

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001937号

(P4001937)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 253/18 (2006.01)

C O 7 C 253/18

C O 7 C 255/24 (2006.01)

C O 7 C 255/24

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

B O 1 J 23/745 (2006.01)

B O 1 J 23/74 3 0 1 X

B O 1 J 23/75 (2006.01)

B O 1 J 23/74 3 1 1 X

請求項の数 6 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-146247
 (22) 出願日 平成6年6月28日(1994.6.28)
 (65) 公開番号 特開平7-53495
 (43) 公開日 平成7年2月28日(1995.2.28)
 審査請求日 平成13年5月9日(2001.5.9)
 (31) 優先権主張番号 P4321273.5
 (32) 優先日 平成5年6月28日(1993.6.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 BASF Aktiengesellsc
 haft
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン(番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 e n, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノプロピオニトリルの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I :

【化1】



〔式中、Rは、水素又はメチルを表す〕の、アミノプロピオニトリルの製法において、アンモニアと

一般式 II :

【化2】



〔式中、置換基は、前記の意味を有する〕のアクロニトリルとを、1 : 1 ~ 500 : 1 のモル比で、不均一系触媒としての、(1) 鉄、コバルトまたはニッケルの酸化物、または(2) 酸性または塩基性の有機イオン交換体上、40℃ ~ 180℃の温度範囲で、かつ、10 ~ 350バールの圧力範囲で、反応させることを特徴とする、一般式 I のアミノプロ

ロピオニトリルの製法。

【請求項 2】

R が水素を表す、請求項 1 記載のアミノプロピオニトリルの製法。

【請求項 3】

不均一系触媒として酸性または塩基性の有機イオン交換体を使用する、請求項 1 記載のアミノプロピオニトリルの製法。

【請求項 4】

アンモニアとアクリロニトリル I I とを、10 : 1 ~ 80 : 1 のモル比で使用する、請求項 1 記載のアミノプロピオニトリルの製法。

【請求項 5】

反応を、50 ~ 120 °C の温度で実施する、請求項 1 記載のアミノプロピオニトリルの製法。

【請求項 6】

反応を、150 ~ 230 バールの圧力で実施する、請求項 1 記載のアミノプロピオニトリルの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、過剰アンモニアとアクリロニトリルとを不均一系触媒上で、高めた温度と圧力で反応させることによる、アミノプロピオニトリルの新規改良製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

J. Chem. Soc., 1369 ~ 1371 (1947) は、ω-ブromoアルキルシアン化物と、フタルイミドのカリウム塩との反応及び引続くヒドラジン水化物との反応を記載している。だが、この方法は、例えば 3-アミノプロピオニトリルの工業用製造には不適當である。

【0003】

米国特許 (US-A) 第 3174992 号明細書は、エチレンシアンヒドリンとアンモニアとの、湿潤ラニーニッケル上、約 100 °C の温度、自己圧の下での反応を示している。この反応は、54 % の収率しか得られないので、不十分である。

【0004】

3-アミノプロピオニトリル及びビス (2-シアノエチル) アミンもまた、不利な 2 : 1 の比率で、ドイツ特許 (DE-A) 第 1003740 号明細書に記載されているように、技術的に経費のかかる間接的な方法を経て、2-メトキシプロピオニトリルとアンモニアとを、ラニーコバルトの存在中、65 ~ 80 °C の温度範囲、165 バールの圧力で、反応させることによって、得られる。

【0005】

アクリロニトリルとアンモニアとの直接反応による 3-アミノプロピオニトリルの製造に関して、無水アンモニアは、室温ではアクリロニトリルと反応せず、むしろ、アクリロニトリルの安定剤として使用することができることが公知である (米国特許 (US-A) 第 2432511 号明細書)。米国特許 (US-A) 第 2401429 号明細書は、アクリロニトリルとアンモニア水との室温での反応は、2 日間の後に、ビス (2-シアノエチル) エーテル 76 % に加えて、3-アミノプロピオニトリル 11 % を生じることを明らかにしている。90 °C でアクリロニトリルをアンモニア水と、圧力で反応させる場合、アクリロニトリルは特に 3-アミノプロピオニトリル 12.5 % を生じる (ドイツ特許 (DE-A) 第 598185 号明細書)。

【0006】

さらに、プロトン性溶剤の添加は、NH₃ のアクリロニトリルへの化学的添加に、有利な作用を有することが公知である。アクリロニトリル-アンモニア混合物への水蒸気の添加は、例えば、Chem. Abstr. Vol. 83, 26879 に記載されている。しか

10

20

30

40

50

しながら、通常は、アンモニア水を80～130℃の温度範囲で使用する。アンモニア：アクリロニトリル：水の比が、5～15：1：5～20である場合に、ビス（2-シアノエチル）アミンの他に、3-アミノプロピオニトリルが、57～80%の収率で得られる（例えば、

米国特許（US-A）第3935256号明細書－62%、
ドイツ特許（DE-A）第2436651号明細書－70%、
米国特許（US-A）第2448013号明細書－78%、
米国特許（US-A）第2019903号明細書－59%、
Org. Syn. 27, 3～5（1947）－57%）。

【0007】

10

アンモニア水を用いるこれらの方法の欠点は、明らかに生成物の混合物の引続く工程の間に表れ、それは、以下のことである：

－高いアンモニア濃度が必要であるため、循環の間に、加えられた水を蒸留により除去すること

－アンモニア／水の分離の間の3-アミノプロピオニトリルへの選択度が、失われる

－ニトリル基の加水分解－引続く水素添加の間に、触媒にダメージを与える。

【0008】

Przemys. Chem. 44(2)、85(1965)及び英国特許（GB-A）第642409号明細書は、メタノールを15～20当量の添加が、3-アミノプロピオニトリルの収率81%を生じさせる方法を明らかにしている。メチル化による副生成物の形成は、この方法の工業的利用を妨げる作用を有している。一方、t-ブタノールを3当量添加した場合、3-アミノプロピオニトリルの68%の収率が得られる（米国特許（US-A）第2742491号明細書）。

20

【0009】

アンモニアを用いるビス（2-シアノエチル）アミンのアミノリシスによる、3-アミノプロピオニトリルの製造（ドイツ特許（DE-A）第2436651号明細書に記載）は、130～170℃の温度を必要とし、165分間かかる非常に遅い反応速度で進行する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

30

従って、前記の欠点を克服することが、本発明の課題である。

【0011】

【課題を解決するための手段】

従って、一般式 I：

【0012】

【化3】



40

【0013】

〔式中、Rは、水素又はメチルを表す〕のアミノプロピオニトリルの新規かつ改良された製法を発見し、これは、アンモニアと、一般式 II：

【0014】

【化4】



【0015】

〔式中、置換基は前記の意味を有する〕のアクリロニトリルとを、1：1～500：1のモル比で、不均一系触媒上、40～180℃の温度範囲で、かつ10～350バールの圧力範囲で反応させることより成る。

10

【0016】

本発明の方法を次のように実施することができる：

反応を、40～180℃の温度範囲で、かつ10～350バールの圧力範囲で、回分法で又は有利には連続法で実施することができる。有利な連続的方法は、40～150℃の温度範囲かつ10～200バールの圧力範囲で、有利には50～120℃で、150～230バールで実施することができる。

【0017】

通例、使用アンモニアは、水0～5重量％含有し、かつ有利には、実質的に無水（水0～1重量％）で、より有利には、水0.1～1重量％含有し、このアンモニアとアクリロニトリルとのモル比は、1：1～500：1、有利には2：1～100：1、殊に有利には10：1～80：1である。反応の間に変化しなかった、いかなるアンモニアも、アミノプロピオニトリルの収率を低下させずに、技術的に簡単な方法で、反応に再循環させることができる（循環方式）。

20

【0018】

一般に、溶剤を使用しないが、アクリロニトリルIIに、必要に応じて、不活性溶剤、例えば、エーテル、例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエーテル又は、例えば炭火水素、例えばシクロヘキサン、ベンゼン及びトルエンを、0～500重量％、有利には50～200重量％の量で加えることが可能である。

【0019】

1時間あたりの触媒1gあたり、アクリロニトリル0.1～10g、有利には0.1～2gの処理量を保持するのが有利である。

30

【0020】

好適な不均一系触媒は、殊に、酸性及び／又はアルカリ性又は両性の、第7B族及び第8族元素の活性酸化物、例えばFe₂O₃、MnO₂、Co₃O₄、Mn₂O₃、MnO、Re₂O₇、Fe₃O₄、CoO、NiO及び有利には、MnO₂、Fe₂O₃、Co₃O₄及び殊に有利にはFe₂O₃である。

【0021】

他の、本発明の方法のための他の触媒は、酸性又はアルカリ性イオン交換体、例えばスチレンをベースとしたゲルイオン交換体、例えば登録商標名レワチット（Lewatit）又はアンバーライト（Amberlite）を有するもの、スチレンをベースとした巨大多孔性（macroporous）イオン交換体、例えば登録商標名レワチットを持つもの、スチレン又はアクリリックスをベースとした巨大網状（macroreticular）イオン交換体、例えば登録商標名アンバーライトを有するもの、又はシロキサンをベースとした巨大多孔性交換体、例えば登録商標名デロキサン（Deloxan）を有するもの、殊に有利に、巨大多孔性イオン交換体である。

40

【0022】

この方法により製造された一般式Iのアミノプロピオニトリルは次のものである：

3-アミノプロピオニトリル、

3-アミノイソブチロニトリル。

【0023】

50

本発明の方法により製造された一般式 I のアミノプロピオニトリルは、ジアミン、アミノ酸及びアミノカルボキシルアミドの製造のための中間体である。

【0024】

本発明の方法により製造された一般式 I の 3-アミノプロピオニトリルは、次の物質の製造のための中間体としての使用に好適である：

— β —アミノ酸／アラニン→加水分解によるパントテン酸カルシウムのための出発点（ドイツ特許（DE-A）第 2 2 2 3 2 3 6 号明細書）

—1, 3-プロピレンジアミン、

これらは、薬剤、ポリアミド及び植物保護剤に、使用される（ドイツ特許（DE-A）第 3 2 4 8 3 2 6 号明細書、ドイツ特許（DT）第 2 0 0 4 4 0 5 号明細書）。

10

【0025】

【実施例】

例 1

液体アンモニア 210 ml とアクリロニトリル 19 ml との混合物を、50℃で、150 バールの圧力下で、Fe₂O₃（1～2 mm 細片）51 g の充填されたカラム反応器にポンプ導通させた（h⁻¹あたり、触媒 g⁻¹あたりのアクリロニトリル 0.3 g の処理量）。交換率は 90% だった。22 時間の流過時間（on-stream period）の後に、流出物は、次の組成を有した（ガスクロマトグラフィー定量分析）。

【0026】

3-アミノプロピオニトリル	57.6 重量%
ビス（2-シアノエチル）アミン	33.1 重量%
アクリロニトリル	8 重量%

20

例 2

液体アンモニア 215 ml とアクリロニトリル 19 ml との混合物を、50℃で、180 バールの圧力下で、酸性イオン交換体（アンバーリスト（Amberlyst）15）29 g の充填されたカラム反応器にポンプ導通させた（h⁻¹あたり、触媒 g⁻¹あたりのアクリロニトリル 0.53 g の処理量）。交換率は 99.4% だった。20 時間の流過時間の後、流出物は次の組成を有した（ガスクロマトグラフィー定量分析）。

【0027】

3-アミノプロピオニトリル	81.0 重量%
ビス（2-シアノエチル）アミン	18.2 重量%
アクリロニトリル	0.48 重量%

30

例 3

液体アンモニア 215 ml とアクリロニトリル 19 ml との混合物を、50℃、180 バールの圧力下で、アルカリ性イオン交換体（レワチット（Lewatit）MP-600）36 g の充填されたカラム反応器にポンプ導通させた（h⁻¹あたり、触媒 g⁻¹あたりのアクリロニトリル 0.4 g の処理量）。交換率は 99.4% だった。20 時間の流過時間の後、流出物は次の組成を有した（ガスクロマトグラフィー定量分析）。

【0028】

3-アミノプロピオニトリル	77.8 重量%
ビス（2-シアノエチル）アミン	20.2 重量%
アクリロニトリル	0.48 重量%

40

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/755 (2006.01) B 0 1 J 23/74 3 2 1 X
B 0 1 J 31/08 (2006.01) B 0 1 J 31/08 X
- (72)発明者 トム ヴィツェル
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン クリーミルトシュトラッセ 3 4
- (72)発明者 ルードルフ クンマー
 ドイツ連邦共和国 フランケンタール クロイツシュトラッセ 6
- (72)発明者 フランツ メルガー
 ドイツ連邦共和国 フランケンタール マックススレフォークトシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 ギド フォイト
 ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ツェントグラーフエンシュトラッセ 4 1
- (72)発明者 マルティン ブルーダーミュラー
 ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェーバーシュトラッセ 7
- (72)発明者 クラウスーウルリッヒ プリースター
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン バナーター シュトラッセ 4
- (72)発明者 ヴォルフガング ハーダー
 ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ベルクヴァルトシュトラッセ 1 6

審査官 吉住 和之

- (56)参考文献 特公昭45-039085 (JP, B1)
 米国特許第04211725 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 253/18
 B01J 23/745
 B01J 23/75
 B01J 23/755
 B01J 31/08
 C07B 61/00
 C07C 255/24
 CA(STN)
 REGISTRY(STN)