



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 25/02, 25/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 95/17960 (43) Date de publication internationale: 6 juillet 1995 (06.07.95)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01477 (22) Date de dépôt international: 16 décembre 1994 (16.12.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/16007 28 décembre 1993 (28.12.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BESSON, Michèle [FR/FR]; 984, route de Strasbourg, F-01700 Les Echets (FR). CORDIER, Georges [FR/FR]; 2, impasse des Glycines, F-69340 Francheville (FR). FOUILLOUX, Pierre [FR/FR]; 22 bis, avenue du Général-Leclerc, F-69300 Caluire-et-Cuire (FR). MASSON, Jacqueline [FR/FR]; 34, rue des Pellets, F-38320 EYBENS (FR). (74) Mandataire: VIGNALLY, Noël; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T. - Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: BR, CN, JP, KR, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF A CATALYST FOR THE HYDROGENATION OF NITRILES INTO AMINES AND USE OF SAID HYDROGENATING CATALYST</p>		
<p>(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION DE NITRILES EN AMINES ET APPLICATION DE CE CATALYSEUR EN HYDROGENATION</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The present invention concerns the field of catalytic hydrogenation of nitriles into amines and, especially dinitriles such as adiponitrile (ADN) into diamines such as diamine hexamethylene (DHM). In particular, a method is provided for the preparation of a catalyst for hydrogenating nitriles into amines, of the Raney nickel type doped by at least one metallic addition element selected from columns IVB, VB and VIB of the periodic table. The aim of the invention is to provide an economical and easy to carry out method for obtaining stable catalysts which are both active and selective in relation to nitriles. The method is characterized by placing in suspension Raney nickel in a solution, preferably acid, of the metallic addition element.</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne le domaine de l'hydrogénation catalytique de nitriles en amines et, plus particulièrement, de dinitriles tels que l'adiponitrile (ADN), en diamines telles que l'hexaméthylène diamine (HMD). Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de préparation de catalyseur d'hydrogénation de nitriles en amines, de type Nickel de Raney dopé par au moins un élément métallique d'addition, sélectionné dans les colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique. Elle vise à fournir un procédé économique aisé à mettre en œuvre et qui permette d'obtenir des catalyseurs qui sont à la fois actifs et sélectifs vis-à-vis des nitriles et stables. Le procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension du Nickel de Raney dans une solution, de préférence acide, de l'élément métallique d'addition.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROGENATION DE
NITRILES EN AMINES ET APPLICATION DE CE CATALYSEUR EN
HYDROGENATION**

5 La présente invention relève du domaine de l'hydrogénation catalytique de nitriles en amines et, plus particulièrement, de dinitriles tels que l'adiponitrile (ADN) en diamines telles que l'hexaméthylène diamine (HMD) ou en aminonitriles tels que l'aminocapronitrile.

10 Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de préparation de catalyseur d'hydrogénation de nitriles en amines, de type Nickel de Raney dopé par au moins un élément métallique d'addition, sélectionné dans les colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique.

15 Il concerne également les catalyseurs obtenus par mise en oeuvre de ce procédé et elle a enfin pour objet une application de ces catalyseurs en hydrogénation catalytique de nitriles en amines et, plus précisément, mais non limitativement d'adiponitrile en hexaméthylènediamine.

20 Depuis des lustres, l'hydrogénation catalytique s'effectue à l'aide de Nickels de Raney, qui sont obtenus par lessivage alcalin d'alliages précurseurs Al-Ni riches en aluminium, le lessivage ayant normalement pour effet de provoquer l'élimination d'une grande partie de l'aluminium. Le catalyseur fini se présente sous forme d'agglomérats de cristallites de Nickel finement divisées se caractérisant par une importante surface spécifique et un contenu résiduel en aluminium variable.

Classiquement, les paramètres qui permettent d'apprécier les performances d'un catalyseur, sont l'activité, la sélectivité et la stabilité dans le temps.

25 Pour tenter d'optimiser ces propriétés dans les catalyseurs Ni de Raney d'hydrogénation, il a été proposé de leur adjoindre des promoteurs ou dopants qui sont des éléments métalliques d'addition, choisis parmi les métaux de transition dans la classification périodique. (notamment fer, cobalt, chrome, molybdène, zirconium, tantale, titane).

30 Selon une première voie dite "métallurgique", le dopage ou l'incorporation de promoteur à des catalyseurs de type Nickel de Raney, s'opère au stade de l'alliage précurseur Ni-Al, avant attaque alcaline. L'introduction du dopant dans l'alliage s'effectue à l'état fondu.

35 L'article de BN TYUTYUNNIKOV, "The Soviet Chemical Industries, N° 6, Juin 1971, pages 380 à 382", de même que l'écrit de FREIDLING et al, "Russian Chemical Reviews, Vol. 33, N° 6, Juin 1964, pages 319 à 329", sont des références

bibliographiques antérieures qui se rapportent à des catalyseurs Ni de Raney dopés avec au moins un métal de transition, par voie métallurgique. D'une manière générale, ces catalyseurs connus ne sont pas des plus satisfaisants en ce qui concerne l'activité, la sélectivité, et la stabilité dans le temps. Ainsi, les catalyseurs divulgués dans

5 TYUTYUNNIKOV et al semblent relativement spécifiques des mononitriles dérivés des acides gras de 7 à 20 atomes de carbone. Mais cela n'est pas un gage d'efficacité en ce qui concerne, par exemple, les dinitriles.

Les catalyseurs Ni de Raney dopés et décrits par FREIDLING et al, sont actifs sur les dinitriles, mais leur sélectivité vis-à-vis de ces substrats reste faible. Enfin, les

10 conditions réactionnelles d'hydrogénation requises pour ces catalyseurs (Ni/Al/Ti) ne sont pas idéales sur le plan industriel : température de 140 à 180°C, pression en hydrogène de 140 bars et milieu réactionnel constitué de n-butanol + ammoniac.

On connaît, par ailleurs, une seconde voie de dopage de catalyseur d'hydrogénation de type Nickel de Raney, décrite notamment par TAKAGI et

15 YAMANAKA dans "Scientific Papers I.P.C.R. - TOKYO, 55, (1961), 105-108".

Ces auteurs se proposent d'améliorer l'activité et la sélectivité de catalyseurs de type Nickel de Raney par addition de divers sels métalliques (nitrates de cuivre de cobalt ou de chrome, molybdate d'ammonium, tungstate de sodium, chlorure ferrique) au cours de l'étape d'attaque alcaline de l'alliage précurseur. Le nitrile à hydrogéner

20 testé dans ces expériences est l'acétonitrile. D'après ce document, les catalyseurs dopés mis en oeuvre auraient une activité accrue par rapport à leurs homologues non dopés. Ces constats sont sujets à caution car ils sont effectués sur la seule base de l'observation visuelle de courbes d'évolution de la consommation en hydrogène.

En outre, il faut savoir que l'incorporation de ces sels métalliques dans le milieu de lessivage alcalin est susceptible de gêner le processus d'obtention du catalyseur.

25

T. KOSCIELSKI et al ont divulgué, quant à eux, dans "Applied Catalysis, 49 (1989) 91-99 ESP BV", le dopage de Ni de Raney à l'aide de solutions de Cl_3Cr en milieu alcalin (NaOH), de manière à déposer in fine du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sur le catalyseur. Ce dernier est actif dans l'hydrogénation du cyclohexène, de l'acétophénone et de glucose. Cet

30 enseignement ne s'applique donc pas à l'hydrogénation des nitriles en amines. Les catalyseurs dopés Cr décrits dans ce document antérieur ne sont, en effet, pas performants dans ce type d'hydrogénation.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de catalyseurs de type Ni de Raney dopés,

35 pour l'hydrogénation catalytique de nitriles en amines et de préférence de dinitriles en diamines ou en aminonitriles.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'un tel catalyseur qui soit commode à mettre en oeuvre et économique.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation de catalyseurs Ni de Raney dopés, qui soient actifs, sélectifs et stables, dans le cadre de l'hydrogénation de nitriles en amines et de préférence de dinitriles en diamines ou en aminonitriles.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé d'hydrogénation faisant application de ces catalyseurs et permettant notamment d'atteindre des sélectivités en hexaméthylènediamine supérieures à 95 % à partir d'adiponitrile.

Pour atteindre ces objectifs, la Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence, de façon tout à fait surprenante et inattendue, que le dopage en éléments métalliques de transition du Ni de Raney doit avantageusement être effectué sur le catalyseur fini à l'aide d'une solution dudit élément métallique.

La présente invention concerne ainsi un procédé de préparation de catalyseurs d'hydrogénation de nitriles en amines de type Nickel de Raney dopé par au moins un élément métallique d'addition, sélectionné par les colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension du Nickel de Raney dans une solution, de préférence acide, de l'élément métallique d'addition.

Une telle disposition de procédé favorise l'incorporation de l'élément métallique d'admission sur le catalyseur. Sans vouloir être lié par la théorie, il semble, en effet, avantageux que le nickel soit légèrement attaqué par des ions H^+ de la solution acide.

Au sens de l'invention, le terme acide correspond à une solution dont le pH est inférieur ou égal à 7 et, de préférence, supérieur ou égal à 0,5.

Un pH compris entre 1 et 4 semble être particulièrement approprié.

En d'autres termes, l'acidité souhaitable est celle correspondant à une normalité comprise entre 0,3 et 0,5 N.

Cette acidité peut être apportée par l'élément dopant en tant que tel, par un vecteur de cet élément dopant ou bien encore par un adjuvant acidogène et/ou acide complémentaire.

Conformément à l'invention, il est préférable que l'élément dopant ou l'élément métallique d'addition mis en oeuvre, se présente sous forme d'oxydes ou de sels, de préférence d'acide minéral ou d'acide organique.

Par sel d'acide minéral, on désigne tous les ions conjugués d'acides forts (tels que par exemple HCl, H_2SO_4 , NO_3H) ou d'acides minéraux faibles tels que les phosphates acides.

A titre d'exemples de sels d'acides organiques, on peut citer : les acétates, les phtalates, les adipates, les citrates, les tartrates, les malonates.

Les oxydes constituent également des moyens supports du dopant, en vue de son incorporation au catalyseur Nickel de Raney. Il peut s'agir de monoxydes, dioxydes, 5 trioxydes ou autres.

Les chlorures, dont notamment $TiCl_3$, et les oxydes sont particulièrement préférés.

En complément ou à la place du vecteur du dopant ou du dopant lui-même, pour la fourniture d'acidité au milieu, il est possible, conformément à l'invention, de mettre en oeuvre un additif acidogène et/ou acide comme par exemple HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , 10 CH_3COOH ...etc. Il s'agit là d'une démarche simple d'ajustement d'acidité, parfaitement à la portée de l'homme du métier.

Il est à considérer que la nature acide du milieu de préparation du catalyseur Ni de Raney dopé correspond à une forme préférée, mais non limitative, de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

15 L'adsorption d'éléments dopants sur le catalyseur NiAl, selon les modalités ci-dessus permet de conduire à une unité catalytique Ni/Al/dopant particulièrement active, sélective vis-à-vis des nitriles et, en particulier, vis-à-vis des dinitriles tels que l'adiponitrile.

Cette unité catalytique est également très stable dans le temps et n'engendre que 20 de très faibles quantités d'impuretés d'hydrogénation. Ceci est particulièrement intéressant car, dans certains cas, ces impuretés sont très difficiles à séparer de l'amine visée. A titre d'exemple de telles impuretés, on peut évoquer le diaminocyclohexane, composé qui possède sensiblement la même température d'ébullition que l'hexaméthylènediamine résultant de l'hydrogénation de l'adiponitrile.

25 Selon une autre disposition avantageuse du procédé selon l'invention, la mise en suspension est suivie d'un lavage, de préférence à l'eau, du nickel de Raney au moins en partie dopé par l'élément métallique d'addition, l'une au moins de ces deux opérations étant éventuellement renouvelée n fois, n étant avantageusement compris entre 1 et 5.

30 Pour parfaire le dopage du catalyseur Ni de Raney mis en suspension dans la solution, de préférence acide, de dopant, il est donc important de bien le laver à l'eau, en répétant le lavage jusqu'à obtenir la limpidité et la neutralité des eaux de lavage.

Plusieurs mises en suspension successives du Ni de Raney dans la solution de dopant peuvent également être envisagées, dans le cadre du procédé selon l'invention.

35 Le catalyseur de Raney dopé obtenu est recueilli après lavage puis est stocké, de préférence, dans une base forte, comme par exemple NaOH, KOH ou d'autres hydroxydes alcalins.

Conformément à une variante de l'invention, on soumet le Nickel de Raney dopé ou non et en suspension dans une solution d'au moins un élément métallique d'addition, à un traitement de lessivage alcalin, effectué à une température supérieure ou égale à la température ambiante, de préférence comprise entre 50°C et 200°C et, plus
5 préférentiellement encore, comprise entre 80°C et 120°C, ce lessivage étant éventuellement effectué sous une pression en hydrogène comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence entre 1 et 5 MPa et, plus préférentiellement encore, entre 1,5 et 3 MPa.

En pratique, ce traitement complémentaire consiste à placer le catalyseur dopé ou non dans une solution de d'hydroxyde alcalin (tel que soude ou analogue), à chauffer
10 jusqu'à environ 100°C sous agitation et sous une pression en hydrogène d'environ 2,5 MPa.

Après cette attaque alcaline à haute température, le catalyseur est rincé avec des solutions d'hydroxyde alcalin de titres décroissants, puis avec de l'eau jusqu'à atteindre la neutralité des eaux de lavage.

15 De la même façon que précédemment, le stockage du catalyseur Ni/Al/dopant s'effectue dans une base forte telle que la soude ou analogue (1N).

De façon privilégiée, le titane est adopté à titre d'élément métallique d'addition. L'un des vecteurs appropriés correspondant est le $TiCl_3$.

Il est apparu particulièrement avantageux d'effectuer des dopages de catalyseur
20 Ni de Raney, jusqu'à obtenir des rapports dopant/Ni compris entre 0,5 % et 5 %, de préférence entre 1 % et 4 % et, plus préférentiellement encore, entre 1, 2 % et 3 % en poids.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé de préparation du catalyseur conforme à l'invention, il est envisageable d'incorporer deux éléments dopants de nature
25 différente, par exemple, le titane et le chrome.

La présente invention a également pour objet un procédé d'hydrogénation catalytique de nitriles en amines, dans lequel on fait application du catalyseur Ni de Raney dopé obtenu par le procédé de l'invention décrit ci-dessus.

30 Grâce au catalyseur issu du procédé selon l'invention, l'hydrogénation de nitriles en amines se déroule particulièrement bien et permet d'atteindre des performances d'activité et de sélectivité tout à fait satisfaisantes. On note, de surcroît, que la production d'impuretés reste limitée.

La préparation d'un catalyseur Ni de Raney dopé et son application à l'hydrogénation catalytique de nitriles en amines, concernant plus particulièrement des dinitriles de formule (I) :



dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupement arylène ou aralkylène ou aralcénylène substitué ou non.

10 De préférence, on met en oeuvre dans le procédé de l'invention des dinitriles de formule (I) dans laquelle R représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié ayant de de 2 à 6 atomes de carbone.

A titre d'exemples de tels dinitriles, on peut citer notamment l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile et le glutaronitrile et leurs mélanges, notamment les mélanges d'adiponitrile et/ou de méthylglutaronitrile et/ou d'éthylsuccinonitrile qui proviennent d'un même procédé de synthèse de l'adiponitrile.

En pratique, le cas où $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$ représente un débouché prépondérant car cela correspond à la transformation de l'ADN :

20 - soit en HMD, diamine qui constitue un des monomères de base de la fabrication de polyamide-6,6

- soit en aminocapronitrile qui permet d'obtenir du caprolactame précurseur du polyamide-6.

L'introduction du substrat nitrile, par exemple l'adiponitrile, dans le milieu réactionnel se fait en respectant une concentration comprise entre 0,001 % et 25 30 % en poids par rapport au poids total (p/p) du milieu réactionnel et de préférence entre 0,1 % et 20 % p/p.

De façon privilégiée, la base forte mise en oeuvre est choisie parmi les composés suivants : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH et leur mélanges.

30 En pratique, on utilise préférentiellement NaOH et KOH, pour un bon compromis performance-prix, bien que RbOH et CsOH donnent des résultats encore meilleurs.

Le milieu réactionnel d'hydrogénation est de préférence liquide. Il contient au moins un solvant apte à solubiliser le substrat nitrile à hydrogéner, sachant que cette transformation s'opère mieux lorsque ledit substrat se trouve en solution.

Suivant une modalité intéressante du procédé selon l'invention, on utilise un milieu réactionnel liquide au moins partiellement aqueux. L'eau est généralement présente dans une quantité inférieure ou égale à 50 %, avantageusement inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au milieu réactionnel total. Plus préférentiellement encore, la teneur en eau du milieu réactionnel est comprise entre 0,1 et 15 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants dudit milieu.

En complément ou en substitution à l'eau, on peut prévoir au moins un autre solvant, du type alcool et/ou amide. Les alcools qui conviennent plus particulièrement sont par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, les glycols, tels que l'éthylène et/ou le propylène glycol, des polyols et/ou des mélanges desdits composés.

Dans le cas où le solvant est constitué par un amide, il peut s'agir par exemple du diméthylformamide ou du diméthylacétamide.

Lorsqu'il est employé avec l'eau, le solvant, de préférence alcoolique, représente de deux à quatre parties en poids pour une partie en poids d'eau et de préférence trois parties pour une partie d'eau.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, on incorpore de l'amine, dont la préparation est visée par le procédé, au sein du milieu réactionnel. Il s'agit par exemple d'hexaméthylènediamine, lorsque le substrat nitrile est l'adiponitrile.

La concentration de l'amine visée dans le milieu réactionnel est avantageusement comprise entre 50 % et 99 % en poids par rapport à la totalité du solvant inclus dans ledit milieu réactionnel et, plus préférentiellement encore, est comprise entre 60 % et 99 % en poids.

La quantité de base dans le milieu réactionnel varie en fonction de la nature du milieu réactionnel.

Dès lors que le milieu réactionnel ne contient que de l'eau et de l'amine visée, à titre de milieu solvant liquide, la quantité de base est avantageusement supérieure ou égale à 0,1 mol/kg de catalyseur, de préférence comprise entre 0,1 et 2 mol/kg de catalyseur et plus préférentiellement encore entre 0,5 et 1,5 mol/kg de catalyseur.

Dans le cas où le milieu réactionnel comprend de l'eau et un alcool et/ou un amide, la quantité de base est supérieure ou égale à 0,05 mol/kg de catalyseur, est comprise de préférence entre 0,1 et 10,0 mol/kg et plus préférentiellement encore entre 1,0 et 8,0 mol/kg.

Une fois arrêtée la composition du milieu réactionnel et le choix du catalyseur, on procède à un mélange de ces deux éléments, puis on chauffe ce mélange à une température réactionnelle inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

Concrètement, cette température est comprise entre la température ambiante (20°C environ) et 100°C.

Préalablement, simultanément ou postérieurement au chauffage, l'enceinte réactionnelle est amenée à la pression en hydrogène convenable, c'est-à-dire, en pratique, comprise entre 0,10 et 10 MPa.

La durée de la réaction est variable en fonction des conditions réactionnelles et du catalyseur.

Dans un mode de fonctionnement discontinu, elle peut varier de quelques minutes à plusieurs heures.

Dans un mode de fonctionnement continu, qui est parfaitement envisageable pour le procédé selon l'invention, la durée n'est évidemment pas un paramètre figeable.

Il est à noter que l'homme du métier peut moduler la chronologie des étapes du procédé selon l'invention, selon les conditions opératoires. L'ordre donné ci-avant ne correspond qu'à une forme préférée, mais non limitative, du procédé selon l'invention.

Les autres conditions qui régissent l'hydrogénation (en mode continu ou discontinu) conforme à l'invention, relèvent de dispositions techniques traditionnelles et connues en elles-mêmes.

Les exemples qui suivent de préparation de catalyseurs Ni de Raney dopés et d'hydrogénation d'ADN en HMD, permettront de mieux comprendre l'invention. Ils feront également ressortir tous les avantages de l'invention et certaines de ses variantes.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur Ni/Al/Ti, désigné ci-après par la référence A

Dans une fiole jaugée de 25 ml remplie d'argon, on prépare une solution violette contenant 1,8 % de $TiCl_3$ dans HCl 1,2 %.

On prélève environ 5 g de Ni de Raney non dopé obtenu de manière classique par lessivage sodique d'un alliage précurseur commercial Ni/Al 50/50 en poids. Il est rincé avec des portions de 20 ml d'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. On pèse dans un pycnomètre 3,44 g de ce catalyseur humide qui est placé dans un ballon de 100 ml. Le ballon est purgé à l'argon. On introduit alors 20 ml de la solution de $TiCl_3$ sur le catalyseur. Le milieu réactionnel est placé sous courant d'argon et agité pendant 1 heure. La solution devient verte très rapidement.

Au bout d'une heure le catalyseur A est lavé à l'eau jusqu'à limpidité et neutralité des eaux de lavage. Ce catalyseur A ainsi dopé au titane est stocké dans la soude 1N.

Le catalyseur A a un rapport pondéral Ti/Ni de 1,6 %.

Exemple 2 : Hydrogénation d'adiponitrile (ADN) en hexaméthylènediamine (HMD) avec le catalyseur A

On prélève et on lave 4 fois avec environ 20 ml d'eau (jusqu'à neutralité des eaux de lavage) le catalyseur A de l'exemple 1. Dans un pycnomètre, on pèse exactement
5 environ 0,4 g de ce catalyseur.

A l'aide d'une seringue on introduit dans une ampoule d'injection, reliée à un autoclave, par une canalisation étanche, 6 g d'adiponitrile. L'ampoule est fermée, purgée et on établit une pression de 2,5 MPa d'hydrogène.

Dans l'autoclave doté d'un système d'agitation on place 525 µl de soude 2N,
10 1475 µl d'eau et, après l'avoir rempli d'argon, 40 g de solvant constitué d'HMD, d'éthanol (EtOH) et d'eau (63/31,5/5,5 en poids respectivement). On se trouve ainsi dans un milieu à 0,1 % en poids de NaOH par rapport à la masse totale de solvant.

On introduit alors les 0,4 g de catalyseur dans l'autoclave, qui est ensuite soigneusement fermé et purgé 2 fois à l'azote. On introduit alors 2,5 MPa d'hydrogène
15 et chauffe à 80°C. Après avoir atteint cette température, l'agitation est lancée et l'adiponitrile contenu dans l'ampoule d'injection est coulé dans l'autoclave. On détecte la fin de réaction par la stabilisation de la consommation d'hydrogène.

La réaction dure 47 minutes. L'analyse chromatographique de l'hydrogénat permet de calculer le rendement de la réaction.

20 La sélectivité (S) en HMD en pourcentage est donnée par la relation : 100 - somme des sélectivités des sous-produits. En effet l'HMD étant mise en oeuvre dans le solvant réactionnel, elle ne peut pas être dosée directement de manière très précise. Par contre il a été vérifié que les sous-produits sont globalement tous identifiés.

Les sélectivités en chacun des sous-produits sont représentées par le
25 pourcentage molaire du sous-produit formé par rapport à l'ADN transformé. Dans tous les exemples et essais comparatifs effectués, le taux de transformation de l'ADN (ainsi que celui de l'aminocapronitrile intermédiaire) est de 100 %.

Les sélectivités sont les suivantes : HMD = 97,18 %; HMI (Hexaméthylèneimine) = 0,38 % ; DCH (Diaminocyclohexane) = 0,04 % ; AMCPA (Aminométhylcyclopentylamine)
30 = 0,05 % ; NEtHMD (N-éthylhexaméthylènediamine) = 0,07 % ; BHT (Bis-hexaméthylènetriamine) = 2,27 %.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur Ni/Al/Ti, désigné ci-après par la référence A₁

Une partie du catalyseur A de l'exemple 1 est prélevée, placée avec 30 ml de
35 soude 6N dans un réacteur de 150 ml. Le milieu est chauffé à 100°C sous 2,5 MPa d'hydrogène sous agitation pendant 1 heure.

Le catalyseur A₁ obtenu est alors rincé avec 10 ml de soude 3N, 2N, 1N et 3 fois avec 10 ml d'eau, jusqu'à la neutralité des eaux de lavage. Il est ensuite stocké dans la soude 1N.

5 Exemple 4 : Hydrogénation d'ADN en HMD avec A₁

Le catalyseur A₁ de l'exemple 3 est mis en oeuvre comme dans l'exemple 2. La réaction dure 23 minutes. L'analyse chromatographique de l'hydrogénat permet de calculer les sélectivités suivantes : HMD = 96,81 % ; HMI = 0,28 % ; DCH = 0,33 % ; AMCPA = 0,05 % ; NEtHMD = 0,05 % ; BHT = 2,04 %.

10

Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur Ni/Al/Cr, désigné ci-après par la référence B.

Dans une fiole jaugée de 25 ml on pèse 2,22 g de CrCl₃ et on complète à 25 ml avec de l'eau.

15 Dans un ballon, on place 5 g de Ni de Raney non dopé de l'exemple 1 avec 10 ml d'eau et 10 ml de la solution de CrCl₃. Le milieu est agité pendant 75 min. Le catalyseur B est alors lavé avec de l'eau puis à nouveau placé dans le ballon dans 10 ml d'eau et 10 ml de la solution de CrCl₃ pendant 75 min. Finalement on récupère le catalyseur B et on le lave jusqu'à neutralité avec 6 fois 50 ml d'eau et on le stocke dans de la soude 1N.

Le catalyseur B a un rapport pondéral Cr/Ni de 3,5 %.

20 Une partie de ce catalyseur B est prélevée, placée dans 30 ml de soude 6N dans un réacteur de 150 ml, puis elle est chauffée à 100°C sous agitation et sous 2,5 MPa d'hydrogène pendant 1 heure. On récupère le catalyseur B₁ ainsi traité et on le rince avec 10 ml de soude 3N, puis de soude 2N, puis de soude N et enfin avec 3 fois 10 ml d'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Il est ensuite stocké dans de la soude N.

25

Exemple 6 : Hydrogénation d'ADN en HMD avec B₁

Le catalyseur B₁ de l'exemple 5 est mis en oeuvre comme dans l'exemple 2. La réaction dure 56 minutes. L'analyse chromatographique de l'hydrogénat permet de calculer les sélectivités suivantes : HMD = 95,24 % ; HMI = 0,66 % ; DCH = 0,05 % ; AMCPA = 0,03 % ; NEtHMD = 0,08 % ; BHT = 2,24 %.

30

Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur Ni/Al/Cr désigné ci-après par la référence C

Dans une fiole jaugée de 25 ml on pèse 0,85 g de CrO₃ et on complète à 25 ml avec de l'eau. On obtient une solution orange de CrO₃ de concentration 0.34 mol.l⁻¹.

35 Dans un ballon on place 5 g de Ni de Raney non dopé de l'exemple 1 dans 10 ml d'eau, 10 ml de la solution de CrO₃. Le milieu est agité pendant 75 min. Le catalyseur est alors lavé avec de l'eau, puis mis à nouveau dans le ballon dans 10 ml d'eau et

10 ml de la solution de CrO_3 pendant 75 min. Le catalyseur C ainsi traité 2 fois avec la solution de trioxyde de chrome, est maintenant transféré avec 30 ml de soude 6N dans un réacteur, chauffé à 100°C sous agitation et sous 2,5 MPa d'hydrogène pendant 1 heure. Il est récupéré, rincé avec 10 ml de soude 3N, puis de soude 2N, puis de soude N et enfin avec 3 fois 10 ml d'eau. Il est ensuite stocké dans de la soude N.

Le catalyseur C a un rapport pondéral Cr/Ni de 2,1 %.

Exemple 8 : Hydrogénation d'ADN en HMD avec C

Le catalyseur C de l'exemple 7 est mis en oeuvre comme dans l'exemple 2. La réaction dure 1 heure 50 minutes. L'analyse chromatographique de l'hydrogénat permet de calculer les sélectivités suivantes : HMD = 96,13 % ; HMI = 1,05 % ; DCH = 0,09 % ; AMCPA = 0,03 % ; NETHMD = 0,05 % ; BHT = 1,79 %.

Exemple 9 : Préparation d'un catalyseur Ni/Al/Cr désigné ci-après par la référence D

2,15 g de Ni de Raney non dopé de l'exemple 1 sont placés dans un autoclave avec 3 ml d'eau, 4,5 ml de la solution de CrO_3 préparée comme dans l'exemple 7 et 30 ml de soude 6N. L'ensemble est chauffé à 100°C sous 2,5 MPa d'hydrogène et sous agitation pendant 1 heure. Le catalyseur D ainsi dopé est ensuite rincé avec 10 ml de soude 3N, puis de soude 2N, puis de soude N et enfin 3 fois 10 ml d'eau. Il est stocké dans de la soude N.

Le catalyseur D a un rapport pondéral Cr/Ni de 1,5 %.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrogénation de nitriles en amines, de type Nickel de Raney dopé par au moins un élément métallique d'addition,
5 sélectionné dans les colonnes IVB, VB et VIB de la classification périodique, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en suspension du Nickel de Raney dans une solution, de préférence acide, de l'élément métallique d'addition.

10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément métallique d'addition est sélectionné dans la colonne IVB de la classification périodique.

15 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'élément métallique d'addition mis en oeuvre se présente sous forme d'oxyde ou de sel d'acide minéral ou organique.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'élément métallique d'addition se présente sous forme de chlorure et/ou d'oxyde, $TiCl_3$ étant particulièrement préféré.

20 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la mise en suspension est suivie d'un lavage, de préférence à l'eau, du nickel de Raney au moins en partie dopé par l'élément métallique d'addition, l'une au moins de ces deux opérations étant éventuellement renouvelée n fois, n étant avantageusement compris entre 1 et 5.

25 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur Ni de Raney dopé est recueilli et stocké, de préférence, dans une base forte.

30 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet le nickel de Raney, en suspension dans une solution d'au moins un élément métallique d'addition, à un traitement de lessivage alcalin, effectué à une température supérieure ou égale à la température ambiante, de préférence comprise entre 50°C et 200°C et plus préférentiellement encore comprise entre 80°C et 120°C, ce
35 lessivage étant éventuellement effectué sous une pression en hydrogène comprise entre 0,1 et 20 MPa, de préférence, entre 1 et 5 MPa et plus préférentiellement encore entre 1,5 et 3 MPa.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité d'élément métallique d'addition mis en oeuvre et les conditions réactionnelles sont choisies de telle sorte que les catalyseurs obtenus aient un rapport dopant/Ni compris entre 0,5 % et 5 %, de préférence entre 1 % et 4 % et plus
5 préférentiellement encore entre 1,2 % et 3 % en poids.

9 - Procédé d'hydrogénation catalytique de nitriles en amines, caractérisé en ce qu'il consiste à recourir au catalyseur Ni de Raney dopé, obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un substrat nitrile de formule (I) :



15 dans laquelle R représente un groupement alkylène ou alcénylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupement arylène ou aralkylène ou aralcénylène substitué ou non, et de préférence un nitrile de formule (I) dans laquelle R représente un radical alkylène,
20 linéaire ou ramifié ayant de de 2 à 6 atomes de carbone.

11) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substrat nitrile est choisi parmi l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile et le glutaronitrile et leurs mélanges.
25

12) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'on fixe la concentration en substrat nitrile dans le milieu réactionnel total à une valeur comprise entre 0,001 % et 30 % en poids par poids et de préférence entre 0,1 % et 20 %.
30

13) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une base constituée par au moins l'un des composés suivants : LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH.

14) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le milieu réactionnel liquide comprend de l'eau, de préférence dans une quantité inférieure ou égale à 20 % en poids du milieu réactionnel liquide total et, plus préférentiellement encore, comprise entre 0,1 % et 15 % en poids.
35

15) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que le milieu réactionnel liquide contient de l'amine visée.

5 16) - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'amine visée est introduite dans le milieu réactionnel liquide, à raison de 50 à 99 % et préférentiellement à raison de 60 à 99 % en poids par rapport au poids du milieu réactionnel liquide total.

10 17) - Procédé selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un milieu réactionnel liquide comprenant un alcool et/ou un amide.

15 18) - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'alcool est sélectionné parmi les composés suivants : méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanol, glycols tels que éthylèneglycol et/ou propylène glycol, polyols et leurs mélanges et en ce que l'amide est le diméthylformamide et/ou le diméthylacétamide.

20 19) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que l'on utilise la base dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 mol/kg de catalyseur, de préférence comprise entre 0,1 et 2,0 mol/kg de catalyseur et, plus préférentiellement encore, entre 0,5 et 1,5 mol/kg de catalyseur.

25 20) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que l'on utilise la base dans une quantité supérieure ou égale à 0,05 mol/kg de catalyseur, de préférence comprise entre 0,1 et 10,0 mol/kg et, plus préférentiellement encore, entre 1,0 et 8,0 mol/kg.

30 21) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 20, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrogénation à une température de milieu réactionnel inférieure ou égale à 150°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C et, plus préférentiellement encore, inférieure ou égale à 100°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/01477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J25/02 B01J25/00

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 B01J

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.
X	GB,A,2 104 794 (GAF CORPORATION) 16 March 1983 see claims 1-6; examples 1,2	1-3
Y	---	9-15, 19-21
X	US,A,4 429 159 (C. E. CUTCHENS) 31 January 1984 see claim 1 see column 2, line 24 - line 61	1
Y	---	9-15, 19-21
A	EP,A,0 223 035 (BAYER AG) 27 May 1987 -----	

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

Date of the actual completion of the international search

20 February 1995

Date of mailing of the international search report

24. 03. 95

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 94/01477

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2104794	16-03-83	US-A- 4153578	08-05-79
		US-A- 4182721	08-01-80
		CA-A- 1122961	04-05-82
		DE-A, C 2926641	24-01-80
		DE-A- 2953893	16-09-82
		FR-A, B 2430926	08-02-80
		GB-A, B 2025251	23-01-80
		JP-C- 1400194	28-09-87
		JP-A- 55015692	02-02-80
		JP-B- 62004174	29-01-87
		NL-A- 7905449	15-01-80

US-A-4429159	31-01-84	EP-A, B 0119980	26-09-84
		JP-A- 59181242	15-10-84

EP-A-0223035	27-05-87	DE-A- 3537247	23-04-87
		CA-A- 1260014	26-09-89
		JP-A- 62099350	08-05-87
		US-A- 4792626	20-12-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Denr : Internationale No
PCT/FR 94/01477

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 B01J25/02 B01J25/00</p> <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>																				
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01J</p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie *</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>GB,A,2 104 794 (GAF CORPORATION) 16 Mars 1983 voir revendications 1-6; exemples 1,2</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>---</td> <td>9-15, 19-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US,A,4 429 159 (C. E. CUTCHENS) 31 Janvier 1984 voir revendication 1 voir colonne 2, ligne 24 - ligne 61</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>---</td> <td>9-15, 19-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP,A,0 223 035 (BAYER AG) 27 Mai 1987 -----</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	X	GB,A,2 104 794 (GAF CORPORATION) 16 Mars 1983 voir revendications 1-6; exemples 1,2	1-3	Y	---	9-15, 19-21	X	US,A,4 429 159 (C. E. CUTCHENS) 31 Janvier 1984 voir revendication 1 voir colonne 2, ligne 24 - ligne 61	1	Y	---	9-15, 19-21	A	EP,A,0 223 035 (BAYER AG) 27 Mai 1987 -----	
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées																		
X	GB,A,2 104 794 (GAF CORPORATION) 16 Mars 1983 voir revendications 1-6; exemples 1,2	1-3																		
Y	---	9-15, 19-21																		
X	US,A,4 429 159 (C. E. CUTCHENS) 31 Janvier 1984 voir revendication 1 voir colonne 2, ligne 24 - ligne 61	1																		
Y	---	9-15, 19-21																		
A	EP,A,0 223 035 (BAYER AG) 27 Mai 1987 -----																			
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p>																				
<p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>																				
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>																				
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>20 Février 1995</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>24.03.95</p>																		
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Thion, M</p>																		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der... e Internationale No
PCT/FR 94/01477

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2104794	16-03-83	US-A- 4153578	08-05-79
		US-A- 4182721	08-01-80
		CA-A- 1122961	04-05-82
		DE-A, C 2926641	24-01-80
		DE-A- 2953893	16-09-82
		FR-A, B 2430926	08-02-80
		GB-A, B 2025251	23-01-80
		JP-C- 1400194	28-09-87
		JP-A- 55015692	02-02-80
		JP-B- 62004174	29-01-87
		NL-A- 7905449	15-01-80

US-A-4429159	31-01-84	EP-A, B 0119980	26-09-84
		JP-A- 59181242	15-10-84

EP-A-0223035	27-05-87	DE-A- 3537247	23-04-87
		CA-A- 1260014	26-09-89
		JP-A- 62099350	08-05-87
		US-A- 4792626	20-12-88
