

明 細 書

発明の名称：一酸化炭素の製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本開示は、一酸化炭素の製造方法及び製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、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一酸化炭素を製造する方法、部分酸化触媒の存在下、軽質炭化水素と酸素を接触させることにより一酸化炭素を製造する方法（下記特許文献1参照）や、蟻酸を分解して一酸化炭素を製造する方法等が知られている。これらのうち、一酸化炭素を高い選択率で得られることから、蟻酸を分解して一酸化炭素を製造する方法が有利である。蟻酸を分解して一酸化炭素を製造する方法としては、鉍酸を用いる方法、固体酸触媒を用いる方法が知られている。中でも、固体酸触媒を用いる方法は、高転化率で一酸化炭素を製造できる方法として有望視されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-181375号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、固体酸触媒を用いる一酸化炭素の製造方法は、原料の転化率の点で未だ改善の余地を有していた。

[0005] 従って、本開示は、原料の転化率を向上させることができる一酸化炭素の製造方法及び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

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した。具体的には、固体酸触媒のBET比表面積に着目して検討を行った。一般的にはBET比表面積が大きくなるほど、原料と固体酸触媒との接触面積が増加するため、固体

酸触媒のBET比表面積を大きくすることで原料が効果的に分解され、その結果、原料の転化率が向上するのではないかと本発明者らは予測していた。

しかし、意外なことに、固体酸触媒のBET比表面積が小さい方が、原料の転化率が大きくなることが判明した。そこで、本発明者らは、このような知見に基づいてさらに鋭意研究を重ねた結果、以下の開示により、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0007] すなわち、本開示の一側面は、固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる工程を含み、前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、一酸化炭素の製造方法である。

本開示によれば、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合に比べて、原料の転化率を向上させることができる。そのため、本開示の一酸化炭素の製造方法によれば、一酸化炭素を効率よく製造することができる。

また、本開示によれば、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合に比べて、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく十分に低減させることができる。そのため、本開示の一酸化炭素の製造方法によれば、高純度の一酸化炭素を効率よくかつ低コストで製造することもできる。

[0008] 本開示の別の側面は、固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造装置であって、前記固体酸触媒を収容し、前記固体酸触媒の存在下、前記原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる反応器を備え、前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、一酸化炭素の製造装置である。

この一酸化炭素の製造装置によれば、反応器において、固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させると、固体酸触媒のBET比表面積が 590

m^2/g を超える場合に比べて、原料の転化率を向上させることができる。そのため、本開示の一酸化炭素の製造装置によれば、一酸化炭素を効率よく製造することができる。

また、上記一酸化炭素の製造装置によれば、反応器において、固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させると、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合に比べて、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく十分に低減させることができる。そのため、本開示の一酸化炭素の製造装置によれば、高純度の一酸化炭素を効率よくかつ低コストで製造することもできる。

[0009] 上記一酸化炭素の製造方法又は製造装置において、前記固体酸触媒は例えばプロトン型のゼオライトである。

[0010] 上記一酸化炭素の製造方法又は製造装置において、前記プロトン型のゼオライトのSi/Al原子比が1～200であることが好ましい。

この場合、ゼオライトの触媒活性がより向上し、原料の転化率が向上する傾向がある。

[0011] 上記一酸化炭素の製造方法において、前記原料の分解反応が $100\sim 300^\circ\text{C}$ で行われることが好ましい。

この場合、水素等の副生物の発生を抑制し、製造される一酸化炭素中の水素濃度をより十分に低減させながら、効率的に分解反応を進行させることができる傾向がある。

[0012] 上記一酸化炭素の製造方法又は製造装置において、前記固体酸触媒が、 $480\text{m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有することが好ましい。

この場合、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく、より十分に低減させることができる。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、原料の転化率を向上させることができる一酸化炭素の製造方法及び製造装置が提供される。

また、本開示によれば、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく十分に低減させることができる一酸化炭素の製造方法及び製造装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示の一酸化炭素の製造装置の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] 本開示に係る一酸化炭素の製造方法は、固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる工程を含む。固体酸触媒としては、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する固体酸触媒が用いられる。本開示に係る一酸化炭素の製造方法は、例えば上記固体酸触媒を収容し、固体酸触媒の存在下、原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる反応器を備える一酸化炭素の製造装置によって実施することができる。

[0017] (固体酸触媒)

固体酸触媒は特に制限されるものではないが、固体酸触媒としては、例えばプロトン型のゼオライトが好適に用いられる。プロトン型のゼオライトとしては、モルデナイト、ZSM-5、ベータ型、Y型、US-Y型等のゼオライトが挙げられる。プロトン型のゼオライト触媒としては、例えば東ソー株式会社製のハイシリカゼオライト触媒などを使用することができる。

[0018] 固体酸触媒のBET比表面積は $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、BET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える固体酸触媒を用いる場合に比べて、原料の転化率を向上させることができる。また、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、BET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える固体酸触媒を用いる場合に比べて、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく十分に低減させることもできる。

固体酸触媒のBET比表面積は好ましくは $580\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $550\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなくより十分に低減させる観点からは、固体酸触媒のBET比表面積は好ましくは $480\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

但し、固体酸触媒のBET比表面積は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、特に好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。固体酸触媒のBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、原料の分解反応がより進みやすく、結果として原料の転化率がより向上する傾向がある。

[0019] BET比表面積は、分析装置としてのBELSORP-MAX（マイクロトラック・ベル社製）を用い、下記の条件で測定される値をいう。

（条件）

測定温度： -196°C

吸着質：窒素

平衡吸着時間： 300 秒

固体酸触媒の前処理条件：真空下（ポンプ仕様：到達圧力 $6.7 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 以下）の加熱処理（ 350°C 、 5 h ）

[0020] 固体酸触媒として用いるプロトン型のゼオライトのSi/Al原子比は、特に制限されるものではないが、好ましくは1以上であり、より好ましくは5以上である。Si/Al原子比が1以上であると、ゼオライトの触媒活性がより向上し、原料の転化率が向上する傾向がある。Si/Al原子比は、好ましくは200以下であり、より好ましくは150以下であり、より一層好ましくは100以下であり、特に好ましくは50以下である。Si/Al原子比が200以下であると、ゼオライトの触媒活性がより向上し、原料の転化率が向上する傾向がある。したがって、原料の転化率の向上の観点からは、プロトン型のゼオライトのSi/Al原子比は、1～200であること

が好ましい。特に、固体酸触媒のBET比表面積が $300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である場合には、Si/AI原子比は、 $5 \sim 150$ であることが好ましく、 $5 \sim 50$ であることがより好ましく、 $5 \sim 30$ であることがより一層好ましく、 $5 \sim 20$ であることが特に好ましい。固体酸触媒のBET比表面積が $300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である場合にSi/AI原子比が $5 \sim 50$ であると、原料の転化率が顕著に向上する。

なお、Si/AI原子比は、固体NMR法による測定で求めることができる。

[0021] (原料)

原料としては、蟻酸及び蟻酸アルキルエステルが挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は混合物として使用することもできる。蟻酸アルキルエステルとしては、例えば蟻酸メチル及び蟻酸エチルが挙げられる。

[0022] (分解反応)

原料の分解反応は、原料を固体酸触媒と接触させ、加熱して分解させることにより行う。あるいは、原料の分解反応は、原料を、予め鉱酸で修飾した固体酸触媒と接触させ、加熱して分解させることにより行ってもよい。原料と固体酸触媒との接触は、例えば原料を含むガス又は液体と固体酸触媒とを接触させることにより行うことができる。原料を含むガスを固体酸触媒と接触させる場合、原料を含む溶液から、気化器などを用いて、原料の蒸気を含むガスを生成し、これを固体酸触媒に供給して接触させてもよい。原料と固体酸触媒との接触は、原料を含むガスと固体酸触媒とを接触させることにより行うことが好ましい。この場合、分解反応の効率が向上する傾向がある。なお、原料を含む液体を用いる場合、液体中の原料の濃度は、特に限定されないが、エネルギー効率の観点から、溶液の質量を基準（100質量%）として40質量%以上であることが好ましい。原料を含む液体としては、例えば蟻酸水溶液が挙げられる。

[0023] 原料の分解反応は、反応器を用いて行うことができる。反応器としては、反応釜や、触媒を充填した反応塔が用いられる。反応器として反応釜を用い

る場合、触媒と原料を反応釜に仕込み、加熱することにより一酸化炭素を発生させればよい。反応器として触媒を充填した反応塔を用いる場合は、例えば反応塔に充填した触媒に原料の蒸気を通して加熱することにより一酸化炭素を発生させればよい。反応効率を考慮すると、反応器としては、触媒を充填した反応塔を用いることが好ましい。反応塔は1つでもよく、多数の反応塔が連結されていてもよい。多数の反応塔から構成される反応器は、反応器内での流速分布の偏りの抑制、及び加熱のための伝熱面積の確保の点で有利である。なお、原料を含むガス又は液体を反応器に連続的に供給する場合、通常、反応器は、ガス又は液体を供給又は排出するための入口及び出口を有し、それらが外部の流路と連結される。

[0024] 反応器は、例えば炭素等の非金属材料によって構成される。非金属材料によって形成された反応器は、原料及び一酸化炭素による腐食を受け難く、また、反応に影響を与え難い。原料の分解反応を行う温度（反応温度）が比較的低温（例えば100～200℃）である場合、反応器としては、グラ斯拉イニングによって処理された表面を有する反応器を用いることも可能である。

[0025] 原料を含むガス（以下、「原料ガス」という）の空間速度（SV：Space Velocity）は特に限定されないが、1000 [1/h] 以下であることが好ましい。原料の転化率をより向上させる観点からは、原料ガスの空間速度は280 [1/h] 以下であることがより好ましく、240 [1/h] 以下であることが特に好ましい。ただし、SVは、0.1 [1/h] 以上であることが好ましく、100 [1/h] 以上あることがより好ましく、200 [1/h] 以上であることが特に好ましい。

原料ガスの空間速度は、ノルマル換算ベースにて測定される値をいう。原料ガスの空間速度は、例えば、原料ガスの供給速度（g/h）と、固体酸触媒の体積等から、以下の式に基づいて算出することができる。

原料ガスの空間速度[1/h]

＝原料ガスの供給速度（g／h）×0.01

×原料ガス中の蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の濃度（重量％）

÷蟻酸又は蟻酸アルキルエステルの分子量（g／mol）

×標準状態体積22.4（NL／mol）

÷固体酸触媒の体積（L）

なお、原料ガスが、原料を含む液体（以下、「原料液」という）を気化してなるガスである場合、「原料液中の蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の濃度」を「原料ガス中の蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の濃度」とする。

[0026] 反応温度は、原料の分解を行うことが可能な温度であればよいが、好ましくは100～300℃であり、より好ましくは100～200℃である。反応温度を100～300℃にすることで、水素等の副生物の発生を抑制し、製造される一酸化炭素中の水素濃度をより十分に低減させながら、効率的に反応を進行させることができる傾向がある。反応器として、例えば触媒を充填した反応塔を用い、固体酸触媒の周囲にヒータが設置される場合、そのヒータの設定温度を反応温度とする。原料の分解反応は通常、触媒、原料又はこれらの両方を上記の温度に加熱した状態で行われる。

[0027] 生成した一酸化炭素を含むガス又は液体などの生成物は、副生物として、水の他に、極微量の水素、二酸化炭素及びメタンを含むことがある。そのため、一酸化炭素の製造方法が、反応器から取り出した、一酸化炭素を含む生成物（ガス又は液体）から未反応の原料及び副生物を除去する工程と、生成物から水を除去する工程とを更に含んでもよい。原料及び副生物は通常の洗浄方法によって除去することができ、それにより高純度の一酸化炭素を得ることができる。原料及び二酸化炭素は、例えば苛性ソーダによって容易に除去することができる。水は、例えば冷却や脱水材に吸着させることによって除去することができる。これらの工程によって水、原料及び副生物が除去さ

れた後の生成物における一酸化炭素の純度を、99.99%以上とすることも可能である。このような高純度の一酸化炭素は、半導体製造分野を含む種々の用途に利用可能である。

[0028] 図1は、本開示の一酸化炭素の製造装置の一実施形態を示す概略図である。図1に示すように、本開示の一酸化炭素の製造装置10は、反応器1と、反応器1内に収容された固体酸触媒2とを備える。反応器1としては、上述した反応器が用いられ、固体酸触媒2としては、上述した固体酸触媒が用いられる。反応器1は、ガス又は液体を供給又は排出するための入口1a及び出口1bを有する。反応器1の外部において、入口1aには、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料を供給する流路3が接続され、出口1bには、ガス又は液体を排出する流路4が接続されている。一酸化炭素の製造装置10は、固体酸触媒2、原料又はこれらの両方を加熱する加熱装置（図示せず）、一酸化炭素を含む生成物から未反応の原料及び副生物を除去する装置（図示せず）、生成物から水を除去する装置（図示せず）を必要に応じてさらに備えていてもよい。

[0029] 一酸化炭素の製造装置10では、原料が流路3により、入口1aを通して反応器1に供給され、固体酸触媒2を通過する。このとき、固体酸触媒の存在下で、原料の分解反応によって一酸化炭素が生成する。一酸化炭素を含む生成物は、反応器1の出口1bから流路4を通して排出される。こうして一酸化炭素が製造される。

[0030] なお、本開示の概要は以下のとおりである。

[1] 固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる工程を含み、前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、一酸化炭素の製造方法。

[2] 前記固体酸触媒がプロトン型のゼオライトである、[1]に記載の一酸化炭素の製造方法。

[3] 前記プロトン型のゼオライトのSi/Al原子比が1~200である

、〔２〕に記載の一酸化炭素の製造方法。

〔４〕前記原料の分解反応が $100\sim300^{\circ}\text{C}$ で行われる、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の一酸化炭素の製造方法。

〔５〕前記固体酸触媒が、 $480\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のＢＥＴ比表面積を有する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の一酸化炭素の製造方法。

〔６〕固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造装置であって、前記固体酸触媒を収容し、前記固体酸触媒の存在下、前記原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる反応器を備え、前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のＢＥＴ比表面積を有する、一酸化炭素の製造装置。

〔７〕前記固体酸触媒がプロトン型のゼオライトである、〔６〕に記載の一酸化炭素の製造装置。

〔８〕前記プロトン型のゼオライトの Si/Al 原子比が $1\sim200$ である、〔７〕に記載の一酸化炭素の製造装置。

〔９〕前記固体酸触媒が、 $480\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のＢＥＴ比表面積を有する、〔６〕に記載の一酸化炭素の製造装置。

実施例

[0031] 以下、実施例を挙げて本開示についてさらに具体的に説明する。ただし、本開示はこれら実施例に限定されるものではない。

[0032] (実施例１)

内径 2.5 cm 、長さ 25 cm の反応器としてのカラムに、固体酸触媒としてのゼオライト触媒（東ソー株式会社製、 Si/Al 原子比： 20 、ＢＥＴ比表面積： $397\text{ m}^2/\text{g}$ ）を 10 cm の長さに充填した。用いたゼオライト触媒の量は 35 g （ 49 mL ）とした。触媒が充填されたカラムを、外部から、 175°C に設定したヒータで加熱しながら、カラムの一方の端部から、濃度 76 重量％の蟻酸水溶液が気化器を通過することによって生成した 120°C の蟻酸の蒸気を、 31 g/h の供給速度で送り込んだ。こうして蟻酸

の蒸気を固体酸触媒と接触させ、分解反応させることにより一酸化炭素を含むガスを生成させた。このとき、蟻酸の蒸気（原料ガス）の空間速度は、ノルマル換算ベースで $234[1/h]$ であった。

そして、カラムの他方の端部から排出されたガスを、濃度20重量%の苛性ソーダ水溶液、及び水の順で通過させた。苛性ソーダ水溶液によって、ガス中に含まれる微量の二酸化炭素が除去された。苛性ソーダ水溶液及び水を通過したガスを冷却乾燥してから、ガス中の水素量を、検出器としてPDD（Pulsed Discharge Detector）を備えたガスクロマトグラフィーによって定量し、求められた水素量及びガスの流量から、蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求めた。また、比較例1を基準とした転化率の向上率を算出した。結果を表1に示す。表1に示すように、蟻酸の転化率は75%であり、比較例1を基準とした転化率の向上率は134%であった。また、一酸化炭素への選択率は99.99%以上であり、水素濃度は2.2ppmであった。

なお、固体酸触媒のBET比表面積は、分析装置としてのBELSORP-MAX（マイクロトラック・ベル社製）を用い、下記の条件で測定した。

（条件）

測定温度：-196℃

吸着質：窒素

平衡吸着時間：300秒

固体酸触媒の前処理条件：真空下（ポンプ仕様：到達圧力 $6.7 \times 10^{-7} Pa$ 以下）の加熱処理（350℃、5h）

[0033]（実施例2）

カラムに充填する固体酸触媒として、39g（49mL）のゼオライト触媒（東ソー株式会社製、Si/Al原子比：110、BET比表面積： $477 m^2/g$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例1と同様にして蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求め、比較例1を基準とした転化率の向上率を算出した。結果を表1に示す。表1に示すように、蟻酸の転化率は60%であ

り、比較例 1 を基準とした転化率の向上率は 88% であった。また、一酸化炭素への選択率は 99.99% 以上であった。さらに、苛性ソーダ水溶液及び水を通じたガスを冷却乾燥してから、ガス中の水素量を、検出器として PDD を備えたガスクロマトグラフィーによって定量し、求められた水素量及びガスの流量から、水素濃度も求めた。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、水素濃度は 4.9 ppm であった。

[0034] (実施例 3)

カラムに充填する固体酸触媒として、36 g (49 mL) のゼオライト触媒 (東ソー株式会社製、Si/Al 原子比: 9、BET 比表面積: 485 m²/g) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例 1 と同様にして蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求め、比較例 1 を基準とした転化率の向上率を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、蟻酸の転化率は 73% であり、比較例 1 を基準とした転化率の向上率は 128% であった。また、一酸化炭素への選択率は 99.99% 以上であり、水素濃度は 6.9 ppm であった。

[0035] (実施例 4)

カラムに充填する固体酸触媒として、35 g (49 mL) のゼオライト触媒 (東ソー株式会社製、Si/Al 原子比: 20、BET 比表面積: 571 m²/g) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例 1 と同様にして蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求め、比較例 1 を基準とした転化率の向上率を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、蟻酸の転化率は 62% であり、比較例 1 を基準とした転化率の向上率は 94% であった。また、一酸化炭素への選択率は 99.99% 以上であり、水素濃度は 6.9 ppm であった。

[0036] (実施例 5)

内径 2.5 cm、長さ 25 cm の反応器としてのカラムに、固体酸触媒としてのゼオライト触媒 (東ソー株式会社製、Si/Al 原子比: 12、BET 比表面積: 381 m²/g) を 10 cm の長さに充填した。用いたゼオライ

ト触媒の量は40 g (49 mL)とした。触媒が充填されたカラムを、外部から、175℃に設定したヒータで加熱しながら、カラムの一方の端部から、濃度76重量%の蟻酸水溶液が気化器を通過することによって生成した120℃の蟻酸の蒸気を、31 g/hの供給速度で送り込んだ。こうして蟻酸の蒸気を固体酸触媒と接触させ、分解反応させることにより一酸化炭素を含むガスを生成させた。このとき、蟻酸の蒸気(原料ガス)の空間速度は、ノルマル換算ベースで234[1/h]であった。

そして、カラムの他方の端部から排出された一酸化炭素を、濃度20重量%の苛性ソーダ水溶液、及び水の順で通過させた。苛性ソーダ水溶液によって、一酸化炭素中に含まれる微量の二酸化炭素が除去された。苛性ソーダ水溶液及び水を通じたガスを冷却乾燥してから、一酸化炭素中の水素量を、検出器としてPDDを備えたガスクロマトグラフィーによって定量し、求められた水素量及びガスの流量から、蟻酸の転化率、一酸化炭素への選択率及び水素濃度を求めた。結果を表1に示す。表1に示すように、蟻酸の転化率は89%であり、比較例1を基準とした転化率の向上率は178%であった。また、一酸化炭素への選択率は99.99%以上であり、水素濃度は1.8 ppmであった。

なお、固体酸触媒のBET比表面積は、実施例1と同様の分析装置を用い、実施例1と同様の条件で測定した。

[0037] (比較例1)

カラムに充填する固体酸触媒として、34 g (49 mL)のゼオライト触媒(東ソー株式会社製、Si/Al原子比:15、BET比表面積:599 m²/g)を用いたこと以外は、実施例1と同様に反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例1と同様にして蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求めた。結果を表1に示す。表1に示すように、蟻酸の転化率は32%であり、一酸化炭素への選択率は99.99%以上であった。なお、比較例1は、転化率の向上率の基準とされたため、表1において、比較例1の転化率の向上率については「-」と表示した。さらに、実施例5

と同様にして水素濃度も求めた。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、水素濃度は 11 ppm であった。

[0038] (比較例 2)

カラムに充填する固体酸触媒として、32 g (49 mL) のゼオライト触媒 (東ソー株式会社製、Si / Al 原子比 : 3、BET 比表面積 : 614 m² / g) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例 1 と同様にして蟻酸の転化率と一酸化炭素への選択率を求め、比較例 1 を基準とした転化率の向上率を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、蟻酸の転化率は 22 % であり、比較例 1 を基準とした転化率の向上率は -31 % であった。また、一酸化炭素への選択率は 99.99 % 以上であった。さらに、実施例 5 と同様にして水素濃度も求めた。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、水素濃度は 90 ppm であった。

[0039] (比較例 3)

カラムに充填する固体酸触媒として、35 g (49 mL) のゼオライト触媒 (東ソー株式会社製、Si / Al 原子比 : 3、BET 比表面積 : 662 m² / g) を用いたこと以外は、実施例 5 と同様に反応を行い、一酸化炭素を含むガスを生成させた。そして、実施例 5 と同様にして蟻酸の転化率、一酸化炭素への選択率及び水素濃度を求めた。結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、蟻酸の転化率は 21 % であり、比較例 1 を基準とした転化率の向上率は -34 % であった。また、一酸化炭素への選択率は 99.93 % 以上であり、水素濃度は 644 ppm であった。

[0040]

[表1]

	固体酸触媒		転化率	転化率の 向上率 (比較例1基準)	選択率	水素濃度
	BET比 表面積 (m^2/g)	Si/Al 原子比	(%)	(%)	(%)	(ppm)
実施例1	397	20	75	134	99.99以上	2.2
実施例2	477	110	60	88	99.99以上	4.9
実施例3	485	9	73	128	99.99以上	6.9
実施例4	571	20	62	94	99.99以上	6.9
実施例5	381	12	89	178	99.99以上	1.8
比較例1	599	15	32	—	99.99以上	11
比較例2	614	3	22	-31	99.99以上	90
比較例3	662	3	21	-34	99.93以上	644

[0041] 表1に示す結果より、実施例1～5は、比較例1～3に比べて、原料の転化率の向上率が顕著に高くなることが分かった。

このことから、固体酸触媒のBET比表面積を $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすると、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合に比べて、原料の転化率を向上させることができることが確認された。

[0042] 表1に示す結果より、実施例1～5は、比較例1～3に比べて、一酸化炭素中の水素濃度が顕著に低下することも分かった。

このことから、固体酸触媒のBET比表面積を $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすると、固体酸触媒のBET比表面積が $590\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合に比べて、製造される一酸化炭素中の水素濃度を、水素を除去する精製工程を行うことなく十分に低減させることができることも確認された。

符号の説明

[0043] 1…反応器、1a…入口、1b…出口、2…固体酸触媒、3、4…流路、10…一酸化炭素の製造装置。

請求の範囲

- [請求項1] 固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる工程を含み、
前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、一酸化炭素の製造方法。
- [請求項2] 前記固体酸触媒がプロトン型のゼオライトである、請求項1記載の一酸化炭素の製造方法。
- [請求項3] 前記プロトン型のゼオライトのSi/Al原子比が1～200である、請求項2に記載の一酸化炭素の製造方法。
- [請求項4] 前記原料の分解反応が $100\sim 300^\circ\text{C}$ で行われる、請求項1～3のいずれか一項に記載の一酸化炭素の製造方法。
- [請求項5] 前記固体酸触媒が、 $480\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、請求項1に記載の一酸化炭素の製造方法。
- [請求項6] 固体酸触媒の存在下、蟻酸又は蟻酸アルキルエステルのうち少なくとも一方の原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる一酸化炭素の製造装置であって、
前記固体酸触媒を収容し、前記固体酸触媒の存在下、前記原料の分解反応によって一酸化炭素を生成させる反応器を備え、
前記固体酸触媒が、 $590\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、一酸化炭素の製造装置。
- [請求項7] 前記固体酸触媒がプロトン型のゼオライトである、請求項6記載の一酸化炭素の製造装置。
- [請求項8] 前記プロトン型のゼオライトのSi/Al原子比が1～200である、請求項7に記載の一酸化炭素の製造装置。
- [請求項9] 前記固体酸触媒が、 $480\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する、請求項6に記載の一酸化炭素の製造装置。