden Fraktion ("Hochsieder"). In dieser bevorzugten Ausführungsform setzt man Wasser bevorzugt im Überschuß ein, besonders bevorzugt verwendet man je mol 6-Aminocapronsäurenitril 10 bis 150, insbesondere 20 bis 100 mol Wasser unter Erhalt einer wäßrigen Lösung von 6-Aminocapronsäurenitril. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verwendet man üblicherweise 5 bis
40 45 mol Wasser je mol 6-Aminocapronsäurenitril und kann die Lösung

im allgemeinen durch Zusatz eines organischen Lösungsmittels auf 5 bis 25 Gew.-% 6-Aminocapronsäurenitril weiter verdünnen.

Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise genannt:

5

C_1-C_4 -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-, i-Propanol, Butanole, Glykole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diethylen-glykoldiethylether, C_6-C_{10} -Alkane wie n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, 10 n-Nonan, n-Decan sowie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon, Caprolactam oder N- C_1-C_4 -Alkyl-Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam.

In einer weiteren Ausführungsform kann man dem Reaktionsgemisch 15 von 0 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-% Ammoniak, Wasserstoff oder Stickstoff zusetzen.

Bevorzugt führt man die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 370, vorzugsweise von 220 bis 350°C, besonders bevor- 20 zugt von 240 bis 320°C durch.

Üblicherweise führt man die Reaktion unter Druck durch, wobei man den Druck in der Regel im Bereich von 0,1 bis 50, bevorzugt von 5 bis 25 MPa so wählt, daß das Reaktionsgemisch bevorzugt in 25 flüssiger Phase vorliegt.

Die Reaktionsdauer hängt im wesentlichen von den gewählten Verfahrensparametern ab und liegt beim kontinuierlich durchgeführten Verfahren im allgemeinen im Bereich von 20 bis 180, bevorzugt von 30 20 bis 90 min. Bei kürzeren Reaktionszeiten sinkt in der Regel der Umsatz, bei längeren Reaktionszeiten bilden sich nach den bisherigen Beobachtungen störende Oligomere.

Die Cyclisierung führt man bevorzugt kontinuierlich, vorzugsweise 35 in einem Rohrreaktor, in Rührkesseln oder Kombinationen davon durch.

Die Cyclisierung kann man auch diskontinuierlich durchführen. Die Reaktionsdauer liegt dann üblicherweise im Bereich von 30 bis 180 40 min.

Der Austrag ist in der Regel eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus 50 bis 98, vorzugsweise von 80 bis 95 Gew.-% Wasser und von 2 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% einer 45 Mischung, bestehend im wesentlichen aus von 50 bis 90, vorzugsweise von 65 bis 85 Gew.-% Caprolactam und von 10 bis 50, vor-

zugsweise von 15 bis 35 Gew.-% einer hochsiedenden Fraktion ("Hochsieder").

In einer weiteren Ausführungsform entfernt man nach der partiellen Hydrierung und nach der Abtrennung von Ammoniak und inerter Verbindung(en) A (Sumpfprodukt der Kolonne 3) gegebenenfalls vorhandenen Katalysatorabrieb und Hochsieder durch Verdampfung oder Destillation, indem die nicht gewünschten Stoffe als Sumpf erhalten, und das Kopfprodukt in die Kolonne K4 geführt wird.

10

In einer weiteren Ausführungsform zieht man Adipodinitril und Hochsieder über Sumpf der Kolonne K5 ab und führt es Stufe (a) zu. Es ist weiterhin in diesem Fall möglich, einen Teilstrom aus dem Sumpf der Kolonne K5 auszuschleusen.

15

Es besteht auch die Möglichkeit, ADN aus dem Seitenabzug der Kolonne K5 in einer weiteren Kolonne zu reinigen.

Das erfindungsgemäß erhaltene Hexamethylendiamin kann man nach üblichen Methoden weiterreinigen und zur Herstellung von Poly- und Copolymeren wie Polyamid-66 einsetzen.

Erfindungsgemäß kann man einen Teil des Verfahrens zur Herstellung von Caprolactam aus Adipodinitril auch zur gleichzeitigen Trennung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin durch Destillation einer im wesentlichen diese Verbindungen enthaltenden Mischung einsetzen, indem man

- (a) eine Mischung, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexamethylenimin einer Destillation unter Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I unterwirft, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 30 bar in Gegenwart von einer unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung oder einem Gemisch von inerten Verbindungen A durchführt, die bei einem Druck von 18 bar bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 250°C siedet, und wobei man den Ammoniak nicht vollständig abtrennt, und
- 40 (b) den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin, inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der Ammoniak-Gehalt geringer ist gegenüber demjenigen aus der Mischung, die in Stufe (a) eingesetzt wird, einer zweiten Destillation unterwirft unter Erhalt einer Mischung aus der inerten Verbindung A und Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes II,

wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250°C, und einem Druck im Bereich von 2 bis 15 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der ersten und der zweiten Kolonne so aufeinander abstimmt, daß 5 man bei einer Sumpftemperatur von jeweils maximal 220°C eine Kopftemperatur von über 20°C erhält,

die Kondensation am Kopf der zweiten Kolonne bei tieferen 10 Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die erste Kolonne zurückgeführt wird, oder

den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druck- 15 erhöhung mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Kondensator zurückführt, und

(c) den Sumpf II, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und inerte Verbindung(en) A einer dritten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt der inerten Verbindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 2 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltenen inerten Ver- 20 bindung(en) A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung(en) B durchführt, die bei einem Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250°C sieden,

(d) den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt eines 35 Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Seitenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylen- diamin, wobei die Sumpftemperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar 40 liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV, und

gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonne Hexamethylendiamin im wesentlichen frei 45 ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindungen(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei

20

man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und

5 (e) den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adipodinitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne einer Destillation unterwirft, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95% als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitril sowie eines Sumpfes V, das aus Hochsiedern und geringen Mengen Adipodinitril besteht, und gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet, so daß das gewöhnliche Adipodinitril niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält,
10 wobei

15 die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt wird.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß ausgehend von Adipodinitril ein kontinuierliches Verfahren zu Caprolactam zugänglich ist, unter gleichzeitiger Gewinnung von Hexamethylen-diamin.

25 Beispiele

(a) Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril
30 Ein Rohrreaktor von 2 m Länge und 2,5 cm Innendurchmesser wurde mit 750 ml (1534 g) Katalysator, bestehend aus 90 Gew.-% CoO, 5 Gew.-% Mn₂O₃, 3 Gew.-% P₂O₅ und 2 Gew.-% Na₂O, gefüllt, und der Katalysator wurde anschließend innerhalb von 48 h in einem Wasserstoffstrom (500 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 280°C drucklos aktiviert.
35 Nach Absenkung der Temperatur auf 45°C (Eingang) bzw. 85°C (Ausgang) wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 380 g/h Adipodinitril, 380 g/h Ammoniak und 500 l/h Wasserstoff zugeführt. Zusätzlich wurde zur Wärmeabfuhr die vierfache Zulaufmenge (ca. 3 kg/h) im Kreis gefahren. Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 70 % um. Das Reaktionsgemisch bestand aus 50 Gew.-% Ammoniak, 15 Gew.-% ADN, 17,5 Gew.-% Aminocapronitril (ACN), 17,4 Gew.-% HMD und 0,1 Gew.-% Sonstige (ACN-Selektivität: 50 %, ACN+HMD-Selektivität: > 99 %).

(b) Destillative Aufarbeitung des Hydrieraustrags

Der vom Katalysator befreite Hydrieraustrag aus (a) wurde auf den Kopf einer ersten Kolonne mit zwei theoretischen Trennstufen gegeben. Über Kopf wurden bei 47°C und 19 bar 5,0 kg Ammoniak mit 200 ppm Ethanol abgetrennt und zur Hydrierung (Stufe (a)) eingesetzt.

Der Sumpf der ersten Kolonne, ein Ethanol und geringe Mengen Ammoniak enthaltendes Reaktionsgemisch, wurde bei einer Sumpftemperatur von 180°C in eine zweite Kolonne mit 10 theoretischen Trennstufen gefahren.

Über Kopf wurden aus dieser Kolonne bei 50°C und 10 bar 1,22 kg eines Gemisches aus 30 Gew.-% Ammoniak und 70 Gew.-% Ethanol sowie Spuren an Hexamethylenimin (HMI), Hexamethylen-diamin (HMD), ACN und ADN in die erste Kolonne zurückgeführt.

Das Sumpfprodukt der zweiten Kolonne, das 39 % Ethanol und 100 ppm Ammoniak enthielt und eine Temperatur von 177°C besaß, wurde auf eine dritte Kolonne mit 10 theoretischen Trennstufen gefahren. Über Kopf wurden aus dieser Kolonne bei 47°C/300 mbar 3,2 kg Ethanol abgezogen und in die zweite Kolonne zurückgeführt.

Aus dem Sumpf der dritten Kolonne, der eine Temperatur von 166°C aufwies, wurden 5,0 kg Produkt auf eine vierte Kolonne mit 35 theoretischen Trennstufen gegeben. Über Kopf dieser Kolonne wurden bei 67°C/90 mbar 5 g HMI mit 19 % HMD abgezogen. An einem flüssigen Seitenabzug aus der 30. theoretischen Trennstufe dieser Kolonne wurden 1,74 kg HMD mit 155 ppm HMI und 100 ppm ACN abgezogen und aus dem Verfahren ausgeschleust.

Aus dem Sumpf der vierten Kolonne, der eine Temperatur von 181°C aufwies, wurden 3,25 kg Produkt, bestehend im wesentlichen aus ACN und ADN, ausgeschleust und in eine fünfte Kolonne mit 20 theoretischen Trennstufen gegeben. Über Kopf dieser Kolonne wurden bei 20 mbar und 120°C 1,75 kg ACN mit 185 ppm HMD und 100 ppm ADN gewonnen.

An einem dampfförmigen Seitenabzug im unteren Teil der fünften Kolonne wurden 1,39 kg ADN mit 800 ppm ACN abgezogen. Über Sumpf wurden 0,11 kg ADN mit ca. 10 Gew.-% Hochsiedern bei einer Temperatur von 190°C abgezogen.

(c) Cyclisierung von 6-Aminocapronitril zu Caprolactam

Eine Lösung aus 2 kg ACN (aus (b)), 0,64 kg Wasser und 17,4 kg Ethanol wurde bei 220°C und 70 bar mit einer Verweilzeit von 15 min durch einen ölbeheizten, mit Titandioxid-Strängen (4 mm) gefüllten Rohrreaktor (Verhältnis von Länge zu Durchmesser = 100) gefahren. Der Reaktionsaustrag enthielt 1,7 kg Caprolactam, 0,06 kg 6-Aminocapronsäureethylester, 0,1 kg 6-Aminocapronitril (gaschromatographisch bestimmt) sowie 0,1 kg 6-Aminocapronsäure und Oligomere bzw. Polymere des Caprolactams (bestimmt mittels HPLC). Durch fraktionierende Destillation wurden daraus 1,6 kg Caprolactam erhalten.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Caprolactam und
5 Hexamethylendiamin ausgehend von Adipodinitril, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man
- (a) Adipodinitril partiell hydriert unter Erhalt einer
10 Mischung, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril,
Hexamethylendiamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexame-
thylenimin, und
- (b) die in (a) erhaltene Mischung einer Destillation unter
15 Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I
unterwirft, wobei man die Destillation bei einer Sumpf-
temperatur im Bereich von 60 bis 250°C und einem Druck im
Bereich von 5 bis 30 bar in Gegenwart von einer unter den
20 Destillationsbedingungen inerten Verbindung A oder einem
Gemisch von inerten Verbindungen A durchführt, die bei
einem Druck von 18 bar bei einer Temperatur im Bereich
von 60 bis 250°C sieden, und wobei man den Ammoniak nicht
vollständig abtrennt, und
- (c) den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocaproni-
25 tril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethyleni-
min, inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der
Ammoniak-Gehalt geringer ist gegenüber demjenigen aus der
Mischung, die in Stufe (b) eingesetzt wird, einer
30 zweiten Destillation unterwirft unter Erhalt einer
Mischung aus den inerten Verbindung(en) A und Ammoniak
als Kopfprodukt und eines Sumpfes II, wobei man die De-
stillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100
35 bis 250°C, und einem Druck im Bereich von 2 bis 15 bar
durchführt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der er-
sten und der zweiten Kolonne so aufeinander abstimmt, daß
man bei einer jeweiligen Sumpftemperatur von maximal
250°C eine Kopftemperatur von über 20°C erhält, oder

40

45

Zeichn.

die Kondensation am Kopf der zweiten Kolonne bei tieferen Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die erste Kolonne zurückgeführt wird, oder

5

den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druckerhöhung mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Kondensator zurückführt und

- 10 (d) den Sumpf II, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und inerte Verbindung(en) A in einer dritten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt der inerten Verbindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 2 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltenen inerten Verbindungen A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung(en) B durchführt, die bei einem Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250°C sieden,
- 15 (e) den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt eines Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Seitenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylendiamin, wobei die Sumpf-temperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV, und
- 20 (f) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und
- 25 (g) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und
- 30 (h) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und
- 35 (i) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und
- 40 (j) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und
- 45 (k) gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und

- (f) den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adipodinitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne einer Destillation unterwirft, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95% als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitril, sowie eines Sumpfes V, der aus Hochsiedern und geringen Mengen Adipodinitril besteht, und
- 5 10 gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet, so daß das gewonnene Adipodinitril niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält, wobei
- 15 20 die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt wird, und das so erhaltene 6-Aminocapronitril anschließend zu Caprolactam cyclisiert.
- 25 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Adipodinitril aus dem Seitenabzug von Kolonne 5 in Stufe (a) zuführt.
3. Verfahren zur gleichzeitigen Trennung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin durch Destillation einer im wesentlichen diese Verbindungen enthaltenden Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 35 40 45 (a) eine Mischung, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexamethylenimin einer Destillation unter Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I unterwirft, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 30 bar in Gegenwart von einer unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindung A oder einem Gemisch von inerten Verbindungen A durchführt, die bei einem Druck von 18 bar bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 250°C sieden, und wobei man den Ammoniak nicht vollständig abtrennt, und
- (b) den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin, inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der Ammoniak-Gehalt geringer ist gegenüber demjenigen aus der

- Mischung, die in Stufe (a) eingesetzt wird, einer zweiten Destillation unterwirft unter Erhalt einer Mischung aus der inerten Verbindung A und Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes II, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250°C, und einem Druck im Bereich von 2 bis 15 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der ersten und der zweiten Kolonne so aufeinander abstimmt, daß man bei einer Sumpftemperatur von jeweils maximal 250°C eine Kopftemperatur von über 20°C erhält, oder
- die Kondensation am Kopf der zweiten Kolonne bei tieferen Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die erste Kolonne zurückgeführt wird, oder
- den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druck-erhöhung mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Kondensator zurückführt und
- (c) den Sumpf II, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und inerte Verbindung(en) A einer dritten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt der inerten Verbindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 2 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltenen inerten Verbindung(en) A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Verbindungen B durchführt, die bei einem Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250°C sieden,
- (d) den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten Kolonne einer Destillation unterwirft unter Erhalt eines Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Seitenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylendiamin, wobei die Sumpf-temperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und der Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV, und

gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei

5 man Kopfprodukt KP1 der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust, und

10 15 (e) den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adipodinitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne einer Destillation unterwirft, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95% als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitril, sowie eines Sumpfes V, das aus Hochsiedern und geringen Mengen Adipodinitril besteht, und

20 gewünschtenfalls die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug ausstattet, so daß das gewonnene Adipodinitril niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält, wobei

25 die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (b) eine Mischung einsetzt, bestehend im wesentlichen aus
30 von 1 bis 70 Gew.-% 6-Aminocapronitril,
von 1 bis 70 Gew.-% Adipodinitril,
von 0,1 bis 70 Gew.-% Hexamethylendiamin,
35 von 0,01 bis 10 Gew.-% Hexamethylenimin und
von 5 bis 95 Gew.-% Ammoniak.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (a) eine Mischung einsetzt, bestehend im wesentlichen aus
40 von 1 bis 70 Gew.-% 6-Aminocapronitril,
von 1 bis 70 Gew.-% Adipodinitril,
von 0,1 bis 70 Gew.-% Hexamethylendiamin,
von 0,01 bis 10 Gew.-% Hexamethylenimin und
45 von 5 bis 95 Gew.-% Ammoniak.

28

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Verbindung A Ethanol einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B Hexamethylenimin und/oder Hexamethylendiamin einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als inerte Verbindung A Ethanol einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente B Hexamethylenimin und/oder Hexamethylendiamin einsetzt.

15

20

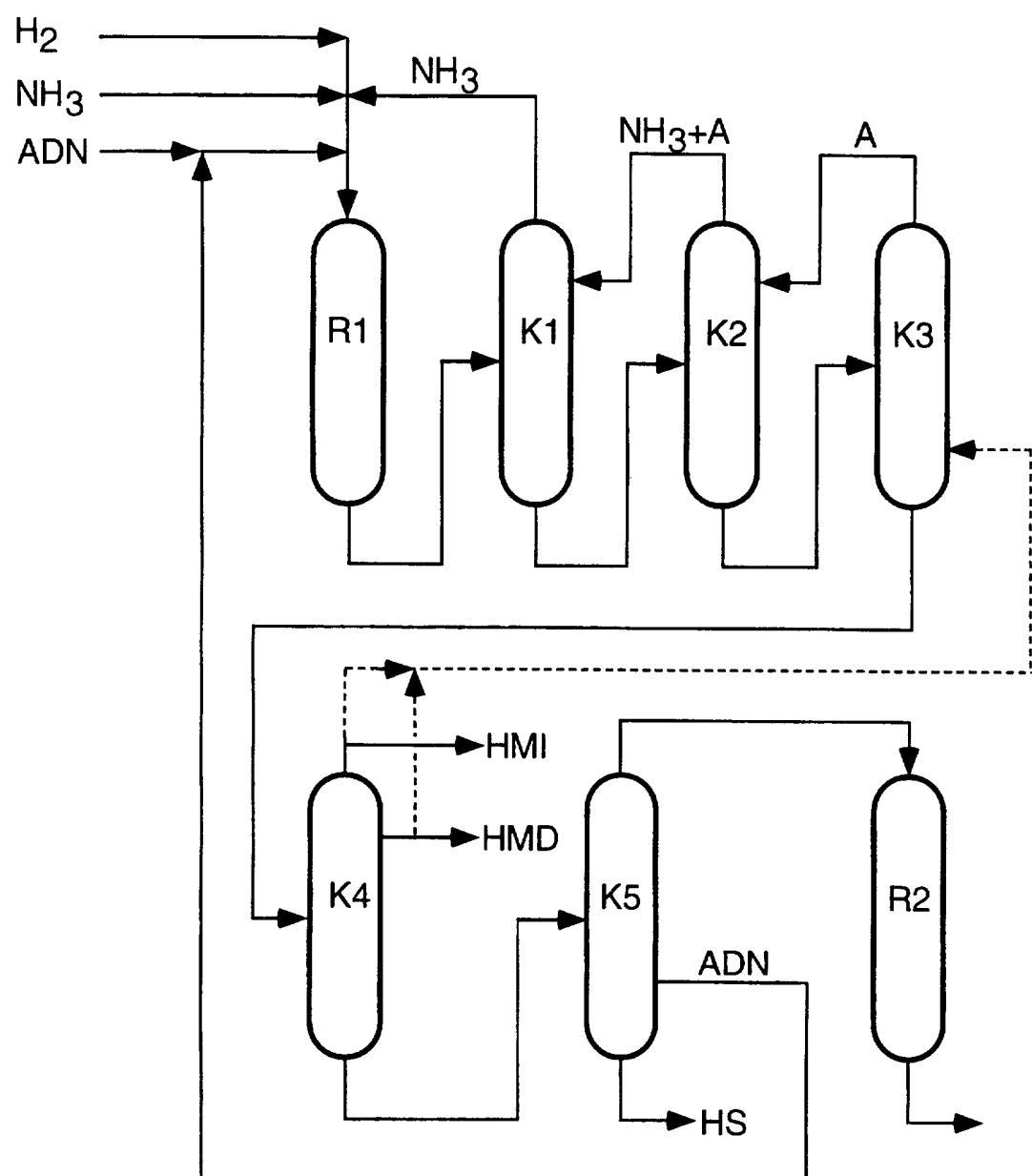
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/EP 96/05521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D201/08 C07C209/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 257 814 A (G. W. RIGBY) 7 October 1941 whole document ---	1-9
A	J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., vol. 89, no. 18, 1993, pages 3507-3512, XP000387156 F. MEDINA ET AL.: "Surface Characterization and Hydrogenation Properties of Several Nickel/alpha-Alumina Catalysts" see figures 4,5; table 4 ---	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

22 April 1997

Date of mailing of the international search report

26.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Herz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 96/05521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 10, 10 March 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58479x, page 29; XP002029916 see abstract & JP 74 019 250 A (TEIJIN LTD.) 16 May 1974</p> <p>---</p> <p>WO 92 21650 A (DU PONT DE NEMOURS & CO.) 10 December 1992 cited in the application whole document</p> <p>-----</p>	1-9
A		1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2257814 A	07-10-41	NONE	

WO 9221650 A	10-12-92	US 5151543 A CA 2109231 A DE 69218261 D EP 0641315 A JP 6507909 T	29-09-92 01-12-92 17-04-97 08-03-95 08-09-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05521

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D201/08 C07C209/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 257 814 A (G. W. RIGBY) 7. Oktober 1941 * gesamtes Dokument * ---	1-9
A	J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., Bd. 89, Nr. 18, 1993, Seiten 3507-3512, XP000387156 F. MEDINA ET AL.: "Surface Characterization and Hydrogenation Properties of Several Nickel/alpha-Alumina Catalysts" siehe Abbildungen 4,5; Tabelle 4 ---	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. April 1997	26.05.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Herz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05521

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 10, 10. März 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58479x, Seite 29; XP002029916 siehe Zusammenfassung & JP 74 019 250 A (TEIJIN LTD.) 16. Mai 1974</p> <p>---</p>	1-9
A	<p>WO 92 21650 A (DU PONT DE NEMOURS & CO.) 10. Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt * gesamtes Dokument *</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2257814 A	07-10-41	KEINE	
WO 9221650 A	10-12-92	US 5151543 A CA 2109231 A DE 69218261 D EP 0641315 A JP 6507909 T	29-09-92 01-12-92 17-04-97 08-03-95 08-09-94