



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I776935 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：107128106

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : C07C253/22 (2006.01)

C07C255/46 (2006.01)

C07C209/48 (2006.01)

C07C211/18 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/18 日本

2017-158153

(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：飯田昭文 IIDA, AKIFUMI (JP)；中野繪美 NAKANO, EMI (JP)；神原豐 KANBARA, YUTAKA (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 103124715A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

二氰基環己烷之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷。

The invention provides a method for producing dicyanocyclohexane, the method having a step of obtaining the dicyanocyclohexane by reacting cyclohexane dicarboxylic acid and/or a salt thereof, or a heated concentrate of an ammonia aqueous solution of cyclohexane dicarboxylic acid, with ammonia, in a solvent having a boiling point equal to or higher than the reaction temperature.



I776935

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二氰基環己烷之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING DICYANOCYCLOHEXANE

【中文】

本發明係提供一種二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷。

【英文】

The invention provides a method for producing dicyanocyclohexane, the method having a step of obtaining the dicyanocyclohexane by reacting cyclohexane dicarboxylic acid and/or a salt thereof, or a heated concentrate of an ammonia aqueous solution of cyclohexane dicarboxylic acid, with ammonia, in a solvent having a boiling point equal to or higher than the reaction temperature.

【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】

二氰基環己烷之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING DICYANOCYCLOHEXANE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於二氰基環己烷之製造方法。

【先前技術】

【0002】

雙(胺基甲基)環己烷係作為環氧硬化劑、聚醯胺、聚胺甲酸酯等的原料而使用之工業上重要的化合物。因此，已有人探討製造雙(胺基甲基)環己烷之方法。

例如專利文獻1及2揭示：利用二氰基環己烷的氫化反應來獲得雙(胺基甲基)環己烷。該二氰基環己烷亦為用以合成雙(胺基甲基)環己烷之重要的中間產物，故需要有效率地獲得它。

【0003】

專利文獻1及2揭示：藉由將選自於由對苯二甲酸、對苯二甲酸酯及對苯二甲醯胺構成之群組中之至少1種對苯二甲酸或其衍生物予以核氫化，且使得到的氫化對苯二甲酸或其衍生物亦即環己烷二羧酸或其衍生物與氨接觸並氰化，以製造二氰基環己烷。此時，氰化的反應溫度為280℃，氰化係於N,N-二甲基咪唑啉酮(沸點：226℃)、或乙二醇二甲醚(沸點：275℃)之溶劑中實施。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利第5640093號

[專利文獻2]日本專利第5562429號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

使環己烷二羧酸與氨接觸並實施氰化反應時，會產生雜質。就雜質而言，有氰化反應之產物即二氰基環己烷更進一步反應而生成的副產物，具體而言，可列舉二氰基環己烷之三聚物等。如此的副產物之生成，會造成目標物即二氰基環己烷的產率降低，或導致必須從產物中將副產物去除。因此，考慮有效率地獲得二氰基環己烷之觀點，需要抑制副產物的生成。

【0006】

本發明之課題為提供一種二氰基環己烷之製造方法，能以高產率獲得二氰基環己烷，且可抑制雜質的生成。

[解決課題之手段]

【0007】

本發明人們為了解決上述課題而進行深入研究後之結果發現：在環己烷二羧酸的氰化反應時，於沸點比氰化反應溫度高的溶劑中實施反應，藉此能以高產率獲得二氰基環己烷，且可抑制雜質的生成，乃至完成本發明。

亦即，本發明係如下所述。

【0008】

[1]

一種二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：

藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷。

[2]

如[1]所記載之二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：

利用在氨水溶液中之苯二甲酸的氫化反應來獲得前述環己烷二羧酸及/或其鹽、或前述環己烷二羧酸氨水溶液。

[3]

如[1]或[2]所記載之二氰基環己烷之製造方法，係使用經過前述獲得環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之步驟而獲得的反應液所含的氨水溶液之一部分，作為前述獲得二氰基環己烷之步驟的氨源。

[4]

如[1]~[3]中之任一項所記載之二氰基環己烷之製造方法，更具有如下步驟：

藉由將前述環己烷二羧酸氨水溶液加熱至100~200℃以去除至少一部分的水來獲得前述加熱濃縮物。

[5]

如[1]~[4]中之任一項所記載之二氰基環己烷之製造方法，其中，沸點為反應溫度以上之溶劑係選自於由烷基萘、硬脂醯胺、硬脂腈及三苯甲烷構成之群組中之一種以上。

[6]

一種雙(胺基甲基)環己烷之製造方法，係利用如[1]~[5]中之任一項所記載之二氰基環己烷之製造方法獲得二氰基環己烷後，更具有如下步驟：

利用對於前述二氰基環己烷之氫化反應來獲得雙(胺基甲基)環己烷。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供能以高產率獲得二氰基環己烷，且可抑制雜質的生成之二氰基環己烷之製造方法。

【實施方式】**【0010】**

以下，針對用以實施本發明之形態(以下也稱「本實施形態」)進行詳細說明。另外，本發明並不限於本實施形態，可在其要旨範圍內進行各種變化來實施。

【0011】

本實施形態之二氰基環己烷之製造方法具有如下步驟：

藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷(以下也簡稱為「氰化步驟」)。

【0012】

本實施形態之製造方法所使用的環己烷二羧酸中之環己烷環上的羧酸基的位置並無特別限制。就環己烷二羧酸而言，具體可列舉：1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、及1,4-環己烷二羧酸。它們之中，宜為1,4-環己烷二羧酸。

又，本實施形態中的環己烷二羧酸可為順式異構體，也可為反式異構體，亦可為順式異構體與反式異構體之混合物。

此外，本實施形態中的環己烷二羧酸也包含鹽的形態。本說明書中，環己烷二羧酸也包含鹽的形態，故也將「環己烷二羧酸及/或其鹽」簡單記載為「環己烷二羧酸」。

就環己烷二羧酸的鹽而言，例如可列舉：鈉、鉀等鹼金屬鹽、及銨鹽等。這些鹽可為單獨1種，也可為2種以上之混合物。又，就環己烷二羧酸的鹽而言，宜為環己烷二羧酸之銨鹽。

【0013】

在本實施形態之二氰基環己烷之製造方法中，就原料而言，可使用環己烷二羧酸及/或其鹽，也可使用環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物。

【0014】

在氰化步驟中使用作為原料之環己烷二羧酸，可利用常法製造而使用，也可取得市售品來使用。

製造環己烷二羧酸時，環己烷二羧酸宜利用對於氨水溶液中之苯二甲酸進行氫化反應而獲得。亦即，本實施形態之二氰基環己烷之製造方法，宜包含對於氨水溶液中之苯二甲酸進行氫化反應(以下也簡稱為「核氫化反應」)來獲得環己烷二羧酸、或環己烷二羧酸氨水溶液之步驟(以下也簡稱為「核氫化步驟」)。

又，苯二甲酸可為選自於由鄰位異構物、間位異構物、及對位異構物構成之群組中之1種，抑或為2種以上之混合物。苯二甲酸宜為對位異構物，亦即宜為對苯二甲酸。

【0015】

二氰基環己烷之製造方法藉由具有核氫化步驟，可將經過該步驟的反應液所含的氨水溶液之至少一部分用來作為氰化步驟中需要的氨。藉由如此進行，亦能使氨有效活用。

【0016】

核氫化步驟，例如藉由首先將觸媒與水進料於反應器內後，將氫氣導入到該反應器內直到達到預定的壓力，維持該壓力邊加熱邊攪拌懸浮液來將觸媒還原而活化。

就觸媒而言，例如可採用通常核氫化反應所使用的觸媒。就觸媒而言，例如可舉例金屬，宜為包含貴金屬之觸媒。就上述金屬而言，具體可列舉選自於由Ru、Pd、Pt及Rh等構成之群組中之至少1種。

觸媒也可為將作為活性成分之上述金屬載持於擔體上而成者。就上述擔體而言，例如可列舉選自於由碳、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、及 ZrO_2 等構成之群組中之至少1種。使用了擔體時的活性成分之金屬的載持量，相對於擔體100質量%，宜為0.1~10質量%。

反應可用懸浮床反應器或固定床反應器來實施。反應方式可選擇批式、半批式、連續式之任一種。

【0017】

又，觸媒活化時的系內之壓力可為常壓(氣相部分取代為氫)，也可為正壓。加壓而成為正壓時的系內之壓力宜為0.1~8MPa。為了維持正壓，也可適當地將氫氣導入到反應器內。此外，活化溫度宜為50~250℃。觸媒活化時的條件藉由在上述範圍內，可更有效且確實地將觸媒進行活化。又，攪拌時間為足以使觸媒活化之時間即可。

【0018】

然後，將反應器內冷卻，再將系內所殘存的氫氣排出到系外後，將苯二甲酸及氨水溶液進料於反應器內，再導入氫氣直到達到預定的壓力。此時，苯二甲酸的進料量相對於反應液整體，宜為2~20質量%。又，氨水溶液的進料量相對於苯二甲酸100莫耳%，宜為使氨成為200~400莫耳%之量。觸媒的使用量並無限制，考量載持的金屬觸媒之含量與反應所使用的苯二甲酸之量，適當地決定目標反應時間即可。藉由以成為上述範圍內的量之方式使用各原料等，可提高獲得的環己烷二羧酸之產率。

【0019】

然後，將反應器內加熱到預定的溫度，使核氫化反應進行。此時的反應溫度宜為40~150℃。反應壓力以氫分壓計宜為0.5~15MPa。另外，反應時間為充分地進行核氫化反應之時間即可。藉由將反應條件調整至上述範圍內，可提高獲得的環己烷二羧酸之產率及選擇性。又，為了將反應壓力維持在上述範圍內，也可適當地將氫氣導入到反應器內。

【0020】

如上述般進行來製造環己烷二羧酸時，反應液會含有氨水溶液與已生成的環己烷二羧酸之銨鹽。本實施形態之製造方法，可將核氫化步驟中生成的環己烷二羧酸以及氨水溶液之至少一部分用來作為氰化步驟需要的氨。藉此，能使氨有效活用。核氫化步驟後之反應液中的氨之中，可將5~25質量%之氨使用於氰化步驟中較理想。

【0021】

又，也可將經過核氫化步驟的反應液使用作為氰化步驟之原料液，而不利利用過濾等將環己烷二羧酸從經過核氫化步驟的反應液回收。藉由省略過濾步驟，可縮短從核氫化步驟到氰化步驟為止的時間，能減少勞力及費用。

【0022】

本實施形態之製造方法宜在氰化步驟之前，具有藉由將環己烷二羧酸之氨水溶液(亦即含有環己烷二羧酸之氨水溶液)進行加熱來將至少一部分的水去除而獲得上述加熱濃縮物之步驟(以下也簡稱為「加熱濃縮步驟」)。

加熱濃縮步驟中，氨的量之比例相對於環己烷二羧酸100莫耳，宜為100莫耳到200莫耳。又，加熱濃縮步驟中，初始的氨水溶液中之氨的濃度相對於氨水溶液之整體量，宜為0.1~10質量%。

此外，獲得加熱濃縮物時的加熱溫度宜為70℃~200℃。獲得加熱濃縮物時的壓力可為負壓，也可為常壓，亦可為正壓。

【0023】

藉由將各成分之濃度及/或加熱條件調整為上述範圍內，會有更提高氰化步驟之二氰基環己烷的產率之傾向。考慮使水從氨水溶液中揮發而去除並生成加熱濃縮物的觀點，將加熱溫度設定在 100°C ~ 200°C 之範圍內特佳。又，本實施形態中，就可將存在該加熱濃縮物中的氨有效地使用作為氰化反應之原料的觀點，將上述加熱濃縮物使用於氰化步驟係為有效。

【0024】

加熱濃縮步驟也可和其後的氰化步驟連續地實施。加熱濃縮物可為液體，也可為固體。

亦即，首先將環己烷二羧酸的氨水溶液與因應需要的水進料於反應器內，並導入鈍性氣體及因應需要的氨氣，使系內之壓力達到預定的壓力為止。其後，宜以使反應器內保持在 100°C ~ 200°C 之範圍內，同時使反應器內的壓力維持在一定的範圍內之方式，適當地將鈍性氣體導入到反應器內、或將反應器內的氣體排出，並獲得加熱濃縮物。在此，加熱濃縮物可藉由實施過濾等處理而分離成固體的形式，該固體也可因應需要供給於使該固體所含的水分乾燥之步驟。

然後，也可將觸媒與沸點為反應溫度以上之溶劑及氨氣導入到含有加熱濃縮物之反應器內，並將該反應器內之溫度及壓力調整為氰化步驟所需要的溫度及壓力，使氰化反應進行。此時，在獲得加熱濃縮物後再導入氨氣的話，可更有效率地利用氨，故較為理想。就上述鈍性氣體而言，例如可列舉：氮氣、以及如氬氣及氦氣之類的惰性氣體等。惟，也可不將鈍性氣體導入到系內。

【0025】

在氰化步驟中，首先，將環己烷二羧酸、或環己烷二羧酸的氨水溶液之加熱濃縮物，與沸點為反應溫度以上之溶劑、因應需要的水、及觸媒進料於反應器內，並導入鈍性氣體及適當地導入氨氣，使系內之壓力達到預定的壓力。導

入鈍性氣體及氨氣後之系內的預定的壓力可為負壓，也可為常壓，亦可為正壓。其後，將反應器內加熱到成為預定的溫度，以使反應器內的壓力維持在一定的範圍內之方式，適當地將鈍性氣體導入到反應器內，且反應器內同時進行攪拌，使氰化反應進行。

【0026】

在本實施形態之製造方法中，使用環己烷二羧酸作為反應基質時，藉由將氨導入到反應器內來使環己烷二羧酸與氨接觸。

就氨的導入方法而言，例如可列舉添加氨水溶液之方法、及導入氨氣之方法等。這些方法可單獨使用，也可組合使用。

又，將氨氣導入到反應器內時，其流量依反應的規模等而適當地調整即可，通常相對於環己烷二羧酸1莫耳，為每1小時0.1~5倍莫耳，宜為每1小時0.3~4倍莫耳，為每1小時0.5~3倍莫耳更佳。

【0027】

在本實施形態之製造方法中，使用環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物作為反應基質時，雖然反應器內已有氨存在，但考慮充分地使反應朝向二氰基環己烷進行之觀點，進一步實施氨的導入更佳。

就氨的導入方法而言，例如可列舉添加氨水溶液之方法、及導入氨氣之方法等。這些方法可單獨使用，也可組合使用。

又，將氨氣導入到反應器內時，其流量依反應的規模等而適當地調整即可，通常相對於環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物所含的環己烷二羧酸1莫耳，為每1小時0.1~5倍莫耳，宜為每1小時0.3~4倍莫耳，為每1小時0.5~3倍莫耳。

【0028】

將氨氣導入到反應器內時，氨氣的使用量相對於環己烷二羧酸100莫耳%，宜為200~1000莫耳%。藉此，可提高獲得的二氰基環己烷之產率。

【0029】

將鈍性氣體導入到反應器內時，其流量依反應的規模等而適當地調整即可，通常相對於環己烷二羧酸1莫耳，為每1小時0~50L，宜為每1小時0~40L，為每1小時0~30L更佳。

【0030】

在氰化步驟中，環己烷二羧酸的濃度相對於氨100莫耳%，宜為50~1000莫耳%。又，在氰化步驟中，氨水溶液中之氨的濃度相對於氨水溶液之整體量，宜為0.1~10質量%。

【0031】

觸媒可使用均勻系觸媒也可使用不均勻系觸媒。

就觸媒而言，可採用通常使用於氰化反應的觸媒，具體而言，可列舉：二氧化矽凝膠、氧化鋁、二氧化矽氧化鋁、水滑石(hydrotalcite)、氧化鎂、氧化鋅、氧化錫、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化錳、氧化鎢、五氧化釩、五氧化鈮、氧化鉭、氧化鎳、氧化銮、氧化釷等金屬氧化物。它們可為單體，也可為複合氧化物，亦可為經載持而成者。就載持成分而言，例如：鈉、鋰、鉀、銣、鉍等鹼金屬；錫、銻、鎂、鋁、鎢、釩、鐵、鎳、鉻、硼酸、鹽酸、磷酸等。

又，就觸媒而言，也可列舉：過銻酸、氧化銻等銻化合物；氧化二丁錫等有機錫化合物；參(三苯基膦)二氯化鈮(II)等鈮化合物；及氧化鈷等。

它們之中，考慮更有效且確實地使氰化反應進行之觀點，宜為氧化鋅及氧化錫。觸媒可單獨使用1種或將2種以上組合使用。此外，觸媒的使用量相對於環己烷二羧酸100質量%，宜為0.1~20質量%。藉由將觸媒設定為上述範圍內之量，可提高獲得的二氰基環己烷之產率。

【0032】

本實施形態之製造方法中的反應溫度，若為氰化反應會進行之溫度，則無特別限制，宜為270~400℃，為280℃~380℃更佳，為290℃~350℃再更佳。

本實施形態之製造方法中的反應壓力，可為負壓，也可為常壓，亦可為正壓。

反應時間為氰化反應會充分地進行之時間即可。藉由將各原料之濃度及/或反應條件調整為上述範圍內，可提高二氰基環己烷之產率。

【0033】

本實施形態之製造方法中的沸點為反應溫度以上之溶劑係指具有氰化步驟中的反應溫度以上之沸點之溶劑。在此，氰化步驟中的反應溫度係指從反應開始時到反應結束時的溫度，宜為從為了氰化之加熱開始到反應結束時的溫度。本實施形態中，藉由使用沸點為反應溫度以上之溶劑，可抑制如二氰基環己烷之三聚物等之雜質的生成，可獲得純度高的二氰基環己烷。

又，藉由使用沸點為反應溫度以上之溶劑，可防止溶劑在氰化步驟中於到達反應溫度前被餾去，並抑制溶劑的追加所致之成本。

此外，使用具有比起氰化步驟中的反應溫度更低之沸點之溶劑時，在氰化步驟後從反應混合物蒸餾純化二氰基環己烷時，需要先在較低溫度將該溶劑餾去。此時，不易將具有低沸點之溶劑完全去除，將二氰基環己烷蒸餾而得之餾分中會有溶劑混入，會有無法充分純化的傾向。因此，藉由使用沸點為反應溫度以上之溶劑，可輕易地實施二氰基環己烷與溶劑之分離。

【0034】

溶劑之沸點與反應溫度之差，宜為0℃以上，為20℃以上更佳，為50℃以上再更佳。藉由使溶劑之沸點與反應溫度之差為0℃以上，會有可防止溶劑在到達反應溫度前被餾去之傾向。又，藉由使溶劑之沸點與反應溫度之差為20℃以上，

會有在氰化步驟後之蒸餾所為之純化時，能以高純度獲得目標物之二氰基環己烷的傾向。

溶劑之沸點與反應溫度之差的上限並無特別限制，通常為300℃以下。

【0035】

本實施形態中的溶劑的沸點宜為300℃以上，為320℃以上更佳，為350℃以上再更佳。沸點藉由在300℃以上，會有氰化反應可順利地進行且可抑制如二氰基環己烷之三聚物等之雜質的生成之傾向。

沸點的上限並無特別限制，通常為600℃以下。考慮進一步抑制二氰基環己烷之三聚物等雜質的生成之觀點，沸點的上限宜未達500℃，未達430℃更佳，未達420℃再更佳。

【0036】

就沸點為反應溫度以上之溶劑而言，具體可列舉：十七烷、十九烷、二十二烷等脂肪族烷；十七烯、十九烯、二十二烯等脂肪族烯；十七炔、十九炔、二十二炔等脂肪族炔；十一烷基苯、十三烷基苯、十四烷基苯等烷基苯、二烷基苯及烷基萘等經烷基取代之芳香族；2,5-二氯苯甲酸、四氯苯二甲酸酐等酸或酸酐；十一醯胺、月桂醯胺、硬脂醯胺等醯胺化合物；十四腈、十六腈、2-萘基乙腈、硬脂腈等腈化合物；對氯二苯基膦、亞磷酸三苯酯等磷化合物；1,2-二苯基乙胺、三辛基胺等胺；2,2'-聯苯酚、三苯基甲醇等氫氧化物；苯甲酸苄酯、苯二甲酸二辛酯等酯；4-二溴苯基醚等醚；1,2,4,5-四氯-3-硝基苯、4,4'-二氯二苯甲酮等鹵化苯；2-苯基苯乙酮、蒽醌等酮以及三苯甲烷等。溶劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

在此，二烷基苯及烷基萘係包含1種或2種以上之於芳香環上具有烷基之苯或萘之芳香族烴系溶劑，能以市售品形式取得。

上述溶劑之中，宜為烷基萘、硬脂醯胺、硬脂腈及三苯甲烷。

【0037】

就本實施形態中所使用之沸點為反應溫度以上之溶劑而言，若為不妨礙環己烷二羧酸之氰化反應的進行者，亦可為在氰化步驟中，溶劑分子的一部分會分解及/或轉化者。分子的一部分會分解及/或轉化之溶劑，若為在分解、轉化前後不會妨礙氰化反應的進行者，則無特別限制，分解、轉化後之溶劑的沸點宜為反應溫度以上。

就會分解及/或轉化之溶劑而言，例如可例舉硬脂醯胺。硬脂醯胺在氰化步驟中，會發生分解、轉化，並能成為硬脂腈。硬脂腈之沸點在13kPa時為274°C(於常壓的沸點(依據沸點換算圖表所得的換算值)：360°C)，也仍適合作為氰化步驟中的溶劑。

【0038】

本說明書中「溶劑的沸點」係指液體的飽和蒸氣壓與外壓相等時的溫度。

本實施形態所使用之溶劑的沸點若為基於默克索引(Merck Index, Royal Society of Chemistry版)及Material Safety Data Sheet(MSDS)等資訊之沸點即可。考量該溶劑為由2種以上之成分構成等理由，沸點以如從蒸餾的起始點溫度到結束點溫度之範圍般較寬的方式表示時，於本實施形態中，係將蒸餾之起始點溫度與結束點溫度之中間值定義為沸點。

【0039】

沸點為反應溫度以上之溶劑的使用量相對於環己烷二羧酸之質量，宜為0.1倍量以上，為0.5倍量以上更佳，為1.0倍量以上再更佳，為1.5倍量以上又更佳，為2.0倍量以上再更佳。溶劑的使用量藉由為環己烷二羧酸的質量之0.1倍量以上，會有氰化反應可順利地進行，且可抑制如二氰基環己烷之三聚物等之雜質的生成之傾向。

又，沸點為反應溫度以上之溶劑的使用量相對於環己烷二羧酸之質量，宜為100倍量以下，為30倍量以下更佳，為10倍量以下再更佳。溶劑的使用量藉由為環己烷二羧酸的質量之100倍量以下，會有能以較佳的能量效率生產二氰基環己烷之傾向。

【0040】

也可藉由將以此方式得到的含有二氰基環己烷之反應液，因應需要進行蒸餾來回收二氰基環己烷(以下將該步驟稱為「蒸餾步驟」)。觸媒可於蒸餾前進行分離或使其失活，也可不使其失活。又，也可採用邊連續地供給原料，邊和氰化反應一起實施蒸餾之反應蒸餾。

蒸餾例如藉由以蒸餾器之系內壓力成為3.0kPa~4.0kPa、溫度成為180~230℃的方式，將蒸餾器從底部加熱同時在頂部冷卻，而於器內使氣液接觸來實施。藉此，可從蒸餾器的頂部選擇性地萃出二氰基環己烷並回收。

【0041】

又，本實施形態中，利用蒸餾以外的方法亦可回收目標物之二氰基環己烷。

具體而言，在反應溶液中，若有分層為含有二氰基環己烷之層與溶劑層之2層，則也可將含有二氰基環己烷之層與溶劑層分離而回收二氰基環己烷。就形成2層之溶劑而言，可列舉脂肪族烷、烷基萘、烷基苯等。利用層的分離之二氰基環己烷的回收，由於不需要加熱等，故在能量方面較優異。

【0042】

本實施形態之雙(胺基甲基)環己烷之製造方法具有利用對於如上述般進行而得到的二氰基環己烷進行氫化反應(以下也稱為「腈氫化反應」)而獲得雙(胺基甲基)環己烷之步驟(以下也簡稱為「腈氫化步驟」)。

雙(胺基甲基)環己烷之腈氫化反應可參照國際公開第WO2018/066447號小冊來實施。

【0043】

在腈氫化步驟中，首先將二氰基環己烷、溶劑、及觸媒進料於反應器內，並導入氫氣直到系內壓力達到預定的壓力。其後，進行加熱使反應器內達到預定的溫度，並以反應器內的壓力維持在一定的範圍內之方式，適當地將氫氣導入到反應器內，同時使腈氫化反應進行。

【0044】

就溶劑而言，也可採用通常使用於腈氫化反應之溶劑，具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、及三級丁醇等醇；間二甲苯、均三甲苯、及偏三甲苯(pseudocumene)之類的芳香族烴；以及液體氨。溶劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。又，就觸媒而言，也可採用通常腈氫化反應中使用的觸媒，具體而言，可使用含有Ni及/或Co之觸媒。通常可適當地使用以沉澱法將Ni及/或Co載持於 Al_2O_3 、 SiO_2 、矽藻土、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、及 ZrO_2 而成的觸媒、雷氏鎳(Raney nickel)、或雷氏鈷(Raney cobalt)作為觸媒。它們之中，考慮更有效且確實地使腈氫化反應進行之觀點，宜為雷氏鈷觸媒及雷氏鎳觸媒。觸媒可單獨使用1種或將2種以上組合使用。此外，觸媒的使用量相對於二氰基環己烷100質量%為0.1~150質量%的話較佳，為0.1~20質量%的話更佳，為0.5~15質量%的話再更佳。藉由以成為上述範圍內的量之方式使用觸媒，可提高獲得的雙(胺基甲基)環己烷之產率及選擇性。

【0045】

腈氫化步驟中的二氰基環己烷的濃度，考慮反應效率的觀點，相對於反應液之整體量，為1~50質量%的話較佳，為2~40質量%的話更佳。又，腈氫化步驟中的反應溫度為40~150℃的話較佳，反應壓力以氫分壓計為0.5~15MPa的話較佳。另外，反應時間為充分地進行腈氫化反應之時間即可。藉由將反應條件調整為上述範圍內，可提高獲得的雙(胺基甲基)環己烷之產率及選擇性。

第 15 頁，共 27 頁(發明說明書)

[實施例]

【0046】

以下基於實施例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不限於下列實施例。

【0047】

[實施例1]

將1,4-環己烷二羧酸(以下也記載為1,4-CHDA)10g(0.06mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28AN，沸點：430℃)20g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，使反應產物溶解於四氫呋喃，再將液中的觸媒以過濾去除後，利用氣相層析儀(以下也記載為GC)(島津製作所公司製型號名「GC2010 PLUS」、管柱：產品名「HP-5ms」，安捷倫(Agilent Technologies)股份有限公司製，長度30m×內徑0.25mm，膜厚0.25μm)進行分析。其結果，1,4-二氰基環己烷(以下也記載為1,4-CHDN)的產率為86.7mol%。

【0048】

另外，GC的分析條件如下所述。

載氣：He(恆壓：73.9kPa)

注入口溫度：300℃

檢測器：FID

檢測器溫度：300℃

管柱烘箱溫度：於100℃開始，以10℃/min昇溫至300℃並保持在300℃ 30分鐘)

【0049】

[實施例2]

將1,4-環己烷二羧酸10g(0.06mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之硬脂醯胺(東京化成公司製，沸點：12Torr，250~251℃(於常壓之沸點(依據沸點換算圖表所得的換算值)：410℃))20g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液中之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為89.2mol%。

【0050】

[實施例3]

將1,4-環己烷二羧酸10g(0.06mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之硬脂腈(東京化成公司製，沸點：13kPa，274℃(於常壓之沸點(依據沸點換算圖表所得的換算值)：360℃))20g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液中之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為88.7mol%。

【0051】

[實施例4]

將1,4-環己烷二羧酸10g(0.06mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之三苯甲烷(和光公司製，沸點：359℃)20g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始對反應液中鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為91.5mol%。

【0052】

[實施例5]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.80g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN，沸點：430℃)200g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：68NmL/min)與氨氣(流量：174NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以200rpm攪拌同時實施8小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為92.0mol%。

【0053】

[實施例6]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.80g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28

AN，沸點：430℃)201g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：68NmL/min)與氨氣(流量：348NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以200rpm攪拌同時實施5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為89.0mol%。

【0054】

[實施例7]

將1,4-環己烷二羧酸50g(0.29mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.40g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN，沸點：430℃)151g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：34NmL/min)與氨氣(流量：174NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以200rpm攪拌同時實施8小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為94.3mol%。

【0055】

[實施例8]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.80g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN，沸點：430℃)201g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：68NmL/min)與氨氣(流量：348NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以100rpm攪拌同時實施7小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為91.9mol%。

【0056】

[實施例9]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.81g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN，沸點：430℃)201g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：68NmL/min)與氨氣(流量：348NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為93.1mol%。

【0057】

[實施例10]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.80g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN，沸點：430℃)201g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並導入氨氣(流量：174NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以200rpm攪拌同時實施9小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為94.1mol%。

【0058】

[實施例11]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.20g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN, 沸點: 430°C)204g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後, 開始加熱並於170°C時導入氮氣(流量: 68NmL/min)與氨氣(流量: 348NmL/min)。進一步昇溫, 於270°C時開始反應液之鼓泡, 並昇溫至300°C。以200rpm攪拌同時實施7小時之氰化反應。

反應結束後, 實施和實施例1同樣的操作, 並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為95.2mol%。

【0059】

[實施例12]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.40g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN, 沸點: 430°C)200g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後, 開始加熱並於170°C時導入氮氣(流量: 68NmL/min)與氨氣(流量: 348NmL/min)。進一步昇溫, 於270°C時開始反應液之鼓泡, 並昇溫至300°C。以200rpm攪拌同時實施6小時之氰化反應。

反應結束後, 實施和實施例1同樣的操作, 並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為93.0mol%。

【0060】

[實施例13]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.40g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28 AN, 沸點: 430°C)200g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後, 開始加熱並於170°C時導入氮氣(流量: 68NmL/min)與氨氣(流量: 348NmL/min)。進一步昇溫, 於270°C時開始反應液之鼓泡, 並昇溫至300°C。以200rpm攪拌同時實施6小時之氰化反應。

第 21 頁, 共 27 頁(發明說明書)

min)與氨氣(流量：348NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施7小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為95.5mol%。

【0061】

[實施例14]

將1,4-環己烷二羧酸100g(0.58mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)1.60g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28AN，沸點：430℃)206g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之500mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：68NmL/min)與氨氣(流量：348NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以200rpm攪拌同時實施5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為81.0mol%。

【0062】

[實施例15]

將1,4-環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物12g(0.06mol(以1.8倍莫耳銨鹽的形式計算而得的質量))、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之烷基萘(松村石油公司製BARREL PROCESS OIL B-28AN，沸點：430℃)20g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20mL/min)與氨氣(流量：52mL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始反應液之鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為85.7mol%。

1,4-環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物係如下所述而製得。

首先，進料1,4-環己烷二羧酸50g(0.29mol)、28質量%氨水45g及水128g。於減壓下餾去水後，於70℃乾燥2小時。利用元素分析確認以1,4-環己烷二羧酸之質量為1時，已成為1.8倍莫耳之氨鹽。

【0063】

[比較例1]

將1,4-環己烷二羧酸30g(0.17mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.25g、作為溶劑之1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(東京化成公司製，沸點：220℃)30.1g、28質量%氨水23.5g及水6.7g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始對反應液中鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施6.5小時之氰化反應。

反應結束後，使反應產物溶解於替換四氫呋喃之甲醇，除此之外，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為9.7mol%。

【0064】

[比較例2]

將1,4-環己烷二羧酸30g(0.17mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g、作為溶劑之三乙二醇(東京化成公司製，沸點：276℃)6.1g、28質量%氨水23.5g及水6.7g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170℃時導入氮氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270℃時開始對反應液中鼓泡，並昇溫至300℃。以300rpm攪拌同時實施6.5小時之氰化反應。

第 23 頁，共 27 頁(發明說明書)

反應結束後，使反應產物溶解於替換四氫呋喃之甲醇，除此之外，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為54.6mol%。

【0065】

[比較例3]

將1,4-環己烷二羧酸10g(0.06mol)、作為觸媒之氧化鋅(關東化學股份有限公司製)0.24g及作為溶劑之正烷基苯(Great Orient Chemical(Taicang)公司製，沸點：293.5°C(蒸餾溫度：280~307°C))21g進料於附設有攪拌葉片、氣體導入管、熱電偶及脫水裝置之100mL之5口燒瓶內。其後，開始加熱並於170°C時導入氫氣(流量：20NmL/min)與氨氣(流量：52NmL/min)。進一步昇溫，於270°C時開始對反應液中鼓泡，並昇溫至300°C。以300rpm攪拌同時實施3.5小時之氰化反應。

反應結束後，實施和實施例1同樣的操作，並利用GC進行分析。

1,4-二氰基環己烷的產率為51.2mol%。

【0066】

實施例1~4之進料、反應條件及結果如表1所示。

實施例5~9之進料、反應條件及結果如表2所示。

實施例10~14之進料、反應條件及結果如表3所示。

實施例15之進料、反應條件及結果如表4所示。

比較例1~3之進料、反應條件及結果如表5所示。

【0067】

【表1】

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4
進料	基質1,4-CHDA	g	10	10	10	10
		mol	0.06	0.06	0.06	0.06
	觸媒	g	0.24	0.24	0.24	0.24
	觸媒/基質	wt%	2.4	2.4	2.4	2.4
	溶劑	溶劑名	烷基萘	硬脂醯胺	硬脂腈	三苯甲烷
		g	20	20	20	20
		沸點	430	250~251 (12Torr)	274 (13kPa)	359
條件	NH ₃	ml/min	52	52	52	52
		g/hr	2.5	2.4	2.4	2.6
	NH ₃ /基質	mol比/hr	2.5	2.4	2.4	2.6
		mol比	8.6	8.4	8.6	9.2
	N ₂	ml/min	20	20	20	20
	攪拌	rpm	300	300	300	300
	溫度	℃	300	300	300	300
	時間	昇溫h	0.4	0.9	0.5	0.7
		反應h	3.5	3.5	3.5	3.5
結果	1,4-CHDN	mol%	86.7	89.2	88.7	91.5
	高沸物相對於 1,4-CHDN之比例	%	0.59	0.16	0.11	0.22

【0068】

【表2】

概要			實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9
進料	基質1,4-CHDA	g	100	100	50	100	100
		mol	0.58	0.58	0.29	0.58	0.58
	觸媒	g	0.80	0.80	0.40	0.80	0.81
	觸媒/基質	wt%	0.80	0.80	0.80	0.80	0.81
	溶劑 (烷基萘：沸點430℃)	g	200	201	151	201	201
條件	NH ₃	ml/min	174	348	174	348	348
		g/hr	8.11	16.15	8.14	16.22	16.15
	NH ₃ /基質	mol比/hr	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6
		mol比	6.6	8.2	13.1	11.5	8.2
	N ₂	ml/min	68	68	34	68	68
	攪拌	rpm	200	200	200	100	300
	溫度	℃	300	300	300	300	300
	時間	昇溫h	0.6	0.7	0.6	0.9	0.8
		反應h	8	5	8	7	5
結果	1,4-CHDN(合計)	mol%	92.0	89.0	94.3	91.9	93.1
	高沸物相對於 1,4-CHDN之比例	%	0.48	0.39	0.35	0.40	0.42

【0069】

【表3】

概要			實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
進料	基質1,4-CHDA	g	100	100	100	100	100
		mol	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
	觸媒	g	0.80	0.20	0.40	0.40	1.60
	觸媒/基質	wt%	0.80	0.20	0.40	0.40	1.60
	溶劑 (烷基萘：沸點430℃)	g	201	204	200	200	206
條件	NH ₃	ml/min	174	348	348	348	346
		g/hr	8.11	16.28	14.29	15.91	16.16
	NH ₃ /基質	mol比/hr	0.8	1.6	1.4	1.6	1.6
		mol比	7.4	11.5	8.7	11.3	8.2
	N ₂	ml/min	0	68	68	68	68
	攪拌	rpm	200	200	200	300	200
	溫度	℃	300	300	300	300	300
	時間	昇溫h	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
		反應h	9	7	6	7	5
結果	1,4-CHDN(合計)	mol%	94.1	95.2	93.0	95.5	81.0
	高沸物相對於 1,4-CHDN之比例	%	0.43	0.42	0.48	0.50	0.49

【0070】

【表4】

			實施例15
進料	1,4-CHDA氨水溶液 之加熱濃縮物	g	12
		mol (以1.8倍莫耳銨鹽 的形式計算而得的 mol)	0.06
	觸媒	g	0.24
	觸媒/基質	wt%	2.0
	溶劑	溶劑名	烷基萘
		g	20
		沸點	430
條件	NH ₃	ml/min	52
		g/hr	2.6
	NH ₃ /基質	mol比/hr	2.5
		mol比	8.9
	N ₂	ml/min	20
	攪拌	rpm	300
	溫度	℃	300
	時間	昇溫h	0.6
反應h		3.5	
結果	1,4-CHDN	mol%	85.7
	高沸物相對於 1,4-CHDN之比例	%	0.39

【0071】

【表5】

			比較例1	比較例2	比較例3
進料	基質1,4-CHDA	g	30	30	10
		mol	0.17	0.17	0.06
	觸媒	g	0.25	0.24	0.24
	觸媒/基質	wt%	0.8	0.8	2.4
	溶劑	溶劑名	1,3-DMI	三乙二醇	正烷基苯
		g	30.1	6.1	21
		沸點℃	220	276	280~307
	氨水	g	23.5	23.4	0
	水	g	6.7	6.8	0
條件	NH ₃	ml/min	52	52	52
		g/hr	2.4	2.4	2.6
	NH ₃ /基質	mol比/hr	0.8	0.8	2.6
		mol比	5.3	5.2	9.1
	N ₂	ml/min	20	20	20
	攪拌	rpm	300	300	300
	溫度	℃	300	300	300
	時間	昇溫h			0.5
反應h		6.5	6.5	3.5	
結果	1,4-CHDN	mol%	9.7	54.6	51.2
	高沸物相對於 1,4-CHDN之比例	%	N/A	N/A	0.76

【0072】

表中，高沸物係指具有二氰基環己烷經三聚物化而形成之三吡環結構之雜質。高沸物相對於1,4-二氰基環己烷之比例係高沸物(二氰基環己烷經三聚物化而形成了三吡環之化合物)之mol%除以1,4-CHDN之mol%的值再乘以100而得的值(%)。

N/A表示未測定。

【0073】

本申請案係基於2017年8月18日提申之日本專利申請案(日本特願2017-158153號)而成，並在此引用該等之內容作為參考。

[產業上利用性]

【0074】

本發明可提供能以高產率獲得二氰基環己烷且可抑制雜質的生成之二氰基環己烷之製造方法，就環氧硬化劑、聚醯胺、聚胺甲酸酯等之原料而言，具有產業上利用性。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：

藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上且沸點為 350°C 以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之二氰基環己烷之製造方法，具有如下步驟：

利用在氨水溶液中之苯二甲酸的氫化反應來獲得該環己烷二羧酸及/或其鹽、或該環己烷二羧酸氨水溶液。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之二氰基環己烷之製造方法，係使用經過該獲得環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之步驟而獲得的反應液所含的氨水溶液之一部分，作為該獲得二氰基環己烷之步驟的氨源。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之二氰基環己烷之製造方法，更具有如下步驟：

藉由將該環己烷二羧酸氨水溶液加熱至 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以去除至少一部分的水來獲得該加熱濃縮物。

【第5項】

一種二氰基環己烷之製造方法，具有

藉由使環己烷二羧酸及/或其鹽、或環己烷二羧酸氨水溶液之加熱濃縮物，在沸點為反應溫度以上之溶劑中與氨反應來獲得二氰基環己烷之步驟，

該沸點為反應溫度以上之溶劑係選自於由烷基萘、硬脂醯胺、硬脂腈及三苯甲烷構成之群組中之一種以上。

【第6項】

一種雙(胺基甲基)環己烷之製造方法，係具有利用如申請專利範圍第1至5項中任一項之二氰基環己烷之製造方法獲得二氰基環己烷之步驟，且更具有如下步驟：利用對於該二氰基環己烷之氫化反應來獲得雙(胺基甲基)環己烷。