



(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 I619552 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：105107115

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B01J8/24 (2006.01)** **C07C253/26 (2006.01)**
B01J27/19 (2006.01) **C07C255/08 (2006.01)**
C07B61/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/13 日本 2015-051449

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：渡辺博一 WATANABE, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 1379759A

CN 1436585A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

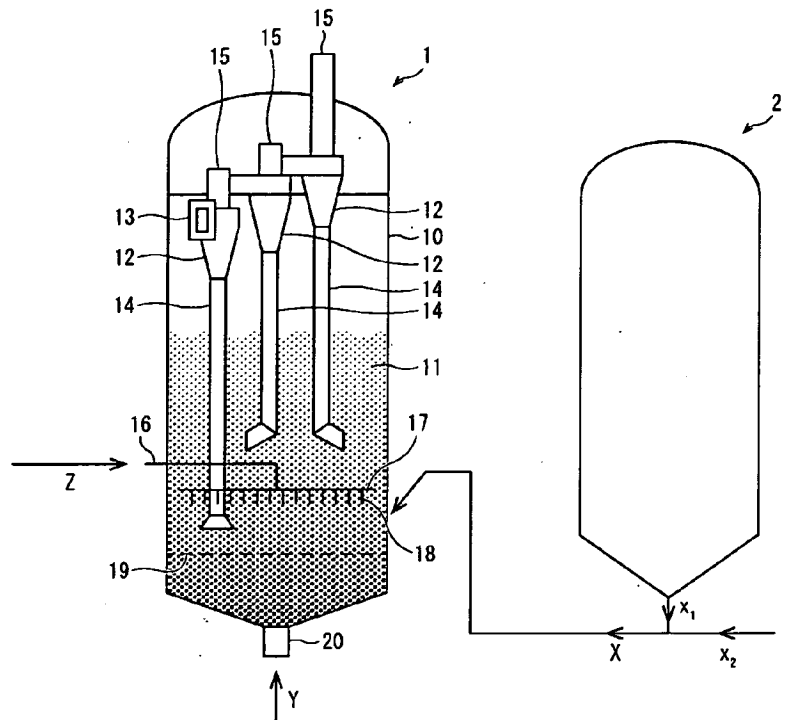
腈化合物的製造方法

(57)摘要

本發明抑制向反應器外飛散的觸媒量，且以更短時間進行觸媒的填充。本發明的觸媒填充方法包括如下步驟：將流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將導入至流體床反應器的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將流體床反應器內的塔頂壓力設為 $P[kPa]$ ，並代入至下述式(1)，以所得到的流體床反應器內的氣體流速 $U[m/s]$ ，開始向流體床反應器內填充觸媒，然後使 U 增加。

$$U=(F/B \times ((273+T)/273)/((101+P)/101))/3600 \text{ 式(1)}$$

指定代表圖：

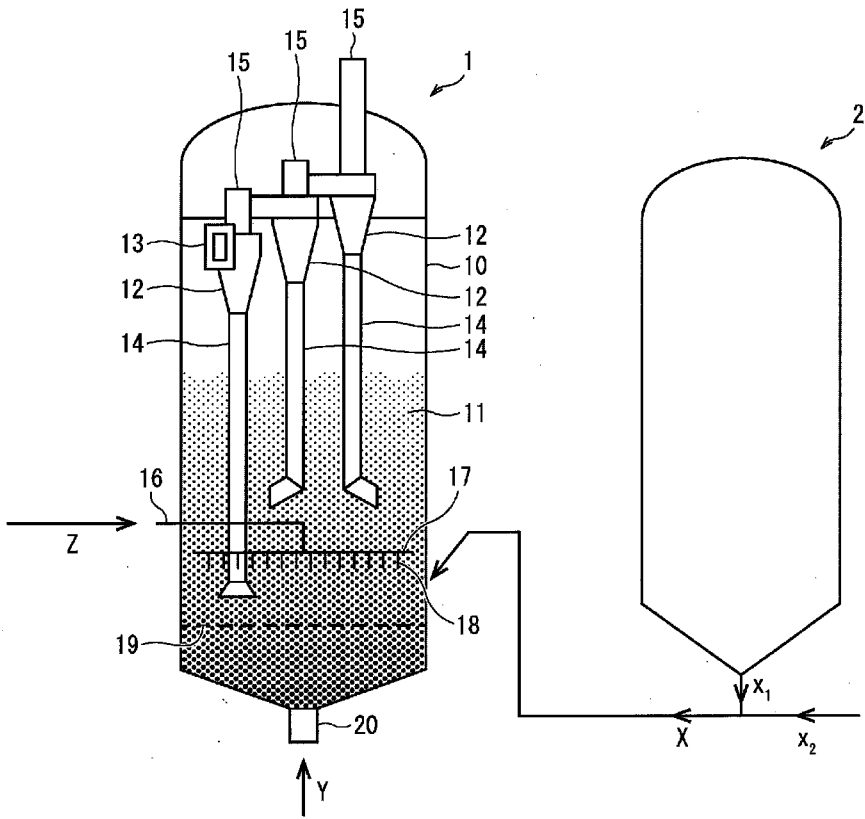


【圖1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 流體床反應裝置
- 2 . . . 觸媒料斗
- 10 . . . 流體床反應器
- 11 . . . 觸媒流體床
- 12 . . . 旋風器
- 13 . . . 流入口
- 14 . . . 浸入管
- 15 . . . 氣體流出管
- 16 . . . 氣體供給導管
- 17 . . . 支管部
- 18 . . . 接管部
- 19 . . . 氣體分散板
- 20 . . . 氣體供給口
- X . . . 含有觸媒的氣體
- x1 . . . 觸媒
- x2 . . . 觸媒搬送用氣體
- Y . . . 含有氧氣的氣體
- Z . . . 原料氣體

【發明圖式】



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】腈化合物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種例如於烴的氣相氧化反應所使用的流體床反應器填充流體床用觸媒的方法及腈化合物的製造方法。

【先前技術】

【0002】 已知各種使用烴、氨、及含有氧氣的氣體作為原料，藉由氣相氧化反應製造含氮化合物的方法。特別是將烴、氨及含有氧氣的氣體作為原料，藉由氣相流體床反應而製造不飽和腈類的方法，作為氨氧化反應而為人所知。其中，藉由丙烯的氨氧化反應的丙烯腈的製造在工業上廣泛實施。

【0003】 通常，氨氧化反應使用流體床用觸媒。在大規模的工業規模的氨氧化反應中，以可充分發揮流體床用觸媒的性能的方式，開發使組成、製備方法、形狀、粒徑、密度及活性等最適化的觸媒。

【0004】 關於觸媒的組成及製備方法等，亦提出了各種提案。關於流體床用觸媒的物性，提出了粒子密度、形狀、粒徑等較佳的物性，特別是關於粒徑分佈，已知藉由將 44 μm 以下的微粉的比例保持在固定範圍，而觸媒的流動狀態變得良好（非專利文獻 1），藉此，反應成績亦變化。

【0005】 此外，關於流體床用觸媒的填充方法，已知：在實質上

不含氧氣及/或可燃性氣體的環境中升溫的方法（專利文獻 1、專利文獻 2）；有效利用自反應器以後的製程中排出的氣體的方法（專利文獻 3）等。

【0006】 此外，在流體床反應器中將反應器內的氣體流速設為流體床用觸媒的最終速度以上的狀態進行反應，因此流體床用觸媒的微粉的一部分伴隨反應塔內的氣體自流體床反應器向反應器外飛散。因此，通常採用如下的反應方法：一邊在反應中補充包含大量微粉的觸媒，一邊將反應器內的觸媒的粒徑分佈保持在較佳的範圍，藉此長期維持良好的觸媒的流動狀態（專利文獻 4）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2001-55355 號公報

[專利文獻 2]國際公開 2012/096367 號說明書

[專利文獻 3]日本專利特開 2002-53519 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開昭 63-36831 號公報

[非專利文獻]

【0008】 [非專利文獻 1]化學工學 [10] p.1013-1019, Vol.34 (1970)

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

在使用流體床的目標產物的製造中，不僅必需觸媒的最適化，而

且為了充分發揮觸媒的能力而必須採用最適的運轉條件，從而可實現最終的反應成績的提高。特別是為了實現反應成績的提高，觸媒填充時的條件選擇成為重要的因子。

【0010】 專利文獻 1～專利文獻 3 的方法的目的均在於減少對觸媒、裝置及安全性造成不良影響的氧氣及可燃性氣體。此外，專利文獻 4 的目的在於：在開始反應後，良好地維持觸媒的流動狀態。於流體床反應器填充觸媒時，有使用用以導入至反應器內的氣體的情況，但專利文獻 1～專利文獻 4 中，並無關於所述氣體的流速的記載。即，對於為了提高觸媒的反應成績，而使於流體床反應器填充觸媒時的反應器內的氣體的流速最適化，並未進行研究。

【0011】 本申請案發明者等人對反應器內的氣體的流速進行了研究，結果可知如下。

【0012】 即，藉由加快觸媒填充中的反應器內的氣體的流速，而可在短時間內完成觸媒的填充。但是，觸媒（特別是微粉）的飛散量增加，因飛散的觸媒引起的配管的閉塞等設備作業故障產生的可能性昇高。

【0013】 若一邊以使觸媒（特別是微粉）大量飛散的狀態流動，一邊進行觸媒的填充及填充後的反應，則觸媒的流動狀態變差而反應變得不穩定，引起目標產物的產率降低與部分觸媒的劣化等工業上的問題。

【0014】 此外，藉由減慢氣體的流速而延長觸媒的填充時間，則

可抑制觸媒的飛散量。但是，在觸媒的填充完成前需要長時間，在將導入至反應器的導入氣體預熱時所使用的可燃性氣體等所耗費的能量成本亦變得過大。

【0015】 專利文獻 1～專利文獻 4 所記載的方法均未考慮到：於流體床反應器填充觸媒時使反應器內的氣體的流速最適化，因此無法提高觸媒的反應成績直至可滿足工業需求的水準。

【0016】 本發明鑒於所述情況而成，目的在於藉由抑制向反應器外飛散的觸媒量、且以更短時間進行觸媒的填充，而更高效率地進行更高產率的反應。

[解決課題之手段]

【0017】 本申請案發明者對在流體床反應器中的流體床用觸媒的填充方法進行了努力研究。其結果發現，藉由進行如於開始觸媒填充後增加氣體流速的操作，而可抑制向反應器外飛散的觸媒量、不會引起觸媒的流動狀態變差而以高的目標產物產率進行反應，從而完成了本發明。此外亦發現，可在旋風器（觸媒捕獲器）的作為觸媒導入配管的浸入管內填充某種程度的觸媒量後增加氣體流速。

【0018】 即，為了解決所述課題，本發明的於流體床反應器填充觸媒的方法（以下，稱為「本發明的觸媒填充方法」）的特徵在於包括如下步驟：將所述流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將所述流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將向所述流體床反應器導入的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將所述流體床反應器內的塔頂

壓力設為 $P[\text{kPa}]$ ，並代入至下述式（1）中，以所得到的所述流體床反應器內的氣體流速 U ，開始向所述流體床反應器內填充所述觸媒，然後使所述 U 增加。

【0019】

$$U = (F/B \times ((273+T)/273) / ((101+P)/101)) / 3600 \cdots \text{式 (1)}$$

在本發明的觸媒填充方法中，更佳為所述 T 的值為 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。此外，在本發明的觸媒填充方法中，更佳為使所述 F 增加而所述 U 增加。

【0020】 在本發明的觸媒填充方法中，更佳為：在所述流體床反應器內設置有觸媒送回部，所述觸媒送回部是將在所述流體床反應器內回收的所述觸媒自較進行回收的位置為垂直下側的位置送回至所述流體床反應器內的部分，根據所述觸媒送回部內部的垂直方向的位置不同的至少 2 個部位的壓力差算出觸媒量，在所述觸媒量變為預定的值時，使所述 U 增加。

【0021】 本發明的觸媒填充方法可較佳地用於所述觸媒為腈化合物的製造用觸媒的形態。

【0022】 此外，本發明的腈化合物的製造方法的特徵在於：包括進行所述本發明的觸媒填充方法的步驟。

[發明的效果]

【0023】 根據本發明，發揮出如下效果：藉由抑制向反應器外飛

散的觸媒量、且以更短時間進行觸媒的填充，而可良好地保持觸媒的流動狀態，不產生熱點（hot spot），且減少能量成本，更高效率地進行更高產率的反應。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 是表示本發明的觸媒填充方法中所用的流體床反應器的一個實施形態的概略構成的圖。

【實施方式】

【0025】（觸媒填充方法）

本發明的觸媒填充方法包括如下步驟：將所述流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將所述流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將導入至所述流體床反應器的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將所述流體床反應器內的塔頂壓力設為 $P[kPa]$ ，並代入至下述式（1）中，以所得到的所述流體床反應器內的氣體流速 U ，開始向所述流體床反應器內填充所述觸媒，然後使所述 U 增加。

【0026】

$$U=(F/B\times((273+T)/273)/((101+P)/101))/3600\cdots\text{式(1)}$$

另外，以下亦有時將流體床反應器內的氣體流速 $U[m/s]$ 稱為「氣體流速 U 」，將流體床反應器的有效剖面積 $B[m^2]$ 稱為「有效剖面積 B 」，將流體床反應器內的溫度 $T[^\circ C]$ 稱為「溫度 T 」，將導

入至流體床反應器的氣體稱為「導入氣體」，將導入氣體的總流量 $F[\text{Nm}^3/\text{h}]$ 稱為「導入氣體的總流量 F 」，將流體床反應器內的塔頂壓力 $P[\text{kPa}]$ 稱為「塔頂壓力 P 」。

【0027】 例如，在開始觸媒的填充後，在填充觸媒的中途，使流體床反應器內的氣體流速 U 增加，藉此可抑制所填充的觸媒向流體床反應器外飛散。觸媒的粒徑越小，則越容易向流體床反應器外飛散。若觸媒整體中飛散的觸媒偏向於粒徑小的觸媒，則粒度分佈與填充前相比發生變化，而引起觸媒的流動狀態變差。但是，根據本發明，可防止觸媒的流動狀態變差，因此可藉由其後進行的反應以高產率獲得目標產物。此外，由於可在短時間內完成填充，因此可效率佳地於流體床反應器填充觸媒。此外，可防止粒徑小的觸媒的飛散，防止觸媒的流動狀態變差。因此，良好地保持觸媒的流動狀態。而且，由於良好地保持流動狀態，因此在繼而進行的目標物的生成反應中亦可抑制溫度不均（熱點）的產生。此外，由於可在短時間內完成填充，因此可減少能量成本。

【0028】 本發明的觸媒填充方法可較佳地應用於藉由碳數為 1～6 的烴的氨氧化反應合成腈類時的觸媒的填充。其中，本發明的觸媒填充方法可更佳地用作：用於藉由丙烯及/或丙烷的氨氧化反應合成丙烯腈、藉由異丁烯及/或異丁烷的氨氧化反應合成甲基丙烯腈的觸媒的填充方法。

【0029】 （使反應器內的氣體流速 $U[\text{m/s}]$ 增加的步驟）

本發明的觸媒填充方法包括：使所述式（1）所示的氣體流速

U 增加的步驟。

【0030】 流體床反應器內的氣體流速是對將導入氣體的流量除以有效剖面積而得的值進行溫度補正及壓力補正的值。作為 U 的具體的值的範圍，較佳為 0.07 m/s 以上，更佳為 0.10 m/s 以上，此外，較佳為 0.46 m/s 以下，更佳為 0.43 m/s 以下。若為所述範圍內，則反應器內的氣體流速越大，越可在短時間內於反應器填充觸媒，可越提高反應的生產性。此外，若為所述範圍內，則反應器內的氣體流速越小，越可抑制在觸媒的填充中的觸媒的飛散，越可抑制反應器內溫度的降低。

【0031】 （流體床反應器的有效剖面積 $B[m^2]$ ）

有效剖面積 B 是指將流體床反應器沿著水平方向切割而觀察時的自剖面積減去內裝物的剖面積而得的面積。具體而言，所謂有效剖面積，例如是較後述的導入原料氣體的位置（高度）更靠上的引起原料氣體與觸媒的反應的部分（反應部或濃厚層）的剖面積，是指減去浸入管（dipleg）等的內裝物的剖面積的剖面積。

【0032】 本發明的觸媒填充方法中所使用的流體床反應器的大小並無特別限定，若為工業製造用途，則作為反應器的有效剖面積通常為 $10\text{ m}^2 \sim 200\text{ m}^2$ 的範圍。若為所述範圍內，則有效剖面積越大，越可提高目標產物的生產性。此外，若為所述範圍內，則有效剖面積越小，越可使溫度控制等的裝置的操作性變佳。

【0033】 （流體床反應器內的溫度 $T[^\circ\text{C}]$ ）

溫度 T 藉由測定流體床反應器內的溫度而求出。測定部位例

如只要設為較後述的導入原料氣體的位置（高度）更靠上的引起與觸媒的反應的部分（反應部或濃厚層）即可。關於溫度 T ，若存在藉由進行使氣體流速 U 增加的步驟而溫度發生變化的情況，則為其變化後的溫度。所述式（1）藉由以下方式補正因溫度的變化引起的影響：使藉由將導入氣體的總流量 F 除以有效剖面積 B 而求出的每單位有效剖面積的導入氣體的流量（ F/B ），乘以 $(273+T)/273$ 。所謂因溫度的變化引起的影響，認為例如是指因溫度發生變化引起的氣體的體積的變化、進而流速的變化等。因此，藉由改變溫度 T ，亦可使氣體流速 U 增加。例如，藉由使溫度 T 增加，而可使氣體流速 U 增加。另外，「273」是用於以熱力學溫度（K）計算攝氏溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）的值的近似值。

【0034】 本發明的流體床用觸媒的填充方法中的觸媒填充時的流體床反應器內的溫度 T 通常為 $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的範圍。若為所述範圍內，則溫度越高，填充後越可快速地開始反應，此外，觸媒的流動狀態變得越良好。此外，若為所述範圍內，則溫度越低，越可將在觸媒填充中為了進行導入至流體床反應器的氣體的加熱而使用的單位時間的燃料成本抑制在低的水準。

【0035】 （流體床反應器內的塔頂壓力 $P[\text{kPa}]$ ）

塔頂壓力 P 藉由在流體床反應器的塔頂測定壓力而求出。關於塔頂壓力 P ，若存在藉由進行使氣體流速 U 增加的步驟而壓力發生變化的情況，則為其變化後的塔頂壓力。所述式（1）藉由將每單位有效剖面積的導入氣體的流量（ F/B ）除以 $(101+P)/101$

而補正因壓力的變化引起的影響。所謂因壓力的變化引起的影響，認為例如是指因壓力發生變化引起的氣體的體積的變化、進而流速的變化等。因此，藉由改變塔頂壓力 P ，亦可使氣體流速 U 增加。例如藉由減小塔頂壓力 P ，而可使氣體流速 U 增加。另外，「101」是用以按照標準大氣壓計算單位為帕斯卡的值的值的近似值。

【0036】 （導入至流體床反應器的氣體的總流量 $F[\text{Nm}^3/\text{h}]$ ）

作為導入至流體床反應器的氣體，例如可列舉：用以使填充至流體床反應器 10 內的觸媒流動的流動用氣體、用以將觸媒搬運至流體床反應器的觸媒搬送用氣體。該等氣體的流量為使用者所設定的流量，因此導入氣體的總流量 F 藉由將使用者所設定的氣體的流量合計而求出。

【0037】 關於流動用氣體及觸媒搬送用氣體的種類，並無特別限定，例如可列舉：純氧氣、空氣、純氧氣與空氣的混合氣體等。此外，該等氣體可用其他氣體稀釋。作為用於稀釋的氣體，並無特別限定，只要為不對觸媒性能及氣相氧化反應造成不良影響的氣體即可，例如可列舉：空氣、氮氣、氬氣等。通常有使用空氣、氧氣、或藉由惰性氣體稀釋至任意濃度的含有氧氣的氣體的情況。

【0038】 另外，導入氣體的總流量 F 中，除了流動用氣體及觸媒搬送用氣體以外若存在導入至流體床反應器的氣體，則亦包括其流量。作為此種氣體，例如可列舉：對原料氣體線或各差壓測定用線的吹洗氣體等。

【0039】（溫度 T 、塔頂壓力 P 及導入氣體的總流量 F 的較佳的組合）

溫度 T 、塔頂壓力 P 及導入氣體的總流量 F 的值因流體床反應器的大小、結構等而不同，因此並無特別限定。氣體流速 U 藉由在規定有效剖面積 B 後，確定溫度 T 、塔頂壓力 P 及導入氣體的總流量 F 的 3 個值的組合而算出。

【0040】（使流體床反應器內的氣體流速 U [m/s] 增加的時期）

關於使氣體流速 U 增加的時期，可根據目標填充時間、抑制約多少觸媒的飛散等進行適當設定，只要為開始觸媒的填充，而填充的觸媒的一部分進入至流體床反應器內後即可。

【0041】此外，流體床反應器為了提高觸媒的捕獲效率，大多連結、設置有多個旋風器。通常在旋風器中設置有浸入管。浸入管是將在流體床反應器內回收的觸媒自流體床反應器的下部（較回收的位置為垂直下側的位置）送回至流體床反應器內的裝置。

【0042】通常，浸入管的第一段中由於觸媒的循環量多等，因此最下部在反應器內開放（或設置反轉板等），在設置於第二段、第三段的旋風器中的浸入管的下端部設置有滴流閥（trickle valve）（觸媒排出量調節設備）等。

【0043】關於在本發明的觸媒填充方法中，使流體床反應器內的氣體流速 U [m/s] 增加的時期，較佳為根據浸入管中的觸媒量，且較佳為根據浸入管中所述第一段的浸入管（最下部開放、或設置反轉板等、無滴流閥者）中的觸媒量，設定所述時期。此外，亦

更佳為在浸入管中的觸媒量變為預定的值時，使流體床反應器內的氣體流速 U 增加。作為所述值，例如較佳為設為 0.1 體積%以上，更佳為 0.3 體積%以上。在浸入管中無觸媒時，存在以下情況：自浸入管下端開放部進入被導入至流體床反應器內的氣體及觸媒（逆流），其上升到達至旋風器部為止，並在所述狀態下觸媒飛散至體系外。若浸入管下端部藉由觸媒密封，則可防止所述氣體及觸媒的進入。密封可藉由差壓進行確認的第一段的浸入管中觸媒量的最小限度的值較佳為 0.1 體積%以上，更佳為 0.3 體積%以上。即，在確認浸入管的下端部被密封後，藉由使氣體流速 U 增加，而可更有效率地抑制觸媒的飛散，且使填充時間變為短時間。

【0044】 例如，預先將氣體的總流量 F 設定固定，隨著時間而變化的溫度及壓力預先設為一直變化的狀態。只要在所述狀態下確認浸入管下端藉由觸媒覆蓋，則使氣體的總流量 F 增加，而使氣體流速 U 增加即可。此外，除了使氣體流速 U 增加的目的以外，亦可進行氣體的總流量 F 的調整。例如，可適當進行用以抑制流量計設備性能（特性）或觸媒的流動特性等的影響的調整。

【0045】 作為測定浸入管中的觸媒量的方法，並無特別限定，可在浸入管中根據高度（垂直方向的位置）不同的 2 個部位、例如與旋風器的連接部位附近、與最下部的觸媒的送回口附近的壓力差算出。

【0046】 （使流體床反應器內的氣體流速 U [m/s]增加的量）

關於使氣體流速 U 增加的量，可根據目標填充時間、抑制約

多少觸媒的飛散等而適當設定。

【0047】 在開始填充後，若即便稍許提高流體床反應器內的氣體流速 U ，則初期亦可一邊抑制飛散一邊填充觸媒，在使流體床反應器內的氣體流速 U 增加後，可在更短時間內完成填充。

【0048】 作為增加的量的具體的數值，例如就因氣體流速增加帶來的明確的效果的表現的觀點而言，相對於填充開始時的值，較佳為 2%以上，更佳為 4%以上。此外，就觸媒飛散抑制的觀點而言，較佳為 200%以下，更佳為 150%以下。

【0049】 （使流體床反應器內的氣體流速 U [m/s]增加的方法）

作為使氣體流速 U 增加的方法，並無特別限定，更佳為進行使導入氣體的總流量 F 增加的操作。原因是，此可容易地使氣體流速 U 增加。

【0050】 但是，應注意的是必須使導入氣體的總流量 F 增加直至氣體流速 U 增加為止。即，亦存在如下情況：即便進行使導入氣體的總流量 F 增加的操作，由於所述增加的影響，而溫度 T 、塔頂壓力 P 變化，其結果是氣體流速 U 亦不增加。然而，在本發明的觸媒填充方法中，必須使氣體流速 U 增加。因此，在進行使導入氣體的總流量 F 增加的操作時，較佳為測定溫度 T 及塔頂壓力 P ，且根據需要沿著氣體流速 U 增加的方向對該等進行操作。並且，更佳為根據所述式（1）算出氣體流速 U 而確認增加。

【0051】 此外，亦應注意的是：若氣體流速 U 增加，則並非必須使導入氣體的總流量 F 增加。若以有意地集中在固定範圍內的方

式控制導入氣體的總流量 F 而氣體流速 U 增加，則為本發明的觸媒填充方法的範疇。例如，藉由將氣體的導入量 F 設為固定，而氣體流速 U 藉由流速波動（**hunting**）而在固定範圍內反覆增加與減少。如此即便在預定範圍內將氣體的總流量 F 設為固定，亦可在所期望的時間內將飛散抑制在所期望的程度而填充觸媒。此種操作亦為本發明的觸媒填充方法的範疇。

【0052】 用以使氣體流速 U 增加的操作可為一次，亦可進行二次以上。例如，能以一次操作增加至增加後的氣體流速 U 的目標值為止，亦可藉由多次而分階段地增加。次數可根據目標觸媒的流動狀態、填充時間等進行適當設定。

【0053】 此外，氣體流速 U 可在短時間內增加，亦可緩慢地增加。

【0054】 （流體床反應器）

本發明的觸媒填充方法中所用的流體床反應器可任意選擇採用用於流體床反應的先前公知的流體床反應器。此處，使用圖 1 對本發明的觸媒填充方法中所用的流體床反應器的一個實施形態進行說明。圖 1 是表示具備流體床反應器 10 的流體床反應裝置 1 的概略構成的圖。

【0055】 在本實施形態中，流體床反應裝置 1 是用以藉由將烴進行氨氧化而製造丙烯腈的裝置。

【0056】 流體床反應器 10 是立式圓筒型流體床反應器。流體床反應器 10 與氣體供給導管 16 連接。在流體床反應器 10 內設置有旋風器 12 及氣體分散板 19。此外，在流體床反應器 10 中設置有

氣體供給口 20。此外，流體床反應器 10 與觸媒料斗 2 連接。此外，在流體床反應器 10 內設置有多個壓力測定點（未圖示），可根據所測定的壓力差算出存在於流體床反應器 10 內的觸媒量的總量。

【0057】 （觸媒料斗 2）

觸媒料斗 2 用於儲留用以填充至流體床反應器的觸媒。自觸媒料斗 2 供出的觸媒 x1 藉由觸媒搬送用氣體 x2 搬運。即，觸媒 x1 與觸媒搬送用氣體 x2 合流而成的含有觸媒的氣體 X 供給至流體床反應器 10 內。

【0058】 （觸媒）

作為應用本發明的觸媒填充方法的觸媒，並無特別限定，所述方法可較佳地用於在碳數為 1~6 的烴的氨氧化反應及/或氧化反應中所使用的觸媒等。作為此種觸媒，例如可列舉：含有鉬、鉍的金屬氧化物觸媒，含有鐵、銻的金屬氧化物觸媒，含有鉬、釩的金屬氧化物觸媒，含有鈾、銻的金屬氧化物觸媒等。其中，可更佳地用於腈化合物的製造用觸媒。

【0059】 作為觸媒的形狀，並無特別限定，更佳為粉末狀觸媒。此外，粒徑較佳為 5 μm 以上，更佳為 10 μm 以上，並且較佳為 200 μm 以下，更佳為 180 μm 以下。

【0060】 （氣體供給導管 16）

氣體供給導管 16 是在填充觸媒後進行製造目標產物的反應時，用以將原料氣體 Z 供給至流體床反應器 10 的氣體供給導管。原料氣體 Z 包括氣體狀烴化合物、氣體狀氨及水蒸氣。所述氣體

供給導管 16 設置於流體床反應器 10 的下方，分支成多個支管部 17。在各支管部 17 的前端連接有面向流體床反應器 10 的底面開口的接管部（原料散布噴嘴）18。

【0061】（原料氣體 Z）

作為原料氣體 Z，可列舉：碳數為 1～6 的烴例如甲烷，乙烷，乙烯，丙烷，丙烯，正丁烷、異丁烷等丁烷類，正丁烯、異丁烯等丁烯類，正戊烷、異戊烷等戊烷類，正戊烯、異戊烯等戊烯類，正己烷、異己烷等己烷類，正己烯、異己烯等己烯類等。

【0062】（旋風器 12）

旋風器 12 用以將氣體與觸媒分離。在旋風器 12 中設置有：將氣體與觸媒導入至旋風器 12 內的流入口 13、將經分離的氣體向流體床反應器 10 外導出的氣體流出管 15、以及將經分離的觸媒送回至反應器內的觸媒流體床 11 的浸入管 14。

【0063】 在流體床反應器內，如圖 1 所示般在反應器內部具有多個系列的由 3 個旋風器 12 連結而成者（其中，在圖 1 中，僅圖示 3 個旋風器 12 連結而成的 1 個系列）。此外，如圖 1 所示般，二個旋風器 12 藉由一個氣體流出管 15 而連結，此外，另一個氣體流出管 15 將氣體導出至流體床反應器 10 外。

【0064】（氣體分散板 19）

氣體分散板 19 用以將自氣體供給口 20 供給的含有氧氣的氣體 Y 分散至流體床反應器 10 內。氣體分散板 19 設置於氣體供給口 20 與氣體供給導管 16 之間。

【0065】 （氣體供給口 20）

氣體供給口 20 用以將含有氧氣的氣體 Y 供給至流體床反應器 10。氣體供給口 20 設置於流體床反應器 10 的底部。

【0066】 （含有氧氣的氣體 Y）

含有氧氣的氣體 Y 是在觸媒填充時用以使觸媒在流體床反應器 10 內流動的流動氣體，且是在反應時供給用於反應的氧氣的氣體。

【0067】 觸媒填充時作為流動氣體的含有氧氣的氣體 Y、與反應時作為供給氧氣的氣體的含有氧氣的氣體 Y 可為相同的氣體，亦可為不同的氣體。作為含有氧氣的氣體 Y 的具體的種類，以所述流動用氣體的說明為標準。

【0068】 （腈化合物的製造方法）

本發明的腈化合物的製造方法包括進行所述的本發明的觸媒填充方法的步驟。藉由採用本發明的觸媒填充方法，而流體床反應器內的觸媒的流動狀態良好，微小的觸媒粒子亦不飛散而大量地存在於流體床反應器內。因此，能以高產率獲得腈化合物。

【0069】 在進行本發明的觸媒填充方法的後，只要在使用者的任意的時期開始用以生成腈化合物的反應即可。例如，只要確認流體床反應器內的觸媒的流動狀態變為恆定狀態等後開始反應即可。開始反應後，有因發熱而反應溫度上升，壓力亦變動，而觸媒的流動狀態改變的情況。在反應開始前該些狀態的變動大而不穩定時，就安全方面而言，較佳為各狀態的變動變為既定範圍而

狀態穩定後開始反應。此外，在生成腈化合物的反應前，可預測因反應造成的上升溫度，而在反應開始前預先降低溫度。

【0070】 供給至流體床反應器的原料氣體可藉由氮氣、二氧化碳等惰性氣體或飽和烴、醇類等進行稀釋，此外，亦可提高氧氣濃度而使用。

【0071】 在本發明的腈化合物的製造方法中，用於氣相氧化反應的原料氣體的組成比並無特別限定，就提高目標產物的產率而言，更佳為將選自所述碳數 1~6 的烴的至少一種化合物/氨/氧氣的莫耳比設為 1/0.5~2.0/1.0~5.0 的範圍。

【0072】 在本發明的腈化合物的製造方法中所應用的氣相氧化反應條件並無特別限定，通常，反應溫度為 350℃~500℃、反應壓力為常壓~500 kPa。

【0073】 在本發明中，關於選自碳數 1~6 的所述烴的至少一種化合物、氨、以及含有氧氣的氣體向反應器內的供給方法，並無特別限定，可使用：噴灑器（sparger）方式、通過分散板而供給的方式等通常所用的方法。

【0074】 此外，選自碳數 1~6 的烴的至少一種化合物、氨、以及含有氧氣的氣體可分開而供給至流體床反應器，亦可將全部或一部分混合而供給。就安全性等的考慮而言，通常為選自碳數 1~6 的烴的至少一種化合物、氨、以及含有氧氣的氣體分開而供給至流體床反應器內的方法。

此外，就效率性的觀點而言，如上所述般可在填充所述觸媒

後，繼而進行腈化合物的製造。

【0075】 本發明並不限定於所述各實施形態，在申請專利範圍所示的範圍內可進行各種變更，關於將實施形態所分別揭示的技術性方法加以適當組合而得的實施形態，亦包括在本發明的技術性範圍內。以下，示出實施例及比較例對本發明進行詳細地說明，但本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以下的記載。

[實施例]

【0076】 [實施例 1]

（向反應器內的流體床用觸媒的填充）

開始將流體床用觸媒（觸媒組成、 $\text{Fe}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.4}\text{Te}_{1.4}\text{Cu}_3\text{Ni}_1\text{P}_{0.5}\text{B}_{1.8}\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{O}_x(\text{SiO}_2)_{60}$ ；此處， x 為滿足除二氧化矽外的所述各成分的原子價所必需的氧的原子數）110 噸自觸媒料斗向內徑 8.0 m（有效剖面積 B 為 47 m²）的立式圓筒型流體床反應器內填充。

【0077】 作為流體床反應器及具備其的流體床反應裝置、觸媒的料斗，使用所述圖 1 所示者。

【0078】 使用空氣作為流向流體床反應器的流動用氣體及觸媒搬送用氣體，在氣體的總流量 F 為 $12 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、反應器內溫度 T 為 420℃、反應器內塔頂壓力 P 為 8 kPa 的條件下開始向反應器填充觸媒。填充開始時（填充時間為 0 小時）的反應器內的氣體流速 U 為 0.17 m/s。另外，觸媒搬送用氣體的流量只要為可搬送觸媒的流量即可，在實施例及比較例中，流動用氣體的流量與觸媒

搬送用氣體的流量相比而極大，因此所述氣體的總流量 F 設為與流動用氣體的流量大致相同（以下的實施例及比較例亦同樣）。

【0079】 在觸媒的填充開始 11.5 小時後，在浸入管中的觸媒填充變為 1.6 體積%時，且在觸媒在流體床反應器中的填充量變為 64 噸時，使流向流體床反應器的流動用氣體增加而將氣體的總流量 F 設為 $37 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。

【0080】 在流動用氣體增加後（11.7 小時），反應器內的溫度 T 變為 345°C 、塔頂壓力 P 變為 21 kPa、氣體流速 U 變為 0.41 m/s。

【0081】 最後能以 12.9 小時的觸媒填充時間完成觸媒填充。觸媒填充量為 110 噸，可確認到幾乎全部量的觸媒被填充至反應器中。另外，觸媒填充完成後的觸媒填充量根據流體床反應器內的、在塔底部及較導入原料氣體的位置更靠上處進行反應的部位所測定的壓力差而求出。

【0082】 另外，將自填充開始後至填充完成為止的各值表示於表 1。

106-12-25

【0083】 [表 1]

[實施例 1]

填充時間[h]	F×10 ⁻³ [Nm ³ /h]	U[m/s]	T[°C]	P[kPa]	反應器內填充觸媒量[T]	觸媒流動狀態	熱點	能量成本
0.0	12	0.17	420	8	0	○	○	○
11.5	12	0.15	355	7	64			
11.7	37	0.41	345	21	87			
12.9	37	0.41	343	21	110			

[實施例 2]

填充時間[h]	F×10 ⁻³ [Nm ³ /h]	U[m/s]	T[°C]	P[kPa]	反應器內填充觸媒量[T]	觸媒流動狀態	熱點	能量成本
0	23	0.30	420	15	0	○	○	○
4.6	23	0.26	290	12	66			
5.3	30	0.31	280	15	88			
6.1	30	0.31	283	15	109			

[比較例 1]

填充時間[h]	F×10 ⁻³ [Nm ³ /h]	U[m/s]	T[°C]	P[kPa]	反應器內填充觸媒量[T]	觸媒流動狀態	熱點	能量成本
0	40	0.48	420	26	0	×	×	○
1.1	40	0.40	280	20	50			
2.0	40	0.31	140	15	105			
2.1	40	0.31	138	15	105			

[比較例 2]

填充時間[h]	F×10 ⁻³ [Nm ³ /h]	U[m/s]	T[°C]	P[kPa]	反應器內填充觸媒量[T]	觸媒流動狀態	熱點	能量成本
0	3	0.04	420	2	0	○	○	×
7.9	3	0.04	415	2	50			
17.3	3	0.04	420	2	110			
17.8	3	0.04	423	2	110			

【0084】 （觸媒填充後的氨氧化反應）

使用完成了觸媒的填充的流體床反應器進行氨氧化反應。使用空氣作為氧氣源，將組成為丙烯：氨：氧氣=1：1.1：2.3（莫耳比）的原料氣體送入至反應塔內。反應壓力設為 180 kPa～220 kPa、反應溫度設為 455℃～465℃、反應器內的氣體流速設為 50 cm/sec～70 cm/sec。

【0085】 在所述條件下的反應中，藉由設置於多個部位的熱電偶溫度計檢測反應溫度，但未見到反應中的溫度不均（熱點），觸媒為良好的流動狀態。另外，丙烯腈的平均產率為 77.4%。

【0086】 [實施例 2]

（向反應器中的流體床用觸媒的填充）

藉由與實施例 1 相同的操作，開始向圖 1 所示的流體床反應器內填充流體床用觸媒。使用空氣作為流向流體床反應器的流動用氣體及觸媒搬送用氣體，將該些氣體的總流量 F 設為 $23 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。填充開始時（填充時間 0 小時）的反應器內的氣體流速 U 為 0.30 m/s。在流體床反應器內的溫度 T 為 420℃、流體床反應器內的塔頂壓力 P 為 15 kPa 的條件下，開始向流體床反應器填充觸媒。

【0087】 在觸媒的填充開始 4.6 小時後，在浸入管中的觸媒填充變為 1.7 體積%時，且在觸媒在流體床反應器中的填充量變為 66 噸時，使流向反應器內的流動用氣體增加而將總流量 F 設為 $30 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。

【0088】 在流動用氣體增加後（5.3 小時），反應器內的溫度 T 變為 280°C 、塔頂壓力 P 變為 15 kPa 、氣體流速 U 變為 0.31 m/s 。

【0089】 最後能以 6.1 小時的觸媒填充時間完成觸媒填充。觸媒填充完成後的觸媒填充量為 109 噸，可確認到幾乎全部量的觸媒被填充至反應器中。

【0090】 （觸媒填充後的氨氧化反應）

使用流體床用觸媒填充後的流體床反應器（參照圖 1），在與實施例 1 相同的條件下進行氨氧化反應。反應中，藉由設置於多個部位的熱電偶溫度計檢測反應溫度，但未見到反應中的溫度不均（熱點），觸媒為良好的流動狀態。另外，丙烯腈的平均產率為 77.1%。

【0091】 [比較例 1]

（向反應器中的流體床用觸媒的填充）

藉由與實施例 1 相同的操作，開始向流體床反應器（參照圖 1）內填充流體床用觸媒。使用空氣作為流向流體床反應器的流動用氣體及觸媒搬送用氣體，將該些氣體的總流量 F 設為 $40 \times 10^3\text{ Nm}^3/\text{h}$ 。填充開始時（填充時間 0 小時）的反應器內的氣體流速 U 為 0.48 m/s 。在流體床反應器內溫度 T 為 420°C 、流體床反應器內塔頂壓力 P 為 26 kPa 的條件下，開始向流體床反應器填充觸媒。

【0092】 導入氣體的總流量 F 設為固定而不進行增加。1.1 小時後的浸入管中的觸媒填充為 1.3 體積%。最後以 2.1 小時的觸媒填充時間完成了觸媒填充。另外，觸媒填充完成後的觸媒填充量為

105 噸，判明供於填充的觸媒的約 5 質量%飛散至反應器外。

【0093】 （觸媒填充後的氨氧化反應）

使用流體床用觸媒填充後的流體床反應器（參照圖 1），在與實施例 1 相同的條件下進行氨氧化反應。反應中，藉由設置於多個部位的熱電偶溫度計檢測反應溫度，結果在反應器內見到溫度不均（熱點），判明觸媒的流動狀態變差。另外，丙烯腈的平均產率為 73.4%，自反應後停止的反應器觀察到還原劣化（變色）的觸媒。

【0094】 [比較例 2]

（向反應器中的流體床用觸媒的填充）

藉由與實施例 1 相同的操作，開始向流體床反應器（參照圖 1）內填充流體床用觸媒。使用空氣作為流向流體床反應器的流動用氣體及觸媒搬送用氣體，將該些氣體的總流量 F 設為 $3 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 。填充開始時（填充時間 0 小時）的反應器內的氣體流速 U 為 0.04 m/s 。在流體床反應器內溫度 T 為 420°C 、流體床反應器內塔頂壓力 P 為 2 kPa 的條件下，開始向流體床反應器填充觸媒。

【0095】 在觸媒的填充中，導入氣體的總流量 F 設為固定而不進行增加。7.9 小時後的浸入管中的觸媒填充為 1.3 體積%。最後完成觸媒填充需要 17.8 小時的觸媒填充時間。觸媒填充完成後的觸媒填充量為 110 噸，可確認到幾乎全部量的觸媒被填充至反應器中，但相對於實施例 1 及實施例 2，需要延長約 5 小時～12 小時的填充時間，因此其間為了將反應器內的溫度加熱而需要的能量

成本（例如在填充時間延長 5 小時的情況下，作為燃料而供給的丙烯為 $400 \text{ Nm}^3 \times 5 \text{ 小時} = 2000 \text{ Nm}^3$ 的使用量）增大。

【0096】 （觸媒填充後的氨氧化反應）

使用流體床用觸媒填充後的流體床反應器（參照圖 1），在與實施例 1 相同的條件下進行氨氧化反應。反應中，藉由設置於多個部位的熱電偶溫度計檢測反應溫度，但未見到反應中的溫度不均（熱點），觸媒為良好的流動狀態。另外，丙烯腈的平均產率為 77.3%，但如上所述般由於需要填充時間，因此其間產生丙烯腈製造中的機會損失。

【0097】 根據所述實施例、比較例清楚地揭示，在反應器內的旋風器下部的浸入管內填充某種程度的觸媒量為止的觸媒填充初期階段中，減小反應器內的氣體流速，且自觸媒填充中途使反應器內的氣體流速增加而在反應器中進行觸媒的填充與填充後的反應，藉此可抑制飛散至反應器外的觸媒量，不會引起觸媒的流動狀態變差，而以高的目標產物產率進行反應。

【符號說明】

【0098】

1：流體床反應裝置

2：觸媒料斗

10：流體床反應器

11：觸媒流體床

12：旋風器

13：流入口

14：浸入管

15：氣體流出管

16：氣體供給導管

17：支管部

18：接管部

19：氣體分散板

20：氣體供給口

X：含有觸媒的氣體

x1：觸媒

x2：觸媒搬送用氣體

Y：含有氧氣的氣體

Z：原料氣體



公告本

【發明摘要】

106年12月25日 修正

申請日：105/03/09

IPC 分類：B01J 8/24 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

【中文發明名稱】腈化合物的製造方法

【中文】

本發明抑制向反應器外飛散的觸媒量，且以更短時間進行觸媒的填充。本發明的觸媒填充方法包括如下步驟：將流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將導入至流體床反應器的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將流體床反應器內的塔頂壓力設為 $P[kPa]$ ，並代入至下述式（1），以所得到的流體床反應器內的氣體流速 $U[m/s]$ ，開始向流體床反應器內填充觸媒，然後使 U 增加。

$$U=(F/B\times((273+T)/273)/(((101+P)/101)))/3600 \text{ 式 (1)}$$

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：流體床反應裝置
- 2：觸媒料斗
- 10：流體床反應器
- 11：觸媒流體床
- 12：旋風器
- 13：流入口
- 14：浸入管

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種腈化合物的製造方法，其為包括於流體床反應器填充腈化合物的製造用觸媒的步驟的腈化合物的製造方法，其包括如下步驟：將所述流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將所述流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將導入至所述流體床反應器的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將所述流體床反應器內的塔頂壓力設為 $P[kPa]$ ，並代入至下述式（1），以所得到的所述流體床反應器內的氣體流速 $U[m/s]$ ，開始向所述流體床反應器內填充所述腈化合物的製造用觸媒，然後使所述 U 相對於填充開始時的所述 U ，增加 2% 以上、200% 以下；

$$U = (F/B \times ((273+T)/273) / (((101+P)/101))) / 3600 \cdots \text{式 (1)}$$

式（1）， B 的值為 $10 m^2 \sim 200 m^2$ ， T 的值為 $100^\circ C \sim 500^\circ C$ 。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的腈化合物的製造方法，其中藉由使所述 F 增加而使所述 U 增加。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項所述的腈化合物的製造方法，其中藉由改變所述 T 及所述 P 中的至少一個而使所述 U 增加。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述的腈化合物的製造方法，其中在所述流體床反應器內設置有觸媒送回部，

所述觸媒送回部是將在所述流體床反應器內回收的所述腈化合物的製造用觸媒自較進行回收的位置為垂直下側的位置送回至所述流體床反應器內的部分，

根據所述觸媒送回部內部的垂直方向的位置不同的至少 2 個

部位的壓力差算出觸媒量，在所述觸媒量變為預定的值時，使所述 U 增加。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述的腈化合物的製造方法，其中所述氣體是用以使所述腈化合物的製造用觸媒流動的流動用氣體及用以將所述腈化合物的製造用觸媒搬運至所述流體床反應器為止的觸媒搬送用氣體中的至少一種。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項所述的腈化合物的製造方法，其中在使所述 U 增加的步驟中，相對於填充開始時的所述 U，增加 4%以上、150%以下。



公告本

【發明摘要】

106年12月25日 修正

申請日：105/03/09

IPC 分類：B01J 8/24 (2006.01)
C07C 253/26 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

【中文發明名稱】腈化合物的製造方法

【中文】

本發明抑制向反應器外飛散的觸媒量，且以更短時間進行觸媒的填充。本發明的觸媒填充方法包括如下步驟：將流體床反應器的有效剖面積設為 $B[m^2]$ 、將流體床反應器內的溫度設為 $T[^\circ C]$ 、將導入至流體床反應器的氣體的總流量設為 $F[Nm^3/h]$ 、將流體床反應器內的塔頂壓力設為 $P[kPa]$ ，並代入至下述式（1），以所得到的流體床反應器內的氣體流速 $U[m/s]$ ，開始向流體床反應器內填充觸媒，然後使 U 增加。

$$U=(F/B\times((273+T)/273)/(((101+P)/101)))/3600 \text{ 式 (1)}$$

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：流體床反應裝置
- 2：觸媒料斗
- 10：流體床反應器
- 11：觸媒流體床
- 12：旋風器
- 13：流入口
- 14：浸入管

15：氣體流出管

16：氣體供給導管

17：支管部

18：接管部

19：氣體分散板

20：氣體供給口

X：含有觸媒的氣體

x1：觸媒

x2：觸媒搬送用氣體

Y：含有氧氣的氣體

Z：原料氣體

【特徵化學式】

無