

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7166770号
(P7166770)

(45)発行日 令和4年11月8日(2022.11.8)

(24)登録日 令和4年10月28日(2022.10.28)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 253/26 (2006.01)	C 0 7 C 253/26
C 0 7 C 255/08 (2006.01)	C 0 7 C 255/08
B 0 1 J 23/883 (2006.01)	B 0 1 J 23/883 Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全15頁)

(21)出願番号	特願2018-60149(P2018-60149)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成30年3月27日(2018.3.27)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65)公開番号	特開2019-172592(P2019-172592 A)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43)公開日	令和1年10月10日(2019.10.10)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
審査請求日	令和2年12月7日(2020.12.7)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	相木 彰太 東京都千代田区神田神保町一丁目105 番地 旭化成株式会社内
		(72)発明者	福澤 章喜

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリロニトリルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

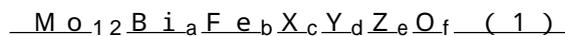
流動床反応器内で、触媒の存在下、プロピレンと、酸素と、アンモニアとを気相接触酸化反応させてアクリロニトリルを製造する方法であって、

前記酸素及び前記アンモニアを前記流動床反応器に供給し、かつ、前記流動床反応器内の温度を430～500℃まで昇温するスタートアップ工程と、

前記スタートアップ工程後に、前記プロピレンを供給する反応開始工程と、を有し、

前記触媒として、アンモニア/空気のモル比が15/100である雰囲気下において反応温度490℃、接触時間4.0秒としたときのアンモニア燃焼率が、80%以上であるアンモ酸化用触媒を用い、

前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式(1)で表される組成を有し、かつ、下記式(2)を満たすものである、



(式(1)中、Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、a、b、c、d及びeは、それぞれ、0.1～2.0、0.1～3.0、0.1～10.0、0.1～3.0、及び0.01～2.0を満たし、fは存在する他の元素の原子価要求を満足

させるのに必要な酸素の原子数である。))

$$\{ (a + b + d) \times 1 . 5 + c \} < 1 2 . 0 \quad (2)$$

アクリロニトリルの製造方法。

【請求項 2】

前記反応開始工程の開始前において、酸素及びアンモニアを前記流動床反応器に供給し、アンモニアを燃焼させることで、前記流動床反応器の出口の酸素濃度が、3～12%である、

請求項 1 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

【請求項 3】

前記反応開始工程の開始時点における前記流動床反応器内の温度が、430～500

10

である、
請求項 1 又は 2 に記載のアクリロニトリルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリロニトリルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、アルカン及び/又はアルケンを金属複合酸化物触媒の存在下、気相接触アンモ酸化反応させる際には、流動床反応器が広く用いられてきている。工業規模で用いる流動床反応器においては、安全性を保ちつつ収率よく生産運転を行うことが求められる。安全性の観点からは、流動床反応器の出口酸素濃度を爆発限界以下に下げたり、当該手段としてアンモニアを適度に燃焼させたり、また、反応温度の制御や原料の供給量の制御が行われる。また、一方で、収率の観点からは、アンモニアの燃焼とともに合成されたアクリロニトリルが燃焼されることのないように制御をしたり、酸素濃度を低くしすぎることにより触媒が還元環境下に曝され、触媒性能の低下が起こることを抑制することなどが行われる。これらの制御は、触媒開発の観点と製造方法の改良の観点からそれぞれ検討されている。

20

【0003】

例えば、特許文献 1 には、プロピレンを原料とするアクリロニトリルの製造において、アンモ酸化反応中の適切なアンモニア燃焼率と、高いアクリロニトリル収率を両立する酸化物触媒及びその製造方法を提供することを目的として、モリブデン、ビスマス、鉄、コバルト、及びランタノイド元素 A を所定比率となるように含有し、かつこれら元素からモリブデン、ビスマス、鉄、ランタノイド元素を含む結晶系からなる disorder 相を所定量含む酸化物触媒が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2015 - 188802 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に開示されるように、特定の触媒を用いることで高いアクリロニトリル収率を得ることができるが、当該文献にも開示されるようにアンモ酸化反応中のアンモニア燃焼率が低い場合には、アクリロニトリルの収率が低下し、一方でアンモ酸化反応中のアンモニア燃焼率が高くなりすぎても、燃焼反応が過剰に促進され、かえってアクリロニトリルの収率が低下する。また、アンモ酸化反応中のアンモニア燃焼率が低い場合において一定の収率を得るために反応温度を上げることも考えられるが、当該条件下では COx を主とした分解生成物が増加し、触媒性能の低下が生じ得る。

【0006】

50

上記のように、触媒特性の観点からすればアンモ酸化反応中のアンモニア燃焼率を適切な範囲に調整することが好ましい。しかしながら、本発明者らがさらに検討を進めたところ、触媒特性に加えて製造条件を考慮することにより、アクリロニトリル収率の一層の向上を達成でき、爆発抑制等の安全性も確保できることが分かってきた。

【0007】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、流動床反応器の運転初期に生じる触媒性能の低下を回避し、運転全般においてアクリロニトリルを収率よく得ることのできるアクリロニトリル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】

【0008】

本発明者らは上記課題を達成するために鋭意検討した結果、所定温度における酸素とアンモニア存在下でのアンモニア燃焼率を調整することにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

〔1〕

流動床反応器内で、触媒の存在下、プロピレンと、酸素と、アンモニアとを気相接触酸化反応させてアクリロニトリルを製造する方法であって、

前記酸素及び前記アンモニアを前記流動床反応器に供給し、かつ、前記流動床反応器内の温度を430～500℃まで昇温するスタートアップ工程と、

前記スタートアップ工程後に、前記プロピレンを供給する反応開始工程と、を有し、前記触媒として、アンモニア/空気のモル比が15/100である雰囲気下において反応温度490℃、接触時間4.0秒としたときのアンモニア燃焼率が、80%以上であるアンモ酸化用触媒を用いる、

アクリロニトリルの製造方法。

〔2〕

前記反応開始工程の開始前において、酸素及びアンモニアを前記流動床反応器に供給し、アンモニアを燃焼させることで、前記流動床反応器の出口の酸素濃度が、3～12容積%である、

〔1〕に記載のアクリロニトリルの製造方法。

〔3〕

前記反応開始工程の開始時点における前記流動床反応器内の温度が、430～500℃である、

〔1〕又は〔2〕に記載のアクリロニトリルの製造方法。

〔4〕

前記アンモ酸化用触媒が、下記一般式(1)で表される組成を有し、かつ、下記式(2)を満たすものである、

〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のアクリロニトリルの製造方法。

$M o_{12} B i_a F e_b X_c Y_d Z_e O_f$ (1)

(式(1)中、Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、a、b、c、d及びeは、それぞれ、0.1 ≤ a ≤ 2.0、0.1 ≤ b ≤ 3.0、0.1 ≤ c ≤ 10.0、0.1 ≤ d ≤ 3.0、及び0.01 ≤ e ≤ 2.0を満たし、fは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

{(a + b + d) × 1.5 + c} < 12.0 (2)

【発明の効果】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明によれば、流動床反応器の運転初期に生じる触媒性能の低下を回避し、運転全般においてアクリロニトリルを収率よく得ることのできるアクリロニトリルの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本実施形態のアクリロニトリルの製造方法において用い得る流動床反応器の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

10

【0013】

〔アクリロニトリルの製造方法〕

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、流動床反応器内で、触媒の存在下、プロピレンと、酸素と、アンモニアとを気相接触酸化反応させてアクリロニトリルを製造する方法であって、前記触媒として、アンモニア/空気のモル比が15/100である雰囲気下において反応温度490、接触時間4.0秒としたときのアンモニア燃焼率が、80%以上であるアンモ酸化用触媒を用いる。

20

【0014】

通常、アンモ酸化反応のスタートアップの際には、爆発限界の観点から原料となるプロピレンを供給する前の状態で、流動床反応器の出口酸素濃度が低くなるように調整する必要がある。酸素濃度を下げる方法としては、空気及びアンモニアを反応器に供給して、アンモニアを燃焼させる方法が挙げられる。ここで、アンモニアを燃焼させる能力は触媒によって異なり、例えば、反応温度430でアンモニアを100%燃焼させる触媒もあれば、反応温度を480まで上げないとアンモニア燃焼率が100%にならない触媒も存在する。

【0015】

出口酸素濃度を下げるため反応温度を高くした状態でスタートアップをし、その後、プロピレンをフィードすると、既に流動床反応器内の反応温度が高いためにCO_xを主とした分解生成物が多くなる。そして、結果として出口酸素濃度は0容積%となり、触媒が還元雰囲気下にさらされて、反応工程前に触媒性能が低下する。

30

【0016】

これに対して、本実施形態においてはアンモニア燃焼率が高い触媒を用いることにより、流動床反応器内の反応温度を低くした状態でもスタートアップ時の出口酸素濃度を下げることができ、また、スタートアップ時の流動床反応器内の反応温度が低いため、プロピレンをフィードした際に、分解生成物の発生が抑制でき、出口酸素濃度が0容積%になることが回避され、還元雰囲気下に曝されることによる触媒性能の低下を回避することが可能となる。すなわち、本実施形態においては、アンモニア燃焼率が高い触媒を用いることにより、スタートアップ時近辺における還元による触媒性能の低下の影響を受けにくく、その状態で、連続的にアクリロニトリルの合成を行うことができる。

40

【0017】

以下、本実施形態のアクリロニトリルの製造方法についてより詳細に説明するが、まず、図1に、本実施形態のアクリロニトリルの製造方法において用い得る流動床反応器1の概略断面図を示す。

【0018】

触媒2は、触媒自体の自重及び嵩、並びに、原料供給管4を介して分散管5から供給されるプロピレンやアンモニアなどの原料ガスA酸素含有ガス、及び、酸素含有ガス供給管

50

6を介して分散板7から供給される酸素含有ガスBの供給量等のバランスの中で、内部空間3内で流動している。内部空間3内の触媒2の単位空間あたりの存在量(分布)は、分散管8より上部の領域においては、内部空間3の下から上(矢印F方向)に行くにつれて減少する傾向にある。

【0019】

気相接触酸化反応は、内部空間3内で生じる。内部空間3には、流動する触媒2に対して、プロピレン、酸素、及びアンモニアが供給され、アクリロニトリルが合成され、アクリロニトリルを含む反応生成ガスがサイクロン8を経由して出口9から排出される。

【0020】

内部空間3には、アクリロニトリルを含む反応生成ガスCから触媒2を分離回収するサイクロン8のほか、必要に応じて、主に内部空間3の濃厚層の反応熱を除去し反応温度を制御するための冷却コイル(不図示)や、内部空間3内のガス空塔速度を調整するための部材(不図示)を有していてもよい。内部空間3内のガス空塔速度は、内部空間3の断面積(矢印F方向と直行する方向の面積)によって変化する。例えば、断面積が一様でない内部空間3を想定したときに、断面積が広い箇所はガス空塔速度が遅くなり、断面積が狭い箇所はガス空塔速度が早くなる。

10

【0021】

サイクロン8には、入口8aから触媒2を同伴させた反応生成ガスCが入る。サイクロン8に入った触媒2は、サイクロン8の円錐部分で螺旋を描くように内部空間3の下方に落下し、反応生成ガスはサイクロン8の上部から上方に延びる管より出口9へと導かれていく。サイクロン8の円錐部分の下方には、さらに内部空間3の下方に向けて管が伸びており、この管の中を通過して触媒2は内部空間3の下方に導かれる。

20

【0022】

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、触媒の存在下、プロピレンと、酸素と、アンモニアとを気相接触酸化反応させてアクリロニトリルを製造するものであれば特に制限されないが、例えば、上記流動床反応器内に触媒を充填する触媒充填工程と、酸素及びアンモニアを流動床反応器に供給し、かつ、流動床反応器内の温度を430~500まで昇温するスタートアップ工程と、スタートアップ工程後に、プロピレンを供給する反応開始工程と、プロピレン、酸素、及びアンモニアの供給量を維持して気相接触酸化反応をさせてアクリロニトリルを合成する反応工程と、を有する。以下、各工程について詳説する。

30

【0023】

〔触媒充填工程〕

触媒充填工程は、流動床反応器内に触媒を充填する工程である。触媒としては、アンモニア/空気のモル比が15/100である雰囲気下において反応温度490、接触時間4.0秒としたときのアンモニア燃焼率が、80%以上であるアンモ酸化用触媒を用いる。

【0024】

反応温度490におけるアンモニア燃焼率は、80%以上であり、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。アンモニア燃焼率が80%以上であることにより、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。アンモニア燃焼率は、モリブデン比率を上げることにより向上させることができる。

40

【0025】

なお、アンモニア燃焼率は反応温度が低いほど低下する傾向にある。本実施形態においては、より低い反応温度において高いアンモニア燃焼率を示す触媒を用いることが好ましい。このような観点から、反応温度470におけるアンモニア燃焼率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。また、反応温度450におけるアンモニア燃焼率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。さらに、反応温度430におけるアンモニア燃焼率は、好ましくは85%以上であり、より好ましくは

50

90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

【0026】

このような触媒としては、特に制限されないが、例えば、下記一般式(1)で表される組成を有し、かつ、下記式(2)を満たすものが好ましい。このような触媒を用いることによりアンモニア燃焼率を向上させることができ、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。



(式(1)中、Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素、Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、a、b、c、d及びeは、それぞれ、0.1 a 2.0、0.1 b 3.0、0.1 c 10.0、0.1 d 3.0、及び0.01 e 2.0を満たし、fは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)

$$\{(a + b + d) \times 1.5 + c\} < 12.0 \quad (2)$$

【0027】

Xは、ニッケル、コバルト、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、このなかでも、ニッケル、コバルトが好ましく、ニッケル及びコバルトを併用することが好ましい。

【0028】

Yはセリウム、クロム、ランタン、ネオジム、イットリウム、プラセオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウム及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、このなかでも、セリウムが好ましい。

【0029】

Zはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であり、カリウム、ルビジウムが好ましく、カリウム及びルビジウムを併用することが好ましい。

【0030】

aは、モリブデン12原子に対するBiの原子比であり、0.1~2.0であり、好ましくは0.1~1.5であり、より好ましくは0.2~1.2であり、さらに好ましくは0.3~0.7である。

【0031】

bは、モリブデン12原子に対するFeの原子比であり、0.1~3.0であり、好ましくは0.5~2.5であり、より好ましくは0.8~2.0であり、さらに好ましくは1.0~1.8である。

【0032】

cは、モリブデン12原子に対するXの原子比であり、0.1~10.0であり、好ましくは5.0~10.0であり、より好ましくは6.0~9.0であり、さらに好ましくは7.0~9.0である。なお、Xとして複数元素を併用する場合には、モリブデン12原子に対する各元素の原子数の合計数の比を意味する。

【0033】

dは、モリブデン12原子に対するYの原子比であり、0.1~3.0であり、好ましくは0.3~2.5であり、より好ましくは0.5~2.0であり、さらに好ましくは0.5~1.5である。なお、Yとして複数元素を併用する場合には、モリブデン12原子に対する各元素の原子数の合計数の比を意味する。

【0034】

eは、モリブデン12原子に対するZの原子比であり、0.01~2.0であり、好ましくは0.1~1.5であり、より好ましくは0.1~1.0であり、さらに好ましくは0.1~0.7である。なお、Zとして複数元素を併用する場合には、モリブデン12原子に対する各元素の原子数の合計数の比を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

式(2)は、モリブデン12原子に対するBi、Fe、X、及びYの原子比を示した式であり、 $\{(a+b+d) \times 1.5 + c\}$ は12未満であり、好ましくは11.8以下であり、より好ましくは11.5以下である。 $\{(a+b+d) \times 1.5 + c\}$ が12未満であることによりアンモニア燃焼率がより向上する傾向にある。なお、 $\{(a+b+d) \times 1.5 + c\}$ の下限値は特に制限されないが、好ましくは10以上であり、より好ましくは10.5以上であり、さらに好ましくは11以上である。

【 0 0 3 6 】

触媒の平均粒径は、好ましくは20~100 μm であり、より好ましくは30~90 μm であり、さらに好ましくは40~80 μm である。また、触媒の粒径範囲(最小粒径と最大粒径が含まれる範囲)は、好ましくは1~500 μm であり、より好ましくは5~400 μm であり、さらに好ましくは10~250 μm である。触媒の平均粒径及び粒径範囲が上記範囲内であることにより、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。

10

【 0 0 3 7 】

本実施形態の触媒は、上記組成を有する金属酸化物が担体に担持されてのものであってもよい。担体としては、触媒担体として通常用いられているものであれば特に制限されないが、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアが挙げられる。このなかでも、触媒粒子の耐摩耗性、粒子強度が良好となる観点から、シリカが好ましい。担体の量は、触媒(金属酸化物)と担体の合計質量に対して、好ましくは20~70質量%であり、より好ましくは30~60質量%であり、さらに好ましくは30~50質量%である。

20

【 0 0 3 8 】

触媒の製造方法は、特に制限されないが、触媒を構成する各原子を含む各原料と、必要に応じてキレート剤と、を混合して原料スラリーを得る混合工程と、得られた原料スラリーを乾燥して乾燥体を得る乾燥工程と、得られた乾燥体を焼成する方法が挙げられる。焼成は、多段階で行ってもよい。

【 0 0 3 9 】

〔スタートアップ工程〕

スタートアップ工程は、酸素及びアンモニアを流動床反応器に供給し、かつ、流動床反応器内の温度を430~500まで昇温する工程である。供給方法は特に制限されないが、酸素は酸素含有ガス供給管6を介して分散板7から供給することができ、アンモニアは原料供給管4を介して分散管5から供給することができる。また、酸素及びアンモニアは、それぞれ窒素やアルゴンなどの不活性ガスとともに供給してもよい。本実施形態においては、アンモニア燃焼率の高い触媒を有することにより、スタートアップ工程及び続く反応開始工程において触媒性能の低下を回避することができる。

30

【 0 0 4 0 】

ここで、本実施形態における流動床反応器内の温度とは、内部空間3における温度をいい、流動床反応器の高さ(流れ方向の距離)を100分割した時に、下から数えて25~30分割目となる部分の温度の平均値として測定することができる。スタートアップ工程における流動床反応器内の昇温温度は、好ましくは430~500であり、より好ましくは430~490であり、さらに好ましくは430~470である。反応器内の昇温温度が上記範囲内であることにより、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。

40

【 0 0 4 1 】

スタートアップ工程においては、最終的に、酸素及びアンモニアが供給され、かつ、温度が上記範囲となっていれば制限されない。したがって、その過程において、酸素及びアンモニアを段階的に供給してもよいし、同時に供給してもよい。また、酸素及びアンモニアの供給後に昇温をしても；供給前に昇温をしても；酸素又はアンモニアの一方を供給後に昇温をし、その後他方を供給しても；酸素又はアンモニアの一方を供給後に昇温をし、その後他方を供給し、さらに上記温度まで追昇温しても；供給と昇温を同時にしてもよい。このなかでも、酸素の供給を行い、一度中間温度まで昇温し、次いでアンモニアの供

50

給を行い、その後上記スタートアップ工程の最終温度まで追昇温をすることが好ましい。酸素の供給をアンモニアよりも先又は少なくとも同時に行うことにより、触媒が還元雰囲気下に置かれることにより活性低下を起こすことを抑制できる傾向にある。また、中間温度まで昇温することで、酸素リッチ雰囲気下における爆発を抑制できる傾向にある。

【0042】

〔反応開始工程〕

反応開始工程は、スタートアップ工程後に、プロピレンを供給する工程であり、より具体的には、スタートアップ工程後の流動床反応器内にプロピレンを供給し始めて、徐々にプロピレンの供給量を増加させ、最終的に反応工程におけるプロピレンの供給量にまで達するまでの間の工程をいう。なお、反応開始工程においては、プロピレン以外にも酸素及びアンモニアの供給量の増加、または減少を行ってもよい。

10

【0043】

反応開始工程の開始前（スタートアップ工程後）において、流動床反応器の出口の酸素濃度は、好ましくは3～12容積％であり、より好ましくは3.5～10容積％であり、さらに好ましくは4～7容積％である。反応開始工程の開始前における出口酸素濃度が3容積％以上であることにより、触媒が還元雰囲気下に置かれることにより活性低下及びアクリロニトリル選択性低下を起こすことを抑制する傾向にある。また、反応開始工程の開始前における出口酸素濃度が12容積％以下であることにより、酸素リッチ雰囲気下における爆発を抑制できる傾向にある。反応開始工程の開始前における出口酸素濃度は、酸素及びアンモニアを前記流動床反応器に供給し、アンモニアを燃焼させることで制御することができ、また、これに加え供給する酸素量を調整することによっても制御することができる。なお、本実施形態における出口酸素濃度とは、出口6付近における酸素濃度をいい、出口6から排出されるアクリロニトリルを含む反応生成ガスCの酸素濃度を測定することで得ることができる。なお、アクリロニトリルを含む反応生成ガスCには触媒が含まれておらずまた内部空間に比べ温度も低い状態であるため、出口6付近よりも下流において、反応生成ガスCの組成は実質的に変化しない。そのため、出口6付近よりも下流に設置した分析器によって測定した反応生成ガスCの酸素濃度によっても出口6の酸素濃度を確認することはできる。なお、反応開始工程の開始前において酸素濃度が上記範囲であれば、スタートアップ工程の途中において、一時的に酸素濃度が上記範囲の上限を超えるようなことがあったとしてもよい。

20

30

【0044】

反応開始工程の開始時点における流動床反応器内の温度は、好ましくは430～510であり、より好ましくは430～500であり、さらに好ましくは430～490であり、特に好ましくは430～470である。反応器内の昇温温度が上記範囲内であることにより、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。

【0045】

〔反応工程〕

反応工程は、プロピレン、酸素、及びアンモニアの供給量を維持して気相接触酸化反応をさせてアクリロニトリルを合成する工程である。

【0046】

反応工程において、流動床反応器の出口の酸素濃度は、好ましくは0.1～1容積％であり、より好ましくは0.1～0.75容積％であり、さらに好ましくは0.1～0.5容積％である。反応工程における出口酸素濃度が0.1容積％以上であることにより、触媒が還元雰囲気下に置かれることにより活性低下を起こすことを抑制する傾向にある。また、反応工程における出口酸素濃度が1容積％以下であることにより、酸素リッチ雰囲気下における爆発を抑制できる傾向にある。また反応工程における出口酸素濃度が1容積％以下であることにより、過酸化物の生成を抑制することができる。反応工程における出口酸素濃度は、供給する酸素量を調整することにより制御することができる。

40

【0047】

反応工程における流動床反応器内の温度は、好ましくは400～460であり、より

50

好ましくは410～450であり、さらに好ましくは420～440である。本実施形態においては、所定のアンモニア燃焼率を有する触媒を用いることにより、比較的低温においてもアクリロニトリルを収率よく得ることができる。特に、反応器内の温度が上記範囲内であることにより、高温時に生じやすい分解生成物の発生が抑制され、また、アクリロニトリルの収率がより向上する傾向にある。

【0048】

反応工程における硫酸原単位は、好ましくは12.5～27.5kg/T-ANであり、より好ましくは15～25kg/T-ANであり、さらに好ましくは17.5～22.5kg/T-ANである。硫酸原単位とは、下記式で表される指数であり、反応生成ガス中のアクリロニトリルの量と未反応のアンモニアの量から下記式により求められる値である。本実施形態においては、所定のアンモニア燃焼率を有する触媒を用いることにより、比較的低温においてもアクリロニトリルを収率よく得ることができる。硫酸原単位 = (未反応のアンモニアを中和するのに必要な硫酸の重量) / (アクリロニトリルの生産重量)

10

【0049】

〔反応停止工程〕

本実施形態のアクリロニトリルの製造方法は、気相接触酸化反応を停止させる反応停止工程を有していてもよい。反応停止とは、プロピレン、酸素、及びアンモニアの少なくともいずれかの供給量を減少させることにより、流動床反応器の定常運転状態を解除することを言う。したがって、反応停止を目的として、プロピレン、酸素、及びアンモニアの少なくともいずれかの供給量を減らし始めた時点が、反応停止工程の始点となり、気相接触酸化反応が完全に停止した時点が、反応停止工程の終点となる。

20

【実施例】

【0050】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0051】

流動層反応器は、基本構成として少なくとも図1に記載の構成を有するものを使用した。具体的には、内径8m、長さ20mの縦型円筒型で、下から2mの位置に酸素の分散板7、その上にプロピレン及びアンモニアを供給するための分散管5を有し、除熱管が内装されているものを使用した。また、反応器の下から5mの高さの断面（流動床反応器の高さを100分割した時に、下から数えて25分割目となる部分）に8個、6mの高さの断面（流動床反応器の高さを100分割した時に、下から数えて30分割目となる部分）に4個の、合計12個の温度計を設け、これら温度計の平均値を反応器内の温度とした。また、出口9から流出する反応生成ガスをサンプリングし、その組成をクロマトグラフィにより測定した。

30

【0052】

〔アンモニア燃焼率〕

流動床反応器において、プロピレンを供給せず、アンモニア/空気のモル比が15/100となる雰囲気とし、反応温度490、接触時間4.0秒とした。この際の出口から流出する反応生成ガスをサンプリングして、その組成を測定し、下記式により触媒のアンモニア燃焼率を算出した。なお、同様にして反応温度を430、450、及び470としたときのアンモニア燃焼率についても測定した。この際、反応器のトップ圧力は0.17MPaとした。

40

アンモニア燃焼率(%) = (生成した窒素のモル数) × 2 / (供給したアンモニアのモル数) × 100

【0053】

なお、接触時間は下記式で求められる。

接触時間(sec·g/mL) = (W/F) × 273 / (273 + T) × P / 0.10

W: 触媒量

F: 全供給ガス量(NTP換算)

50

T : 反応温度

P : 反応圧力

【 0 0 5 4 】

〔 アクリロニトリルの収率 (AN 収率) 〕

アクリロニトリルの収率は、下記実施例及び比較例に記載の条件により流動床反応器を運転し、出口から流出する反応生成ガスをサンプリングして、その組成を測定し、下記式により算出した。

アクリロニトリルの収率 (%) = (生成したアクリロニトリルのモル数) / (供給したプロピレンのモル数) × 1 0 0

【 0 0 5 5 】

〔 製造例 1 〕

バルク組成が $M o_{12.00} B i_{0.50} F e_{1.31} C o_{4.05} N i_{3.10} C e_{0.87} R b_{0.10} K_{0.08} O_f$ (f は存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。) で表される金属酸化物を 4 0 質量 % のシリカに担持した触媒を製造した。

【 0 0 5 6 】

具体的には、温水に、ヘプタモリブデン酸アンモニウムを溶解させ、 2 8 % のアンモニア水を添加した (A 液) 。また、硝酸ピスマス、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸セリウム、硝酸ルビジウム、硝酸カリウムを、 1 6 . 6 質量 % の硝酸水溶液に溶解させた (B 液) 。担体となるシリカを分散させたシリカゾルに対して、触媒に対して 2 . 5 質量 % のシュウ酸二水和物を含む 8 質量 % シュウ酸溶液を添加して、次いで A 液を添加し、その後 B 液を添加し、攪拌混合した。その後、得られた原料スラリーを回転円盤式の噴霧乾燥器を用いて乾燥させた。このとき、乾燥機入口の空気温度は 2 3 0 とし、出口の空気温度は 1 1 0 とした。得られた乾燥粒子を 2 0 0 で 5 分間保持し、 2 0 0 から 4 5 0 まで 2 . 5 / 分で昇温し、 4 5 0 で 2 0 分間保持することで脱硝した。得られた脱硝粉を 5 9 0 で 2 時間焼成して、上記触媒を得た。得られた触媒の粒径 (担体含む) は 1 0 ~ 1 8 0 μm であり、平均粒径 (担体含む) は 5 5 μm であった。また、この触媒の 4 9 0 におけるアンモニア燃焼率は、 1 0 0 % であった。

【 0 0 5 7 】

〔 製造例 2 ~ 6 〕

バルク組成が表 1 で表される金属酸化物を 4 0 質量 % のシリカに担持した触媒を製造した。具体的な操作については、用いる硝酸塩の配合量を調整したこと以外は製造例 1 と同様とした。なお、表 1 には O について記載されていないが、いずれも金属組成に応じて O_f (f は存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。) を有する。また、得られた触媒の粒径 (担体含む) は、いずれも 1 0 ~ 1 8 0 μm であり、平均粒径 (担体含む) は 5 5 μm であった。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

組成	Mo	Bi	Fe	X			Y	Z		{(a+b+d)×1.5+c}
				Co	Ni	Mg	Ce	Rb	K	
製造例 1	12.00	0.50	1.31	4.05	3.10	-	0.87	0.10	0.08	11.2
製造例 2	12.00	0.55	1.44	4.46	3.41	-	0.96	0.10	0.08	12.3
製造例 3	12.00	0.57	1.01	6.83	0.98	0.98	0.38	0.12	-	11.7
製造例 4	12.00	0.39	1.60	-	6.97	0.77	0.63	0.17	-	11.7
製造例 5	12.00	0.60	1.07	7.24	1.03	1.03	0.40	0.12	-	12.4
製造例 6	12.00	0.42	1.71	-	7.46	0.82	0.67	0.17	-	12.5
製造例 7	12.00	0.39	1.75	-	6.97	0.77	0.63	0.17	-	11.9

【0059】

〔実施例 1〕

製造例 1 で得られた触媒を用い、静止層高で 2 . 7 m となる分だけ流動層反応器内に充填した（触媒充填工程）。次いで、分散板から 2 5 0 0 0 N m³ / h r の空気と、分散管から 3 5 0 0 N m³ / h r の窒素を供給し、反応器温度を 4 0 0 まで上昇させた。そして、分散管からアンモニアの供給を開始した。具体的には、7 5 N m³ / m i n の増加速度でアンモニアの供給量を 5 2 0 0 N m³ / h r まで増加させた。その後、反応器温度を 4 3 5 に調整した（スタートアップ工程）。この際の反応器出口の酸素濃度は 5 . 5 % であった。

【0060】

次に、分散管からプロピレンの供給を開始した。具体的には、4 5 N m³ / m i n の増加速度でプロピレンの供給量を 5 4 0 0 N m³ / h r まで増加させるとともに、反応器出口酸素を 7 % 以下に保ちながら、アンモニアの供給量を 6 2 0 0 N m³ / h r 、空気の供給量を 4 6 0 0 0 N m³ / h r に増加させた（反応開始工程）。

【0061】

最後に、分散管からの窒素の供給を停止し、反応器トップ圧力 0 . 1 5 M P a 、反応温度 4 3 0 、出口酸素濃度 0 . 3 % 、硫酸原単位 2 0 ± 3 k g / T - A N になるように各供給量を微調整して、アクリロニトリルの製造を行った（反応工程）。プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 2 0 時間経過後のアクリロニトリルの収率は 8 3 . 8 % であった。

【0062】

〔実施例 2〕

スタートアップ工程における反応器温度を 4 5 5 に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 2 0 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 2 におけるアクリロニトリルの収率は 8 3 . 7 % であった。

【0063】

〔実施例 3〕

スタートアップ工程における反応器温度を 4 7 5 に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 2 0 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 3 における A N 収率は 8 3 . 6 % であった。

【0064】

10

20

30

40

50

〔実施例 4〕

スタートアップ工程における反応器温度を 495 に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 4 における AN 収率は 83.5% であった。

【0065】

〔実施例 5〕

スタートアップ工程における反応器温度を 510 に調整したこと以外は、実施例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 5 における AN 収率は 83.0%

10

【0066】

〔実施例 6〕

スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 9.1% に調整したこと以外は、実施例 2 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 6 における AN 収率は 83.6% であった。

【0067】

〔実施例 7〕

スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 3.5% に調整したこと以外は、実施例 2 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 7 における AN 収率は 83.2% であった。

20

【0068】

〔実施例 8〕

スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 2.7% に調整したこと以外は、実施例 2 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 8 における AN 収率は 83.1% であった。

【0069】

〔実施例 9〕

製造例 3 で得られた触媒を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 9 における AN 収率は 83.5% であった。

【0070】

〔実施例 10〕

製造例 4 で得られた触媒を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 10 における AN 収率は 83.3% であった。

【0071】

〔実施例 11〕

製造例 7 で得られた触媒を用い、スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 6.2% に調整したこと以外は、実施例 4 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。実施例 11 における AN 収率は 83.2% であった。

【0072】

〔比較例 1〕

触媒として製造例 2 で得られた触媒を用い、スタートアップ工程における反応器温度を 510 に調整し、出口酸素濃度を 5.8% としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後

50

のアクリロニトリルの収率を得た。比較例 1 における AN 収率は 82.0%であった。

【0073】

〔比較例 2〕

製造例 5 で得られた触媒を用い、スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 5.6%に調整したこと以外は、比較例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。比較例 2 における AN 収率は 81.9%であった。

【0074】

〔比較例 3〕

製造例 6 で得られた触媒を用い、スタートアップ工程における反応器出口の酸素濃度を 5.9%に調整したこと以外は、比較例 1 と同様の操作により各工程を実施し、プロピレンの供給開始（反応開始工程の初め）から 20 時間経過後のアクリロニトリルの収率を得た。比較例 3 における AN 収率は 81.7%であった。

【0075】

【表 2】

	触媒	アンモニア燃焼率(%)				スタートアップ工程		AN 収率 (%)
		490℃	470℃	450℃	430℃	反応器温度(℃)	出口酸素濃度(%)	
実施例 1	製造例 1	100	100	100	96	435	5.5	83.8
実施例 2	製造例 1	100	100	100	96	455	5.5	83.7
実施例 3	製造例 1	100	100	100	96	475	5.5	83.6
実施例 4	製造例 1	100	100	100	96	495	5.5	83.5
実施例 5	製造例 1	100	100	100	96	510	5.5	83.0
実施例 6	製造例 1	100	100	100	96	455	9.1	83.6
実施例 7	製造例 1	100	100	100	96	455	3.5	83.2
実施例 8	製造例 1	100	100	100	96	455	2.7	83.1
実施例 9	製造例 3	91	86	75	63	475	5.5	83.5
実施例 10	製造例 4	87	75	66	60	495	5.5	83.3
実施例 11	製造例 7	82	72	61	52	495	6.2	83.2
比較例 1	製造例 2	77	67	60	50	510	5.8	82.0
比較例 2	製造例 5	73	65	57	51	510	5.6	81.9
比較例 3	製造例 6	74	68	60	49	510	5.9	81.7

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明は、アクリロニトリルの製造方法として産業上の利用可能性を有する。

【符号の説明】

【0077】

1：流動床反応器、2：触媒、3：内部空間、4：原料供給管、5：分散管、6：酸素含有ガス供給管、7：分散板、8：サイクロン、8a：入口、9：出口、A：原料ガス、B：酸素含有ガス、C：反応生成ガス

10

20

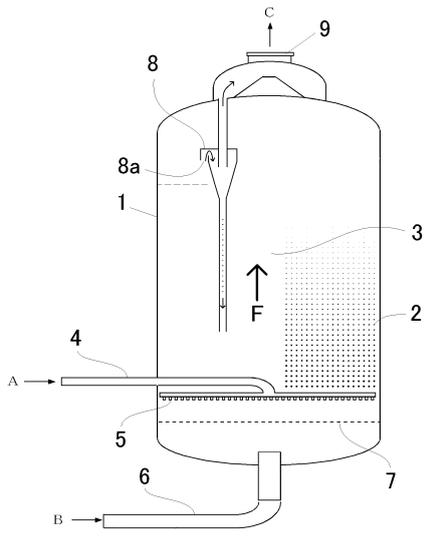
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区神田神保町一丁目 105 番地 旭化成株式会社内

審査官 奥谷 暢子

- (56)参考文献 特開 2015 - 188802 (JP, A)
特開 2017 - 178817 (JP, A)
国際公開第 2015 / 137925 (WO, A1)
国際公開第 2017 / 130909 (WO, A1)
国際公開第 2017 / 130906 (WO, A1)
特開 2016 - 120468 (JP, A)
国際公開第 2017 / 188349 (WO, A1)
国際公開第 2018 / 043007 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07C
B01J
C07B