

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4054960号
(P4054960)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int. Cl.	F 1
C07C 253/28 (2006.01)	C07C 253/28
B01J 27/199 (2006.01)	B01J 27/199 Z
C07C 255/51 (2006.01)	C07C 255/51
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-391957 (P2001-391957)	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成13年12月25日(2001.12.25)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-192657 (P2003-192657A)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成15年7月9日(2003.7.9)	(74) 代理人	100117891
審査請求日	平成16年12月14日(2004.12.14)		弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	上野 修一
			新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内
		(72) 発明者	設楽 琢治
			新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内
		(72) 発明者	中村 健一
			新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトリル化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機置換基を有する炭素環化合物または複素環化合物を原料として、アンモニアおよび酸素含有ガスとの気相接触流動層反応によりアンモ酸化させてニトリル化合物を製造するに際し、冷却管を内部に有した塔径が2.0m以上の流動層触媒反応器を使用し、冷却媒体が冷却管内で一部蒸発する部分蒸発型冷却管と全量蒸発する全蒸発型冷却管の両者を使用し、かつ全蒸発型冷却管に供給する冷却媒体として、イオン状SiO₂濃度が0.1ppm以下であり、かつ電気導電率が5μS/cm以下である水を使用することを特徴とするニトリル化合物の製造方法。

【請求項2】

冷却管が垂直U字型冷却管である請求項1に記載のニトリル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機置換基を有する炭素環化合物または複素環化合物をアンモニアおよび酸素含有ガスと反応させて炭素環ニトリル化合物または複素環ニトリル化合物を製造する方法に関し、詳しくは該反応を気相接触流動層で行う場合の反応器の操作条件に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素環ニトリル化合物は、合成樹脂、農薬等の製造原料およびアミン、イソシアネート等

の中間原料として有用である。一方、複素環ニトリル化合物は、医薬品、飼料添加剤、食品添加剤等の中間原料として有用である。

有機置換基を有する炭素環化合物または複素環化合物等の有機化合物をアンモニアおよび酸素含有ガスと反応させる方法はアンモ酸化と呼ばれ、一般に気相接触流動反応によりニトリル化合物が製造される。

【0003】

該アンモ酸化にはバナジウム、モリブデン、鉄などを含む触媒が公知である。例えば特開平11-209332号公報には、V～Cr～B～Mo系の酸化物を含有する触媒を用い、アルキル置換の炭素環化合物や複素環化合物をアンモ酸化する方法が記載されている。特開平9-71561号公報には、Fe～Sb～V系の酸化物を含有する触媒を用い、キシレンのアンモ酸化によりジシアノベンゼンを製造する方法が記載されている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一般に流動層反応は強い発熱反応を均一に速やかに除熱しながら反応を継続するのに適した反応形態である。反応器内部には、冷却管が設置され、反応に伴い発生する熱量を除熱する。この冷却形態には冷却媒体が冷却管内で一部蒸発する部分蒸発型と冷却媒体の全量が蒸発する全蒸発型がある。

部分蒸発型は流動層に浸漬した伝熱面積に相当する一定の除熱が行われるのに対し、全蒸発型は供給する媒体の量に応じて除熱量が変化するという特徴を有する。

部分蒸発型のみを用い、発生蒸気圧力一定で複数の冷却管の使用本数(伝熱面積)を変え除熱量を制御する方式を用いた場合、冷却管一本当たりの伝熱面積が大きいと立ち上げ・停止や負荷増減等の非正常運転時に流動層内の温度分布が乱れるという問題があった。冷却管の本数を増やし冷却管1本当たりの伝熱面積を小さくする事により温度分布の乱れの問題は解消するが、設備が複雑となり経済的に不利である。

20

部分蒸発型のみを用い、発生蒸気圧力を調節し冷却媒体の温度を変える事により除熱量を制御する方式を用いた場合、蒸気圧力の制御範囲が低いレベルで運転すると流動層との温度差を大きく取る事ができ所要伝熱面積が小さく、設備上経済的に有利であるが高沸点の反応副生物が冷却管外表面に付着し、伝熱性能を著しく低下させる等の問題がある。一方、蒸気圧力レベルを高め流動層との温度差を狭めた場合、所要伝熱面積が大きくなり、除熱量の不足から生産性の低下を招く。

30

一方、全蒸発型蒸発器を使用した場合、供給する冷却水量コントロールにより除熱量が精密に調整出来、非正常運転時でも安定した温度分布を得る事が出来るが、特に、反応器塔径が2mを超える商業用反応器で、冷却管の形式が一般的に用いられる縦型U字コイルである場合、下部U字部においてシリカやアルカリ金属類、アルカリ土類金属類等の不揮発金属成分の析出・堆積を生じる。この堆積物をU字部からの立ち上げを超えてブローする事は、通常運転中には、不可能である。この析出堆積物の増加に伴い、伝熱効率の低下、および応力割れによる不具合が発生して、長期連続運転が困難となる。

【0005】

本発明の目的は、気相接触流動層反応器を用いアンモ酸化によりニトリル化合物を工業的に製造するに際して、流動層内の温度分布を均一にし、最良の形で反応を進行させる上で大変重要な冷却管の長期連続運転を実現する方法を提供することである。

40

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、部分蒸発型と全蒸発型冷却管の両者を用いることにより反応温度を安定化でき、商業規模の装置においても連続安定運転ができることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち本発明は、有機置換基を有する炭素環化合物または複素環化合物を原料として、アンモニアおよび酸素含有ガスとの気相接触流動層反応によりアンモ酸化させてニトリル化合物を製造するに際し、冷却管を内部に有した塔径が2.0m以上の流動層触媒反応器

50

を使用し、冷却媒体が冷却管内で一部蒸発する部分蒸発型冷却管と全量蒸発する全蒸発型冷却管の両者を使用し、且つ全蒸発型冷却管に供給する冷却媒体として、イオン状SiO₂濃度が0.1ppm以下であり、かつ電気導電率が5 μ S/cm以下である水を使用することを特徴とするニトリル化合物の製造方法に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

図1は本発明で用いられるアンモ酸化反応器の一例である。図1においてアンモ酸化反応器1に流動層触媒2が充填されている。該反応器の底部3から酸素含有ガスが導入され、分散器4を経て流動触媒層に酸素含有ガスが供給される。またの流動触媒層下部の側部5からアンモニアと炭素環化合物や複素環化合物が供給される。反応器の内部には冷却管6が設置されており、該冷却管の上端の下部に流動触媒層界面10を存在させる。反応ガスは触媒サイクロン7で触媒粒子が分離され戻し管8から流動触媒層に戻された後、頂部の排出管より排出される。反応器頂部からの反応生成ガス中には、未反応の炭素環化合物や複素環化合物、ニトリル化合物、アンモニア、シアン化水素、炭酸ガス、水、一酸化炭素、窒素、酸素等が含まれ、次工程に送られ、分離・精製される。

【0009】

本発明で使用する反応器は、アンモ酸化反応熱の除熱を目的とした冷却管を内部に有した塔径が2.0m以上の流動層触媒反応器である。流動層内に配置された冷却管として、冷却媒体が冷却管内で一部蒸発する部分蒸発型冷却管と全量蒸発する全蒸発型冷却管の両者を使用することで、流動層内の温度分布の均一化、ないし温度制御性の向上が図れる。部分蒸発型のみでは流動層に浸漬した冷却管路全体が冷却伝熱面積として有効であるが、除熱量を漸次変化させる事は出来無い為、冷却量が階段状に変化し、反応器内温度が不安定となりやすい。全てが全蒸発型であった場合、冷却量を無段階に変化させる事が可能であるが、有効な冷却伝熱面積は、流動層に浸漬した冷却管路のうち、冷却水入口部から全蒸発するまでの範囲に限定され冷却ゾーンの偏りを招く。また、冷却ゾーンの偏りを防ぐ為、多数の全蒸発型冷却管を用いた場合、制御系が煩雑となり、装置コスト上も好ましくない。

部分蒸発型と全蒸発型の配置方法および割合は運転状態に応じて適宜選択できるが、(全蒸発型の除熱量)/(部分蒸発型の除熱量)が0.05~0.95の範囲とすることが好ましい。全蒸発型を使用することで、温度制御性が向上する。

冷却管は水平型、垂直型等種々の型式があるが、水平型は上部への触媒堆積による異常反応・発熱等の問題があり好ましくない。一般的には堅型U字コイルが好適に用いられる。

【0010】

冷却媒体としては、使用温度条件で蒸発するものであれば、種々利用できるが工業的には水が有利である。

全蒸発型冷却管を連続使用する場合には、冷却水中のシリカやアルカリ金属類、アルカリ土類金属類等の不揮発金属成分濃度を0.1ppm以下とすることが好ましく、また冷却水の電気導電率を5 μ S/cm以下とすることが好ましい。これにより、シリカ等の堆積による冷却効率低下や応力割れ等による破壊を防止することができ、全蒸発型の冷却管の連続安定運転が可能となる。これ以上の数値では、運転実績上長期運転が継続できない。

【0011】

本発明に用いられる原料の有機置換基を有する炭素環化合物は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、シクロヘキセン、シクロヘキサン、ジヒドロナフタレン、テトラリン、デカリン等の炭素環を有し、その側鎖にメチル基、エチル基、プロピル基、ホルミル基、アセチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシカルボニル基、アルコキシシル基等の有機置換基を有する炭素環化合物である。また、この炭素環化合物には更にハロゲン基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基等の無機置換基を含んでいてもよい。具体例としては、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルテトラリン、ジメチルテトラリン、クロロトルエン、ジクロロトルエン、メチルアミリン、クレゾール、メチルアニソール等が挙げられる。

また、原料の有機置換基を有する複素環化合物は、フラン、ピロール、インドール、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピロリン、ピロリジン、イミドゾリン、イミダゾリジン、ピペリジン、ピペラジン等の複素環に上記の有機置換基を有する複素環化合物である。その側鎖には、上記の炭素環化合物と同様に無機置換基を含んでもよい。具体例としては、フルフラール、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2-ホルミルチオフェン、4-メチルチアゾール、メチルピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、メチルキノリン、メチルピラジン、ジメチルピラジン、メチルピペラジン等が挙げられる。これらの化合物は単独または混合物で使用できる。

【0012】

本発明で用いる触媒は、耐磨耗性を有する等、気相接触流動反応に適したアンモ酸化用触媒であれば特に制限されない。例えば、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)および鉄(Fe)から選ばれる一種以上の金属の酸化物から構成される触媒が好適に用いられる。触媒の粒径は全体で10~300 μ mの範囲であり、平均粒径は30~200 μ m、好ましくは40~100 μ mの範囲である。触媒の嵩密度は、0.5~2.0 g/cm³、好ましくは0.7~1.5 g/cm³の範囲である。

【0013】

アンモ酸化に用いる酸素含有ガスとしては、通常、空気が好適に用いられ、これに酸素を富化しても良い。また、窒素、炭酸ガス等の希釈剤を併用することもできる。酸素の使用量は、原料に含まれる有機置換基に対して1.5倍モル以上、好ましくは2~50倍モルの範囲である。これより使用量が少ないとニトリル化合物の収率は低下し、一方、これより多いと空時収率が小さくなる。

空気を用いてアンモ酸化を行う場合の反応器に供給される全物質に対する原料の割合は気体状態に換算して0.2~10容量%、好ましくは0.5~5容量%の範囲である。この濃度より高いとニトリル化合物の収率は低下し、一方、これより低いと空時収率が小さくなる。

【0014】

本発明において原料アンモニアには工業用グレードのものを用いることができる。アンモニアの使用量は原料に含まれる有機置換基に対して1~10倍モル、好ましくは3~7倍モルの範囲である。これより使用量が少ないとニトリル化合物の収率が低下し、一方、これより多いと空時収率が小さくなる。

【0015】

反応圧力は常圧、加圧或いは減圧のいずれでも良いが、常圧付近から0.2MPaの範囲が好ましい。反応ガスと触媒の接触時間は、原料の種類、原料に対するアンモニアおよび酸素含有ガスの仕込みモル比、反応温度等の条件に依存するが、通常は0.5~30秒の範囲である。

アンモ酸化の反応温度は300~500 $^{\circ}$ C、好ましくは330~470 $^{\circ}$ Cの範囲である。これより反応温度が低いと転化率が低く、一方、これより反応温度が高いと炭酸ガス、シアン化水素等の副生が増加し、ニトリル化合物の収率が低下する。なお、反応温度は上記の操作条件で触媒の活性状況等を勘案しながら最適収率が得られる温度に適宜選択される。

【0016】

【実施例】

次に実施例および比較例により、本発明を更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制限されるものではない。

【0017】

<触媒調製>

五酸化バナジウムV₂O₅ 229gに水500mlを加え、80~90 $^{\circ}$ Cに加熱しよく攪拌しながらシュウ酸477gを加え溶解した。またシュウ酸963gに水400mlを加え50~60 $^{\circ}$ Cに加熱し、これに無水クロム酸CrO₃ 252gを水200mlに加えた溶液を、良く攪拌しながら加え溶解した。こうして得られたシュウ酸バナジウムの溶液にシュウ酸クロムの溶液を50~60 $^{\circ}$ Cにて混合し、バナジウム-クロム溶液を得た。この溶液にリンモリブデン酸H₃(PMo₁₂O₄₀)

10

20

30

40

50

)・20 H₂O 41.1gを水100mlに溶解して加え、更に、酢酸カリウム C H₃ C O O K 4.0gを水100mlに溶解して加えた。次いで20重量%水性シリカゾル (N a₂ Oを0.02重量%含有) 2500gを加えた。このスラリー - 溶液にホウ酸 H₃ B O₃ 78gを加えて良く混合し液量が約3800gになるまで加熱、濃縮した。この触媒溶液を入口温度250、出口温度130 に保ちながら噴霧乾燥した。噴霧乾燥した触媒は130 の乾燥器で12時間乾燥後、400 で0.5時間焼成し、その後、550 で8時間空気流通下焼成し、流動触媒を製造した。

触媒成分の原子比は、V:Cr:B:Mo:P:Na:Kが1:1:0.5:0.086:0.007:0.009:0.020であり、流動触媒における触媒成分の濃度は50重量%である。

【 0 0 1 8 】

実施例 1

図 1 に示したアンモ酸化反応器を用いて反応を行った。アンモ酸化反応器に上記で調製した流動触媒を充填し、空気、メタキシレン (M X) をアンモニアガスと混合した後、温度 180 に予熱し該反応器に供給した。仕込み条件として、M X 濃度を2.8重量%、N H₃ / M X モル比を6.8 (N H₃ / M X 中の C H₃ 基 = 3.4)、O₂ / M X モル比を5.8 (O₂ / M X 中の C H₃ 基 = 2.9)、S V を 456hr⁻¹、反応圧力を0.08MPaで反応を行い、イソフタロニトリル (I P N) を得た。

尚、反応器の塔径は2.5mである。冷却には、全蒸発型および部分蒸発型コイルを使用した。冷却水には、電気導電率 0.5 μ S/cm、イオン状SiO₂濃度 0.02ppmの水を使用した。立ち上げ時には、反応温度を監視しながら、順次原料負荷を増加させていき、所定の条件とした。

反応器立ち上げ時の温度安定には、原料供給開始から約 3 時間、原料負荷到達後約 2 時間にて温度の安定を見た。(原料負荷増加に要した時間は 1 時間)

【 0 0 1 9 】

比較例 1

冷却には、部分蒸発コイルのみを使用した以外は実施例 1 と同様としてアンモ酸化反応を行った。

反応立ち上げ時に、部分蒸発コイルの使用管本数を増加させたところ、冷却能力の増加が段階的に生じた。この為、定常負荷に到達するまでの間に数回、反応場の温度の大きな乱れが生じ、負荷増加に必要な時間は原料供給開始から 2 時間かかった。これは実施例 1 の倍である。更に負荷到達から温度安定になるまでの時間は原料供給開始から約 3 時間であった。これは実施例 1 の1.5倍である。原料供給開始から温度安定までは約 5 時間であった。これは実施例 1 の1.7倍である。

【 0 0 2 0 】

実施例 2

図 1 に示したアンモ酸化反応器を用いて反応を行った。アンモ酸化反応器に上記で調製した流動触媒を充填し、空気、メタキシレン (M X) をアンモニアガスと混合した後、温度 180 に予熱し該反応器に供給した。仕込み条件として、M X 濃度を2.8重量%、N H₃ / M X モル比を6.8、O₂ / M X モル比を5.8、S V を 456hr⁻¹、反応圧力を0.08MPaで反応を行い、イソフタロニトリル (I P N) を得た。

尚、反応器の塔径は2.5mである。全蒸発型での除熱量は、6 Ton/hrのスチーム発生量であった。冷却水には、電気導電率 0.5 μ S/cm、イオン状SiO₂濃度 0.02ppmの水を使用した。

10ヶ月を過ぎても冷却管伝熱係数の低下も冷却水のプロセスへのもれも確認されず、約330日の運転継続後に定期修理により内部確認を行なった結果、冷却コイルの割れ、ピンホール等の不具合は確認されなかった。

【 0 0 2 1 】

比較例 2

冷却水に電気導電率 7 μ S/cm、イオン状SiO₂濃度 0.30ppmの水を使用した以外は実施例 2 と同様としてアンモ酸化反応を行った。

連続運転の結果、運転開始後約 2 ヶ月後から伝熱係数のゆっくりとした低下が確認され、

10

20

30

40

50

約4ヶ月で冷却コイルもれによる流動層内の水平方向における温度分布の偏りが確認されはじめ、約5ヶ月目で運転不能のため停止し、内部確認をおこなったところ冷却管下部のU字部に亀裂が確認された。

【0022】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明を実施することで商業活動規模のアンモ酸化反応器において、長期連続の安定運転を継続することができる。従って、本発明の工業的意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられるアンモ酸化反応器の一例である。

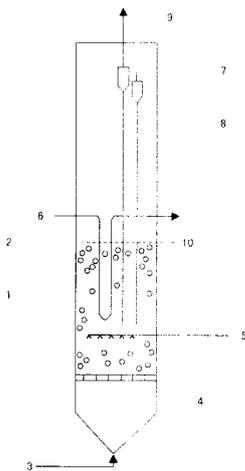
10

【符号の説明】

- 1．反応器
- 2．流動触媒
- 3．酸素含有ガス導入管
- 4．酸素含有ガス分散器
- 5．原料とアンモニアの導入管
- 6．冷却管
- 7．触媒サイクロン
- 8．触媒戻し管
- 9．反応ガス排出管
- 10．流動触媒層界面

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小菅 文定

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開昭52-148039(JP,A)
特開昭52-073837(JP,A)
特開2001-348370(JP,A)
特開平10-120641(JP,A)
特開平08-295660(JP,A)
国際公開第95/021692(WO,A1)
特開平10-273454(JP,A)
特開平10-310558(JP,A)
特開平10-272346(JP,A)
特開2002-088043(JP,A)
特開2003-192656(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 253/28
B01J 27/199
C07C 255/51
C07B 61/00