



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202327727 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：111133284

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 02 日

(51) Int. Cl. : **B01J23/83 (2006.01)****B01J35/10 (2006.01)****C01B7/04 (2006.01)**

(30) 優先權：2021/09/03 日本

2021-144292

(71) 申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：新城亮 NIISHIRO, RYO (JP)；中川裕介 NAKAGAWA, YUSUKE (JP)；曾根秀記
SONE, HIDEKI (JP)；小川未来 OGAWA, MIKU (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 22 頁

(54) 名稱

鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法

(57) 摘要

本發明之課題在於提供一種即便長期使用，亦可抑制觸媒活性之降低，且可抑制氯之產率降低之鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法。

本發明之鹽酸氧化觸媒係將鹽酸氧化。鹽酸氧化觸媒係包含載體、及擔載於載體之銅、鹼金屬及稀土類元素。鹽酸氧化觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分值於 290 ~ 400°C 之範圍內相對於基準線係 0.035 μ V/秒以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種即便長期使用，亦可抑制觸媒活性之降低，且可抑制氯之產率降低之鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法。

本發明之鹽酸氧化觸媒係將鹽酸氧化。鹽酸氧化觸媒係包含載體、及擔載於載體之銅、鹼金屬及稀土類元素。鹽酸氧化觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分值於290~400℃之範圍內相對於基準線係0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下。

【指定代表圖】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法，詳細而言，係關於一種用於將鹽酸氧化之鹽酸氧化觸媒、及使用其之氯的製造方法。

【先前技術】

【0002】 習知，為了藉由氧氣將鹽酸氧化以獲得氯，為使用鹽酸氧化觸媒。

【0003】 例如，揭示有一種鹽酸氧化觸媒，其係使銅、鉀及鈈分散於二氧化矽中(例如參照下述專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]WO2009/041384號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】 然而，專利文獻1所記載之鹽酸氧化觸媒有觸媒活性會因長期使用而大幅降低，從而使氯之產率降低之缺陷。

【0006】 本發明係提供一種即便長期使用亦可抑制觸媒活性之降低，且可抑制氯之產率降低之鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0007】 本發明(1)係用於將鹽酸氧化之鹽酸氧化觸媒，其包括一種鹽酸氧化觸媒，包含載體、及擔載於上述載體之銅、鹼金屬及稀土類元素；且上述鹽酸氧化觸媒於下述測定條件下進行示差熱分析所獲得之圖譜的微分值於 $290\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍內相對於基準線係 $0.035\ \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下。

【0008】

測定條件

基準物質： α 氧化鋁

氣體環境：氮氣(200 mL/分鐘)

試樣量：10 mg

升溫速度： $15^{\circ}\text{C}/\text{秒}$

資料之取樣時間：2秒

【0009】 本發明(2)包括如(1)記載之鹽酸氧化觸媒，其中，藉由基於氮吸附法之BET法所求出之平均細孔直徑($4V/A$)為5 nm以上且30 nm以下。

【0010】 本發明(3)包括如(1)或(2)記載之鹽酸氧化觸媒，其中，上述載體係含有氧化鋁。

【0011】 本發明(4)包括一種氮之製造方法，其係於(1)或(2)記載之鹽酸氧化觸媒之存在下，使鹽酸與氧氣接觸。

【0012】 本發明(5)包括如(4)記載之氮之製造方法，其係使用上述鹽酸氧化觸媒作為固定床觸媒。

(對照先前技術之功效)

【0013】 本發明之鹽酸氧化觸媒及氯之製造方法，即便長期使用，亦可抑制觸媒活性之降低，且可抑制氯之產率降低。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1係表示對實施例1之觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分値、與溫度之關係的曲線圖。

圖2係表示對實施例2之觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分値、與溫度之關係的曲線圖。

圖3係表示對比較例1之觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分値、與溫度之關係的曲線圖。

圖4係表示使用例及比較使用例中之固定床觸媒反應器之概略剖視圖。

【實施方式】

【0015】

[鹽酸氧化觸媒]

本發明之鹽酸氧化觸媒係用於將鹽酸氧化之觸媒。以下，將鹽酸氧化觸媒簡稱為觸媒。

【0016】

[觸媒之物性]

觸媒之形狀為粒狀。亦即，觸媒係由許多粒所構成。再者，粒狀係包括粒子狀、顆粒狀。粒之形狀及大小並無限定。

【0017】 觸媒係具有細孔。並且，藉由基於氮吸附法之BET法所求出之平均細孔直徑(4V/A)例如為1 nm以上，較佳為5 nm以上；又，例如為100 nm以下，較佳為30 nm以下。若平均細孔直徑(4V/A)為上述下限以上，則可抑制反應物及產物之擴散、移動變慢。若平均細孔直徑(4V/A)為上述上限以下，則可加速擴散，並且抑制到達觸媒表面之頻度下降。基於氮吸附法之BET法之詳細內容係記載於後述之實施例中。

【0018】

[載體、銅、鹼金屬、稀土類元素]

該觸媒係包含：載體、與銅、鹼金屬及稀土類元素(活性成分)。

【0019】

[載體]

載體係維持觸媒之形狀。載體係具有與上述觸媒相同之平均細孔直徑。作為載體之材料，可舉例如：氧化鋁、矽鋁、二氧化鈦、及氧化鋯。就延長觸媒壽命之觀點而言，載體較佳為包含氧化鋁。作為此種載體，具體而言，可列舉：氧化鋁、及矽鋁。再者，矽鋁中之氧化鋁之比例例如為1質量%以上，較佳為5質量%以上；又，為75質量%以下，較佳為45質量%以下，更佳為25質量%以下。

【0020】 若載體包含氧化鋁，則即便長期使用觸媒，亦可藉由氧化鋁與活性成分之間之相互作用來抑制活性成分之逸散(揮散)。因此，其可延長觸媒壽命。再者，被推測上述活性成分之逸散(揮散)之原因在於：於23℃、101325 Pa(常溫常壓)下為固體之活性成分會在高溫之使用溫度(包括290~400℃之範圍)時熔解。熔解係藉由後述之DDTA來觀察。

【0021】 作為載體之材料，更佳者可列舉氧化鋁。

【0022】 另一方面，就上述觸媒壽命之長期化之觀點而言，作為載體之材料，有時二氧化矽並不適合。若載體之材料為二氧化矽，則有二氧化矽與活性成分之間之相互作用容易明顯變弱，而無法抑制活性成分之逸散(揮散)之情形。因此，有時即便於290~400℃下，亦藉由DDTA清晰地觀察到上述活性成分之熔解(參照比較例1、圖3)。

【0023】

[活性成分]

銅、鹼金屬及稀土類元素係觸媒之活性成分，並分散(擔載)於載體。銅、鹼金屬及稀土類元素係於載體表面上以固體狀態存在。再者，針對銅、鹼金屬及稀土類元素各自及該等之組合，例如於WO2009/041384號中有詳述。

【0024】 作為鹼金屬，可舉例如：鋰、鈉、鉀、銣、銇、銻，較佳可列舉鉀。

【0025】 作為稀土類元素，可列舉釷及釷、與鑰系元素(15種)等17種，較佳者可為鑰系元素，更佳者可列舉鐳、釷、鑰、銻、釷，進而更佳者可列舉釷。

【0026】 觸媒中之銅、鹼金屬及稀土類元素各自之比例例如為1質量%以上且25質量%以下。觸媒中之銅、鹼金屬及稀土類元素之總量之比例例如為5質量%以上且50質量%以下。鹼金屬相對於銅100質量份之質量比例例如為20質量份以上，較佳為30質量份以上；又，例如為200質量份以下，較佳為180質量份以下。稀土類元素相對於銅100質量份之質

量比例例如為20質量份以上，較佳為30質量份以上；又，例如為350質量份以下，較佳為300質量份以下。

若稀土類元素相對於銅100質量份之質量比例為上述之上限以下，則可提升觸媒之耐久性。

【0027】

[觸媒之示差熱分析之圖譜之微分值]

對觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分值於290~400°C之範圍內相對於基準線係0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下。

【0028】 若微分值超過0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ ，則於觸媒之長期使用時，無法抑制上述活性成分之逸散(揮散)，而無法抑制氫之產率降低。尤其是將觸媒用於固定床時，因觸媒之長期使用而無法抑制熱點之移動，其結果，則無法抑制氫之產率降低。

【0029】 熱點係如圖4所示，於具備觸媒3作為固定床之固定床觸媒反應器1中所形成之觸媒區域4中，基於鹽酸氧化反應中之觸媒活性而產生之高溫點。觸媒區域4係沿著氫及氧氣之流通方向。

【0030】 熱點之移動係指上述高溫點向流通方向之下游側移動。高溫點係觸媒區域4中觸媒活性最高之部分。再者，觸媒之使用初期之高溫點通常位於流通方向上之觸媒區域4之略中央部。因上述移動，於觸媒之使用初期為高溫點之部分會因觸媒之長期使用所導致之活性成分之逸散(揮散)等而觸媒活性降低，導致溫度降低。再者，因觸媒之長期使用，高溫點會逐漸自初期之高溫點向流通方向之下游側移動，最終高溫點到達流通方向上之觸媒區域4之下游側之端部，其後便不再移動，其結

果，觸媒區域4整體之觸媒活性明顯降低。因此，抑制熱點之移動意味著可抑制觸媒區域4整體之觸媒活性之明顯降低。

【0031】 又，當上述微分值超過 $0.035 \mu\text{V}/\text{秒}$ 之情形時，示差熱分析中之圖譜具有較大之熔融峰。熔融峰被推測會引起活性成分之逸散(揮散)，亦即，意味著觸媒之觸媒活性之明顯降低。

【0032】 相對於此，微分值較佳為 $0.030 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下，更佳為 $0.025 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下，進而更佳為 $0.020 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下，特佳為 $0.015 \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下。若微分值為上述上限以下，則可充分抑制上述活性成分之逸散(揮散)，而確實地抑制氮之產率降低。又，其可進一步抑制將觸媒用於固定床時之熱點之移動，且可抑制觸媒活性之明顯降低。

【0033】 示差熱分析係於下述測定條件下實施。

測定條件

基準物質： α 氧化鋁

氣體環境：氮氣(200 mL/分鐘)

試樣量：10 mg

升溫速度： $15^\circ\text{C}/\text{秒}$

資料之取樣時間：2秒

【0034】 再者，觸媒之示差熱分析之圖譜之微分值係以觸媒之DDTA之圖譜之形式所取得。

【0035】 基準線係將對應於 295°C 之自 290°C 至 300°C 之圖譜之微分值的平均值(單位： $\mu\text{V}/\text{秒}$)、與對應於 395°C 之自 390°C 至 400°C 之圖譜之微分值的平均值(單位： $\mu\text{V}/\text{秒}$)連結的直線(參照圖1至圖3)。

【0036】 微分值係自上述基準線至290~400°C下之圖譜之微分曲線的長度。

【0037】 再者，於本發明中，自基準線290~400°C下之圖譜之微分曲線之微分值的最大值亦可被換言之為0.035 $\mu\text{V}/\text{秒}$ 以下。

【0038】 更佳為290~400°C下之圖譜包括如圖1及圖2所示之實施例1及實施例2之雜訊，但並不包括如圖3所示之比較例1之清晰峰。

【0039】 上述微分值之最大值係依據以下程序[1]-程序[3]求出。

程序[1]係藉由上述觸媒之示差熱分析而取得DDTA圖譜。

程序[2]係基於DDTA圖譜而於圖表上畫出上述基準線。

程序[3]係特定作為距基準線最長距離之DDTA圖譜，取該距離作為極大值($\mu\text{V}/\text{秒}$)。

【0040】

[觸媒之製造方法、鹽酸之氧化]

繼而，以下對觸媒之製造方法進行說明。

【0041】 首先，準備載體、及活性成分(銅、鹼金屬及稀土類元素)。

【0042】 活性成分係例如：被準備作為包含該等之氯化物、氧化物等化合物之含活性成分之水溶液。含活性成分之水溶液係含有酸性水(具體而言，鹽酸水溶液)，於含活性成分之水溶液中，在酸性水中溶解有上述化合物。

【0043】 其後，調配載體與含活性成分之水溶液，繼而進行加熱及乾燥。亦可於加熱前視需要對該等之氣體環境進行減壓。

【0044】 其後，獲得於載體中分散有活性成分之粒狀觸媒。

【0045】

[觸媒之用途]

觸媒可被用於例如：批次式、流通式(固定床、流化床、移動床)之任一種，較佳為被用於流通式，更佳為被用於固定床。

【0046】 觸媒係例如被填充於固定床之反應器中。

【0047】 使用觸媒將鹽酸氧化時，例如：於上述反應器內使鹽酸與氧氣接觸。於將觸媒用於固定床之情形時，鹽酸之供給速度及氧氣之供給速度並無限定。氯藉由鹽酸之氧化而製造。因此，於氯之製造方法中，在鹽酸氧化觸媒之存在下，使鹽酸與氧氣接觸。

【0048】 藉此，鹽酸被氧氣氧化，生成氯(氯之製造)並且副生成水。

【0049】

[效果]

對該觸媒於上述條件下進行示差熱分析所獲得之圖譜之微分值於290~400°C之範圍內，相對於基準線為0.035 μV /秒以下。此意味著其抑制擔載於載體之活性成分(銅、鹼金屬及稀土類元素)於290~400°C之範圍內之溶解。因此，該觸媒即便長期使用，亦可抑制氯之產率降低。

【0050】 又，若觸媒之平均細孔直徑為5 nm以上且30 nm以下，則可形成反應物及產物容易擴散、移動之反應場，而取得較高之氯產率。

【0051】 於該觸媒中，若載體包含氧化鋁，則可藉由氧化鋁與活性成分之間之相互作用而抑制活性成分之逸散(揮散)，因此可延長觸媒壽命。

【0052】 尤其是將觸媒用於固定床時，即便長期使用觸媒，亦可抑制熱點之移動，其結果，可抑制氫之產率降低。

【0053】

[變化例]

視需要可將觸媒於高溫下進行加熱(預處理、焙燒)。加熱係於大氣環境下、或氧氣與氫氣之混合氣體環境下實施。加熱溫度例如為200℃以上，較佳為300℃以上；又，例如為600℃以下，較佳為500℃以下。又，加熱時間例如為1小時以上，較佳為2小時以上；又，例如為10小時以下，較佳為5小時以下。

[實施例]

【0054】 以下表示實施例、比較例，並對本發明進一步詳述，但本發明並不受限於該等。以下之記載中所使用之調配比例(含有比例)、物性值、參數等具體數值可用上述「實施形態」中所記載之與該等相對應之調配比例(含有比例)、物性值、參數等相應記載的上限值(定義為「以下」、「未滿」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之數值)來代替。再者，除非另有說明，否則「份」及「%」為質量基準。

【0055】

[實施例1]

依據表1中記載之配方，將水、活性成分及鹽酸水溶液進行混合，而製備含活性成分之水溶液。

【0056】 其後，依據表1中記載之配方，將含活性成分之水溶液、與由氧化鋁構成之球形狀載體進行混合。其後，於表2所示之條件下實施減壓、升溫、乾燥、冷卻，而獲得觸媒。觸媒中活性成分(銅、鉀及鈔)之比例(質量%)被示於表3。

【0057】

[實施例2及比較例1]

以成為表3中記載之活性成分之比例之方式變更含活性成分之水溶液中之活性成分之比例、及載體之種類，除此以外，以與實施例1相同處理而獲得觸媒。

【0058】

<評價>

針對實施例1、2及比較例1之各觸媒，對以下事項評價。該等之結果被示於表3。

【0059】

(觸媒之平均細孔直徑)

利用基於氮吸附法之BET法求出觸媒之平均細孔直徑(4V/A)。觸媒係預先於大氣環境下利用電爐以200℃焙燒3小時後，填充至測定裝置之測定容器中。測定裝置及測定條件係如下所示。

【0060】

測定裝置：BERSORP-max(MicrotracBEL公司製造)

測定條件：預處理：30°C、1 kPa、4小時。測定溫度：-196°C

【0061】

(示差熱分析之圖譜之微分值之最大值的算出)

求出對觸媒進行示差熱分析所獲得之圖譜的微分值。亦即，取得觸媒之DDTA圖譜。測定裝置及測定條件係如以下所示。

【0062】

測定裝置：TG-DTA TG8120(Rigaku公司製造)

測定條件：

基準物質： α 氧化鋁

氣體環境：氮氣(200 mL/分鐘)

試樣量：10 mg

升溫速度：15°C/秒

資料之取樣時間：2秒

【0063】 將實施例1之觸媒之DDTA圖譜示於圖1。將實施例2之觸媒之DDTA圖譜示於圖2。將比較例1之觸媒之DDTA圖譜示於圖3。

【0064】

<使用例及比較試驗例>

使實施例1、2及比較例1之各觸媒一邊加熱、一邊與鹽酸及氧氣接觸，而製造氮。

【0065】 詳細而言，如圖4所示，於直徑1.6 cm之直管(反應器之一例)2中填充觸媒36 mL(表觀容量)而製作觸媒區域4。觸媒區域4之長度(直管2延伸之方向之長度)為3 cm。藉此，製造具備直管2、觸媒3、熱

電偶6、及鞘管7之固定床觸媒反應器1。熱電偶6係可測定觸媒3之溫度。熱電偶6係可相對於直管2於上下方向上移動。鞘管7係保護熱電偶6。鞘管7係具有有底之圓筒形狀。鞘管7之外徑為0.4 mm。

又，於固定床觸媒反應器1中，觸媒區域4係被配置在直管2之長度方向之中央。

【0066】 又，將內部收容觸媒區域4之加熱爐5設置於固定床觸媒反應器1中。加熱爐5係可溫度調節之電爐。加熱爐5係具備從使用開始時之初期設定溫度，對加熱爐5內部進行升溫之程式，以在使用中觸媒3之溫度降低時，使得觸媒3之溫度與使用開始時之初期設定溫度相同。

【0067】 於固定床觸媒反應器1中，使鹽酸及氧氣分別以45 mL/分鐘之速度自固定床觸媒反應器1之上端部向下端部流通。以觸媒3之溫度成為表4中記載之反應溫度之方式設定加熱爐5之溫度。

【0068】 然後，分別求出經過50小時後、及經過1500小時後之氯之產率。再者，氯之產率係基於WO2009/041384號之記載所求出。

【0069】

<使用例及比較使用例之評價>

關於使用例1至使用例5、及比較使用例1，對下述事項評價。其結果被記載於表4中。

【0070】

<熱點之移動>

熱點有無向下側(流通方向之下游側)移動及其移動距離係藉由使熱電偶6於上下方向上移動來測定觸媒3之溫度分佈所求出。

【0071】

<加熱爐之設定溫度差>

求出50小時之使用時之加熱爐設定溫度、與1500小時之使用時之加熱爐設定溫度的差。

【0072】 若該差較大，則意味著1500小時使用後之觸媒活性之降低較大。

【0073】

[表1]

表1

觸媒之配方		[質量份]
含活性成分 之水溶液	蒸餾水	36.2
	35% HCl	9.7
	Sm_2O_3	3.1
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.2
	KCl	3.1
載體	氧化鋁	37.0
	二氧化矽	-

【0074】

[表2]

表2

減壓	室溫、0.023 MPa
升溫	90°C、0.041 MPa、1小時
乾燥	90°C、0.023 MPa、2小時
冷卻	室溫、0.023 MPa、0.5小時

【0075】

[表3]

表3

	載體	Cu (質量%)	K (質量%)	Sm (質量%)	相對於基準線之示 差熱分析之圖譜之 微分值之最大值 ($\mu\text{V}/\text{秒}$)	平均細孔 直徑(nm)
實施例1	氧化鋁	6	3.6	6	0.014	12
實施例2	氧化鋁	5.5	3.3	11	0.025	12
比較例1	二氧化矽	7	4.2	7	0.074	23

【0076】

[表4]

表4

觸媒之 作為固定床之 使用例	觸媒	鹽酸供 給速度 (mL/min)	氧氣供 給速度 (mL/min)	反應溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	反應 時間 (h)	氯產率 (%)	氯產 率比	熱點		加熱爐 設定溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	加熱爐 設定溫 度之差 ($^{\circ}\text{C}$)
								有無 移動	移動 距離 (cm)		
使用例 1	實施例 1	45	45	360	50	51.6	0.99	無		358.5	0.0
	實施例 1				1500	51.0				358.5	
使用例 2	實施例 1	45	22.5	390	50	51.4	1.01	無		390.5	0.0
	實施例 1				1500	52.1				390.5	
使用例 3	實施例 1	45	22.5	415	50	65.6	0.98	無		414.9	0.2
	實施例 1				1500	64.0				415.1	
使用例 4	實施例 2	45	22.5	350	50	55.3	0.99	無		339.5	-1.0
	實施例 2				1500	54.5				338.5	
使用例 5	實施例 2	45	22.5	390	50	69.7	1.00	無		390.0	-1.0
	實施例 2				1500	69.4				389.0	
比較使 用例 1	比較例 1	90	90	360	50	66.2	0.94	有	1.0	343.0	4.5
	比較例 1				1500	62.5				347.5	

【0077】 再者，上述係提供作為本發明例示之實施形態，但其僅是例示性，不可作限定性之解釋。下述申請專利範圍內包括對該技術領域之熟悉本技藝者來說顯而易見之本發明的變化例。

(產業上之可利用性)

【0078】 鹽酸氧化觸媒係可被用於氯之製造方法。

【符號說明】

【0079】

1:固定床觸媒反應器

2:直管

3:觸媒

4:觸媒區域

5:加熱爐

6:熱電偶

7:鞘管

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鹽酸氧化觸媒，係用於將鹽酸氧化者；其包含有：
載體；及

擔載於上述載體之銅、鹼金屬及稀土類元素；且

將上述鹽酸氧化觸媒於下述測定條件下進行示差熱分析所獲得之圖
譜之微分值於 $290\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，相對於基準線係 $0.035\ \mu\text{V}/\text{秒}$ 以下；

測定條件

基準物質： α 氧化鋁

氣體環境：氮氣(200 mL/分鐘)

試樣量：10 mg

升溫速度： $15^{\circ}\text{C}/\text{秒}$

資料之取樣時間：2秒。

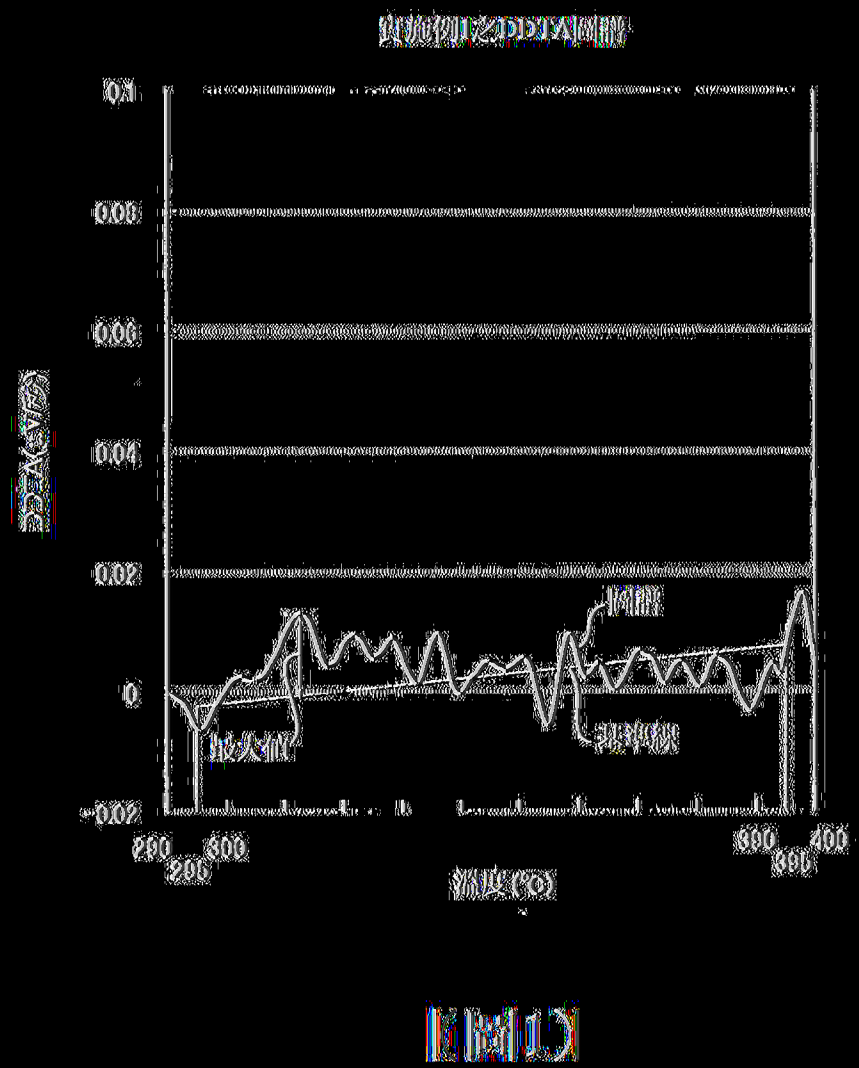
【請求項2】 如請求項1之鹽酸氧化觸媒，其中，藉由基於氮吸附法
之BET法所求出之平均細孔直徑($4V/A$)為5 nm以上且30 nm以下。

【請求項3】 如請求項1之鹽酸氧化觸媒，其中，上述載體係含有氧
化鋁。

【請求項4】 一種氮之製造方法，其係於請求項1之鹽酸氧化觸媒之
存在下，使鹽酸與氧氣接觸。

【請求項5】 如請求項4之氮之製造方法，其係使用上述鹽酸氧化觸
媒作為固定床觸媒。

(發明圖式)



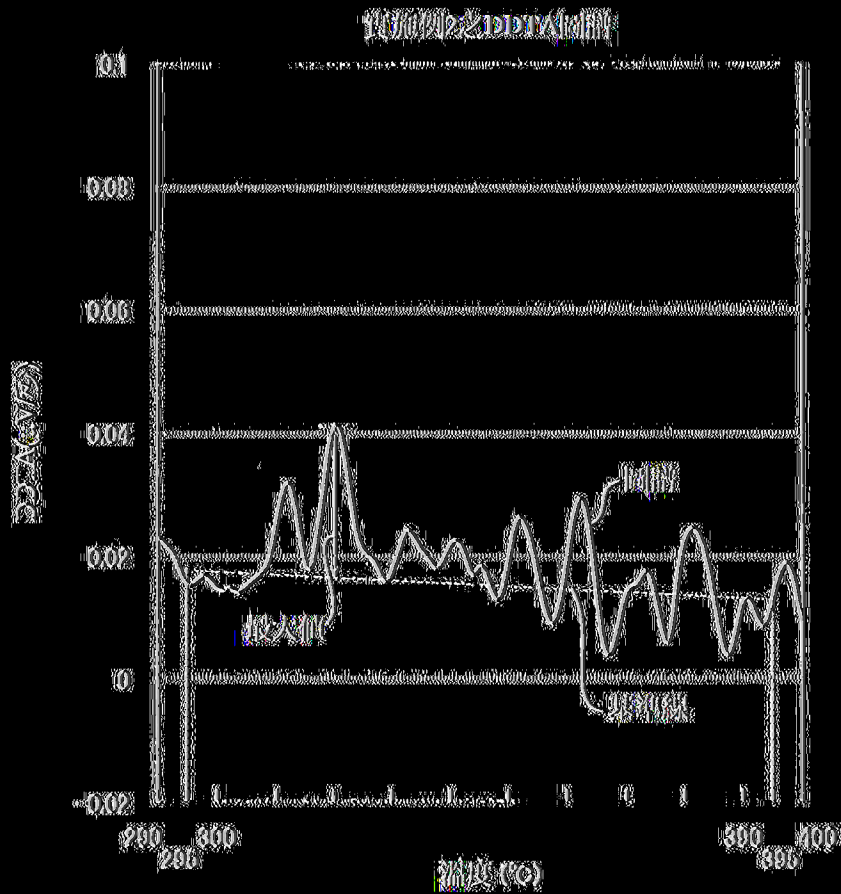
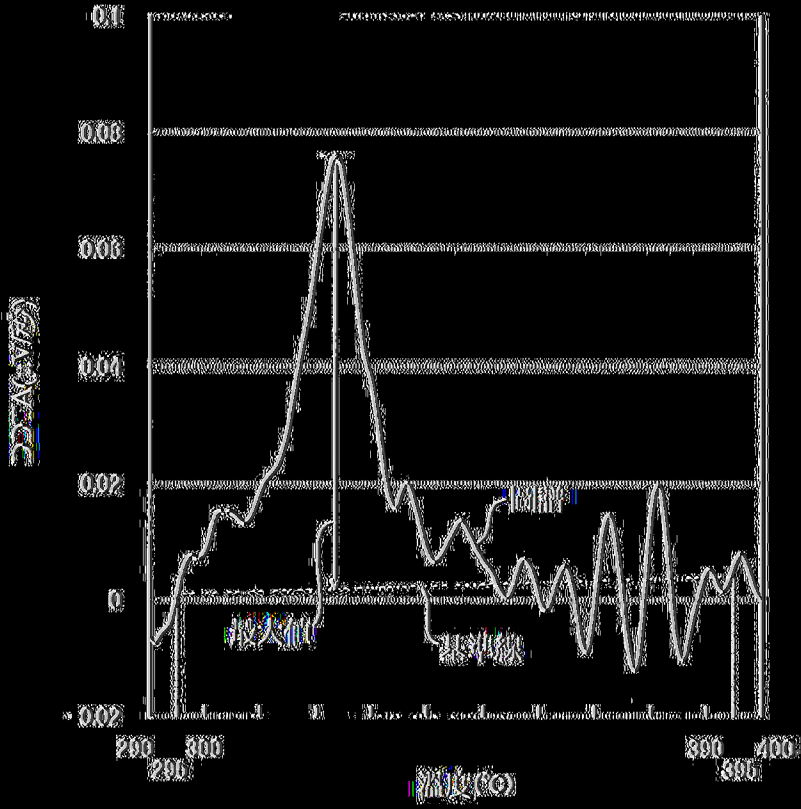


圖 20

比較例1之DSC圖形



圖(3)

