(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2012-505138
(P2012-505138A)
(43)公表日　平成24年3月1日(2012.3.1)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C01B 21/02 (2006.01)	C01B 21/02 Z	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 20 頁）

(21)出願番号	特願2011-530479 (P2011-530479)
(86)(22)出願日	平成21年10月7日 (2009.10.7)
(85)翻訳文提出日	平成23年5月17日 (2011.5.17)
(86)国際出願番号	PCT/EP2009/063023
(87)国際公開番号	WO2010/040774
(87)国際公開日	平成22年4月15日 (2010.4.15)
(31)優先権主張番号	08017782.7
(32)優先日	平成20年10月10日 (2008.10.10)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31)優先権主張番号	08017783.5
(32)優先日	平成20年10月10日 (2008.10.10)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　503220392
ディーエスエム　アイピー　アセッツ　ビー．ブイ．
オランダ国，　６４１１　ティーイー　ヘーレン，　ヘット　オーバールーン　１
(74)代理人　100107456
弁理士　池田　成人
(74)代理人　100148596
弁理士　山口　和弘
(74)代理人　100123995
弁理士　野田　雅一
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アンモニウムイオンの分解

(57)【要約】
本発明は、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムをアンモニウム分解帯域において分子状窒素に変換する方法であって、アンモニア燃焼帯域において、アンモニアから窒素酸化物含有蒸気ストリームを調製することと；このアンモニウム分解帯域に，上記蒸気ストリームの少なくとも一部と、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法で形成されたアンモニウムを含有する第１液体ストリームと、硝酸および亜硝酸から選択される少なくとも１種の酸を硝酸＋亜硝酸の総濃度が少なくとも３０重量%で含有する第２液体ストリームとを、個々におよび／または予め混合された組合せとして供給することによって接触させ、それによって、アンモニウム分解帯域内で混合流体を形成させることと；アンモニウム分解帯域においてこの混合流体中のアンモニウムイオンを窒素酸化物と反応させながら分子状窒素を形成させることとを含む方法に関する。さらに本発明は、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムを変換するための設備に関する。

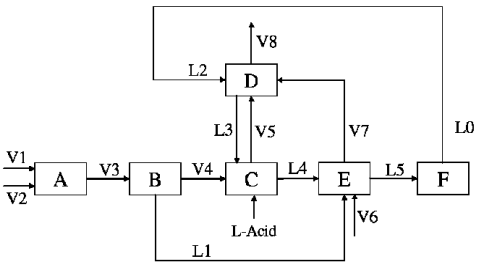

Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムイオンをアンモニウム分解帯域において分子状窒素に変換する方法であって、
－ａ－　アンモニア燃焼帯域において、アンモニアから窒素酸化物含有蒸気ストリームを調製することと、
－ｂ－　前記アンモニウム分解帯域に、
（ｉ）－ａ－で調製された前記蒸気ストリームの少なくとも一部と、
（ｉｉ）前記リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムイオンを含有する第１液体ストリームと、
（ｉｉｉ）硝酸および亜硝酸から選択される少なくとも１種の酸を、硝酸＋亜硝酸の総濃度が少なくとも３０重量％で含有する第２液体ストリームと
を、個々におよび／または予め混合された組合せとして供給することによって接触させ、それによって前記アンモニウム分解帯域において混合流体を形成させることと、
－ｃ－　前記アンモニウム分解帯域において、前記混合流体中のアンモニウムイオンを、分子状窒素を形成させながら窒素酸化物と反応させることと
を含む、方法。
【請求項２】
－ａ－で調製された前記蒸気ストリームがすべて前記アンモニウム分解帯域に供給される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記アンモニウム分解帯域に供給される前記蒸気ストリームが、前記アンモニウム分解帯域において前記第１および前記第２液体ストリームと接触させられる、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
－ａ－で調製された前記窒素酸化物含有蒸気ストリームの前記少なくとも一部が、－ｂ－で供給されることによって前記第２液体ならびに／または前記第１液体および第２液体の組合せと接触させられる際の温度が、少なくとも４０℃の温度、特に５０～３００℃の範囲の温度、その中でも特に６０～２５０℃の範囲の温度である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記アンモニウム分解帯域におけるアンモニウムと窒素酸化物との前記反応が、５０～１８０℃の範囲の温度、特に６０～１５０℃の範囲の温度、その中でも特に６５～１３０℃の範囲の温度、または７０～１１０℃の範囲の温度で実施される、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記アンモニウム分解帯域において処理された前記混合流体が、アンモニウム濃度が３．０ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体未満、好ましくは０．０５～２．０ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体、特に０．１～１．５ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体、その中でも特に０．１５～１．３ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体の液体として前記アンモニウム分解帯域から導出されるが、ただし、前記分解帯域で処理される前の前記第１液体ストリームのアンモニウム濃度が前記分解帯域から導出される前記液体中のアンモニウム濃度よりも高いことを条件とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記第２液体ストリーム（ｉｉｉ）中の前記硝酸および／または亜硝酸の総濃度が、硝酸および／または亜硝酸が少なくとも３５重量％、好ましくは硝酸および／または亜硝酸が４０～７０重量％である、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記アンモニウム含有液体ストリームと一緒に前記アンモニウム分解帯域に供給される前記窒素酸化物含有蒸気ストリーム中のＮＯおよびNO_2の合計を基準としたNO_2の相

対モル濃度が、少なくとも３０％、特に４０～９０％の範囲、その中でも特に５０～８０％の範囲にある、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
リン酸ヒドロキシルアミンオキシム設備（Ｆ）からのアンモニウムを分子状窒素に変換するための設備であって、
－　アンモニア含有ストリーム用の入口（Ｖ１）と、酸素含有ストリーム用の入口（Ｖ２）と、窒素酸化物含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ３）であって、前記窒素酸化物含有蒸気ストリームをアンモニウム分解帯域（Ｃ）に誘導するための導管を介して前記アンモニウム分解帯域（Ｃ）の蒸気ストリーム用入口に接続されている出口とを備える、アンモニアを窒素酸化物に変換するためのアンモニア燃焼帯域（Ａ）と；
液体硝酸および／または亜硝酸を前記設備に同時供給するための入口（Ｌ－Ａｃｉｄ）と、アンモニウム含有液体ストリーム用の入口（Ｌ３）であって、窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）の出口に接続された入口と、場合により、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法（Ｆ）に由来するアンモニウム含有液体ストリームを前記アンモニウム分解帯域（Ｃ）に誘導するための入口（Ｌ６）と、窒素酸化物含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ５）であって、前記窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）の入口に接続された出口と、液体ストリーム用の出口（Ｌ４）であって、漂白帯域（Ｅ）の入口に接続された出口とを備える、前記アンモニウム分解帯域（Ｃ）と；
－　リン酸ヒドロキシルアミンオキシム製造帯域（Ｆ）のオキシム合成帯域に由来するアンモニウム含有液体ストリームを前記窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための入口（Ｌ２）と、酸素含有ストリームを前記窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための入口（Ｖ７）と、オフガス用出口（Ｖ８）とを備える、前記窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）と；
－　酸素含有蒸気ストリーム用の入口（Ｖ６）と、酸素含有蒸気ストリームを前記窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための前記入口に接続された酸素含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ７）と、処理液および硝酸（帯域Ｃ、Ｄで形成される）を含有する液体ストリーム用の出口（Ｌ５）であって、前記リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法（Ｆ）のヒドロキシルアンモニウム塩合成帯域の入口に接続された出口とを備える、前記漂白帯域（Ｅ）と
を備える設備。
【請求項１０】
前記アンモニア燃焼帯域（Ａ）の下流（前記蒸気ストリームの方向に対し）かつアンモニウム燃焼帯域（Ｃ）の上流（前記蒸気ストリームの方向に対し）に、凝縮器（Ｂ）が、前記アンモニア燃焼帯域（Ａ）から出口（Ｖ３）を介して送出される前記蒸気ストリームの少なくとも一部を凝縮するように配置されており、前記凝縮器（Ｂ）が、アンモニウム燃焼帯域（Ｃ）の前記蒸気ストリーム用の入口に接続された窒素酸化物含有蒸気用の出口（Ｖ４）および漂白帯域（Ｅ）の液体酸ストリーム用の入口に接続された液体用の出口（Ｌ１）をさらに備える、請求項９に記載の設備。
【請求項１１】
請求項９または１０に記載の設備の、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成された前記アンモニウムの分解のための使用。
【発明の詳細な説明】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、シクロヘキサノンオキシムを製造するためのリン酸ヒドロキシルアミンオキシム法（ＨＰＯ法）からのアンモニウムイオン（本明細書においては、以後「アンモニウム」と称する場合もある）を分子状窒素に変換する方法に関する。さらに本発明は、この種の方法を実施するための設備に関する。
【０００２】
ＨＰＯ法については英国特許第１２８７３０３号明細書に記載されており、ここでは硝酸イオン（ｎｉｔｒａｔｅ）がヒドロキシルアミンに接触還元されるが、望ましくない副

生物としてアンモニウムも形成される。ＨＰＯ法の処理液中に存在するアンモニウムは、窒素酸化物蒸気（窒素酸化物ガス（ｎｉｔｒｏｕｓ　ｇａｓ））と反応させることによって分子状窒素を形成しながら除去される。この除去は、典型的には８０℃以下の温度で実施される。この窒素酸化物蒸気は、典型的には、アンモニアを酸化することによって硝酸を調製する方法から得られる。次いでこの蒸気は凝縮器に誘導され、一部の蒸気は凝縮されて硝酸を含む液体（典型的には３０重量％未満の硝酸を含む水溶液である）を形成し、残りの蒸気の一部はＨＰＯ法の処理液ストリーム中に存在するアンモニウムの除去に使用され、一部はさらなる量の硝酸の形成に使用される。

【０００３】

米国特許第５，３６４，６０９号明細書によれば、英国特許第１２８７３０３号明細書の方法は処理能力が小さく、窒素酸化物（および硝酸）を調製するための処理装置に多額の投資が必要となるという欠点がある。さらに、窒素酸化物を含む蒸気を放出することは環境に及ぼす影響が大きいと言われている。米国特許第５，３６４，６０９号明細書のＨＰＯ法においては、アンモニウムイオンを含む水性酸反応媒体がヒドロキシルアンモニウム塩合成帯域およびオキシム合成帯域の間を連続的に循環する。この方法は、

（ｉ）ヒドロキシルアンモニウム塩を形成するための水性酸反応媒体に、硝酸イオンまたは硝酸イオンに変換すべき窒素酸化物を窒素供給源により連続供給することと；

（ｉｉ）この硝酸イオンを分子状水素で接触還元してヒドロキシルアミンにする（ここで、硝酸イオンの還元における副生物としてアンモニウムイオンが形成される）ことと；

（ｉｉｉ）このアンモニウムイオンを窒素酸化物と反応させることによって除去することと；

（ｉｖ）水性酸反応液を、アンモニアの触媒燃焼により生成した窒素酸化物を含む気体流と接触させることと；

（ｖ）このアンモニアの触媒燃焼において生成した上記窒素酸化物含有気体流からの窒素酸化物の０．０１～５重量％を利用することによりアンモニウムイオンを窒素に変換することと；

（ｖｉ）上記窒素含有気体流からの窒素酸化物の残りを硝酸の調製に利用することと

を含む。

【０００４】

他の文書である英国特許第１２８７３０２号明細書においても、硝酸イオンが接触還元されてヒドロキシルアミンとなり、アンモニウム分解帯域でアンモニウムイオンの分解が起こるＨＰＯ法が記載されており、ここではＨＰＯ法のアンモニウムイオン含有処理液がアンモニア燃焼帯域で生成した窒素酸化物含有気体と４０℃を超える温度で直接接触され、この気体ストリームから希硝酸溶液を予め凝縮するステップを経ないことに注目されたい。次いで、アンモニウムイオン分解帯域からの残りの気体ストリームが第２吸収帯域で処理され、ここで残りの窒素酸化物がＨＰＯ処理液ストリームに硝酸として４０℃未満の温度で吸収される。

【０００５】

本発明の目的は、ＨＰＯ法からのアンモニウムイオンを分子状窒素（N_2）に変換するための新規な方法を提供することにある。

【０００６】

本発明のさらなる目的は、ＨＰＯ法からのアンモニウムイオンを分子状窒素に変換するための方法を実施するための新規な設備を提供することにある。

【０００７】

特に本発明の目的は、アンモニウムイオンを含む液体ストリーム（上述した水性液等）と接触される窒素酸化物が、アンモニウムイオンの分解において、従来技術による方法（例えば、上に特定したもの）よりも有効に使用される方法を提供することにある。

【０００８】

本発明によって適い得る他の１つまたはそれ以上の目的は、本明細書における以下の説明および／または特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【０００９】
本発明は、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムイオンをアンモニウム分解帯域において分子状窒素に変換する方法であって、
－ａ－　アンモニア燃焼帯域において、アンモニアから窒素酸化物含有蒸気ストリームを調製することと；
－ｂ－　アンモニウム分解帯域に、
（ｉ）－ａ－で調製された蒸気ストリームの少なくとも一部と、
（ｉｉ）リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムイオンを含有する第１液体ストリームと、
（ｉｉｉ）硝酸および亜硝酸から選択される少なくとも１種の酸を硝酸＋亜硝酸の総濃度が少なくとも３０重量％で含有する第２液体ストリームと
を、個々におよび／または予め混合された組合せとして供給することによって接触させ、それによってアンモニウム分解帯域において混合流体を形成させることと；
－ｃ－　アンモニウム分解帯域において、この混合流体中のアンモニウムイオンを、分子状窒素を形成させながら窒素酸化物と反応させることと
を含む、方法に関する。
【００１０】
さらに本発明は、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム設備（Ｆ）からのアンモニウムを分子状窒素に変換するための設備（例えば、図３に示すもの）であって、
－　アンモニア含有ストリーム用の入口（Ｖ１）と、酸素含有ストリーム用の入口（Ｖ２）と、窒素酸化物含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ３）であって、この窒素酸化物含有蒸気ストリームをアンモニウム分解帯域（Ｃ）に誘導するための導管を介してアンモニウム分解帯域（Ｃ）の蒸気ストリーム用入口に接続されている出口とを備える、アンモニアを窒素酸化物に変換するためのアンモニア燃焼帯域（Ａ）と；
液体硝酸および／または亜硝酸をこの設備に同時供給（ｃｏ－ｆｅｅｄｉｎｇ）するための入口（Ｌ－Ａｃｉｄ）と、アンモニウム含有液体ストリーム用の入口（Ｌ３）であって、窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）の出口に接続された入口と、場合により、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法（Ｆ）に由来するアンモニウム含有液体ストリームをアンモニウム分解帯域（Ｃ）に誘導するための入口（Ｌ６）と、窒素酸化物含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ５）であって、窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）の入口に接続された出口と、液体ストリーム用の出口（Ｌ４）であって、漂白帯域（Ｅ）の入口に接続された出口とを備える、アンモニウム分解帯域（Ｃ）と；
－　リン酸ヒドロキシルアミンオキシム製造帯域（Ｆ）のオキシム合成帯域に由来するアンモニウム含有液体ストリームを窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための入口（Ｌ２）と、酸素含有ストリームを窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための入口（Ｖ７）と、オフガス用出口（Ｖ８）とを備える、窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）と；
－　酸素含有蒸気ストリーム（空気、酸素富化空気、他の酸素および窒素の混合物等）用の入口（Ｖ６）と、酸素含有蒸気ストリームを窒素酸化物吸収帯域（Ｄ）に誘導するための入口に接続された酸素含有蒸気ストリーム用の出口（Ｖ７）と、処理液および硝酸（帯域Ｃ、Ｄで形成される）を含有する液体ストリーム用の出口（Ｌ５）であって、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法（Ｆ）のヒドロキシルアンモニウム塩合成帯域の入口に接続された出口とを備える、漂白帯域（Ｅ）と
を備える設備にも関する。
【００１１】
この種の設備は、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム法において形成されたアンモニウムイオンの分解に特に好適である。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】本発明の実施形態を示す図である。
【図２】参照用プロセスを示す図である。図１に示した本発明の実施形態と比較すると、

液体硝酸／亜硝酸同時供給原料が存在しない。
【図３】アンモニア燃焼帯域Ａおよびアンモニウム分解帯域Ｃの間に蒸気ストリーム用凝縮器を用いない本発明の実施形態を示す図である。
【図４】さらなるアンモニウム分解帯域Ｇを用いた本発明の実施形態を示す図である。
【００１３】
硝酸および／または亜硝酸を含む第２液体ストリームを、以後、同時供給原料（ｃｏ－ｆｅｅｄ）とも称する。同時供給原料とは、この供給原料が本発明のプロセスにおいて製造されたものではないことを意味する。より具体的には、硝酸および／または亜硝酸を含む液体の同時供給原料とは、硝酸および／または亜硝酸を製造するための外部プロセスで製造された硝酸および／または亜硝酸を含む液体を意味する。好ましくは、同時供給原料は、水性液体、すなわち、水が液体の主要な（液体全体の５０重量％を超える）または唯一の溶媒であり、通常は液体の唯一の溶媒である液体である。同時供給原料には、例えば、商業的に入手される硝酸、商業的に入手される亜硝酸、またはこれらの混合物を使用してもよい。特に、同時供給原料として、工業用の硝酸および／または亜硝酸を使用してもよい。硝酸水溶液を用いることによって特に良好な結果が達成されている。
【００１４】
好ましくは、同時供給原料の硝酸および／または亜硝酸の総濃度は、総重量を基準として３５重量％以上である。特に好ましい方法においては、硝酸および／または亜硝酸を合計で４０～７０重量％含む水溶液を使用してもよい。好ましくは、同時供給原料中の硝酸および／または亜硝酸の総濃度は少なくとも５０重量％、特に少なくとも５５重量％、その中でも特に少なくとも約６０重量％である。
【００１５】
同時供給原料はアンモニウム分解帯域に直接導入してもよいし、分解帯域に流入する前にＨＰＯ法からの処理液と合一してもよいし、あるいは分解帯域に流入する前に燃焼帯域Ａからの蒸気ストリームと合一してもよい。
【００１６】
本発明者らは、同時供給原料を使用することによって、アンモニウム分解に燃焼帯域Ａで得られた窒素酸化物を使用することができる効率を高めることができるという点で有利となることを認識した。
【００１７】
実施例に示すように、アンモニア燃焼帯域の外部に由来する（濃）酸を含む液体ストリームを同時供給した効果により、窒素酸化物がより効果的に使用される。
【００１８】
さらに、本発明による方法は、同量の燃焼用アンモニアを用いてより高い能力でオキシム製造が可能であることが想定されている。
【００１９】
本明細書において用いられる「または（もしくは）」は、特段の指定がない限り「および（ならびに）／または（もしくは）」を意味する。
【００２０】
本明細書において用いられる不定冠詞（「ａ」または「ａｎ」）は、特段の指定がない限り「少なくとも１の」を意味する。
【００２１】
単数形の名詞（例えば、化合物や添加剤等）について言及する場合は、複数形も包含することを意図している。
【００２２】
本明細書において「１種または複数種の窒素酸化物」（NO_x）について言及する場合は、任意の窒素の酸化物、特にＮＯおよびNO_2を包含することを意図している。ＮＯおよび／またはNO_2について言及する場合、これは、一般に、当該技術分野における一般的な実施に従い、ＮＯおよび／またはNO_2から形成されるより大きな分子状形態、例えば、N_2O_3（ＮＯ分子１個およびNO_2分子１個から形成される）、N_2O_4（NO_2

分子２個から形成される）、ならびに少なくとも概念上、複数個のＮＯおよび／またはNO_2分子から構成される他の窒素酸化物を包含する。

【００２３】

アンモニウム分解帯域において形成される混合流体は、典型的には液相（通常、ＨＰＯ法からの処理液および液体同時供給原料から形成されており、蒸気ストリームの少なくとも一部が溶解している）を含み、ここでアンモニウム分解が起こる。混合流体は蒸気相も含み、これはアンモニア燃焼からの窒素以外に、分解帯域において形成された少量部分である窒素および場合により溶解していない窒素酸化物蒸気を含む。

【００２４】

何らかの理論に束縛されるものではないが、同時供給原料によって有利な効果が得られる理由の少なくとも一部は、アンモニウム分解帯域における液相のH^+濃度が上昇することにあると予想される。同時供給原料の供給速度は、通常、同時供給原料が供給されるアンモニウム分解帯域の液相のH^+濃度が、H^+濃度が３ｍｏｌ／ｋｇ液相を超えるように、好ましくはH^+濃度が少なくとも５ｍｏｌ／ｋｇ液相となるように、より好ましくはH^+濃度が少なくとも６ｍｏｌ／ｋｇ液相となるように選択される。特に好ましい方法においては、供給速度は、H^+濃度が少なくとも７ｍｏｌ／ｋｇ液相となるのに十分なものである。

【００２５】

酸同時供給原料が使用される本発明の実施形態においては、同時供給原料の供給速度は、通常、同時供給原料が供給されるアンモニウム分解帯域中の液相のH^+濃度が１０ｍｏｌ／ｋｇ液相以下になるように、好ましくはH^+濃度が９ｍｏｌ／ｋｇ液相以下となるように選択される。特に好ましい方法においては、供給速度は、H^+濃度が８ｍｏｌ／ｋｇ液相以下となるように選択される。

【００２６】

本明細書において用いられるH^+の総濃度は、ｐＨが４．２になるように滴定することによって測定することができる濃度である。好ましくは、上記滴定は、液相試料（アンモニウム分解帯域から採取）５ｍｌを蒸留水５０ｍｌに加え、０．２５ＮのＮａＯＨ溶液でｐＨが４．２になるように滴定することによって実施される。当業者は、共通の一般知識、本明細書に開示した情報、および場合により限られた量の慣例的な試験に基づき、これを達成するための好適な同時供給原料の供給速度を決定することができるであろう。

【００２７】

（少なくとも一部の）蒸気ストリーム、第１液体ストリーム、および第２液体ストリームが供給によって接触する順序ならびにこの方法において最初の接触が起こる場所は所望に応じて選択することができる。これは、アンモニウム分解帯域に導入する前に２つの液体ストリームを予め混合するかまたは第２液体ストリームおよび蒸気ストリームを予め混合することによって適切に実施することができる。別法として、すべてのストリームをアンモニウム分解帯域に個別に導入してもよい。特に、蒸気ストリームが第１および第２液体ストリームと接触すべきである限り、これをアンモニウム分解帯域に導入してアンモニウム分解帯域において第１および第２液体ストリームと接触させる方法が特に好適である。一方、蒸気ストリームおよび第１液体ストリームを予め混合しても利点はより少ない。

【００２８】

好ましくは、蒸気ストリーム（－ａ－で調製されたもの）の大部分はアンモニウム分解帯域に供給され、最も好ましくは、上記蒸気ストリームはすべてここに供給される。好ましい実施形態においては、アンモニウム分解帯域に供給された蒸気ストリームは、アンモニウム分解帯域において第１および第２液体ストリームと接触される。

【００２９】

図１に例示するように、本発明に従い、ＨＰＯ設備Ｆからの処理液ストリームからアンモニウムが除去され、この液体は導管Ｌ０を介して設備Ｆから送出される。原則として、設備Ｆは、シクロヘキサノンオキシムを調製するための任意の設備であってもよい。この種の設備は当該技術分野において一般に周知である。アンモニウムの除去は、アンモニウ

ムを窒素酸化物と反応させることを含み、この窒素酸化物は予め液体に溶解されたものである。反応生成物として分子状窒素が形成される。この反応をアンモニウム分解と称することもできる。

【００３０】

アンモニウムを分解するための窒素酸化物はアンモニアを窒素酸化物に変換するためのアンモニア燃焼帯域Ａで調製される。好適な燃焼帯域は当該技術分野において周知である。

【００３１】

アンモニウム含有液体ストリームと一緒にアンモニウム分解帯域に供給される窒素酸化物含有蒸気ストリーム中の、ＮＯ＋NO_2の総濃度を基準とするNO_2の相対モル濃度（１００％×［NO_2］／｛［ＮＯ］＋［NO_2］｝）（N_2O_3分子を１個のＮＯ分子および１個のNO_2分子として計算し、N_2O_4を２個のNO_2分子として計算する）は、好ましくは少なくとも３０％、特に少なくとも４０％、好ましくは４０～９０％の範囲、その中でも特に少なくとも５０％、好ましくは５０～８０％の範囲、最も好ましくは少なくとも５５％である。通常、窒素酸化物全体の９５ｍｏｌ％超、特に９８ｍｏｌ％超は、ＮＯ、NO_2、N_2O_3、およびN_2O_4から形成されている。

【００３２】

当業者は、共通の一般知識および本記載に基づき、このような比率を達成する方法を理解するであろう。実際は、NO_2の相対モル濃度は、通常は１００％未満であろう。特に、NO_2の相対モル濃度は、９０％以下、その中でも特に８０％以下であってもよい。特に、所望により、この設備のアンモニア燃焼帯域Ａおよびアンモニウム分解帯域Ｃの間の部分における、アンモニア燃焼帯域Ａから得られた窒素酸化物含有蒸気ストリームの温度および／または滞留時間および／または圧力を調節することによってこの比を調節してもよい。

【００３３】

図１に例示するように、本発明の方法において、アンモニア含有ストリームＶ１および酸素含有ストリームＶ２（例えば、空気または酸素富化空気）をアンモニア燃焼帯域Ａに誘導することができ、ここで窒素酸化物が形成される。

【００３４】

図１に示す実施形態において、アンモニア燃焼帯域から（Ｖ３を介して）送出される窒素酸化物含有蒸気ストリームは、帯域Ｂで表される硝酸および／または亜硝酸製造帯域に誘導され通過する。通常、この種の帯域は凝縮器を備えている。帯域Ｂにおいては蒸気ストリームの一部が凝縮されて硝酸および／または亜硝酸を含有するさらなる液体ストリームが形成され、これは導管Ｌ１を介して漂白帯域Ｅに誘導される場合もある。蒸気ストリームの残りは導管Ｖ４を介してアンモニウム分解帯域Ｃに誘導されることになる。帯域Ｂで形成された液体は、典型的には、硝酸および／または亜硝酸を３０重量％未満の総濃度で含む。

【００３５】

図１に示していないが、本発明の方法を実施するための設備は、蒸気ストリームのNO_2の相対モル濃度を調節するための１またはそれ以上の帯域を備えていてもよい。例えば、蒸気ストリームを調節するために、滞留時間を増加させるための１またはそれ以上の帯域（１もしくはそれ以上の槽および／または１もしくはそれ以上の熱交換器（凝縮器以外）等）が帯域Ａおよび帯域Ｃの間に存在していてもよい。

【００３６】

帯域Ｂから送出される蒸気ストリーム用の導管Ｖ４は、アンモニア燃焼帯域Ａに由来する残りの蒸気ストリームをアンモニウム分解帯域Ｃに誘導するように配置されている。

【００３７】

図１に示す実施形態においては、導管Ｖ４は、アンモニウム分解帯域Ｃの入口に接続されている。その温度は、原則として、燃焼帯域Ａから流出する蒸気とほぼ等温であってもよいが、通常はそれよりも低温になるであろう（エネルギー回収のため）。特に帯域Ｂに

おいては、蒸気は通常は冷却され、典型的には７０℃以下の温度になるであろう。

【００３８】

分解帯域Ｃの液相（ＨＰＯ設備Ｆからの処理液を含み、蒸気からの窒素酸化物の少なくとも一部が溶解しており、同時供給原料である硝酸および／または亜硝酸と混合されている）の温度は幅広い範囲内で選択することができる。通常、上記温度は５０℃以上、特に少なくとも６０℃、その中でも特に少なくとも６５℃、または少なくとも７０℃である。驚くべきことに、本発明者らは、アンモニウム分解をより高い温度、例えば少なくとも８０℃または少なくとも９０℃の温度で分解を実施することによって選択性をさらに増大させることが可能であることを見出した。温度を上昇させると分解帯域の内壁が腐食する危険性が増大する可能性があることに留意されたい。このような危険性は、内壁が耐腐食性の高い素材で作製されているかまたは保護被膜を備えている分解帯域を用いることによって低減することができる。この種の素材は当該技術分野において周知である。特に、許容できない腐食が生じる潜在的危険性を鑑みると、通常、温度は１８０℃以下、好ましくは１５０℃以下、特に１３０℃以下、その中でも特に１１０℃以下である。

【００３９】

図３に示すように、ＨＰＯ法Ｆからの処理液ストリームの一部を直接分解帯域Ｃに誘導（Ｌ６を介して）してもよく、また一部を窒素酸化物吸収帯域Ｄに誘導（Ｌ２を介して）してもよく、ここでこの液体は、液相に溶解せずに分解帯域Ｃから流出した蒸気Ｖ５中の窒素酸化物を吸収する媒体としての役割を果たす。吸収帯域Ｄで処理された蒸気（通常は主として窒素）はオフガスとして廃棄（Ｖ８を介して）することができる。原則として、ＨＰＯ設備Ｆからの処理液をすべて吸収帯域に誘導することも可能であることが認められている。好ましくは、吸収帯域Ｄに誘導される一部の処理液は、吸収帯域に誘導された蒸気から所望の程度の窒素酸化物を除去するのに丁度十分となるように選択され、残りの処理液はアンモニウム分解帯域に誘導される。吸収帯域は、通常、分解帯域よりも低温かつＨＰＯ法（Ｆ）から供給される処理液よりも低温で運転される。オフガス中の窒素酸化物を効率的に除去するとともにＨＰＯ法（Ｆ）からのアンモニウム含有液体供給原料全体をより効率的に冷却するべく吸収帯域Ｄにおいて高い冷却能力を維持するためには、分解帯域Ｃを比較的高温で運転し、かつアンモニウム分解反応の反応熱を放熱するとともに温度を所望の水準に制御する内部または外部冷却器を分解帯域（Ｃ）に予め設けておき、ここにＨＰＯ処理液の大部分を直接誘導することが好ましい。好適な比率は、共通の一般知識、本明細書に開示された情報、および場合によりある程度の慣例的な試験に基づき決定することができる。

【００４０】

吸収帯域Ｄの条件は、当該技術分野において周知の通りにしてもよい。吸収帯域Ｄにおいて、リン酸ヒドロキシルアミンオキシム製造帯域（Ｆ）のオキシム合成帯域に由来するアンモニウム含有液体ストリームＬ２は、分解帯域Ｃから送出される蒸気ストリームＶ５から窒素酸化物を吸収するのに用いられる。ＮＯを酸化してNO_2（処理液中により多量に溶解する）を形成させるために、酸素含有蒸気ストリームＶ７（空気や酸素富化空気等）を窒素酸化物吸収帯域Ｄに誘導してもよい。特に、漂白帯域Ｅに誘導された酸素含有蒸気ストリームＶ６の残り（N_2も含むであろう）である酸素含有ストリームＶ７を使用してもよい。

【００４１】

このストリーム中の酸素の一部は、漂白帯域Ｅにおいて、分解帯域Ｃから送出された液体ストリーム（Ｌ４）中に存在し得るＮＯの酸化のために（通常は処理液中に溶解しているHNO_2／NO_2^-として）使用されていてもよい。漂白帯域Ｅに好適な条件は当該技術分野において周知の条件に基づいてもよい。

【００４２】

図３および４に例示するように、蒸気ストリームＶ３を、まず最初に硝酸および／または亜硝酸製造帯域Ｂを通過させることなく、直接アンモニウム分解帯域Ｃの入口に接続してもよい。当然のことながら、図１の実施形態を図４の実施形態と組み合わせて、別個の

硝酸／亜硝酸製造帯域Ｂ（特に凝縮器）に加えて、少なくとも２つのアンモニウム分解帯域（Ｃ、Ｇ）が両方とも存在するようにしてもよい。

【００４３】

図３に示す実施形態においては、アンモニア燃焼帯域Ａからの蒸気ストリームを別個の硝酸製造帯域Ｂを通過させることなくアンモニウム分解帯域Ｃに誘導するように蒸気ストリーム用の導管Ｖ３を配置してもよい。

【００４４】

本発明者らは、アンモニア燃焼帯域Ａおよびアンモニウム分解帯域Ｃの間でＨＰＯ法からの処理液の非存在下に硝酸および／または亜硝酸を生成させる別個の硝酸および／または亜硝酸形成域Ｂ（凝縮器等）を省略することによって、ＨＰＯ法において形成されたアンモニウムを変換する方法を増強することが可能であることを見出した。このような方法は、硝酸形成帯域Ｂを使用する方法よりも多量の窒素酸化物をアンモニウム分解に利用できる点が特に増強されている。したがって、本発明のこの実施形態によれば、アンモニア燃焼帯域Ａから送出される窒素酸化物含有蒸気ストリームを、先ず最初に利用可能な窒素酸化物の大部分を硝酸（水溶液）に変換することに替えて、アンモニウム分解帯域Ｃにおいて変換すべきアンモニウムを含有する液体ストリームと完全に接触させながら、十分なアンモニウム変換能力を維持するかまたはアンモニウム変換能力を改善することさえ可能である。

【００４５】

特に、燃焼帯域Ａから得られる蒸気ストリームを高い割合で（上の従来技術の方法と比較して）または帯域Ａにおいて形成された燃焼生成物をすべて、別個の亜硝酸および／または硝酸製造帯域Ｂにおいて予め窒素酸化物を液体硝酸に変換することなく、ＨＰＯ法Ｆからの液体ストリーム中のアンモニウムの変換に用いることによって、アンモニウム分解に対する選択性が改善された方法を提供することが可能であることを見出した。

【００４６】

アンモニウム分解帯域に流入する蒸気ストリームの（少なくとも一部の）温度または液体ストリームと接触する際の蒸気ストリームの温度（蒸気ストリームがアンモニウム分解帯域に流入する前に液体ストリームと接触する場合）は幅広い範囲内で選択することができる。この温度は、通常は３０℃を超え、特に少なくとも４０℃、その中でも特に５０～３００℃の範囲内にあり、最も好ましくは６０～２５０℃の範囲内の温度である。エネルギー消費の観点から、３００℃以下、特に２５０℃以下、その中でも特に２００℃以下の温度が好ましい。

【００４７】

図１に例示するような、蒸気ストリームがまず最初に亜硝酸および／または硝酸製造帯域Ｂに誘導される一実施形態においては、温度は通常は比較的低く、普通は８０℃未満、特に７０℃以下である。

【００４８】

図３に例示するような、亜硝酸および／または硝酸製造帯域Ｂが省略された一実施形態においては、窒素酸化物蒸気Ｖ３は、アンモニウム分解帯域ＣにおいてＨＰＯ設備Ｆからの処理液ストリームと接触され、その際の蒸気温度は、液体ストリームと接触するまでは蒸気の凝縮温度を超えるように維持されている。したがって、亜硝酸および／または硝酸製造帯域Ｂが省略された本発明の一実施形態においては、アンモニウム含有液体ストリームと接触される際の窒素酸化物含有蒸気の温度は、通常、亜硝酸および／または硝酸製造帯域が存在する方法と比較して相対的に高い。原則として、この温度は、蒸気が燃焼帯域Ａから流出する際の温度とほぼ等しくてもよく、しかしながら、普通は、この温度は、それよりも低いであろう（エネルギー回収のため）。燃焼帯域に流入する蒸気の温度は、特に少なくとも１１０℃、好ましくは少なくとも１２０℃、特に少なくとも１３０℃、その中でも特に少なくとも１４０℃であってもよい。

【００４９】

分解帯域におけるアンモニウムと窒素酸化物との反応は、通常は５０～１８０℃の範囲

の温度、特に６０～１５０℃の範囲の温度、その中でも特に６５～１３０℃の範囲の温度または７０～１１０℃の範囲の温度で実施される。

【００５０】

帯域Ｂが省略される一実施形態においては、分解帯域Ｃの液相（ＨＰＯ設備Ｆからの処理液を含み、蒸気からの窒素酸化物の少なくとも一部が溶解している）の温度は、通常は上述した通りであるが、ただし、通常は分解帯域Ｃに流入する蒸気温度よりも低いことを条件とする。

【００５１】

特定の実施形態においては、本発明は、２以上のアンモニウム分解帯域が使用される方法または２以上のアンモニウム分解帯域を備える設備に関し、このアンモニウム分解帯域の少なくとも１つに硝酸および／または亜硝酸用の液体同時供給原料が供給される。

【００５２】

アンモニウム含有液体の流れおよび窒素酸化物含有蒸気の流れは所望に応じて配置してもよい。例えば、上記液体および蒸気を完全な向流で接触させてもよい。

【００５３】

特に好ましい実施形態においては、アンモニウム分解帯域は、アンモニウム含有液体のストリーム（Ｌ６、Ｌ７）に対し並列（直交流を供する）かつ窒素酸化物含有蒸気のストリーム（Ｖ３、Ｖ９）に対し直列に配置される。これは分解効率に関し好ましいと見なされる。図４はこのような実施形態を示すものであり、２つのアンモニウム分解帯域すなわち第１アンモニウム分解帯域Ｇおよびさらなるアンモニウム分解壊域Ｃが示された実施形態である。図４において示されたアンモニウム分解帯域には両方とも同時供給原料用の入口（Ｌ－Ａｃｉｄ）が備えられているが、原則として、アンモニウム分解帯域の少なくとも一方が同時供給原料用の入口（Ｌ－Ａｃｉｄ）を備えていれば十分である。

【００５４】

これらの間に１またはそれ以上のさらなる分解帯域（図示せず）が存在してもよく、これは一般に、分解帯域Ｇに関し次に説明するような入口および出口を有していてもよい。このような実施形態においては、窒素酸化物蒸気Ｖ３は第１分解帯域Ｇに誘導され、ＨＰＯ設備Ｆからの処理液ストリームＬ７も一緒に供給される。分解帯域Ｇから送出される蒸気Ｖ９は次の分解帯域に供給され、一方、分解帯域Ｇから送出される液体Ｌ８は漂白帯域Ｅに供給される。最後の分解帯域（窒素酸化物含有ストリームに関し「最後」、すなわち図４のＣ）は、図１または３について検討する際に上述したように、吸収帯域Ｄに誘導される蒸気用の出口および漂白帯域Ｅに誘導される液体用の出口を有する。

【００５５】

本発明の有利な方法においては、アンモニウム分解から流出する液体ストリーム中のアンモニウム濃度は、窒素酸化物を高効率でアンモニウム分解に用いるのに有利な特定の濃度範囲内に維持される。したがって、アンモニウム分解帯域から流出する液体ストリーム（Ｌ４、Ｌ８）は、通常はある程度の残留アンモニウムを含んでいる。特に、アンモニウム濃度は少なくとも０．０５ｍｏｌ／ｋｇ液体であってもよく、好ましくは少なくとも０．１ｍｏｌ／ｋｇ液体である。当然のことながら、アンモニウム分解帯域から流出するアンモニウムの濃度は必ずアンモニウム分解帯域に流入する液体よりも低い。アンモニウム分解帯域の入口におけるアンモニウム濃度は、通常、１．５～３．５ｍｏｌ／ｋｇ液体の範囲にある。通常、アンモニウム分解帯域から送出される液体ストリーム（Ｌ４、Ｌ８）のアンモニウム濃度は、３．０ｍｏｌ／ｋｇ液体以下、好ましくは２．０ｍｏｌ／ｋｇ液体以下、より好ましくは１．５ｍｏｌ／ｋｇ液体以下である。特に好ましい実施形態においては、アンモニウム分解帯域から送出される液体ストリーム（Ｌ４、Ｌ８）中のアンモニウム濃度は０．１５～１．３ｍｏｌ／ｋｇ液体の範囲にある。特にこのような条件下においては、窒素酸化物を少なくとも３０％（特に７０℃以上において）または少なくとも５０％（特に９０℃以上において）の効率で使用することが可能であることが見出され、この効率は、アンモニア燃焼帯域Ａから得られた気体生成物中に存在する窒素酸化物の、最終的にアンモニウム分解に用いられたモル百分率として求められる。

【００５６】
したがって、アンモニウム分解帯域において処理された混合流体は、アンモニウム濃度が、通常は３．０ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体未満、好ましくは０．０５～２．０ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体、特に０．１～１．５ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体、その中でも特に０．１５～１．３ｍｏｌアンモニウム毎ｋｇ液体である液体としてアンモニウム分解帯域外に誘導される。ただし、分解帯域で処理される前の第１液体ストリーム中のアンモニウム濃度は分解帯域外に誘導される液体中のアンモニウム濃度よりも高いことを条件とする。
【００５７】
アンモニウム分解帯域から送出される液体ストリーム中のアンモニウム濃度は数多くの方法により調節することができる。
【００５８】
有利な一実施形態においては、ＨＰＯ法からのアンモニウム含有液体ストリーム（Ｌ０）の流速は、上記液体ストリーム（Ｌ４、Ｌ８）のアンモニウム濃度に基づき制御される。流速を増大させることにより（他は同一条件で）、分解帯域から送出されるストリーム中のアンモニウム濃度は典型的には増加し、流速を低下させることにより、分解帯域から送出されるストリーム中のアンモニウム濃度は典型的には低下する。特に好ましい実施形態においては、ＨＰＯ法からの液体ストリームは、ＨＰＯ法において一般に存在する内部処理液再循環ストリームから採取される。通常、吸収帯域Ｄおよび分解帯域Ｃ（Ｇ）に送出されるＨＰＯ法（Ｆ）からの処理ストリームＬ０は、ＨＰＯ法（Ｆ）内のより多量の再循環ストリームから得られる比較的少量のサイドストリームである。窒素酸化物吸収、アンモニウム分解、および漂白（帯域Ｅ）後に残留した液体ストリームは上記より多量の再循環ストリームに戻される。したがって、処理ストリームＬ０を変化させることにより、ＨＰＯ法（Ｆ）内で再循環される全体の量は大幅に変化しないであろう。
【００５９】
さらなる実施形態においては、窒素酸化物の供給速度は、アンモニウム濃度を低下させるために増大される（またはその逆である）。さらに、分解帯域の温度を上昇させることによって分解帯域から送出される液体ストリーム中のアンモニウム濃度は低下し得るが、一方、分解帯域における温度を低下させることによって上記液体ストリーム中のアンモニウム濃度は増大し得る。
【００６０】
ここで以下の実施例および比較実験により本発明を例示する。
【００６１】
［比較実験Ａ］
NO_2の窒素相対モル濃度の効果
窒素酸化物蒸気供給原料ストリームおよびアンモニウム含有液体供給原料ストリームを１５０ｍＬの連続撹拌槽型反応器に連続供給した。液中に浸った管（ｄｉｐ－ｐｉｐｅ）を介して気体供給原料を導入し、自己駆動型（ｓｅｌｆ　ｉｍｐｅｌｌｉｎｇ）撹拌機を用いて１０００ＲＰＭの撹拌速度で十分に混合した。このアンモニウム分解反応器内の温度を７０℃に制御し、反応器圧を６バールに維持した。反応器内に存在する液体の有効量を約７０ｍｌに制御した。液体供給原料は、NH_4^+を約２．５ｍｏｌ／ｋｇ、NO_3^-を０．８ｍｏｌ／ｋｇ、$H_2PO_4^-$を３．８ｍｏｌ／ｋｇ、およびH^+を２．１ｍｏｌ／ｋｇを含む水溶液とし、０．０６Ｌ／ｈｒの速度で供給した。ヘリウム中にＮＯおよびNO_2を７．４ｍｏｌ％含む蒸気供給原料を１５０℃で２７標準リットル／ｈｒの速度で供給した。
【００６２】
液体試料を反応器から直接採取し、イオンクロマトグラフィー分析（NH_4^+、NO_3^-、$H_2PO_4^-$）をオフラインで実施するとともに、NH_4^+分解反応の生成物であるN_2を含む反応器のオフガス成分のガスクロマトグラフィー分析をオンラインで実施した。

【００６３】
気体供給原料中の異なる相対モル濃度のNO_2に関する実験を実施した（上記モル濃度は１００×ｍｏｌ％NO_2／（ｍｏｌ％ＮＯ＋ｍｏｌ％／NO_2）として求めた）。NO_2の相対モル濃度が２０、５０、７０、および９０％であった場合に、NH_4^+からN_2への分解に有効に使用された窒素酸化物の量は、それぞれ、気体供給原料中に存在するＮＯ＋NO_2の量の１２．９、３０．９、３８．０、および３６．９％であった。残りのＮＯ＋NO_2は主としてHNO_3に変換された。
【００６４】
［比較実験Ｂ］
温度の効果
以下を除いて、比較実験Ａに記載したものと同様にして比較実験Ｂを実施した。この比較実験においては、蒸気供給速度を５８標準Ｌ／ｈｒとし、ヘリウムを８６．２容積％、NO_2を９．７容積％、およびＮＯを４．１容積％から構成されるものとした。液体の組成は比較実験Ａと同一にしたが、この実施例においては供給速度を０．０７８リットル／ｈｒに増大させた。アンモニウム分解反応器の温度を７０、８５、９５、および１１０℃の温度にそれぞれ制御して実験を実施した。これらの温度においてNH_4^+からN_2への分解に有効に使用された窒素酸化物の量は、気体供給原料中に存在していたＮＯ＋NO_2の量のそれぞれ３３．９、４６．７、５６．６、および５８．４％であった。残りのＮＯ＋NO_2は主としてHNO_3に変換された。
【００６５】
［実施例１］
濃HNO_3水溶液の同時供給の効果および比較実験Ｃ
アンモニウム分解反応器に様々な量の６５重量％HNO_3水溶液も同時供給したことを除いて、比較例Ｂに記載したものと同様にして７０℃で実験を実施した。比較実験（Ｃ）は同時供給原料なしで実施し、数種の実験（実施例１）は同時供給原料を用いて、すなわち、それぞれ０．００７８または０．０２３４Ｌ／ｈｒとして実施した。NH_4^+からN_2への分解に有効に使用された窒素酸化物の量は、気体供給原料中に存在していたＮＯ＋NO_2の量のそれぞれ３３．９（同時供給原料なし；比較実験Ｃ）、４５．４（同時供給原料０．００７８Ｌ／ｈｒ）、および５０．３％（同時供給原料０．０２３４Ｌ／ｈｒ）であった。残りのＮＯ＋NO_2の大部分はHNO_3に変換された。結果を表１に示す。
【００６６】
［実施例２］
酸性分解における温度の効果
６５重量％HNO_3供給原料の添加速度を０．０２３４Ｌ／ｈｒとして一定に維持し、反応温度を３種の異なる値：７０℃、８５℃、および９５℃に制御したことを除いて、実施例１に記載したように実験を実施した。この温度においてNH_4^+からN_2への分解に有効に使用された窒素酸化物の量は、気体供給原料中に存在していたＮＯ＋NO_2の量の、それぞれ５０．３、５７．９、および６７．９（ｍｏｌ％）であった。残りのＮＯ＋NO_2の大部分はHNO_3に変換された。
【００６７】
同時供給原料を用いない（本発明によらない）または同時供給原料を用いた（０．０２３４Ｌ／ｈｒ；本発明による）場合のNH_4^+からN_2への分解に対する温度の影響をそれぞれ次頁の表１にまとめる。
【００６８】

【表１】

表１

反応温度(℃)	70		85		95	
同時供給原料(65 重量 %HNO_3 の供給速度) (リットル/hr)	比較 0	本発明 0.0234	比較 0	本発明 0.0234	比較 0	本発明 0.0234
Pyria 反応による NH_4^+分解 (mol%)	42.3	60.6	60.7	72.5	74.0	83.8
NO_x 効率(mol%)	33.9	50.3	46.6	57.9	56.6	67.9
NH_4^+分解速度の計算値 ($kmol/m^3/hr$)	1.75	2.59	2.41	3.00	3.07	3.52

表１から、

a) アンモニウムイオンの分解速度および NO_x の効率が温度とともに上昇し;

b) 同時供給原料である硝酸を用いた場合はアンモニウムイオンの分解速度および NO_x の効率が温度とともに上昇し;

c) このような同時供給原料である硝酸を用いない状況と比較すると、アンモニウムイオンの分解速度および NO_x の効率がいずれも大幅に上昇する

と結論づけることができる。

【図１】

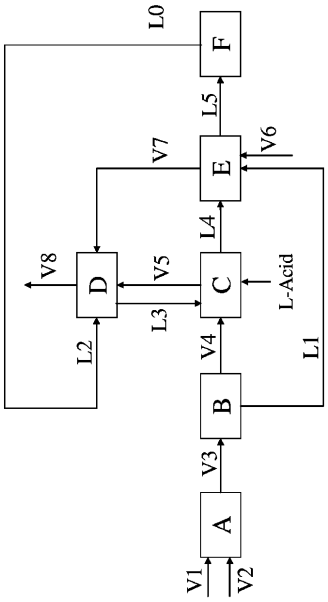

Fig. 1

【図２】

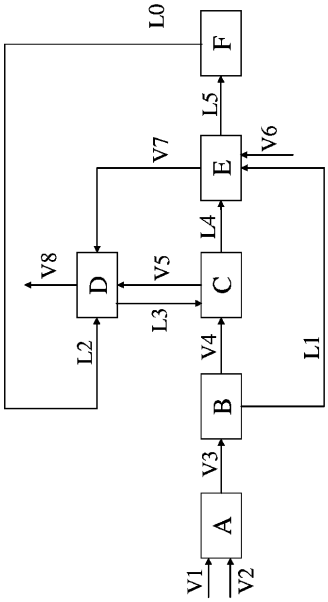

Fig. 2

【図３】

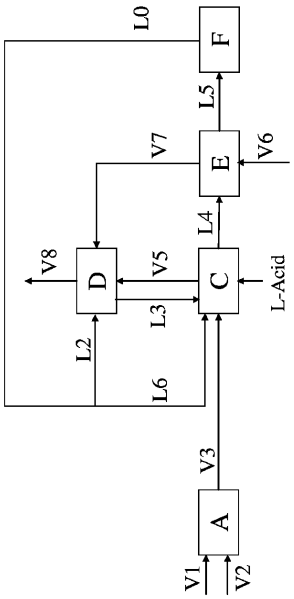

Fig. 3

【図４】

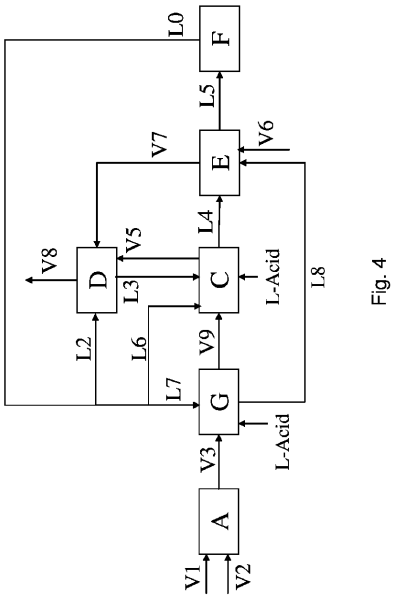

Fig. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B21/02 C01B21/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 655 760 A (ROOIJ ABRAHAM H DE ET AL) 11 April 1972 (1972-04-11) the whole document	1-11
A	EP 1 428 792 A (DSM IP ASSETS BV [NL]) 16 June 2004 (2004-06-16) paragraph [0033]; figure 1	1-11
A	US 4 122 153 A (HAASEN NICOLAAS F ET AL) 24 October 1978 (1978-10-24) the whole document	1-10
A	GB 1 287 303 A (STAMICARBON [NL]) 31 August 1972 (1972-08-31) cited in the application the whole document	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 June 2010	17/06/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gumann, Sina

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063023

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 364 609 A (ROUHOF HENDRIKUS J H [NL] ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) cited in the application the whole document	1-11
A	US 3 641 150 A (ROOIJ ABRAHAM H DE) 8 February 1972 (1972-02-08) the whole document	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/063023

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3655760	A	11-04-1972	AT	303698 B	11-12-1972
			BE	741515 A	11-05-1970
			BG	25509 A3	10-10-1978
			CH	529730 A	31-10-1972
			CS	159254 B2	27-12-1974
			DE	1956908 A1	18-06-1970
			ES	373410 A1	01-02-1972
			FR	2023122 A1	07-08-1970
			GB	1287302 A	31-08-1972
			NL	135678 C	
			NL	6816074 A	14-05-1970
			NO	123936 B	07-02-1972
			PL	82107 B1	31-10-1975
			SE	364508 B	25-02-1974
			SE	364705 B	04-03-1974
			SU	370767 A3	15-02-1973
			YU	282269 A	31-12-1975
EP 1428792	A	16-06-2004	AT	327206 T	15-06-2006
			AU	2003295253 A1	30-06-2004
			BR	0317281 A	08-11-2005
			CN	1726166 A	25-01-2006
			DE	60305527 T2	23-11-2006
			JP	2006509711 T	23-03-2006
			KR	20050089041 A	07-09-2005
			WO	2004052780 A1	24-06-2004
			US	2006115404 A1	01-06-2006
US 4122153	A	24-10-1978	BE	862393 A2	28-06-1978
			DE	2758486 A1	29-06-1978
			JP	53095198 A	19-08-1978
			NL	7614456 A	30-06-1978
			PL	203409 A1	25-09-1978
GB 1287303	A	31-08-1972	AT	303699 B	11-12-1972
			BE	741516 A	11-05-1970
			CH	521320 A	15-04-1972
			CS	159253 B2	27-12-1974
			DE	1956874 A1	18-06-1970
			ES	373411 A1	01-02-1972
			FR	2023123 A1	07-08-1970
			NL	135679 C	
			NL	6816075 A	14-05-1970
			NO	123937 B	07-02-1972
			PL	80420 B1	30-08-1975
			US	3701809 A	31-10-1972
GB 1287303	A		YU	282369 A	31-10-1977
US 5364609	A	15-11-1994	EP	0574989 A1	22-12-1993
			NL	9201064 A	17-01-1994
			SG	64925 A1	25-05-1999
US 3641150	A	08-02-1972	BE	741517 A	11-05-1970
			CH	521321 A	15-04-1972
			DE	1956905 A1	18-06-1970
			ES	373412 A1	01-02-1972
			FR	2024834 A1	04-09-1970

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/063023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		GB 1221627 A	03-02-1971
		NL 135680 C	
		NL 6816076 A	14-05-1970

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 オーヴェリング, ヘンドリック
オランダ, エヌエル－６１９１ティーピー ビーク, フラマルコストラート ２
(72)発明者 グイ, ルドルフ フィリップス マリア
オランダ, エヌエル－６２２８ ジーピー マーストリヒト, ボヴィエルスダール １２
(72)発明者 ロペス クルッツ, カルロス
オランダ, エヌエル－６２１１エルピー マーストリヒト, トンガースストラート ６４ ２イー ３イー
(72)発明者 リエススイス, テオドルス フリーデリッヒ マリア
オランダ, エヌエル－６１２５ ビーゼット オブビヒト, カレル ファン ブロンクホルストラーン ３２