

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6414366号
(P6414366)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 253/22	(2006. 01)	C O 7 C 253/22
C O 7 C 255/46	(2006. 01)	C O 7 C 255/46
C O 7 C 209/48	(2006. 01)	C O 7 C 209/48
C O 7 C 211/18	(2006. 01)	C O 7 C 211/18
C O 7 C 51/36	(2006. 01)	C O 7 C 51/36

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-518535 (P2018-518535)
 (86) (22) 出願日 平成29年9月28日 (2017. 9. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/035164
 (87) 国際公開番号 W02018/066447
 (87) 国際公開日 平成30年4月12日 (2018. 4. 12)
 審査請求日 平成30年4月9日 (2018. 4. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-196518 (P2016-196518)
 (32) 優先日 平成28年10月4日 (2016. 10. 4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 飯田 昭文
 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地
 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
 (72) 発明者 大森 雄太
 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地
 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4-ジシアノシクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、及び1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液から水の一部を除去することにより前記アンモニア水溶液の加熱濃縮物を得る工程と、前記加熱濃縮物をシアノ化反応させることにより、1, 4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程とを有する、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法。

【請求項 2】

前記加熱濃縮物を得る工程において、前記1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液を100～170℃に加熱して、水の少なくとも一部を除去することにより、前記加熱濃縮物を得る、請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

前記加熱濃縮物中の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア100モル%に対して、100～1000モル%である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記アンモニア水溶液中の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア100モル%に対して、25～50モル%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 5】

アンモニア水溶液中のテレフタル酸に対する水素添加反応により、前記1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を更に有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の製

造方法。

【請求項 6】

前記 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を経た反応液に含まれるアンモニア水溶液の少なくとも一部を、前記 1, 4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程における前記アンモニア水溶液として用いる、請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

前記 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を経た反応液から 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を濾過により回収することなく、前記 1, 4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程の原料液として用いる、請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られた 1, 4-ジシアノシクロヘキサンに対する水素添加反応により、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを得る工程を有する、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 4-ジシアノシクロヘキサン、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、及び 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビス (アミノメチル) シクロヘキサンは、エポキシ硬化剤、ポリアミド、ポリウレタン等の原料として使用される工業的に重要な化合物である。ビス (アミノメチル) シクロヘキサンはシクロヘキサン環に由来するシス体とトランス体の 2 種類の異性体が存在する。ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを使用したポリマーは、シス体とトランス体の異性体比により物性が大きく変化することが知られている。

【0003】

例えば、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを使用したポリアミドは、トランス体の含有率が高いほど融点が上昇し、高耐熱となることが知られている (非特許文献 1)。また、1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンから誘導される 1, 4-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンを用いたポリウレタンは、トランス体の含有率が高いほど各種用途に応じた要求物性が向上することが知られている (特許文献 1)。

【0004】

そのようなビス (アミノメチル) シクロヘキサンの合成方法として、例えば、特許文献 2 に記載のものが知られている。特許文献 2 によると、設備面、安全面および経済面に優れるトランス-1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの製造方法を提供することを意図して、テレフタル酸、テレフタル酸エステルおよびテレフタル酸アミドからなる群から選択される少なくとも 1 種のテレフタル酸またはその誘導体を核水素化し、水添テレフタル酸またはその誘導体を得る核水素化工程と、前記核水素化工程により得られた水添テレフタル酸またはその誘導体をアンモニアと接触させて、得られた 1, 4-ジシアノシクロヘキサンから、トランス-1, 4-ジシアノシクロヘキサンを得るシアノ化工程と、前記シアノ化工程により得られたトランス-1, 4-ジシアノシクロヘキサンを水素と接触させて、トランス-1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを得るアミノメチル化工程とを備え、前記シアノ化工程では、金属酸化物を触媒として使用し、得られるトランス-1, 4-ジシアノシクロヘキサンの金属含有率が 3000 ppm 以下であることを特徴とする、トランス-1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンの製造方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 国際公開第 2009/051114 号

10

20

30

40

50

【特許文献2】特許第5562429号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Polym. Sci. Part A-1, 10, 465 (1972)

【非特許文献2】高分子論文集 Vol. 65 No. 5 pp. 305-310 (1979)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

特許文献2に記載の製造方法において、トランス-1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンを製造するために用いられる1, 4-ジシアノシクロヘキサンは、水添テレフタル酸またはその誘導体をアンモニアと接触させて得られるとされている。より具体的には、特許文献2の実施例によると、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸をアンモニアガスと接触させて、280℃にて反応させることで、1, 4-ジシアノシクロヘキサンが得られている。

【0008】

しかしながら、特許文献2に記載の方法によると、当該方法に用いるためのアンモニアガスを全量、系外から導入する必要があるため、アンモニアの有効活用という観点からすると、さらに改善の余地がある。

20

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、新規な1, 4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法であって、好ましくはアンモニアの有効活用を可能にする製造方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、その製造方法によって得られる1, 4-ジシアノシクロヘキサンを用いた1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの製造方法、並びに、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの原料となる1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、1, 4-ジシアノシクロヘキサンと反応させるアンモニアを特許文献2に記載の態様とは異なる態様で用いることにより、アンモニアを有効に活用することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0011】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[1] 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液から水の一部を除去することにより前記アンモニア水溶液の加熱濃縮物を得る工程と、前記加熱濃縮物をシアノ化反応させることにより、1, 4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程を有する、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法。

[2] 前記加熱濃縮物を得る工程において、前記1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液を100～170℃に加熱して、水の少なくとも一部を除去することにより、前記加熱濃縮物を得る、[1]記載の製造方法。

40

[3] 前記加熱濃縮物中の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア100モル%に対して、100～1000モル%である、[1]又は[2]に記載の製造方法。

[4] 前記アンモニア水溶液中の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア100モル%に対して、25～50モル%である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の製造方法。

[5] アンモニア水溶液中のテレフタル酸に対する水素添加反応により、前記1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を更に有する、[1]～[4]のいずれか1つに記

50

載の製造方法。

〔6〕前記1，4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を経た反応液に含まれるアンモニア水溶液の少なくとも一部を、前記1，4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程における前記アンモニア水溶液として用いる、〔5〕記載の製造方法。

〔7〕前記1，4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程を経た反応液から1，4-シクロヘキサンジカルボン酸を濾過により回収することなく、前記1，4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程の原料液として用いる、〔5〕又は〔6〕に記載の製造方法。

〔8〕〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の製造方法により得られた1，4-ジシアノシクロヘキサンに対する水素添加反応により、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを得る工程を有する、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの製造方法。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、新規な1，4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法であって、アンモニアの有効活用を可能にする製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記の製造方法によって得られる1，4-ジシアノシクロヘキサンを用いた1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの製造方法、並びに、1，4-ジシアノシクロヘキサンの原料となる1，4-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明は下記本実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

20

【0014】

本実施形態の1，4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法（以下、「1，4-CHDN製造方法」ともいう。）は、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液の加熱濃縮物をシアノ化反応させることにより、1，4-ジシアノシクロヘキサンを得る工程（以下、単に「シアノ化工程」ともいう。）を有するものである。加熱濃縮物をシアノ化工程に用いることにより、例えばアンモニアガスを系内に導入することのみによってシアノ化させる場合と対比して、1，4-ジシアノシクロヘキサンの収率を高めることができる。その要因は、これに限定されないが、上記温度で加熱することにより、加熱濃縮物中に中間体が生成し、その中間体がシアノ化反応に寄与するためと考えられる。

30

【0015】

このシアノ化工程において原料として用いられる1，4-シクロヘキサンジカルボン酸は、常法によって製造してもよく、市販品を入手してもよい。ただし、アンモニア水溶液中のテレフタル酸に対する水素添加反応によって、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸を得るのが好ましい。すなわち、本実施形態の1，4-CHDN製造方法は、アンモニア水溶液中のテレフタル酸に対する水素添加反応（以下、単に「核水添反応」ともいう。）によって、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸を得る工程（以下、単に「核水添工程」ともいう。）を有するのが好ましい。1，4-CHDN製造方法が核水添工程を有することにより、その工程を経た反応液に含まれるアンモニア水溶液の少なくとも一部を、シアノ化工程におけるアンモニア水溶液として用いることができる。こうすることによって、アンモニアの有効活用も可能になる。

40

【0016】

核水添工程では、例えば、まず、反応器内に触媒と水とを仕込んだ後に、その反応器内に水素ガスを所定の圧力になるまで導入し、その圧力を維持して加熱しながら懸濁液を攪拌して、触媒を還元することで活性化する。触媒としては、例えば、通常の核水添反応に用いられる触媒を採用することができ、具体的には、Ru、Pd、Pt及びRhのような1種又は2種以上の金属触媒、好ましくは貴金属触媒を用いることができる。触媒は、上記の活性成分としての金属触媒を、カーボン、Al₂O₃、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃、TiO₂、及びZrO₂のような通常用いられる1種又は2種以上の担体上に担持

50

したものであってもよい。担体を用いた場合の活性成分である金属触媒の担持量は、担体 100 質量%に対して、0.1～10 質量%であると好ましい。

【0017】

また、触媒の活性化における系内の圧力は常圧（気相部を水素置換）であっても、加圧であってもよい。加圧する場合の系内の圧力は 0.1～8 MPa であると好ましく、このような圧力を維持するよう適宜水素ガスを反応器内に導入してもよい。さらに、活性化温度は 50～250℃であると好ましい。触媒の活性化時の条件が上記範囲にあることにより、更に有効かつ確実に触媒を活性化することができる。また、攪拌時間は触媒を活性化させるのに十分な時間であればよい。

【0018】

次に、反応器内を冷却し、さらに系内に残存する水素ガスを系外に排出した後、反応器内に、テレフタル酸及びアンモニア水溶液を仕込み、更に水素ガスを所定の圧力になるまで導入する。このとき、テレフタル酸の仕込み量は、反応液全体に対して 2～20 質量%であると好ましい。また、アンモニア水溶液の仕込み量は、テレフタル酸 100 モル%に対して、アンモニアが 200～400 モル%となるような量であると好ましい。触媒の使用量に制限はなく、担持されている金属触媒の含有量と反応に用いるテレフタル酸の量とを勘案し、目的の反応時間になるよう適宜決めればよい。各原料等を上記の範囲内の量となるように用いることで、得られる 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の収率及び選択率を高めることができる。

【0019】

次いで、反応器内を所定の温度まで加熱し、核水添反応を進行させる。このときの反応温度は、40～150℃であると好ましく、反応圧力は、水素分圧で 0.5～15 MPa であると好ましい。なお、反応時間は、核水添反応が十分に進行する時間であればよい。反応条件を上述の範囲内に調整することで、得られる 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の収率及び選択率を高めることができる。また、反応圧力を上記の範囲内に維持するよう、適宜水素ガスを反応器内に導入してもよい。

【0020】

上述のようにして 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を製造した場合、反応液は、アンモニア水溶液と、生成した 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸とを含む。本実施形態の 1, 4-CHDN 製造方法は、核水添工程において生成した 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸と共にアンモニア水溶液の少なくとも一部を、シアノ化工程におけるアンモニア水溶液として用いることができる。これによって、アンモニアの有効活用が可能になる。核水添工程後の反応液中のアンモニアのうち、好ましくは 5～25 質量%のアンモニアをシアノ化工程において用いることが可能である。

【0021】

また、核水添工程を経た反応液から、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を濾過により回収することなく、シアノ化工程の原料液として用いることも好ましい。これにより、濾過する工程を省略できるので、核水添工程からシアノ化工程までの時間を短縮でき、労力及び費用を低減することが可能となる。

【0022】

本実施形態の 1, 4-CHDN 製造方法は、シアノ化工程に先立って、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液（すなわち、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を含むアンモニア水溶液）を加熱して、水の少なくとも一部を除去することにより、上記加熱濃縮物を得る工程（以下、単に「加熱濃縮工程」ともいう。）を有すると好ましい。加熱濃縮工程において、アンモニア水溶液中の 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア 100 モル%に対して、25～50 モル%であると好ましい。また、加熱濃縮工程において、初期のアンモニア水溶液中のアンモニアの濃度は、アンモニア水溶液の全体量に対して、0.1～10 質量%であると好ましい。さらに、加熱濃縮物を得る際の加熱温度は、70℃～200℃であると好ましく、圧力は常圧であっても加圧であってもよい。また、その加熱温度は、100℃～170℃であってもよい。

【0023】

各成分の濃度や加熱条件を上記範囲内に調整することにより、シアノ化工程での1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率がより高くなる。特に加熱温度を100℃～200℃の範囲内にすることは、アンモニア水溶液から水を揮発により除去して加熱濃縮物を生成させる観点から好ましい。さらに、加熱温度は、100℃～170℃の範囲であるとより好ましい。また、本実施形態において、上記加熱濃縮物をシアノ化工程に用いることは、その加熱濃縮物中に存在するアンモニアを有効にシアノ化反応の原料として用いることができる点で有用である。

【0024】

加熱濃縮工程は、その後のシアノ化工程と連続的に行ってもよい。すなわち、まず反応器内に、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液と、必要に応じて水と、触媒とを仕込み、系内の圧力が所定の圧力になるまで不活性ガス、及び必要に応じてアンモニアガスを導入する。その後、反応器内を好ましくは100℃～200℃の範囲内に保持すると共に、反応器内の圧力が一定の範囲内を維持するよう、適宜不活性ガスを反応器内に導入したり、反応器内のガスを排出したりしながら、加熱濃縮物を得る。その後、必要に応じてアンモニアガスを反応器内に導入し、その反応器内の温度及び圧力を、シアノ化工程に必要な温度及び圧力に調整して、シアノ化反応を進行させてもよい。この場合、アンモニアガスを導入する機会を、加熱濃縮物を得た後にすると、アンモニアをより効率的に利用することができるので好ましい。上記の不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、並びにアルゴン及びヘリウムのような希ガスが挙げられる。ただし、系内に不活性ガスを導入しなくてもよい。

【0025】

シアノ化工程においては、まず、反応器内に1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のアンモニア水溶液の加熱濃縮物と、必要に応じて水と、触媒とを仕込み、系内の圧力が所定の圧力になるまで不活性ガスを導入する。その後、反応器内を所定の温度になるまで加熱して、反応器内の圧力が一定の範囲内を維持するよう、適宜不活性ガスを反応器内に導入しつつ、かつ反応器内を攪拌しながら、シアノ化反応を進行させる。

【0026】

触媒としては、通常のシアノ化反応に用いられる触媒を採用することもでき、具体的には、シリカゲル、アルミナ、シリカアルミナ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び酸化コバルト等が挙げられる。これらの中では、シアノ化反応をより有効かつ確実に進行させる観点から、酸化亜鉛及び酸化スズが好ましい。触媒は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。さらに、触媒の使用量は、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸100質量%に対して、0.5～20質量%であると好ましい。触媒を上記の範囲内の量となるように用いることで、得られる1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率及び選択率を高めることができる。

【0027】

また、反応器内にアンモニアガスを適宜導入してもよい。アンモニアガスの使用量は、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸100モル%に対して、200～1000モル%であると好ましい。これにより、得られる1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率及び選択率を高めることができる。

【0028】

シアノ化工程において、アンモニア水溶液の加熱濃縮物中の1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃度は、アンモニア100モル%に対して、100～1000モル%であると好ましい。また、シアノ化工程において、アンモニア水溶液の加熱濃縮物中のアンモニアの濃度は、アンモニア水溶液の加熱濃縮物の全体量に対して、0.1～10質量%であると好ましい。

【0029】

シアノ化工程における反応温度は、270～320℃であると好ましく、反応圧力は、

10

20

30

40

50

常圧でも加圧でも構わない。なお、反応時間は、シアノ化反応が十分に進行する時間であればよい。各原料の濃度や反応条件を上述の範囲内に調整することで、得られる1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率及び選択率を高めることができる。

【0030】

このようにして得られた1, 4-ジシアノシクロヘキサンを含む反応液を、必要に応じて蒸留することにより、1, 4-ジシアノシクロヘキサンを回収してもよい（以下、この工程を「蒸留工程」という。）。蒸留は、例えば、蒸留器の系内の圧力が3.0 kPa～4.0 kPa、温度が180～230℃になるよう蒸留器を底部から加熱すると共に頂部で冷却をすることで、器内において気液接触させることで行われる。これにより、蒸留器の頂部から1, 4-ジシアノシクロヘキサンを選択的に抜き出して回収することができる。

10

【0031】

本実施形態の1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの製造方法は、上述のようにして得られた1, 4-ジシアノシクロヘキサンに対する水素添加反応（以下、「ニトリル水添反応」ともいう。）により、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンを得る工程（以下、単に「ニトリル水添工程」ともいう。）を有するものである。

【0032】

ニトリル水添工程においては、まず、反応器内に1, 4-ジシアノシクロヘキサンと、溶媒と、触媒とを仕込み、系内の圧力が所定の圧力になるまで水素ガスを導入する。その後、反応器内を所定の温度になるまで加熱して、反応器内の圧力が一定の範囲内を維持するよう、適宜水素ガスを反応器内に導入しつつ、ニトリル水添反応を進行させる。

20

【0033】

溶媒としては、通常のニトリル水添反応に用いられる溶媒を採用することもでき、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、及びtert-ブタノール等のアルコール、メタキシレン、メシチレン、及びプソイドキュメンのような芳香族炭化水素、液体アンモニア、及びアンモニア水が挙げられる。溶媒は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。また、触媒としては、通常のニトリル水添反応に用いられる触媒を採用することもでき、具体的には、Ni及び／又はCoを含有する触媒を用いることができる。一般には、Ni及び／又はCoを、Al₂O₃、SiO₂、けい藻土、SiO₂-Al₂O₃、及びZrO₂に沈殿法で担持した触媒、ラネーニッケル、あるいはラネーコバルトが触媒として好適に用いられる。これらの中では、ニトリル水添反応をより有効かつ確実に進行させる観点から、ラネーコバルト触媒及びラネーニッケル触媒が好ましい。触媒は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。さらに、触媒の使用量は、1, 4-CH₂DN100質量%に対して、0.1～150質量%であると好ましく、0.1～20質量%であるとより好ましく、0.5～15質量%であるとさらに好ましい。触媒を上記の範囲内の量となるように用いることで、得られる1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの収率及び選択率を高めることができる。

30

【0034】

ニトリル水添工程における、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの濃度は、反応効率の観点から、反応液の全体量に対して、1～50質量%であると好ましく、2～40質量%であるとより好ましい。また、ニトリル水添工程における反応温度は、40～150℃であると好ましく、反応圧力は、水素分圧で0.5～15 MPaであると好ましい。なお、反応時間は、ニトリル水添反応が十分に進行する時間であればよい。反応条件を上述の範囲内に調整することで、得られる1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの収率及び選択率を高めることができる。

40

【0035】

本実施形態の製造方法によると、上記加熱濃縮物をシアノ化工程に用いる結果、その加熱濃縮物中に存在するアンモニアを有効にシアノ化反応の原料として用いることができる点で有用である。また、加熱濃縮物をシアノ化工程に用いることにより、例えばアンモニ

50

アガスを系内に導入することのみによって、シアノ化させる場合と対比して、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの選択率及び収率を高めることができる。さらに、1, 4-CHDN製造方法が核水添工程を有する場合に、その工程を経た反応液に含まれるアンモニア水溶液の少なくとも一部を、シアノ化工程におけるアンモニア水溶液として用いることができる。こうすることによって、アンモニアの有効活用が可能になる。また、核水添工程を経た反応液から、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を濾過により回収することなく、シアノ化工程の原料液として用いる場合は、濾過する工程を省略できるので、核水添工程からシアノ化工程までの時間を短縮でき、労力及び費用を低減することが可能となる。また、本実施形態の製造方法において、各工程により生成する化合物の融点が比較的低いため、その取扱い性や溶媒に対する溶解性に優れた傾向にある点も有利な点である。

10

【実施例1】**【0036】**

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

(核水添工程)

(合成例1-1)

まず、200 mLのSUS316製耐圧容器内に、触媒として5% Ru/C触媒（エス・イーケムキャット株式会社製、Aタイプ、含水率：52.8質量%）1.06 g（乾燥ベースで0.5 g）及び水48 gを仕込んだ後に、その容器内に水素ガスを1 MPaの圧力になるまで導入し、150℃で加熱しながら攪拌して、触媒を還元することで活性化した。次に、容器内を冷却し、さらに系内に残存する水素ガスを系外に排出した後、容器内に、テレフタル酸（東京化成工業株式会社製試薬）5.00 g（0.030 mol）及び28%アンモニア水溶液（和光純薬工業株式会社製）5.50 gを仕込み、更に水素ガスを8 MPaの反応圧力になるまで導入した。次いで、容器内を80℃の反応温度まで加熱し、温度を一定に保持し、容器内を電磁式攪拌羽根にて750 rpmで攪拌しながら、核水添反応を60分間、進行させた。

20

【0038】

反応終了後、反応液中の触媒を濾過にて除去し、反応液をHPLC（島津製作所製製品名「Prominence」、カラム：ショウデックス製型式名「KC-811」、条件：溶離液：リン酸0.1質量%水溶液、流速0.7 mL/min、カラム温度50℃、フォトダイオードアレイ検出器）により分析した。その結果、テレフタル酸の転化率は99.9%、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の選択率は97.7%、収率は97.6%であった。

30

【0039】

(合成例1-2)

反応温度を80℃から90℃に変更した以外は合成例1-1と同様にして、核水添反応を進行させた。テレフタル酸の転化率は100.0%、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の選択率は97.3%、収率は97.3%であった。

【0040】

(合成例1-3)

反応温度を80℃から60℃に変更した以外は合成例1-1と同様にして、核水添反応を進行させた。テレフタル酸の転化率は99.3%、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の選択率は97.1%、収率は96.4%であった。

40

【0041】

(合成例1-4)

反応圧力を8 MPaから5 MPaに変更した以外は合成例1-1と同様にして、核水添反応を進行させた。テレフタル酸の転化率は100%、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の選択率は97.7%、収率は97.7%であった。

【0042】

50

(合成例 1-5)

反応圧力を 8 MPa から 3 MPa に変更した以外は合成例 1-1 と同様にして、核水添反応を進行させた。テレフタル酸の転化率は 99.9%、1,4-シクロヘキサジカルボン酸の選択率は 97.1%、収率は 97.1%であった。

【0043】

(合成例 1-6)

触媒を 5% Ru/C 触媒 1.06 g から 5% Ru/Al₂O₃ 触媒 (エヌ・イーケムキャット株式会社製) 0.50 g に変更した以外は合成例 1-1 と同様にして、核水添反応を進行させた。テレフタル酸の転化率は 99.9%、1,4-シクロヘキサジカルボン酸の選択率は 96.0%、収率は 96.0%であった。

10

【0044】

(加熱濃縮工程及びシアノ化工程)

(合成例 2-1)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した 100 mL の 4 口フラスコ内に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 30.0 g (0.174 mol)、28% アンモニア水溶液 (和光純薬工業株式会社製) 23.36 g、触媒として酸化亜鉛 (関東化学株式会社製) 0.24 g 及び水 13.26 g を仕込んだ。その後、フラスコ内に窒素ガスを 20 mL/min で導入し、300 rpm で攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃ から 170℃ まで 2.0 時間かけて昇温濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0045】

20

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内への窒素ガスの導入及び攪拌を引き続き続けながら、フラスコ内を常圧にて加熱し、280℃ まで 40 分かけて昇温し、更にその温度で約 1.7 時間 (100 分) 保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0046】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、GC (島津製作所社製型式名「GC2010 PLUS」、カラム: 製品名「HP-5 ms」、アジレント・テクノロジー株式会社製、長さ 30 m × 内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm、条件…キャリアーガス: He (constant pressure: 73.9 kPa)、注入口温度: 300℃、検出器: FID、検出器温度: 300℃、カラムオープン温度: 100℃ で開始し、10℃/min で 300℃ まで昇温し 300℃ で 10 分間保持) により分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は 2.0% であった。

30

【0047】

(合成例 2-2)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した 100 mL の 4 口フラスコ内に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 30.02 g (0.174 mol)、28% アンモニア水溶液 (和光純薬工業株式会社製) 23.4 g、触媒として酸化スズ (和光純薬工業株式会社製) 0.42 g 及び水 19.78 g を仕込んだ。その後、300 rpm で攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃ から 170℃ まで 9.0 時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

40

【0048】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを 20 mL/min、アンモニアガスを 52 mL/min で導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、280℃ まで 30 分かけて昇温し、更にその温度で 6.5 時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0049】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にして GC により分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は 91.6% であった。

50

【0050】

(合成例2-3)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸30.03g (0.174mol)、28%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製)23.51g、触媒として酸化亜鉛(関東化学株式会社製)0.24g及び水19.78gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで5.7時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0051】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを20mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、280℃まで30分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

10

【0052】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率は92.9%であった。

【0053】

(合成例2-4)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸30.02g (0.174mol)、28%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製)23.33g、触媒として酸化亜鉛(関東化学株式会社製)0.24g及び水13.27gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで1.7時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

20

【0054】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを20mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、300℃まで24分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

30

【0055】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率は89.2%であった。

【0056】

(合成例2-5)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸30.05g (0.174mol)、28%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製)23.32g、触媒として酸化亜鉛(関東化学株式会社製)0.24g及び水13.70gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで1.3時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

40

【0057】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを80mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、280℃まで27分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0058】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの

50

収率は94.7%であった。

【0059】

(合成例2-6)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸30.00g(0.174mol)、28%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製)23.34g、触媒として酸化亜鉛(関東化学株式会社製)0.24g及び水13.40gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで1.2時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0060】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを40mL/min、アンモニアガスを104mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、280℃まで24分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0061】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は90.2%であった。

【0062】

(合成例2-7)

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸30.03g(0.174mol)、28%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製)23.34g、触媒として酸化スズ(和光純薬工業株式会社製)0.42g及び水19.78gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで8.2時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0063】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内に窒素ガスを20mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を常圧にて引き続き加熱し、280℃まで45分かけて昇温し、更にその温度で8.6時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0064】

反応物を一部採取し、メタノールに溶解させ、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は95.0%であった。

【0065】

(蒸留工程)

反応終了後、フラスコからガス導入管と脱水装置を取り外し、フラスコに冷却器及び受器を取り付けた。次いで、フラスコの内部圧力3.5kPa、底部の温度199~220℃、頂部の温度190~216.8℃の条件で、蒸留し、フラスコの頂部から1,4-ジシアノシクロヘキサンを留出し、回収した。なお、フラスコ底部の加熱にはマントルヒーターを用いた。回収した1,4-ジシアノシクロヘキサンについて、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は98.3%であった。

【0066】

(合成例2-8)

合成例1-1と同様にして核水添反応を進行させ、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を30.07g(0.174mol; 8.0質量%)含むアンモニア水溶液を得た。次いで、攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、上記アンモニア水溶液を適宜添加し、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、110℃にて3.5時間かけて、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の濃

10

20

30

40

50

度が50質量%になるまで濃縮した。その後、その4口フラスコ内に、触媒として酸化亜鉛（関東化学株式会社製）0.24gを仕込み、110℃から170℃まで47分かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0067】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内に窒素ガスを20mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を常圧にて引き続き加熱し、280℃まで13分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0068】

反応物を一部採取し、メタノールに溶解させ、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの収率は88.9%であった。

【0069】

（ニトリル水添工程）

（合成例3-1）

100mLのSUS316製耐圧容器（振とう式）内に、1,4-ジシアノシクロヘキサン1gと、溶媒としてメタキシレン3.21g及び液状のアンモニア15gと、触媒としてラネーコバルト触媒（和光純薬工業株式会社製）1.5gとを仕込み、系内の圧力が10MPaになるまで水素ガスを導入した。その後、容器内を80℃になるまで加熱し、その温度を維持しながら容器を振とうして、2時間、ニトリル水添反応を進行させた。

【0070】

反応終了後、反応液からアンモニアを除去した後、GC（島津サイエンス社製型式名「GC-2010」、カラム：製品名「DB-1701」、アジレント・テクノロジー株式会社製、長さ30m×内径0.25mm、膜厚0.25μm、条件…キャリアーガス：He（constant pressure：73.9kPa）、注入口温度：300℃、検出器：FID、検出器温度：300℃、カラムオープン温度：120℃で開始し5分間保持し、20℃/minで280℃まで昇温し280℃で5分間保持）により分析した。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの転化率は99.7%、1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの選択率は94.8%、収率は94.5%であった。

【0071】

（合成例3-2）

300mLのSUS316製耐圧容器内に、1,4-ジシアノシクロヘキサン24.4gと、溶媒としてメタノール37.3g及び28%アンモニア水（和光純薬工業株式会社製）28.4gと、触媒としてラネーコバルト触媒（和光純薬工業株式会社製）0.56gとを仕込み、更に水素ガスを4.5MPaの反応圧力になるまで導入した。次いで、容器内を80℃の反応温度まで加熱し、温度を一定に保持し、容器内を電磁式攪拌羽根にて750rpmで攪拌しながら、ニトリル水添反応を240分間、進行させた。その結果、1,4-ジシアノシクロヘキサンの転化率は100%、1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンの選択率は97.0%、収率は97.0%であった。

【0072】

（比較例1）

攪拌羽、ガス導入管、熱電対及び脱水装置を付帯した100mLの4口フラスコ内に、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸30.01g（0.174mol）、触媒として酸化亜鉛（関東化学株式会社製）0.24g及び水30.19gを仕込んだ。その後、300rpmで攪拌しながらフラスコ内を常圧にて加熱し、100℃から170℃まで1.5時間かけて昇温しながら濃縮し、加熱濃縮物を得た。

【0073】

次いで、得られた加熱濃縮物をフラスコ内に残したまま、そのフラスコ内へ窒素ガスを20mL/min、アンモニアガスを52mL/minで導入し、攪拌を続けながら、フラスコ内を引き続き常圧にて加熱し、280℃まで25分かけて昇温し、更にその温度で6.5時間保持して、シアノ化反応を進行させた。

【0074】

反応終了後、反応物をメタノールに溶解させ、さらに液中の触媒を濾過にて除去した後、上記と同様にしてGCにより分析した。その結果、1, 4-ジシアノシクロヘキサンの収率は51.9%であった。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明によれば、新規な1, 4-ジシアノシクロヘキサンの製造方法であって、アンモニアの有効活用を可能にする製造方法を提供することができる。1, 4-ジシアノシクロヘキサンは、ポリアミド、ポリウレタン等に用いるプラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター等の光学材料として有効なビス（アミノメチル）シクロヘキサンの原料となるため、そのような分野において、産業上の利用可能性がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 61/09 (2006.01) C 0 7 C 61/09
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 中野 絵美
新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
(72)発明者 山添 葵
新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 中国特許出願公開第105016944 (CN, A)
中国特許出願公開第101591237 (CN, A)
特許第5640093 (JP, B2)
特許第5562429 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 1/00-409/44
CAplus/REGISTRY (STN)