

發明專利說明書

PD1072414(3)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96117778

※申請日期：96.5.18

※IPC 分類：

C07C 211/48 (2006.01)

C07C 211/82 (2006.01)

C07C 211/47 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

伸萇二胺之製法

METHOD OF PRODUCING XYLYLENEDIAMINE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

三菱瓦斯化學股份有限公司(三菱瓦斯化学株式会社)

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

代表人：(中文/英文)(簽章)

小高英紀

ODAKA, HIDEKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內 2 丁目 5 番 2 號

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 菅原朋宏/SUGAWARA, TOMOHIRO

2. 阿部崇文/ABE, TAKAFUMI

3. 熊野達之/KUMANO, TATSUYUKI

4. 加藤金司/KATO, KINJI

國籍：(中文/英文)

1.~4. 日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/05/18 特願 2006-138812

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術區域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於作為樹脂硬化劑及其原料、聚醯胺樹脂與異氰酸酯之中間原料等的伸萇基二胺之製造方法。

【先前技術】

近年來尤其是需求作為異氰酸酯之中間原料的氰苄基胺含量低之高純度伸萇基二胺。此類用途中，要求氰苄基胺含量為 0.02 重量 % 以下之高純度伸萇基二胺。因此，要求工業上可有利地製造氰苄基胺含量低之高純度伸萇基二胺的方法。

已知伸萇基二胺係將苯二甲腈類在液態氨及 / 或有機溶媒存在下進行接觸氫化而得 (例如，特公昭 51-24494 號公報與特開 2002-105035 號公報)。苯二甲腈類係具有較高融點之化合物，因此必須使用液態氨或有機溶媒。尤其是，習知液態氨係生成氫化反應中所生成之亞胺中間體與腈基反應之寡聚物等，可有不佳之副反應的抑制作用。因此，使用大量液態氨的情形為多。

另外，該接觸氫化反應係梯段反應從苯二甲腈類成為氰苄基胺，從氰苄基胺成為伸萇基二胺，因此在反應系中必定同時有微量的氰苄基胺殘存。

以 1 回通過之流通反應或間歇式反應進行接觸氫化反應的情況下，為了抑制前述之副反應而必須大量使用液態氨。因此，由於基質濃度降低所顯示的反應速度降低，而使氰苄基胺變得容易殘存。國際公開第 2005/026098 號小冊

中記載，爲了抑制溶媒的使用量，將部分反應液抽出，與供給之新鮮原料混合使其再度反應之循環反應方式。但是，該情況下，由於基質濃度降低，氰苄基胺容易殘存。

氰苄基胺係在放置時，放出與著色同時分解之氨，形成黏調高分子物之不安定物質。又，即使是伸萇基二胺中含有之狀態亦顯示同樣的舉動，由於通常與對應之伸萇基二胺的沸點差小，因此難以藉由一般的蒸餾來分離。

製造氰苄基胺含量低之伸萇基二胺之方法，已知將苯二甲腈類在液態氨及/或有機溶媒的存在下進行接觸氫化後，將除去溶媒所得之粗伸萇基二胺(氰苄基胺含量高之伸萇基二胺)進行鹼處理之方法(例如，特公昭 45-14777 號公報)；或使粗伸萇基二胺在水存在下，接觸含鐵之氧化物或鐵與鉻之氧化物的觸媒之方法(例如，特公昭 57-27098 號公報)等。

但是，雖然鹼處理的方法可得到氰苄基胺含量少之伸萇基二胺，但是結果會排出含鹼廢液。該廢液係在中和後做活性污泥處理、焚燒處分，但因含鹼而在此處理中有困難。使粗伸萇基二胺在水之存在下，接觸含鐵之氧化物或鐵與鉻之氧化物的觸媒的方法，需要有用其他方法將反應用水予以餾去的步驟，在工業性上爲不利。又，在各方法的情形下，也因爲將中間體之氰苄基胺變換爲高沸點物質進行除去，而沒有效率。

又，特開 2004-292435 號公報中揭示，在腈轉化率爲 90mol% 以上至小於 99.9mol% 之範圍使進行氫化反應之步

驟(a)，與在比步驟(a)高 10℃ 以上之反應溫度、腈轉化率比步驟(a)之轉化率更高，且到 99.5mol% 以上為止進行氫化反應之步驟(b)的 2 個步驟中，在溶媒存在下，藉由把苯二甲腈類氫化，而能夠以良好收率製造氰苄基胺含量少之高純度伸荏基二胺。

該方法係可得到氰苄基胺含量少之高純度伸荏基二胺的一個方法。但是，因反應溫度高而在步驟(a)中引起不佳的副反應，爲了抑制該副反應，所以必須調整在步驟(a)之腈轉化率與反應溫度，在操作方面係爲繁雜。又，由於通常在反應溶媒存在下進行氫化反應，因此基質濃度變低，而必要有相當量的觸媒。

【發明內容】

本發明係提供工業上有利於製造氰苄基胺含量低、高品質之伸荏基二胺的製造方法。

本發明人等發現：以液態氨或液態胺及有機溶劑構成之混合溶媒進行苯二甲腈類之接觸氫化反應(接觸氫化處理)，之後，至少除去液態氨，一旦取得反應生成物，將得到之反應生成物在觸媒存在下，以溫和條件下再度進行接觸氫化處理後，進行蒸餾精製，而可以良好收率得到氰苄基胺含量低、高品質之伸荏基二胺。

也就是說，本發明爲含有以下順序步驟之伸荏基二胺之製造方法：

- (1) 對由苯二甲腈類、與液態氨、或與液態氨及有機溶劑構成之混合液實施第 1 接觸氫化處理，將前述苯

二甲腈類氫化而得到反應生成物(A)之步驟，其中混合液之前述液態氨或液態氨及有機溶劑之含量為 80 重量 % 以上；

(2) 將反應生成物(A)中之液態氨除去而得到反應生成物(B)之步驟；

(3) 對反應生成物(B)實施第 2 接觸氫化處理，將氰苄基胺氫化而得到反應生成物(C)之步驟；與

(4) 將反應生成物(C)蒸餾，精製仲苄基二胺之步驟。

【實施方式】

關於本發明之製造方法，分別說明各步驟。

步驟(1)

步驟(1)為：對由苯二甲腈類、與液態氨、或與液態氨及有機溶劑構成之混合液實施第 1 接觸氫化處理，將前述苯二甲腈類氫化而得到反應生成物(A)之步驟，其中混合液之前述液態氨或液態氨及有機溶劑之含量為 80 重量 % 以上。

用於本發明之苯二甲腈類意指於苯環有 2 個腈基置換之化合物，又，更可以是除腈基以外被氟、氯等鹵原子；甲基、乙基等烷基或苯基置換之化合物。

此類苯二甲腈類可列舉，鄰苯二甲腈、間苯二甲腈、對苯二甲腈、2-氯代苯二甲腈、5-甲基間苯二甲腈、4-甲基間苯二甲腈、5-苯基間苯二甲腈等。

其中，較佳為間苯二甲腈、對苯二甲腈、4-與 5-甲基間苯二甲腈；更加為間苯二甲腈、對苯二甲腈。

本發明中，於混合液實施第 1 接觸氫化處理，將上述苯二甲腈類予以氫化而得反應生成物(A)。溶媒可使用液態氨、或液態氨及有機溶劑構成的混合溶媒。

作為混合溶媒使用時的有機溶劑，以將苯二甲腈類溶解且低沸點之芳香族烴、飽和脂肪族烴為適合，具體而言可列舉苯、甲苯、二甲苯類、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、己烷、環己烷等。該等之中尤其有利為，工業性上不增加處理化合物之二甲苯類。

液態氨與有機溶劑的重量比率可以任意地選擇，但較佳為相對於苯二甲腈類而言，液態氨的量為等量以上。藉由提高有機溶劑的比率，可使反應壓力降低，但在液態氨太少時，會有不良的副反應發生、反應收率降低的情形。

苯二甲腈類之接觸氫化反應的觸媒，可使用公知的載持金屬觸媒、非載持金屬觸媒、阮內(Raney)觸媒、貴金屬觸媒等。特別適合使用為含有鎳、鈷、或鈮之觸媒。

第 1 接觸氫化處理之方式可以是間歇式也可以是連續式。

間歇式可例示，於槽型反應器投入鎳、鈷的阮內金屬粉體狀觸媒的完全混合型方式。

連續式可例示，使用管狀反應器將成型的觸媒作為固定床，用上述混合液（原料溶液）與氫氣同時從反應器上部並列供給之灌液型連續反應器的方式。該方式為工業性簡便而較佳之方式。又，使用將原料溶液與氫氣從反應器上部並列供給之灌液型連續反應器時，可以是預先僅使原

料溶液與氫氣流通進行反應的一回通過方式；也可以是使原料溶液與部分反應器出口液及氫氣同時流通進行反應的循環方式。

第 1 接觸氫化處理之際，相對於混合液而言，液態氨、或液態氨與有機溶劑構成之混合溶媒較佳為使用 80 重量%以上，更佳為使用 90 重量%以上。

液態氨、或液態氨及有機溶劑所構成之混合溶媒的使用量比 80 重量%少時，由於不良反應而生成副生物，反應收率降低。

該液態氨、或液態氨及有機溶劑所構成之混合溶媒，相對於混合溶液之比例，在間歇式反應的情形係由原料苯二甲腈類與溶媒的組成算出。

在流通式的情況下，係從反應器入口中原料苯二甲腈與溶媒之組成算出。即，以流通式使部分反應生成物(A)在反應器入口循環方式的情況下，可從合併之組成算出新饋入之原料溶液與循環之反應生成物(A)。

觸媒使用量係根據觸媒種類、反應條件而不同，但在進行間歇式時，相對於原料苯二甲腈類的初期準備量 100 重量份而言，較佳為 0.1~200 重量份，更佳為 0.2~100 重量份。進行固定床式時，相對於原料苯二甲腈類之供給速度 1 重量份/小時而言，較佳為 0.1~20000 重量份，更佳為 0.2~7000 重量份。

第 1 接觸氫化處理之處理溫度較佳為 20℃~200℃，更佳為 30~180℃，尤佳為 40~150℃。又，氫分壓較佳為 3.0

~ 20.0 MPa，更佳為 4.0~15.0 MPa。

氫分壓在上述範圍時，可不用壓力高之耐壓反應器以減低成本，同時使伸萇基二胺之收率提高。

步驟(2)

步驟(2)為將反應生成物(A)中之液態氨除去而得到反應生成物(B)之步驟。

氨的除去方法，可列舉藉由降壓之方法及流通除去氮氣氣體等惰性氣體之方法等。

在第 1 接觸氫化處理時，在使用液態氨與有機溶劑構成之混合溶媒的情況下，可藉由前述方法從反應生成物(A)除去液態氨。關於是否要除去有機溶劑，可斟酌全部的製程來加以適當地選擇。關於進行有機溶劑的除去，也可以蒸餾進行。

在此，反應生成物(B)中伸萇基二胺及氰苄基胺的合計量較佳為 40 重量%以上，更佳為 60 重量%以上，進一步較佳為 80 重量%以上。藉由在 40 重量%以上，可以在穩定條件下進行接著的第 2 接觸氫化處理。

又，在步驟(2)中，為了除去氫氣及觸媒而不進行氫化反應。因此，步驟(1)中苯二甲腈類之氫化反應程度，可以藉由分析反應生成物(B)的組成物來推定。反應生成物(B)中所含的苯二甲腈類殘存量較佳為 100ppm 以下，更佳為分析檢測界限的 10ppm 以下。藉由使苯二甲腈類殘存量在 100ppm 以下，可抑制第 2 接觸氫化處理所用的觸媒活性惡化。也就是說，步驟(1)中苯二甲腈類的氫化反應程度係意

指原料苯二甲腈類的 99.99%以上為轉化之氫化程度。

相對於反應生成物(B)中伸荏基二胺之氰苄基胺的重量比較佳為 0.01 以下。藉由在 0.01 以下，可提高所得到的伸荏基二胺之品質。

又，反應生成物(B)中液態氨的量較佳為 1 重量%以下。

液態氨的量為 1 重量%以下時，可防止反應生成物(B)的分壓上昇，因此不需要更高壓之反應器。又，液態氨的殘存量少時，則必要之觸媒量變少等，而可有效率的進行第 2 接觸氫化處理。

步驟(3)

步驟(3)為對反應生成物(B)實施第 2 接觸氫化處理，將氰苄基胺氫化而得到反應生成物(C)之步驟。

藉由第 2 接觸氫化處理，反應生成物(B)中之氰苄基胺成為氫化之伸荏基二胺。因此，藉由本步驟，可更為降低氰苄基胺含量。

第 2 接觸氫化處理中可使用之觸媒，可列舉載持金屬觸媒、非載持金屬觸媒、阮內觸媒、貴金屬觸媒等。尤其適合者為將鎳及/或鈷載持於載體之物，其中又以鎳觸媒為適合。載體，可使用矽藻土、氧化矽、氧化鋁、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、碳等。將鎳及/或鈷載持於載體之觸媒時，鎳及/或鈷含量較佳為 10~80%，更佳為 30~70%，進一步較佳為 40~60%。

第 2 接觸氫化處理可以是間歇式也可以是連續式。間歇式，可列舉在槽型反應器中投入鎳或鈷的阮內金屬粉觸

媒，使其反應之完全混合型。連續式，可列舉用管狀反應器將作為固定床之成型觸媒原料(反應生成物(B))與氫氣從反應器上部並列供給的注液型連續反應器之方式，該方式因簡便而較佳。

第 1 接觸氫化處理及第 2 接觸氫化處理分別使用之接觸氫化反應裝置所用的材質，是 SUS304、SUS316、SUS316L 等不銹鋼。又，亦適合使用用於一般的耐壓容器之鐵或不銹鋼實施搪玻璃(glass lining)處理之容器。

第 2 接觸氫化處理的處理溫度為適時的決定，但較佳為 30℃ 至 150℃ 之範圍，更佳為 40℃ 至 100℃ 之範圍。如果在 30℃ 以上的話，可防止氰苄基胺轉化率顯著的降低。如果在 150℃ 以下的話，可防止反應生成物(B)中所含之大量伸荏基二胺之核氫化及脫胺基化大量地進行，並且可防止伸荏基二胺自體的熱變質。

第 2 接觸氫化處理中，氫分壓為適時地決定，但通常較佳為 0.1~10MPa 之範圍，更佳為 0.5~8MPa 之範圍，進一步較佳為 1~4MPa 之範圍。如果在 0.1MPa 以上的話，可防止氰苄基胺之轉化率顯著的降低。如果在 10MPa 以下的話，可防止反應生成物(B)中所含之大量伸荏基二胺之核氫化及脫胺基化大量地進行，並且可防止伸荏基二胺自體的熱變質。

以固定床連續流通式進行第 2 接觸氫化處理時，投入氫化反應器之原料流速為適時地決定。液空間速度(LHSV)較佳為 $0.1\text{h}^{-1} \sim 10\text{h}^{-1}$ 之範圍，更佳為 $0.1\text{h}^{-1} \sim 3.0\text{h}^{-1}$

之範圍。在 0.1 h^{-1} 以上的話，由於流速不會變得太慢，因而可防止每小時可處理的量極端地減少，在工業上為有利。又，可防止反應生成物(B)中所含之大量伸荏基二胺進行氫化分解。又， 10 h^{-1} 以下的話，氰苄基胺之轉化率不會變低，可維持充分的效果。

第 2 接觸氫化處理中，氫的量可適時地決定。該量係根據反應生成物(B)中氰苄基胺的含有量，較佳為使氣體空間速度(GHSV)為 500 h^{-1} 以下之範圍來加以決定，更佳為 200 h^{-1} 以下之範圍來加以決定。

相對於對生成物(B)施以第 2 接觸氫化處理後之伸荏基二胺而言，氰苄基胺之重量比較佳為 0.00005 以下。在 0.00005 以下時，相對於蒸餾精製後之伸荏基二胺，氰苄基胺之重量比簡單地變成在 0.00005 以下，而可得到高品質伸荏基二胺，因此較佳。

步驟(4)

步驟(4)為將反應生成物(C)蒸餾，精製伸荏基二胺之步驟。

蒸餾可使用填充塔、板式塔、閃蒸器等蒸餾裝置，間歇式或連續式中較佳為在減壓下實施。實施第 2 接觸氫化處理後所得到的反應生成物(C)中，可含有比伸荏基二胺更低沸點的化合物及更高沸點的化合物兩者。為了除去該兩者化合物，宜使用低沸分離蒸餾塔與高沸分離蒸餾塔的二根蒸餾塔進行蒸餾精製。或，使用 1 根蒸餾塔，從塔頂將沸點比伸荏基二胺更低之化合物抽出、從塔底將沸點比伸

荏基二胺更高之化合物抽出、再將伸荏基二胺從蒸餾塔之中間部抽出。

又，使用低沸分離蒸餾塔與高沸分離蒸餾塔 2 根蒸餾塔時，可以先以低沸分離蒸餾塔除去低沸點化合物後，再以高沸分離蒸餾塔從塔頂取得伸荏基二胺。或也可以先以高沸分離蒸餾塔除去高沸點化合物後，再以低沸分離蒸餾塔從塔底取得伸荏基二胺。

蒸餾塔的操作壓力較佳為 1～30kPa，更佳為 1～10kPa。蒸餾裝置底部的溫度較佳為 80～195℃，更佳為 100～185℃。

根據上述本發明之製造方法，可得到氰苄基胺含有量非常少，高品質之伸荏基二胺。又，以溫和條件可除去氰苄基胺，減低觸媒量同時降低裝置建設費。另外，以本發明之製造方法，變得不需要水除去步驟。

實施例

以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不受該等例子所限制。又，組成分析係使用氣相層析儀。殘存氮量之分析係使用微管電泳裝置。

<氣相層析儀分析條件>

裝置：Agilent 公司製 6890N 型

GC 管柱：J&D 公司 DB-1

GC 測定樣品：將各樣品液以甲醇稀釋後，添加作為內部標準之二苯基甲烷並測定。

<殘存氮量分析條件>

裝置：Agilent 公司製 微管電泳系統

測定樣品：將樣品以純水稀釋 10 倍後測定(檢測界限：約 10ppm)

實施例 1

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後將間苯二甲腈、液態氨的混合液(間苯二甲腈：液態氨 = 8.5：91.5(重量比))以 170g/h 的速度從反應管上方供給，且一邊以反應壓力 7.0MPa 壓入 30NL/h(前述「N」係表示標準狀態，以下相同)之氫氣，一邊以 70℃ 連續地進行 10 日的第 1 接觸氫化處理，生成反應生成物(A)。

使反應生成物(A)經由氣液分離器後，將液相部份間歇地由容器抽出，進行從容器的氣相部將氨以常溫、常壓到減壓·除去，進一步流通氮氣氣體除去殘存氨之操作，將反應生成物(B)間歇地抽出。將抽出之反應生成物(B)全部混合後，以氣相層析儀分析。間伸荏基二胺(meta-xylylene diamine)為 93.1 重量%、3-氰苄基胺為 0.6 重量%，3-甲基苄基胺為 0.02 重量%，未檢測到間苯二甲腈。殘餘成分為間伸荏基二胺之寡聚物類或以氣相層析儀未檢測出之高沸點聚合物。又，分析其餘殘存氨量，約 500ppm。

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將上述所得之反應生成物(B)1800g 以 75g/h 之速度從反應管上部供給，且一邊以反應壓力 2.0MPa 壓入 3NL/h 之氫

氣，一邊以 80℃ 進行第 2 接觸氫化處理。將氣液分離後，抽出反應生成物(C)，將其以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺為濃度 93.5 重量%、3-甲基苄基胺為 0.04 重量%、3-氰苄基胺濃度為 0.001 重量%以下。

將得到之反應生成物(C)用理論板數 10 段的蒸餾塔，以 6kPa 之減壓下進行蒸餾，得到純度 99.99%之精製間伸荏基二胺。又，所得之間伸荏基二胺中 3-氰苄基胺含量為 0.001 重量%以下。

實施例 2

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將實施例 1 所得之反應生成物(B)1500g 以 150g/h 之速度從反應管上部供給，且一邊以反應壓力 2.0MPa 壓入 3NL/h 之氫氣，一邊以 100℃ 進行第 2 接觸氫化處理。將氣液分離後，抽出反應生成物(C)，將其以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺濃度為 93.4 重量%、3-甲基苄基胺為 0.06 重量%、3-氰苄基胺濃度為 0.001 重量%以下。殘餘成分為間伸荏基二胺之寡聚物類、以氣相層析儀檢測不出之高沸點聚合物。

將所得之反應生成物(C)與實施例 1 同樣地蒸餾，得到純度 99.99%之精製間伸荏基二胺。又，所得之間伸荏基二胺中 3-氰苄基胺含量為 0.001 重量%以下。

實施例 3

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之

市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將間苯二甲腈、間二甲苯、液態氨之混合液(間苯二甲腈：間二甲苯：液態氨 = 6：10：84(重量比))以 240g/h 之速度從反應管上方供給，且一邊以反應壓力 7.0MPa 壓入 30NL/h 之氫氣，一邊以 70℃ 連續地進行 7 日的第 1 接觸氫化處理，生成反應生成物(A)。

使反應生成物(A)經由氣液分離器後，將液相部間歇地從容器抽出，進行從容器的氣相部將氨以常溫、常壓到減壓·除去，進一步流通氮氣氣體除去殘存氨之操作，將反應生成物(B)間歇地抽出。將抽出之反應生成物(B)全部混合後，以旋轉蒸發器餾去間二甲苯。以氣相層析儀分析餾去後之反應生成物(B)。間伸荏基二胺為 92.8 重量%、3-氰苄基胺為 0.8 重量%、3-甲基苄基胺為 0.01 重量%、間二甲苯 0.9 重量%，未檢測到間苯二甲腈。殘餘成分為間伸荏基二胺之寡聚物類、以氣相層析儀檢測不出之高沸點聚合物。又，分析另外之殘存氨量，但在檢測界限以下。

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將上述所得之反應生成物(B)1500g 以 150g/h 之速度從反應管上部供給，且一邊以反應壓力 4.0MPa 壓入 3NL/h 之氫氣，一邊以 100℃ 進行第 2 接觸氫化處理。將氣液分離後，抽出反應生成物(C)，將其以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺濃度為 92.9 重量%、3-甲基苄基胺為 0.09 重量%、3-氰苄基胺濃度為 0.001 重量%以下。

將所得之反應生成物(C)與實施例 1 同樣地進行蒸餾，得到純度 99.99%之精製間伸荏基二胺。又，所得之間伸荏基二胺中 3-氰苄基胺含量為 0.001 重量%以下。

實施例 4

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將間苯二甲腈、液態氨之混合液(間苯二甲腈：液態氨 = 1 : 3(重量比))以 57.8g/h 速度供給至反應管。另一方面，從設置在反應管下部之積液將部分反應液抽出，藉由齒輪泵予以昇壓，且經由液體質量流量(mass flow)以 173.4g/hr 進行循環，與前述之新輸入原料(未使用之上述混合液)一起從反應管上部供給。且一邊以反應壓力 7.0MPa 壓入 30NL/h 之氫氣，一邊以 70℃ 連續地進行 10 日的第 1 接觸氫化處理，生成反應生成物(A)。

此時，反應器入口之液態氨的量($57.8\text{g/h} \times 3/4 + 173.4\text{g/h} \times 3/4 = 173.4\text{g/h}$)相對於液態氨及間苯二甲腈混合液的量($173.4\text{g/h} + 57.8\text{g/h} \times 1/4 = 187.8\text{g/h}$)為 92 重量%。

使反應生成物(A)經由氣液分離器後，將液相部份間歇地由容器抽出，進行從容器的氣相部將氨以常溫、常壓到減壓·除去，進一步流通氮氣氣體除去殘存氨之操作，將反應生成物(B)間歇地抽出。

將抽出之反應生成物(B)全部混合後，以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺為 92.8 重量%、3-氰苄基胺為 0.7 重量%、3-甲基苄基胺為 0.02 重量%，未檢測到間苯二甲

腈。殘餘成分為間伸萇基二胺之寡聚物類、以氣相層析儀檢測不出之高沸點聚合物。又，分析另外的殘存氮量約 500ppm。

對於反應生成物(B)，以與實施例 1 同樣的條件進行第 2 接觸氫化處理，將氣液分離後，抽出反應生成物(C)。將其以氣相層析儀進行分析，間伸萇基二胺濃度為 93.2 重量%、3-甲基苄基胺為 0.04 重量%、3-氰苄基胺濃度為 0.001 重量%以下。

將所得之反應生成物(C)與實施例 1 同樣地進行蒸餾，得到純度 99.99% 之精製間伸萇基二胺。又，所得到的間伸萇基二胺中 3-氰苄基胺含量為 0.001 重量%以下。

實施例 5

將附有夾套之內容積 5L 的高壓釜以氮氣置換後、首先在氫氣流中以 200℃ 將經還原之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)30g、間苯二甲腈 8.5 重量%之液態氮溶液 1500g 投入後，在室溫下、氫氣中加壓至 6.0MPa 為止。之後，一邊攪拌一邊於夾套中流通溫水，將液溫加溫至 80℃ 為止。加溫同時高壓釜之內壓雖然一時上昇，但之後氮開始吸收，壓力降低，因此可進行間歇地供給氫氣，維持液溫 80℃、內壓 7.0~8.0MPa，進行第 1 接觸氫化處理。

確認高壓釜內壓力變低後，進一步以液溫 80℃ 繼續反應 1 小時後，在夾套中流通水到液溫降至室溫，之後一邊在夾套中流通水，一邊到常壓為止從高壓釜氣相部除去部分氮氣及氮，而得到反應生成物(A)。靜置 2 小時後，一邊

通過線內過濾器，一邊將反應生成物(A)移送至另外的內容積 5L 之高壓釜中。移送後，一邊在液中流通氮氣氣體，一邊在常溫下使壓力上昇到無改變，來除去氮。

之後抽出高壓釜內液體，得到反應生成物(B)130g。以氣相層析儀分析反應生成物(B)。間伸荏基二胺為 91.2 重量%、3-氰苄基胺為 0.5 重量%、3-甲基苄基胺為 0.05 重量%，未檢測到間苯二甲腈。殘餘成分為間伸荏基二胺之寡聚物、以氣相層析儀檢測不出之高沸點聚合物。又，分析另外的殘存氮量約 300ppm。

在內容量 30ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 15g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將上述所得之反應生成物(B)100g 以 7.5g/h 之速度從反應管上部供給，且一邊以反應壓力 2.0MPa 壓入 3NL/h 之氮氣，一邊以 80℃ 進行第 2 接觸氫化處理。將氣液分離後抽出液體，得到 80g 的反應生成物(C)。將其以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺濃度為 91.3 重量%、3-甲基苄基胺為 0.07 重量%、3-氰苄基胺濃度為 0.001 重量%以下。

將所得之反應生成物(C)與實施例 1 同樣地進行蒸餾，得到純度 99.99%之精製間伸荏基二胺。又，所得之間伸荏基二胺中 3-氰苄基胺含量為 0.001 重量%以下。

比較例 1

在內容量 400ml 的管狀縱型氫化反應器中填充 150g 之市售載持鎳觸媒(Ni 含量 50%)，將該觸媒氫還原。之後，將間苯二甲腈、液態氮之混合液(間苯二甲腈：液態氮 = 1：

3(重量比))以 57.8g/h 的速度從反應管上方供給，且一邊以反應壓力 7.0MPa 壓入 30NL/h 之氫氣，一邊以 70℃ 連續地進行 10 日的第 1 接觸氫化處理，生成反應生成物(a)。

使反應生成物(a)經由氣液分離器後，將液相部份間歇地由容器抽出，進行從容器的氣相部將氨以常溫、常壓到減壓·除去，進一步流通氮氣氣體除去殘存氨之操作，將反應生成物(b)間歇地抽出。

將抽出之反應生成物(b)全部混合後，以氣相層析儀進行分析。間伸荏基二胺為 85.3 重量%、3-氰苄基胺為 0.03 重量%、3-甲基苄基胺為 0.7 重量%，未檢測到間苯二甲腈。殘餘成分為間伸荏基二胺之寡聚物類、以氣相層析儀檢測不出之高沸點聚合物。又，分析另外的殘存氨量約 500ppm。

如此，在第 1 接觸氫化處理時，含液態氨之溶媒量太少的情況下，雖然氰苄基胺的量少，但是副反應導致之聚合物大量地生成，而使伸荏基二胺的收率大為降低。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明之伸荏基二胺的製法係依序含有以下步驟：對由苯二甲腈類、與液態氨、或與液態氨及有機溶劑構成之混合液實施第 1 接觸氫化處理，將前述苯二甲腈類氫化而得到反應生成物(A)之步驟，其中混合液之前述液態氨或液態氨及有機溶劑之含量為 80 重量 % 以上；將反應生成物(A)中之液態氨除去而得到反應生成物(B)之步驟；對反應生成物(B)實施第 2 接觸氫化處理，將氰苄基胺氫化而得到反應生成物(C)之步驟；與將反應生成物(C)蒸餾，精製伸荏基二胺之步驟。

六、英文發明摘要：

A method of producing xylylenediamine of the present invention includes the steps of: subjecting a liquid mixture of phthalonitriles with liquid ammonia or a mixture of liquid ammonia and an organic solvent to a first catalytic hydrogenation treatment, thereby hydrogenating the phthalonitriles to obtain a reaction product (A), wherein a content of the liquid ammonia or the mixture of liquid ammonia and an organic solvent is 80 wt% or more; removing the liquid ammonia in the reaction product (A) to obtain a reaction product (B); subjecting the reaction product (B) to a second catalytic hydrogenation treatment, thereby hydrogenating cyanobenzylamine to obtain a reaction product (C); and distilling the reaction product (C) to purify xylylenediamine.

十、申請專例範圍：

1.一種伸荏基二胺之製法，其含有以下順序之步驟：

(1) 對由苯二甲腈類、與液態氨、或與液態氨及有機溶劑構成之混合液實施第 1 接觸氫化處理，將前述苯二甲腈類氫化而得到反應生成物(A)之步驟，其中混合液之前述液態氨或液態氨及有機溶劑之含量為 80 重量%以上；

(2) 將反應生成物(A)中之液態氨除去而得到反應生成物(B)之步驟；

(3) 對反應生成物(B)實施第 2 接觸氫化處理，將氰苄基胺氫化而得到反應生成物(C)之步驟；與

(4) 將反應生成物(C)蒸餾，精製伸荏基二胺之步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項之伸荏基二胺之製法，其中相對於反應生成物(C)中之伸荏基二胺而言，氰苄基胺之重量比為 0.00005 以下。

3.如申請專利範圍第 1 項之伸荏基二胺之製法，其中相對於反應生成物(B)中之伸荏基二胺而言，氰苄基胺之重量比為 0.01 以下。

4.如申請專利範圍第 1 項之伸荏基二胺之製法，其中前述混合液中之液態氨或液態氨及有機溶劑之含量為 90 重量%以上。

5.如申請專利範圍第 1 項之伸荏基二胺之製法，其中前述第 2 接觸氫化處理係在鎳及/或鈷觸媒存在下進行。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。