

(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7 - 33421

(43)公開日 平成 7 年(1995) 2 月 3 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 31/18		A		
B01J 29/06		X 9343-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5 - 195422	(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) 7 月12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】蟻酸を加熱分解して一酸化炭素を製造する方法において、ゼオライト系触媒を用い、鉍酸の存在下に上記反応を行うことを特徴とする高純度一酸化炭素の製造方法。

【効果】蟻酸をゼオライト系触媒で触媒的に分解して一酸化炭素を得るに際し、蟻酸に鉍酸を加えて反応を行うことにより、反応速度が向上し、しかも高い選択率で反応が進むため、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】 蟻酸を加熱分解して一酸化炭素を製造する方法において、ゼオライト系触媒を用い、鉍酸の存在下に上記反応を行うことを特徴とする高純度一酸化炭素の製造方法。

【請求項 2】 ゼオライト系触媒が H - Z S M - 5 または H - モルデナイトである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 鉍酸が塩酸または硫酸である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 鉍酸の濃度が蟻酸に対して 0 . 0 5 ~ 5 w t % である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 5】 加熱分解温度が 1 5 0 ~ 3 5 0 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 9 9 . 9 9 % 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 / 五酸化磷、磷酸カルシウム、硼磷酸カルシウム、クリプチノライト、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 1 0 0 ~ 1 3 0 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 3 0 0 以上で高い転化率が得られるが、一酸化炭素の選択率は 9 9 . 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 / 五酸化磷、磷酸カルシウム、硼磷酸カルシウム、クリプチノ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 2 5 0 の反応で転化率 9 9 . 5 %、選択率 1 0 0 % 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 2 5 0 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方法を探索した。その結果、ゼオライト系触媒を用い蟻酸と一緒に鉍酸を加えて反応を行うと反応速度が速くなり、しかも反応の選択率が著しく向上す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、蟻酸を加熱分解して一酸化炭素を製造する方法において、ゼオライト系触媒を用い、鉍酸の存在下に上記反応を行うことを特徴とする高純度一酸化炭素の製造方法に関する。

【 0 0 0 7 】本発明における反応は蟻酸を気化器に通して気化させ、反応器に導くことにより反応を行わせるが、この時、鉍酸を蟻酸と混合して同時に気化器に通してもよいし、鉍酸を別途、連続的に反応器に添加してもよい。本発明で用いることのできる鉍酸としては、塩酸、硫酸、磷酸、硼酸等を挙げることができ、なかでも塩酸と硫酸は価格と廃水処理の容易さの点から好適に用いることができる。塩酸の場合には塩化水素の形でガス状で反応器に添加することもできるし、水溶液として反応器に添加してもよい。硫酸の場合も蟻酸に混ぜて気化器に通してもよいし、直接反応器に加えてもよい。鉍酸の濃度は特に限定されるものではないが、蟻酸に対して通常 0 . 0 5 ~ 5 w t %、好適には 0 . 3 ~ 3 w t % で加えればよい。0 . 0 5 w t % より酸濃度が低いと副反応を抑制する効果が小さくなり水素の発生量が増えてくる。一方、酸濃度が 5 w t % より高くてもさしたるメリットがない。

【 0 0 0 8 】本発明の方法は上記した公知の触媒につき応用可能であるが、特にゼオライト系触媒に好適に用いることができる。ゼオライト系触媒の一例としては H - モルデナイト、H - Z S M - 5、クリプチノライト等を挙げることができ、なかでも H - モルデナイトおよび H - Z S M - 5 は耐酸性に優れているので本発明の目的に適した触媒である。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 ~ 3 0 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。また、ゼオライト系触媒をその使用に先だって鉱酸で含浸処理すると効果的な場合も多い。

【0009】本発明で用いる蟻酸の濃度は特に限定されるものではないが、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。

【0010】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。反応器としては反応釜や触媒を充填した塔が用いられる。触媒と蟻酸と鉱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鉱酸と蟻酸の蒸気を通気する方が好ましい。この場合、1塔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、さらに加熱のための伝熱面積を確保できるので好ましい。

【0011】本触媒を用いる反応は比較的低温で進み、反応温度は通常150～350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、350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-モルデナイトおよびH-ZSM-5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。

【0012】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、二酸化炭素および鉱酸が含まれている。このガスにさらに精製工程を加えて高純度の一酸化炭素を得る方法としては、公知の組み合わせを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。

【0013】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はここに示す実施例等により何等制限をうけるものではない。

【0014】実施例 1

内径2.5cm、長さ60cmのカラムにH-モルデナイト(Si/Al 原子比7.6)を11cmの長さに充填した。用いた触媒は50mlである。このカラムの前段に蟻酸の気化器を設けた。35%塩酸水を市販の88%純度の蟻酸に対して2wt%加えたものを原料として用い、気化器を通して130の蒸気として45g/hの速度で反応器上部に送り込んだ。反応は外部を加熱して250にて行った。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定量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。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て乾燥した。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3.4ppm含まれていた。

【0015】実施例 2

35%塩酸水に替えて96%硫酸を蟻酸に対し0.5wt%加えた以外は、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1.6ppm含まれていた。

【0016】実施例 3

35%塩酸水に替えて96%硫酸を蟻酸に対し1.0wt%加えた以外は、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0.9ppm含まれていた。

【0017】実施例 4

反応温度を225とした以外は、実施例2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0.4ppm含まれていた。

【0018】実施例 5

反応温度を300とし、充填長を5cmとした以外は、実施例2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14.7ppm含まれていた。

【 0 0 1 9 】 実施例 6

触媒として H - Z S M - 5 を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。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 4.1 ppm 含まれていた。

【 0 0 2 0 】 実施例 7

実施例 1 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 3.7 ppm 含まれていた。

【 0 0 2 1 】 比較例 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 7.6) 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。反応は外部を加熱して 250 にて行った。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定量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。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て乾燥した。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 ppm 含まれていた。

【 0 0 2 2 】 比較例 2

反応温度を 225 とした以外は、比較例 1 と同様に行った。その結果、蟻酸の転化率 63.2%、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 17 ppm 含まれていた。

【 0 0 2 3 】

20 【 発明の効果 】 蟻酸をゼオライト系触媒で触媒的に分解して一酸化炭素を得るに際し、蟻酸に鉍酸を加えて反応を行うことにより、反応速度が向上し、しかも高い選択率で反応が進むため、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。

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