

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534778

(P2004-534778A)

(43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 209/48	C O 7 C 209/48	4 G O 6 9
B01J 23/89	B O 1 J 23/89	4 H O O 6
B01J 25/02	B O 1 J 25/02	4 H O 3 9
C07C 211/12	C O 7 C 211/12	
C07C 253/30	C O 7 C 253/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-500042 (P2003-500042)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年5月24日 (2002.5.24)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月27日 (2003.11.27)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/016374		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02002/096862		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成14年12月5日 (2002.12.5)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	09/871, 102		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年5月31日 (2001.5.31)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジニトリルの環境調和型水素化プロセス

(57) 【要約】

ジニトリルをジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換するプロセスであって、ジニトリルを触媒の存在下で水素と接触させる実質的に無溶剤の水素化反応の前または反応中に、第 V I I I 族元素触媒を改質剤で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジニトリルをジアミンおよび/またはアミノニトリルに変換するプロセスであって、
(1)ジニトリル、(2)水素、(3)第V I I I族元素を含む触媒、並びに(4)水酸化第4級アンモニウム、シアン化第4級アンモニウム、フッ化第4級アンモニウム、水酸化第4級ホスホニウムおよびチオシアン化第4級アンモニウムからなる化合物群より選ばれる1種以上の改質剤、を含む反応混合物を生成する工程を含み、
前記反応混合物は、モル比が1:1未満の溶剤を含み、ジニトリルの少なくとも一部がジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換されるのに十分な圧力と温度で行われることを特徴とするプロセス。

10

【請求項 2】

前記温度が50~150 であり、前記全体の圧力が約2.07~約10.34 MPa (300~1500 psig)であることを特徴とする請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記触媒がスポンジニッケルであることを特徴とする請求項2に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記改質剤が水酸化第4級アンモニウム化合物であることを特徴とする請求項3に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記改質剤が水酸化テトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項4に記載のプロセス。

20

【請求項 6】

前記温度が70~90 であり、前記全体の圧力が約1.38~約6.89 MPa (200~1000 psig)であることを特徴とする請求項5に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記改質剤が、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムおよび水酸化テトラブチルホスホニウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求項6に記載のプロセス。

【請求項 8】

ジニトリル対改質剤の重量比が約1:5000~約1:50の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載のプロセス。

30

【請求項 9】

ジニトリルをジアミンおよび/またはアミノニトリルに変換するプロセスであって、
第V I I I族元素を含有する水素化触媒を、水酸化第4級アンモニウム、シアン化第4級アンモニウム、フッ化第4級アンモニウム、水酸化第4級ホスホニウムおよびチオシアン化第4級アンモニウムからなる化合物群より選ばれる改質剤と接触させて改質触媒を生成する工程と、

(1)ジニトリル、(2)水素、(3)改質触媒、並びに必要に応じて(4)水酸化第4級アンモニウム、シアン化第4級アンモニウム、フッ化第4級アンモニウム、水酸化第4級ホスホニウムおよびチオシアン化第4級アンモニウムからなる群より選ばれる1種以上の改質剤、を含む反応混合物を生成する工程と

40

を含み、前記反応混合物は、モル比が1:1未満の溶剤を含み、ジニトリルの少なくとも一部がジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換されるのに十分な圧力と温度で行われることを特徴とするプロセス。

【請求項 10】

前記温度が50~150 であり、前記全体の圧力が約2.07~約10.34 MPa (300~1500 psig)であることを特徴とする請求項9に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記触媒がスポンジニッケルであることを特徴とする請求項10に記載のプロセス。

50

【請求項 1 2】

前記改質剤が水酸化第 4 級アンモニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 3】

前記改質剤が水酸化テトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項 1 2 に記載のプロセス。

【請求項 1 4】

前記温度が 70 ~ 90 であり、前記全体の圧力が約 1 . 3 8 ~ 約 6 . 8 9 M P a (2 0 0 ~ 1 0 0 0 p s i g) であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のプロセス。

【請求項 1 5】

前記改質剤が、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムおよび水酸化テトラブチルホスホニウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1 4 に記載のプロセス。

【請求項 1 6】

ジニトリル対改質剤の重量比が約 1 : 5 0 0 0 ~ 約 1 : 5 0 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 5 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アジポニトリルからヘキサメチレンジアミンおよび/または 6 - アミノカプロニトリルの製造で例示されるような、脂肪族または脂環式ジニトリルの水素化によるジアミンおよび/またはアミノニトリルの製造に関する。

【背景技術】

【0002】

ジニトリルは化学、医薬および農業化学工業においてよく使われる原料である。ジニトリルは、水素化によってジアミンやアミノニトリルに変換でき、重合体の中間体、界面活性剤、キレート化剤および化学合成の中間体の一部またはそのもの自体として使用される。特定の例として、アジポニトリルは水素化によって 6 - アミノカプロニトリルおよび/またはヘキサメチレンジアミンに変換できる。ヘキサメチレンジアミンはナイロン 6 , 6 製造の中間体である。6 - アミノカプロニトリルは、ナイロン 6 製造における中間体として用いることができる。

【0003】

ヘキサメチレンジアミンの従来からの製造方法に、還元された酸化鉄または酸化コバルト触媒を用い、非常に高い圧力、温度のもとでアジポニトリルを水素化する方法がある。このような高圧プロセスに付随する一つの欠点は、商業スケールで実施する場合に装置が高コストとなることである。これに代わるヘキサメチレンジアミン製造の低圧プロセスでは、ラネー (R a n e y) (商標) N i のような、水溶性苛性アルカリ (水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物) で促進される活性ニッケル触媒を使用し、約 3 . 1 M P a (4 5 0 p s i g) 、約 7 5 で行われる。この反応条件は高圧プロセスと比較すれば緩和であり、商業規模装置への投資額を節約し得るものの、一方では、触媒活性を保つには苛性アルカリを使用する必要があり、このことによって精製が複雑となり、廃棄物処理や環境保全の点で問題を生ずる。一例を挙げれば、水酸化ナトリウムは焼却処理することはできない。代替法は深井戸への廃棄であるが、環境上望ましくない。

【0004】

アジポニトリルからヘキサメチレンジアミンを商業的に製造している方法の中には、ラネー (R a n e y) (商標) N i 触媒を溶剤と共に用いているものがある。水と異なり、溶剤は大気中への揮発性有機化合物の排出 (V O C s) をもたらしため、環境の観点からは望ましくない。溶剤は、また、資本経費を増大させるリサイクルを必要とし、精製装置を追加する必要が生じることからも望ましくない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

米国特許公報（特許文献 1）は、実質的に苛性アルカリを含まない反応媒体中で、スポンジ状コバルト触媒の存在下で、アジポニトリルを水素化し、ヘキサメチレンジアミンおよび必要に応じて 6 - アミノカプロニトリルを製造する方法を開示している。この方法は比較的低压で行われ苛性アルカリも使用しないが、触媒寿命がより長い方法およびそれに対応して触媒の生産性がより高い方法の開発が望まれる。

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】

米国特許第 5, 9 0 0, 5 1 1 号明細書

【 特許文献 2 】

米国特許第 1, 6 2 8, 1 9 0 号明細書

【 特許文献 3 】

国際公開第 2 0 0 0 6 7 9 0 3 号パンフレット

【 特許文献 4 】

欧州特許出願公開第 2 1 2, 9 8 6 号明細書

【 特許文献 5 】

米国特許第 4, 4 2 9, 1 5 9 号明細書

【 非特許文献 1 】

オクテーブ・レーベンシュピール (Octave Levenspiel) 著、「化学反応工学 (Chemical Reaction Engineering)」

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の第 1 は、脂肪族または脂環式ジニトリルをジアミンおよび必要に応じてアミノニトリル、例えばアジポニトリルをヘキサメチレンジアミンおよび必要に応じて 6 - アミノカプロニトリル、に変換するためのプロセスであって、(1) 脂肪族または脂環式ジニトリル、例えばアジポニトリル、(2) 水素、(3) 第 V I I I 族元素を含む触媒、並びに(4) 水酸化第 4 級アンモニウム、シアン化第 4 級アンモニウム、フッ化第 4 級アンモニウム、水酸化第 4 級ホスホニウムおよびチオシアン化第 4 級アンモニウムからなる群より選ばれる 1 種以上の改質剤、を含む反応混合物を生成する工程を含み、前記反応混合物は、ジニトリルとのモル比が 1 : 1 未満となる量の溶剤を含み、ジニトリルの少なくとも一部がジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換されるのに十分な圧力と温度で運転されるプロセスである。

【 0 0 0 8 】

本発明の第二は、脂肪族または脂環式ジニトリルをジアミンおよび必要に応じてアミノニトリル、例えばアジポニトリルをヘキサメチレンジアミンおよび必要に応じて 6 - アミノカプロニトリル、に変換するためのプロセスであって、第 V I I I 族元素を含有する水素化触媒を、水酸化第 4 級アンモニウム、シアン化第 4 級アンモニウム、フッ化第 4 級アンモニウム、水酸化第 4 級ホスホニウムおよびチオシアン化第 4 級アンモニウムからなる群より選ばれる 1 種以上の改質剤と接触させて改質触媒を生成する工程と、(1) 脂肪族または脂環式ジニトリル、例えばアジポニトリル、(2) 水素、(3) 改質触媒、並びに必要に応じて(4) 水酸化第 4 級アンモニウム、シアン化第 4 級アンモニウム、フッ化第 4 級アンモニウム、水酸化第 4 級ホスホニウムおよびチオシアン化第 4 級アンモニウムからなる群より選ばれる 1 種以上の改質剤を含む反応混合物を生成する工程と、を含み、前記反応混合物は、ジニトリルとのモル比が 1 : 1 未満となる量の溶剤を含み、ジニトリルの少なくとも一部がジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換されるのに十分な圧力と温度で運転されるプロセスである。

【 0 0 0 9 】

溶剤濃度が低い条件下での触媒の活性、選択性および寿命を維持および/または向上させるために改質剤を用いることは、環境および廃棄物処理の観点から苛性アルカリの使

10

20

30

40

50

用より有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明によれば、苛性アルカリの非存在下で脂肪族または脂環式ジニトリルを水素化してジアミンまたはジアミンとアミノニトリルの混合物に変換（例えば、アジポニトリルを触媒の存在下で水素化してヘキサメチレンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンと6-アミノカプロニトリルの混合物に変換）することはできる。本プロセスは、触媒の活性、選択性および/または寿命を維持または改善するため、また、望ましくない副生物の総括的濃度を低減するために、1種以上の触媒改質剤を用いる。アジポニトリルの水素化を例にとれば、ヘキサメチレイミンおよびビス（ヘキサメチレン）トリアミンは望ましくない副生物である。第4級アンモニウムの水酸化物、シアン化塩、フッ素化塩もしくはチオシアン化塩、または水酸化第4級ホスホニウム塩などの改質剤を用いることは、環境および廃棄物処理の観点から苛性アルカリの使用より有利である。本発明の改質剤は、既存の商業設備においても水酸化ナトリウムの代わりに使用することができる。改質剤は単純な有機物質に分解するので、苛性アルカリでは精製条件下での廃棄物処理や環境への配慮が不要となる。特に、これらの塩またはそれらの分解生成物は、他のプロセスの有機廃棄物と同様に焼却処理することができる。水酸化ナトリウムは一般に使用される苛性アルカリであるが、これとは異なり本発明の改質剤は焼却炉の耐火煉瓦の中に蓄積することはなく、また、深井戸への廃棄の必要もない。本発明は苛性アルカリの使用を排除するものではないが、それを使用しないことによって環境面での利益を得ることができる。

10

20

【0011】

ここで使用する適切な脂肪族または脂環式ジニトリルは、 $R(CN)_2$ の一般式を有する。式中、Rは飽和ハイドロカービレン(hydrocarbylene)基である。飽和ハイドロカービレン基は、分岐鎖状、直鎖状または環状に炭素と水素の各原子を含み、いかなる炭素間の結合においても二重結合や三重結合を含まない。ハイドロカービレン基の炭素数は、好ましくは2~25個、より好ましくは2~15個、最も好ましくは2~10個である。換言すれば、ジニトリルの1分子中の炭素数は、好ましくは4~27個、より好ましくは4~17個、最も好ましくは4~12個である。好ましいハイドロカービレン基は、直鎖状アルキレン基である。

【0012】

適切なジニトリルの例としては、アジポニトリル、メチルグルタロニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アルファ-、オメガ-ヘプタンジニトリル、アルファ-、オメガ-オクタンジニトリル、アルファ-、オメガ-デカンジニトリル、アルファ-、オメガ-ドデカンジニトリル、およびこれらの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいジニトリルは、アジポニトリルである。

30

【0013】

このプロセスの触媒は、ジニトリルの水素化によってジアミンまたはジアミンとアミノニトリルの混合物を生成するのに適した水素化触媒である。好ましい触媒は、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、ルテニウムおよびこれらの組み合わせを含む第V I I I族元素をベースとするものである。この触媒は、上記第V I I I族元素に加えて1種以上の促進剤、例えばクロム、モリブデンおよびタングステンなどの第V I B族元素の1種以上および/または鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、その他の第V I I I族元素の1種以上、を含有してもよい。促進剤は、触媒重量の0.01~15%、好ましくは0.5~5%の濃度で含有させることができる。触媒は2種以上の金属の固溶体を含む合金の形態でもよく、個々の金属またはスポンジ金属触媒であってもよい。「スポンジ金属」は、非常に多孔質の「骨格」または「スポンジ状」構造を有し、好ましくはベース金属（例えば、鉄、コバルト、ニッケルなど）に溶解アルミニウムを含み、必要に応じて1種以上の促進剤を含んでいるものである。触媒中の鉄、コバルトまたはニッケルの量は変えることができる。本発明のプロセスに有用な骨格触媒は、鉄、コバルトまたはニッケルを、鉄、コバルトおよび/またはニッケルの合計で約30~約97重

40

50

量%含有するもので、より好ましくは鉄、コバルトまたはニッケルを約85~約97重量%、最も好ましくはニッケルを85~95重量%含有するものである。ニッケル、クロム、鉄およびモリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属促進剤で改質されたスポンジ触媒は、特に有用である。スポンジ金属触媒は、また、表面含水酸化物、吸着した水素ラジカルおよび細孔中に水素の泡を含有している。インスタント触媒は、また、約2~15重量%のアルミニウムを含んでいることが好ましく、約4~10重量%のアルミニウムを含んでいることがより好ましい。商業的に入手可能なスポンジタイプの触媒には、メリーランド州コロンビアのグレース・ケミカル・カンパニー(Grace Chemical Co. (Columbia, Maryland))から入手できる、活性化された、または活性化されていない、ラネー(Raney) (登録商標) Niまたはラネー(Raney) (登録商標) Co触媒があり、また、これに代わるスポンジ金属触媒は、例えば、テネシー州セビアビルのアクティベイテッド・メタル・コーポレーション(Activated Metals Corporation (Sevierville, Tenn.))またはニュージャージー州パーシッパニーのデグッサ(Degussa (Parshippany, N.J.))から入手可能である。スポンジ金属触媒は、米国特許公報(特許文献2)に記載された方法で製造することができる。活性化スポンジ触媒は(特許文献3)または(特許文献4)に記載された方法で製造することができる。

10

【0014】

本発明から得られる利益の程度は、ジニトリルの構造や触媒に含まれる第VII族金属の特性に依存し得るが、大規模工業プロセスでは選択性の僅かの改善が大きな経済効果をもたらすことを理解することが重要である。

20

【0015】

触媒金属はアルミナ、酸化マグネシウムおよびそれらの組み合わせ等の無機担体に担持させることもできる。金属は、含浸、共沈、イオン交換およびこれらの2つ以上の組み合わせなどといった当業者に知られた方法で無機担体上に担持させることができる。

【0016】

触媒はどのような物理的形態や形態で存在させてもよい。流動可能な形態、押出物、錠剤形、球形、これらの2つ以上の組み合わせが可能である。固定層触媒プロセスを採用するならば、触媒には、粒径が約0.03~0.40インチ(0.76~10.2mm)の粒子状物が使用される。スラリー相触媒プロセスを採用するならば、触媒は、非常に細かく、好ましくは径が約100マイクロ未満、最も好ましくは20~75マイクロの範囲に、粉碎したものが使用される。

30

【0017】

触媒とジニトリルとのモル比は、ジニトリルの選択的水素化が触媒的に進む限り、いかなる比率であってもよい。触媒対ジニトリルの重量比は、通常、約0.0001:1~約1:1の範囲であり、好ましくは約0.001:1~約0.5:1の範囲である。触媒元素が無機担体上に担持されているとき、あるいは触媒元素が合金または固溶体の一部であるとき、触媒元素量は、通常、全触媒重量の約0.1~約60重量%の範囲であり、好ましくは約1~約50重量%の範囲である。

【0018】

本発明の改質剤は、水酸化第4級アンモニウム、シアン化第4級アンモニウム、フッ化第4級アンモニウム、チオシアン化第4級アンモニウムまたは水酸化第4級ホスホニウムから選ばれる。反応には2種以上の改質剤を使用してもよい。適切な改質剤の特定例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、シアン化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、チオシアン化テトラブチルアンモニウムおよび水酸化テトラブチルホスホニウムが挙げられる。好ましい改質剤は水酸化第4級アンモニウムである。好ましい水酸化第4級アンモニウムは水酸化テトラアルキルアンモニウム化合物である。適切な水酸化テトラアルキルアンモニウム化合物の例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウムおよび水酸化テトラブチルアンモニウムが挙げられる。水酸化テトラアルキルアンモニウムおよび水

40

50

酸化テトラアルキルホスホニウムというとき、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム 5水和物のような、種々の水和物を含むことに注意すべきである

【0019】

水素化反応は、50～150、好ましくは70～90、水素による全圧2.1～10.3MPa(300～1500psig)、好ましくは2.4～3.8MPa(350～550psig)で行われる。本プロセスの好ましい運転モードは、連続攪拌槽反応器(CSTR)、スラリー気泡塔反応器(SBCR)、栓流反応器(PFR)またはトリックルベッド反応器による連続運転である。気泡塔反応器の例は、その使用がこの反応に限定されるものではないが、米国特許公報(特許文献5)に記載されている。栓流反応器および攪拌槽反応器については、(非特許文献1)に詳述されている。本発明は回分式モードでも実施できるものであり、反応器の選択によって本発明が制限されることはない。

10

【0020】

本プロセスは実質的に溶剤なしで実施可能である。「実質的に溶剤なしで」は、溶剤とジニトリルのモル比が1:1未満であることを意味する。本プロセスは無溶剤で行うことが好ましい。本発明において、溶剤は、反応混合物に加えられて1種以上の反応物質を溶解させ、反応混合物の体積を増大させ、反応熱を移動(または除去)させる媒体として作用し、反応生成物でなく、最終生成物に混入したり最終生成物の性質を変えることもない、水以外の物質と定義される。包括的ではないが、溶剤のリストには、アンモニア;トリエチルアミンなどのアミン;メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどのアルコール;テトラヒドロフランおよびジオキサンなどのエーテル;ジエチルアセト

20

【0021】

改質剤とジニトリルは、別々にまたは予め混合した溶液として、必要ならばジアミン、アミノニトリル、水、溶剤またはこれらの組み合わせとともに、触媒が投入されている反応器に導入される。改質剤はジニトリルとの重量比が1:5000～1:50、好ましくは1:2000～1:500となる割合で添加される。

【0022】

ジアミンおよび/またはアミノニトリル、例えば、ヘキサメチレンジアミンおよび/または6-アミノカプロニトリルの収率は、温度、圧力、水素流量、触媒の量と種類、改質剤の量、空間速度などの運転条件に依存する。本発明では、「空間速度」という用語は、触媒単位重量当たり、単位時間に反応器に投入されるジニトリルの重量と定義される。通常、ジニトリルは、その空間速度が0.5～50h⁻¹となるように投入される。最も好ましい空間速度は、当業者であれば従来法により容易に決定することができる。ジニトリルの投入速度がここでいう空間速度より小さいかまたは大きいときには、希望する化合物の選択性と収率が極端に低下し、触媒活性の低下と触媒寿命の短縮を招く結果となる。

30

【0023】

いかなる理論も本発明を制限するものではないが、改質剤が触媒の金属元素と反応して改質剤と金属の複合体を作る可能性がある。生成した複合体には、第V I I I族の元素が金属の状態、または、おそらく酸化物の状態に含まれる。改質剤と触媒元素の反応は、不可逆もあり得るが、可逆平衡反応である可能性が高い。改質剤と触媒の相互作用は、触媒の反応性を変化させ、二次的なアミンの低重合体生成反応を抑制し、その結果、触媒寿命が長くなる。

40

【0024】

触媒と改質剤は別々に導入してジニトリルと接触させることができるが、触媒を予め改質剤と接触させることもできる。これは、水中および/または、アルコール、エーテル、エステル、アンモニアもしくはこれらの2種以上の組み合わせなどの溶剤中で行うことができる。この予備接触もまた水素の存在下で行うことが好ましい。触媒と改質剤を接触させることによって、予備処理された触媒が生成される。予備処理された触媒を前述の溶剤で、好ましくは無酸素条件下で洗浄し、改質剤処理触媒が調製される。

50

【0025】

触媒と改質剤との接触は、ジニトリルからジアミンおよび/またはアミノニトリルへの水素化反応、例えばアジポニトリルからヘキサメチレンジアミンおよび/または6-アミノカプロニトリルへの水素化反応の選択性を高めることができる改質剤処理触媒の調製に有効であればいかなる条件下で行ってもよい。一般には、改質剤処理触媒を調製する全工程は、触媒を上記開示の改質剤と、約20～約150の温度で、好ましくは約30～約100の温度で、前述した一般的な圧力下で、約5秒～約25時間接触させて行う。予備接触処理における改質剤対触媒の重量比は、一般に約0.01:1～約5:1の範囲であり、好ましくは約0.05:1～約3:1、より好ましくは約0.1:1～約2:1、特には約0.25:1～約1:1の範囲である。

10

【0026】

水素、好ましくは純水素が、反応混合物に対してガス状で供給される。水素は、ジニトリルに対してモル基準で過剰に存在するように供給されなければならない。

【0027】

触媒の選択性、寿命および活性を維持するために、水をジニトリルに対して1:10000～1:3の重量比で、連続的にまたは間歇的に反応器に注入することができる。触媒の選択性、寿命および活性を維持するために、苛性アルカリをジニトリルに対して1:400,000～1:100の重量比で、連続的にまたは間歇的に反応器に注入することができる。触媒寿命を伸ばし、触媒活性を向上させるために、少量の苛性アルカリを反応の初期に反応混合物に添加することが好ましい。苛性アルカリの使用は、本発明によって得られる環境上の利益を、ある程度減ずることになる。

20

【0028】

ジアミンおよび/またはアミノニトリル、例えばヘキサメチレンジアミンおよび/または6-アミノカプロニトリルは、再結晶化、または好ましくは蒸留などの通常の精製法で反応生成物から回収することができる。未反応のジニトリルは、ジアミンおよび/またはアミノニトリルをさらに得るために、水素化反応器に戻される。

【0029】

本発明のプロセスを実施した場合には、触媒改質剤を使用しないプロセスに比べて、触媒の長寿命化、ジアミンおよび/またはアミノニトリルへの高い選択性、および副生物、特にアミンが結合した副生物の収率減少という優位性が得られる。さらに、水酸化ナトリウムを使用するプロセスと比べて、廃棄物の点で環境上の優位性が得られる。

30

【実施例】

【0030】

(実施例1)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の存在下、ラネー(Raney)(登録商標)Ni2400による回分式水素化)

300ccのタンク型反応器に、6.01gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、～3.0g)、3.0gの水、90.0gのヘキサメチレンジアミン(HMD)、60.0gのアジポニトリル(ADN)および純度97%の水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物(TMAHP)0.204gを仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250RPMで攪拌しながら、反応器を水素で～0.28MPa(40psig)まで加圧し、75℃まで加熱した。反応温度に達したとき、反応器を水素圧3.45MPa(500psig)まで加圧し、1500RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量(20%までの転化率で)は、0.069MPa/分(9.96psig/分)であった。420分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド(DEAC)を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、90.6%のHMD、0.2%の6-アミノカプロニトリル(ACN)、0.01%のヘキサメチレンジアミン(HMI)、0.11%のビス(ヘキサメチレン)トリアミン(BHMT)を含

40

50

んでいた。ADNの転化率は100%であった。

【0031】

(比較例A)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の非存在下、ラネー(Raney)(登録商標)Ni2400による回分式水素化)

TMAHPを反応器に加えないことを除いて、実施例1を繰り返した。

【0032】

300ccのタンク型反応器に、6.04gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、~3.0g)、3.01gの水、90.03gのヘキサメチレンジアミン(HMD)および60.00gのアジポニトリル(ADN)を仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~0.28MPa(40psig)まで加圧し、75まで加熱した。その後、反応器を水素圧3.45MPa(500psig)まで加圧し、1500RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量は、0.053MPa/分(7.75psi/分)であった。527分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド(DEAC)を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは、重量基準で、64.1%のHMD、0.7%のADN、11.1%の6-アミノカプロニトリル(ACN)、3.6%のHMIおよび3.1%のBHMTを含んでいた。ADNの転化率は99.3%であった。

10

20

【0033】

(実施例2)

(シアン化テトラブチルアンモニウムの存在下、ラネー(Raney)(登録商標)Ni2400による回分式水素化)

300ccのタンク型反応器に、6.04gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、~3.0g)、3.25gの水、90.0gのヘキサメチレンジアミン(HMD)、60.04gのアジポニトリル(ADN)および95%純度のシアン化テトラブチルアンモニウム0.298gを仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~0.28MPa(40psig)まで加圧し、75まで加熱した。その後、反応器を水素圧3.45MPa(500psig)まで加圧し、1500RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量は、0.020MPa/分(2.94psi/分)であった。1245分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド(DEAC)を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、81.31%のHMD、0.13%のADN、4.24%の6-アミノカプロニトリル(ACN)、0.2%のHMIおよび0.7%のBHMTを含んでいた。ADNの転化率は99.67%であった。

30

【0034】

(実施例3)

(フッ化テトラエチルアンモニウムの存在下、ラネー(登録商標)(Raney)Ni2400による回分式水素化)

300ccのタンク型反応器に、6.02gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、~3.0g)、3.01gの水、90.0gのヘキサメチレンジアミン(HMD)、60.0gのアジポニトリル(ADN)および98%純度のフッ化テトラエチルアンモニウム(TEAF)0.205gを仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~0.28MPa(40psig)まで加圧し、75まで加熱した。その後、反応器を水素圧3.45MPa(500psig)まで加圧し、1000RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の

40

50

水素取り込み量は、0.034 MPa / 分 (4.91 psi / 分) であった。1253分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。反応終了後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド (DEAC) を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、90.74%のHMD、0.00%のADN、0.00%の6-アミノカプロニトリル (ACN)、0.3%のHMIおよび1.1%のBHMTを含んでいた。ADNの転化率は100%であった。

【0035】

(実施例4)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の存在下、Co / アルミナによる回分式水素化) 10

300 ccのタンク型反応器に、0.6%のRuで促進化したCo / Al₂O₃触媒6.0 g、13.0 gの水、90.0 gのヘキサメチレンジアミン (HMD)、97%純度の水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物 (TMAH) 0.20 gおよび60.0 gのアジポニトリル (ADN) を仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250 RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~40 psi gまで加圧し、75 まで加熱した。反応温度に達した後、反応器を水素圧500 psi gまで加圧し、1500 RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量は、2.76 psi / 分であった。405分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド (DEAC) を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、78.75%のHMD、0.0%のADN、0.0%のACN、3.94%のHMIおよび6.91%のBHMTを含んでいた。ADNの転化率は100%であった。 20

【0036】

(比較例B)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の非存在下、Co / アルミナによる回分式水素化)

300 ccのタンク型反応器に、0.6%のRuで促進化したCo / Al₂O₃触媒5.9 g、13.0 gの水、90.0 gのヘキサメチレンジアミン (HMD) および60.0 gのアジポニトリル (ADN) を仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250 RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~40 psi gまで加圧し、75 まで加熱した。反応温度に達した後、反応器を水素圧500 psi gまで加圧し、1500 RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量は、2.78 psi / 分 (0.019 MPa / 分) であった。424分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてジエチルアセトアミド (DEAC) を添加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、75.02%のHMD、0.0%のADN、0.0%のACN、5.1%のHMIおよび7.7%のBHMTを含んでいた。ADNの転化率は100%であった。 30 40

【0037】

(実施例5)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の存在下、6-アミノカプロニトリルおよびヘキサメチレンジアミンを生成するためのラネー (Raney) (登録商標) Ni₂400によるアジポニトリルの回分式水素化)

300 ccのタンク型反応器に、8.01 gのラネー (Raney) Ni₂400のスラリー (乾燥重量、~4.0 g)、4.0 gの水、150.0 gのアジポニトリル (ADN) および97%純度の水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物 (TMAHP) 0.31 gを仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に250 RPMで攪拌しながら、反応器を水素で~ 50

0.28 MPa (40 psig)まで加圧し、75 まで加熱した。反応温度に達したとき、反応器を水素圧3.45 MPa (500 psig)まで加圧し、1500 RPMで攪拌し、反応を開始させた。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量(20%までの転化率)は、0.291 MPa/分(42.2 psi/分)であった。35分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルに内部標準物質としてN-メチルピロリジノンを追加して、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは重量基準で、17.2%のHMD、57.2%の6-アミノカプロニトリル(ACN)、0%のヘキサメチレンイミン(HMI)および0%のビス(ヘキサメチレン)トリアミン(BHMT)を含んでいた。ADNの転化率は92%であった。

【0038】

10

(実施例6)

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の存在下、オクタメチレンジアミンを生成するためのラネー(Raney)(登録商標)Ni2400によるオクタンジニトリルの回分式水素化)

100 ccの加圧反応容器に、2.01 gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、~1.0 g)、2.50 gの水、30.02 gの1,8-オクタンジニトリル(ODN)および97%純度の水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物(TMAHP)0.10 gを仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に700 RPMで攪拌しながら、反応器を水素で2.76 MPa (400 psig)まで加圧し、75 まで加熱した。1リットル水素タンクからの初期の水素取り込み量(20%までの転化率)は、0.014 MPa/分(2.0 psi/分)であった。120分後、反応による水素タンクの水素消費は1.72 MPa (249 psig)であった。330分後、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルはエタノールで希釈して調製し、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは96.6%のオクタメチレンジアミンを含んでいた。ODNの転化率は100%であった。

20

【0039】**(比較例C)**

(水酸化テトラメチルアンモニウム5水和物の非存在下、オクタメチレンジアミンを生成するためのラネー(Raney)(登録商標)Ni2400によるオクタンジニトリルの回分式水素化)

100 ccの加圧反応容器に、2.00 gのラネー(Raney)Ni2400のスラリー(乾燥重量、~1.0 g)、2.50 gの水、30.02 gの1,8-オクタンジニトリル(ODN)を仕込んだ。反応器を窒素でパージし、圧力漏れ試験を行った。その後、水素で反応器をパージした。水素パージ後、機械的に700 RPMで攪拌しながら、反応器を水素で2.76 MPa (400 psig)まで加圧し、75 まで加熱した。15分の反応によって1リットル水素タンクから0.152 MPa (22 psig)の水素を急激に消費し、その後反応は急速に低下した。120分後、反応による水素消費は僅かに0.228 MPa (33 psig)であって、反応は実質的に停止していた。この時点で、浸漬チューブによって反応器から液体サンプルを抜き出した。サンプルはエタノールで希釈して調製し、ガスクロマトグラフ法で分析した。サンプルは2.2%のオクタメチレンジアミン、6.0%の8-アミノオクタンニトリルおよび91.4%の1,8-オクタンジニトリルを含んでいた。

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/096862 A2

- (51) International Patent Classification: C07C 253/30, 209/48, 211/12
- (21) International Application Number: PCT/US02/16374
- (22) International Filing Date: 24 May 2002 (24.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/871,102 31 May 2001 (31.05.2001) US
- (71) Applicant: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19808 (US).
- (72) Inventors: ALLGEIER, Alan, M.; 1407 N. Grant Avenue, Wilmington, DE 19806 (US). KOCH, Theodore, A.; 600 Cheltenham Road, Wilmington, DE 19808 (US). SENGUPTA, Sourav, K.; 122 Westgate Drive, Wilmington, DE 19808 (US).
- (74) Agent: DEITCH, Gerald, E.; E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/096862 A2

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF DINITRILES

(57) Abstract: Process for converting a dinitrile to a diamine and optionally an aminonitrile, in which a Group VIII element catalyst is treated with a modifier either before or during a substantially solvent-free hydrogenation reaction in which the dinitrile is contacted with hydrogen in the presence of the catalyst.

WO 02/096862

PCT/US02/16374

TITLE**ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESS
FOR THE HYDROGENATION OF DINITRILES**

5

FIELD OF THE INVENTION

The present invention concerns the hydrogenation of aliphatic or alicyclic dinitriles to produce diamines and/or aminonitriles, e.g. adiponitrile to produce hexamethylenediamine and/or 6-aminocapronitrile.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

Dinitriles are common feedstocks to the chemical, pharmaceutical, and agrochemical industries. Through hydrogenation they can be converted to diamines or aminonitriles, which are used in or as polymer intermediates, surfactants, chelating agents, and chemical synthesis intermediates. As a particular example, adiponitrile can be converted to 6-aminocapronitrile and/or hexamethylenediamine by hydrogenation. Hexamethylenediamine is an intermediate in the production of Nylon 6,6. 6-Aminocapronitrile can be used as an intermediate in the production of Nylon 6.

15

20

25

Traditional methods of producing hexamethylenediamine include hydrogenation of adiponitrile over a reduced iron oxide or cobalt oxide catalyst at very high pressures and temperatures. One disadvantage associated with these high-pressure processes is the high cost of the equipment required to conduct them on a commercial scale. An alternative low pressure process for hexamethylenediamine production uses an active nickel catalyst, such as Raney™ Ni, which is promoted by aqueous caustic (an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide) and operates at about 3.1 MPa (450 psig) and about 75°C. While these conditions are comparatively milder than the high

30

35

WO 02/096862

PCT/US02/16374

pressure process and offer savings on the capital
expense associated with a commercial scale plant, they
are deterred by the necessity of using caustic to
5 maintain catalyst activity, which complicates refining
and poses waste handling and potential environmental
problems. As an example, sodium hydroxide, itself,
cannot be disposed by incineration. An alternative
method is deep-well disposal, which is environmentally
10 undesirable.

Some commercial processes for hexamethylenediamine
production from adiponitrile are conducted using Raney™
Ni catalyst with a solvent. Unlike water, solvents are
undesirable from an environmental point of view,
15 because they may result in volatile organic compound
emissions (VOCs) to the atmosphere. Solvents are,
also, undesirable because they necessitate recycling
and the use of additional refining equipment, which
increase capital cost.

US Patent No. 5,900,511 concerns a process
where adiponitrile is hydrogenated to
hexamethylenediamine and optionally 6-aminocapronitrile
in the presence of a sponge cobalt catalyst in a
reaction medium that is substantially free of caustic.
25 While this process does operate at relatively low
pressure and avoids the use of caustic, it would be
desirable to develop a process with an even longer
catalyst lifetime and corresponding increased catalyst
productivity.

30

SUMMARY OF THE INVENTION

In its first aspect the present invention is a
process for converting aliphatic or alicyclic
dinitriles to diamines and optionally aminonitriles
e.g. adiponitrile to hexamethylenediamine and
35 optionally 6-aminocapronitrile, comprising forming a
reaction mixture that comprises: (1) an aliphatic or
alicyclic dinitrile e.g. adiponitrile; (2) hydrogen;
(3) a catalyst comprising a Group VIII element; and (4)

WO 02/096862

PCT/US02/16374

one or more modifiers selected from the group of compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides, quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium
5 fluorides, quaternary phosphonium hydroxides, and quaternary ammonium thiocyanides; said reaction mixture containing less than a 1:1 molar ratio of solvent to dinitrile; wherein the process is performed at a
10 pressure and temperature sufficient to convert at least a portion of the dinitrile to a diamine and optionally an aminonitrile.

In its second aspect, the invention is a process for converting aliphatic or alicyclic dinitriles to diamines and optionally aminonitriles e.g. adiponitrile
15 to hexamethylenediamine and optionally 6-aminocapronitrile, comprising contacting a Group VIII element-containing hydrogenation catalyst with one or more modifiers selected from the group of compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides,
20 quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium fluorides, quaternary phosphonium hydroxides, and quaternary ammonium thiocyanides to form a modified catalyst; and forming a reaction mixture comprising :
25 (1) an aliphatic or alicyclic dinitrile e.g. adiponitrile; (2) hydrogen; (3) modified catalyst; and optionally (4) one or more modifiers selected from the group of compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides, quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium fluorides, quaternary phosphonium hydroxides,
30 and quaternary ammonium thiocyanides; said reaction mixture containing less than a 1:1 molar ratio of solvent to dinitrile; wherein the process is performed at a pressure and temperature sufficient to convert at least a portion of the dinitrile to a diamine and
35 optionally an aminonitrile.

The use of the modifiers to maintain and/or improve the activity, selectivity and lifetime of the catalyst in the absence of large concentrations of

WO 02/096862

PCT/US02/16374

solvent is advantageous over the use of caustic due to environmental and waste disposal concerns.

5 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

According to the present invention, an aliphatic or alicyclic dinitrile can be hydrogenated to a diamine or a mixture of diamine and aminonitrile (for example adiponitrile can be hydrogenated to
10 hexamethylenediamine or a mixture of hexamethylenediamine and 6-aminocapronitrile using a catalyst) in the absence of caustic. The process employs one or more catalyst modifiers to maintain or improve the activity, selectivity and/or lifetime of
15 the catalyst and to reduce the overall concentration of unwanted byproducts. In the example of adiponitrile hydrogenation, hexamethyleneimine and bis(hexamethylene)triamine are unwanted byproducts. The use of modifiers such as quaternary ammonium
20 hydroxide, cyanide, fluoride or thiocyanide salts, or quaternary phosphonium hydroxide salts is advantageous over the use of caustic due to environmental and waste disposal concerns. The modifiers of the present invention can be used instead of sodium hydroxide even
25 in existing commercial facilities. Because the modifiers decompose to simple organic materials, under refining conditions they do not pose the waste handling and environmental concerns experienced with caustic. Specifically, these salts or the products of their
30 decomposition may be incinerated similarly to any process organic waste stream. Unlike sodium hydroxide, the commonly used caustic, the modifiers of the present invention will not build-up in the incinerator firebricks, nor will they require disposal via deep-
35 wells. While this invention does not exclude the use of caustic, an environmental benefit will be garnered by avoiding its use.

Suitable aliphatic or alicyclic dinitriles, for use herein, have the general formula $R(CN)_2$, wherein R

WO 02/096862

PCT/US02/16374

is a saturated hydrocarbylene group. A saturated hydrocarbylene group contains carbon and hydrogen atoms in branched or straight chains or rings and does not
5 contain a double or triple bond between any pair of carbon atoms. Preferred hydrocarbylene groups contain from 2 to 25, more preferably 2 to 15, and most preferably 2 to 10 carbon atoms per group. In other words, preferred dinitriles contain from 4 to 27, more
10 preferably 4 to about 17, and most preferably 4 to 12, carbon atoms per dinitrile molecule. The preferred type of hydrocarbylene group is a linear alkylene group.

Examples of suitable dinitriles include, but are
15 not limited to, adiponitrile; methylglutaronitrile; succinonitrile; glutaronitrile; alpha, omega-heptanedinitrile; alpha, omega-octanedinitrile, alpha, omega-decanedinitrile, alpha, omega-dodecanedinitrile; and combinations of two or more thereof. The preferred
20 dinitrile is adiponitrile.

The catalyst in the process is a hydrogenation catalyst suitable for hydrogenating a dinitrile to a diamine or a mixture of diamine and aminonitrile. Preferred are catalysts based on Group VIII elements
25 including iron, cobalt, nickel, rhodium, palladium, ruthenium and combinations thereof. The catalyst may also contain one or more promoters in addition to the Group VIII elements mentioned above, for example, one or more Group VI elements such as chromium,
30 molybdenum, and tungsten and/or one or more Group VIII elements such as iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, and others. The promoters may be present in concentrations 0.01 to 15 percent based on the weight of the catalyst, preferably from 0.5 to 5
35 percent. The catalyst can also be in the form of an alloy, including a solid solution of two or more metals, or an individual metal or a sponge metal catalyst. A "sponge metal" is one, which has an extended porous "skeleton" or "sponge-like" structure,

WO 02/096862

PCT/US02/16374

preferably a base metal (e.g. iron, cobalt or nickel),
with dissolved aluminum, optionally containing
promoter(s). The amount of iron, cobalt or nickel
5 present in the catalyst may vary. Skeletal catalysts
useful in the process of this invention contain iron,
cobalt or nickel in an amount totaling from about 30 to
about 97 weight% iron, cobalt and/or nickel, more
preferably from about 85 to about 97 weight% iron,
10 cobalt or nickel, most preferably 85-95% nickel.
Sponge catalysts modified with at least one metal
promoter selected from the group consisting of nickel,
chromium, iron and molybdenum are particularly useful.
The sponge metal catalysts also contain surface hydrous
15 oxides, adsorbed hydrogen radicals, and hydrogen
bubbles in the pores. The instant catalyst, preferably
also includes from about 2 to 15 weight% aluminum, more
preferably from about 4 to 10 weight% aluminum.
Commercially available catalysts of the sponge type are
20 promoted or unpromoted Raney® Ni or Raney® Co catalysts
that can be obtained from the Grace Chemical Co.
(Columbia, Maryland), or alternative sponge metal
catalysts available, for example, from Activated Metals
Corporation (Sevierville, Tenn.) or Degussa
25 (Parsippany, N.J.). Sponge metal catalysts can be
produced by the method described in U.S. Patent
No.1,628,190. Promoted sponge catalysts can be
produced by the method described in PCT Application No.
WO200067903 or EPO Application No. 212,986.

30 While the degree of beneficial effects of this
invention may vary with the structure of the dinitrile
and the identity of the Group VIII metal or metals
incorporated in the catalyst, it is important to
realize that even small improvements in selectivity can
35 have large economic impact for large-scale industrial
processes.

The catalytic metal can also be supported on an
inorganic support such as alumina, magnesium oxide, and
combinations thereof. The metal can be supported on an

WO 02/096862

PCT/US02/16374

inorganic support by any means known to one skilled in the art such as, for example, impregnation, coprecipitation, ion exchange, and combinations of two or more thereof.

The catalyst can be present in any appropriate physical shape or form. It can be in fluidizable forms, extrudates, tablets, spheres, or combinations of two or more thereof. When employing the process using a fixed bed catalyst, the catalyst is in the form of granules having a particle size in the range of about 0.03 to 0.40 inch (0.76 to 10.2 mm). When employing the process using a slurry-phase catalyst, the catalyst is in finely divided form, preferably less than about 100 μ in size, most preferred range being 20 to 75 μ .

The molar ratio of catalyst to dinitrile can be any ratio as long as the ratio can catalyze the selective hydrogenation of a dinitrile. The weight ratio of catalyst to dinitrile is generally in the range of from about 0.0001:1 to about 1:1, preferably about 0.001:1 to about 0.5:1. If the catalytic element is supported on an inorganic support or is a portion of alloy or solid solution, the catalytic element is generally present in the range of from about 0.1 to about 60 and preferably about 1 to about 50 weight percent, based on the total catalyst weight.

The modifiers of the present invention are selected from quaternary ammonium hydroxide, quaternary ammonium cyanide, quaternary ammonium fluoride, quaternary ammonium thiocyanides, or quaternary phosphonium hydroxide. More than one modifier may be used in the reaction. Specific examples of suitable modifiers are tetramethylammonium hydroxide, tetrabutylammonium cyanide, tetraethylammonium fluoride, tetrabutylammonium thiocyanide and tetrabutylphosphonium hydroxide. Preferred modifiers are quaternary ammonium hydroxides. Preferred quaternary ammonium hydroxides are tetraalkylammonium hydroxide compounds. Examples of suitable

WO 02/096862

PCT/US02/16374

tetraalkylammonium hydroxide compounds are tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide and 5 tetrabutylammonium hydroxide. It should be noted that various hydrated forms such as, for example, tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, are included within the meaning of tetraalkylammonium hydroxide and tetraalkylphosphonium hydroxide.

10 The hydrogenation reaction can be conducted 50-150°C, preferably 70-90°C and 2.1 - 10.3 MPa (300-1500 psig) total pressure with hydrogen, preferably 2.4 - 3.8 MPa (350-550 psig). In a preferred mode of operation the process is conducted on a continuous 15 basis in a continuous stirred tank reactor (CSTR) or a slurry bubble column reactor (SBCR) or a plug flow reactor (PFR), or a trickle bed reactor. An example of a bubble column reactor, which is not confined to this reaction, has been described in U.S. Pat. No 4,429,159.

20 Descriptions of plug flow and continuous stirred tank reactors have been delineated in the book entitled, "Chemical Reaction Engineering" written by Octave Levenspiel. The preference for reactor is not meant to limit the invention, which can also be conducted in 25 batch mode.

The process can be operated substantially in the absence of solvent. The expression "substantially in the absence of solvent" refers to an amount less than a 1:1 molar ratio of solvent to dinitrile. Preferably, 30 the process is operated with no solvent. For the purposes of this patent, a solvent is defined as a substance, other than water, which is added to a reaction mixture and serves to solvate one or more reaction components, increases the volume of the 35 reaction mixture, provides a medium for transferring (or removing) the heat of reaction, is not a product of the reaction and is either not incorporated in the final product or does not alter the properties of the final product. While not comprehensive, a list of

WO 02/096862

PCT/US02/16374

solvents includes ammonia; amines, such as triethylamine; alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, and butanol; ethers, such as tetrahydrofuran and dioxane; amides, such as diethylacetamide and N-methylpyrrolidinone; and esters, such as ethyl acetate and dimethyladipate.

The modifier and dinitrile may be introduced to a reactor, which contains catalyst, separately or as a premixed solution, optionally with a diamine, an aminonitrile, water, a solvent or any combination thereof. The modifier can be added in a weight ratio to dinitrile from 1:5000 to 1:50, preferably from 1:2000 to 1:500.

The yields of diamine and/or aminonitrile, e.g. hexamethylenediamine and/or 6-aminocapronitrile, depend on operating conditions including temperature, pressure, hydrogen flow rate, amount and kind of catalyst, amount of modifier, space velocity and the like. For the purpose of this invention, the term "space velocity" is defined as the unit weight of dinitrile fed into the reactor per hour, per unit weight of the catalyst. Typically, the dinitrile should be added to the reactor such that the space velocity of the dinitrile is within the range of 0.5 to 50 h⁻¹. Most preferred space velocities may be readily determined by those skilled in the art using conventional techniques. When the rate of dinitrile addition is below or above the herein stated space velocities, the selectivity and yield of the desired compound(s) diminish drastically, resulting in lower catalyst activity and shortened life of the catalyst.

While not meant to limit the invention by any theory, it is possible that the modifier reacts with the metallic element(s) of the catalyst forming a modifier metal complex. The resulting complex may contain the Group VIII element in its metallic state or perhaps in an oxidized state. The reaction of modifier with the catalytic element may be irreversible but more

WO 02/096862

PCT/US02/16374

likely is a reversible equilibrium reaction. The interaction of the modifier with the catalyst may alter the reactivity of the catalyst, suppress secondary amine oligomer formation and thereby increase the lifetime of the catalyst.

The catalyst and modifier can be separately introduced into contact with dinitrile; however, the catalyst may be precontacted with the modifier. This may be done in water and/or a solvent such as an alcohol, ether, ester, ammonia, or combinations of two or more thereof. Preferably, the precontacting is also carried out in the presence of hydrogen. Contacting of the catalyst and modifier produces a pretreated catalyst. The pretreated catalyst can be washed with a solvent disclosed above, preferably under anaerobic conditions to produce a modifier-treated catalyst.

The contacting of the catalyst and modifier can be carried out under any conditions effective to produce a modifier-treated catalyst that can improve selective hydrogenation of a dinitrile to a diamine and/or aminonitrile, e.g. adiponitrile to hexamethylenediamine and/or 6-aminocapronitrile. Generally, the entire process for producing the modifier-treated catalyst can be carried out by contacting a catalyst with a modifier disclosed above at a temperature in the range of from about 20°C to about 150°C, preferably about 30°C to about 100°C, under the same general pressures as described earlier, for about 5 seconds to about 25 hours. The weight ratio of modifier to catalyst in the pre-contacting procedure generally ranges from about 0.01:1 to about 5:1, preferably from about 0.05:1 to about 3:1, more preferably from about 0.1:1 to about 2:1, and especially from about 0.25:1 to about 1:1.

Hydrogen can be delivered to the reaction mixture as gas, preferably pure hydrogen. The hydrogen should be delivered at a rate that will maintain hydrogen in molar excess relative to the dinitrile.

WO 02/096862

PCT/US02/16374

Water can be added to the reactor at a weight ratio to dinitrile from 1:10000 to 1:3, continuously or at intermittent periods to maintain catalyst selectivity, life and activity. Caustic can be added to the reactor at a weight ratio to dinitrile from 1:400,000 to 1:100, continuously or at intermittent periods to maintain catalyst selectivity, life and activity. Preferably, a small amount of caustic is added to the reaction mixture at the beginning of the reaction to extend catalyst life and improve catalyst activity. Use of caustic will undermine to some extent the environmental benefits that can be derived from this invention.

Diamine and/or aminonitrile, e.g. hexamethylenediamine and/or 6-aminocapronitrile, can be recovered from the reaction products by typical purification procedures such as recrystallization or preferably, distillation. The unreacted dinitrile can be sent back to the hydrogenation reactor to obtain additional diamine and/or aminonitrile.

In performing the process according to the invention one obtains the advantages of increased catalyst lifetime, improved selectivity to diamine and/or aminonitrile, and decreased yield to byproducts, especially amine coupling byproducts, compared to operating a process in the absence of catalyst modifiers. Additionally, one gains an environmental advantage in terms of disposal compared to a process operating with caustic sodium hydroxide.

EXAMPLES

Example 1

Batch hydrogenation with Raney® Ni 2400 in the presence of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate.

To a 300-cc tank reactor were added 6.01g of Raney Ni 2400 slurry (~3.0 g dry weight), 3.0 g water, 90.0 g

WO 02/096862

PCT/US02/16374

hexamethylenediamine (HMD), 60.0 g adiponitrile (ADN), and 0.204 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, 97% purity (TMAHP). The reactor was
5 purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~0.28 MPa (40 psig) with hydrogen and heated to 75°C, while
10 being mechanically stirred at 250 RPM. Upon reaching the reaction temperature, the reactor was pressurized to 3.45 MPa (500 psig) hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial rate of hydrogen uptake (through 20% conversion) from a 1-liter hydrogen reservoir was 0.069 MPa/min (9.96 psi/min). After 420
15 min, a liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 90.6% HMD, 0.2% 6-aminocapronitrile (ACN), 0.01%
20 hexamethyleimine (HMI), 0.11% bis(hexamethylene)triamine (BHMT) by weight; the ADN conversion was at 100%.

Comparative Example A

25 Batch hydrogenation with Raney® Ni 2400 in the absence of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate.

Example 1 was repeated except no TMAHP was added
30 to the reactor.

To a 300-cc tank reactor were added 6.04 g of Raney Ni 2400 slurry (~3.0 g dry weight), 3.01 g water, 90.03 g hexamethylenediamine (HMD), and 60.00 g
35 adiponitrile (ADN). The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~0.28 MPa (40 psig) with hydrogen and heated to 75°C, while being mechanically stirred at 250 RPM. The reactor was then

WO 02/096862

PCT/US02/16374

pressurized to 3.45 MPa (500 psig) with hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial rate of hydrogen uptake from a 1-liter reservoir was 0.053 MPa/min (7.75 psi/min). After 527 min, a liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 64.1% HMD, 0.7%ADN, 11.1% 6-aminocapronitrile (ACN), 3.6% HMI and 3.1% BHMT by weight; the ADN conversion was 99.3%.

Example 2

Batch hydrogenation with Raney® Ni 2400 in the presence of tetrabutylammonium cyanide.

To a 300-cc tank reactor were added 6.04 g of Raney Ni 2400 slurry (~3.0 g dry weight), 3.25 g water, 90.0 g hexamethylenediamine (HMD), 60.04 g adiponitrile (ADN) and 0.298 g tetrabutylammonium cyanide, 95% purity. The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~0.28 MPa (40 psig) with hydrogen and heated to 75°C while being mechanically stirred at 250 RPM. The reactor was then pressurized to 3.45 MPa (500 psig) with hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial rate of hydrogen uptake from a 1-liter reservoir was 0.020 MPa/min (2.94 psi/min). After 1245 min a liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 81.31% HMD, 0.13% ADN, 4.24% 6-aminocapronitrile (ACN), 0.2% HMI and 0.7% BHMT; the ADN conversion was at 99.67%.

WO 02/096862

PCT/US02/16374

Example 3Batch hydrogenation with Raney® Ni 2400 in the presence of tetraethylammonium fluoride

To a 300-cc tank reactor were added 6.02 g of Raney Ni 2400 slurry (~3.0 g dry weight), 3.01g water, 90.0 g hexamethylenediamine (HMD), 60.0 g adiponitrile (ADN) and 0.205 g of tetraethylammonium fluoride hydrate, 98% purity (TEAF). The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~0.28 MPa (40 psig) with hydrogen and heated to 75°C while being mechanically stirred at 250 RPM. The reactor was then pressurized to 3.45 MPa (500 psig) with hydrogen and stirred at 1000 RPM to commence the reaction. The initial rate of hydrogen uptake from a 1-liter reservoir was 0.034 MPa/min (4.91 psig/min). After 1253 min a liquid sample was withdrawn from the reactor via a dip tube. At the completion of the run, a liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 90.74% HMD, 0.00% ADN, and 0.00% 6-aminocapronitrile (ACN), 0.3% HMI and 1.1% BHMT by weight; the ADN conversion was 100%.

Example 4Batch hydrogenation with Co/alumina in the presence of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate.

To a 300 cc tank reactor were added 6.0 grams of 0.6% Ru-promoted Co/Al₂O₃ catalyst, 13.0 g water, 90.0 g hexamethylenediamine (HMD) 0.20 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate 97% (TMAH) and 60.0g adiponitrile (ADN). The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The

WO 02/096862

PCT/US02/16374

reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~40 psig with hydrogen and heated to 75 °C, while being
5 mechanically stirred at 250 RPM. After reaching reaction temperature, the reactor was pressurized to 500 psig hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial hydrogen uptake rate from a 1-liter reservoir was 2.76 psi/min. After 405 min, a
10 liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 78.75% HMD, 0.0% ADN and 0.0% ACN, 3.94% HMI and 6.91%
15 BEMT; the ADN conversion was 100%.

Comparative example B

Batch hydrogenation with Co/alumina in the absence of
20 tetramethylammonium hydroxide pentahydrate

To a 300 cc tank reactor were added 5.9 grams of 0.6% Ru-promoted Co/Al₂O₃ catalyst, 13.0 g water, 90.0 g hexamethylenediamine (HMD) and 60.0g adiponitrile
25 (ADN). The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~40 psig with hydrogen and heated to 75 °C, while being mechanically stirred at 250 RPM.
30 After reaching reaction temperature, the reactor was pressurized to 500 psig hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial hydrogen uptake rate from a 1-liter reservoir was 2.78 psi/min (0.019 MPa/min). After 424 min, a liquid sample was
35 withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with diethylacetamide (DEAC) as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 75.02% HMD, 0.0%

WO 02/096862

PCT/US02/16374

ADN and 0.0% ACN, 5.1 % HMI and 7.7 % BHMT; the ADN conversion was 100%.

5

Example 5

Batch hydrogenation of adiponitrile with Raney® Ni 2400 in the presence of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate to form 6-aminocapronitrile and hexamethylenediamine

10

To a 300-cc tank reactor were added 8.01g of Raney Ni 2400 slurry (~4.0 g dry weight), 4.0 g water, 150.0 g adiponitrile (ADN), and 0.31 g of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, 97% purity (TMAHP). The reactor was purged with nitrogen and pressure tested for leaks. The reactor was then purged with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor was pressurized to ~0.28 MPa (40 psig) with hydrogen and heated to 75°C, while being mechanically stirred at 250 RPM. Upon reaching the reaction temperature, the reactor was pressurized to 3.45 MPa (500 psig) hydrogen and stirred at 1500 RPM to commence the reaction. The initial rate of hydrogen uptake (through 20% conversion) from a 1-liter hydrogen reservoir was 0.291 MPa/min (42.2 psi/min). After 35 min, a liquid sample was withdrawn from the reactor by means of a dip tube. A sample was prepared with N-methylpyrrolidinone as an internal standard and was analyzed by gas chromatography. The sample comprised 17.2% HMD, 57.2% 6-aminocapronitrile (ACN), 0% hexamethyleneimine (HMI), 0% bis(hexamethylene)triamine (BHMT) by weight; the ADN conversion was 92%.

25

30

WO 02/096862

PCT/US02/16374

Example 6

- 5 Batch hydrogenation of octanedinitrile with Raney® Ni
2400 in the presence of tetramethylammonium hydroxide
pentahydrate to form octamethylenediamine.

To a 100-cc pressure reactor were added 2.01g of
10 Raney Ni 2400 slurry (~1.0g dry weight), 2.50g water,
30.02g 1,8-octanedinitrile (ODN) and 0.10g of
tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, 97% purity
(TMAHP). The reactor was purged with nitrogen and
15 pressure tested for leaks. The reactor was then purged
with hydrogen. After the hydrogen purge, the reactor
was pressurized to 2.76 MPa (400 psig) and heated to
75°C, while being mechanically stirred at 700 rpm. The
initial rate of hydrogen uptake (through 20%
conversion) from a 1-liter reservoir was 0.014 MPa/min
20 (2.0 psi/min). After 120 min the reaction had consumed
1.72 MPa (249 psig) of hydrogen from the reservoir.
After 330 min a liquid sample was withdrawn from the
reactor by means of a dip tube. An analytical sample
was prepared by dilution in ethanol and analyzed by gas
25 chromatography. The sample comprised 96.6%
octamethylenediamine. The ODN conversion was 100%.

Comparative Example C

- 30 Batch hydrogenation of octanedinitrile with Raney® Ni
2400 in the absence of tetramethylammonium hydroxide
pentahydrate to form octamethylenediamine.

To a 100-cc pressure reactor were added 2.00g of
35 Raney Ni 2400 slurry (~1.0g dry weight), 2.50g water,
and 30.02g 1,8-octanedinitrile (ODN). The reactor was
purged with nitrogen and pressure tested for leaks.
The reactor was then purged with hydrogen. After the
hydrogen purge, the reactor was pressurized to 2.76 MPa

WO 02/096862

PCT/US02/16374

(400 psig) and heated to 75°C, while being mechanically stirred at 700 rpm. The reaction rapidly consumed 0.152 MPa (22 psig) of hydrogen from a 1-liter reservoir within 15 min and then drastically slowed down. After 120 min the reaction had consumed only 0.228 MPa (33 psig); essentially the reaction had stopped. A liquid sample was withdrawn from the reactor at this point by means of a dip tube. An analytical sample was prepared by dilution in ethanol and analyzed by gas chromatography. The sample comprised 2.2% octamethylenediamine, 6.0% 8-aminooctanenitrile and 91.4% 1,8-octanedinitrile.

WO 02/096862

PCT/US02/16374

WHAT IS CLAIMED:

- 5 1. A process for converting dinitriles to diamines
and/or aminonitriles, comprising forming a reaction
mixture that comprises (1) a dinitrile; (2) hydrogen;
(3) a catalyst comprising a Group VIII element; and (4)
one or more modifiers selected from the group of
10 compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides,
quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium
fluorides, quaternary phosphonium hydroxides, and
quaternary ammonium thiocyanides; said reaction mixture
containing less than a 1:1 molar ratio of solvent;
15 wherein the process is carried out at a pressure and
temperature sufficient to convert at least a portion of
the dinitrile to a diamine and optionally an
aminonitrile.
- 20 2. The process of claim 1 wherein the temperature is
50 to 150 °C, and the total pressure is about 2.07 to
about 10.34 MPa (300 to 1500 psig).
3. The process of claim 2 wherein the catalyst is
25 sponge nickel.
4. The process of claim 3 wherein the modifier is a
quaternary ammonium hydroxide compound.
- 30 5. The process of claim 4 wherein the modifier is a
tetramethylammonium hydroxide.
6. The process of claim 5 wherein the temperature is
70 to 90 °C, and the total pressure is about 1.38 to
35 about 6.89 MPa (200 to 1000 psig).
7. The process of claim 6 wherein the modifier is
selected from the group consisting of
tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium

WO 02/096862

PCT/US02/16374

hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide and tetrabutylphosphonium hydroxide.

5

8. The process of claim 7 wherein the weight ratio of dinitrile to modifier is in the range of about 1:5000 to about 1:50.

10 9. A process for converting dinitriles to diamines and/or aminonitriles, comprising contacting a Group VIII element-containing hydrogenation catalyst with a modifier selected from the group of compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides, 15 quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium fluorides, quaternary phosphonium hydroxides, and quaternary ammonium thiocyanides to form a modified catalyst; and forming a reaction mixture that comprises 20 (1) a dinitrile; (2) hydrogen; (3) modified catalyst; and optionally (4) one or more modifiers selected from the group of compounds consisting of quaternary ammonium hydroxides, quaternary ammonium cyanides, quaternary ammonium fluorides, quaternary phosphonium hydroxides, and quaternary ammonium thiocyanides; said 25 reaction mixture containing less than a 1:1 molar ratio of solvent; wherein the process is carried out at a pressure and temperature sufficient to convert at least a portion of the dinitrile to a diamine and optionally an aminonitrile.

30

10. The process of claim 9 wherein the temperature is 50 to 150 °C, and the total pressure is about 2.07 to about 10.34 MPa (300 to 1500 psig).

35 11. The process of claim 10 wherein the catalyst is sponge nickel.

12. The process of claim 11 wherein the modifier is a quaternary ammonium hydroxide compound.

WO 02/096862

PCT/US02/16374

13. The process of claim 12 wherein the modifier is a tetramethylammonium hydroxide.

5

14. The process of claim 13 wherein the temperature is 70 to 90 °C, and the total pressure is about 1.38 to about 6.89 MPa (200 to 1000 psig).

10 15. The process of claim 14 wherein the modifier is selected from the group consisting of tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydroxide and tetrabutylphosphonium
15 hydroxide.

16. The process of claim 15 wherein the weight ratio of dinitrile to modifier is in the range of about 1:5000 to about 1:50.

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/096862 A3

- (51) International Patent Classification: C07C 253/30, 209/48, 211/12
- (21) International Application Number: PCT/US02/16374
- (22) International Filing Date: 24 May 2002 (24.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/871,102 31 May 2001 (31.05.2001) US
- (71) Applicant: E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19808 (US).
- (72) Inventors: ALLGEIER, Alan, M.; 1407 N. Grant Avenue, Wilmington, DE 19806 (US). KOCH, Theodore, A.; 600 Cheltenham Road, Wilmington, DE 19808 (US). SENGUPTA, Sourav, K.; 122 Westgate Drive, Wilmington, DE 19808 (US).
- (74) Agent: DEITCH, Gerald, E.; E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 31 July 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/096862 A3

(54) Title: ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF DINITRILES

(57) Abstract: Process for converting a dinitrile to a diamine and optionally an aminonitrile, in which a Group VIII element catalyst is treated with a modifier either before or during a substantially solvent-free hydrogenation reaction in which the dinitrile is contacted with hydrogen in the presence of the catalyst.

【手続補正書】

【提出日】平成15年6月10日(2003.6.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

ジニトリルをジアミンおよび/またはアミノニトリルに変換するプロセスであって、(1)ジニトリル、(2)水素、(3)第V I I I族元素を含む触媒、並びに(4)水酸化第4級アンモニウム、シアン化第4級アンモニウム、フッ化第4級アンモニウム、水酸化第4級ホスホニウムおよびチオシアン化第4級アンモニウムからなる化合物群より選ばれる1種以上の改質剤、を含む反応混合物を生成する工程を含み、溶剤の非存在下でジニトリルの少なくとも一部がジアミンおよび必要に応じてアミノニトリルに変換されるのに十分な圧力と温度で行われることを特徴とするプロセス。

【手続補正書】

【提出日】平成15年7月16日(2003.7.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項8】

改質剤対ジニトリルの重量比が約1:5000~約1:50の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載のプロセス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項16

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項16】

改質剤対ジニトリルの重量比が約1:5000~約1:50の範囲にあることを特徴とする請求項15に記載のプロセス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Search No.
PCT/US 02/16374

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
A	WD 98 43940 A (DU PONT) 8 October 1998 (1998-10-08) cited in the application the whole document, in particular example 6 -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

variant family members

Internation No

PCT/us 02/16374

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
GB 1164354	A	17-09-1969	BE 700877 A	18-12-1967			
			FR 1530809 A	28-06-1968			
WO 0064862	A	02-11-2000	AU 4488300 A	10-11-2000			
			CN 1359369 T	17-07-2002			
			CZ 20014057 A3	17-07-2002			
			EP 1189876 A2	27-03-2002			
			JP 2002543057 T	17-12-2002			
			SK 16852001 A3	04-06-2002			
			WO 0064862 A2	02-11-2000			
			US 6258745 B1	10-07-2001			
			US 2001047104 A1	29-11-2001			
			US 3773632	A	20-11-1973	BE 761352 A1	08-07-1971
						DE 2101911 A1	22-07-1971
FR 2076141 A5	15-10-1971						
GB 1328333 A	30-08-1973						
NL 7100593 A	20-07-1971						
WO 9843940	A	08-10-1998	US 5900511 A	04-05-1999			
			BR 9808102 A	08-03-2000			
			CN 1251087 T	19-04-2000			
			DE 69804082 D1	11-04-2002			
			DE 69804082 T2	14-08-2002			
			EP 0971876 A1	19-01-2000			
			ES 2170487 T3	01-08-2002			
			JP 2002512605 T	23-04-2002			
			WO 9843940 A1	08-10-1998			

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 255/24	C 0 7 C 255/24	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アラン エム . アルジェイアー
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 6 デラウェア州 ウィルミントン ノース グラント アベニュー
 1 4 0 7

(72)発明者 セオドア エイ . コッホ
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン チェルテナム ロード 6 0 0

(72)発明者 ソウラブ ケイ . セングプタ
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ウェストゲート ドライブ 1 2
 2

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA09 BA01B BA21C BA47C BB03A BB03B BC65A BC67B
 BC68A BC68B BC69A BC70B BE17C BE28C BE41C BE43C BE45C CB06
 DA08 FC04
 4H006 AA02 AC52 BA21 BA61 BE20 QN30
 4H039 CA71 CB30