

(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2010-209010

(P2010-209010A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C 0 7 C 253/34</b> (2006.01)	C 0 7 C 253/34	4 H 0 0 6
<b>C 0 7 C 253/22</b> (2006.01)	C 0 7 C 253/22	
<b>C 0 7 C 255/03</b> (2006.01)	C 0 7 C 255/03	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2009-58054 (P2009-58054)	(71) 出願人	000167646
(22) 出願日	平成21年3月11日 (2009.3.11)		広栄化学工業株式会社
			大阪府大阪市城東区放出西二丁目12番13号
		(72) 発明者	横田 隆洋
			大阪府大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄化学工業株式会社内
		(72) 発明者	木村 学
			大阪府大阪市城東区放出西2丁目12番13号 広栄化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC54 AD18 BB31 QN22

(54) 【発明の名称】 アセトニトリルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酢酸とアンモニアを用いて、アセトニトリルを製造するにあたり、炭酸アンモニウム塩の生成を防止したアセトニトリルの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酢酸とアンモニアとを触媒の存在下に気相反応させてアセトニトリルを製造する方法において、アセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを強酸と接触させてアセトニトリルを水溶液として回収することを特徴とするアセトニトリルの製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酢酸とアンモニアとを触媒の存在下に気相反応させてアセトニトリルを製造する方法において、アセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを強酸と接触させてアセトニトリルを水溶液として回収することを特徴とするアセトニトリルの製造方法。

## 【請求項 2】

強酸が硫酸である請求項 1 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、酢酸とアンモニアとを触媒の存在下に気相反応させてアセトニトリルを製造する方法に関する。さらに詳しくは、アセトニトリルに係る特定の回収方法を用いたアセトニトリルの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

酢酸を原料とし、これにアンモニアを触媒の存在下で気相反応させてアセトニトリルを製造する方法は公知である（例えば、特許文献 1、2 参照）。この製造方法の反応式は次のとおりである。



20

この反応によって得られた反応生成ガスは、生成したアセトニトリル、未反応のアンモニア、生成した水以外に、二酸化炭素を含有している。二酸化炭素は、当該気相反応を通常 250 以上の高温で反応を行うため、原料や副生物の熱分解によって生成する。

## 【0003】

生成したアセトニトリルは、反応生成ガスを冷却した後、気液分離処理して液体成分として得られる（特許文献 2 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開昭 50 - 13326 号公報

30

【特許文献 2】特開平 4 - 208260 号公報

## 【0005】

生成したアセトニトリルを、反応生成ガスを冷却した後、液体成分として回収するためには、アセトニトリルの沸点以下に冷却する必要がある、回収効率の面からはより低い温度にすることが望ましい。このため、本発明者らが冷却を 50 で実施したところ、かかる従来方法には全く触れられていない問題、すなわち気液分離のガスラインなどに固形物が析出し、析出した状態で反応を継続するとついには当該ガスラインに固形物による閉塞という問題が生じた。この固形物は炭酸アンモニウムおよび/または炭酸水素アンモニウム（以下これらを総称して炭安という）であるとの知見を得た。

## 【0006】

40

炭安は反応生成ガス中に含まれるアンモニア、二酸化炭素および水の反応によって生成したものと推察される。さらに、炭安は液体成分として得たアセトニトリル中にも含まれており、このアセトニトリルを精製するために蒸留を行ったところ、蒸留に使用する冷却器に炭安が析出しついには炭安による閉塞が生じた。これは、蒸留に使用するアセトニトリル中に含まれていた炭安が蒸留に供される熱によって一旦二酸化炭素とアンモニアに分解され、次いで、分解生成した二酸化炭素とアンモニアが冷却器によって冷却されて反応して再び生成した炭安によるものと推察される。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

50

上記のような炭安による閉塞問題は安全な生産操業を妨げるものであるため、酢酸とアンモニアとを触媒の存在下に気相反応させてアセトニトリルを製造する方法において、アセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを水溶液として回収するにあたり、炭安が生成しない回収方法の開発が望まれている。

【0008】

本発明は、酢酸とアンモニアを用いて、アセトニトリルを製造するにあたり、かかる従来方法では予想し得ない炭安生成を防止したアセト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】

【0009】

前記目的を達成するため、本発明のアセトニトリルの製造方法は、酢酸とアンモニアとを触媒の存在下に気相反応させてアセトニトリルを製造する方法において、アセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを強酸と接触させてアセトニトリルを水溶液として回収することの特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のアセトニトリルの製造方法によれば、酢酸とアンモニアとの気相反応で得られたアセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを強酸と接触させてアセトニトリルを水溶液として回収することで、アンモニアが強酸によって強酸のアンモニウム塩となって炭安の生成が防止されるので、炭安によるガスラインや冷却器などの閉塞が起こらずにアセトニトリルを得ることができ、本発明の製造方法は工業的に有利な方法である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明方法は、反応器から流出するアセトニトリル、アンモニア、二酸化炭素および水を含む反応生成ガスを強酸と接触させ水溶液を得ることが重要である。反応生成ガスと強酸との接触するにあたっては、反応生成ガスをそのまま冷却しながら当該接触を行うか、あるいは反応生成ガスを冷却下で水に吸収させながら当該接触を行う。

本発明で、反応生成ガスと接触させる強酸は、水溶液での酸解離指数（酸解離定数（解離段1、25）の逆数の対数値） $pK_a$ が3以下、好ましくは0以下の酸である。好ましい強酸の具体例としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、カルボラン酸などの無機強酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸が挙げられる。

【0012】

反応生成ガスと接触させる強酸はそのまま用いてもよいし、強酸が溶解する溶媒（例えば、水、アルコール）で希釈して用いてもよい。

【0013】

反応生成ガスと接触させる強酸は、反応生成ガス中に含まれるアンモニア1当量に対して1当量以上使用すればよいが、通常、反応生成ガスと強酸との接触によって形成される水溶液のpHを7以下、好ましくは6以下、より好ましくは5以下に維持できる量を反応生成ガスに供給する。

【0014】

本発明を実施するに当たり、反応は、反応装置に触媒を充填して行う。触媒層は固定床でも流動床でもよい。本発明の方法を実施するには原料として用いる酢酸を蒸発させ、アンモニアガスと混合して所定の反応温度に加熱された触媒層内を連続的に流通させながら反応させる。

【0015】

本発明で使用する触媒は、酸点および/または塩基点を有する脱水触媒であればよく、たとえば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、バナジア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化カドミウム、酸化マンガン、酸化ビスマス、酸化モリブデン、酸化コバルトなどの金

10

20

30

40

50

属酸化物や、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニア、アルミナ - ジルコニア、セリア - ジルコニア、アルミノシリケート系ゼオライト、ヘテロシリケート系ゼオライトなどの複合酸化物、リン酸ホウ素、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸カドミウム、リン酸アルミニウム、リン酸銅、リン酸銀などのリン酸塩、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マンガン、ホウ酸亜鉛などのホウ酸塩などが使用できる。

【0016】

アンモニアの使用量は、酢酸 1 モルに対して、通常 0.8 ~ 20 モル、好ましくは 1.0 ~ 10 モルである。

【0017】

さらに、窒素、ヘリウム、水蒸気などの不活性ガスを希釈剤として使用して反応を行ってもよい。好ましい希釈剤は窒素である。希釈剤を使用するとき、その使用量は酢酸 1 モルに対して、通常 0.1 ~ 20 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。

【0018】

また、酢酸は、前記反応に不活性な溶媒（たとえば芳香族炭化水素）に溶解して反応に供してもよい。

酢酸の液空間速度（LHSV）は、通常 0.001 ~ 5.0 g / (mL 触媒・hr)、好ましくは 0.01 ~ 2.0 g / (mL 触媒・hr) である。

【0019】

酢酸、アンモニアおよび所望により使用する希釈剤からなる混合ガスの空間速度（SV）は、通常 30 ~ 10000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは 50 ~ 1000 hr<sup>-1</sup> である。

反応温度は 250 ~ 450、好ましくは 300 ~ 400 の範囲で行う。反応時の圧力は、通常やや加圧された状態で行うが、常圧でもよい。

【実施例】

【0020】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0021】

比較例 1

市販のジルコニア触媒 600 mL を反応管に充填し、その触媒充填部を 400 に昇温した。この触媒充填部に、酢酸と酢酸に対して 1.1 モル倍のアンモニアを供給した。反応管から流出する反応生成ガスを 16 時間、4.4 kg の水に通し、反応生成ガス中の可溶性成分を溶解させた。このとき水溶液の温度が 40 以下になるように冷却した。得られた水溶液は、ガスクロマトグラフィー、滴定、水分計で分析した結果、水 67%、アセトニトリル 27%、アンモニア 3.3%、二酸化炭素 1.6% を含んでいた。

この液を蒸留したところ、蒸留釜の温度が 60（炭安の熱分解温度）を超えると、上部冷却器（20）に炭安の結晶が認められた。さらに加熱を続けところ、冷却器が閉塞し蒸留の継続は不可能であった。

【0022】

比較例 2

比較例 1 と同様に得た水溶液を蒸留するにあたり、上部冷却器を 60 とした以外は比較例 1 と同様に蒸留を行った。その結果、冷却器に炭安の結晶は認められなかった。さらに加熱を続け、アセトニトリルと水の共沸成分を留出させたところ、排ガスラインにアセトニトリルが水と共に流出してロスを生じ、アセトニトリルは 68% しか回収できなかった。

【0023】

実施例 1

比較例 1 と同様に反応を行い、反応管から流出する反応生成ガスを 16 時間、硫酸 1.4 kg を含む 32% 水溶液に通し、反応生成ガス中の可溶性成分を溶解させた。このとき水溶液の温度が 40 以下になるように冷却した。得られた水溶液は、pH 2.1 で、水

10

20

30

40

50

68%、アセトニトリル27%を含んでいたが、二酸化炭素は検出できなかった。

この液を蒸留したところ、蒸留釜の温度が60を超えても、上部冷却器(20)に炭安の結晶は認められなかった。さらに加熱を続け、アセトニトリルと水の共沸成分を留出させたところ、アセトニトリルの回収率は98%であった。蒸留終了まで上部冷却器に炭安の結晶は認められなかった。

#### 【0024】

##### 比較例3

市販のジルコニア触媒600mLを反応管に充填し、その触媒充填部を400に昇温した。この触媒充填部に、酢酸と酢酸に対して1.5モル倍のアンモニアを供給した。反応管から流出する反応生成ガスを16時間、4.6kgの水に通し、反応生成ガス中の可溶性成分を溶解させた。このとき水溶液の温度が40以下になるように冷却した。得られた水溶液は、ガスクロマトグラフィー、滴定、水分計で分析した結果、水65%、アセトニトリル27%、アンモニア6.5%、二酸化炭素1.0%を含んでいた。

この液を蒸留したところ、蒸留釜の温度が60を超えると、上部冷却器(20)に炭安の結晶が認められた。さらに加熱を続けところ、冷却器が閉塞し蒸留の継続は不可能であった。

#### 【0025】

##### 比較例4

比較例3と同様に得た水溶液を蒸留するにあたり、上部冷却器を60とした以外は比較例1と同様に蒸留を行った。その結果、冷却器に炭安の結晶は認められなかった。さらに加熱を続け、アセトニトリルと水の共沸成分を留出させたところ、ガスラインにアセトニトリルが水と共に流出してロスが生じ、アセトニトリルは50%しか回収できなかった。

#### 【0026】

##### 実施例2

比較例3と同様に反応を行い、反応管から流出する反応生成ガスを16時間、硫酸2.3kgを含む51%水溶液に通し、反応生成ガス中の可溶性成分を溶解させた。このとき水溶液の温度が40以下になるように冷却した。得られた水溶液は、pH3.7で、水43%、アセトニトリル27%を含んでいたが、二酸化炭素は検出できなかった。

この液を蒸留したところ、蒸留釜の温度が60を超えても、上部冷却器(20)に炭安の結晶は認められなかった。さらに加熱を続け、アセトニトリルと水の共沸成分を留出させたところ、アセトニトリルの回収率は98%であった。蒸留終了まで上部冷却器に炭安の結晶は認められなかった。