

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6 - 305722

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月 1 日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C01B 31/18 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平5 - 116382	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1
(22)出願日	平成 5 年(1993) 4 月19日	(72)発明者	上村 和久 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(72)発明者	大川 旬 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(72)発明者	濱田 健児 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高純度一酸化炭素の製造方法

(57)【要約】

【構成】蟻酸を加熱分解し、一酸化炭素を製造する方法において、H - モルデナイトを触媒として用いることを特徴とする一酸化炭素の製造方法。

【効果】本発明の方法により触媒としてH - モルデナイトを用いた場合、触媒活性が長時間にわたって持続し、比較的低温において高転化率、高選択率で、蟻酸より水素含量の低い高純度の一酸化炭素を工業的に有利に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蟻酸を加熱分解し、一酸化炭素を製造する方法において、H - モルデナイトを触媒として用いることを特徴とする一酸化炭素の製造方法。

【請求項 2】 H - モルデナイト触媒のSi/Al 原子比が 5 ~ 30である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 加熱分解温度が150 ~ 300 である請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は高純度一酸化炭素の製造方法に関する。さらに詳しくは集積回路等の半導体製造分野で用いられる99.99 %以上の純度を有する高純度一酸化炭素の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】従来、高純度一酸化炭素の製造方法としては天然ガスを水蒸気改質して高濃度の一酸化炭素を発生させ、それをさらに分離精製する方法、または蟻酸を硫酸あるいは固体触媒を用いて分離、脱水し精製する方法等が知られている。精製工程を考慮すると蟻酸分解法の方が一酸化炭素を高い選択率で得られるために有利であるが、硫酸を用いて脱水反応を行った場合、反応で生成した水が硫酸濃度を下げるので、反応速度を維持するには多量の硫酸が必要となり、また硫酸を含む廃水の処理の面からも工業的には好ましい方法とはいえない。一方、固体触媒を用いて蟻酸を分解する方法は、前記の問題点は生じないものの、一酸化炭素の生成反応以外に水素と二酸化炭素を生成する副反応が起こる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】固体触媒を用いる方法において用いることができる触媒としては、一般にイオン交換樹脂、アルミナ、アルミナ/五酸化燐、燐酸カルシウム、硼燐酸カルシウム、クリノプチロライト、H - Z S M - 5 / アルミナ等が知られている。

【 0 0 0 4 】しかしながら、イオン交換樹脂は使用できる温度が100 ~ 130 程度に制限され、この温度での蟻酸の転化率は高くない。アルミナは300 以上で高い転化率が得られるが、一酸化炭素の選択率は99.7%以下でありかなりの量の水素が不純物として含まれてくる。アルミナ/五酸化燐、燐酸カルシウム、硼燐酸カルシウム、クリノプチロライトもアルミナの場合と同様の傾向を示す。一方、H - Z S M - 5 / アルミナは反応温度250 の反応で転化率99.5%、選択率100 %で一酸化炭素を与え、水素を一切発生しないとされている (Bull. Soc. Belg., 92, 225 (1983))。しかし、本発明者らの追試によると、H - Z S M - 5 / アルミナ触媒のロングラン・テストでは反応温度250 で反応初期より0.5 v o l %の水素が発生する。従って、H - Z S M - 5 / アルミナも高純度一酸化炭素の製造のためには工業的に優れた触媒とはいえない。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】上述のように、いずれの触媒においても高転化率、高選択率を同時に達成することは困難であり、さらに触媒の単位体積あたりの一酸化炭素の生産能力が低いことが問題点である。また、H - Z S M - 5 / アルミナ触媒は、転化率の点ではほぼ満足できるものの経時的に選択率が低下するので工業的には決して好ましい触媒とはいえない。そこで、本発明者らは高純度の一酸化炭素を効率よく工業的に有利に得る方法を開発すべく、蟻酸を高転化率、高選択率で一酸化炭素と水に分解する触媒を探索した。その結果、H - モルデナイト、特にSi/Al 原子比が5 ~ 30、なかでもその比が10 ~ 25のものを触媒として用いると上記目的に合致し、高転化率および高選択率で一酸化炭素を与えることを見出し本発明に到達した。

【 0 0 0 6 】即ち、本発明の要旨は、蟻酸を加熱分解し一酸化炭素を製造する方法において、H - モルデナイトを触媒として用いることを特徴とする一酸化炭素の製造方法に関する。

【 0 0 0 7 】本発明で用いるH - モルデナイト触媒としては、Si/Al 原子比が5 ~ 30、好ましくは10 ~ 25であれば特に限定されず、天然モルデナイト、合成モルデナイトのいずれもが使用可能である。例えば、Si/Al 原子比は天然物で5、合成品で約5 ~ 約30程度であり、いずれの比率でも触媒として用いることができる。Si/Al 原子比が5より小さいと、触媒活性が低下するため好ましくなく、30より大きいと触媒調製が繁雑となり経済的でない。蟻酸分解による一酸化炭素の製造において、触媒としてH - モルデナイトを用いることの効果は、従来用いられていたゼオライト触媒、例えばH - Z S M - 5 / アルミナ (細孔径0.6nm) に比べてその細孔径が0.7nm と若干大きいために、細孔に蟻酸が入り込み易いためか、あるいはH - モルデナイトの高い耐酸性、耐熱性も関係しているためと考えられる。

【 0 0 0 8 】本発明における反応は気化した蟻酸を前記の触媒と接触させることにより行う。触媒と蟻酸を反応釜に仕込み、加熱することにより一酸化炭素を発生させてもよいが、反応効率を考慮すると触媒を充填した塔に蟻酸の蒸気を通気する方が好ましい。この場合、1筒式の反応器に蟻酸を通してよいし、多管式の反応器を用いてもよい。特に、多管式の反応器ではガス通の片流れが防止できるので好ましい。本反応における蟻酸の濃度は特に限定されないが、40 ~ 100%純度の蟻酸を用いると効率的に反応を行うことができる。純度が40%未満となると、蟻酸以外の残りの部分は水であるため、加熱にエネルギーを要するので得策ではない。

【 0 0 0 9 】本触媒を用いる反応は比較的低温で進む。反応温度は通常150 ~ 300 である。反応温度が150 未満になると反応が進み難くなり、転化率が低くなるので好ましくなく、300 を越えると副反応が顕著にな

り、一酸化炭素中の水素濃度が高くなるので好ましくない。また、H - モルデナイトを触媒として用いた場合、3ヶ月以上の期間にわたって高転化率、高選択率を保持して反応を継続することができる。

【0010】本反応で得られた一酸化炭素中には不純物として水および極微量の水素、二酸化炭素が含まれている。このガスより高純度の一酸化炭素をさらに精製して得る方法としては、公知の方法を組み合わせ用いることが可能である。その一例としては、薄い苛性ソーダで洗浄して、微量に残存する未反応の蟻酸と二酸化炭素を取り除いた後、乾燥して水を取り除くと高純度の一酸化炭素を得ることができる。このようにして得られる一酸化炭素の純度は99.99%以上であり、半導体製造分野のみならず種々の用途に利用可能である。本発明で用いる反応器の材質としては、蟻酸および一酸化炭素で腐食を受けず、かつ、反応に影響を及ぼさないものが求められるが、その要件を満たすものとしてアルミニウム、チタン、ジルコニウム、炭素等を好適に用いることができる。

【0011】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はここに示す実施例により何等制限を受けるものではない。

【0012】実施例1

内径2.5 cm、長さ60 cmのカラムにH - モルデナイト (Si/Al 原子比15.4) を11 cmの長さに充填した。用いた触媒は50 mlである。このカラムの前段に蟻酸の気化器を設けた。市販の88%純度の蟻酸を原料として用い、気化器を通して130 の蒸気として45 g / hの速度で反応器上部に送り込んだ。反応器は外部を250 に加熱した。反応器下部より反応ガスを取り出して分析を行い、反応の転化率、選択率を決定した。蟻酸の転化率は未反応の蟻酸を酸塩基滴定することにより求め、一酸化炭素への選択率は生成する水素の量をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC - MS) で定量することにより求めた。その結果、蟻酸の転化率99.9%、一酸化炭素への選択率99.99%以上で反応が進んでいた。

【0013】得られた反応ガスを10%苛性ソーダ水溶液で洗浄して微量に含まれる二酸化炭素を除去し、さらに水で洗浄した。このガスをゼオライトに通し乾燥した。

フロントページの続き

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社製造所別府工場内

この結果99.99%以上の高純度の一酸化炭素が得られた。このガス中には不純物として水素が50 p p m含まれていた。

【0014】実施例2

触媒としてH - モルデナイト (Si/Al 原子比7.4) を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、蟻酸の転化率99.9%、一酸化炭素への選択率99.99%以上で反応が進んでいた。実施例1と同様に精製の処理を行った結果、99.99%以上の高純度の一酸化炭素が得られ、その中には水素が53 p p m含まれていた。

【0015】実施例3

反応温度を225 とし、H - モルデナイトの充填長を30 cmにした以外は、実施例1と同様にを行った。その結果、蟻酸の転化率99.9%、一酸化炭素への選択率99.99%以上で反応が進んでいた。実施例1と同様に精製の処理を行った結果、99.99%以上の高純度の一酸化炭素が得られ、その中には水素が14 p p m含まれていた。

【0016】実施例4

実施例3に引き続き同条件で反応を70日間 (1680時間) 継続した。70日後の蟻酸の転化率は99.9%、一酸化炭素への選択率は99.99%であり、触媒の経時的な劣化は特に認められなかった。実施例1と同様に精製の処理を行った結果、99.99%以上の高純度の一酸化炭素が連続して得られ、その中には水素が15 p p m含まれていた。

【0017】比較例1

内径2.5 cm、長さ60 cmのカラムにH - ZSM - 5を11 cmの長さに充填した。用いた触媒は50 mlである。反応は実施例1と同様の条件で行った。その結果、蟻酸の転化率99.9%、一酸化炭素への選択率99.5%で反応が進んでいた。残り0.5%は水素生成の副反応が起こっていた。実施例1と同様に精製の処理を行った結果、一酸化炭素の純度は99.5%で、水素が約5000 p p m含まれていた。

【0018】

【発明の効果】本発明の方法により触媒としてH - モルデナイトを用いた場合、触媒活性が長時間にわたって持続し、比較的低温において高転化率、高選択率で、蟻酸より水素含量の低い高純度の一酸化炭素を工業的に有利に得ることができる。

(72)発明者 堀 文治

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社第1研究所内