

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3668585号

(P3668585)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 1 B 21/22

C O 1 B 21/22

B O 1 J 23/889

B O 1 J 23/84 3 1 1 M

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-73880	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成9年3月26日(1997.3.26)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-167710		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成10年6月23日(1998.6.23)	(74) 代理人	100088328
審査請求日	平成13年9月17日(2001.9.17)		弁理士 金田 暢之
(31) 優先権主張番号	特願平8-81327	(74) 代理人	100106297
(32) 優先日	平成8年4月3日(1996.4.3)		弁理士 伊藤 克博
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100106138
(31) 優先権主張番号	特願平8-268589		弁理士 石橋 政幸
(32) 優先日	平成8年10月9日(1996.10.9)	(72) 発明者	中村 英昭
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧 化学株式会社内
		(72) 発明者	藤原 謙二
			神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜酸化窒素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水蒸気の下、アンモニアおよび酸素を、X線回折法による測定値として、少なくとも、約36度、約58度および約64度の回折角度を有する銅マンガ酸化物系触媒と反応帯域で接触させ、亜酸化窒素を含む反応生成ガスを得ることを特徴とする亜酸化窒素の製造方法。

【請求項2】

組成式 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($x=1\sim1.5$) で示される銅マンガ酸化物を主体とし、且つ、X線回折法による測定値として、少なくとも、約36度、約58度および約64度の回折角度を有し、且つ、使用前あるいは使用中に水蒸気と接触させて得られる亜酸化窒素製造用の銅マンガ酸化物系触媒。

【請求項3】

前記銅マンガ酸化物系触媒が、二酸化マンガあるいは酸化第二銅のいずれか一方を沈殿法で調製する途中の前駆体と、他方の酸化物、あるいは、他方の酸化物を沈殿法で調製する途中の前駆体を水中で混合し、沈殿物を分離・洗浄後、乾燥し、600℃を越えない温度で焼成した銅マンガ酸化物である請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記銅マンガ酸化物系触媒が、二酸化マンガあるいは酸化第二銅のいずれか一方を沈殿法で調製する途中の前駆体と、他方の酸化物、あるいは、他方の酸化物を沈殿法で調製する途中の前駆体を水中で混合し、沈殿物を分離・洗浄後、乾燥し、600℃を越えない温

10

20

度で焼成した銅マンガニ酸化物で ある請求項 2 記載の触媒。

【請求項 5】

前記焼成を、スチームの存在下、250～500℃で 3 時間以上行いう請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

前記反応帯域の最高温度と反応器出口ガス温度との温度差を、0～120℃の範囲内に保持して反応させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記水蒸気濃度が、反応器入り口で 50vol%以上、酸素／アンモニアのモル比が 0.3～3.0 であり、反応圧力が 0～10kg/cm²-G、反応温度が 250～450℃である請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記反応生成ガスが、亜酸化窒素、窒素および酸素の非凝縮性ガスとアンモニアを含む水とに冷却分離され、アンモニアを含む水は反応器へ循環される請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は亜酸化窒素の製造方法に関する。詳しくは、アンモニアを水蒸気の存在下に酸素で酸化して亜酸化窒素を製造する方法および該方法に用いられる触媒に関する。亜酸化窒素は麻酔ガスやロケット燃料用支燃剤あるいは半導体洗浄剤として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】

従来、亜酸化窒素の製造方法としては、(1)アンモニア酸化法、(2)硝酸アンモニウム分解法、(3)スルファミン酸と硝酸との反応による方法、等が知られている。この内、アンモニア酸化法(1)は原料が安価なアンモニアと酸素であり、また、高収率が得られるために工業的には好ましい方法である。

【0003】

アンモニア酸化法で触媒活性がある触媒としてCuO-MnO₂系、Bi₂O₃系、Mn₂O₃-Bi₂O₃系等いくつかの触媒が古くから知られている。しかし、例えば、触媒工学講座10(地人書館、1967)412頁にはCuO-MnO₂は水に弱く、水蒸気によって被毒されることが記載されている等ほとんどが数時間～数ヶ月で劣化することも知られており、実用的な触媒とはなっていない。

【0004】

この触媒劣化対策として、触媒の再生方法が提案されている(特公昭30-1225号公報参照)。また、例えば、触媒調製時の硝酸アンモニウムを完全に洗浄して劣化しにくい実用的な触媒の調製方法が開示され、このようにして調製されたMn₂O₃-Bi₂O₃が実用化されている(諏訪佑他、工業化学雑誌、64、1879(1961)参照)。

【0005】

アンモニア酸化法の中でも水蒸気の存在下、アンモニアと酸素を反応させる製造方法は高濃度の亜酸化窒素を直接製造でき、安全で工業的に好ましい方法である(特開平5-58607、同5-139710、同6-122505、同6-122506、同6-122507各号公報参照)。この中ではCuO-MnO₂系、Bi₂O₃系、Fe₂O₃-Bi₂O₃-MnO₂系、MnO-CoO-NiO系、Ba₂O-CuO系、MnO₂系、Pr₂O₃-Nd₂O₃-CeO₃系、Pt系が使用でき、CuO-MnO₂系が好ましいことが開示されている。

【0006】

また、CuO-MnO₂系酸化物は種々の調製法が知られている。例えば、一酸化炭素の燃焼触媒としての酸化第二銅-二酸化マンガニ触媒の調製方法が開示されている(J. Am. Chem. Soc., 1982-1987(1921)参照)。この中ではスチームは触媒毒として、徹底的に避けなければならないことも記載されている。

【0007】

また、Cu_xMn_(3-x)O₄のX線回折分析に関し、その調製方法および分析方法に関する記載がある(Ann. Chim.(paris), 3, 429(1978)、Bull. Soc. Chim. Fr., I363(1980)、J. Chim. P

10

20

30

40

50

hys., Phys. Chim. Biol., 86, 1889 (1989) 参照)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

公知の方法で調製した銅マンガ酸化物を亜酸化窒素製造用の触媒として使用すると、活性が低いか、たとえ、活性が得られても、反応初期において、 NO_x の副生が多く、定常値が得られるまでの時間が長い。また、触媒ライフが短く、実用的な触媒でないことがわかった。

【0009】

例えば、諏訪佑他、工化、64、1879 (1961) に記載された触媒、あるいは、特開平5-58607号公報に記載された触媒について、通常入手できる酸化物を使用しても活性は低い。また、熱分解法で調製した銅マンガ酸化物も亜酸化窒素製造用の触媒として適用しても活性は低い。また、活性を高めるために反応温度を上げると、窒素生成の選択率が増加して、亜酸化窒素生成の選択率が低下し、また、微量不純物である NO_x の副生が増加することもあった。

【0010】

特に主副生成物である窒素と分離し、高純度の亜酸化窒素を回収する場合、亜酸化窒素生成の選択率が低下すると、副生成物である窒素に同伴する亜酸化窒素も増し、亜酸化窒素の回収率が大幅に低下する。したがって、窒素、酸素および亜酸化窒素等の非凝縮性ガス中の亜酸化窒素濃度が高く、また、 NO_x の副生が少なく、さらに、活性の高い劣化の少ない触媒が切望されていた。

【0011】

また、触媒の利用効率を高めるために、空間速度を大きくする必要がある。しかしながら、同じ反応温度で空間速度を大きくした場合、アンモニア転化率は低下し十分な効果が得られない。このような場合、反応温度を高くすることにより、アンモニア転化率を高く維持することができるが、反応温度を高くすると NO_x の副生量も多くなることから、その除去コストは多大となる。

NO_x は毒性が強いため徹底的に除去する必要がある。例えば、亜酸化窒素を医療用として使用するには亜酸化窒素中の NO_x 含有量は0.1ppm以下まで除去する必要がある。空間速度を大きくし反応温度を高めることは、触媒の利用効率は高まるが副生 NO_x 量が増加し有利ではない。

【0012】

本発明は、触媒コストが軽減され、且つ、 NO_x 副生の少ない亜酸化窒素の製造方法および該方法に用いられる触媒の提供を目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者らは水蒸気の下においてアンモニアを酸化する触媒について、高活性で、高選択率が得られ、さらに、触媒ライフの長い触媒について鋭意検討を行った結果、X線回折法による分析で特徴のある回折角度を有する銅マンガ酸化物系触媒が高活性であり、また、1年以上にわたり触媒劣化もほとんどないこと、さらには、驚くべきことに反応温度を上げると窒素の副生量が低下して目的とする亜酸化窒素の選択率が向上することを見出し本発明を完成した。特に、銅マンガ酸化物系触媒を沈殿法で調製し、スチームの存在下、反応温度で焼成した触媒は反応初期でも NO_x 副生が少なく、反応初期から高純度の亜酸化窒素を製造することができることも見出した。

【0014】

特徴的な回折角度を有する触媒を使用すれば反応温度を上げることにより、活性も、また、選択率も共に向上させることができる。この現象は一般的な通常の反応とは全く逆の現象である。

【0015】

上記の目的は以下に示す本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、水蒸気の下、アンモニアおよび酸素を、X線回折法による測定

10

20

30

40

50

値として、少なくとも、約 36 度、約 58 度および約 64 度の回折角度を有する銅マンガ
ン酸化物系触媒の存在下、アンモニアを反応帯域で反応させ、亜酸化窒素を含む反応生成
ガスを得ることを特徴とする亜酸化窒素の製造方法ならびに該方法に用いられる触媒を開
示するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

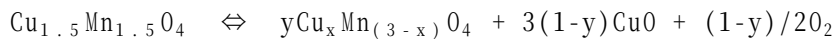
以下本発明の実施態様を詳細に説明する。

本発明で使用する触媒は X 線回折法による分析で回折角度（ 2θ 値、管球 Cu - K α 1 線
、波長 $\lambda = 1.5406$ オングストローム、測定範囲 0~80 度）として、少なくとも、約 36 度
、約 58 度および約 64 度の回折角度を有する銅マンガ酸化物系触媒である。回折角度 10
は乾燥条件などの違いによりそれぞれ 1~2 度程度、また相対強度も若干変化するので、
上記 X 線回折角度は、それぞれ 35.5~36.5 度、57.0~58.0 度、62.5~64.5 度の範囲を示す
。このような回折角度を有する銅マンガ酸化物を含有している触媒が本発明の特徴であ
る。

【0017】

このような回折角度と極めて近いものとして、X 線のデータファイルには $\text{Cu}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に関するデータしかないが（表 1 参照）、これら
の回折角度はほとんど等しく、固溶体を形成しているものと考えられ、本発明で使用する
触媒は、 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{O}_4$ 、 $x=1.0\sim 1.5$ と同定された。また、これらは、高温下で以下の式
に示すような平衡の関係にあり、実質的に同じ化合物であると考えられる。 20

【0018】



ここで、 $x=3(2y-1)/2y$ 、 $1<x<1.5$

本発明の触媒は、文献で知られているものとして $\text{Cu}_x\text{Mn}_{(3-x)}\text{O}_4$ 、 $x=1.0\sim 1.5$ であるとい
うことであり、若干 Cu および Mn の価数が異なっている酸化物であっても前述の回折角
度を有する酸化物であれば本発明に含まれるものである。

【0019】

また、固溶体を形成するカチオンとして、銅とマンガンの他に銀や鉄、クロム等を含有し
ていてもよい。また、反応条件下において、これらの回折角度を有する銅マンガ酸化物
が生成する前駆体も本発明に包含される。 30

【0020】

【表 1】

()は文献値、JCPDS No.を表す。

実施例1		Cu1Mn2O4 (No.341400)		Cu1.2Mn1.8O4 (No.351029)		Cu1.4Mn1.6O4 (No.351030)		Cu1.5Mn1.5O4 (No.351171)		Cu1.5Mn1.5O4 (No.351172)	
		2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度
18.02	23	18.39	10	18.43	9	18.47	10	18.39	6	18.51	6
30.50	35	30.20	40	30.27	35	30.42	40	30.44	30	30.41	30
35.94	100	35.57	100	35.67	100	35.83	100	36.01	100	35.96	100
-	-	37.25	4	37.33	4	37.49	4	37.50	9	37.60	8
43.60	21	43.25	18	43.38	20	43.56	18	43.67	20	43.82	18
54.16	19	53.72	8	53.84	10	54.04	10	54.13	14	54.26	10
57.74	28	57.22	25	57.39	30	57.60	35	57.79	50	57.87	40
63.46	30	62.87	30	63.04	40	63.26	40	63.83	60	63.78	45
-	-	71.29	2	71.51	3	71.84	5	71.90	6	66.87	2
-	-	74.34	5	74.60	8	74.94	10	75.09	14	72.16	4
-	-	-	-	75.61	3	75.91	4	76.29	9	75.23	10
-	-	79.34	1	79.62	2	79.99	2	80.10	4	76.37	6
-	-	-	-	82.60	1	-	-	82.35	2	80.37	3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83.21	1
-	-	87.21	4	87.48	7	87.93	8	88.28	7	88.28	4
-	-	90.08	9	90.41	20	90.89	25	91.10	20	91.32	14
-	-	95.26	10	95.26	10	95.86	10	95.94	8	96.31	5

JCPDS : 粉末回折標準共同委員会

本発明で使用する触媒は、二酸化マンガンあるいは酸化第二銅のいずれか一方を沈殿法で調製する途中で、他方の酸化物あるいは他方の酸化物を沈殿法で調製する途中の前駆体と溶媒中で混合し、沈殿物を分離・乾燥して調製する。

乾燥した二酸化マンガンと乾燥した酸化第二銅を、ただ単に混合して焼成しても回折角度が異なる酸化物しか得られず、活性の高い触媒は得られない。

【0021】

また、熱分解法、例えば、酢酸マンガンあるいは硝酸マンガン等と、酢酸銅、炭酸銅あるいは硝酸銅等を混合し、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような沈殿剤を使用しない、熱分解によって得られた銅マンガン酸化物も回折角度は異なり、活性は低い。

【0022】

本発明の沈殿法とは熱分解法と区別されるものであり、共沈法は本発明の方法に含まれる。二酸化マンガン沈殿法で調製する方法は、汎用の公知の方法が使用できる。例えば、硝酸マンガン、酢酸マンガン等のマンガン化合物を水に溶解し（以下、この状態をMn-Aと表す）、これに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の沈殿剤を加え、得られたマンガン化合物からの沈殿物を水で洗浄後（同、Mn-B、なお水洗浄前の状態も含む）、乾燥する（同、Mn-C）。

【0023】

10

20

30

40

50

また、銅酸化物を沈殿法で調製する方法も汎用の公知の方法が使用できる。例えば、酢酸銅、炭酸銅、硝酸銅等の銅化合物の水溶液（同、Cu-A）に沈殿剤を添加し、銅化合物からの沈殿物を水で洗浄後（同、Cu-B、なお水洗浄前の状態も含む）、乾燥する（同、Cu-C）。

これらのマンガン化合物、銅化合物および沈殿剤はいずれも公知の化合物が使用できる。

【0024】

Mn-CおよびCu-Cは出発原料により、また、乾燥温度により、種々の酸化物、水酸化物、アンモニア塩等の形態をとるが、触媒を調製する上で、実質上、それぞれを二酸化マンガンおよび酸化第二銅と考えても支障はない。

【0025】

本発明の銅マンガン酸化物系触媒は、マンガン化合物と銅化合物のいずれかを前述の沈殿法で調製し、水溶液中または水懸濁液中で混合し、乾燥することが必要である。水溶液中または水懸濁液中で混合しないと、特徴のある回折角度を有する触媒が得られないばかりでなく、触媒活性も低い。

【0026】

本発明の二酸化マンガンあるいは第二酸化銅を沈殿法で調製する途中の前駆体とは、前述の例ではMn-A、Mn-BおよびMn-CあるいはCu-A、Cu-BおよびCu-Cあるいはこれらの途中の段階にあるマンガン化合物あるいは銅化合物を意味する。

【0027】

本発明の銅マンガン酸化物は、沈殿法で得られるMn-A、Mn-B、Mn-Cの水溶液または水懸濁液のいずれかの状態のMn化合物と、沈殿法で得られるCu-A、Cu-B、Cu-Cの水溶液または水懸濁液のいずれかの状態の銅化合物を混合し、得られた沈殿物を分離・乾燥し焼成して得られる。

この中でも、好ましくは、二酸化マンガンあるいは酸化第二銅のいずれか一方を沈殿法で調製する途中のアルカリを加える前の段階で、他方の酸化物あるいは他方の酸化物を沈殿法で調製する途中の前駆体と混合し、該混合液にアルカリを加えて得た沈殿物を乾燥して調製する。

【0028】

例えば、前述のMn-CとCu-Aを混合し、沈殿剤を加え、得られた沈殿物を洗浄後乾燥する。具体的には、例えば、硝酸マンガンを水酸化ナトリウムを加え、硝酸マンガンの沈殿物を濾過後、洗浄し、80～150℃で乾燥する。この沈殿物を水に懸濁させ、原料の硝酸銅の水溶液を加え、炭酸ナトリウムのようなアルカリで沈殿させる。この沈殿物を濾過・洗浄し、80～150℃で乾燥する方法が挙げられる。

この場合、沈殿法で調製されたMn-Cのような二酸化マンガンが好ましいが、電解法等で調製された二酸化マンガンでも使用できる。原料の銅化合物や沈殿剤としては公知の沈殿法で知られている銅塩や汎用のアルカリを使用することができる。

【0029】

また、例えば、前述のMn-AとCu-Cを混合し、沈殿剤を加え、得られた沈殿物を洗浄後、乾燥する。具体的には例えば、硝酸銅の水溶液に炭酸ナトリウムのようなアルカリを加え、硝酸銅からの沈殿物を濾過・洗浄し、80～150℃で乾燥する。この乾燥した酸化第二銅を水に懸濁させ、原料の硝酸マンガンの水溶液を加え、炭酸ナトリウムのようなアルカリで沈殿させる。この沈殿物を濾過・洗浄し、80～150℃で乾燥する方法が挙げられる。

この場合、酸化第二銅は沈殿法で調製された酸化第二銅が好ましいが、熱分解法で調製した酸化第二銅を使用してもよい。また、使用する原料のマンガン化合物やアルカリとしては公知の沈殿法で使用する汎用のマンガン化合物やアルカリを使用することができる。

【0030】

また、例えば、Mn-AとCu-Aとを混合し、沈殿剤を添加して、洗浄後、乾燥する、いわゆる共沈法も使用することができる。

【0031】

10

20

30

40

50

また例えば、 $Mn-C$ と $Cu-C$ を水中に懸濁させ、該沈殿を濾過・洗浄し、減圧下あるいは常圧下、 $80\sim 150^{\circ}C$ で乾燥する方法が挙げられる。

【0032】

いずれの場合においても、沈殿物を乾燥する温度は減圧下あるいは常圧下、 $80\sim 150^{\circ}C$ の範囲が好ましい。さらには $100\sim 130^{\circ}C$ の範囲がより好ましい。

【0033】

銅とマンガンの割合は、原料の硝酸銅や酢酸マンガンを加えるときに調節する。触媒中に銅が多いと活性が低くなり、酸化第二銅と二酸化マンガンができるとして、酸化第二銅に対する二酸化マンガンの重量比が5を越えると触媒の圧壊強度が低下する。したがって、酸化第二銅に対する二酸化マンガンの重量割合は1～5が好ましい。さらには2～4がよ

10

【0034】

この段階で必要に応じてシリカ等の担体にコーティングしたり、成型したりしてもよい。成型にあたり、バインダーやグラファイト等の滑剤を使用してもよい。以上のようにして得られた銅マンガン酸化物を $600^{\circ}C$ を越えない温度で常圧下、酸素の存在下に、3～24時間焼成する。好ましくは $200^{\circ}C\sim 600^{\circ}C$ 、より好ましくは $250\sim 500^{\circ}C$ の温度範囲がよい。

【0035】

一般的に触媒分野では触媒ライフを向上させるために、反応温度よりも高い温度で空気焼成するが、沈殿法で調製した銅マンガン酸化物系触媒を反応温度よりも高い温度で焼成した場合、逆に触媒ライフが短くなる。焼成温度が $600^{\circ}C$ を越えると目的の回折角度の相対強度が小さくなり、実質上、本発明の触媒とは異なる銅マンガン酸化物になる。また、このような触媒の活性は低く、また、触媒ライフは短い。

20

【0036】

焼成時にスチームを使用することは好ましい。反応初期でも NO_x 副生が少なく安定した触媒が得られる。したがって、スチームと接触させ、 $250\sim 500^{\circ}C$ で3時間以上焼成すると、反応初期における NO_x 濃度が低くなるばかりでなく、触媒ライフが大幅に増加するので好ましいことである。

【0037】

銅とマンガンの組成が前述した範囲であれば目的の回折角度を有する銅マンガン酸化物が形成され、例えば、マンガンが過剰である場合は過剰のマンガンは Mn_2O_3 の形態で回折角度に現れる。また、銅が過剰であれば過剰の銅は CuO の形態で回折角度に現れる。このようにして特徴のある回折角度を有する銅マンガン酸化物を調製することができる。

30

【0038】

本発明の触媒は通常、管型反応器へ充填され、水蒸気、アンモニアおよび酸素等の混合ガスが $0^{\circ}C$ 、1気圧の状態に換算して空間速度 $100\sim 100,000/hr$ 、好ましくは $500\sim 50,000/hr$ で供給される。

【0039】

本発明においては、水蒸気の存在下にアンモニアを酸素で酸化反応せしめるに際し、反応器入り口での組成で水蒸気濃度を50vol%以上にとすると、特に触媒活性の劣化を抑制する効果がもたらされので望ましいことである。また、このアンモニアの酸化反応においてはアンモニアの濃度いかんでは爆発の危険性があり、空気中でのアンモニアの爆発下限界は15vol%で、この爆発領域を避けるために酸素あるいは窒素などで希釈して反応ガス中のアンモニア濃度を15vol%未満にする必要があり、安全性の面からは10vol%以下が好ましい。

40

【0040】

このように酸素あるいは窒素などで希釈した場合には、アンモニア濃度が小さいため反応効率が悪く、さらには得られる反応生成ガス中の余分な酸素および窒素を亜酸化窒素と分離する必要を生じる。

【0041】

しかしながら、本発明における水蒸気濃度を少なくとも50vol%以上、好ましくは60vol%以上にすればアンモニアあるいは酸素の濃度にかかわらず爆発領域を回避できることも見出

50

している。このように反応器入り口において、水蒸気濃度50vol%以上、好ましくは60vol%以上であれば前記した希釈用としての余分な酸素や窒素は必要がなく、容易に高濃度の亜酸化窒素を分離することができる。したがって、好ましい水蒸気の使用量は反応器入り口濃度で50vol%以上、より好ましくは60vol%以上である。

【0042】

本発明の方法で使用するアンモニアは純粋なアンモニアは勿論のこと、アンモニア水溶液も用いることができる。また、反応ガスから亜酸化窒素、酸素および窒素の非凝縮性ガスとアンモニアを含む水とに冷却分離して得られるアンモニア水溶液を反応器へ循環させることもできる。

【0043】

アンモニアの反応器入り口の濃度は上記したように、爆発領域を避けるため10vol%以下が好ましいが、水蒸気の使用量（濃度）を60vol%以上にするによりそのような制限はなくなるので、反応器入り口におけるアンモニアの濃度は1～30vol%にすることができ、好ましくは1～20vol%の範囲である。

【0044】

本発明で使用する酸化源としての酸素は純粋な酸素は勿論のこと、窒素を含んだ酸素や空気をを用いることもできるが、前述したように、これ以上の窒素などで希釈された酸素を用いることは反応生成ガス中の亜酸化窒素濃度が低くなるため避けるべきであり、好ましい酸素の使用量はアンモニア1モルに対し0.3～3.0モルの範囲であり、さらに好ましくは0.5～1.5モルの範囲である。

【0045】

これらのアンモニア、酸素および水蒸気等の混合ガスの供給速度は亜酸化窒素の選択率には大きな影響を与えない。しかし、小さすぎると反応器が大きくなって不経済であり、また大きすぎるとアンモニアの転化率が低下する。したがってこれらの混合ガスの供給速度は、0℃、1気圧の状態に換算して空間速度100～100,000/hrの範囲、好ましくは500～50,000/hrの範囲である。

【0046】

反応器容積（触媒量）あたりの亜酸化窒素の収量を増やす場合は2,000～50,000/hの空間速度が好ましい。反応器を小さくし触媒コストを低く抑えるために空間速度を大きくした場合、触媒に対する反応原料の負荷が大きくなり、アンモニアの転化率が低下する。このような場合は、触媒活性を維持するために反応温度を高くすることによりアンモニア転化率を維持することができる。また、触媒を長時間使用することによりアンモニア転化率が低下した場合においても、反応温度を高くすることによりアンモニア転化率を維持することが可能である。

【0047】

本発明の触媒の使用においては、反応温度を上げると活性が向上するばかりでなく、驚くべきことに亜酸化窒素生成の選択率も向上する。また、NO_xも少ない。さらに、温度を上げると選択率は変化せず、活性およびNO_xが増加する。NO_xが許容できるまで反応温度をあげることができる。さらに温度を増すと窒素の副生が増加して亜酸化窒素の選択率が減少するため好ましくない。したがって好適な反応温度は250～450℃であり、好ましくは250～380℃である。

なお、本発明におけ温度は、応器出口の温度を基準とする。

【0048】

一方、反応温度を高くする際に、反応帯域の触媒の最高温度と反応器出口ガスの温度との温度差が大きくなるとNO_x副生量の急激な増加を招き、NO_x除去設備の負荷が増大し好ましくない。

【0049】

このような場合、反応帯域の触媒の最高温度と反応器出口ガスの温度との温度差を0～120℃の範囲になるようにすることが好ましい。反応帯域の触媒の最高温度と反応器出口ガス温度との温度差が120℃より大きくなるとNO_xの生成量が 増加する。

10

20

30

40

50

これは反応器出口ガスの温度でアンモニアの酸化が開始され、亜酸化窒素と副生物である窒素が生成するが、反応器出口ガスの温度より120℃よりも高くなった 反応帯域においては、一旦生成した亜酸化窒素や窒素の一部がさらに酸化を受けて NO_x に変換されるためと考えられる。なお、本発明でいう NO_x とは亜酸化窒素を除く窒素酸化物をいい、主に一酸化窒素および二酸化窒素を表す。

【0050】

上記の範囲に反応帯域の触媒の最高温度と反応器出口ガスとの温度差を調節するためには、反応器に除熱装置を備えたもの、例えば、多管熱交換式、中間熱交換式等の固定床反応器または除熱装置付きの流動層反応器等を用いることが好ましい。このような反応器を用い、除熱のための熱媒体の流量や流速等を調節し反応帯域の触媒の最高温度と反応器出口ガスとの温度差を調節する。また、アンモニアの濃度を低くしてもよいが、亜酸化窒素の生産量に対する水蒸気の使用量が多くなる。

10

【0051】

このようにして反応を行って得た反応生成ガス中には副生する NO_x が殆どなく、次いで水の沸点以下に冷却し、亜酸化窒素、酸素および窒素等の非凝縮性ガスと水およびアンモニアとに分離され、さらに精製工程を経て微量の NO_x は完全に除去される。微量の NO_x の除去方法としては、例えば、これらの非凝縮性ガスを過マンガン酸カリウムの水酸化ナトリウム水溶液および硫酸水溶液で洗浄する方法が挙げられる。さらに酸素、窒素が分離されて高純度の亜酸化窒素が製造される。

【0052】

20

本発明の方法における反応帯域の圧力は特に制限はないが、圧力が高い方が反応器の容積が小さくなって好ましい。しかし、10kg/cm²-Gを越すと装置がコスト高になるだけでなく、アンモニアの爆発領域が広くなり、安全性が低下して好ましくない。したがって好適な反応圧力は0～10kg/cm²-Gであり、好ましくは1～10kg/cm²-Gの範囲であり、より好ましくは1～5kg/cm²-Gの範囲である。

【0053】

このようにして得られた反応生成ガスを水の沸点以下に冷却し、アンモニアを含む水と亜酸化窒素、酸素、窒素等の非凝縮性ガスとに分離される。得られる非凝縮性ガス中には、通常亜酸化窒素が40～90vol%程度含まれている。

【0054】

30

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0055】**[実施例1]**

酢酸マンガン水溶液に炭酸ナトリウムを加え、得られた沈殿を濾過・洗浄し、さらにその沈殿物を130℃で乾燥させた。その沈殿物の乾燥品を水に懸濁させた。このようにして得られた懸濁液に、最終的に得られる銅マンガン酸化物中のマンガンおよび硝酸銅が、二酸化マンガンおよび酸化第二銅の形態であるとして、その重量割合が75:25になるように硝酸第二銅を加えた。これに炭酸ナトリウムを加えて沈殿させ、沈殿物を濾過・洗浄して130℃で乾燥した。さらに、グラファイトを添加して打錠成型後、350℃でスチームおよび酸素の存在下、12時間焼成した。

40

【0056】

この銅マンガン酸化物についてX線回折分析を行った結果、表1に示すような35.94度（相対強度100）、57.74度（同26）、63.46度（同30）と特徴ある回折角度を有する銅マンガン酸化物が得られた。この他に、18.02度、30.50度、43.60度、54.14度に回折角度が認められ、また、28.96、32.48、58.80、60.04等の回折角度から少量の Mn_2O_3 が認められた（図1参照）。

【0057】

なお、X線回折分析には（株）リガク製RINT-1500型を使用し、X線はCu-K α 1（波長1

50

.5406オングストローム)を使用し、管電圧50kV、管電流200mA、発散スリット1deg.、散乱スリット1deg.、受光スリット0.15mmで測定し、以下の実施例および比較例についても同様の条件で測定を行った。

【0058】

この触媒500gを内径2.8cmの管型反応器へ充填し、アンモニア3.8vol%、酸素3.9vol%、水蒸気92.3vol%の割合で各ガスを供給した。反応温度は320℃、反応圧力は0.5kg/cm²-Gで反応を行った。得られた反応生成ガスを30℃に冷却し、その気相部を分析した結果、亜酸化窒素75.1vol%、窒素11.7vol%、酸素13.1vol%であった。さらに、反応温度を10℃上げ、気相部を分析した結果、亜酸化窒素77.2vol%、窒素12.1vol%、酸素10.7vol%であり、液相部からはアンモニアが若干検出され、アンモニア転化率は99%であった。

10

【0059】

反応温度を320℃に下げ、反応を12ヶ月間行ったが、活性、亜酸化窒素濃度は反応初期と比べて変化はなかった。また、NO_xは反応初期には430ppmであったが、3日後には50ppmとなり、以後20~50ppmとなり変化しなかった。

【0060】

また、反応生成ガス(気相部)を過マンガン酸カリウムを含むアルカリ水溶液に通してNO_xを除去し、さらに10kg/cm²-Gで、約-80℃に冷却して亜酸化窒素を液化させ、酸素および窒素とを分離した。このようにして得られた亜酸化窒素の純度は99vol%以上であり、満足すべき品質であった。

【0061】

20

[実施例2]

沈殿法で調製したマンガン化合物からの沈殿物を濾過・洗浄後、120℃で乾燥した。また、沈殿法で調製した銅化合物からの沈殿物を濾過・洗浄後120℃で乾燥した。このとき、二酸化マンガンと酸化第二銅の重量割合が75:25になるように混合した。これらを水に懸濁させ、沈殿物を濾過・洗浄後、120℃で乾燥した。さらに、この乾燥した沈殿物にグラファイトを添加して打錠成型後、この触媒500gを内径2.8cmの管型反応器へ充填し、320℃で24時間スチームと空気に連続的に接触させ、少量の触媒を抜きだし、X線回折分析を行った結果、表2に示すような、35.86度、57.60度、63.38度の回折角度を有する触媒を得た。

【0062】

30

次いで、実施例1と同様の組成の原料ガスを供給し、330℃で反応を行った。得られた反応生成ガスを30℃に冷却した。その気相部の分析の結果、亜酸化窒素は77.2vol%であり、液相部の分析の結果から、アンモニア転化率は98%であった。また、反応初期のNO_xは260ppmであり、3日後には20~50ppmに減少し、以後変化しなかった。

【0063】

[実施例3]

実施例2で得られた乾燥した銅化合物およびマンガン化合物からの沈殿混合物を、320℃で24時間スチームと空気に連続的に接触させるかわりに、520℃で空気を流しながら24時間焼成した以外は実施例1と同様に行った。X線回折分析を行った結果、表2に示すような、36.07度、57.74度、63.45度に回折角度を有する銅マンガン酸化物が得られた。

40

【0064】

実施例1と同様に反応を行い、得られた反応生成ガスを30℃に冷却した。その気相部の分析の結果、亜酸化窒素は74.6vol%であり、液相部の分析の結果から、アンモニア転化率は96%であった。また、反応初期においてもNO_xの副生は970ppmであった。7日後NO_xは100~150ppmまで減少し以後変化しなかった。触媒ライフは約6ヶ月持続したが、以後活性は低下傾向を示した。

【0065】

[実施例4]

沈殿法で得られた乾燥前のマンガン化合物からの沈殿物懸濁液に、沈殿法で調製した銅化合物からの沈殿物を洗浄後130℃で乾燥したものを加え、懸濁液を得た。このとき、二酸

50

化マンガンと酸化第二銅の重量割合が78:22になるように銅化合物からの沈殿物を加えた。懸濁液中の沈殿物を濾過して135℃で乾燥した。さらに400℃まで温度を上げ、スチームと空気を流しながら24時間焼成した。

【0066】

得られた銅マンガン酸化物のX線回折分析を行った結果、表2に示すような、35.94度、57.73度、63.42度に回折角度を示した。反応器を内径1cmのガラス管にかえ、触媒を成型することなくガラスビーズで1/10に希釈して反応器の2cmの高さまで充填した。アンモニア4.1vol%、酸素4.3vol%、水蒸気91.6vol%の割合で各ガスを供給し、また、反応温度を330℃、反応圧力をほぼ常圧にした以外は実施例1と同様に反応を行った。得られた反応生成ガスを10℃に冷却してその気相部を分析した結果、亜酸化窒素73.7vol%であった。また、液相部の分析結果から、アンモニア転化率は98%であった。また反応初期のNO_xは230ppmであった。

10

【0067】

[実施例5]

二酸化マンガンと酸化第二銅の重量比が40:60になるようにマンガン化合物からの沈殿物懸濁液および乾燥した銅化合物からの沈殿物を水中で混合して濾過後、120℃で乾燥し、また焼成を520℃で24時間、空気中で行った以外は実施例4と同様に触媒を調製した。銅とマンガンの原料の比率が実施例1と異なっていたが、X線回折分析を行った結果、表2に示すような、35.91度、57.71度、63.42度の回折角度を有する銅マンガン酸化物が得られた。この他に回折角度から少量のCuOの存在が認められた。この触媒を使用した以外は実施例4と同様の方法で反応を行った。

20

【0068】

得られた反応生成ガスを10℃に冷却してその気相部を分析した結果、亜酸化窒素75.8vol%であり、液相部の分析結果から、アンモニア転化率は95%であった。また、反応初期のNO_xは920ppmであった。

【0069】

[実施例6]

硝酸第二銅の水溶液に炭酸ナトリウムを加え、得られた沈殿物を洗浄後、減圧下、120℃で乾燥した。その沈殿物の乾燥品を水に懸濁させ、触媒の二酸化マンガンと酸化第二銅の重量割合が67:33になるように、懸濁液に硝酸マンガンを加えた。これに炭酸ナトリウムを加えて沈殿させ、沈殿物を濾過・洗浄して120℃で乾燥した。さらに、400℃で24時間スチームと空気を流して焼成した。

30

【0070】

この触媒についてX線回折分析を行った結果、表2に示すような、35.89度、57.67度、63.45度に回折角度を有する銅マンガン酸化物が得られた。この触媒を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。気相部を分析した結果、亜酸化窒素74.0vol%であり、液相部の分析結果から、アンモニア転化率は97%であった。また、反応初期のNO_xは290ppmであった。

【0071】

[比較例1]

酢酸第二銅と酢酸マンガンの水溶液を混合し、炭酸ナトリウムを加え、得られた沈殿物を濾過・洗浄後、150℃で乾燥し、空気中650℃で15時間焼成した。出発原料の酢酸第二銅および酢酸マンガンそれぞれ、二酸化マンガンと酸化第二銅になるものとして、重量比で1:1になるように混合した。X線回折分析を行ったところ、相対強度順に回折角度が35.0度、29.0度、33.5度、36.1度、29.8度を有する銅マンガン酸化物が得られた。

40

【0072】

この触媒を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。得られた反応生成ガスを10℃に冷却してその気相部を分析した結果、亜酸化窒素8.3vol%であり、アンモニアの転化率は25%であった。

【0073】

50

〔比較例 2〕

二酸化マンガンおよび酸化第二銅を重量比1:1で物理的に混合し、さらに空気中、750℃で10時間焼成した。X線回折分析を行ったところ、回折角度35.6度、37.1度、38.7度、56.0度が主であるCuO-MnO₂触媒が得られた。この触媒を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。

【0074】

得られた反応生成ガスを10℃に冷却してその液相部を分析した結果、アンモニアの転化率は16%であり、温度を上げて転化率はほとんど向上しなかった。また、亜酸化窒素濃度は2.2vol%であった。

【0075】

10

〔比較例 3〕

二酸化マンガンおよび酸化第二銅を重量比2:1で物理的に混合し、さらに空気中、350℃で24時間焼成した。X線回折分析で回折角度35.6度、37.1度、38.7度、56.0度であり、焼成前と変わらなかった。このCuO-MnO₂触媒を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。得られた反応生成ガスを10℃に冷却してその液相部を分析した結果、アンモニアの転化率は21%であり、気相の亜酸化窒素濃度は1.9vol%であった。

【0076】

〔比較例 4〕

X線回折分析で回折角度35.6度、37.1度、38.7度、56.0度が主である市販のCuO-MnO₂触媒（東洋CCI（株）製、酸化第二銅の含有量68wt%）を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。アンモニアの転化率は19%であり、気相の亜酸化窒素濃度は2.2vol%であった。

20

【0077】

〔比較例 5〕

実施例2の触媒を650℃、スチームおよび空気の存在下で焼成したサンプルはCuO、Mn₂O₄、MnO₂等が含まれる複雑な回折角度を示し、この触媒を使用した以外は実施例4と同様に反応を行った。分析の結果、亜酸化窒素濃度24.1vol%であり、また、アンモニアの転化率は59%であった。

【0078】

【表 2】

30

実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度	2θ	相対強度
18.46	25	18.20	25	18.31	19	18.42	12	18.27	23
30.44	38	30.94	33	30.50	36	30.40	40	30.48	37
35.86	100	36.07	100	35.94	100	35.91	100	35.89	100
43.50	20	43.68	19	43.58	21	43.58	22	43.60	21
54.14	18	54.14	7	54.14	10	54.15	18	54.14	16
57.60	24	57.74	30	57.73	25	57.71	27	57.67	24
63.38	32	63.45	24	63.42	30	63.42	31	63.45	30

【実施例7】

円管部の内径が2.8cmの二重管式熱交換器型反応器に実施例1と同様に調製したCuO-MnO₂触媒500gを充填し、環状部（ジャケット）に熱媒体としてモノエチルビフェニルを強制循環させた。この反応器に、アンモニア4.0vol%、酸素4.0vol%、水蒸気92.0vol%の割合で各ガスを供給し、反応帯域の触媒の最高温度362℃、反応器出口の反応生成ガス温度は300℃、空間速度7500/hr、反応圧力0.5Kg/cm²-Gで反応させた。反応帯域の触媒の最高温度は熱媒体の流量により調節した。

【0079】

得られた反応生成ガスを30℃に冷却し、その気相部を分析した結果、亜酸化窒素74.5vol%、窒素16.4vol%、酸素9.1vol%であり、アンモニアは検出されなかった。一方、液相部の分析結果から、アンモニアの転化率は99%であった。NO_xは気相部に28ppm（亜酸化窒素に対して38ppm）含まれていた。

【0080】

【実施例8】

反応帯域の触媒の最高温度を380℃、反応器出口の反応生成ガス温度を310℃とした他は実施例7と同様に反応を行った。得られた反応生成ガスを30℃に冷却し、その気相部を分析した結果、亜酸化窒素75.5vol%、窒素16.3vol%、酸素8.2vol% であり、アンモニアは検出されなかった。一方、液相部の分析結果から、アンモニアの転化率は99%であった。NO_xは気相部に38ppm（亜酸化窒素に対して50ppm）含まれていた。

【0081】

【発明の効果】

アンモニアを酸素で酸化するアンモニア酸化法において、本発明による特定の回折角度を有する特定の銅マンガノ酸化物系触媒を使用することにより、高活性、且つ高選択率で亜酸化窒素を製造することができる。さらに、高濃度の亜酸化窒素を効果的に製造すること

10

【0082】

したがって、本発明により工業的に有利な亜酸化窒素製造方法ならびに該方法に用いられる高活性で劣化の少ない優れた触媒が提供される。

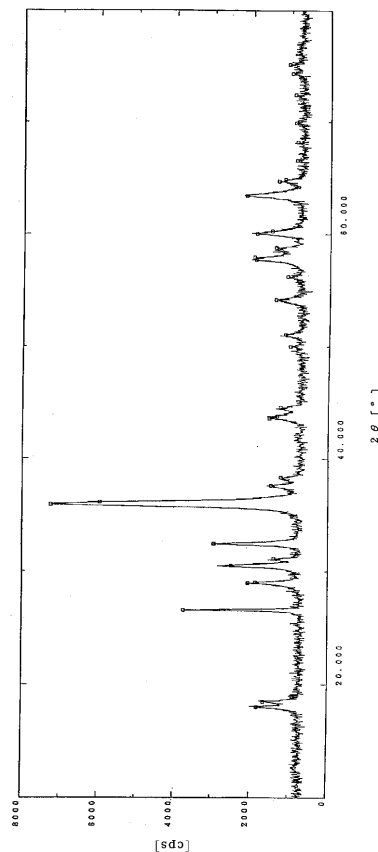
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の触媒のX線回折分析の測定結果であり、回折角度（2θ値、管球Cu-Kα1線、測定範囲0～80度）として35.94度（相対強度100）、57.74度（同26）、63.46度（同30）が認められた。また、この他に、28.96度、32.48度、58.80度、60.04度はMn₂O₃に相当し、26.54度は錠剤成型に使用したグラファイトである。

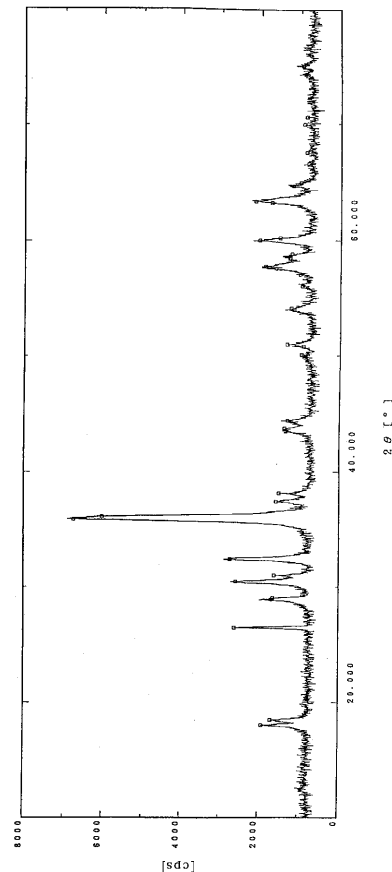
20

【図2】図1と同条件で測定された実施例2の触媒のX線回折分析の測定結果であり、回折角度として35.86度（相対強度100）、57.60度（同24）、63.38度（同32）が認められた。また、この他に、28.92度、32.40度、58.82度、60.02度はMn₂O₃に相当し、26.48度は錠剤成型に使用したグラファイトである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 寛
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内
- (72)発明者 吉永 進
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内
- (72)発明者 腋村 和生
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開平06-122507 (JP, A)
特開平05-139710 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01B 21/22
B01J 23/889