

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4671006号
(P4671006)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.

C01B 31/18 (2006.01)

F 1

C01B 31/18

A

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-299433 (P2000-299433)
 (22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)
 (65) 公開番号 特開2002-114507 (P2002-114507A)
 (43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)
 審査請求日 平成19年9月20日 (2007.9.20)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出願 (平成12年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、環境調和型高効率エネルギー利用システム開発委託研究 (メタノール・エネルギー・システムの研究開発)、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (72) 発明者 渡辺 利康
 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
 (72) 発明者 中村 賢司
 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
 (72) 発明者 米岡 幹男
 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

審査官 小野 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】一酸化炭素の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ギ酸メチルを液相下で分解し、一酸化炭素を得る方法において、銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を用いることを特徴とする一酸化炭素の製造法。

【請求項2】

反応温度を100～200とする請求項1記載の一酸化炭素の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はギ酸メチルを分解し、一酸化炭素を製造する方法に関する。一酸化炭素は、C1 化学、あるいはカルボニル化反応等の原料として重要な物質である。 10

【0002】

【従来の技術】

工業的な一酸化炭素製造法としては、重質油の部分酸化法、LPG改質法、コークスの部分酸化法等が知られているが、一酸化炭素のみを取り出したり、不純物を除去する場合には、分離工程が必要となる。例えば、ガス製造工程の後に、吸着、吸収、深冷分離等のガス精製工程を必要とし装置が複雑となる。また、中小規模のユーザーではコークス法の採用でしか対応できず、原料の脱硫処理、不燃物の残査処理等の問題を有することから、この規模での新規製造法の開発が期待されていた。

【0003】

これに対して、(1)式で示すようにギ酸メチルを分解して一酸化炭素を得る方法がある。



ギ酸メチルはC1化学の主原料の一つであるメタノールの脱水素誘導体として安価に製造され、液体で輸送できることから、高価な設備を用いることなしに、低温で容易に一酸化炭素が得られる原料として注目されている。

【0004】

従来ギ酸メチルを分解し、一酸化炭素を製造する方法としては、(A)担持されたアルカリ土類金属酸化物からなる固体触媒を用いて200～500の温度で気相熱分解する方法(米国特許第3812210号)、(B)活性炭を触媒とし200～500の温度で気相熱分解する方法(特開昭52-36609号)、(C)メタノールと共にギ酸メチルを用いて、ナトリウムメチラートを触媒として17.2MPa以下の圧力および35～200の温度で液相下熱分解する方法(米国特許第3716619号)等が知られている。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ギ酸メチルを分解して一酸化炭素を製造する方法のうち、(A)および(B)の方法は気相下で200以上の温度で行なわれるが、蒸発熱等が必要となり、熱エネルギー的に不利であるだけでなく不純物の副生が避けられない。一方、(C)の方法は液相下の反応で条件的には温和な点で優れているが、強塩基性のナトリウムメチラートを触媒として使用するため、その取り扱いが難しい。すなわちナトリウムメチラートは水分により水酸化ナトリウム、さらにはギ酸ナトリウム等の不純物が副生し触媒が損失するだけでなく、二酸化炭素により反応系に不溶性の塩類が析出し、装置の運転に支障をきたすことさえある。

20

ナトリウムメチラートの取り扱い時に、二酸化炭素や水に触れる等により失活し、その再生は容易でない。また、皮膚への刺激が非常に強いためその取り扱いには細心の注意を要する。

【0006】

本発明の目的は、ギ酸メチルを分解して一酸化炭素を製造する際に、取り扱いが容易であり、温和な条件で高純度の一酸化炭素を得る触媒を開発し、工業的に優位な一酸化炭素の製造法を提供することである。

30

【0007】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、上記の如き課題を解決すべく、液相でギ酸メチルを分解して一酸化炭素を製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を用いることにより、取り扱いが容易であり、温度の低い温和な条件で一酸化炭素を製造しうることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、ギ酸メチルを液相下で分解し、一酸化炭素を得る方法において、銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を用いることを特徴とする一酸化炭素の製造法である。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒は最終的にこれらの成分が含まれていれば良く、各成分の出発物質に特に制限はない。例えば当該成分の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、塩基性炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、ピロ酸塩、錯化合物等を用いることができる。

本発明で用いられる固体触媒の調製法には特に制限はなく、例えば、混練法、共沈法、含浸法等の既知の固体触媒調製方法を用いることができる。具体的な例としては、前述の銅化合物とクロム化合物、マンガン化合物およびバリウム化合物を湿式混練にて調製する方法、銅化合物とクロム化合物、マンガン化合物およびバリウム化合物の混合溶液を適當な

50

沈殿剤を用いて共沈させる方法、銅化合物とクロム化合物、マンガン化合物およびバリウム化合物の混合溶液を適当な触媒担体に含浸させる方法等である。

【0009】

本発明で用いられる触媒中に含まれる銅濃度は、0.1～90wt%、好ましくは1～70wt%である。触媒中に含まれる銅とクロムの組成比は、銅／クロム原子比で1/100～100/1、好ましくは1/20～20/1である。マンガン化合物およびバリウム化合物は、触媒中の銅に対し、それぞれ0.001～50重量倍、好ましくは0.01～2重量倍である。本発明で用いられる触媒の形状に特に制限はなく、粉末状、粒状、打錠成型ペレット、押出成型ペレット等の形状で使用できる。

【0010】

本発明において触媒は、反応に用いる前に必要に応じて焼成、還元等の処理を行うことが望ましい。焼成処理は、一般に焼成炉内に静置または流動させ、空気または不活性ガス雰囲気下200～600の温度範囲で処理することが好ましい。還元処理は、常法を採用することができ、100～400の温度範囲で水素ガスあるいは不活性ガスで希釈した水素含有ガスを用いて還元をすることができる。

【0011】

本発明における原料ギ酸メチルは、合成または副生の工業用グレードの単品、およびメタノールを含有する混合品を使用することができる。原料ギ酸メチル中の水分は(2)式および(3)式の反応により二酸化炭素あるいは水素を副生するので、使用に先だって乾燥剤を用いる等して、水分を極力少なくすることが好ましい。



また、本発明による触媒は、シフト能を有し、生成した一酸化炭素が(4)式の反応により二酸化炭素および水素を副生する。



【0012】

ギ酸メチルとメタノールの混合液を用いる場合には、メタノールの割合は少ない方が生成ガス中の一酸化炭素は高い濃度が得られる。

本発明による触媒は、メタノールの脱水素能も有するため、原料ギ酸メチル中のメタノールの割合が高い場合、あるいは回分式反応で反応液中のメタノールの割合が高くなると、一部のメタノールが脱水素反応により、水素を生成する。



このため、反応液中のメタノール濃度は、ある程度低い方が好ましく、30wt%以下が望ましい。

【0013】

本発明による反応温度は、100からギ酸メチルの臨界温度未満、好ましくは170～200である。反応温度が低すぎる場合には、十分な液相分解反応速度が得られず、反応温度が高過ぎる場合には、副反応が起こり易くなる。

反応圧力は、反応器内で安定した液相を保つ必要から、反応温度におけるギ酸メチルの蒸気圧以上の反応圧力が望ましい。反応圧力とギ酸メチルの蒸気圧との差は、ギ酸メチルを分解して、得られる一酸化炭素で補われる。

【0014】

本発明の反応方式は、ギ酸メチルを含有する原料液と触媒が接触して生成ガスが得られるものであれば反応器の形状、原料液の供給方法、生成ガスの採取方法等に特に制限はなく、回分方式および流通方式でのいずれも可能であり、例えば次のような方式で行うことができる。

(1) 反応器に予めギ酸メチルを含有する原料液および還元した銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を仕込んで閉鎖系で反応を行い、この間原料液成分、生成ガスを系外へ出さず、反応終了後反応器を冷却してから生成ガスを得る方法。

(2) 反応器に予めギ酸メチルを含有する原料液および還元した銅、クロム、マンガンお

10

20

30

40

50

およびバリウムを含有する固体触媒を仕込んで反応を行い、気相部の凝縮成分を冷却し、反応した生成ガスを連続あるいは断続的に系外に抜き出す方法。

(3) 反応器に予めギ酸メチルを含有する原料液および還元した銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を仕込んで反応を行い、気相部の凝縮成分を冷却し、反応した生成ガスを系外に抜き出しつつ、反応器に原料を供給する方法。

(4) 反応器に予めギ酸メチルを含有する原料および還元した銅、クロム、マンガンおよびバリウムを含有する固体触媒を仕込んで反応を行い、気相部の凝縮成分の一部を冷却するか、または全く冷却しないで、反応液、生成ガスを系外に抜き出しつつ、反応器に原料を供給する方法。

【0015】

10

本発明で得られた一酸化炭素には微量の未反応ギ酸メチル等が含まれているので、必要に応じて精製することでより高純度の一酸化炭素を得ることができる。

【0016】

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例で制限されるものではない。

【0017】

実施例 1

内部攪拌装置を有する内容積 500 ml のステレンス製オートクレーブを使用し、日産ガードラー(株)製の銅 - クロム - マンガン - バリウムを含有する固体触媒 G - 99B - 0 (銅 37.5%、クロム 31.5%、マンガン 2.3%、バリウム 1.8%) の還元品 40 g (粒度: 500 ~ 850 μm) を仕込み、ギ酸メチル 200 g を充填した。オートクレーブの内部を窒素ガスで十分に置換した後、攪拌しながら加熱し、反応温度 180 °C、反応圧力 9 MPa - G の条件で、生成ガスを連続的に抜き出す実験を行った。

20

その結果、一酸化炭素濃度 95.3% を有するガスが 2.3 L/h の割合で生成した。

【0018】

実施例 2

内部攪拌装置を有する内容積 500 ml のステレンス製オートクレーブを使用し、実施例 1 と同じ日産ガードラー(株)製の銅 - クロム - マンガン - バリウムを含有する固体触媒 G - 99B - 0 (銅 37.5%、クロム 31.5%、マンガン 2.3%、バリウム 1.8%) の還元品 40 g (粒度: 500 ~ 850 μm) を仕込み、ギ酸メチル 250 g を充填した。

30

反応圧力 8 MPa - G、反応温度 189 °C、ギ酸メチル LHSV (反応液容積基準) 0.1 h⁻¹ の条件で流通実験を行った。

その結果、一酸化炭素濃度 94.2% を有するガスが 4.3 L/h の割合で生成した。

【0019】

【発明の効果】

本発明の固体触媒は取り扱いが容易であり、温和な条件でギ酸メチルを分解して高純度の一酸化炭素を得ることができる。また、例えば反応温度 180 °C、反応圧力 9 MPa - G の条件で、95% 以上の純度を有する高圧の一酸化炭素が得られ、工業的に有利に一酸化炭素を製造できるので本発明の意義は大きい。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭56-088801(JP,A)
特開平04-156944(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00-31/36
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)