

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4214858号
(P4214858)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 67/36 (2006.01) C O 7 C 67/36
C O 7 C 69/36 (2006.01) C O 7 C 69/36
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-291120 (P2003-291120) (22) 出願日 平成15年8月11日(2003.8.11) (65) 公開番号 特開2004-91484 (P2004-91484A) (43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25) 審査請求日 平成17年8月12日(2005.8.12) (31) 優先権主張番号 特願2002-235651 (P2002-235651) (32) 優先日 平成14年8月13日(2002.8.13) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96 (72) 発明者 田中 秀二 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 (72) 発明者 井伊 宏文 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 (72) 発明者 三井 一昭 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 審査官 澤村 茂実</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュウ酸ジアルキルの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 第1工程で、一酸化炭素と亜硝酸アルキルをシュウ酸ジアルキル製造用反応器へ供給して触媒存在下で反応させ、シュウ酸ジアルキルと一酸化窒素を生成させて、(2) 第2工程で、第1工程の反応ガスをシュウ酸ジアルキル吸収装置へ供給してシュウ酸ジアルキル吸収用吸収液と接触させ、シュウ酸ジアルキルを含む凝縮液と一酸化窒素を含む非凝縮ガスを得て、(3) 第3工程で、第2工程の非凝縮ガスと分子状酸素を亜硝酸アルキル再生用反応塔の下部に供給すると共に、アルカノールを亜硝酸アルキル再生用反応塔の上部に供給して該反応塔の上部から下部に流下させながら、一酸化窒素と酸素とアルカノールを反応させて亜硝酸アルキルを生成させ、そして、得られる亜硝酸アルキル含有ガスを第1工程に循環供給して前記反応を行わせると共に、(4) 第4工程で、第2工程の凝縮液を蒸留してシュウ酸ジアルキルを得る、シュウ酸ジアルキルの製法において、

(5) 第3工程の亜硝酸アルキル再生用反応塔の底部から硝酸及びアルカノールを含有する塔底液を抜き出して硝酸変換用反応器に導入すると共に、該反応器に一酸化炭素を供給して、白金族金属触媒の存在下、該導入塔底液と該一酸化炭素を接触させて亜硝酸アルキルを生成させ、得られる亜硝酸アルキル含有ガスを前記亜硝酸アルキル再生用反応塔に供給することを特徴とするシュウ酸ジアルキルの製法。

【請求項2】

一酸化炭素と硝酸とアルカノールを硝酸変換用反応器に供給して、白金族金属触媒の存在下で反応させて亜硝酸アルキルを生成させ、その亜硝酸アルキルを第1工程で用いる亜硝

酸アルキルとして該反応器から亜硝酸アルキル再生用反応塔を経て第1工程に供給して第1工程の反応を開始する、請求項1記載のシュウ酸ジアルキルの製法。

【請求項3】

白金族金属触媒が、白金族金属又はその化合物が担体に担持された固体触媒である、請求項1又は2記載のシュウ酸ジアルキルの製法。

【請求項4】

硝酸変換用反応器に導入した塔底液の硝酸濃度が1重量%以下になるまで、該塔底液と該一酸化炭素を接触させる、請求項1又は2記載のシュウ酸ジアルキルの製法。

【請求項5】

第3工程で、亜硝酸アルキル再生用反応塔の底部から抜き出した塔底液を冷却器に導いて冷却すると共に、冷却した塔底液を亜硝酸アルキル再生用反応塔の中間部に循環供給する塔底液循環操作を、(a)塔底液の循環供給量を亜硝酸アルキル再生用反応塔へのアルコール供給量の50~300重量倍とし、(b)亜硝酸アルキル再生用反応塔へのアルコール供給量と亜硝酸アルキル再生用反応塔の中間部に循環供給される塔底液中のアルコール量との合計を亜硝酸アルキル再生用反応塔へ供給される非凝縮ガス中の一酸化窒素量の20~150倍モルとし、(c)塔底液のアルコール濃度を15~60重量%とする条件下で行いながら、一酸化窒素と酸素とアルコールを反応させる、請求項1又は2記載のシュウ酸ジアルキルの製法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを触媒存在下で反応させてシュウ酸ジアルキルを製造するシュウ酸ジアルキルの製法において、亜硝酸アルキル源である窒素成分の損失を抑制して効率的にシュウ酸ジアルキルを製造する方法に関する。

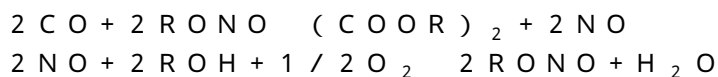
【背景技術】

【0002】

従来、次式のように、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを(好ましくは気相で)反応させてシュウ酸ジアルキルを生成させ、次いで、その反応で生成する一酸化窒素を酸素及びアルコールと反応させて亜硝酸アルキルを生成させ(再生し)、その亜硝酸アルキルをシュウ酸ジアルキル生成反応で再使用しながら、連続的にシュウ酸ジアルキルを製造する方法が知られている。

30

【0003】



(式中、Rはアルキル基を表す。)

【0004】

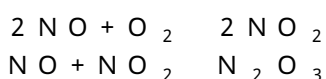
このように、亜硝酸アルキルを再生・再使用しながら連続的にシュウ酸ジアルキルを製造する方法は、例えば、特許文献1~3などに開示されている。また、一酸化窒素と酸素とアルコールから亜硝酸アルキルを製造する方法は、その他に、特許文献4及び5などに詳細に開示されている

40

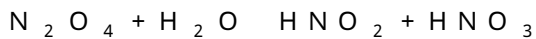
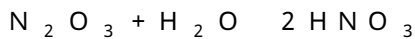
【0005】

しかしながら、前記方法においては、シュウ酸ジアルキルを製造する際に、循環ガスのパージ等による窒素成分(亜硝酸アルキル及び一酸化窒素)の損失が避けられず、また、一酸化窒素と酸素とアルコールから亜硝酸アルキルを生成させる(再生する)際には、次式のように硝酸が副生して窒素成分の更なる損失を招いていた。このため、反応系に亜硝酸アルキル源となる窒素成分(一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素等々の酸化窒素)を補給する必要がある。

【0006】



50



(式中、Rはアルキル基を表す。)

【0007】

一方、濃硝酸から一酸化窒素を製造する方法として、ビスマス、銅、鉛、水銀などの金属、又は、酸化鉄(II)、三酸化二砒素で還元する方法が知られているが(非特許文献1)、これらの方法は量論反応を利用するもので、上記金属やその酸化物を大量に必要とするため、工業的な方法としては好ましくなかった。

10

【0008】

【特許文献1】特公昭57-30095号公報

【特許文献2】特公昭61-6057号公報

【特許文献3】特開平11-246477号公報

【特許文献4】特開平11-189570号公報

【特許文献5】特開平6-298706号公報

【非特許文献1】化学大辞典1縮刷版第32刷, 665頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

本発明は、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを触媒存在下で反応させてシュウ酸ジアルキルを製造するシュウ酸ジアルキルの製法において、亜硝酸アルキル源となる窒素成分の損失、特に一酸化窒素から亜硝酸アルキルを再生する際の硝酸の副生による窒素成分の損失を抑制して、効率的にシュウ酸ジアルキルを製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1)第1工程で、一酸化炭素と亜硝酸アルキルをシュウ酸ジアルキル製造用反応器へ供給して触媒存在下で反応させ、シュウ酸ジアルキルと一酸化窒素を生成させて、(2)第2工程で、第1工程の反応ガスをシュウ酸ジアルキル吸収装置へ供給してシュウ酸ジアルキル吸収用吸収液と接触させ、シュウ酸ジアルキルを含む凝縮液と一酸化窒素を含む非凝縮ガスを得て、(3)第3工程で、第2工程の非凝縮ガスと分子状酸素を亜硝酸アルキル再生用反応塔の下部に供給すると共に、アルカノールを亜硝酸アルキル再生用反応塔の上部に供給して該反応塔の上部から下部に流下させながら、一酸化窒素と酸素とアルカノールを反応させて亜硝酸アルキルを生成させ、そして、得られる亜硝酸アルキル含有ガスを第1工程に循環供給して前記反応を行わせると共に、(4)第4工程で、第2工程の凝縮液を蒸留してシュウ酸ジアルキルを得る、シュウ酸ジアルキルの製法において、

30

【0011】

(5)第3工程の亜硝酸アルキル再生用反応器の底部から硝酸及びアルカノールを含有する塔底液を抜き出して硝酸変換用反応器に導入すると共に、該反応器に一酸化炭素を供給して、白金族金属触媒の存在下、該導入塔底液と該一酸化炭素を接触させて亜硝酸アルキルを生成させ、得られる亜硝酸アルキル含有ガスを前記亜硝酸アルキル再生用反応塔に供給することを特徴とするシュウ酸ジアルキルの製法に関する。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明により、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを触媒存在下で反応させてシュウ酸ジアルキルを製造するシュウ酸ジアルキルの製法において、亜硝酸アルキル源の損失、特に一酸化窒素から亜硝酸アルキルを再生する際の硝酸の副生による窒素成分の損失を抑制して(

50

結果的に亜硝酸アルキルの生成割合を高めて)、シュウ酸ジアルキルを高空時収量及び高選択率で連続的に効率よく製造する方法を提供することができる。

【0013】

即ち、従来、再生塔で一酸化窒素から亜硝酸アルキルを再生する際に相当量の硝酸が生成するため、窒素分のロスとなって亜硝酸アルキルの生成割合を低下させていたが、本発明によれば、この硝酸を効率よく亜硝酸アルキルに変換してシュウ酸ジアルキルの製造に再利用することができ、更にそのとき副生する一酸化窒素も再循環して亜硝酸アルキルに変換できるので、窒素成分のロスを抑えた、非常に効率的なシュウ酸ジアルキルの製造プロセスを構成できるようになる。

【0014】

また、本発明により、シュウ酸ジアルキルの製造において、窒素成分のロスを抑えることができる(硝酸を亜硝酸アルキルに再生して再利用できる)と共に、窒素成分の補給量も減少させることができ、更に、必要に応じて、再生塔導出ガス(循環ガス)のパージ等による窒素成分(亜硝酸アルキル、一酸化窒素)のロスを補う手段として、硝酸の補給という簡便な方法を用いることができるようになる。

なお、本発明は、硝酸を亜硝酸アルキルに変換する際に触媒として用いる白金族金属又はその化合物の回収ロスを非常に低く抑えられることから、効率的なプロセスを構成できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

最初に、本発明の特徴的部分を図面も参考にして説明する。図1は、本発明によりシュウ酸ジアルキルを製造する工程を例示する概略のプロセス図である。

本発明は、概略、図1に示すように、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを触媒存在下で反応させてシュウ酸ジアルキルを製造するシュウ酸ジアルキルの製法において、その第3工程で、液状のアルコールをアルコール供給ライン17により亜硝酸アルキル再生用反応器(以下、再生塔と略す)3の上部に供給して再生塔3の上部から下部に流下させ、それと共に、シュウ酸ジアルキル吸収装置(以下、吸収塔と略す)2からの非凝縮ガスを非凝縮ガス抜き出しライン15により、酸素を酸素供給ライン16により、再生塔3の下部にそれぞれ供給しながら、一酸化窒素と酸素とアルコールを反応(気液接触反応)させて亜硝酸アルキルを生成させる際、

【0016】

得られる亜硝酸アルキル含有ガスを再生塔3の頂部からガス循環ライン19により抜き出すと共に、硝酸及びアルコールを含有する塔底液を再生塔3の底部から塔底液抜き出しライン18により抜き出して、その塔底液(導出塔底液)の一部を硝酸変換用反応器4(以下、反応器4と略す)に導入し、導入した塔底液(導入塔底液)中の硝酸(再生塔3で副生する)を亜硝酸アルキルに変換して、その亜硝酸アルキルを再生塔3に供給する(即ち、硝酸を亜硝酸アルキルとして回収する)ことを特徴とするものである。

【0017】

即ち、本発明は、第3工程において再生塔3で前記のように亜硝酸アルキルを生成させる際、導出塔底液(その一部)を塔底液抜き出しライン18により反応器4に導入すると共に、一酸化炭素をCO供給ライン20により反応器4に供給して、白金族金属触媒の存在下、該導入塔底液と該一酸化炭素を接触させて亜硝酸アルキルを生成させ(導入塔底液中の硝酸及びアルコールを一酸化炭素と反応させて硝酸を亜硝酸アルキルに変換し)、得られる亜硝酸アルキル含有ガスを変換ガス抜き出しライン22により抜き出して再生塔3に供給することを特徴とするものである。

【0018】

以下、本発明を図面も参考にしながら更に詳しく説明する。

本発明の第1工程は、一酸化炭素と亜硝酸アルキルを原料ガス供給ライン11によりシュウ酸ジアルキル製造用反応器1(以下、主反応器1とも称する)に供給して触媒存在下で反応(気相接触反応)させ、シュウ酸ジアルキルと一酸化窒素を生成させる工程である

10

20

30

40

50

(以下、この反応を主反応とも称する)。このとき、反応器には、単管式又は多管式の熱交換器型反応器が有効である。

【0019】

前記亜硝酸アルキルとしては、亜硝酸メチル、亜硝酸エチル、亜硝酸n-プロピル、亜硝酸i-プロピル等の炭素数1~3の亜硝酸アルキルが好ましく挙げられるが、その中でも亜硝酸メチルが特に好ましい。また、一酸化炭素は純ガスであっても、窒素等の不活性ガスで希釈されていてもよい。

【0020】

第1工程において、触媒としては、白金族金属系触媒、特に白金族金属が担体に担持された固体触媒が好ましく挙げられる(特許文献1など)。その場合、白金族金属の担持量は担体に対して0.01~10重量%、更には0.2~2重量%程度であることが好ましい。担体としては、活性炭、アルミナ(γ-アルミナ等)、シリカ、珪藻土、軽石、ゼオライト、モレキュラーシーブ等の不活性担体が挙げられる。前記白金族金属としては、パラジウムが特に好ましい。

10

【0021】

前記固体触媒は、例えば、白金族金属化合物(特にパラジウム化合物)を公知の方法(含浸法、蒸発乾固法など)により担体に担持させ、次いで、その白金族金属化合物を還元性物質(ヒドラジン、ホルムアルデヒド、ギ酸ソーダ、水素、一酸化炭素等)で白金族金属(特にパラジウム金属)に還元することにより調製できる。白金族金属への還元は、反応前に反応器内で一酸化炭素を用いて行うこともできる。なお、白金族金属系触媒には、必要に応じて他の金属又はその化合物を助触媒成分として含有させることができる。

20

【0022】

前記パラジウム化合物はパラジウム金属に還元されるものであれば特に制限されるものではない。例えば、パラジウム化合物として、パラジウムの無機酸塩(硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、リン酸パラジウム等)、パラジウムのハロゲン化物(塩化パラジウム、臭化パラジウム等)、パラジウムの有機酸塩(酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム、安息香酸パラジウム等)、パラジウムの各種錯体を用いることができる。

【0023】

第1工程の反応は、例えば、図1に示すように一酸化炭素と亜硝酸アルキルを含有する原料ガスを原料ガス供給ライン11によりシュウ酸ジアルキル製造用反応器1の上部に導入して白金族金属系触媒と気相で接触させる方法によって行われる(特許文献2など)。連続反応の場合は、ガス循環ライン19により、再生塔3から抜き出される亜硝酸アルキル含有ガス(循環ガス)が原料ガスとして循環供給され、反応による消費や循環ガスのパージによる損失を補う程度の一酸化炭素が原料ガス供給ライン11又はCO供給ライン20により供給される。

30

【0024】

前記原料ガス中の一酸化炭素濃度は1~50容量%であることが好ましく、亜硝酸アルキル濃度は1~35容量%、更には2~20容量%、特に3~15容量%であることが好ましい。原料ガスの残部には、窒素や炭酸ガス等の不活性ガスが含まれるが、その他に少量の一酸化窒素やアルコール(蒸気)が含まれていても差し支えない。

40

【0025】

第1工程において、反応温度は50~200℃、更には80~150℃であることが好ましく、圧力は常圧から10kg/cm²G(約1MPaG)、更には常圧から5kg/cm²G(約0.5MPaG)、特に2~5kg/cm²G(約0.2~約0.5MPaG)であることが好ましい。また、原料ガスと白金族金属系触媒との接触時間は0.2~10秒、更には0.2~5秒程度であることが好ましい。

【0026】

本発明の第2工程は、第1工程の反応ガス(主反応ガス;シュウ酸ジアルキルと一酸化窒素を含有する)を吸収塔2に供給してシュウ酸ジアルキル吸収用吸収液(以下、吸収液と略す)と接触させ、シュウ酸ジアルキルを含む凝縮液と一酸化窒素を含む非凝縮ガスを

50

得る工程である。即ち、第2工程では、第1工程の反応ガス（主反応ガス）を主反応器1の下部から主反応ガス抜き出しライン12により抜き出して吸収塔2の下部に供給すると共に、吸収液を吸収液供給ライン13により吸収塔2の上部に供給して吸収塔の上部から下部に流下させながら、主反応ガスと吸収液を気液接触させることにより、主反応ガス中のシュウ酸ジアルキルを吸収液に凝縮・溶解させてシュウ酸ジアルキルを含む凝縮液と一酸化窒素を含む非凝縮ガスを得るものである。そして、凝縮液は吸収塔2の底部から凝縮液抜き出しライン14により、非凝縮ガスは吸収塔2の頂部から非凝縮ガス抜き出しライン15によりそれぞれ抜き出される。

【0027】

前記吸収液としては、メタノール、エタノール等の炭素数1~3のアルカノールが好ましく挙げられるが、中でも前記亜硝酸アルキルと同一のアルキル基を有するアルカノール（特にメタノール）が好ましい。吸収塔は気液接触が可能なものであればよく、例えば、シーブトレイ、泡鐘トレイ、バルブトレイ等の棚段式、或いは、ポールリング、ラッシュリング等の充填材が充填されている充填塔式である吸収塔であればよい。

10

【0028】

吸収塔2において、操作温度はシュウ酸ジアルキルが凝縮する温度以下であることが好ましく、例えば、目的物がシュウ酸ジメチルの場合、0~80、更には20~60の範囲であることが好ましい。また、操作圧力は、常圧から10kg/cm²G（約1MPaG）、更には常圧から5kg/cm²G（約0.5MPaG）、特に2~5kg/cm²G（約0.2~約0.5MPaG）の範囲であることが好ましい。吸収液の供給量は、主反応ガス中のシュウ酸ジアルキル100重量部に対して1~100重量部、更には2~20重量部程度であることが好ましく、その供給時の温度は0~50程度であることが好ましい。

20

【0029】

本発明の第3工程は、再生塔3に、第2工程の非凝縮ガス（一酸化窒素を含む）と分子状酸素を供給すると共にアルカノールを供給して、一酸化窒素と酸素とアルカノールを反応（気液接触反応）させて亜硝酸アルキルを生成させる（一酸化窒素を亜硝酸アルキルに再生する）工程である（以下、この反応を再生反応、その生成物を再生亜硝酸アルキルとも称する）。

【0030】

即ち、第3工程では、第2工程の非凝縮ガス（一酸化窒素を含む）が、分子状酸素（酸素供給ライン16により供給される）と共に非凝縮ガス抜き出しライン15により再生塔3の下部（特に下部域3Bと底部の間であって塔底液の上方；以下同様）に供給され、それと共に、液状のアルカノールがアルカノール供給ライン17により再生塔3の上部（上部域3Aと頂部の間；以下同様）に供給され、そして、非凝縮ガスと分子状酸素の混合ガスと、再生塔3の上部から下部に流下する液状のアルカノールとの気液接触（一酸化窒素及び酸素とアルカノールの反応；前記反応式参照）により、亜硝酸アルキルが生成して（再生されて）、得られる亜硝酸アルキル含有ガス（再生亜硝酸アルキル含有ガス）が循環ガスとしてガス循環ライン19により再生塔3の頂部から抜き出されて第1工程に循環供給される。

30

40

【0031】

このとき、分子状酸素は、別途、再生塔3の下部に直接に供給することもできる。また、必要に応じて、パーズライン24からの循環ガスのパーズ等による窒素成分（亜硝酸アルキル、一酸化窒素）のロスを補うため、酸化窒素（一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素、四酸化二窒素等）を、酸化窒素供給ライン（図示せず）により、非凝縮ガス抜き出しライン15（好ましくは酸素供給ライン16の連結部の上流）又は再生塔3の下部に供給してもよい。

【0032】

再生塔3の上部に供給される前記アルカノールとしては、メタノール、エタノール等の炭素数1~3のアルカノールが好ましく挙げられるが、第1工程で用いる亜硝酸アルキル

50

と同一のアルキル基を有するアルカノール（特にメタノール）が好ましい。分子状酸素は、純ガスであっても窒素等の不活性ガスで希釈されていてもよく、空気として供給されてもよい。

【0033】

第3工程において、再生反応は、再生塔3から抜き出されるガス中の一酸化窒素の濃度が2～7容量%の範囲になるように制御される。即ち、分子状酸素は、非凝縮ガス中の一酸化窒素1モルに対して0.08～0.2モルの範囲で供給することが好ましく、アルカノールは、-15～50、更には-10～30で（必要に応じて冷却して）、再生塔3の下部に供給される非凝縮ガス中の一酸化窒素1モルに対して0.2～3モル、更には0.3～2モルの範囲で再生塔3の上部へ供給することが好ましい。但し、この場合の一酸化窒素は、酸素混合前の非凝縮ガス中に含まれる一酸化窒素の量を意味する。

10

【0034】

また、第3工程において、反応温度は、そのときの圧力におけるアルカノールの沸点以下（特に0からアルカノールの沸点まで；例えば、メタノールであれば、0～60、更には5～60、特に10～60）であることが好ましく、反応圧力は、常圧から10kg/cm²G（約1MPaG）、更には常圧から6kg/cm²G（約0.6MPaG）、特に2～6kg/cm²G（約0.2～約0.6MPaG）の範囲であることが好ましい。気液接触時間は0.5～20秒程度であることが好ましい。

【0035】

そして、第3工程においては、一酸化窒素と酸素とアルカノールを反応させる際、再生塔3の塔底液をポンプ等の液輸送手段（図示せず）を介して塔底液抜き出しライン18により抜き出し、「その塔底液（導出塔底液）の大部分を塔底液抜き出しライン18の途中から分岐する塔底液循環ライン23により取り出して冷却器5に導いて冷却すると共に、冷却した塔底液（冷却塔底液）を再生塔3の中間部（後述の上部域3Aと下部域3Bの間であって好ましくは後述の変換ガス抜き出しライン22の連結部より下方）に循環供給して、再生塔3の中間部から下部に流下させる」塔底液循環操作を後述する条件下で行うことが更に好ましい。この塔底液循環操作は、再生塔3へ非凝縮ガスと分子状酸素とアルカノールを供給して再生反応を行わせる操作と同時かつ連続的に行うことが好ましく、再生塔3の底部から抜き出された塔底液（導出塔底液）の大部分はこの塔底液循環操作に供することが好ましい。

20

30

【0036】

塔底液循環操作では、（a）塔底液の循環供給量（即ち、再生塔3の中間部への冷却塔底液の供給量）を、再生塔3へのアルカノール供給量の50～300重量倍、更には60～180重量倍、特に70～160重量倍とすると共に、（b）再生塔3へのアルカノール供給量と再生塔3の中間部に循環供給される塔底液（即ち、冷却塔底液）中のアルカノール量との合計を、再生塔3の下部に供給される非凝縮ガス（酸素混合前）中の一酸化窒素量の20～150倍モル、更には30～120倍モルとし、（c）更に、塔底液中のアルカノール濃度を15～60重量%、更には20～55重量%とすることが好ましい。また、塔底液循環操作では、導出塔底液を、0～60の範囲であって、再生塔3の底部における塔底液の温度より1～20（特に3～10）低い温度に冷却することが好ましい。本発明では、特に（a）～（c）の条件下で塔底液循環操作を行うことにより、再生塔の下部域で生じる反応熱を効果的に除去できると共に副生する硝酸も低レベルに抑えることができ、前記気液接触反応を効率よく行うことができる。

40

【0037】

前記の再生塔3へのアルカノールの供給量は、外部から再生塔3に新たに供給される液状及び蒸気状（及びノ又はミスト状）のアルカノールの全量であり、例えば、図1では、アルカノール供給ライン17により再生塔3の上部に供給される液状のアルカノールと、非凝縮ガス抜き出しライン15により再生塔3の下部に供給される非凝縮ガスに伴う蒸気状（及びノ又はミスト状）のアルカノールの合計量である。塔底液循環ライン23により再生塔の中間部に循環供給される循環塔底液（冷却塔底液）中の液状のアルカノール

50

と、変換ガス抜き出しライン 2 2 により再生塔 3 の中間部に供給される変換亜硝酸アルキル（後述）に同伴する蒸気状（及びノ又はミスト状）のアルカノールは、この再生塔 3 へのアルカノール供給量に含まれない。

【 0 0 3 8 】

再生塔 3 は、前記再生反応で生成する水を除去するためなどの吸収を行うことができる上部域 3 A と、該再生反応を行うことができる下部域 3 B を有しているものであればよいが、上部域 3 A と下部域 3 B は適当な間隔（即ち、中間部）をおいて設置されていることが好ましい。上部域 3 A は、アルカノールを流下させることができると共にそのアルカノールにより上昇流中の水分を吸収できる機能を有していれば、どのような形式のものでもよい。例えば、シーブトレイ、バルブトレイ等の棚段を複数有する多段蒸留塔形式の構造、或いは、ラッシュリング、ポールリング等の充填材が充填されている充填塔形式の構造を有していればよい。また、下部域 3 B は、前記再生反応を効果的に行うことができる機能を有していれば、どのような形式のものであってもよく、例えば、上部域 3 A と同様の多段蒸留塔形式或いは充填塔形式の構造を有していればよい。

10

【 0 0 3 9 】

再生塔 3 としては、例えば、図 1 に示すように、再生塔 3 の上部域 3 A が多段蒸留塔形式又は充填塔形式の構造を有し、下部域 3 B が充填塔形式の構造を有して、更に上部域 3 A と下部域 3 B が適当な間隔を置いて（即ち、中間部を設けて）一体に連続して接続している構造のものが好ましく挙げられる。

【 0 0 4 0 】

20

また、再生塔 3 には、図 1 に示すように、吸収塔 2 から非凝縮ガスを供給するための非凝縮ガス抜き出しライン 1 5 が下部（特に下部域 3 B と底部の間であって塔底液の上方）に、アルカノールを供給するためのアルカノール供給ライン 1 7 が上部（上部域 3 A と頂部の間）に、そして、再生亜硝酸アルキル含有ガスを抜き出して循環ガスとして主反応器 1 に供給するためのガス循環ライン 1 9 が頂部にそれぞれ連結されていることが好ましい。非凝縮ガス抜き出しライン 1 5 には、分子状酸素を供給するための酸素供給ライン 1 6 が連結されていることが好ましく、更に酸素供給ライン 1 6 の連結部の上流に酸化窒素供給ライン（図示せず）が連結されていてもよい。ガス循環ライン 1 9 には、循環ガスの一部をパージするためのガスパージライン 2 4 が更に連結されていることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

30

更に、再生塔 3 には、図 1 に示すように、塔底液を抜き出して硝酸変換用反応器 4（後述）に導入するための塔底液抜き出しライン 1 8、反応器 4 から変換亜硝酸アルキル含有ガス（後述）を抜き出して再生塔 3（中でもアルカノールが流下している区域、特に再生塔 3 の中間部）に供給する変換ガス抜き出しライン 2 2、及び、塔底液抜き出しライン 1 8 の途中から分岐して塔底液を再生塔 3 の中間部（特に前記ライン 1 8 の連結部より下方）に循環供給する塔底液循環ライン 2 3 がそれぞれ連結されていることが好ましい。塔底液抜き出しライン 1 8 には、循環ポンプ等の液輸送手段（図示せず）が塔底液循環ライン 2 3 の分岐点と再生塔 3 の間に設置されていて、塔底液循環ライン 2 3 には、冷却器 5 が設置されていることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

40

本発明の第 4 工程は、第 2 工程の凝縮液（シュウ酸ジアルキルを含む）を吸収塔 2 から凝縮液抜き出しライン 1 4 により抜き出して蒸留装置（図示せず）で蒸留してシュウ酸ジアルキルを得るものである。この蒸留は、通常の方法、例えば、通常の蒸留塔を用いて、吸収液のアルカノールや副生物の炭酸ジアルキルを塔頂から留出させ、目的のシュウ酸ジアルキルを塔中段又は塔底から抜き出す方法により行うことができる。

【 0 0 4 3 】

本発明は、第 1～第 4 工程によってシュウ酸ジアルキルを製造する際、前記のように、硝酸及びアルカノールを含有する塔底液を再生塔 3 の底部から塔底液抜き出しライン 1 8 により抜き出して、その塔底液（導出塔底液）の一部を硝酸変換用反応器 4（以下、反応器 4 とも称する）に導入すると共に、一酸化炭素を反応器 4 に供給して、白金族金属触媒

50

の存在下、該導入塔底液と該一酸化炭素を接触させて（即ち、導入塔底液中の硝酸を一酸化炭素及びアルコールと反応させて）、第3工程の再生反応で副生した硝酸を亜硝酸アルキルに変換し（以下、この反応を変換反応、生成する亜硝酸アルキルを変換亜硝酸アルキルとも称する）、得られる亜硝酸アルキル含有ガス（変換亜硝酸アルキル含有ガス）を変換ガス抜き出しライン22により反応器4から抜き出して再生塔3に供給する（即ち、硝酸を亜硝酸アルキルに変換して回収する）ことを特徴とするものである。

【0044】

このとき、導出塔底液の反応器4への導入量（導入塔底液の量）は、再生塔3の塔底液のレベルが一定又は一定範囲となるように、そして、再生塔3の塔底液循環操作を前記条件下で行うことができる範囲に調節することが好ましい。また、一酸化炭素はそのままでも或いは不活性ガス（窒素等）で希釈したものであってもよく、導入塔底液中の硝酸1モルに対して1～20モル、更には1.5～10モル、特に2～5モルの割合で用いるのが好ましい。

10

【0045】

前記導入塔底液において、アルコールの濃度は、再生塔3の塔底液のアルコール濃度が塔底液循環操作において好ましくは前記のように制御されることから、好ましくは15～60重量%、更に好ましくは20～55重量%となる。また、硝酸の濃度は、前記変換反応自体からは特に制限されない（例えば、60重量%以下であればよい）が、塔底液循環操作などにより再生塔3で効率よく亜硝酸アルキルを生成させることが好ましいため、20重量%以下、更には1～20重量%、特に2～15重量%程度であることが好ましい。塔底液には、その他、前記再生反応で生成する水や少量の亜硝酸アルキルも含有されている。

20

【0046】

反応器4において、変換反応は、塔底液抜き出しライン18により再生塔3の塔底液を連続的に抜き出してその一部を（必要であれば中間タンク（図示せず）に貯蔵し）連続的又は間欠的に反応器4に導入し、更に白金族金属触媒を導入した後、CO供給ライン20により、液中に一酸化炭素を流通させながら常圧又は加圧下でその溶液を攪拌するか、或いは、反応器4に一酸化炭素を導入して加圧下でその溶液を攪拌することなどにより行われる。また、反応器4に白金族金属触媒を固定床として充填して、再生塔3から抜き出した塔底液と一酸化炭素を向流又は並流で流通させることによって行うこともできる。なお、反応は液相で行われ、バッチ式でも連続式でも可能である。

30

【0047】

変換反応において、反応温度は0～300、更には20～100の範囲であることが好ましい。また、一酸化炭素の分圧は常圧から200kg/cm²（約20MPa）、更には常圧から30kg/cm²（約3MPa）、特に3～10kg/cm²（約0.3～約1MPa）であることが好ましい。また、変換反応は、反応器4に導入した塔底液（導入塔底液）の硝酸濃度（残存硝酸濃度）が1重量%以下、更には0.5重量%以下になるまで行うことが、白金族金属又はその化合物の溶出や溶解による白金族金属の回収ロスを抑える上で好ましい。

【0048】

変換反応において、白金族金属触媒は、白金族金属又はその化合物をそのまま溶解又は懸濁させて用いることもできるが、通常は、触媒回収を考慮して、白金族金属を担体に担持して固体触媒として固定床又は懸濁床で用いることが好ましい。その場合、白金族金属の担持量は、担体に対して金属換算で0.01～20重量%、更には0.1～15重量%であることが好ましい。担体としては、活性炭、アルミナなどが挙げられるが、活性炭が好ましい。担体の形状は固定床又は懸濁床に適用できるもの（粉末、粒状、粉碎物等）であればよいが、中でも粉末が好ましい。担体の大きさも固定床又は懸濁床に適用できるものであれば差し支えない。

40

【0049】

前記白金族金属としては、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、オスミウムが挙

50

げられるが、パラジウム、白金が好ましく、中でもパラジウムが特に好ましい。白金族金属の化合物としては、該白金族金属の無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩等）や有機酸塩（酢酸塩等）など、例えば、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム等が挙げられる。

【0050】

白金族金属触媒の使用量は、反応器4に導入した塔底液（導入塔底液）に対して、金属換算で0.0001～0.2重量%、更には0.0005～0.1重量%、特に0.005～0.05重量%であることが好ましい。具体的には、例えば、パラジウム金属が活性炭に10重量%担持されたもの（10重量% Pd/C）を用いる場合、その使用量は、導入塔底液に対して、白金族金属換算で0.001～2重量%、更には0.005～1重量%、特に0.05～0.5重量%であることが好ましい。

10

【0051】

なお、白金族金属触媒は、アルコールの溶液又は懸濁液として、塔底液抜き出しライン18の途中（塔底液循環ライン23の分岐点と反応器4の間；図示せず）より反応器4に供給してもよく、別途（図示せず）、反応器4に直接的に供給してもよい。また、固体触媒（固定床又は懸濁床）として反応器4に予め充填しておいてもよい。

【0052】

即ち、本発明では、硝酸濃度が20重量%以下（更には1～20重量%、特に2～15重量%）の塔底液を用いて、白金族金属が担体に担持された固体触媒（好ましくは粉末）の存在下、液中の硝酸濃度（残存硝酸濃度）が1重量%以下（特に0.5重量%以下）になるまで、反応器4に導入した塔底液と一酸化炭素を接触させることが特に好ましい。その結果、硝酸との接触により液中に溶出又は溶解した白金族金属又はその化合物を担体に再度担持させることができ、白金族金属の回収ロスが非常に低く抑えられるプロセスとすることができる。この観点から、連続反応の場合には、反応器4を複数又は多槽（2槽以上）にすることが好ましい。また、回収ロスを更に抑えるために、反応器4の廃液（廃液抜き出しライン21により抜き出される）を活性炭やアルミナ等の吸着剤で処理する（例えば、吸着剤充填カラムを通過させる）ことも好ましい。

20

【0053】

なお、反応器4は変換反応を行うことができるものであれば特に制限されず、攪拌槽、充填塔、トリクルベッド形式のものなどが使用でき、複数でもよく多槽式のものであってもよい。また、反応器4には、一酸化炭素を供給するCO供給ライン20、前記塔底液抜き出しライン18、変換ガス抜き出しライン22、そして、廃液抜き出しライン21がそれぞれ連結されていることが好ましい。

30

【0054】

反応器4で生成した亜硝酸アルキル（変換亜硝酸アルキル）を含有するガスは、変換ガス抜き出しライン22により一酸化炭素に同伴させて再生塔3に供給されるが、再生塔3のアルコールが流下している区域、中でも再生塔3の中間部、特に該中間部であって塔底液循環ライン23の連結部より上方に供給することが好ましい。

【0055】

また、反応器4では、循環ガスのパーズ等による窒素成分（亜硝酸アルキル、一酸化窒素）のロスを補うための従来の酸化窒素の補給に代えて、その補給分に相当する量の硝酸（好ましくは硝酸水溶液）を硝酸供給ライン（図示せず）により供給して、導入塔底液中の硝酸と共に、同様の条件で液中の硝酸とアルコールを一酸化炭素と反応させることもできる。

40

【0056】

更に、シュウ酸ジアルキルの製造を開始する際には、一酸化炭素と硝酸とアルコールを硝酸変換用反応器に供給して、白金族金属触媒の存在下で反応させて亜硝酸アルキルを生成させ、その亜硝酸アルキルを第1工程で用いる亜硝酸アルキルとして該反応器から亜硝酸アルキル再生用反応塔を経て第1工程に供給して第1工程の反応を開始することもできる。即ち、反応器4に、硝酸（好ましくは硝酸水溶液）を硝酸供給ライン（図示せず）

50

により、アルカノールをアルカノール供給ライン17から再生塔3を経て塔底液抜き出しライン18により、一酸化炭素をCO供給ライン20によりそれぞれ供給し、一酸化炭素と硝酸とアルカノールを同様に反応させて亜硝酸アルキルを生成させ、その亜硝酸アルキルを一酸化炭素と共に変換ガス抜き出しライン22から再生塔3を経てガス循環ライン19により主反応器1に導入することもできる。

【実施例】

【0057】

次に、図1に例示する製造プロセスによって本発明を実施した実施例などを挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、硝酸はイオンクロマトグラフィーにより、パラジウムはICP（誘導結合高周波プラズマ発光分析装置）により、水分はカールフィッシャー水分計により、その他はガスクロマトグラフィーによりそれぞれ分析した。Pd/Cはパラジウム金属（Pd）が活性炭（C）に担持された固体触媒を意味する。

10

【0058】

【比較例1】

（1）第1工程

内径36.7mmのチューブ6本よりなるステンレス製多管式主反応器1のチューブ内にパラジウムをアルミナに5重量%担持した、直径5mm、高さ3mmのペレット状の固体触媒3.3L（リットル）を充填した。

この反応器の上部から、ガス圧縮循環器（図示せず）により、一酸化炭素と後述の再生塔導出ガスとの混合ガス（圧力：3.5kg/cm²G、組成：一酸化炭素18.6容量%、亜硝酸メチル8.5容量%、一酸化窒素5.7容量%、メタノール6.5容量%、二酸化炭素3.0容量%、窒素57.7容量%）を予め熱交換器（図示せず）で約90℃に加熱した後、15.6Nm³/hrの流量で触媒層に供給し、反応器のシェル側に熱水を通すことにより触媒層の温度を105～120℃に保持して、一酸化炭素と亜硝酸メチルを反応させた。

20

【0059】

（2）第2工程

主反応器1の触媒層を通過した反応ガス（全量）を、内径158mm、高さ1400mmのラシヒリングを充填した気液接触型吸収塔2の下部から導入すると共に、吸収塔2の塔頂部からメタノールを0.15L/hrの流量で供給して、両者を約35℃で向流接触させた。そして、吸収塔2の塔底部から凝縮液（組成：シュウ酸ジメチル90.9重量%、炭酸ジメチル2.0重量%、ギ酸メチル0.1重量%、メタノール6.5重量%）を1.74kg/hrの流量で抜き出すと共に、吸収塔2の塔頂部から非凝縮ガス（組成：一酸化炭素15.2容量%、亜硝酸メチル4.8容量%、一酸化窒素9.9容量%、メタノール6.8容量%、二酸化炭素3.2容量%、窒素60.0容量%）を15.0Nm³/hrの流量で抜き出した。

30

【0060】

（3）第3工程

内径158mm、高さ1400mm（塔頂の50mm下より10mmラシヒリング充填層800mmと、更にこの充填層の30mm下から10mmラシヒリング充填層400mmを有す）の充填塔（再生塔）3に、第2工程で得られた非凝縮ガスを非凝縮ガス抜き出しライン15により15.0Nm³/hr（圧力3.1kg/cm²G）の流量で供給すると共に、酸素ガス供給ライン16により酸素を0.15Nm³/hrの流量で供給し、更に、酸化窒素供給ライン（図示せず）により一酸化窒素26.8容量%を含む窒素ガスを0.157Nm³/hrの流量で非凝縮ガス抜き出しライン15を通して供給した。また、再生塔3の塔頂部のアルカノール供給ライン17からは20℃のメタノール液を44L/hrの流量で供給した。このとき、再生塔3の圧力は塔頂部で2.9kg/cm²Gとなるように調整した。なお、再生塔3の底部から塔底液を塔底液抜き出しライン18により抜き出して、塔底液循環ライン23及び付属の循環用ポンプ（図示せず）により冷却器5を経由して360L/hrの流量で再生塔3の上部域と下部域の間に循環供給した。

40

50

【 0 0 6 1 】

再生塔3の状態が安定した時点で各部の組成を測定したところ、再生塔3の塔頂部のガス循環ライン19から、再生塔導出ガス（循環ガス）が $15.1 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ の流量で得られた。このようにして得られる再生塔導出ガスは、一酸化炭素 15.2 容量%、亜硝酸メチル 8.7 容量%、一酸化窒素 5.9 容量%、メタノール 6.8 容量%、二酸化炭素 3.2 容量%、窒素 60.0 容量%の組成であった。また、この導出ガス中の水分は 0.05 容量%以下であった。このガスは、一部（ $0.09 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ ）をパージして残りをガス圧縮循環機で $3.5 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ まで昇圧し、更に一酸化炭素を $0.63 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ の流量で加えて第1工程の主反応器1に供給した。一方、再生塔3の塔底液の組成は、メタノール 51.1 重量%、水 41.5 重量%、硝酸 7.0 重量%、亜硝酸メチル 0.4 重量%であり、循環用ポンプの吐出口からその一部を $0.63 \text{ L} / \text{hr}$ の流量で抜き出した。

この比較例では、硝酸が、再生塔に供給された一酸化窒素1モルに対して 0.010 モル（消費された一酸化窒素に対して 2.5 モル%）生成していた。

【 0 0 6 2 】

(4) 第4工程

第2工程の吸収塔2から抜き出された凝縮液を $1.74 \text{ kg} / \text{hr}$ の流量で、内径 50 mm 、高さ 3 m の蒸留塔（充填塔；図示せず）に導入し、塔頂温度を 64.5 、塔底温度 166 として蒸留操作を行なって、塔底部から純度 99.8 重量%のシュウ酸ジメチルを $1.57 \text{ kg} / \text{hr}$ の流量で得た。蒸留塔の塔頂からは、メタノール 82.2 重量%、炭酸ジメチル 17.7 重量%、ギ酸メチル 0.1 重量%からなる留出液を 0.17 リットル/ hrの流量で得た。

【 0 0 6 3 】

〔実施例1〕

第3工程で次の硝酸変換工程を設けたほかは、比較例1と同様にしてシュウ酸ジメチルの製造を行なった。

(5) 硝酸変換工程

攪拌機、ガス供給ノズル、液供給ノズル、ガス抜き出しノズル、液抜き出しノズル（焼結金属フィルター付き）を備えた内容積 5 L のSUS製オートクレーブ（反応器4）に前記の再生塔塔底液（導出塔底液）を $0.63 \text{ L} / \text{hr}$ の流量で連続的に導入した。導入量が 3 L になったところで、 1 重量% Pd/C 6 g を加えて攪拌と昇温を開始し、更に一酸化炭素を $0.63 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ の流量で吹き込んだ。これと同時に、第1工程の主反応器1への原料ガス供給ライン11による新たな一酸化炭素の供給を停止した。

【 0 0 6 4 】

反応器4の温度を 80 になるように制御し、次いで、導入した再生塔塔底液（導入塔底液）の量が 3.5 L になったところで、液面を一定に保つように反応器4から連続で液を抜き出すと共に、反応器内の圧力が $6.0 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{ G}$ になるように出ガス量を調整しながら、変換ガス抜き出しライン22により再生塔3の上部域と下部域の間に反応器4の出ガス（変換ガス）を供給した。そして、主反応器1、吸収塔2、再生塔3、反応器4の操作を連続的に行いながら、第1工程の主反応器1へ供給されるガス中の亜硝酸メチルと一酸化窒素の合計が比較例1におけると同じになるように、酸化窒素供給ライン（図示せず）及び非凝縮ガス抜き出しライン15を通して再生塔3に供給している一酸化窒素を含む窒素ガスの量を調節した。

【 0 0 6 5 】

連続操作開始から全体が安定した状態（開始から 15 時間後）で、各部の供給量と組成は以下のものであった。

酸化窒素供給ライン（図示せず）及び非凝縮ガス抜き出しライン15を通して再生塔3に供給している一酸化窒素を含む窒素ガスの量は $0.029 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ で、再生塔導出ガス（循環ガス）の組成は、一酸化炭素 15.2 容量%、亜硝酸メチル 8.7 容量%、一酸化窒素 5.9 容量%、メタノール 6.8 容量%、二酸化炭素 9.3 容量%、窒素 $54.$

10

20

30

40

50

1容量%であった。また、硝酸変換工程の反応器2からの抜き出し液0.58L/hrの組成は、水46.82重量%、メタノール52.60重量%、硝酸0.39重量%、亜硝酸メチル0.19重量%で、液中のPd(溶解Pd)の含量は金属換算で約3ppmであった。なお、反応器4での硝酸の転化率は95%であった。

また、第4工程で得られるシュウ酸ジメチルは純度及び量とも比較例1と同じで、蒸留塔の頂部から抜き出される低沸物(メタノール、炭酸ジメチル、ギ酸メチル)の組成と量も比較例1と同じであった。

【0066】

〔実施例2〕

酸化窒素供給ライン(図示せず)から非凝縮ガス抜き出しライン15を通して再生塔3に供給している一酸化窒素を含む窒素ガスを、一酸化窒素を含まない窒素ガスに代え、反応器4に硝酸供給ライン(図示せず)により60%硝酸を0.04kg/hrの流量で供給したほかは、実施例1と同様にしてシュウ酸ジメチルの製造を行なった。その結果、各部の組成及び量は実施例1と全く同じで、第4工程で得られるシュウ酸ジメチルの純度及び量も同じであった。

【0067】

〔実施例3〕

硝酸変換工程の反応器4を、5Lオートクレーブから2.5Lオートクレーブ2基をオーバーフロー管で接続した形式のものに代え(オーバーフローは1槽目の液量が1.8Lになる位置)、1重量%Pd/Cを反応器2内で0.17g/Lになるように連続で供給したほかは、実施例1と同様にしてシュウ酸ジメチルの製造を行なった。なお、酸化窒素供給ライン(図示せず)及び非凝縮液抜き出しライン15を通して再生塔3に供給している一酸化窒素を含む窒素ガスの量は実施例1におけると同様に調節した。その結果、反応器4からの抜き出し液0.58L/hrの組成は、水47.22重量%、メタノール52.43重量%、硝酸0.15重量%、亜硝酸メチル0.19重量%で、液中のPdの含量は金属換算で約1ppmであった。また、硝酸の転化率は98%であった。その他、各部の組成及び量は実施例1と全く同じで、第4工程で得られるシュウ酸ジメチルの純度及び量も同じであった。

【産業上の利用可能性】

【0068】

シュウ酸ジアルキルは、シュウ酸、オキサミド、エチレングリコール等、各種化学品の製造に有用な化合物である。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】シュウ酸ジアルキル製造工程を例示する概略のプロセス図である。

【符号の説明】

【0070】

1：シュウ酸ジアルキル製造用反応器(主反応器)

2：シュウ酸ジアルキル吸収装置(吸収塔)

3：亜硝酸アルキル再生用反応器(再生塔)

3A：上部域

3B：下部域

4：硝酸変換用反応器

5：冷却器

11：原料ガス供給ライン

12：主反応ガス抜き出しライン

13：吸収液供給ライン

14：凝縮液抜き出しライン

15：非凝縮ガス抜き出しライン

10

20

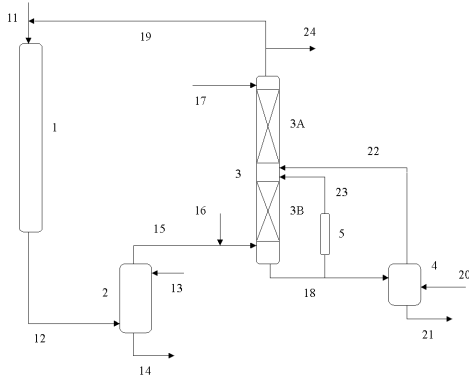
30

40

50

- 16 : 酸素供給ライン
- 17 : アルカノール供給ライン
- 18 : 塔底液抜き出しライン
- 19 : ガス循環ライン
- 20 : CO 供給ライン
- 21 : 廃液抜き出しライン
- 22 : 変換ガス抜き出しライン
- 23 : 塔底液循環ライン
- 24 : パージライン

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-246477(JP,A)
特開2003-128634(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B31/00-63/04

C07C1/00-409/44

C07B61/00,300