

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-281157

(P2005-281157A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 209/84

C07C 209/72

C07C 211/18

// C07B 61/00

F I

C07C 209/84

C07C 209/72

C07C 211/18

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4H006

4H039

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-94366 (P2004-94366)

(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004. 3. 29)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 天川 和彦

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

(72) 発明者 宗安 邦明

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

(72) 発明者 渡辺 宙

新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの蒸留方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を蒸留精製するに際して、留出液として得られる 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液への低沸成分の混入を回避して、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を得る簡便で工業的に有利な方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を、蒸留装置底部液に含有される金属濃度を特定値未満とし、且つ蒸留装置底部液中の 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロ

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液を、下記(A)および(B)の条件下で蒸留し、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液を得ることを特徴とする1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

(A) 蒸留装置底部液に含有される、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度がいずれも2 wt ppm未満である。

(B) 式(1)を満足する。

$$\ln(c \cdot V/D) < (10000 / (T + 273)) - 17.2 \cdots (1)$$

(式中、cは蒸留装置底部液中の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの濃度(wt%)、Vは蒸留装置底部液ホールドアップ量(kg)、Dは留出速度(kg/h)、Tは蒸留装置底部液温度(°C)を示す)

【請求項 2】

蒸留に供する1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒の存在下、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン前駆体を水素化して得られた反応液である請求項1に記載の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

【請求項 3】

1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン前駆体がメタキシリレンジアミンである請求項2に記載の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

【請求項 4】

蒸留に供する1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液が、前記反応液から1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の低い成分を除去したものである請求項2または3に記載の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

【請求項 5】

蒸留の形態が連続蒸留であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

【請求項 6】

蒸留で得られた1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液において、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンに対する3-アザビシクロ[3.3.1]ノナ-2-エン含有量が、0.1 wt%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の蒸留方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの蒸留精製の方法に関する。さらに詳しくは、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液から蒸留により1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液を得る方法に関する。1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンは、樹脂硬化剤、ポリアミド原料、イソシアネート原料、ゴム薬品、紙加工剤、繊維処理剤、洗浄剤など幅広い工業分野で使用されている有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを製造する方法としては、キシリレンジアミンの核水素化による方法(特許文献1～5参照)、芳香族ジニトリルと水素とを反応

10

20

30

40

50

させ芳香環とニトリル基を共に水素化する方法（特許文献6～7参照）、ジシアノシクロヘキサンの水素化による方法（特許文献8～10参照）等が公知である。

【0003】

上記記載の種々の方法により得られた1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを含む粗反応液の蒸留精製方法に関しては、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを加熱条件に保持する際に窒素、アンモニア、または水を共存させることにより1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの分解によるメチレンシクロヘキシルメチルアミンを主とする低沸点物の生成を防止することができるとされている（特許文献11参照）。

【特許文献1】特公昭42-26783号公報

【特許文献2】特開昭50-126638号公報

【特許文献3】特公昭51-7659号公報

【特許文献4】特開昭54-16452号公報

【特許文献5】特開平8-143514号公報

【特許文献6】特開昭51-68540号公報

【特許文献7】特開平10-76160号公報

【特許文献8】特許第2718740号公報

【特許文献9】特公昭41-21338号公報

【特許文献10】特開2001-187765号公報

【特許文献11】特開昭49-42645号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献11に記載の方法において、水を共存させる場合は、純度の高い1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを得るためには改めて水を除去する必要がある。またアンモニアを共存させる場合、蒸留で得られる1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン中にアンモニアが溶解して臭気の原因となる。また窒素を共存させる場合は塔底1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン液中に導入された窒素が蒸留塔インターナル、塔頂を経て真空系に排出されることになるが、塔内の蒸気負荷が増大するため蒸留塔の処理能力の低下を招くとともに、真空系の負荷が増してより能力の高い真空装置が必要となる。さらに窒素に同伴され真空系へのロスとなる1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンが増大するといった問題点を有する。

【0005】

さらに、本発明者らがこの特許文献11に記載の方法を用いて1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液の蒸留を実施したところ、蒸留に供する原料液や蒸留条件によって様子が異なり、場合によっては尚1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの変質による低沸点成分発生がかなりの程度で起こり、留出液として得られた1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液中に低沸点成分が混入することが明らかとなった。すなわち特許文献11に記載の方法では十分に1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの分解を防止し得ない場合があることが判明した。

【0006】

本発明の目的は、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液を蒸留精製するに際して、留出液として得られる1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液への低沸点成分の混入を回避して、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液を得る簡便で工業的に有利な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、留出液として得られた1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン含有液中に低沸点成分が混入する現象に関して鋭意検討を重ねた結果、この低沸点成分は、特許

10

20

30

40

50

文献 11 で 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン分解物の主成分として挙げられているメチレンシクロヘキシルメチルアミンとは異なり、3-アザビシクロ [3. 3. 1] ノナー 2-エン (以後、ABN と称する) であることを同定した。1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの蒸留精製に際して ABN が蒸留装置内で発生して製品へと混入する問題と、その解決方法に関しては従来全く知られていない。

更に、本発明者らは、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの蒸留方法について鋭意研究を重ねた結果、蒸留装置底部液において特に 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの変質による ABN 生成が起こり、その程度は蒸留装置底部液における特定の金属成分の濃度および操作条件と深く関係しているという知見を得、その知見を基に蒸留装置底部液を特定の条件に制御することによって上記課題を解決しうることを見出し、本発明に到達した。

10

【0008】

即ち本発明は、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を、下記 (A) および (B) の条件下で蒸留し、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を得ることを特徴とする 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液の蒸留方法である。

(A) 蒸留装置底部液に含有される、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度がいずれも 2 w t p p m 未満である。

(B) 式 (1) を満足する。

20

$$\ln (c \cdot V / D) < (10000 / (T + 273)) - 17.2 \cdots (1)$$

(式中、c は蒸留装置底部液中の 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの濃度 (w t %)、V は蒸留装置底部液ホールドアップ量 (k g)、D は留出速度 (k g / h)、T は蒸留装置底部液温度 (°C) を示す)

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分を含む 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液の蒸留により 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分が除去された 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を得るに際して、ABN 含量が少ない 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液を簡便に得ることが可能となる。従って本発明の工業的意義は大きい。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で蒸留に供される 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液中に含まれる 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分は特に限定されない。また蒸留に供される 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液中に 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の低い成分が含有されていても差し支えない。また 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンが 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンのような異性体との混合物であっても差し支えない。

40

1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンはメタキシリレンジアミンの核水素化による方法、芳香族ジニトリルと水素とを反応させ芳香環とニトリル基を共に水素化する方法、ジシアノシクロヘキサンの水素化による方法等で得られる。蒸留に供される 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン含有液は、これらの方法で得られた反応液であってもよいし、該反応液から 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の低い成分の少なくとも一部を減圧蒸留等により除去したものでもよい。この場合の 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンより沸点の高い成分としては、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン合成反応時の原料や反応溶媒、高沸点副生成成分等が挙げられる。

【0011】

本発明における蒸留装置としては公知の装置が使用可能である。棚段、充填層等の精留

50

部分を設けた蒸留塔や単蒸留装置等の種々の蒸留装置から、蒸留に供される1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液の組成等に応じて適当な装置が選択される。蒸留によって高沸成分の除去された1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液は通常蒸留装置の頂部から回収される。

【0012】

本発明においては蒸留装置底部液に含有される、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度をいずれも2 wt ppm未満、好ましくは1 wt ppm未満、さらに好ましくは0.5 wt ppm以下に管理して蒸留を行う。

これらの金属成分の濃度が増加するにつれて1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの変質によるABN生成は加速度的に増大し、2 wt ppm以上となると塔頂から回収される精製1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液中に混入するABNの量が著しく多くなってしまふ。

【0013】

これらの金属成分は1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを製造する際に用いられた触媒に由来する場合が特に多い。1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの製造は、メタキシリレンジアミン、イソフタロニトリル、1, 3-ジシアノシクロヘキサンといった1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン前駆体の水素化による方法が一般的であり、いずれもルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルト、ニッケルといった金属成分が触媒として通常使用される。これらの触媒由来金属成分が水素化による1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン生成の後工程である、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン蒸留工程に供給される1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液中に混入すると、これらの金属成分は通常非揮発性であるため結果として蒸留装置塔底に金属成分が濃縮されて、その濃度が2 wt ppmを超えると1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの変質が増大する。

【0014】

触媒として使用されるこれらの金属成分の形態としては、均一系錯体触媒として使用される形態、懸濁床反応器において固体微粉末触媒として使用される形態、固定床反応器においてペレットなど固体成型体触媒として使用される形態などが挙げられる。蒸留工程に供給される1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液中への触媒由来金属成分の混入を抑制するためには、均一系錯体触媒を使用する場合においては抽出処理などによりあらかじめ金属成分を十分除去する、固体微粉末触媒を使用する場合においては金属成分含有微粉末触媒をろ過や遠心分離などの手法で十分に除去しておく、といった配慮が必要である。固定床成型体触媒を使用する場合においても、特に触媒の使用開始初期においては、成型体触媒から金属成分を含有する微粉末が脱離して1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液中に混入する場合があるので注意の必要がある。また触媒の種類や反応条件によっては、触媒の形態が固体触媒であっても、金属成分の溶出が発生する場合があります、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液への金属成分混入の原因となりうるので、金属成分溶出の少ない適切な触媒種、反応条件を選択することが必要である。

【0015】

ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度は誘導結合型プラズマ発光分析(ICP分析)や原子吸光分析などの手法により求められる。

【0016】

本発明においてはさらに蒸留を、下記式(1)を満足する条件下に行うのが好ましい。

$$\ln(c \cdot V/D) < (10000/(T+273)) - 17.2 \quad \dots (1)$$

ここで、cは蒸留装置底部液中の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの濃度(wt%)であり、Vは蒸留装置底部液ホールドアップ量(kg)であり、Dは留出速度(kg/h)であり、Tは蒸留装置底部液温度(℃)である。式(1)を満足するためには、蒸留装置底部液中の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの濃度を低く、留出速度に対する蒸留装置底部液ホールドアップ量を小さく、蒸留装置底部液温度を低くと

10

20

30

40

50

る方向が好ましい。式(1)は発明者らが種々の条件における蒸留実験の結果、経験的に見出したものである。

【0017】

本発明における蒸留の形態としては回分蒸留や連続蒸留が挙げられる。工業的には連続蒸留が好適に実施される。本発明においては留出速度に対する蒸留装置底部液ホールドアップ量が小さいほうが好ましいが、回分蒸留の場合装置底部液ホールドアップが大きく、連続蒸留がより好ましい。

【0018】

本発明においては1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン留出速度に対する蒸留装置底部液ホールドアップ量の重量比が小であることが好ましい。蒸留装置底部の液ホールドアップ量は、蒸留装置底部に存在する液重量、蒸留装置底部まわりに併設されたりボイラー、ポンプ、配管中に存在する液重量を合計したものである。留出速度とは1時間あたりに蒸留装置の塔頂から留出として得られる液量である。1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液留出速度に対する蒸留装置底部液ホールドアップ量の重量比を小さくするためには蒸留装置底部の液ホールドアップ重量の低減が有効であり、連続蒸留においては、蒸留装置底部の液深をなるべく低くとり液存在量を低減させる、蒸留装置底部形状やリボイラー等周辺機器に関してホールドアップ重量の少ないものを選択する等の配慮により蒸留装置底部の液ホールドアップ重量の低減が達成される。殊に蒸留装置として薄膜蒸留装置を用いると蒸留装置底部液ホールドアップを小さくすることができ、好ましい。

10

20

【0019】

連続蒸留においては、蒸留装置底部液の温度および1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン濃度は操作圧、底部液の拔出量等の蒸留条件を管理することにより制御が可能である。蒸留装置塔底部液中の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの濃度は好ましくは30wt%以下、より好ましくは25wt%以下である。蒸留装置底部液温度は好ましくは50~210℃、より好ましくは60~200℃、さらに好ましくは70~190℃である。蒸留の操作圧は0.05~20kPaの減圧条件下が好ましく、さらに好ましくは0.1~15kPa、殊に好ましくは0.1~10kPaの減圧が好ましい。

【0020】

回分蒸留の場合など、蒸留装置底部液中の金属成分濃度、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの濃度、留出速度、蒸留装置底部液ホールドアップ量、蒸留装置底部液温度が蒸留中変化する場合は、各パラメータに関して蒸留実施中1時間ごとに平均値を用いて判定する。通常はこのような判定方法を用いて蒸留を実施すれば、本発明の効果を十分得ることが出来る。

30

【0021】

本発明によれば1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンに対するABN含有量が0.1wt%以下である1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液を得ることも可能となる。さらに本発明において1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンより沸点の低い成分を実質含有しない1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン含有液を用いれば、純度99.9wt%以上の高純度1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを得ることが可能となる。近年、特にポリアミド原料としての用途においてより高品位なポリアミド樹脂を得るために、より高純度の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが求められているが、本発明によればこの要求に応えうる高純度の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを得ることができる。

40

【実施例】

【0022】

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0023】

<実施例1>

50

メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学製、以下MXDAと称す）を2wt%ルテニウム担持アルミナ触媒の存在下水素化して、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（以下1,3-BACと称す）を製造した。水素化反応は固定床反応器を用いて原料液および水素を反応器上部から供給し、反応圧10MPa、反応温度105℃、原料液組成MXDA/1,3-BAC=5/95wt%、LHSV=1.0、GHSV=400なる条件で実施した。得られた反応液より1,3-BACより沸点の低い低沸点成分を減圧蒸留により除去し、組成が1,3-BAC97.7wt%、MXDA1.8wt%、高沸点成分0.5wt%なる1,3-BAC含有液を得た。この液を、不規則充填物を有する理論段数16段の金属製蒸留塔の中段に供給して、塔頂圧5kPaにて連続的に蒸留を行った。塔底液温度が172℃となるように条件を制御したところ、塔底液の組成は1,3-BAC/MXDA/高沸点成分=5/76/19wt%であった。1時間あたりの留出量に対する蒸留装置底部液ホールドアップ量の重量比は1.9であった。この塔底液温度、塔底液1,3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液（蒸留装置底部液）ホールドアップ量の重量比は式（1）を満足する（左辺； $\ln(5 \times 1.9) = 2.25$ 、右辺； $(10000 / (172 + 273)) - 17.2 = 5.27$ ）。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光（ICP）により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1wtppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-BAC純度は99.9wt%以上であり、ABN含量は45wtppmであった。

【0024】

<実施例2>

塔底液温度を169℃とした以外は実施例1と同じ条件で蒸留を実施した。塔底液の組成は1,3-BAC/MXDA/高沸点成分=10/72/18wt%であった。1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は1.9であった。この塔底液温度、塔底液1,3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式（1）を満足する（左辺； $\ln(10 \times 1.9) = 2.94$ 、右辺； $(10000 / (169 + 273)) - 17.2 = 5.42$ ）。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光（ICP）により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1wtppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-BAC純度は99.9wt%以上であり、ABN含量は80wtppmであった。

【0025】

<実施例3>

蒸留塔への1,3-BAC含有液の供給速度を実施例2の半分とする以外は実施例2と同じ条件で蒸留を実施した。塔底液温度が169℃となるように条件を制御したところ塔底液の組成は1,3-BAC/MXDA/高沸点成分=10/72/18wt%であった。1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は3.8であった。この塔底液温度、塔底液1,3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式（1）を満足する（左辺； $\ln(10 \times 3.8) = 3.64$ 、右辺； $(10000 / (169 + 273)) - 17.2 = 5.42$ ）。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光（ICP）により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1wtppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,3-BAC純度は99.9wt%以上であり、ABN含量は192wtppmであった。

【0026】

<実施例4>

イソフタロニトリル（三菱ガス化学製、以下IPNと称す）を2wt%ルテニウム担持アルミナ触媒の存在下水素化して、1,3-BACを製造した。水素化反応は固定床反応器を用いて原料液および水素を反応器上部から供給し、反応圧15MPa、反応温度120℃、原料液組成IPN/ジオキサン/アンモニア=5/60/35wt%、LHSV=

0.4, GHSV = 400 なる条件で実施した。得られた粗反応液よりアンモニア、ジオキサン、副生低沸点成分を蒸留により除去し、組成が1, 3-BAC 88 wt %、MXDA 8 wt %、高沸点成分 4 wt % なる1, 3-BAC 含有液を得た。この液を、不規則充填物を有する理論段数16段の金属製蒸留塔の中段に供給して、塔頂圧5 kPaにて連続的に蒸留を行った。塔底液温度が178℃となるように条件を制御したところ、塔底液の組成は1, 3-BAC/MXDA/高沸点成分 = 5/63/32 wt %であった。1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は1.9であった。この塔底液温度、塔底液1, 3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式(1)を満足する(左辺; $\ln(5 \times 1.9) = 2.25$ 、右辺; $(10000 / (178 + 273)) - 17.2 = 4.97$)。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光(ICP)により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1 wt ppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-BAC純度は99.9 wt %以上であり、ABN含量は180 wt ppmであった。

10

【0027】

<比較例1>

塔頂圧を21 kPa、塔底液温度が210℃とした以外実施例3と同じ条件で蒸留を実施した。塔底液の組成は1, 3-BAC/MXDA/高沸点成分 = 10/72/18 wt %であった。1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は3.8であった。この塔底液温度、塔底液1, 3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式(1)を満足しない(左辺; $\ln(10 \times 3.8) = 3.64$ 、右辺; $(10000 / (210 + 273)) - 17.2 = 3.59$)。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光(ICP)により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1 wt ppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-BAC純度は99.8 wt %であり、ABN含量は1090 wt ppmであった。

20

【0028】

<比較例2>

実施例1で得られた組成が1, 3-BAC 97.7 wt %、MXDA 1.8 wt %、高沸点成分 0.5 wt % なる1, 3-BAC 含有液の回分蒸留を実施した。蒸留装置としては塔底部として5 Lのフラスコ、理論段数7段の不規則充填物層を有する蒸留装置を用いた。1, 3-BAC 含有液3 kgを塔底に仕込み、塔頂圧5 kPaにて蒸留を実施した。蒸留を開始して塔頂、塔底温度が安定してから、1 hかけて0.06 kgの1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンが主成分である留分を取得した。

30

この際の塔底液の平均温度は141℃、塔底液の平均1, 3-BAC濃度は97.6 wt %であった。塔底液ホールドアップの平均は2.97 kgであり、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は49.5であった。この塔底液温度、塔底液1, 3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式(1)を満足しない。(左辺; $\ln(97.6 \times 49.5) = 8.48$ 、右辺; $(10000 / (141 + 273)) - 17.2 = 6.95$)。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光(ICP)により分析したところ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1 wt ppm以下であった。

40

塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-BAC純度は99.8 wt %であり、ABN含量は1150 wt ppmであった。

【0029】

<比較例3>

MXDAを5 wt %ルテニウム担持カーボン触媒の存在下水素化して、1, 3-BACを製造した。水素化反応は懸濁床反応器を用いて、仕込み液組成 MXDA/アンモニア = 20/80 wt %、触媒量5 wt % (仕込みMXDAに対して)、反応圧10 MPa、

50

反応温度 120℃で実施した。水素消費速度をモニターし、水素消費が終わった時点で反応終了とした。得られた粗反応液を大気圧まで落圧し、アンモニア蒸発除去した後にろ紙を用いて触媒をろ過した。1, 3-BACより沸点の低い低沸点成分を減圧蒸留により除去し、組成が1, 3-BAC 98.2 wt %、MXDA 0.1 wt %、高沸点成分 1.7 wt %なる1, 3-BAC含有液を得た。この液を、不規則充填物を有する理論段数16段の金属製蒸留塔の中段に供給して、塔頂圧5 kPaにて連続的に蒸留を行った。塔底液温度が183℃となるように条件を制御したところ、塔底液の組成は1, 3-BAC/MXDA/高沸点成分=15/5/80 wt %であった。1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は1.9であった。この塔底液温度、塔底液1, 3-BAC濃度、1時間あたりの留出量に対する塔底液ホールドアップ量の重量比は式(1)を満足する(左辺; $\ln(15 \times 1.9) = 3.35$ 、右辺; $(10000 / (183 + 273)) - 17.2 = 4.73$)。塔底液中の金属成分を誘導結合型プラズマ発光(ICP)により分析したところ、ルテニウムの濃度は3.1 wt ppmであった。ロジウム、パラジウム、白金、コバルトおよびニッケルの濃度はいずれも0.1 wt ppm以下であった。塔頂から得られた留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-BAC純度は99.8 wt %であり、ABN含量は1230 wt ppmであった。

10

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明で得られる含有液中の1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンは、樹脂硬化剤、ポリアミド原料、イソシアネート原料、ゴム薬品、紙加工剤、繊維処理剤、洗浄剤など幅広い工業分野で使用されている有用な化合物である。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC11 AD11 BA20 BA21 BA23 BA24 BA25 BA26 BA55
BC50 BC51
4H039 CA40 CB10