

(51) Int. Cl.

C 0 1 B 21/24

(2006.01)

F I

C 0 1 B 21/24

E

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2009-207912(P2009-207912)
(22)出願日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(71)出願人 000195661
住友精化株式会社
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1
(74)代理人 100095429
弁理士 根本 進
(72)発明者 畑 啓之
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
友精化株式会社内
(72)発明者 田井 慎一
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
友精化株式会社内
(72)発明者 名子 宏昌
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1住
友精化株式会社内

最終頁に続く

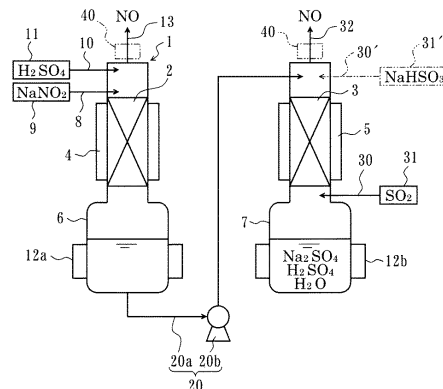
(54) 【発明の名称】一酸化窒素ガスの製造方法および製造装置

(57) 【要約】

【課題】一酸化窒素ガスを経済的に製造でき、且つ、廃棄物を低減できる工業的に優れた方法と装置を提供する。

【解決手段】亜硝酸化合物を酸と反応させることで亜硝酸を経て一酸化窒素ガスを生成する。その亜硝酸を経る一酸化窒素ガスの生成時に生成される硝酸または二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで一酸化窒素ガスを生成する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜硝酸化合物を酸と反応させることで亜硝酸を経て一酸化窒素ガスを生成し、その亜硝酸を経る一酸化窒素ガスの生成時に生成される硝酸または二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで、一酸化窒素ガスを生成する一酸化窒素ガスの製造方法。

【請求項 2】

亜硝酸化合物を酸と反応させることで硝酸を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスを生成する第 1 段階の工程と、

前記反応副生成物に含まれる硝酸を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで一酸化窒素ガスを生成する第 2 段階の工程とを備える請求項 1 に記載の一酸化窒素ガスの製造方法。 10

【請求項 3】

二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方の存在下に亜硝酸化合物を酸と反応させることで二酸化窒素を含む反応副生成物と共に一酸化窒素ガスを生成すると共に、前記反応副生成物に含まれる二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで一酸化窒素ガスを生成する請求項 1 に記載の一酸化窒素ガスの製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 に記載の方法を実施するための一酸化窒素ガスの製造装置であって、 20

亜硝酸化合物と酸とが導入される第 1 反応器と、

二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方が導入される第 2 反応器と、

亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される一酸化窒素ガスを、前記第 1 反応器から流出させるための第 1 流出路と、

亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される硝酸を含む反応副生成物を、前記第 1 反応器から前記第 2 反応器へ送るための送り装置と、

前記反応副生成物に含まれる硝酸を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで生成される一酸化窒素ガスを、前記第 2 反応器から流出させるための第 2 流出路とを備える一酸化窒素ガスの製造装置。

【請求項 5】 30

請求項 3 に記載の方法を実施するための一酸化窒素ガスの製造装置であって、

亜硝酸化合物と、酸と、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方とが導入される反応器と、

亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される一酸化窒素ガスと、亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される反応副生成物に含まれる二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで生成される一酸化窒素ガスを、前記反応器から流出させるための流出路とを備える一酸化窒素ガスの製造装置。

【請求項 6】

一酸化窒素ガスに含まれる二酸化窒素ガスを亜硫酸化合物の水溶液により還元することで一酸化窒素ガスを生成するガス洗浄器を備える請求項 4 または 5 に記載の一酸化窒素ガスの製造装置。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば半導体デバイスの原料に用いられる工業用ガス、医療用ガス等として重要な地位を占める一酸化窒素（NO）ガスの製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

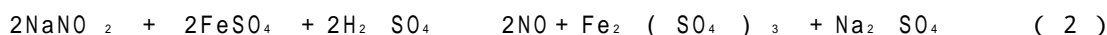
【0002】

一酸化窒素ガスの製法として、以下の反応式（1）で表されるように、硝酸（HNO₃）を二酸化硫黄（SO₂）で還元する方法が知られている（特許文献 1 参照）。 50



【 0 0 0 3 】

また、以下の反応式(2)で表されるように、硫酸第一鉄(FeSO₄)を硫酸(H₂SO₄)等により酸性条件とした下で亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)と反応させることで、一酸化窒素ガスを得る方法も知られている(非特許文献1参照)。



【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 - 1 7 5 8 0 4 号 公 報

10

【 非特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 非特許文献 1 】 Inorg. Syn., 2, 126 (1946)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

反応式(1)で示される方法においては、1.5モルの二酸化硫黄から1モルの一酸化窒素しか得ることができない。換言すれば、分子量64の二酸化硫黄96gより分子量30の一酸化窒素が30gしか得られないことを示している。また、反応式(1)の反応基質である硝酸(HNO₃)は、亜硝酸(HNO₂)よりも酸化度が高い化合物であり、工業的な製造過程において酸化度を高めるために亜硝酸を製造する場合よりも工程が加えられている。すなわち、反応式(1)で示される方法は経済的には優れたものではないという問題がある。

20

【 0 0 0 7 】

反応式(2)で示される方法においては、一酸化窒素を1モル(30g)得るときに硫酸第二鉄が0.5モル(5水塩として200g)生じ、その硫酸第二鉄を廃棄物として処理するための費用が高むという問題がある。

本発明は、上記のような従来技術の課題を解決できる一酸化窒素ガスの製造方法と製造装置を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 0 8 】

本発明による一酸化窒素ガスの製造方法においては、亜硝酸化合物を酸と反応させることで亜硝酸を経て一酸化窒素ガスを生成し、その亜硝酸を経る一酸化窒素ガスの生成時に生成される硝酸または二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで、一酸化窒素ガスを生成する。

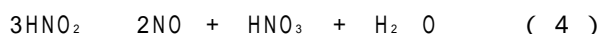
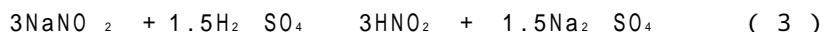
【 0 0 0 9 】

本発明による一酸化窒素ガスの製造方法として2つの態様がある。

本発明方法にかかる第1の態様においては、亜硝酸化合物を酸と反応させることで硝酸を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスを生成する第1段階の工程と、前記反応副生成物に含まれる硝酸を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで一酸化窒素ガスを生成する第2段階の工程とを備えるのが好ましい。

40

この場合、第1段階の工程においては、亜硝酸化合物に酸を作用させることで、例えば以下の反応式(3)と反応式(4)で表される連続した反応が生じる。反応式(3)は、亜硝酸化合物として亜硝酸ナトリウムを用い、酸として硫酸を用いた場合を例示している。

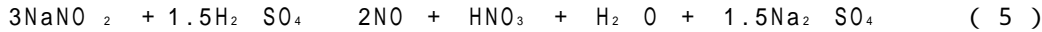


反応式(4)で表される亜硝酸の自己酸化還元反応は酸性条件下で進行し、pH値が5以下で進行させるのが好ましい。

反応式(3)と反応式(4)を足し合わせると、第1段階の工程は以下の反応式(5)

50

により表され、この反応により硝酸を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスとが得られる。

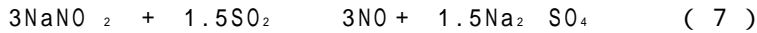


【 0 0 1 0 】

第 2 段階の工程においては、前記反応副生成物に含まれる硝酸を、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで、例えば以下の反応式 (6) で表されるように一酸化窒素ガスが得られる。反応式 (6) は、硝酸を二酸化硫黄と反応させた場合を例示し、この場合の反応は反応式 (1) で表される反応と等しくなる。この硝酸の還元反応によって一酸化窒素ガスが得られる。



第 1 段階の工程における反応式 (5) と第 2 段階の工程における反応式 (6) を足し合わせるると、反応全体は以下の反応式 (7) により表される。 10



反応式 (7) から明らかのように、1.5 モルの二酸化硫黄から 3 モルの一酸化窒素を得ることができ、従来の反応式 (1) で表される反応と比較すると、1 モル当たりの二酸化硫黄から得られる一酸化窒素ガスは 3 倍になる。すなわち、一定量の二酸化硫黄あたりの一酸化窒素ガスの発生量が多くなるので、得られる一定量の一酸化窒素ガスあたりの廃棄物の量を相対的に低減することができる。しかも、従来のような酸化数の高い硝酸ではなく酸化数の低い亜硝酸を用いて一酸化窒素ガスの発生量を多くできるので、経済的に優れたものである。

【 0 0 1 1 】

第 1 段階の工程で亜硝酸化合物に作用させる酸は硫酸に限定されず、亜硝酸化合物との反応により亜硝酸を生成し、生成された亜硝酸の酸性条件下における自己酸化還元反応により一酸化窒素ガスを生成できる酸であればよく、例えば塩酸や硝酸を用いてもよい。また、第 1 段階の工程で用いられる亜硝酸化合物は亜硝酸ナトリウムに限定されず、例えば亜硝酸カリウムを用いることができる。 20

また、第 2 段階の工程において、二酸化硫黄に代えて、または二酸化硫黄と共に用いられる亜硫酸化合物は特に限定されず、例えば亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) および / 又は亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を用いることができる。

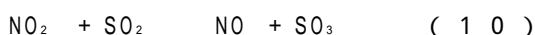
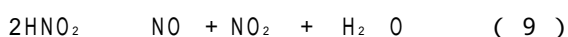
【 0 0 1 2 】

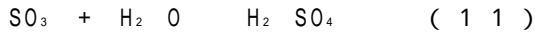
第 1 段階の工程における反応と第 2 段階の工程における反応を個別の反応器において生じさせる場合、本発明の一酸化窒素ガスの製造方法を実施するための装置は、亜硝酸化合物と酸とが導入される第 1 反応器と、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方が導入される第 2 反応器と、亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される一酸化窒素ガスを、前記第 1 反応器から流出させるための第 1 流出路と、亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される硝酸を含む反応副生成物を、前記第 1 反応器から前記第 2 反応器へ送るための送り装置と、前記反応副生成物に含まれる硝酸を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで生成される一酸化窒素ガスを、前記第 2 反応器から流出させるための第 2 流出路とを備えるのが好ましい。 30

【 0 0 1 3 】

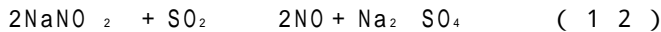
本発明方法にかかる第 2 の態様においては、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方の存在下に亜硝酸化合物を酸と反応させることで二酸化窒素を含む反応副生成物と共に一酸化窒素ガスを生成すると共に、前記反応副生成物に含まれる二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで一酸化窒素ガスを生成するのが好ましい。 40

この場合、例えば以下の反応式 (8) ~ (1 1) で表される酸性条件下における一連の素反応が生じる。ここでは、二酸化硫黄の存在下に亜硝酸ナトリウムと硫酸を反応させた場合を例示している。





以下の反応式 (1 2) は、反応式 (8) ~ (1 1) の素反応式を合計して得られる全反応式である。



この反応式は上記の反応式 (7) と同じものである。よって、第 1 の態様と同様に得られる一定量の一酸化窒素ガスあたりの廃棄物の量を相対的に低減することができ、しかも、経済的に優れたものである。さらに、反応途中に硝酸を経ることなく温和な条件で一酸化窒素を高純度で得ることができる。

この場合も、亜硝酸化合物に作用させる酸は硫酸に限定されず、亜硝酸化合物との反応により亜硝酸を生成し、生成された亜硝酸の酸性条件下における自己酸化還元反応により一酸化窒素ガスを生成できる酸であればよく、例えば塩酸や硝酸を用いてもよい。また、亜硝酸化合物は亜硝酸ナトリウムに限定されず、例えば亜硝酸カリウムを用いることができる。また、二酸化硫黄に代えて、または二酸化硫黄と共に用いられる亜硫酸化合物は特に限定されず、例えば亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) および / 又は亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を用いることができる。

この場合、本発明の一酸化窒素ガスの製造方法を実施するための装置は、亜硝酸化合物と、酸と、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方とが導入される反応器と、亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される一酸化窒素ガスと、亜硝酸化合物を酸と反応させることで生成される反応副生成物に含まれる二酸化窒素を二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方と反応させることで生成される一酸化窒素ガスとを、前記反応器から流出させるための流出路とを備えるのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明方法において、一酸化窒素ガスに含まれる二酸化窒素ガスを亜硫酸化合物の水溶液により還元することで一酸化窒素ガスを生成するガス洗浄器を備えるのが好ましい。これにより生成される一酸化窒素ガスの純度を向上できる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、一酸化窒素ガスを経済的に製造でき、且つ、廃棄物を低減できる工業的に優れた方法と装置を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 本発明の第 1 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置の構成説明図

【 図 2 】 本発明の第 2 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置の構成説明図

【 図 3 】 本発明の第 3 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置の構成説明図

【 図 4 】 本発明の第 4 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置の構成説明図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下に本発明を、実施形態を示すことにより具体的に説明するが、本発明にかかる第 1 の態様に関するものが第 1 ~ 第 3 実施形態であり、本発明にかかる第 2 の態様に関するものが第 4 実施形態である。

図 1 に示す第 1 実施形態の一酸化窒素ガスの製造装置 1 は、第 1 反応器 2 と第 2 反応器 3 を備える。両反応器 2、3 はそれぞれ充填塔により構成される。各充填塔に充填される充填物は特に限定されず、例えばラシヒリングを用いことができる。反応器 2、3 それぞれに、反応温度を制御するための加熱装置 4、5 が設けられている。加熱装置 4、5 それぞれは、例えば加熱温度制御可能なヒーターにより構成され、反応器 2、3 の外周を覆うジャケットに内蔵される。第 1 反応器 2 の下部に一体化される第 1 貯留部 6 と、第 2 反応器 3 の下部に一体化される第 2 貯留部 7 が設けられている。第 1 反応器 2 から落下する反応副生成物は第 1 貯留部 6 に貯留され、第 2 反応器 3 から落下する反応副生成物は第 2 貯留部 7 に貯留される。各貯留部 6、7 に、反応副生成物の温度を制御する加熱装置 1 2 a、1 2 b が設けられ、第 2 段階の工程における反応温度の低下が防止される。

【 0 0 1 8 】

第 1 反応器 2 へ亜硝酸化合物を連続的に導入するための導入路 8 が設けられている。導入路 8 の一端は亜硝酸化合物の供給源 9 に接続され、他端は第 1 反応器 2 の上方に配置される。本実施形態では亜硝酸化合物として亜硝酸ナトリウム水溶液が供給される。これにより、導入路 8 を介して亜硝酸ナトリウム水溶液が第 1 反応器 2 に上方から流量制御弁等の流量制御器（図示省略）を介して設定された流量で導入される。

【 0 0 1 9 】

第 1 反応器 2 へ酸を連続的に導入するための導入路 1 0 が設けられている。導入路 1 0 の一端は酸の供給源 1 1 に接続され、他端は第 1 反応器 2 の上方に配置される。本実施形態では酸として硫酸水溶液が供給される。導入路 1 0 を介して硫酸水溶液が第 1 反応器 2 に上方から流量制御弁等の流量制御器（図示省略）を介して設定された流量で導入される。

10

【 0 0 2 0 】

第 1 反応器 2 を構成する充填塔において、導入路 8 から導入された亜硝酸化合物に導入路 1 0 から導入された酸を作用させることで生じる反応により、硝酸を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスとが生成される。これが第 1 段階の工程における反応であり、本実施形態では上記反応式（5）で表される。この反応により生成された一酸化窒素ガスを第 1 反応器 2 から流出させるため、第 1 反応器 2 の上端開口に連なる第 1 流出路 1 3 が設けられている。

【 0 0 2 1 】

導入路 1 0 から導入される酸水溶液の濃度は特に限定されないが、濃度が薄くなり過ぎると反応のための必要量が増えるために容積効率が低下し、また、生成された一酸化窒素がガスとして流出されることなく反応液に溶ける比率が大きくなる。例えば硫酸水溶液を用いる場合、その濃度は 5 重量% ~ 1 0 0 重量% が好ましく、5 0 重量% ~ 1 0 0 重量% であるのがより好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

第 1 段階の工程における反応温度が低くなると、反応速度が遅くなり、また、生成された一酸化窒素がガスとして流出されることなく反応液に溶ける比率が大きくなる。一方、その反応温度が高くなると、副生成された硝酸から二酸化窒素ガスが発生し、一酸化窒素ガスに混入する。そのため、第 1 段階の工程における反応温度は 0 ~ 1 0 0 が好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 である。なお、一酸化窒素ガスに混入された二酸化窒素ガスを亜硫酸化合物の水溶液により還元することで、一酸化窒素ガスを生成してもよい。そのため、例えば亜硫酸化合物の水溶液によりガス洗浄を行うガス洗浄器 4 0 を、図において鎖線で示すように第 1 流出路 1 3 に配置するのが好ましい。これにより、一酸化窒素ガスに二酸化窒素ガスが混入しても、混入された二酸化窒素ガスを還元して一酸化窒素ガスを生成でき、一酸化窒素ガスの純度を向上できる。そのガス洗浄に用いた亜硫酸化合物の水溶液を、第 2 段階の工程における硝酸の還元反応に利用してもよい。

30

【 0 0 2 3 】

第 1 段階の工程における反応副生成物は、第 1 反応器 2 の下端開口から下方に落下することで第 1 貯留部 6 に貯留される。本実施形態の反応副生成物は硝酸と硫酸ナトリウムと水である。第 1 貯留部 6 の内部と第 2 反応器 3 の上方とを連絡する連絡路 2 0 a が設けられている。連絡路 2 0 a に配置されるポンプ 2 0 b により、第 1 貯留部 6 に貯留された反応副生成物が第 2 反応器 3 に設定された流量で連続的に導入される。すなわち、連絡路 2 0 a とポンプ 2 0 b は、反応副生成物を第 1 反応器 2 から第 2 反応器 3 へ反応液として送るための送り装置 2 0 を構成する。

40

【 0 0 2 4 】

第 2 反応器 3 へ二酸化硫黄を連続的に導入するための導入路 3 0 が設けられている。導入路 3 0 の一端は二酸化硫黄（亜硫酸ガス）の供給源 3 1 に接続され、他端は第 2 反応器 3 の下方に配置される。導入路 3 0 を介して二酸化硫黄が第 2 反応器 3 に流量制御弁等の流量制御器（図示省略）を介して設定された流量で導入される。

50

【 0 0 2 5 】

第 2 反応器 3 を構成する充填塔において、連絡路 2 0 a から導入された反応副生成物に含まれる硝酸を、導入路 3 0 から導入された二酸化硫黄と反応させることで、一酸化窒素ガスが生成される。これが第 2 段階の工程における反応であり、本実施形態では上記反応式 (6) で表される。この生成された一酸化窒素ガスを第 2 反応器 3 から流出させるため、第 2 反応器 3 の上端開口に連なる第 2 流出路 3 2 が設けられている。第 2 段階の工程における反応副生成物は、第 2 反応器 3 の下端開口から下方に落下することで第 2 貯留部 7 に貯留される。本実施形態の第 2 段階の工程における反応副生成物は硫酸であり、反応に供されなかった第 1 段階の工程における反応副生成物の硫酸ナトリウムおよび水と共に第 2 貯留部 7 に貯留される。

10

【 0 0 2 6 】

図 1 に示す第 1 実施形態の反応方式においては、第 2 段階の工程における反応温度が低くなると反応速度が遅くなる。一方、その反応温度が高くなると、生成された一酸化窒素ガスに混入する水蒸気の量が増加し、その除去に大きなエネルギーが必要とされる。そのため、第 2 段階の工程における反応温度は 3 0 ~ 1 2 0 が好ましく、より好ましくは 4 0 ~ 1 1 0 である。

【 0 0 2 7 】

導入路 8 からの亜硝酸化合物の導入流量、導入路 1 0 からの酸の導入流量、連絡路 2 0 a を介する反応副生成物の送り流量、導入路 3 0 からの二酸化硫黄の導入流量は、一酸化窒素ガスの所望の生成速度に応じて実験的に定めればよい。

20

【 0 0 2 8 】

図 2 は、本発明の第 2 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置 1 0 1 を示す。以下、第 1 実施形態との相違点を説明し、同一部分は同一符号で示して説明は省略する。まず、第 1 反応器 1 0 2 と第 2 反応器 1 0 3 はそれぞれ反応槽により構成され、反応副生成物の貯留専用の貯留部は設けられていない。両反応器 1 0 2、1 0 3 の内部に配置される攪拌羽根 1 0 2 a、1 0 3 a がモータ 1 0 2 b、1 0 3 b により駆動されることで、反応液が攪拌される。第 1 反応器 1 0 2 に導入路 8 から亜硝酸化合物が導入され、導入路 1 0 から酸が導入されることで生じる第 1 段階の工程における反応により、第 1 流出路 1 3 から生成された一酸化窒素ガスが流出される。第 1 反応器 1 0 2 内で生成された反応副生成物は送り装置 2 0 により第 2 反応器 1 0 3 に反応液として送られる。第 2 反応器 1 0 3 に導入路 3 0 から二酸化硫黄を導入することで生じる第 2 段階の工程における反応により、第 2 流出路 3 2 から生成された一酸化窒素ガスが流出され、第 2 反応器 1 0 3 に第 2 段階の工程における反応副生成物が反応に供されなかった第 1 段階の工程における反応副生成物と共に貯留される。他は第 1 実施形態と同様とされる。

30

【 0 0 2 9 】

図 3 は、本発明の第 3 実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置 2 0 1 を示す。以下、第 1 実施形態との相違点を説明し、同一部分は同一符号で示して説明は省略する。まず、製造装置 2 0 1 を構成する第 1 反応器 2 0 2 a と第 2 反応器 2 0 2 b は一体化されている。すなわち、充填塔により構成される第 1 反応器 2 0 2 a の下部に、反応槽により構成される第 2 反応器 2 0 2 b が一体化されている。第 1 反応器 2 0 2 a における反応温度を制御するための第 1 加熱装置 2 0 4 と、第 2 反応器 2 0 2 b における反応温度を制御するための第 2 加熱装置 2 0 5 が設けられている。送り装置は設けられていない。亜硝酸化合物を連続的に導入するための導入路 8 と、酸を連続的に導入するための導入路 1 0 の各他端が、第 1 反応器 2 0 2 a の上方に配置されている。二酸化硫黄を連続的に導入するための導入路 3 0 の他端が、第 2 反応器 2 0 2 b の内部に配置される。第 1 反応器 2 0 2 a において、導入路 8 から導入された亜硝酸化合物に導入路 1 0 から導入された酸を作用させることで生じる反応により、硝酸を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスとが生成される。その生成された反応副生成物は第 1 反応器 2 0 2 a から落下することで、第 2 反応器 2 0 2 b に反応液として貯留される。第 2 反応器 2 0 2 b において、反応副生成物に含まれる硝酸を、導入路 3 0 から導入された二酸化硫黄と反応させることで、一酸化窒素ガスが生成

40

50

される。両反応により生成された一酸化窒素ガスを流出させるため、第1反応器202aの上端開口に連なる流出路206が設けられている。第2反応器202bに、反応に供されなかった第1段階の工程における反応副生成物と第2段階の工程における反応副生成物が反応液として貯留される。第2反応器202bに貯留される反応液の外部への取り出し口202cが設けられている。他は第1実施形態と同様とされる。

【0030】

図4は、第2の態様による一酸化窒素ガスの製法で、本発明の第4実施形態に係る一酸化窒素ガスの製造装置301を示す。以下、第1実施形態との相違点を説明し、同一部分は同一符号で示して説明は省略する。まず、製造装置301は別個独立の2つの反応器ではなく、反応槽により構成される単一の反応器302を備え、反応温度を制御するための加熱装置304も単一とされ、反応副生成物の貯留専用の貯留部および送り装置は設けられていない。反応器302の内部に配置される攪拌羽根302aがモータ302bにより駆動されることで、反応液が攪拌される。反応器302に、亜硝酸化合物を連続的に導入するための導入路8、二酸化硫黄を連続的に導入するための導入路30、および亜硫酸化合物を連続的に導入するための導入路30が設けられ、各導入路8、30、30の他端は反応器302の内部に配置される。導入路30の一端は亜硫酸化合物の供給源31に接続される。本実施形態では、亜硫酸化合物として亜硫酸水素ナトリウム水溶液が供給される。反応器302には予め設定された量の酸が仕込まれ、本実施形態では硫酸水溶液が仕込まれる。

酸が仕込まれた反応器302に、導入路8を介して亜硝酸ナトリウム水溶液が、導入路30を介して二酸化硫黄が、導入路30を介して亜硫酸水素ナトリウム水溶液が、導入路11を介して硫酸水溶液が、それぞれ導入可能とされている。すなわち、反応器302において反応液が酸性に保たれ、常に反応液が二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方を含んでいる状態を保ちながら、亜硝酸化合物が反応器302に仕込まれる。これにより、二酸化硫黄および亜硫酸化合物の中の少なくとも一方の存在下に亜硝酸化合物が酸とが反応することで二酸化窒素を含む反応副生成物と共に一酸化窒素ガスが生成されると共に、その反応副生成物に含まれる二酸化窒素が亜硫酸化合物と反応することで一酸化窒素ガスが生成される。

本実施形態の反応は第1～第3実施形態における反応とは反応形態が異なり、低い温度でも一酸化窒素ガスを発生させることができる。例えば二酸化硫黄の存在下に亜硝酸ナトリウムと硫酸を反応させた場合、本実施形態の素反応は上記反応式(8)～(11)により表される。また、亜硫酸水素ナトリウムの存在下に亜硝酸ナトリウムと硫酸を反応させた場合、反応温度は0～100であることが好ましく、0～80であることがより好ましい。反応温度が0より低いと反応速度が遅くなり、反応温度が高いと一酸化窒素に伴われる水分の量が増加するおそれがある。このように本発明の第1の態様よりも反応温度を低くできるのは、反応式(8)～(11)に示すように反応中間体に硝酸を経ないためである。

反応により生成された一酸化窒素ガスを反応器302から流出させるため、反応器302の上部に設けられた流出路306が設けられている。反応器302内で一酸化窒素ガスに還元されなかった二酸化窒素ガスを、亜硫酸化合物の水溶液により還元することで一酸化窒素ガスを生成するガス洗浄器40を、流出路306に設けてもよい。反応器302に、反応に供されなかった反応副生成物が貯留される。反応器302に貯留される反応液の外部への取り出し口302cが設けられている。他は第1実施形態と同様とされる。

【実施例1】

【0031】

上記第1実施形態の製造装置1を用いて以下の実験を行った。

第1反応器2と第2反応器3はそれぞれ、内径6cm、高さ30cmのガラス製カラムに、直径6mm、長さ6mm、厚さ0.4mmの磁性ラシヒリングを充填した充填塔により構成した。第1貯留部6と第2貯留部7は、それぞれガラス製で容積を2リットルとした。

10

20

30

40

50

導入路 8 を介して濃度 5 0 重量 % の亜硝酸ナトリウム水溶液を、流量 1 0 0 0 g / 時間 (7 . 2 5 モル / 時間) で滴下させることで第 1 反応器 2 へ導入した。また、導入路 1 0 を介して濃度 7 0 重量 % の硫酸水溶液を、流量 1 0 0 0 g / 時間 (7 . 1 4 モル / 時間) で滴下させることで第 1 反応器 2 へ導入した。加熱装置 4 により第 1 反応器 2 を外部から 4 0 で加熱した。これにより、亜硝酸ナトリウムに硫酸を作用させることで生じる反応により、反応副生成物と一酸化窒素ガスを生成した。生成された一酸化窒素ガスを第 1 流出路 1 3 から流出させて回収した。硝酸を含む反応副生成物を、第 1 貯留部 6 において加熱装置 1 2 により約 4 0 に保った。

第 1 貯留部 6 に貯留した反応副生成物を、反応液として第 2 反応器 3 に導入した。送り装置 2 0 による反応副生成物の第 2 反応器 3 への導入流量は、第 1 貯留部 6 に貯留される反応副生成物が約 1 リットルに保持されるように、約 2 0 0 0 g / 時間とした。また、導入路 3 0 を介して二酸化硫黄 (亜硫酸ガス) を、流量 2 2 4 g / 時間 (3 . 5 0 モル / 時間) で第 2 反応器 3 に導入した。加熱装置 5 により第 2 反応器 3 を外部から 8 0 で加熱した。これにより、第 2 反応器 3 を構成する充填塔において、流れ落ちる反応副生成物に含まれる硝酸を上昇する二酸化硫黄と反応させることで、一酸化窒素ガスを生成した。生成された一酸化窒素ガスを第 2 流出路 3 2 から流出させて回収した。

製造装置 1 の連続運転の開始後 5 時間経過時点から 1 時間の間に生成された一酸化窒素ガスの量は、無水、標準状態に換算して第 1 反応器 2 からは 1 0 5 . 3 リットル、第 2 反応器 3 からは 5 3 . 2 リットルの合計 1 5 8 . 5 リットル (2 1 2 g 、 7 . 0 8 モル) であり、亜硝酸ナトリウムを基準として収率 9 7 . 7 % であった。

【実施例 2】

【 0 0 3 2 】

上記第 3 実施形態の製造装置 2 0 1 を用いて以下の実験を行った。

第 1 反応器 2 0 2 a は、内径 6 c m 、高さ 3 0 c m のガラス製カラムに、直径 6 m m 、長さ 6 m m 、厚さ 0 . 4 m m の磁性ラシヒリングを充填した充填塔により構成し、第 2 反応器 2 0 2 b は容量 2 リットルのガラス製反応槽により構成した。

導入路 8 を介して濃度 5 0 重量 % の亜硝酸ナトリウム水溶液を、流量 1 0 0 0 g / 時間 (7 . 2 5 モル / 時間) で滴下させることで第 1 反応器 2 0 2 a へ導入した。また、導入路 1 0 を介して濃度 7 0 重量 % の硫酸水溶液を、流量 1 0 0 0 g / 時間 (7 . 1 4 モル / 時間) で滴下させることで第 1 反応器 2 0 2 a へ導入した。さらに、導入路 3 0 を介して二酸化硫黄 (亜硫酸ガス) を、流量 2 2 4 g / 時間 (3 . 5 0 モル / 時間) で第 2 反応器 2 0 2 b に導入した。第 1 加熱装置 2 0 4 により第 1 反応器 2 0 2 a を外部から 8 0 で加熱し、第 1 加熱装置 2 0 5 により第 2 反応器 2 0 2 b を外部から 8 0 で加熱した。これにより、第 1 反応器 2 0 2 a において亜硝酸ナトリウムに硫酸を作用させることで生じる反応により、反応副生成物と一酸化窒素ガスを生成し、第 2 反応器 2 0 2 b において反応副生成物に含まれる硝酸を二酸化硫黄と反応させることで、一酸化窒素ガスを生成した。生成された一酸化窒素ガスを流出路 2 0 6 から流出させて回収した。なお、第 2 反応器 2 0 2 b に貯留される反応液を、約 1 リットルを超えないように運転中に取り出し口 2 0 2 c から外部に取り出すようにした。

製造装置 2 0 1 の連続運転の開始後 1 時間経過時点から 1 時間の間に生成された一酸化窒素ガスの量は、無水、標準状態に換算して 1 4 7 . 8 リットル (1 9 8 g 、 6 . 6 0 モル) であり、亜硝酸ナトリウムを基準として収率 9 1 . 0 % であった。

【実施例 3】

【 0 0 3 3 】

上記第 4 実施形態の製造装置 3 0 1 を用いて以下の実験を行った。

反応器 3 0 2 は容量 2 リットルのガラス製反応槽により構成した。

反応器 3 0 2 に予め濃度 5 0 重量 % の硫酸水溶液 1 0 0 0 g を仕込み、液温を 3 0 とした。

次に、導入路 8 を介して濃度 3 0 重量 % の亜硝酸ナトリウム水溶液を流量 1 0 0 0 g / 時間 (7 . 2 5 モル / 時間) で、導入路 3 0 を介して濃度 3 0 重量 % の亜硫酸水素ナト

10

20

30

40

50

リウム水溶液を流量 1 3 2 0 g / 時間 (3 . 8 0 モル / 時間) で、さらに導入路 1 1 を介して濃度 5 0 重量 % の硫酸水溶液を流量 1 4 0 0 g / 時間で、それぞれ反応器 3 0 2 へ導入した。導入と同時に反応が起こり一酸化窒素ガスが発生した。生成された一酸化窒素ガスを流出路 3 0 6 から流出させて回収した。なお、反応器 3 0 2 においては攪拌羽根 3 0 2 a により反応液を攪拌した。また、反応器 3 0 2 に貯留される反応液を、約 1 リットルを超えないように運転中に取り出し口 3 0 2 c から外部に取り出すようにした。

反応器 3 0 2 における反応の開始後 5 時間経過時点から 1 時間の間に生成された一酸化窒素ガスの量は、無水、標準状態に換算して 1 5 3 . 3 リットル (2 0 5 g 、 6 . 8 4 モル) であり、亜硝酸ナトリウムを基準として収率 9 4 . 4 % であった。

【 0 0 3 4 】

上記各実施例によれば、収率良く一酸化窒素ガスを生成できることを確認できる。

10

【 0 0 3 5 】

本発明は上記実施形態や実施例に限定されない。

例えば、上記実施形態では亜硝酸化合物として亜硝酸ナトリウムを用いたが、酸との反応により硝酸および二酸化窒素の中の少なくとも一方を含む反応副生成物と一酸化窒素ガスを生成できる亜硝酸化合物であれば特に限定されず、例えば、亜硝酸ナトリウムに代えて、あるいは亜硝酸ナトリウムと共に、亜硝酸カリウムを用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

上記実施形態では酸として硫酸を用いたが、亜硝酸化合物との反応により亜硝酸を経て一酸化窒素ガスを生成できる酸であれば特に限定されず、例えば塩酸や硝酸を用いてもよい。

20

【 0 0 3 7 】

第 1 ~ 第 3 実施形態では反応器に亜硝酸化合物と酸を同時に導入して反応させたが、反応器に亜硝酸化合物を導入した後に酸を導入して反応させてもよい。また、液相の酸を貯留した反応器に固相の亜硝酸化合物を導入してもよいし、固相の亜硝酸化合物を収納した反応器に液相の酸を導入してもよいが、反応を制御する見地から亜硝酸化合物の水溶液を用いるのが好ましい。

【 0 0 3 8 】

第 1 ~ 第 3 実施形態では第 1 段階の工程において二酸化硫黄により硝酸を還元したが、二酸化硫黄に代えて亜硫酸化合物を用いて、または二酸化硫黄と亜硫酸化合物の両方を用いて硝酸を還元してもよく、そのため第 1 ~ 第 3 実施形態の第 2 反応器 3、1 0 3、2 0 2 b に、鎖線で示すように亜硫酸化合物の導入路 3 0 を設けてもよい。

30

【 0 0 3 9 】

上記実施形態では亜硫酸化合物として亜硫酸水素ナトリウムを用いたが、硝酸を還元できれば特に限定されず、例えば、亜硫酸水素ナトリウムに代えて、あるいは亜硫酸水素ナトリウムと共に、亜硫酸ナトリウムを用いてもよい。

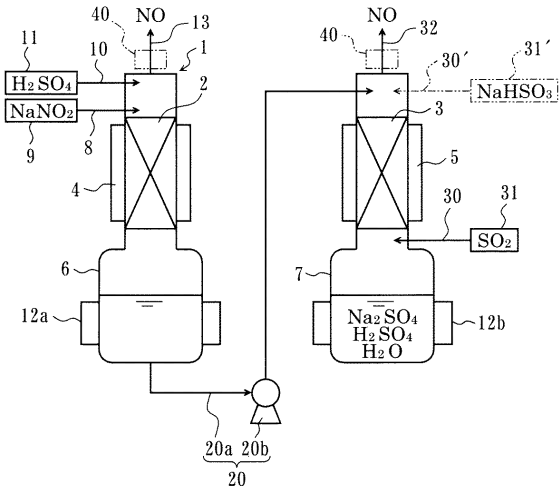
【 符号の説明 】

【 0 0 4 0 】

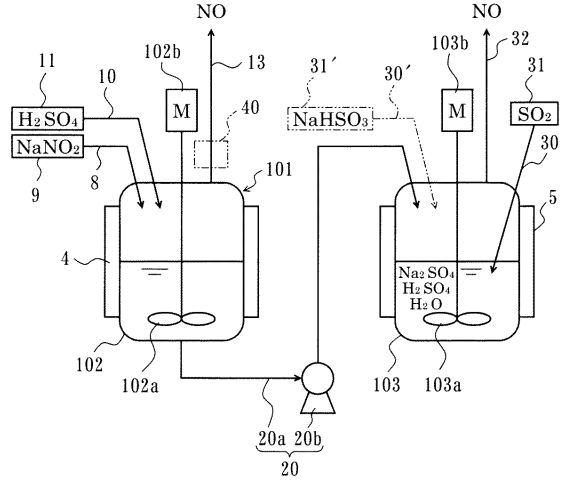
1、1 0 1、2 0 1、3 0 1 ... 一酸化窒素ガスの製造装置、2、1 0 2 ... 第 1 反応器、3、1 0 3 ... 第 2 反応器、1 3 ... 第 1 流出路、2 0 ... 送り装置、3 2 ... 第 2 流出路、2 0 6、3 0 6 ... 流出路

40

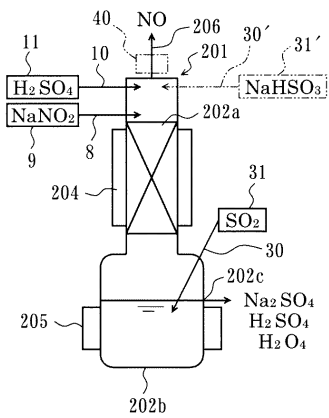
【 図 1 】



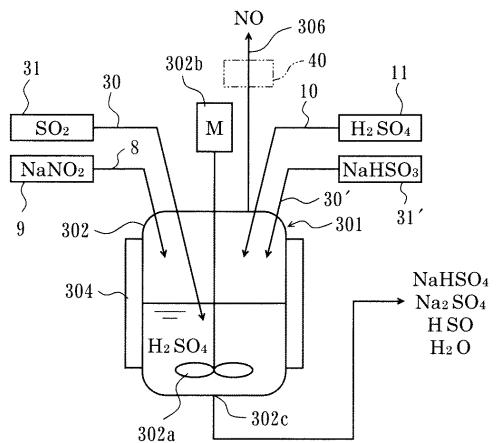
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 森本 茂

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6番地の1住友精化株式会社内