

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4528628号  
(P4528628)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl. F I  
**CO1B 21/14 (2006.01)** CO1B 21/14 Z  
**CO7C 249/08 (2006.01)** CO7C 249/08  
**CO7C 251/44 (2006.01)** CO7C 251/44

請求項の数 18 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-558560 (P2004-558560)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成15年12月10日 (2003.12.10)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2006-509711 (P2006-509711A)		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
(43) 公表日	平成18年3月23日 (2006.3.23)	(74) 代理人	100094318
(86) 国際出願番号	PCT/NL2003/000877		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開番号	W02004/052780	(74) 代理人	100123995
(87) 国際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)		弁理士 野田 雅一
審査請求日	平成18年12月11日 (2006.12.11)	(72) 発明者	ベンネカー, アーノ, ヘルルド
(31) 優先権主張番号	02080204.7		オランダ, エヌエル-6439 エーアー ルドエンラデ, カークストラート 93
(32) 優先日	平成14年12月11日 (2002.12.11)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む酸性水溶液を硝酸と混合するプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第1の酸性水溶液と、硝酸を含む第2の酸性水溶液とを混合して、ヒドロキシルアンモニウムと、リン酸塩と、硝酸とを含む第3の酸性水溶液を得るステップを含み、

前記第3の酸性水溶液中、全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が、 $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  未満となる、(上式中、[ヒドロキシルアンモニウム]が前記第3の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度であり、Tが の単位で表される前記第3の酸性水溶液の温度であり、すべての濃度が mol/l の単位で表される。) プロセス。

【請求項 2】

$$\left( \frac{C_{acid}(1) \times V_1 + C_{acid}(2) \times V_2}{V_1 + V_2} - \left( \frac{C_{phosphate}(1) \times V_1 + C_{phosphate}(2) \times V_2}{V_1 + V_2} \right) < 0.523 \times \ln \left( \frac{(C_{hyam}(1) \times V_1 + C_{hyam}(2) \times V_2)}{V_1 + V_2} \right) \right) / 1.25 + 4.22 / (T(3) + 81)$$
 である、

(上式中、 $C_{acid}(1)$  および  $C_{acid}(2)$  が、それぞれ mol/l の単位で表される前記第1の酸性水溶液中および前記第2の酸性水溶液中の全酸濃度である。

$C_{phosphate}(1)$  および  $C_{phosphate}(2)$  が、それぞれ mol/l の単位で表される前記第1の酸性水溶液中および前記第2の酸性水溶液中のリン酸塩濃度である。

$C_{h y a m} ( 1 )$  および  $C_{h a y m} ( 2 )$  が、それぞれ  $m o l / l$  の単位で表される前記第 1 の酸性水溶液中および前記第 2 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度である。

$T ( 3 )$  が前記第 3 の酸性水溶液の温度である。

$V_1$  および  $V_2$  が、それぞれ前記第 1 の酸性水溶液および前記第 2 の酸性水溶液の体積である。) 請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

ヒドロキシルアンモニウムを含む酸性水溶液にヒドロキシルアンモニウムを添加して前記第 1 の酸性水溶液を得るステップを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

ヒドロキシルアンモニウムが添加される前記酸性水溶液が、ヒドロキシルアンモニウムとシクロヘキサノンとの反応によってシクロヘキサノンオキシムが生成されるシクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体である、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る前記水性反応媒体が、少なくとも第 1 の部分と第 2 の部分とに分離され、前記水性反応媒体の前記第 1 の部分に前記ヒドロキシルアンモニウムを添加して前記第 1 の酸性水溶液を得るステップと、前記水性反応媒体の前記第 2 の部分中で窒素酸化物を吸収および / または酸化して硝酸を調製するステップとを含む、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

ヒドロキシルアンモニウムを前記第 3 の酸性水溶液に添加するステップを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体が、前記ヒドロキシルアンモニウムの前記酸性水溶液への添加に使用される、請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器に前記第 3 の酸性水溶液を供給するステップを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記第 3 の酸性水溶液が、硝酸を含む酸性水溶液と混合され、前記混合が、20 ~ 80 の温度で実施されて、ヒドロキシルアンモニウムと、リン酸塩と、硝酸とを含む第 4 の酸性水溶液が得られ、

$C_{a c i d} ( 4 ) - C_{p h o s p h a t e} ( 4 ) < 0 . 5 2 3 \times l n ( C_{h y a m} ( 4 ) / 1 . 2 5 ) + 4 2 2 / ( T ( 4 ) + 8 1 )$  である、(上式中、

$C_{a c i d} ( 4 ) = m o l / l$  の単位で表される前記第 4 の酸性水溶液中の全酸濃度、

$C_{p h o s p h a t e} ( 4 ) = m o l / l$  の単位で表される前記第 4 の酸性水溶液中のリン酸塩濃度、

$C_{h y a m} ( 4 ) = m o l / l$  の単位で表される前記第 4 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度、

$T ( 4 ) =$  の単位で表される前記第 4 の酸性水溶液の温度である。) 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器に前記第 4 の酸性水溶液を供給するステップを含む、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

ヒドロキシルアンモニウムを前記第 3 の酸性水溶液に添加するステップを含む、請求項 9 または請求項 10 に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体が、前記ヒドロキシルアンモニウムの前記第 3 の酸性水溶液への添加に使用される、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 1 3】

硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で、前記第 1 の酸性水溶液と第 2 の酸性水溶液との混合が実施される、請求項 1 または請求項 2 に記載のプロセス。

## 【請求項 1 4】

硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で、前記第 3 の酸性水溶液と前記硝酸を含む酸性水溶液との混合が実施される、請求項 9 に記載のプロセス。

10

## 【請求項 1 5】

硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器からの水性反応媒体を、ヒドロキシルアンモニウムとシクロヘキサノンとの反応によってシクロヘキサノンオキシムが生成されるシクロヘキサノンオキシム合成反応器に循環し、さらに前記シクロヘキサノンオキシム合成反応器から前記ヒドロキシルアンモニウム合成反応器まで戻すステップを含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 1 6】

シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体が、第 1 の酸性水溶液として使用される、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

20

## 【請求項 1 7】

前記第 2 の酸性水溶液が、水溶液中で窒素酸化物の吸収および酸化を行うことによって得られる、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【請求項 1 8】

前記第 1 の酸性水溶液と前記第 2 の酸性水溶液との前記混合が、20 ~ 80 の温度で実施される、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【0001】

本発明は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第 1 の酸性水溶液を、硝酸を含む第 2 の酸性水溶液と混合して、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩と硝酸とを含む第 3 の酸性水溶液を得るプロセスに関する。

## 【0002】

シクロヘキサノンオキシムは、水性反応媒体が、硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器から、ヒドロキシルアンモニウムとシクロヘキサノンとの反応によってシクロヘキサノンオキシムが生成されるシクロヘキサノンオキシム合成反応器まで循環され、さらにシクロヘキサノンオキシム合成反応器からヒドロキシルアンモニウム合成反応器まで戻されるプロセスにおいて調製することができる。ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で還元される硝酸塩を調製するために、シクロヘキサノンオキシム合成ゾーンから出る水溶液を硝酸溶液と混合することによって、水性反応媒体中に硝酸を導入することができる。このシクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体は、未反応のヒドロキシルアンモニウムを含む場合がある。この未反応のヒドロキシルアンモニウムは、硝酸溶液と混合すると分解することがあり、ヒドロキシルアンモニウムは有用な生成物であるので、この分解は不利益である。

40

## 【0003】

CN - A - 1 2 8 1 8 4 9 には、両方の溶液を混合するためのスタティックミキサーの使用が開示されている。しかし、混合された溶液中においても、ヒドロキシルアンモニウ

50

ムの分解が生じる場合がある。

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第 1 の酸性水溶液を、硝酸を含む第 2 の酸性水溶液と混合して、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩と硝酸とを含む第 3 の酸性水溶液を得る際に、第 3 の酸性水溶液中でのヒドロキシルアンモニウムの分解が防止される、または少なくとも軽減されるプロセスを提供することである。

【 0 0 0 5 】

この目的は、第 3 の酸性水溶液中において、全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が、 $0.523 \times \ln([ \text{ヒドロキシルアンモニウム} ] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  未満である場合に実現される。上式中、[ヒドロキシルアンモニウム]は第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度であり、T は の単位で表される第 3 の酸性水溶液の温度であり、すべての濃度は mol / l の単位で表される。

10

【 0 0 0 6 】

特に、第 1 および / または第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度が十分高く、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln([ \text{ヒドロキシルアンモニウム} ] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  未満になると、ヒドロキシルアンモニウムの分解を軽減、さらには防止することができることがわかった。第 1 の酸性水溶液中の十分高いヒドロキシルアンモニウム濃度は、例えば、ヒドロキシルアンモニウムを含む酸性水溶液にヒドロキシルアンモニウムを添加して第 1 の酸性水溶液を得ることによって実現することができる。第 3 の酸性水溶液中における十分高いヒドロキシルアンモニウム濃度は、例えば、ヒドロキシルアンモニウムを第 3 の酸性水溶液に添加することによって、および / または硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムが調製されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で第 1 および第 2 の酸性水溶液を混合することによって実現することができる。

20

【 0 0 0 7 】

本明細書で使用される場合、酸性水溶液、例えば第 1、第 2、第 3、および第 4 の酸性水溶液などの酸性水溶液中の全酸濃度は、好ましくは pH 4.2 まで滴定することによって測定される。好ましくは、この滴定は、5 ml の酸性水溶液を 50 ml の蒸留水に加えて、0.25 N の NaOH 溶液で pH 4.2 まで滴定することによって行われる。酸として  $H_3PO_4$  および  $HNO_3$  を含む酸性水溶液中で、全酸濃度は  $H_3PO_4$  濃度および  $HNO_3$  濃度の合計の量である。好ましくは第 1 の酸性水溶液中の全酸濃度は 0.1 mol / l を超え、6 mol / l 未満である。

30

【 0 0 0 8 】

本発明によるプロセスは、第 1 の酸性水溶液と第 2 の酸性水溶液とを混合するステップを含む。この混合の結果得られた混合物を、本明細書では、第 3 の酸性水溶液とも呼ぶ。

【 0 0 0 9 】

好ましくは、上記プロセスは、20 ~ 80 の温度で第 1 の酸性水溶液と第 2 の酸性水溶液とを混合するステップを含む。

【 0 0 1 0 】

第 1 の酸性水溶液は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む。第 2 の酸性水溶液は硝酸を含む。混合することによって、

$$C_{\text{acid}}(3) - C_{\text{phosphate}}(3) < 0.523 \times \ln(C_{\text{hyam}}(3) / 1.25) + 422 / (T(3) + 81)$$

となる第 3 の酸性水溶液が得られるあらゆる適切な第 1 の酸性水溶液および第 2 の酸性水溶液を使用することができる。上式中、 $C_{\text{acid}}(3)$  = mol / l の単位で表される第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度、 $C_{\text{phosphate}}(3)$  = mol / l の単位で表される第 3 の酸性水溶液中のリン酸塩濃度、 $C_{\text{hyam}}(3)$  = mol / l の単位で表される第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度、 $T(3)$  = の単位で表される第 3 の酸性水溶液の温度である。本開示に基づいて、当業者は、例えば、混合される第 1 の酸性水溶液および第 2 の酸性水溶液の量、第 1 の酸性水溶液中の適切な酸性度および適

40

50

切なヒドロキシルアンモニウム濃度、第2の水溶液の適切な酸性度、第3の酸性水溶液中の適切なヒドロキシルアンモニウム濃度、ならびに適切な温度などの条件のあらゆる適切な組み合わせを使用することができる。

【0011】

好ましい実施形態においては、本発明は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第1の酸性水溶液を、硝酸を含む第2の酸性水溶液と、好ましくは20～80の温度で混合して、ヒドロキシルアンモニウムと、リン酸塩と、硝酸とを含む第3の酸性水溶液を得るステップを含み、

$$\left( C_{\text{acid}}(1) \times V_1 + C_{\text{acid}}(2) \times V_2 \right) / (V_1 + V_2) - \left( C_{\text{phosphate}}(1) \times V_1 + C_{\text{phosphate}}(2) \times V_2 \right) / (V_1 + V_2) < 0.523 \times \ln \left( \left( C_{\text{hyam}}(1) \times V_1 + C_{\text{hyam}}(2) \times V_2 \right) / (V_1 + V_2) \right) / 1.25 + 422 / (T(3) + 81)$$

10

式中、

$C_{\text{acid}}(1)$  および  $C_{\text{acid}}(2)$  は、それぞれ mol/l の単位で表される第1の酸性水溶液中および第2の酸性水溶液中の全酸濃度である。

$C_{\text{phosphate}}(1)$  および  $C_{\text{phosphate}}(2)$  は、それぞれ mol/l の単位で表される第1の酸性水溶液中および第2の酸性水溶液中のリン酸塩濃度である。

$C_{\text{hyam}}(1)$  および  $C_{\text{hyam}}(2)$  は、それぞれ mol/l の単位で表される第1の酸性水溶液中および第2の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度である。

$T(3)$  は第3の酸性水溶液の温度である。

20

$V_1$  および  $V_2$  は、それぞれ第1の酸性水溶液および第2の酸性水溶液の体積である。当業者であれば、連続的なプロセスにおいては、 $V_1$  および  $V_2$  が、1秒当たりの第1の酸性水溶液の体積および1秒当たりの第2の酸性水溶液の体積でそれぞれ表される第1および第2の酸性水溶液の流量を意味することが理解できるであろう。この実施形態は、本発明による第3の酸性水溶液を得るため、およびヒドロキシルアンモニウムの分解を防止するために好都合な方法である。

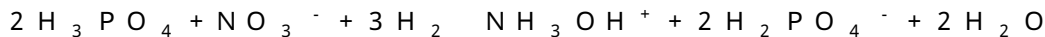
【0012】

一般的に、第1の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度は0.002 mol/lを超え、例えば0.005 mol/lを超え、例えば0.01 mol/lを超え、例えば0.02 mol/lを超える。典型的には、第1の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度は2 mol/l未満であり、好ましくは0.2 mol/l未満である。

30

【0013】

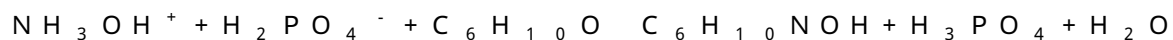
一実施形態においては、本発明によるプロセスは、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で硝酸塩を水素で接触還元することによってヒドロキシルアンモニウムを調製するステップを含む。この硝酸塩と水素による接触還元は次式で表すことができる：



【0014】

一実施形態においては、本発明によるプロセスは、シクロヘキサノンオキシム合成反応器中でヒドロキシルアンモニウムとシクロヘキサノンとを反応させることによってシクロヘキサノンオキシムを調製するステップを含む。このヒドロキシルアンモニウムとシクロヘキサノンとの反応は、次式によって表すことができる：

40



【0015】

一実施形態においては、本発明によるプロセスは、水性反応媒体を、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器からシクロヘキサノンオキシム合成反応器まで循環させ、さらにシクロヘキサノンオキシム合成反応器からヒドロキシルアンモニウム合成反応器に戻すように循環させるステップを含む。

【0016】

本発明によるプロセスの一実施形態においては、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体が第1の酸性水溶液として使用される。シクロヘキサノンオキシム

50

合成反応器から出る水性反応媒体の第1の酸性水溶液としての使用は、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体が、第1の酸性水溶液として、第2の酸性水溶液と混合されて、その結果第3の酸性水溶液が得られるプロセスを含んでもよい。一実施形態においては、シクロヘキサノンオキシム反応器から出る水溶液は、水性反応混合物を第2の酸性水溶液と混合する前に抽出され得る。一実施形態においては、水性反応混合物を第2の酸性水溶液と混合する前にストリッピングすることによって、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応混合物から水の一部を分離することができる。一実施形態においては、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応混合物は、場合により抽出後および/または水性反応混合物から水を分離した後に、少なくとも第1の部分と第2の部分とに分離することができ、水性反応媒体の第1の部分を第2の酸性水溶液と混合することができる。窒素酸化物を上記第2の部分中に吸収させて酸化して、硝酸を調製し、第2の酸性水溶液を得ることができる。

10

## 【0017】

本発明によるプロセスの一実施形態において、そのプロセスは、ヒドロキシルアンモニウムを含む酸性水溶液にヒドロキシルアンモニウムを添加して第1の酸性水溶液を得るステップを含む。この上記添加の後、結果として得られた第1の酸性水溶液を第2の酸性水溶液と混合することができる。別の実施形態では、本発明によるプロセスは、上記混合中に第3の酸性水溶液にヒドロキシルアンモニウムを添加するステップを含む。本発明の開示を使用すると、当業者は、ヒドロキシルアンモニウムの分解を防止するために十分な、酸性水溶液に添加されるヒドロキシルアンモニウムの量を決定することができる。驚くべきことに、ヒドロキシルアンモニウムを含む溶液に追加のヒドロキシルアンモニウムを添加することによって、ヒドロキシルアンモニウムの分解の防止を促進することができる。本発明によるプロセスの一実施形態においては、ヒドロキシルアンモニウムが添加される酸性水溶液は、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体である。一実施形態においては、本発明は、水性反応媒体を、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器からシクロヘキサノンオキシム合成反応器まで循環させ、さらにシクロヘキサノンオキシム合成反応器からヒドロキシルアンモニウム合成反応器まで戻し、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体がヒドロキシルアンモニウムを含むステップと、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体にヒドロキシルアンモニウムを添加して第1の酸性水溶液を得るステップと、第1の酸性水溶液を第2の酸性水溶液と混合するステップとを含むプロセスを提供する。好ましい一実施形態においては、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体は、場合により抽出および/またはストリッピングにより水性反応混合物から水を分離した後に、少なくとも第1の部分と第2の部分とに分離され、好都合には水性反応媒体の第1の部分にヒドロキシルアンモニウムが添加され、好都合には窒素酸化物が、水性反応媒体の第2の部分中において吸収および/または酸化されることにより、硝酸が調製されて、第2の酸性水溶液が得られる。この実施形態は、添加されたヒドロキシルアンモニウムを損失することなく、窒素酸化物の吸収および/または酸化を行うことができるので好都合である。

20

30

## 【0018】

好ましい一実施形態においては、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体が、上記のヒドロキシルアンモニウムを酸性水溶液に添加するために使用される。好ましい一実施形態において、そのプロセスは、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体の一部を、酸性水溶液、好ましくはシクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体に添加するステップを含む。このような実施形態においては、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体のあらゆる部分を使用して、ヒドロキシルアンモニウムを上記酸性水性反応媒体に添加することができる。好ましくは、1~50体積%、より好ましくは5~30体積%を使用することができる。

40

## 【0019】

一般的に、第1の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は2.0 mol/lを超える。好ましくは、このリン酸塩濃度は、水溶液中の温度および他の成分の濃度に特に依存する結晶化が

50

起こらないような濃度である。一般的に、第1の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は8 mol / l未満であり、好ましくは5 mol / l未満である。本明細書で使用される場合、リン酸塩濃度は、存在する形態とは無関係にすべてのリン酸塩の合計濃度として定義され、水溶液1リットル当たりのmolの単位で表される。リン酸塩は、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ の塩、 $\text{HPO}_4^{2-}$ の塩、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ の塩、および/またはそれらの組み合わせとして存在することができる。好ましくは、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第1の酸性水溶液はリン酸緩衝液である。一般的に、第1の酸性水溶液は、アンモニウムおよび/または硝酸塩を含む。

【0020】

硝酸を含むあらゆる適切な酸性水溶液を、第2の酸性水溶液として使用することができる。硝酸を含む第2の酸性水溶液は、水溶液中に窒素酸化物を吸収させて酸化させることによって得ることができる。第2の酸性水溶液として濃硝酸溶液を使用することもできる。好ましくは、このような濃硝酸溶液は30~75重量%の硝酸を含有する。好ましい一実施形態においては、シクロヘキサノンオキシム合成反応器から出る水性反応媒体が、場合により水性反応混合物から水を分離した後に、少なくとも第1の部分と第2の部分とに分離され、好都合には窒素酸化物が水性反応媒体の第2の部分中で吸収および/または酸化され、場合により硝酸溶液(好ましくは濃硝酸溶液)と混合された後で、第2の酸性水溶液が得られる。

10

【0021】

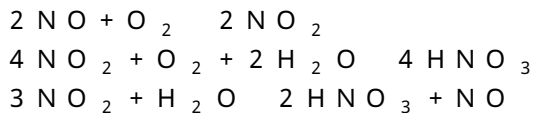
窒素酸化物はアンモニア酸化から得ることができる。アンモニアの酸化は次式で表すことができる：

20



【0022】

硝酸を調製するための水溶液中の窒素酸化物の吸収および酸化は次式で表すことができる：



【0023】

第2の酸性水溶液中の硝酸濃度に関して特定の上限は存在しない。

30

【0024】

一般的に、第3の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は2.0 mol / lを超える。好ましくは、このリン酸塩濃度は、第3の酸性水溶液中の温度および他の成分の濃度に特に依存する結晶化が起こらない濃度である。一般的に、第3の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は8 mol / l未満であり、好ましくは5 mol / l未満である。本明細書で使用される場合、リン酸塩濃度は、存在する形態とは無関係にすべてのリン酸塩の合計濃度として定義され、水溶液1リットル当たりのmolの単位で表される。リン酸塩は、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ の塩、 $\text{HPO}_4^{2-}$ の塩、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ の塩、および/またはそれらの組み合わせとして存在することができる。好ましくは、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第3の酸性水溶液はリン酸緩衝液である。一般的に、第3の酸性水溶液は、アンモニウムおよび/または硝酸塩を含む。驚くべきことに、例えば、ヒドロキシルアンモニウムを添加、またはヒドロキシルアンモニウム合成反応器中のヒドロキシルアンモニウムを増加させることなどにより、第3の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度を増加させることによって、第3の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウムの分解を軽減、または防止さえできることが分かった。

40

【0025】

第3の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度に関して特定の上限は存在しない。好ましくは、第3の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度は2.5 mol / l未満である。

【0026】

50

上記混合の結果として得られる混合物（本明細書では第3の酸性水溶液とも呼ばれる）の温度は好ましくは20～80である。好ましくは、第3の酸性水溶液の温度は25～60である。例えば、第1の酸性水溶液と第2の酸性水溶液との混合が、第3または第4の酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給する前に行われる一実施形態においては、この温度は20～40であってもよい。

【0027】

第1の酸性水溶液と第2の酸性水溶液との混合は、あらゆる適切な方法で実施することができ、例えば、連続流で供給される2つの酸性水溶液を連続的に合流させることによって、および/またはミキサー、フロ-ミキサーまたはラインミキサー、攪拌槽、または気泡塔の使用によって実施することができる。この混合は、タービン攪拌機またはスタティックミキサーを使用して行ってもよい。

10

【0028】

第1の酸性水溶液を第2の酸性水溶液と混合して第3の酸性水溶液を得た後、第3の酸性水溶液と、硝酸を含有する酸性水溶液とを、好ましくは20～80の温度で混合することによって、第3の酸性水溶液中の硝酸濃度をさらに増加させることができる。これによって、ヒドロキシルアンモニウムと、リン酸塩と、硝酸とを含む第4の酸性水溶液が得られる。ここで、第4の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値は、 $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  未満となる。上式中、 $[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]$ は第4の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度であり、 $T$ は で表される第4の酸性水溶液の温度であり、すべての濃度は  $\text{mol/l}$  で表される。

20

【0029】

好ましくは、第4の酸性水溶液中の全酸濃度は  $0.1 \text{ mol/l}$  を超え、 $6 \text{ mol/l}$  未満となる。

【0030】

一般的に、第4の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は  $2.0 \text{ mol/l}$  を超える。好ましくは、このリン酸塩濃度は、水溶液中の温度および他の成分の濃度に特に依存する結晶化が起こらないような濃度である。一般的に、第4の酸性水溶液中のリン酸塩濃度は  $8 \text{ mol/l}$  未満であり、好ましくは  $5 \text{ mol/l}$  未満である。本明細書で使用される場合、リン酸塩濃度は、存在する形態とは無関係にすべてのリン酸塩の全体濃度として定義され、水溶液1リットル当たりの  $\text{mol}$  の単位で表される。リン酸塩は、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  の塩、 $\text{HPO}_4^{2-}$  の塩、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の塩、および/またはそれらの組み合わせとして存在することができる。好ましくは、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第4の酸性水溶液はリン酸緩衝液である。一般的に、第4の酸性水溶液は、アンモニウムおよび/または硝酸塩を含む。

30

【0031】

第4の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値の好ましい上限は、第4の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度（ $[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]$ ）および温度（ $T$ ）によって決定される。全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値は、好ましくは  $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  よりも低い値である。ここで、すべての濃度は  $\text{mol/l}$  の単位で表される。

40

【0032】

第4の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度に関して特定の上限は存在しない。好ましくは、第4の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度は  $2.5 \text{ mol/l}$  未満である。

【0033】

第4の酸性水溶液の温度は、好ましくは、20～80である。好ましくは、この温度は25～60である。例えば、第3の酸性水溶液と硝酸を含む酸性水溶液との混合が、第4の混合物をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給する前に行われる一実施形態においては、この温度は20～40であってもよい。

50

## 【 0 0 3 4 】

第3の酸性水溶液と、硝酸を含む酸性水溶液との混合は、あらゆる適切な方法で実施することができ、例えば、連続流で供給される2つの酸性水溶液を連続的に合流させることによって、および/またはミキサー、フローミキサーまたはラインミキサー、攪拌槽、または気泡塔の使用によって実施することができる。この混合は、タービン攪拌機またはスタティックミキサーを使用して行ってもよい。

## 【 0 0 3 5 】

好ましい実施形態において、そのプロセスは、第3の酸性水溶液と硝酸を含む酸性水溶液とを混合して第4の酸性水溶液を形成する前に、ヒドロキシルアンモニウムを第3の酸性水溶液に添加するステップを含む。

10

## 【 0 0 3 6 】

好ましい一実施形態においては、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体は、上記のヒドロキシルアンモニウムを第3の酸性水溶液へ添加するために使用される。好ましい一実施形態において、そのプロセスは、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器から出る水性反応媒体の一部を、第3の酸性水溶液に添加するステップを含む。好ましくは、1～50体積%、より好ましくは、5～30体積%を使用することができる。

## 【 0 0 3 7 】

一実施形態においては、第1および第2の酸性水溶液を混合して第3の酸性水溶液を得るステップは、第3の酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給する前に実施される。さらに別の実施形態においては、この第3の酸性水溶液を硝酸を含む酸性水溶液と混合して、第4の酸性水溶液が得られ、その後、この第4の酸性水溶液がヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給される。

20

## 【 0 0 3 8 】

別の実施形態においては、第1の酸性水溶液と、硝酸を含む第2の酸性水溶液との混合がヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で実施される。この実施形態は、好ましくは、第1の酸性水溶液と第2の酸性水溶液とを、別々にヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップを含む。この実施形態においては、結果として得られる第3の酸性水溶液がヒドロキシルアンモニウム合成反応器中に存在する。この実施形態においては、第3の酸性水溶液は、好ましくはヒドロキシルアンモニウム合成反応器中でヒドロキシルアンモニウムに富む。一実施形態においては、本発明は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第1の酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップと、硝酸を含む第2の酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップと、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中での硝酸塩と水素による接触還元によってヒドロキシルアンモニウムを調製するステップとを含み、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中、全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times 10^{-n} \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} + 4.22 / (T + 81) \right)$  未満となるプロセスを提供する。上式中、[ヒドロキシルアンモニウム]はヒドロキシルアンモニウム合成反応器中のヒドロキシルアンモニウム濃度であり、Tは の単位で表されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器中の温度であり、すべての濃度はmol/lの単位で表される。

30

## 【 0 0 3 9 】

好ましい一実施形態においては、本発明は、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中で第3の酸性水溶液と、硝酸を含む酸性水溶液とを混合するステップを含む。この実施形態は好ましくは、第3の酸性水溶液と硝酸を含む酸性水溶液とを別々にヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップを含む。この実施形態においては、結果として得られる第4の酸性水溶液がヒドロキシルアンモニウム合成反応器中に存在する。この実施形態においては、第4の酸性水溶液は、好ましくはヒドロキシルアンモニウム合成反応器中でヒドロキシルアンモニウムに富む。一実施形態においては、本発明は、ヒドロキシルアンモニウムとリン酸塩とを含む第3の酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップと、硝酸を含む酸性水溶液をヒドロキシルアンモニウム合成反応器に供給するステップと、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中での硝酸塩と水素による接

40

50

触還元によってヒドロキシルアンモニウムを調製するステップとを含み、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中、全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times 10^n$  ( $[\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25$ ) +  $422 / (T + 81)$  未満となるプロセスを提供する。上式中、 $[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]$  はヒドロキシルアンモニウム合成反応器中のヒドロキシルアンモニウム濃度であり、 $T$  は の単位で表されるヒドロキシルアンモニウム合成反応器中の温度であり、すべての濃度は  $\text{mol} / \text{l}$  の単位で表される。

【0040】

ヒドロキシルアンモニウム合成反応器中の混合は、好ましくは、ヒドロキシルアンモニウム合成反応器として気泡塔を使用することによって行われる。

【0041】

好ましくは、本発明によるプロセスは連続的なプロセスである。

【0042】

(一実施形態の説明)

図1を参照すると、Aは、ヒドロキシルアンモニウム反応器を表している。Bは、シクロヘキサノンオキシム反応器を表している。触媒を含有する反応器Aに、ヒドロキシルアンモニウムと、リン酸塩と、硝酸とを含む酸性水溶液が水性反応媒体としてライン1から供給され、水素がライン2から供給され、場合により硝酸を含む追加の酸性水溶液がライン3から反応器Aに供給され、未反応水素はあらゆる他の気体とともにライン4から排出される。ヒドロキシルアンモニウム反応器A中では、水性反応媒体がヒドロキシルアンモニウムに富む状態である。このヒドロキシルアンモニウムに富む水性反応媒体は、ライン5を介して反応器Aから出て、ライン6を介してシクロヘキサノンオキシム反応器Bに循環される。転化されるシクロヘキサノンはライン7から反応器Bに供給される。有機溶媒中で生成し溶解したシクロヘキサノンオキシムの大部分は、ライン8を介してシステムから取り出される。ライン9を介してシクロヘキサノンオキシム反応器から出る水性反応媒体は、抽出ゾーンC中で抽出される。抽出剤、有機溶媒は、ライン10を介して抽出ゾーンCに入る。抽出ゾーンC内で、水性反応媒体からさらにシクロヘキサノンオキシムが取り除かれ、有機溶媒中でゾーンCから送り出され、ライン11を介してゾーンBに供給される。

【0043】

ライン12を介して抽出ゾーンCから出る水性反応媒体は、ライン13、14、15、および1を介してヒドロキシルアンモニウム反応器Aに再循環される。ライン12を介して抽出ゾーンCから出る水性反応媒体の一部は、窒素酸化物を吸収および酸化するために分岐される。水性反応媒体のこの部分は、窒素酸化物が吸収される吸収塔Dにライン16を介して供給される。この窒素酸化物は、アンモニアの燃焼によって反応器E中で生成され、ライン17を介して吸収塔Dに供給される。塔D中で、水性反応媒体からの水とさらに反応することによって、吸収された窒素酸化物から硝酸が生成される。この硝酸に富む水性反応媒体は、ライン18を介して塔Dから漂白塔Fに送られる。塔F中で、残留する窒素酸化物が酸化されて硝酸となる。したがって、ライン19を介して塔Fから出る水性反応媒体中では硝酸濃度が増加する。場合により、追加の量の硝酸をライン20から供給して、ライン19を通過する硝酸を含む酸性水溶液と混合することができる。こうして得られた硝酸を含む第2の酸性水溶液はライン21を通過し、ライン14を通過する水性反応媒体である第1の酸性水溶液と混合される。場合により、追加の量の硝酸をライン22から供給して、ライン15を通過する第3の酸性水溶液と混合することができる。その後、こうして得られた第3または第4の酸性水溶液は、ライン1を介してヒドロキシルアンモニウム反応器に供給され、循環が完了する。ライン5から分岐させることができるライン16aを介してヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液を加えることによって、ライン13を通過する水性反応媒体が、ヒドロキシルアンモニウムに富む状態にすることができる。

【0044】

好ましくは、このプロセスは連続的に行われる。

## 【 0 0 4 5 】

以下の実施例によって本発明を説明するが、これらは、本発明の範囲のいかなる限定をも意図するものではない。

## 【実施例】

## 【 0 0 4 6 】

すべての実施例において、酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度は、 $K_3Fe(CN)_6$  を使用する電位差滴定によって求めた。

## 【 0 0 4 7 】

すべての実施例において、酸性水溶液中の全酸濃度は、 $NaOH$  を使用して  $H_3PO_4$  の第 1 当量点 (pH 約 4.2) まで滴定することによって求めた。

## 【 0 0 4 8 】

すべての実施例において、酸性水溶液中のリン酸塩濃度は、 $La(NO_3)_3$  を使用した滴定によって求めた。

## 【 0 0 4 9 】

すべての実施例において、バブラーを使用して第 3 の酸性水溶液中の気体発生を監視することによって、ヒドロキシルアンモニウムの分解を監視した。

## 【 0 0 5 0 】

## (比較実験 A)

バッフルおよびタービン攪拌機を取り付けたガラス製反応器に、1 リットル当たり 0.029 モルのヒドロキシルアンモニウム、4.51 モルのリン酸塩、3.52 mol のアンモニウムイオン、および 1.51 モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が 2.67 モル/リットルである第 1 の酸性水溶液 40 ml を加えた。この第 1 の酸性水溶液を、窒素ガスの連続気流下で激しく攪拌しながら (600 rpm)、65 まで加熱した。溶液が所望の温度に到達した後、窒素供給を停止し、1 リットル当たりヒドロキシルアンモニウムを含まず、2.83 モルのリン酸塩、1.53 モルのアンモニウムイオン、および 6.44 モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が 7.53 モル/リットルの第 2 の酸性水溶液 30 ml を滴下して第 1 の酸性水溶液と混合した。第 2 の酸性水溶液の添加中のある時点で、ヒドロキシルアンモニウムの分解が始まり、このことは激しい気体発生により観察できた。第 2 の酸性水溶液の添加が終了し、温度 65 の第 3 の酸性水溶液中の気体発生が停止した後、第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度を滴定によって測定すると 0.001 mol/l 未満となったが、計算による最終ヒドロキシルアンモニウム濃度は 0.017 mol/l である。この例では、ヒドロキシルアンモニウムの分解が生じた。この比較実験の第 3 の酸性水溶液中、計算による全酸濃度は 4.75 mol/l であり、計算によるリン酸塩濃度は 3.79 mol/l である。したがって、第 3 の酸性水溶液中、全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が 0.96 mol/l となる。 $0.523 \times \ln([ヒドロキシルアンモニウム] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  の計算値は 0.63 である。したがって、この比較実験は、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln([ヒドロキシルアンモニウム] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  を超える場合にヒドロキシルアンモニウムが分解することを示している。

## 【 0 0 5 1 】

## (実施例 I)

30 ml ではなく 20 ml の第 2 の酸性水溶液を第 1 の酸性水溶液と混合したことを除いて、比較実験 A を繰り返した。この場合、激しい気体発生は観察できなかった。温度 65 の第 3 の酸性水溶液中、滴定によって測定したヒドロキシルアンモニウム濃度は 0.018 mol/l となり、これは計算値 0.019 と同等である。この実施例の第 3 の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は 0.3 mol/l である。 $0.523 \times \ln([ヒドロキシルアンモニウム] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  の計算値は 0.7 である。したがって、この実施例は、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln([ヒドロキシルアンモニウム] / 1.25) + 422 / (T + 81)$  未満である場合に、第 3 の酸性水溶液中でヒド

10

20

30

40

50

ロキシルアンモニウムの分解が起こらないことを示している。

【0052】

(実施例II)

第3の酸性水溶液を35℃まで加熱したことを除いて、比較実験Aを繰り返した。激しい気体発生は観察できなかった。第3の酸性水溶液中、滴定によって測定したヒドロキシルアンモニウム濃度は0.017 mol/lとなり、これは計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度0.017 mol/lと同じである。この実施例の第3の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は1.2 mol/lである。 $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ の計算値は1.4である。したがって、この実施例は、第3の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ 未満である場合に、温度35℃の第3の酸性水溶液中でヒドロキシルアンモニウムの分解が起こらないことを示している。

10

【0053】

(実施例III)

第1の酸性水溶液として、1リットル当たり0.146モルのヒドロキシルアンモニウム、3.74モルのリン酸塩、3.34モルのアンモニウムイオン、および2.57 molの硝酸塩を含み、全酸濃度が2.33 mol/lリットルである溶液を使用したことを除いて、比較実験Aを繰り返した。激しい気体発生は観察できなかった。温度65℃の第3の酸性水溶液中、滴定によって測定したヒドロキシルアンモニウム濃度は0.08 mol/lとなり、これは計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度の0.08 mol/lと同じである。この実施例の第3の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は1.2 mol/lである。 $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ の計算値は1.5である。したがって、この実施例は、第3の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ 未満である場合に、第3の酸性水溶液中でヒドロキシルアンモニウムの分解が起こらないことを示している。

20

【0054】

(実施例IV及び参考例V~XXIV)

異なる第1および第2の酸性水溶液ならびに温度を使用し、気体発生が始まった時点で第2の酸性水溶液の添加を停止したことを除いて、比較実験Aを繰り返した。この時点において、添加した第2の酸性水溶液の量を測定し、第3の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値を計算し、第3の酸性水溶液中の $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ の値を計算し、ヒドロキシルアンモニウム量を計算した。すべてのデータを表1~3に示す。これらの実施例及び参考例は、第3の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が $0.523 \times \ln([\text{ヒドロキシルアンモニウム}] / 1.25) + 422 / (T + 81)$ に等しくなる時点でヒドロキシルアンモニウムの分解を開始することを示している。

30

【0055】

【表1】

表1. 第1の酸性水溶液

第1の酸性水溶液	ヒドロキシルアンモニウム量 (mol/l)	全酸濃度 (mol/l)	リン酸塩濃度 (mol/l)	アンモニウムイオン濃度 (mol/l)	硝酸塩濃度 (mol/l)
A1	0.090	2.39	3.80	4.80	3.02
A2	0.029	2.67	4.51	3.52	1.51
A3	0.146	2.33	3.74	3.34	2.57
A4	0.020	2.74	4.55	3.32	1.42

40

【0056】

50

## 【表 2】

表 2. 第 2 の酸性水溶液

第 2 の酸性水溶液	ヒドロキシルアン モニウム量 (mol/l)	全酸濃度 (mol/l)	リン酸塩濃度 (mol/l)	アンモニウム イオン濃度 (mol/l)	硝酸塩濃度 (mol/l)
B1	0	5.79	2.50	2.30	5.75
B2	0	7.53	2.83	1.53	6.44
B3	0	8.81	1.90	0.47	7.31
B4	0	7.70	2.90	1.20	6.11

## 【 0 0 5 7 】

10

## 【表 3】

表 3. [全酸] - [リン酸塩] の量と  $0.523 \times 1n$  ([ヒドロキシルアンモニウム] /  $1.25$ ) +  $422 / (T+81)$  との比較

	第 1 の酸性水溶液	第 1 の酸性水溶液の量 (ml)	第 2 の酸性水溶液	第 2 の酸性水溶液の量 (ml)	T (°C)	第 3 の酸性水溶液中の [ヒドロキシルアンモニウム]	第 3 の酸性水溶液中の [全酸]-[リン酸塩]の量	$0.523 \times \ln([ヒドロキシルアンモニウム]/1.25) + 422/(T+81)$
実施例 IV	A1	40.0	B1	90.2	25	0.028	1.9	2.0
参考例 V	A1	40.0	B1	75.5	35	0.031	1.7	1.7
参考例 VI	A1	40.0	B1	66.5	45	0.034	1.5	1.5
参考例 VII	A1	40.0	B1	60.0	55	0.036	1.4	1.3
参考例 VIII	A1	40.0	B3	33.6	25	0.049	2.4	2.3
参考例 IX	A1	40.0	B3	29.0	35	0.052	2.1	2.0
参考例 X	A1	40.0	B3	24.5	45	0.056	1.8	1.7
参考例 XI	A1	40.0	B3	22.5	55	0.057	1.6	1.5
参考例 XII	A2	40.0	B2	33.0	45	0.016	1.1	1.0
参考例 XIII	A2	40.0	B2	29.8	55	0.016	1.0	0.8
参考例 XIV	A2	40.0	B2	25.5	65	0.017	0.7	0.7
参考例 XV	A2	40.0	B2	22.2	75	0.018	0.5	0.5
参考例 XVI	A3	40.0	B3	42.0	25	0.071	2.9	2.5
参考例 XVII	A3	40.0	B3	36.8	35	0.076	2.6	2.2
参考例 XVIII	A3	40.0	B3	29.4	45	0.084	2.1	1.9
参考例 XIX	A3	40.0	B3	27.4	55	0.086	2.0	1.7
参考例 XX	A4	40.0	B4	39.4	25	0.010	1.5	1.5
参考例 XXI	A4	40.0	B4	29.2	45	0.011	1.0	0.9
参考例 XXII	A4	40.0	B4	25.0	55	0.012	0.7	0.7
参考例 XXIII	A4	40.0	B4	21.5	65	0.013	0.5	0.5
参考例 XXIV	A4	40.0	B4	19.2	75	0.013	0.3	0.3

20

30

40

## 【 0 0 5 8 】

## (参考例 XXV)

パッフルおよびタービン攪拌機を取り付けたガラス製反応器に、1リットル当たり1.58モルのヒドロキシルアンモニウム、3.76モルのリン酸塩、3.94モルのアンモニウムイオン、および1.37モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が0.74モル/lである第1の酸性水溶液75mlを加えたことを除いて、比較実験Aを繰り返した。温度60で激しく攪拌しながら(600rpm)、1リットル当たりヒドロキシルアンモニウムを含まず、2.90モルのリン酸塩、1.20モルのアンモニウムイオン、および6.11モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が7.70モル/lである酸性水溶液6部と、65%硝酸水溶液1部との混合物120mlを、第1の酸性水溶液と混合した。気体発生が始

50

まる時に、温度 60 の第 3 の酸性水溶液中の計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度は  $0.61 \text{ mol/l}$  であった。この参考例の第 3 の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は  $2.7 \text{ mol/l}$  である。 $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  の計算値は 2.6 である。この実験は、第 1 の酸性水溶液と、硝酸とリン酸塩とを含む酸性水溶液を 65% 硝酸溶液とを混合することによって得られる第 2 の酸性水溶液と混合することによって得られ、1 リットル当たり  $0.61$  モルのヒドロキシルアンモニウムを含む第 3 の酸性水溶液中、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  と等しくなる時点で、ヒドロキシルアンモニウムの分解が始まることを示している。

10

【0059】

(参考例XXVI)

第 2 の酸性水溶液として 65% 硝酸水溶液を使用し、これを気体発生が始まるまで第 1 の酸性水溶液に的かして加えたことを除いて、参考例XXVを繰り返した。気体発生が始まった時点で、 $41 \text{ ml}$  の 65% 硝酸水溶液がすでに加えられており、温度 60 の第 3 の酸性水溶液中の計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度は  $1.02 \text{ mol/l}$  であった。この参考例の第 3 の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は  $3.2 \text{ mol/l}$  である。 $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  の計算値は 2.9 である。この参考例は、第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度が  $1.02 \text{ mol/l}$  であり、65% 硝酸水溶液である第 2 の酸性水溶液が第 1 の酸性水溶液に滴下して混合される場合、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  と等しくなるまでは、分解が起こらないことを示している。

20

【0060】

(比較実験B)

バッフルおよびタービン攪拌機を取り付けたガラス製反応器に、1 リットル当たり  $0.020$  モルのヒドロキシルアンモニウム、 $4.55$  モルのリン酸塩、 $3.32 \text{ mol}$  のアンモニウムイオン、および  $1.42$  モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が  $2.74 \text{ mol/l}$  である第 1 の酸性水溶液  $70 \text{ ml}$  を加えたことを除いて、比較実験Aを繰り返した。温度 45 で激しく攪拌しながら ( $600 \text{ rpm}$ )、1 リットル当たりヒドロキシルアンモニウムを含まず、 $7.70$  モルの全酸と  $2.90$  モルのリン酸塩を含む第 2 の酸性水溶液  $30 \text{ ml}$  と、 $6 \text{ ml}$  の 65% 硝酸水溶液とを第 1 の酸性水溶液と混合した。気体発生が確認された。気体発生が停止してから、第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度を滴定によって測定すると、 $0.001 \text{ mol/l}$  未満となった。温度 45 の第 3 の酸性水溶液中の計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度は  $0.013 \text{ mol/l}$  であった。この比較実験の第 3 の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は  $1.0 \text{ mol/l}$  であり、 $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  の計算値は 0.96 である。この比較実験は、第 1 の酸性水溶液と、硝酸とリン酸塩とを含む酸性水溶液を 65% 硝酸溶液と混合することによって得られる第 2 の酸性水溶液とを混合することによって得られ、温度が 45 でありヒドロキシルアンモニウム濃度が  $0.013 \text{ mol/l}$  である第 3 の酸性水溶液中、第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0.523 \times \ln \left( \frac{[\text{ヒドロキシルアンモニウム}]}{1.25} \right) + 4.22 / (T + 81)$  と等しくなると、ヒドロキシルアンモニウムの分解が起こることを示している。

30

40

【0061】

(実施例XXVII)

1 リットル当たり  $1.58$  モルのヒドロキシルアンモニウム、 $3.76$  モルのリン酸塩、 $3.94$  モルのアンモニウムイオン、および  $1.37$  モルの硝酸塩を含み、全酸濃度が  $0.74 \text{ mol/l}$  であるヒドロキシルアンモニウム水溶液  $5 \text{ ml}$  を、1 リットル当たり 0

50

． 0 2 0 モルのヒドロキシルアンモニウム、 4 . 5 5 モルのリン酸塩、 3 . 3 2 モルのアンモニウムイオン、 および 1 . 4 2 モルの硝酸塩を含み、 全濃度が 2 . 7 4 モル / リットルである第 1 の酸性水溶液 7 0 m l に加えることによって、 第 1 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム濃度を増加させたことを除いて、 比較実験 B を繰り返した。 気体発生は観察されなかった。 温度 4 5 の第 3 の酸性水溶液中の計算によるヒドロキシルアンモニウム濃度は 0 . 0 8 4 m o l / l であった。 この実施例の第 3 の酸性水溶液中の計算による全酸濃度から計算によるリン酸塩濃度を引いた値は 0 . 8 m o l / l であり、  $0 . 5 2 3 \times \ln ( [ \text{ヒドロキシルアンモニウム} ] / 1 . 2 5 ) + 4 2 2 / ( T + 8 1 )$  の計算値は 1 . 9 である。 この実施例は、 第 3 の酸性水溶液中の全酸濃度からリン酸塩濃度を引いた値が  $0 . 5 2 3 \times \ln ( [ \text{ヒドロキシルアンモニウム} ] / 1 . 2 5 ) + 4 2 2 / ( T + 8 1 )$  未満となるように、 第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウム量を増加させることによって、 第 3 の酸性水溶液中のヒドロキシルアンモニウムの分解が防止される結果が得られることを示している。

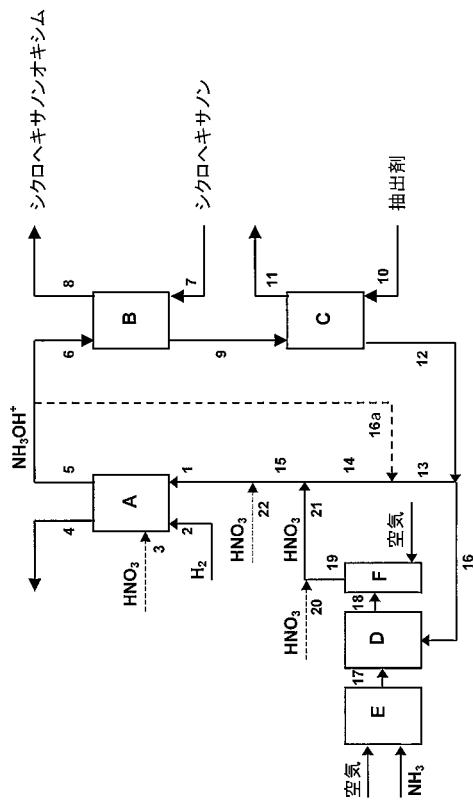
10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 2 】

【 図 1 】 本発明によるプロセスの一実施形態の概略図である。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 オエヴェリング, ヘンドリック  
オランダ, エヌエル 6 1 8 1 ビーアール エルスルー, バーゲミスター ユーセンストラート 4 6

審査官 磯部 香

(56)参考文献 国際公開第01/094296(WO, A1)  
国際公開第01/094298(WO, A1)  
特公昭50-011878(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/14

C07C 249/08

C07C 251/44

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)