



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202444687 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：113111906 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C209/48 (2006.01) C07C209/86 (2006.01)
C07C211/27 (2006.01) B01D35/06 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/31 日本 2023-058898

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：杉田卓也 SUGITA, TAKUYA (JP)；大谷貴之 OHTANI, TAKAYUKI (JP)；宗安邦明 MUNIYASU, KUNIYAKI (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱
苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法

(57)摘要

一種苯二甲胺之製造方法，係將二氰基苯予以氫化以製造苯二甲胺的製造方法，包括下列步驟：將前述二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及前述觸媒之至少一部分的混合液，以及使前述混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附將前述觸媒分開；前述磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手段。

A method for producing xylylenediamine by hydrogenating dicyanobenzene, the method including a step of hydrogenating the dicyanobenzene in the presence of a catalyst to obtain a mixed liquid containing at least a reaction product and at least a portion of the catalyst, and a step of using magnetic attraction to separate the catalyst by passing the mixed liquid through the inside of a magnetic strainer, wherein the magnetic strainer comprises a main body with an opening section, a lid member disposed on the opening section of the main body, and a magnetic attraction unit which is provided inside the main body and is separated from the lid member.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING XYLYLENEDIAMINE, AND
METHOD FOR CLEANING MAGNETIC STRAINER

【中文】

一種苯二甲胺之製造方法，係將二氰基苯予以氫化以製造苯二甲胺的製造方法，包括下列步驟：將前述二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及前述觸媒之至少一部分的混合液，以及使前述混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附將前述觸媒分開；前述磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手段。

【英文】

A method for producing xylylenediamine by hydrogenating dicyanobenzene, the method including a step of hydrogenating the dicyanobenzene in the presence of a catalyst to obtain a mixed liquid containing at least a reaction product and at least a portion of the catalyst, and a step of using magnetic attraction to separate the catalyst by passing the mixed liquid through the inside of a magnetic strainer, wherein the magnetic strainer comprises a main body with an opening section, a lid member disposed on the opening section of the main body, and a magnetic attraction unit which is provided inside the main body and is separated from the lid member.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING XYLYLENEDIAMINE, AND
METHOD FOR CLEANING MAGNETIC STRAINER

【技術領域】

【0001】

本發明關於新穎的苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法。

【先前技術】

【0002】

苯二甲胺作為聚醯胺樹脂、硬化劑等之原料、及異氰酸酯樹脂等之中間原料係有用的化合物。就苯二甲胺之製造方法而言，例如，已有人探討各種利用了二氰基苯之氫化的方法。作為將二氰基苯予以氫化來合成苯二甲胺之方法之一例，可列舉將二氰基苯作為原料進行2階段之氫化反應的方法，依照該方法可效率良好地製造高純度之苯二甲胺。作為藉由進行2階段之氫化反應來製造苯二甲胺的處理，例如，已有人提出藉由納入固液分離步驟以長期間穩定地獲得氰基苄胺含量低之高純度苯二甲胺的方法(例如參照下列專利文獻1。)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利6806290號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】

作為如上述般進行固液分離步驟的目的之一，可列舉將在苯二甲胺製造時從固定床反應器產生之來自觸媒之觸媒粉予以固液分離。如此的觸媒係存在於藉由氫化得到的反應溶液中，作為固液分離手段，例如已有人採用使用了磁石的磁力過濾器等。通常在使用磁力過濾器時，進行了既定時間之觸媒粉之除去後，為了防止因觸媒所致之後段之堵塞，需要定期地清掃除去附著於棒狀之磁力部(磁石)的觸媒微粉。

【0005】

但，一般的磁力過濾器係於過濾器蓋部設置棒狀之磁力部，所以在對磁力部進行清掃時須將過濾器本體打開後，以鏈吊車將磁力部連同有重量的蓋一起吊起並提升。而且，為了安全地進行，須將磁力過濾器所捕集到之觸媒之微粉迅速地進行清掃，期望開發出簡便且安全的過濾器清掃方法。

【0006】

本發明為了解決上述課題，旨在提供能進行磁力過濾器之迅速且簡便之清掃的苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法。

[解決課題之手段]

【0007】

本案發明人發現藉由使用具有蓋材與磁力吸附手段分開之結構的磁力過濾器，便可在清掃時僅將磁力吸附手段卸下從而能進行迅速且簡便並且安全的清掃，乃完成本發明。

【0008】

<1>

一種苯二甲胺之製造方法，係將二氰基苯予以氫化以製造苯二甲胺的製造方法，包括下列步驟：

將前述二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及前述觸媒之至少一部分的混合液，

使前述混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附以將前述觸媒分開；

前述磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手段。

<2>

如前述<1>之苯二甲胺之製造方法，其中，前述磁力過濾器在前述本體內部具備：支持前述磁力吸附手段之引導部、以及用於除去前述混合液中之固體的桶。

<3>

如前述<1>之苯二甲胺之製造方法，其中，前述磁力吸附手段具備：磁石、以及保持前述磁石之保持構件。

<4>

如前述<1>之苯二甲胺之製造方法，其中，

前述磁力過濾器在前述本體內部具備：支持前述磁力吸附手段之引導部、以及用於除去前述混合液中之固體的桶，

前述磁力吸附手段具備：磁石、以及保持前述磁石之保持構件，

藉由前述引導部，前述磁力吸附手段之前述保持構件係受支持。

<5>

如前述<1>～<4>中任一項之苯二甲胺之製造方法，更包括下列步驟：

從前述磁力過濾器之前述本體內取出和前述蓋材分開之前述磁力吸附手段，進行前述磁力吸附手段的清掃。

<6>

一種磁力過濾器之清掃方法，係藉由磁力吸附從包含藉由在觸媒存在下之二氰基苯之氫化而獲得之反應產物與觸媒的混合液將前述觸媒除去之磁力過濾器的清掃方法，

前述磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手段，

從前述磁力過濾器之前述本體內將和前述蓋材分開之前述磁力吸附手段取出，進行前述磁力吸附手段的清掃。

[發明之效果]

【0009】

依照本發明，可提供能進行磁力過濾器之迅速且簡便之清掃的苯二甲胺之製造方法、及磁力過濾器之清掃方法。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]係顯示本實施形態中之磁力過濾器之構成的概略圖。

[圖2]係顯示磁力過濾器中蓋材被關閉之狀態的概略圖。

[圖3](A)～(C)係用以說明本實施形態中之清掃步驟的概略圖。

[圖4]係顯示本實施形態之基本流程的流程圖。

【實施方式】

【0011】

本實施形態之苯二甲胺之製造方法(以下，有時稱為「本實施形態之製造方法」。)係將二氰基苯予以氫化以製造苯二甲胺的製造方法，包括下列步驟：將

二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及觸媒之至少一部分的混合液(以下，有時稱為「第1氫化步驟」。)，以及使混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附將觸媒分開(以下，有時稱為「固液分離步驟」)；磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手段。本實施形態之製造方法至少包括第1氫化步驟及固液分離步驟，視需要，也可更包括清掃步驟、液態氨除去步驟、第2氫化步驟等。

【0012】

又，本實施形態之磁力過濾器之清掃方法(以下，有時稱為「本實施形態之清掃方法」。)係藉由磁力吸附從藉由在觸媒存在下將二氰基苯予以氫化而獲得之包含反應產物及觸媒的混合液將觸媒除去之磁力過濾器的清掃方法，磁力過濾器具備具有開口部之本體、設置於本體之開口部的蓋材、以及設置於本體之內部且和蓋材分開之磁力吸附手段，從磁力過濾器之本體內將和蓋材分開之磁力吸附手段取出，進行磁力吸附手段的清掃。本實施形態之清掃方法相當於後述本實施形態之製造方法中的清掃步驟。

【0013】

依照本實施形態之製造方法及清掃方法，可對於將二氰基苯在觸媒存在下予以氫化而獲得之包含反應產物以及觸媒之至少一部分的混合液，使用具備蓋材以及和該蓋材分開之磁力吸附手段的磁力過濾器並利用磁力吸附將液中之觸媒除去。另一方面，如上所述，將磁力過濾器使用於觸媒粉之除去既定的時間後，會定期地實施清掃步驟來除去附著於磁力吸附手段之磁石的觸媒，以防止因觸媒所致之後段之堵塞。本實施形態中之磁力過濾器和以往不同，磁力吸附手段係和蓋材分開的另一構件，所以能使蓋材本身的重量減低，在清掃磁力過濾器時能輕易地進行蓋材的開閉，而且在清掃磁力過濾器時，無須將磁力吸附

手段連同沉重的蓋一起以鏈吊車吊起，可僅將磁力吸附手段從磁力過濾器內取出。因此，能大幅減低磁力過濾器清掃時的作業負擔。而且，也無須為了以鏈吊車所為之作業而準備，能迅速且簡便地清掃磁力過濾器，並且也能減輕對清掃者之身體的負擔。又，在清掃磁力過濾器時會向附著於磁力吸附手段之磁石表面的觸媒粉噴水等，會實施安全處置以抑制觸媒的發熱。依照本實施形態之製造方法及清掃方法，能夠簡便地取出磁力吸附手段，從而向觸媒粉所為之噴水作業亦能夠迅速進行，能更安全地進行清掃作業。

【0014】

如以上，依照本實施形態之製造方法及清掃方法，能進行磁力過濾器之迅速且簡便的清掃，從而能效率良好地製造苯二甲胺。

【0015】

又，依照本實施形態之製造方法，藉由採用2階段之氫化反應並在第1氫化步驟與第2氫化步驟之間包括固液分離步驟，便可不改變第2氫化反應之條件而長期間穩定地持續製造高純度的苯二甲胺。其理由尚未確定，但推測是因為將從第1氫化反應用之反應器流出的觸媒微粉在固液分離步驟中且在供給至第2氫化反應用之反應器之前予以除去，從而可防止第2氫化反應用之反應器中之觸媒微粉之堆積，進而可有效地抑制因堆積的觸媒微粉所導致之苯二甲胺之變質以及因其而受到促進的觸媒之凝聚。且據認為因此可不改變第2氫化反應之條件而長期間穩定地持續製造高純度的苯二甲胺。

【0016】

《磁力過濾器》

首先，針對本實施形態之製造方法及清掃方法中使用的磁力過濾器加以說明。本實施形態中之磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於前述本體之開口部的蓋材、以及設置於前述本體之內部且和前述蓋材分開之磁力吸附手

段。此處所稱「和蓋材分開之磁力吸附手段」，意指蓋材與磁力吸附手段並未直接或透過其它構件而連結等，可各自分別獨立地安裝於磁力過濾器。

【0017】

使用圖1及圖2就本實施形態中之磁力過濾器進行說明。圖1係顯示本實施形態中之磁力過濾器之構成之一例的概略圖。又，圖2係顯示磁力過濾器100中蓋材被關閉之狀態的概略圖。如圖1所示，磁力過濾器100具備具有開口部12之本體10、設置於本體10之開口部12的蓋材20、以及設置於本體10之內部且和蓋材20分開之磁力吸附手段30，並進一步在本體10內部具備支持磁力吸附手段30之引導部40、以及用於除去混合液中之固體的桶50。又，磁力過濾器100中，磁力吸附手段30具備磁石34、以及保持磁石34之保持構件32，且藉由引導部40，磁力吸附手段30之保持構件32係受支持。此處，圖1顯示出蓋材20移動後本體10之開口部12被打開的狀態，且為了顯示內部而成為省略了本體10之壁面之一部分的剖面圖。此外，圖1及圖2係概略圖，本實施形態中之磁力過濾器之構成不限於圖1所示者，且各構件的大小、形狀、構件間之比率不限於此。

【0018】

磁力過濾器100係在本實施形態中之固液分離步驟中設置的裝置，藉由使在第1氫化步驟中獲得之混合液通過本體10內，並藉由磁力吸附來至少將觸媒從混合液中分開。此外，在圖1所示之態樣中，磁力吸附手段30、引導部40及桶50係以在清掃步驟時可各自從本體10內部經由開口部12取出的方式設置。

【0019】

本體10具有開口部12，且在內部具有可設置磁力吸附手段30等的空間。如圖2所示，在固液分離步驟中，係蓋材20緊閉的狀態，本體10之開口部12係被封閉。如圖1及圖2所示，本體10具有供給口14及排出口16，在固液分離步驟中，將在第1氫化步驟中獲得之混合液由供給口14供給至本體10之內部。接著，已供

給至本體10之内部的混合液接觸到磁力吸附手段30且通過設置於桶50之濾器，藉此將混合液中的固體除去。接觸到磁力吸附手段30且通過桶50後的混合液由排出口16排出至本體10外。

【0020】

開口部12係設置於本體10之重量方向上側(圖1中之紙面上側)，於清掃步驟時被打開，其內徑係以能夠從開口部12將設置於內部之磁力吸附手段30取出的方式設定。

【0021】

蓋材20係以能夠在水平方向上轉動的方式安裝在本體10頂面之開口部12之端緣，於清掃步驟時藉由使蓋材20轉動來進行開口部12的開閉。惟，蓋材20的開閉機構並不限於水平方向上的轉動，只要能輕易地進行開閉，則也可為使其在水平方向上滑動、或藉由鉸鏈以在上下方向上打開從而進行開閉等其它之機構。此外，於固液分離步驟中在蓋材20封閉開口部12的狀態下，蓋材20亦可藉由螺栓等固定於本體10。

【0022】

磁力吸附手段30如圖1所示，具備磁石34、以及保持磁石34之保持構件32，藉由磁石34與已供給至本體10的混合液接觸，可將混合液內的觸媒吸附除去。如圖1所示，於保持構件32之重力方向下方(圖1中之紙面下方)安裝有複數個磁力構件36，各磁力構件36具備有複數個磁石34。就磁力吸附手段30之磁力，考量磁力吸附手段30之尺寸、溶液之流速等來選擇可除去觸媒微粉的磁力係較理想，具體而言，每1根磁力構件36宜為0.1～3特士拉(T)，更佳為0.5～2特士拉(T)。

【0023】

圖1中，磁力構件36具有棒狀之形狀。此處，圖1中顯示出已將磁力吸附手段30從本體10內取出的狀態，但在固液分離步驟中，磁力吸附手段30係收納於

本體10之內部，具體而言，磁力吸附手段30之保持構件32係受引導部40支撐以將磁力構件36的具有磁石34之部位的至少一部分收容於桶50內。此外，圖1中之磁力吸附手段30顯示出對保持構件32透過棒狀之磁力構件36設置有磁石34的構成，但本實施形態中之磁力吸附手段之構成不限於該態樣，也可為例如棒狀磁石直接或間接地安裝至保持構件的態樣等其它之構成。

【0024】

如圖1所示，磁力過濾器100可視需要在本體10內部具備支持磁力吸附手段30之引導部40、以及用於除去混合液中之固體的桶50。引導部40具有在本體10內支持磁力吸附手段30之保持構件32的作用。藉此，在設置有桶50時，相較於以桶50來直接支撐磁力吸附手段30的情況，可使磁力吸附手段30之負載分散於外周部，可減輕對桶50的負荷。又，引導部40係可組合複數個環狀構件而構成，但只要能夠在本體10內支撐磁力吸附手段30之保持構件32，則其構成並不限定。此外，圖1中引導部40之形狀係和桶50之上部之形狀相配合，其(下部在剖面觀察下為經傾斜切割後之形狀，但引導部40之形狀不限於此。

【0025】

桶50係具備有濾器的構件，可藉由濾器將通過桶50之混合液內之固體除去。圖1中桶50在剖面觀察下具有對圓筒狀之構件進行了傾斜切割後所得之形狀。具體而言，為了能將混合液中之固體捕集在桶50內，桶50之形狀係以使供給口14側之壁面之高度低於供給口14且使排出口16側之壁面之高度高於排出口16的方式構成。藉此，在經從供給口14供給後的混合液朝向排出口16流動的過程中混合液中的固體會被桶50之排出口16側之濾器捕集，能夠將固體收集於桶50內。惟，桶50不限於該形狀，只要是可藉由濾器將混合液內之固體除去的形狀，其形狀便不特別限定。

【0026】

如圖1所示，於本體10之內壁上沿著內壁設置有環狀之突起部18，桶50係以在本體10內被固定在空中的方式受突起部18支撐。藉此，相較於以桶50來直接支撐磁力吸附手段30的情況，可使磁力吸附手段30之負載經由突起部18亦分散至本體10內周部，可減輕對桶50的負荷。又，桶50係以被固定在空中的方式受突起部18支撐，故而桶50的底面也會產生液流，可使混合液的全量通過桶50。

【0027】

《清掃方法(清掃步驟)》

接下來，針對本實施形態之清掃方法(清掃步驟)使用圖3進行說明。圖3係用以說明本實施形態中之清掃步驟的概略圖。圖3中，圖3(A)顯示固液分離步驟中之磁力過濾器100之狀態。清掃步驟係從磁力過濾器之本體內取出和蓋材分開之磁力吸附手段，進行磁力吸附手段的清掃之步驟。本實施形態之製造方法藉由固液分離步驟進行了既定期間的觸媒粉的除去後，宜定期地實施清掃步驟來除去附著於磁力吸附手段之磁石的觸媒，以防止因觸媒所致之後段之堵塞。

【0028】

在固液分離步驟中，如圖3(A)中箭號所示，在第1氫化步驟中獲得之混合液被供給至磁力過濾器100內部。在磁力過濾器100內，混合液接觸到磁力吸附手段30的話，混合液中的觸媒便被除去。又，混合液中的其它固體在通過桶50時被桶50的濾器除去。經除去了觸媒等固體後的混合液，如圖3(A)中箭號所示被排出至磁力過濾器100外。

【0029】

圖3中，圖3(B)及(C)顯示清掃步驟中之磁力過濾器100之狀態。在清掃步驟中，停止混合液之供給後，如圖3(B)所示，藉由使蓋材20在水平方向上轉動以將磁力過濾器100之開口部12打開。接著，如圖3(C)所示，從磁力過濾器100內取出磁力吸附手段30，將吸附於磁石之粉上之觸媒等除去。此時，如上所述為了抑

制觸媒接觸到外界空氣而發熱，宜將磁力吸附手段30從磁力過濾器100內取出後，迅速對吸附於磁石的觸媒噴水等。

【0030】

又，在清掃步驟中，宜將引導部40及桶50與磁力吸附手段30一起從磁力過濾器100內取出並將桶50中捕集到的固體除去。

若清掃完畢，則使磁力吸附手段30等返回到磁力過濾器100內的既定位置，關閉蓋材20，再度實施固液分離步驟。

【0031】

在本實施形態之清掃方法(清掃步驟)中，可僅使用1個磁力過濾器，也可使用複數個。又，使用複數個磁力過濾器時，複數個磁力過濾器相對於從第1氫化步驟供給的混合液的流動，可串聯地配置，也可並聯地配置，也可為串聯及並聯的組合。又，使用複數個磁力過濾器時，可將設置於成為清掃對象之磁力過濾器之供給口及排出口的閥關閉，而切換混合液之流動，以使來自第1氫化步驟之混合液僅供給至成為非清掃對象之磁力過濾器。藉此，便無須因清掃步驟之實施而停止苯二甲胺之製造步驟，可持續地進行。

【0032】

《苯二甲胺之製造方法》

如上所述，本實施形態之製造方法包括第1氫化步驟及固液分離步驟，宜更包括對於經在固液分離步驟中使用後之磁力過濾器內進行清掃(磁力吸附手段之清掃)的清掃步驟；此外，視需要，還可設置氨分離步驟、精製步驟。

【0033】

又，本實施形態之製造方法可採用例如2階段之氫化反應。除第1氫化步驟之外還設置第2氫化步驟的話，便可將在第1氫化步驟中副生的氰基苄胺在第2氫化步驟中予以氫化從而效率良好地轉換成苯二甲胺。進一步，藉由在第1氫化步

驟與第2氫化步驟之間包括固液分離步驟，可不改變第2氫化反應之條件，而長期間穩定地持續製造高純度的苯二甲胺。

【0034】

作為本實施形態之製造方法之較佳的一例，可列舉包括下列(1)～(5)之步驟的方法。

(1)第1氫化步驟，將二氰基苯與含有液態氨之溶劑的混合物在觸媒存在下，在固定床反應器中予以氫化，獲得包含反應產物以及觸媒的混合液；

(2)氨分離步驟，將混合液中含有的液態氨分離除去；

(3)固液分離步驟，使混合液通過磁力過濾器內而進行固液分離，除去觸媒等固體成分；

(4)第2氫化步驟，針對除去固體成分後的混合液，以固定床反應器進行氫化；以及

(5)清掃步驟，從磁力過濾器之本體內取出和蓋材分開之磁力吸附手段，進行磁力吸附手段的清掃

【0035】

本實施形態之製造方法中，將固液分離步驟在氨分離步驟之後實施的話，固液分離步驟中流通的液量便會減少，所以可將設備縮小且設為較低壓，於工業上較有利。惟，上述(2)氨分離步驟與(3)固液分離步驟亦可順序顛倒，亦可在進行了固液分離步驟後，實施氨分離步驟。

以下，針對本實施形態之製造方法之各步驟詳細說明。

【0036】

<第1氫化步驟>

第1氫化步驟係將二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及觸媒之至少一部分的混合液之步驟。就本步驟而言，例如可將包含二氰基苯以及含有液態氨之溶劑的溶液在固定床反應器中予以氫化，獲得反應產物。

【0037】

(二氰基苯)

本步驟中使用的二氰基苯無特別限定，可為利用任何方法獲得的二氰基苯，但工業上宜為例如利用二甲苯之氨氧化反應獲得的二氰基苯。

【0038】

-氨氧化反應-

用於獲得二氰基苯的氨氧化反應可利用公知的方法來實施。具體而言，可藉由使混合有觸媒、二甲苯、氧氣及氨的反應原料反應來進行。氨氧化反應為流動床或固定床均可。氨氧化之觸媒可使用公知的觸媒，但宜含有鈮或鉻，含有鈮及鉻更佳。

【0039】

氨之量相對於二甲苯1莫耳，宜為2~20莫耳，更佳為6~15莫耳。氨之量為上述範圍內的話，則二氰基苯之產率良好，時空產率(space-time yield)亦高。就氧氣而言，也可將氧氣以氮氣、二氧化碳等進行稀釋而製成含氧氣之氣體來使用。

【0040】

作為含氧氣之氣體，宜使用空氣。氧之量相對於二甲苯1莫耳，宜為3莫耳以上，更佳為4~100莫耳。氧之量為上述範圍內的話，則二氰基苯之產率良好，時空產率亦高。反應溫度宜為300~500℃，更佳為330~470℃。溫度為上述範圍內的話，則二甲苯之轉化率良好，副產物受抑制，能以良好的產率製造二氰

基苯。壓力宜為常壓(大氣壓)~300kPa，反應原料之空間速度(Gas Hourly Space Velocity=GHSV)宜為500~5000h⁻¹。

【0041】

可收集以前述反應獲得之二氰基苯並將其作為原料使用於第1氫化步驟。關於二氰基苯之收集，可將氣體狀之氮氧化反應產物冷卻到二氰基苯會析出的溫度後進行收集，也可用水、適當的有機溶劑來收集氣體狀之氮氧化反應產物。收集時使用的有機溶劑宜為二氰基苯之溶解度高且對二氰基苯為鈍性的1種以上之有機溶劑，其中又以甲苯甲腈更佳。二氰基苯收集液可直接使用於第1氫化步驟，但宜在使用於第1氫化步驟之前，利用蒸餾將包括前述有機溶劑在內的具有比起二氰基苯更低之沸點的成分(低沸點成分)的一部分或全部分離。藉由如此般利用蒸餾將低沸點成分分離，能獲得二氰基苯，並且能將回收得到的有機溶劑再度使用於反應產物的收集。又，針對具有比起二氰基苯更高之沸點的成分(高沸點成分)的一部分或全部，亦可利用蒸餾或萃取予以分離。

【0042】

作為二氰基苯，例如可使用鄰苯二甲腈(1,2-二氰基苯)、間苯二甲腈(1,3-二氰基苯)或對苯二甲腈(1,4-二氰基苯)這3種異構物。依照上述氮氧化方法，可藉由適當選定作為對應之二甲苯的鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯來製造期望的二氰基苯。本實施形態之製造方法中，第1氫化步驟中之二氰基苯為間苯二甲腈且獲得之苯二甲胺為間苯二甲胺較為理想。

【0043】

(含有液態氮之溶劑)

本步驟中，可使二氰基苯溶解於含有液態氮的溶劑後，在觸媒之存在下，在液相中進行氫化。

作為含有液態氨之溶劑，可列舉(i)液態氨、(ii)液態氨與芳香族烴之混合溶劑、(iii)液態氨與苯二甲胺之混合溶劑、(iv)液態氨、芳香族烴及苯二甲胺之混合溶劑等。芳香族烴可使用一種或將二種以上混合使用。

【0044】

考量提高二氰基苯之氫化反應之產率的觀點，溶劑中之液態氨濃度宜高，具體而言為60質量%以上更佳，為100質量%又更佳。本步驟中之含有液態氨之溶劑的量無特別限定，相對於二氰基苯1質量份宜為1~99質量份，更佳為3~66質量份，又更佳為5~49質量份。溶劑的量為上述範圍內的話，則溶劑回收所需之能量較少，於經濟上較有利，且氫化反應中之苯二甲胺之選擇率亦良好。

【0045】

將二氰基苯溶解於含有液態氨之溶劑的溶解手段無特別限定，除使用靜態混合器等混合機之外，就防止析出之不溶成分朝混合機等附著的觀點，宜預先於溶解槽內將二氰基苯與含有液態氨之溶劑混合並使其溶解。此時，宜對於溶解槽內供給熔融狀二氰基苯以及含有液態氨之溶劑並使其溶解，必要的話也可使用攪拌手段。

【0046】

將二氰基苯溶解於含有液態氨之溶劑時，溶解槽內的壓力及溫度宜以使溶液保持液相的方式進行調整。例如，溶解槽內的壓力宜為0.5~15MPa，更佳為0.7~10MPa，又更佳為1~8MPa。又，溶解槽內的溶液溫度宜為3~140℃，更佳為5~120℃，又更佳為10~100℃。

【0047】

-固定床反應器-

本步驟中之氫化反應可使用固定床反應器來進行。固定床反應為批式、連續式中任一者均可，但為了使本發明之效果充分發揮，宜為連續式。

進行連續反應時，可採用使從氫化反應器出口獲得之氫化反應液之一部分連續地返回到氫化反應器的循環方式，也可如日本特開2008-31155號公報所記載將循環方式與單程(one pass)方式予以組合來使用。以連續式進行時，反應原料之空間速度(Liquid Hourly Space Velocity=LHSV)宜為 $0.1 \sim 10\text{h}^{-1}$ 。

以批式進行時，氫化反應時間宜為0.5～8小時。

【0048】

(觸媒)

作為本步驟中使用的觸媒，可使用公知的載持金屬觸媒、非載持金屬觸媒、雷氏觸媒、海綿觸媒、貴金屬觸媒等。尤其宜使用含有作為強磁性體之鎳及/或鈷的觸媒。觸媒之使用量為公知之二氰基苯之液相氫化所使用的量即可。

【0049】

(第1氫化步驟之反應條件)

本步驟中使用的氫氣也可含有不參與反應的雜質，例如甲烷、氮氣等。惟，氫氣中之雜質濃度高的話，為了確保必要的氫氣分壓，需要提高反應總壓力，於工業上較不利，所以包含氫氣之氣體中的氫氣濃度宜為50莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上。

【0050】

本步驟中，為了效率良好地製造苯二甲胺，宜提高將腈基轉化為胺甲基之氫化反應之進行程度，宜選擇將氫化反應後獲得之含有反應產物之混合液中之二氰基苯及氰基苄胺之濃度保持在低的狀態的反應條件。具體而言，宜將氫化反應後獲得之反應產物中的氰基苄胺相對於苯二甲胺的量保持在5.0質量%以下，保持在1.0質量%以下更佳，保持在0.2質量%以下又更佳。又，二氰基苯之轉化率宜為99.50%以上，為99.90%以上更佳，為99.95%以上又更佳。

【0051】

氫化反應之壓力及溫度宜以使溶液保持液相的方式進行調整。氫化反應之溫度宜為20～200℃，更佳為30～150℃，又更佳為40～120℃。氫氣壓力宜為1～30MPa，更佳為2～25MPa，又更佳為3～20MPa。

【0052】

<氨分離步驟>

氨分離步驟係將混合液中含有的液態氨分離除去之步驟。氨分離步驟可在第1氫化步驟與固液分離步驟之間進行，也可在固液分離步驟與第2氫化步驟之間進行。

【0053】

本步驟將在前步驟使用後的含有液態氨之溶劑中的液態氨的全部或一部分予以分離除去。當含有液態氨之溶劑包含芳香族烴等除液態氨以外之溶劑時，可僅將液態氨分離除去，也可將液態氨及液態氨以外之溶劑同時地分離除去。考量工業上的觀點，宜將液態氨及液態氨以外之溶劑同時地分離除去。

【0054】

本步驟中，將液態氨分離除去的方法並不特別限制，宜為例如利用蒸餾將液態氨分離除去的方法。前述蒸餾宜在加壓條件下進行，此時之壓力宜為0.2～3MPa。又，蒸餾時之溫度宜為50～200℃，更佳為70～180℃。就本步驟中可使用的蒸餾裝置而言，可使用填充塔、層板塔、閃蒸槽等公知的蒸餾裝置，蒸餾能以批式或連續式來實施。

【0055】

又，經本步驟之蒸餾後得到的混合液中的氨之量宜為1.0質量%以下。氨之量為1.0質量%以下的話，可防止蒸餾後之溶液之分壓上升，在後續的處理中便不需要高壓的反應器，於經濟上較有利。

【0056】

<固液分離步驟>

固液分離步驟係使前述混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附將前述觸媒分開之步驟，係將混合液中之觸媒等固體除去之步驟。

【0057】

本步驟中之固體成分主要為第1氫化步驟中所產生的不溶成分，但據認為主成分係來自第1氫化步驟中所使用之觸媒的觸媒粉，具體而言，粒徑為1~500 μm 之觸媒微粉係為主成分。

【0058】

在本步驟中，如上所述進行使用了本實施形態中之磁力過濾器的藉由磁力吸附所為之固液分離。本實施形態之製造方法因採用磁力吸附，可有效率地除去來自使用了鎳、鈷等具強磁性之成分的觸媒的觸媒微粉，可獲得幾乎不殘存觸媒微粉的溶液。此外，本步驟中，除使用了磁力過濾器的磁力吸附之外，還可採用使用了濾器的過濾等，可將磁力吸附和公知的吸附(利用分子間力進行之吸附等)、過濾或沉降分離手段一併使用。

【0059】

針對過濾時使用的過濾器不特別限定，例如可使用燒結金屬濾器。使用燒結金屬濾器時，該燒結金屬濾器之過濾孔徑宜為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下，又更佳為10 μm 以下。燒結金屬濾器之過濾孔徑為100 μm 以下的話，可效率良好地除去由第1氫化步驟流出之觸媒微粉。

就沉降分離而言，可列舉靜置分離、離心分離等。

【0060】

<第2氫化步驟>

第2氫化步驟(本步驟)係針對已藉由固液分離步驟除去了觸媒等的混合液中的反應產物，進一步以固定床反應器等進行氫化之步驟。本步驟中，將反應產

物中含有的已在第1氫化步驟中副生之氰基苄胺予以氫化，從而能獲得苯二甲胺，能提高反應產物中之苯二甲胺之純度。

【0061】

本步驟之氫化宜以連續式之固定床反應來進行。作為本步驟中使用之觸媒，可使用公知的載持金屬觸媒、非載持金屬觸媒、雷氏觸媒、海綿觸媒、貴金屬觸媒等。尤其可理想地使用含有鎳及/或鈷的觸媒。

若在第1氫化步驟中包含芳香族烴等除液態氨以外之溶劑時，則可在氨分離步驟中不將液態氨以外之溶劑分離除去，而直接使用於本步驟。

【0062】

本步驟中之氫化反應之溫度宜為30~150°C，更佳為40~120°C，又更佳為50~100°C。若為30°C以上則可有效地防止氰基苄胺之轉化率降低，若為150°C以下則能防止苯二甲胺之核氫化及脫胺基化進行，也能有效地防止苯二甲胺本身的熱變質。本步驟中之氫化反應之氫氣壓力宜為0.1~10MPa，更佳為0.5~8MPa，又更佳為1~4MPa。若為0.1MPa以上則可有效地防止氰基苄胺之轉化率降低，若為10MPa以下則可有效地防止苯二甲胺之核氫化及脫胺基化進行。

【0063】

當以連續式來進行第2氫化步驟時，反應原料之空間速度(LHSV)宜為0.1~10h⁻¹，更佳為0.1~3.0h⁻¹。若為0.1h⁻¹以上，則每單位時間可處理的量變多，於工業上較有利。又，若為10h⁻¹以下，則能使氰基苄胺之轉化率提高。

當以批式來進行本步驟中之氫化反應時，氫化反應時間宜為0.5~8小時。

【0064】

本步驟中氫化反應後獲得之溶液中之氰基苄胺相對於苯二甲胺的量宜保持在0.02質量%以下，保持在0.01質量%以下更佳，保持在0.005質量%以下又更佳，保持在0.001質量%以下又再更佳。藉由以將氰基苄胺之量保持在上述範圍內的

方式來適當調整溫度、氫氣壓力、反應時間或LHSV等反應條件，可獲得高純度的苯二甲胺。

【0065】

<精製步驟>

本實施形態之製造方法也可在第2氫化步驟之後包括將苯二甲胺予以精製之步驟。依照精製步驟，可將在第2氫化步驟中獲得之反應產物予以精製而得到更高純度的苯二甲胺。

本步驟中之精製方法例如利用蒸餾所為之方法較佳，該蒸餾宜使用理論板數2以上之蒸餾塔，使用理論板數5以上之蒸餾塔更佳。就蒸餾條件，宜在減壓下進行，壓力宜為1～10kPa。

【0066】

<清掃步驟>

本實施形態之製造方法中，如上所述，藉由固液分離步驟進行了既定時間之觸媒粉之除去後，宜定期地實施清掃步驟來除去附著於磁力吸附手段之磁石的觸媒，以防止因觸媒所致之後段之堵塞。

【0067】

<本實施形態之製造方法之流程>

針對本實施形態之製造方法之基本流程使用圖4進行說明。圖4係顯示本實施形態之基本流程的流程圖。如圖4所示，本實施形態之製造方法除包括第1氫化步驟及固液分離步驟之外，還可包括第2氫化步驟及清掃步驟。此外，圖4中，以使用了一個磁力過濾器的態樣為例進行說明。

【0068】

本實施形態之製造方法中，如圖4所示開始本實施形態之製造方法，首先，如步驟S1所示在第1氫化步驟中，將二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少

包含反應產物以及觸媒之至少一部分的混合液。第1氫化步驟例如可在氫化反應器中實施。在第1氫化步驟中獲得之混合液被送至固液分離步驟，移到步驟S2。

【0069】

如步驟S2所示，在第1氫化步驟中獲得之混合液被送至固液分離步驟。在固液分離步驟中，將混合液供給至磁力過濾器內，並利用磁力吸附手段將觸媒從混合液中分離。經在固液分離步驟中分離了觸媒等固體後的混合液被送至第2氫化步驟，移到步驟S3。此外，雖省略圖示，但可如上所述在固液分離步驟的前步驟(步驟S1與步驟S2之間)或後步驟(步驟S2與步驟S3之間)實施氨分離步驟，將混合液中的液態氨除去。

【0070】

如步驟S3所示，經在固液分離步驟中除去了觸媒等固體後的混合液被送至第2氫化步驟。在第2氫化步驟中，針對混合液中之反應產物，進一步以固定床反應器等進行氫化。在第2氫化步驟中，將反應產物中含有的已在第1氫化步驟中副生之氰基苄胺予以氫化，從而能提高反應產物中之苯二甲胺之純度。經步驟S3後所生成之苯二甲胺，視需要經過精製步驟等後，作為製品出貨。

【0071】

本實施形態之製造方法中，連續重複進行步驟S1～步驟S3並經過了既定期間後，移到步驟S4(清掃步驟)。在步驟S4中，如上所述，實施本實施形態之清掃方法(清掃步驟)，來將附著於磁力過濾器中之磁力吸附手段之表面的觸媒等除去。在本實施形態之製造方法中，實施清掃步驟之周期無特別限定，因應裝置之規模、苯二甲胺之生產量來適當決定。在本實施形態之製造方法中，若清掃步驟結束，則再度移到步驟S1，開始苯二甲胺之製造步驟。此外，圖4中係針對使用了一個磁力過濾器的例子進行說明，但如上所述，本實施形態之製造方法藉由使用複數個磁力過濾器，且將成為清掃對象之磁力過濾器之供給口及排出

口之各閥關閉，並且使其它的磁力過濾器保持運轉的狀態，便能夠不停止苯二甲胺之製造步驟，而進行磁力過濾器之清掃。此時，步驟S1～3與步驟S4會並行地實施。

【0072】

以上，針對本實施形態之製造方法及清掃方法進行了說明，但本發明不限於上述說明。

[實施例]

【0073】

以下，針對本實施形態之製造方法具體地說明。惟，本發明不限於以下的實施例。

[實施例1]

使用具有圖1所示之結構的磁力過濾器，實施第1氫化步驟以及固液分離步驟，且以間苯二甲腈與液態氨之混合液作為原料，合成間苯二甲胺。將反應液合計610kg予以通液後，關閉過濾器前後之閥並停止混合液之流動後，將過濾器下部之排液閥打開而將殘液排出。

然後，將上部蓋部之螺栓取下並將蓋挪開，取出附設有磁力棒之零件(磁力吸附手段)。然後，將附著於磁力棒之微粉以水洗去，並用擦拭布予以擦拭來進行磁力吸附手段之清洗。磁力過濾器之清掃所需之總作業時間為30分鐘，作業人數須有2人。

【0074】

[比較例1]

使用具有於蓋部連結有磁力部之結構的習知的磁力過濾器，實施第1氫化步驟以及固液分離步驟，且以間苯二甲腈與液態氨之混合液作為原料，合成間苯

二甲胺。將反應液合計610kg予以通液後，關閉過濾器前後之閥並停止混合液之流動後，將過濾器下部之排液閥打開而將殘液排出。

然後，將上部蓋部之螺栓取下並將鏈吊車安裝至把手後，直到磁力部(磁力吸附手段)露出為止，向上方拉升了約70-80cm。將蓋在予以吊持的狀態下往旁邊挪開後使之降下，將附著於磁力部之微粉以水洗去後，用擦拭布予以擦拭來進行磁力吸附手段之清洗。磁力過濾器之清掃所需之總作業時間為1小時，作業人數為3人，相較於實施例1，時間、人員皆須更多。

【0075】

2023年3月31日提申之日本專利申請案2023-058898號所揭示之全部內容納入本說明書中作為參照。

又，說明書中記載之全部文獻、專利申請案及技術規格，和具體且個別記載了將各個文獻、專利申請案及技術規格援用作為參照時相同程度地，援用於本說明書中作為參照。

【符號說明】

【0076】

- 10:本體
- 12:開口部
- 14:供給口
- 16:排出口
- 18:突起部
- 20:蓋材
- 30:磁力吸附手段
- 32:保持構件

- 34:磁石
- 36:磁力構件
- 40:引導部
- 50:桶
- 100:磁力過濾器
- S1,S2,S3,S4:步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種苯二甲胺之製造方法，係將二氰基苯予以氫化以製造苯二甲胺的製造方法，包括下列步驟：

將該二氰基苯在觸媒存在下予以氫化，獲得至少包含反應產物以及該觸媒之至少一部分的混合液，

使該混合液通過磁力過濾器內並藉由磁力吸附以將該觸媒分開；

該磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於該本體之開口部的蓋材、以及設置於該本體之內部且和該蓋材分開之磁力吸附手段。

【請求項2】

如請求項1之苯二甲胺之製造方法，其中，該磁力過濾器在該本體內部具備：支持該磁力吸附手段之引導部、以及用於除去該混合液中之固體的桶。

【請求項3】

如請求項1之苯二甲胺之製造方法，其中，該磁力吸附手段具備：磁石、以及保持該磁石之保持構件。

【請求項4】

如請求項1之苯二甲胺之製造方法，其中，

該磁力過濾器在該本體內部具備：支持該磁力吸附手段之引導部、以及用於除去該混合液中之固體的桶，

該磁力吸附手段具備：磁石、以及保持該磁石之保持構件，

藉由該引導部，該磁力吸附手段之該保持構件係受支持。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之苯二甲胺之製造方法，更包括下列步驟：

從該磁力過濾器之該本體內取出和該蓋材分開之該磁力吸附手段，進行該磁力吸附手段的清掃。

【請求項6】

一種磁力過濾器之清掃方法，係藉由磁力吸附從包含藉由在觸媒存在下之二氰基苯之氫化而獲得之反應產物與觸媒的混合液將該觸媒除去之磁力過濾器的清掃方法，

該磁力過濾器具備：具有開口部之本體、設置於該本體之開口部的蓋材、以及設置於該本體之內部且和該蓋材分開之磁力吸附手段，

從該磁力過濾器之該本體內將和該蓋材分開之該磁力吸附手段取出，進行該磁力吸附手段的清掃。

【發明圖式】

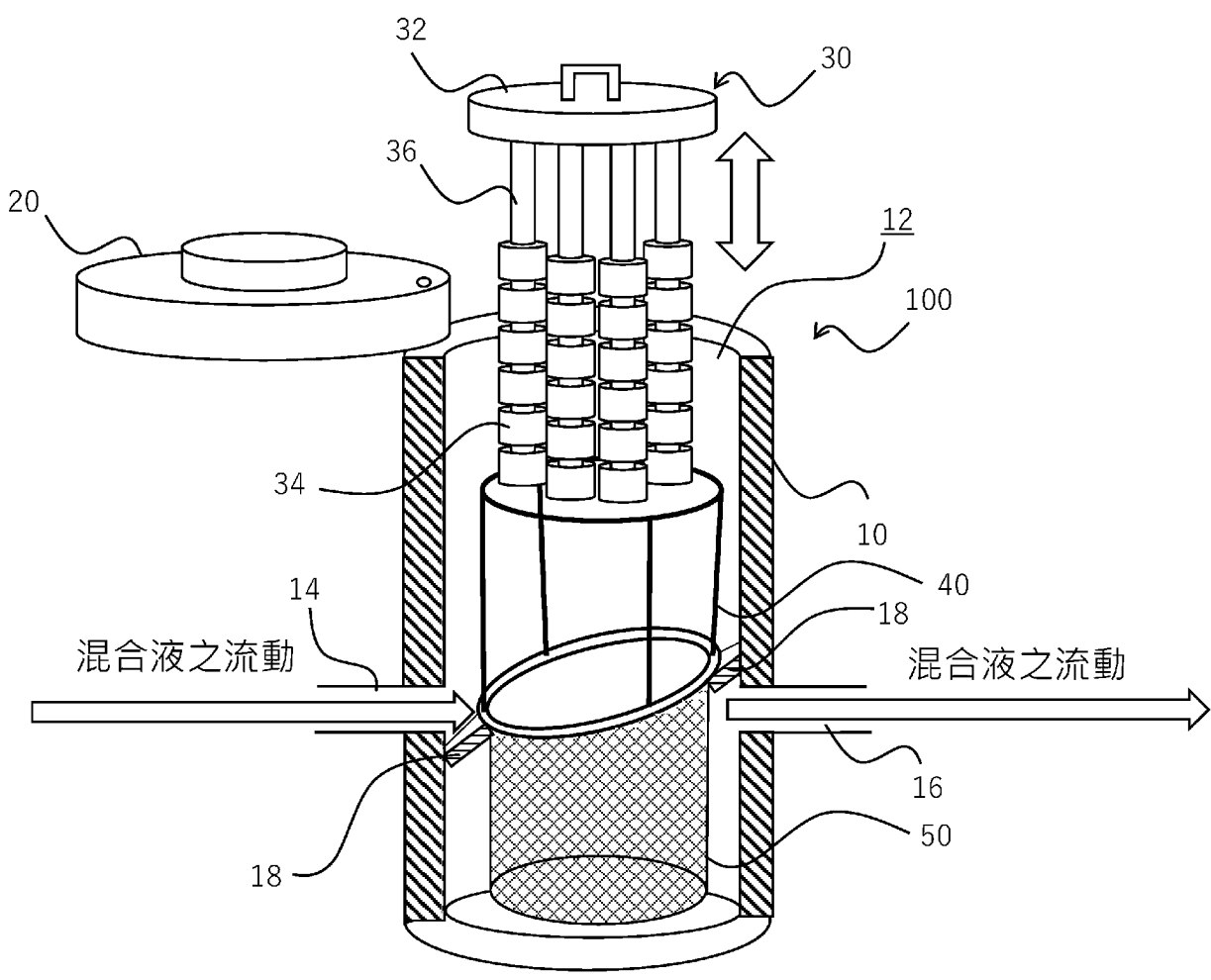


圖 1

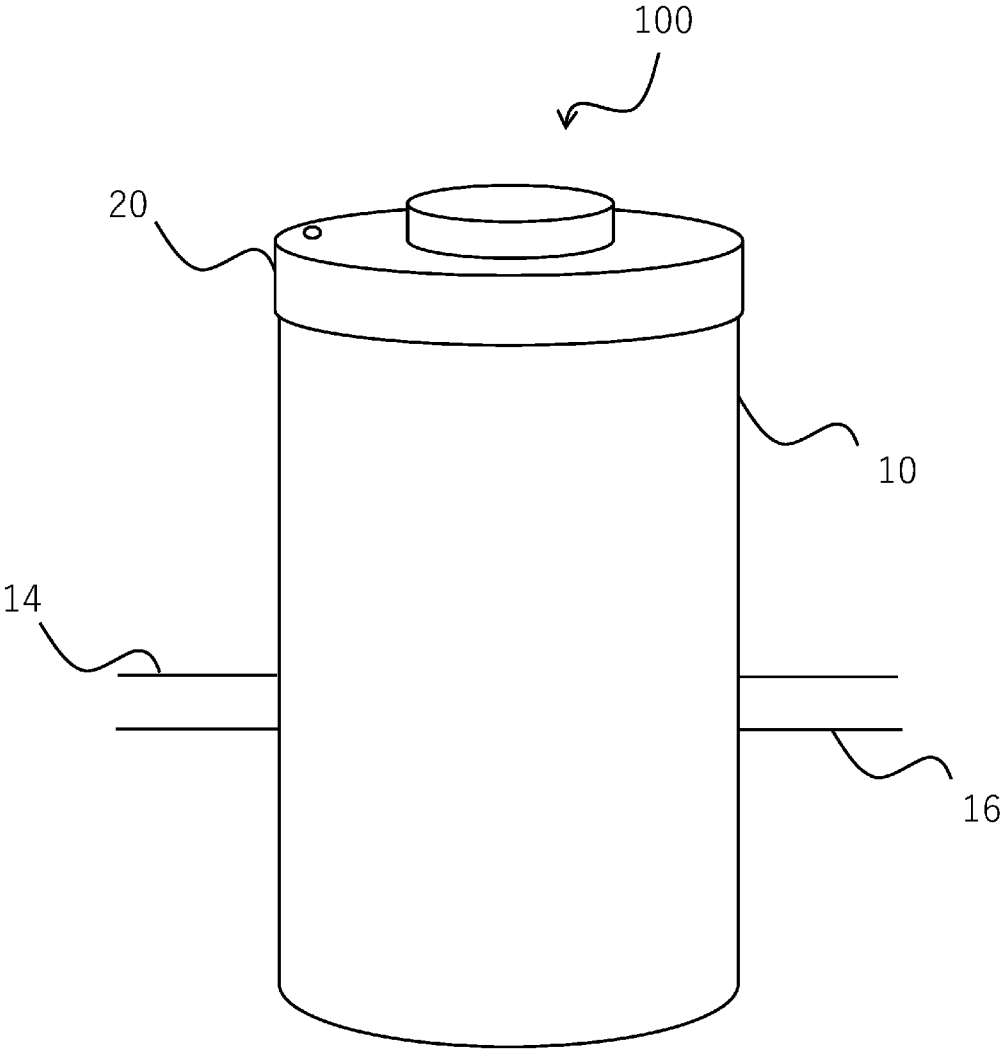


圖 2

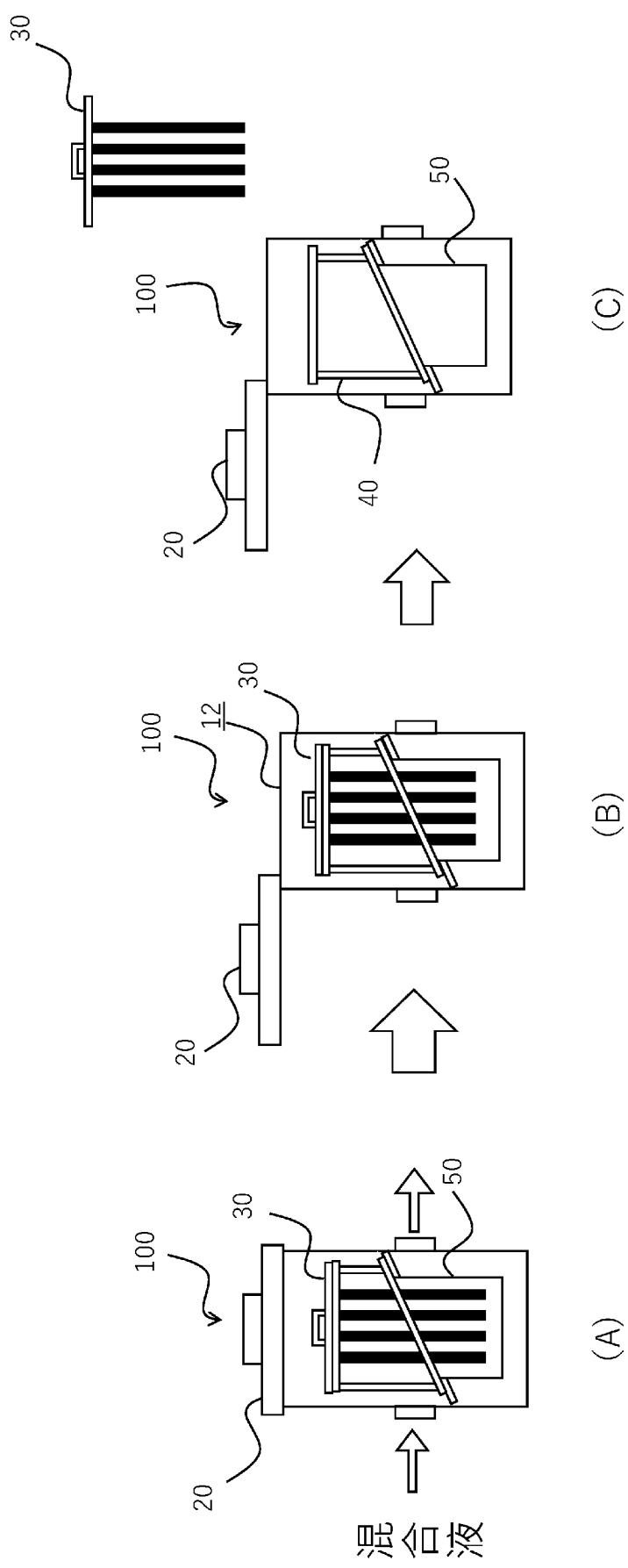


圖 3

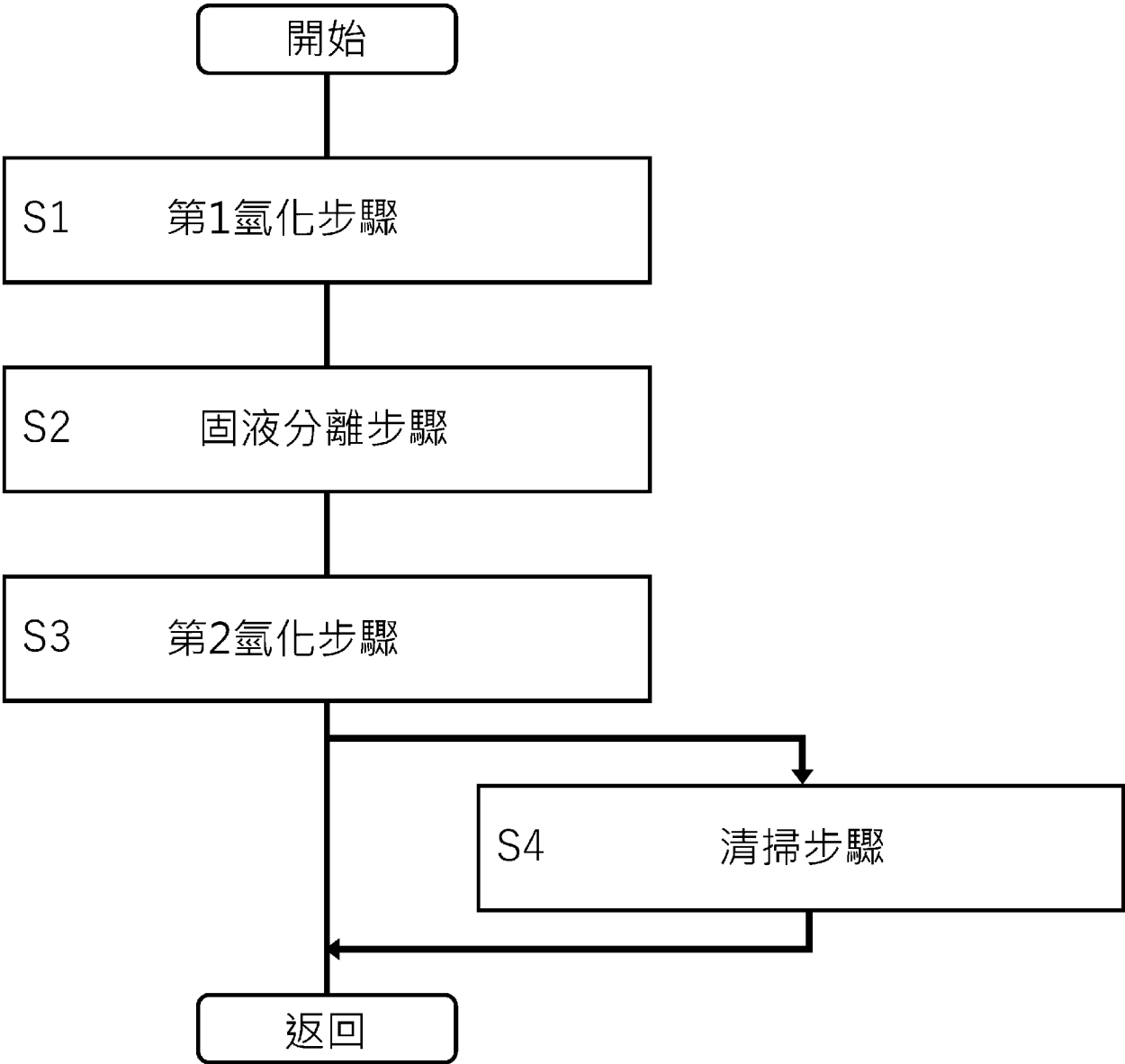


圖 4