

(51)Int.Cl.

C 0 1 B 31/18

(2006.01)

F I

C 0 1 B 31/18

A

テーマコード(参考)

4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全11頁)

(21)出願番号 特願2009-203646(P2009-203646)

(22)出願日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(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 坂本 純一

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 中谷 光利

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

Fターム(参考) 4G146 JA01 JB01 JC02 JC10 JC18

JC35 JC36 JC37 JD06

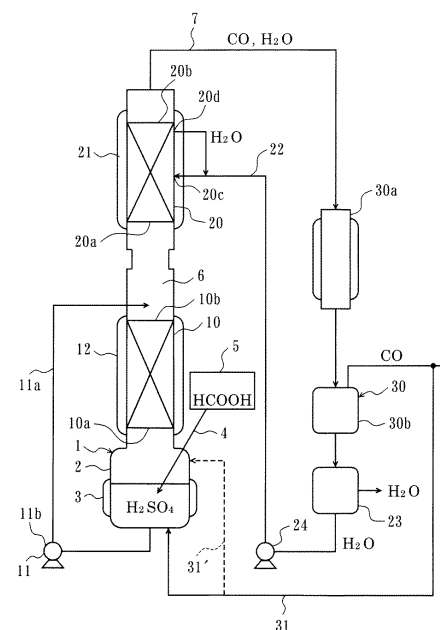
(54)【発明の名称】一酸化炭素ガスの製造方法および製造装置

(57)【要約】

【課題】硫酸水溶液を用いた蟻酸の連続的な脱水反応により一酸化炭素ガスを製造する際に、硫酸水溶液を廃棄することなく一酸化炭素ガスの純度や生産性が低下するのを防止する。

【解決手段】反応器2内の少なくとも硫酸水溶液を含む加熱された反応液に連続的に導入される蟻酸の脱水反応によって、一酸化炭素ガスと水を生成する。一酸化炭素ガスの流出路6に配置される気液接触装置10と反応器2との間で反応液を循環させる。気液接触装置10内の反応液を加熱する。気液接触装置10に、反応器2内の反応液の加熱により発生する水蒸気を一酸化炭素ガスと共に導入する。気液接触装置10に導入された一酸化炭素ガスと気液接触装置10における反応液の加熱により発生する水蒸気とが混合するように、気液接触装置10において一酸化炭素ガスと反応液とを接触させる。気液接触装置10から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応器内の少なくとも硫酸水溶液を含む加熱された反応液に連続的に導入される蟻酸の脱水反応によって、一酸化炭素ガスと水を生成する工程を備える一酸化炭素ガスの製造方法において、

前記反応器からの一酸化炭素ガスの流出路に配置される気液接触装置と前記反応器との間で反応液を循環させる工程と、

前記気液接触装置内の反応液を加熱する工程と、

前記気液接触装置に、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気を一酸化炭素ガスと共に導入する工程と、

前記気液接触装置に導入された一酸化炭素ガスと前記気液接触装置における反応液の加熱により発生する水蒸気とが混合するように、前記気液接触装置において一酸化炭素ガスと反応液とを接触させる工程と、

前記気液接触装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する工程とを備えることを特徴とする一酸化炭素ガスの製造方法。

10

【請求項 2】

前記気液接触装置における反応液の温度を、前記反応器における反応液の温度以上にする請求項 1 に記載の一酸化炭素ガスの製造方法。

【請求項 3】

単離された一酸化炭素ガスの一部を、反応液に接触するように前記反応器に還流させる請求項 1 または 2 に記載の一酸化炭素ガスの製造方法。

20

【請求項 4】

前記気液接触装置に、一酸化炭素ガスと共に、前記反応器内の反応液の加熱により発生する残余蟻酸の蒸気を導入する製造装置 1 ~ 3 の中の何れか 1 項に記載の一酸化炭素ガスの製造方法。

【請求項 5】

少なくとも硫酸水溶液を含む加熱された反応液を貯留する反応器と、前記反応器内の反応液へ蟻酸を連続的に導入可能な蟻酸導入路と、蟻酸の脱水反応により生成される一酸化炭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炭素ガスの製造装置において、

前記流出路に配置され、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気が一酸化炭素ガスと共に導入される気液接触装置と、

前記気液接触装置と前記反応器との間で反応液を循環させる循環装置と、

前記気液接触装置内の反応液を加熱する加熱装置と、

前記気液接触装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する単離装置とを備え、

前記気液接触装置に導入された一酸化炭素ガスと前記気液接触装置内の反応液の加熱により発生する水蒸気とが混合するように、前記気液接触装置において一酸化炭素ガスと反応液とが接触されることを特徴とする一酸化炭素ガスの製造装置。

30

【請求項 6】

前記気液接触装置は、下端導入口と上端流出口とを有する充填塔または棚段塔により構成され、

前記循環装置により前記気液接触装置に前記上端流出口から導入される反応液が、前記下端導入口から導入される一酸化炭素ガスと向流接触される請求項 5 に記載の一酸化炭素ガスの製造装置。

40

【請求項 7】

単離された一酸化炭素ガスの一部を、前記反応器に反応液に接触するように還流させるためのガス還流路を備える請求項 5 または 6 に記載の一酸化炭素ガスの製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、硫酸水溶液を用いた蟻酸の脱水反応により一酸化炭素ガスを製造するのに適した方法と装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

硫酸 (H_2SO_4) の水溶液中に導入される蟻酸 (HCOOH) の脱水反応により、一酸化炭素 (CO) と水 (H_2O) が生成されることは周知であり、その反応式は以下により表される。



【 0 0 0 3 】

従来、蟻酸と硫酸水溶液を仕込んだ反応器を加熱することで、バッチ式により一酸化炭素ガスを製造することが行われている。この場合、脱水反応により生成された水により硫酸水溶液が次第に希釈され、反応速度が低下するために生産性が低下する。そのため、希釈された硫酸水溶液はアルカリで中和処理した後に廃棄されている。また、脱水反応に用いられなかった残余蟻酸は劇物であり、硫酸水溶液を廃棄する際に化学的酸素要求量 (COD) の増加を防止するための処理が必要になる。

【 0 0 0 4 】

そのような硫酸水溶液の廃棄を不要にするため、反応器内の加熱された硫酸水溶液に蟻酸を連続的に導入することで、脱水反応により一酸化炭素ガスと水を連続的に生成し、生成された水により希釈された硫酸水溶液を濃縮した後に再使用方法が提案された。この従来の連続的に製造する方法においては、脱水反応により生成された水により希釈された硫酸水溶液は、生成された一酸化炭素ガスと共に反応器から流出され、次に一酸化炭素ガスから分離され、次に濃縮容器において減圧下で加熱されることで濃縮され、しかる後に反応器に戻されている (特許文献 1 参照)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 2 4 7 7 0 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

従来のバッチ式による一酸化炭素ガスの製造方法では、上記のように硫酸水溶液の廃棄が必要になる。また、硫酸水溶液の希釈による生産性低下を防止するためには新たな硫酸水溶液の追加が必要になる。ところが、新たな硫酸水溶液を追加すると、工業的に製造される硫酸水溶液に含まれる窒素酸化物 (NO_x) の一酸化炭素への混入量が増大し、一酸化炭素の純度が低下するという問題がある。

【 0 0 0 7 】

上記文献に記載された一酸化炭素ガスの製造方法では、硫酸水溶液を濃縮するためには濃縮容器内の減圧度を高くする必要がある。しかし、そのような濃縮容器内の高い減圧は工業的には困難で実用的ではないという問題がある。

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炭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 】

【 0 0 0 8 】

本発明方法は、反応器内の少なくとも硫酸水溶液を含む加熱された反応液に連続的に導入される蟻酸の脱水反応によって、一酸化炭素ガスと水を生成する工程を備える一酸化炭素ガスの製造方法において、前記反応器からの一酸化炭素ガスの流出路に配置される気液接触装置と前記反応器との間で反応液を循環させる工程と、前記気液接触装置内の反応液を加熱する工程と、前記気液接触装置に、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気を一酸化炭素ガスと共に導入する工程と、前記気液接触装置に導入された一酸化炭素

10

20

30

40

50

ガスと前記気液接触装置における反応液の加熱により発生する水蒸気とが混合するように、前記気液接触装置において一酸化炭素ガスと反応液とを接触させる工程と、前記気液接触装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する工程とを備えることを特徴とする。

本発明によれば、硫酸水溶液に導入される蟻酸の脱水反応により生成された一酸化炭素ガスは、反応器内において脱水反応により生成された水を含む反応液の加熱により発生する水蒸気と共に、気液接触装置に導入される。気液接触装置において一酸化炭素ガスが反応液と接触することで、気液接触装置内の反応液の加熱により発生する水蒸気が一酸化炭素ガスと混合される。一酸化炭素ガスは気液接触装置から水蒸気と共に流出された後に単離される。

10

これにより、反応器と気液接触装置との間においては一酸化炭素ガスに含まれる水蒸気が飽和していなくても、気液接触装置において一酸化炭素ガスに含まれる水蒸気を増加させることができ、さらに一酸化炭素ガスに水蒸気を飽和させることもできる。一方、硫酸水溶液の濃度は、脱水反応により生成される水の量と水蒸気として一酸化炭素ガスと共に流出する量とが釣り合う値に維持される。これにより、硫酸水溶液を廃棄することなく連続して使用し、一酸化炭素ガスを工業的に製造する際の生産性を向上できる。

【 0 0 0 9 】

本発明装置は、少なくとも硫酸水溶液を含む加熱された反応液を貯留する反応器と、前記反応器内の反応液へ蟻酸を連続的に導入可能な蟻酸導入路と、蟻酸の脱水反応により生成される一酸化炭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炭素ガスの製造装置において、前記流出路に配置され、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気が一酸化炭素ガスと共に導入される気液接触装置と、前記気液接触装置と前記反応器との間で反応液を循環させる循環装置と、前記気液接触装置内の反応液を加熱する加熱装置と、前記気液接触装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する単離装置とを備え、前記気液接触装置に導入された一酸化炭素ガスと前記気液接触装置内の反応液の加熱により発生する水蒸気とが混合するように、前記気液接触装置において一酸化炭素ガスと反応液とが接触されることを特徴とする。

20

本発明装置によれば本発明方法を実施できる。

【 0 0 1 0 】

本発明方法において、前記気液接触装置における反応液の温度を、前記反応器における反応液の温度以上にするのが好ましい。

30

これにより、反応器における反応温度を抑制しつつ、気液接触装置における硫酸水溶液の濃縮を促進できる。

【 0 0 1 1 】

本発明方法において、単離された一酸化炭素ガスの一部を、反応液に接触するように前記反応器に還流させるのが好ましい。この場合、本発明装置は単離された一酸化炭素ガスの一部を、前記反応器に反応液に接触するように還流させるためのガス還流路を備えるのが好ましい。

これにより、反応液の加熱により発生する水蒸気が還流された一酸化炭素ガスと混合され、気液接触装置から流出される。よって、硫酸水溶液の濃縮機能を向上することができる。

40

【 0 0 1 2 】

本発明方法において、一酸化炭素ガスと共に、前記反応器内の反応液の加熱により発生する残余蟻酸の蒸気を導入するのが好ましい。

気液接触装置における硫酸水溶液の濃度は反応器内の硫酸水溶液よりも高くなるので、気液接触装置に導入された残余蟻酸の蒸気が硫酸水溶液と接触することで、気液接触装置においては蟻酸が反応器におけるよりも速い速度で分解し、一酸化炭素ガスの生産性を向上できる。

【 0 0 1 3 】

本発明装置において、前記気液接触装置は、下端導入口と上端流出口とを有する充填塔

50

または棚段塔により構成され、前記循環装置により前記気液接触装置に前記上端流出口から導入される反応液が、前記下端導入口から導入される一酸化炭素ガスと向流接触されるのが好ましい。

これにより、気液接触装置において硫酸水溶液と一酸化炭素ガスとを十分に接触させることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明方法において、前記流出路における前記気液接触装置の下流位置に配置される共沸用装置に、一酸化炭素ガスと共に、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気を導入する工程と、前記共沸用装置の内部に水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持でき、前記共沸混合物の沸騰領域よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を維持できるように、前記共沸用装置を加熱する工程と、前記共沸用装置に水を導入する工程とを備え、前記共沸用装置への水の導入流量を、前記共沸用装置の内部における水と蟻酸の混合物の沸騰領域の下流位置に、実質的に水単一の沸騰領域が生じるように設定し、前記気液接触装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを、前記共沸用装置から水蒸気と共に流出した後に単離するのが好ましい。

共沸用装置の内部は、加熱装置による加熱により、水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持でき、その極大共沸点を有する共沸混合物の沸騰領域よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を維持できる。また、共沸用装置の内部温度は、一酸化炭素ガスの流れの上流から下流に向かうに従い自然に低下する。よって、共沸用装置に水と蟻酸の共沸混合物の共沸点を超える温度で導入された水蒸気と蟻酸蒸気は、共沸用装置における温度低下により水と蟻酸の混合物の沸騰領域を生じる。

さらに、共沸用装置に導入された水が沸騰することで水蒸気が発生する。この共沸用装置への水の導入は連続的または断続的に行うのが好ましい。この共沸用装置に導入される水の流量を適当に設定することで、共沸用装置に導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも大きい場合に、共沸用装置に導入される全ての蟻酸蒸気と水蒸気から蟻酸と水の混合物の沸騰領域を生じさせ、その混合物の沸騰領域の下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を生じさせることができる。

これにより、共沸用装置により蟻酸蒸気の下流への流出が防止されるので、蟻酸が反応系外に流出するのを防止できる。なお、共沸用装置における気液接触を完全なものにするのは現実的には困難である等の理由により、水単一の沸騰領域に僅かに蟻酸が混入する場合がありますが、蟻酸が反応系外に流出するのを防止できるように、実質的に水単一の沸騰領域が共沸混合物の沸騰領域よりも下流に維持されればよい。

この場合、本発明装置において、前記流出路における前記気液接触装置の下流位置に配置され、前記反応器内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気が一酸化炭素ガスと共に導入される共沸用装置と、前記共沸用装置に導入される水蒸気と残余蟻酸の蒸気を、その導入前に水と蟻酸の共沸混合物の共沸点を超える温度に加熱する加熱装置と、前記共沸用装置の内部に水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持でき、前記共沸混合物の沸騰領域よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を維持できるように、前記共沸用装置を加熱する加熱装置と、前記共沸用装置に水を導入するための液体導入口と、前記共沸用装置から水蒸気と共に流出する一酸化炭素ガスを単離する単離装置とを備え、前記共沸用装置への水の導入流量は、前記共沸用装置の内部における水と蟻酸の混合物の沸騰領域の下流位置に、実質的に水単一の沸騰領域が生じるように設定されているのが好ましい。

また、反応器の上方に共沸用装置を配置する場合、共沸用装置における蟻酸と水の混合物の一部は、共沸混合物の組成に近い蟻酸水として、重力により共沸用装置の内面を伝って下方に向かい流れ、共沸用装置から流出する。その共沸用装置から流出した蟻酸水の一部は水蒸気および蟻酸蒸気となって再び共沸用装置に導入されるが、残部は反応器に向かい流れる。すなわち、残余蟻酸を回収して反応系に戻すことができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

本発明によれば、硫酸水溶液を用いた蟻酸の連続的な脱水反応により一酸化炭素ガスを製造する際に、効率的に硫酸水溶液の濃度低下を防止し、硫酸水溶液を廃棄することなく一酸化炭素ガスの純度や生産性が低下するのを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1】本発明の実施形態の一酸化炭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 】

図 1 は、本発明の実施形態に係る一酸化炭素ガスの製造装置 1 を示す。製造装置 1 は、少なくとも硫酸水溶液を含む反応液を貯留する反応器 2 と、反応器 2 内の硫酸水溶液を加熱する加熱装置 3 を備える。加熱装置 3 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 に取り付けられる。

【 0 0 1 8 】

反応器 2 内の反応液へ蟻酸を連続的に導入するための蟻酸導入路 4 が設けられている。蟻酸導入路 4 の一端は蟻酸供給源 5 に接続され、他端は反応器 2 内の反応液内に配置され、蟻酸導入路 4 を介して液体状の蟻酸が反応器 2 内の反応液へ流量制御弁等の流量制御器（図示省略）を介して予め設定された流量で導入される。これにより、硫酸水溶液に導入される蟻酸の脱水反応により一酸化炭素ガスと水が生成される。

【 0 0 1 9 】

反応器 2 に貯留される硫酸水溶液の当初の濃度は特に限定されないが、脱水反応を速く立ち上げる場合は 70 重量%以上にするのが好ましい。反応器 2 内の硫酸水溶液の温度は 140 ~ 220 とするのが好ましい。140 以下では生産性が低下し、220 以上では脱水反応に供される前に蒸発してしまう蟻酸量が増大する。反応器 2 に貯留される反応液は、蟻酸導入路 4 から蟻酸が導入される迄は硫酸水溶液であり、蟻酸の導入後は脱水反応に供されなかった残余蟻酸と硫酸水溶液の混合物である。蟻酸の濃度は特に限定されないが、工業的な見地からは 50 重量%以上であるのが好ましく、70 重量%以上であるのがより好ましい。蟻酸の硫酸水溶液への導入速度は、反応温度等に応じて、一酸化炭素ガスを効率良く製造できるように適当な値に実験的に設定すればよい。

【 0 0 2 0 】

蟻酸の脱水反応により生成される一酸化炭素ガスを反応器 2 から流出させるための流出路 6 が設けられている。流出路 6 は、一端が反応器 2 に接続され、一端から上方に向かい延び、他端が排出用配管 7 の一端に接続される。反応器 2 において発生した一酸化炭素ガスは流出路 6 の中を上方に向かい流れる。

【 0 0 2 1 】

流出路 6 に、気液接触装置 10 と共沸用装置 20 が配置される。気液接触装置 10 と共沸用装置 20 は直列に配置され、一酸化炭素ガスの流れにおいて気液接触装置 10 は共沸用装置 20 の上流に位置する。本実施形態においては、気液接触装置 10 と共沸用装置 20 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。なお、各気液接触装置 10、20 は充填塔に限定されず、流動する気体と液体とを接触させることができるものであればよく、例えば泡鐘塔のような棚段塔や多孔板塔により構成してもよい。

【 0 0 2 2 】

気液接触装置 10 と反応器 2 との間で反応液を循環させる循環装置 11 と、気液接触装置 10 内の反応液を加熱する加熱装置 12 が設けられている。循環装置 11 は、反応器 2 の内部と流出路 6 における気液接触装置 10 の上方領域とを連絡する配管 11 a と、配管 11 a の途中に配置される吐出流量を制御可能なポンプ 11 b を有する。ポンプ 11 b により配管 11 a を介して気液接触装置 10 の上方に送られた反応器 2 内の反応液が、重力により落下することで気液接触装置 10 に上端流出口 10 b から導入され、しかる後に反応器 2 に還流する。これにより気液接触装置 10 と反応器 2 との間で反応液が循環する。加熱装置 12 は、例えば加熱温度制御可能なヒーターにより構成され、気液接触装置 10

の外周を覆うジャケットに内蔵され、気液接触装置 10 内の反応液を外部から加熱する。加熱装置 12 による加熱により、気液接触装置 10 における反応液の温度を反応器 2 における反応液の温度と同一温度以上であって 220 以下の温度にするのが好ましい。気液接触装置 10 の高さは、理論段数で 3 ~ 6 段の性能を奏するように設定するのが好ましい。

【 0 0 2 3 】

一酸化炭素ガスは反応器 2 における蟻酸の脱水反応により連続的に生成されることから、反応器 2 から流出路 6 に向かう一酸化炭素ガスの流れが生じる。これにより一酸化炭素ガスは、反応器 2 内の反応液の加熱により発生する水蒸気と共に気液接触装置 10 に下端導入口 10 a から導入される。さらに、反応器 2 内の反応液の加熱により残余蟻酸の蒸気が発生し、その残余蟻酸の蒸気も一酸化炭素ガスと共に気液接触装置 10 に下端導入口 10 a から導入される。気液接触装置 10 においては、気液接触装置 10 内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気とが、気液接触装置 10 に導入された一酸化炭素ガスと混合するように、一酸化炭素ガスと反応液とが接触される。気液接触装置 10 において、反応液は下方に向かい流れ、一酸化炭素ガスは上方に向かい流れるので、反応液と一酸化炭素ガスとの接触は向流接触になる。気液接触装置 10 に導入された一酸化炭素ガスは、水蒸気および残余蟻酸の蒸気と共に上端流出口 10 b から流出する。

【 0 0 2 4 】

これにより、反応器 2 と気液接触装置 10 との間においては一酸化炭素ガスに含まれる水蒸気が飽和していなくても、気液接触装置 10 において一酸化炭素ガスに含まれる水蒸気を増加させることができ、さらに一酸化炭素ガスに水蒸気を飽和させることもできる。一方、硫酸水溶液の濃度は、脱水反応により生成される水の量と水蒸気として一酸化炭素ガスと共に流出する量とが釣り合う値に維持される。よって、生産性向上のために蟻酸導入速度を増加させることで、一酸化炭素ガスの発生量に対する水蒸気の発生量が相対的に低下しても、気液接触装置 10 において反応液に含まれる硫酸水溶液を濃縮できる。すなわち、硫酸水溶液の濃度が低下するのを高温で加熱することなく抑制し、硫酸水溶液を廃棄することなく連続して使用し、一酸化炭素ガスを工業的に製造する際の生産性を向上できる。また、気液接触装置 10 における硫酸水溶液の濃度が反応器 2 内の硫酸水溶液よりも高くなるので、気液接触装置 10 に導入された残余蟻酸の蒸気が硫酸水溶液と接触することにより、気液接触装置においては反応器 2 におけるよりも蟻酸が速い速度で分解し、一酸化炭素ガスの生産性を向上できる。

【 0 0 2 5 】

共沸用装置 20 に、気液接触装置 10 から流出する一酸化炭素ガスが、水蒸気および残余蟻酸の蒸気と共に導入される。すなわち、反応器 2 内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気および気液接触装置 10 内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気が、生成された一酸化炭素ガスと共に共沸用装置 20 に下端導入口 20 a から導入される。

【 0 0 2 6 】

共沸用装置 20 に下端導入口 20 a から導入される水蒸気と残余蟻酸の蒸気の温度は、その導入前に加熱装置 3、12 により加熱されることで、水と蟻酸の共沸混合物の共沸点を超える値とされる。標準大気圧において水単体の沸点は 100、ギ酸単体の沸点は 100.8 である。一方、水と蟻酸の混合物は、水の組成が 25 : 5 重量%の時に共沸混合物になり、その共沸点は標準大気圧において 107.7 である。

【 0 0 2 7 】

共沸用装置 20 の内部に水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持でき、その極大共沸点を有する共沸混合物の沸騰領域よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に（本実施形態では上方位置に）実質的に水単一の沸騰領域を維持できるように、共沸用装置 20 を加熱する加熱装置 21 が設けられている。加熱装置 21 は、例えば加熱温度制御可能なヒーターにより構成され、共沸用装置 20 の外周を覆うジャケットに内蔵される。共沸用装置 20 の上端流出口 20 b は非加熱領域である大気中に通じるものとされ、本実施形態で

は加熱装置 2 1 による加熱温度が一定とされることで、共沸用装置 2 0 の内部温度は一酸化炭素ガスの流れの上流から下流に向かうに従い低下するものとされている。共沸用装置 2 0 に下端導入口 2 0 a から導入される水蒸気と蟻酸蒸気の温度が共沸点よりも十分に高い場合、加熱装置 2 1 による加熱温度が共沸点未満でも、共沸用装置 2 0 の内部を水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持できる共沸点以上にできる。実質的に水単一の沸騰領域を維持するためには、共沸用装置 2 0 の上端流出口 2 0 b での温度を水の沸点にすればよい。加熱装置 2 1 による共沸用装置 2 0 の加熱温度の具体的な値は実験的に求めればよい。共沸用装置 2 0 の高さは、理論段数で 5 段以上の性能を奏するように設定するのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

10

共沸用装置 2 0 に水を連続的に導入可能な液体導入口 2 0 c が設けられている。タンク 2 3 に一端が接続される液体導入路 2 2 の他端が液体導入口 2 0 c に接続される。液体導入口 2 0 c は、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a と上端流出口 2 0 b との間に配置されている。これにより液体導入口 2 0 c は、共沸用装置 2 0 への水蒸気と残余蟻酸の蒸気の導入位置よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に配置される。液体導入路 2 2 の途中に配置される吐出流量を制御可能なポンプ 2 4 により、タンク 2 3 に貯留された水が液体導入口 2 0 c を介して共沸用装置 2 0 に導入される。

【 0 0 2 9 】

共沸用装置 2 0 への液体導入口 2 0 c を介する水の導入流量は、共沸用装置 2 0 の内部における水と蟻酸の混合物の沸騰領域の下流位置に、実質的に水単一の沸騰領域が生じる 20
のに必要な流量に設定されている。

もし、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a から導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも小さい場合、その水蒸気の一部と蟻酸蒸気は共沸用装置 2 0 における温度低下により水と蟻酸の混合物の沸騰領域を生じ、水蒸気の残部は水と蟻酸の混合物の沸騰領域の下流位置において、さらなる温度低下により実質的に水単一の沸騰領域を生じる。

しかし、もし液体導入口 2 0 c から水が導入されず、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a から導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも大きい場合は、その水蒸気と蟻酸蒸気の一部は共沸用装置 2 0 における温度低下により水と蟻酸の混合物の沸騰領域を生じ、蟻酸蒸気の残部はその混合物の沸騰領域 30
の下流位置において、さらなる温度低下により蟻酸単一の沸騰領域を生じる。

これに対し、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a から導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも大きい場合に、液体導入口 2 0 c から水を導入することで、その導入された水は共沸用装置 2 0 内において水蒸気となるので、共沸用装置 2 0 に導入される全ての蟻酸蒸気と水蒸気から蟻酸と水の混合物の沸騰領域を生じさせ、その混合物の沸騰領域の下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を生じさせることができる。この場合、液体導入口 2 0 c からの水の導入流量は、下端導入口 2 0 a から導入される全ての蟻酸蒸気が共沸用装置 2 0 内の水蒸気とから共沸混合物を生じるのに必要な値よりも大きい値に設定され、その具体的な設定値は実験的に求めればよい。これにより、工業的な一酸化炭素ガスの製造のために硫酸水溶液への蟻酸の導入速度 40
が大きく、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a から導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも大きい場合に、共沸用装置 2 0 から蟻酸蒸気が下流に流出するのを防止できる。なお、共沸用装置 2 0 において沸騰領域を構成する水と蟻酸の混合物の組成は、例えば残余蟻酸の蒸気や水蒸気の発生量の変動等により変動するが、共沸混合物の組成あるいは共沸混合物の組成に近い組成に維持される。これにより、蟻酸が反応系外に流出するのが防止される。

また、反応器 2 の上方に気液接触装置 1 0 が配置され、気液接触装置 1 0 の上方に共沸用装置 2 0 が配置されることで、共沸用装置 2 0 における蟻酸と水の混合物の一部は、共沸混合物の組成に近い蟻酸水として、重力により共沸用装置 2 0 の内面を伝って下方に向かい流れ、共沸用装置 2 0 の下端導入口 2 0 a から流出する。その共沸用装置 2 0 から流 50

出した蟻酸水の一部は水蒸気および蟻酸蒸気となって再び共沸用装置 20 に導入されるが、残部は反応器 2 に向かい流れる。その反応器 2 に向かい流れる蟻酸水を構成する蟻酸は、気液接触装置 10 において硫酸水溶液と接触することで分解され、これにより一酸化炭素ガスが生成される。さらに、蟻酸水の一部が気液接触装置 10 を通過して反応器 2 に回収されることになる。すなわち、残余蟻酸を回収して反応系に戻すことができる。

なお、共沸用装置 20 への水の導入は液体導入口 20c からに限定されず、液体導入口 20c に代えて、あるいは液体導入口 20c と共に、下端導入口 20a および / 又は上端流出口 20b から導入してもよい。

【 0030 】

気液接触装置 10 から水蒸気および残余蟻酸の蒸気と共に流出した一酸化炭素ガスは、共沸用装置 20 から水蒸気と共に流出し、しかる後に単離装置 30 により単離される。本実施形態の単離装置 30 は、流出路 6 に接続される凝縮器 30a と、凝縮器 30a に接続される気液分離器 30b を有する。凝縮器 30a において一酸化炭素ガスと共に流出した水蒸気が凝縮され、気液分離器 30b において凝縮水から一酸化炭素ガスが分離される。単離された一酸化炭素ガスは大気圧下において回収される。これにより、反応器 2、気液接触装置 10 および共沸用装置 20 の内部における圧力も大気圧とされる。

【 0031 】

単離された一酸化炭素ガスの一部を、反応器 2 の中に反応液に接触するように還流させるためのガス還流路 31 が設けられている。なお、単離された一酸化炭素ガスの一部を、反応器 2 ではなく気液接触装置 10 内の反応液に接触するように還流させるため、図中破線 20 で示すようにガス還流路 31 を設けてもよい。また、両還流路 31、31 を設けてもよい。

【 0032 】

気液分離器 30b において一酸化炭素ガスから分離された水は、上記タンク 23 に導入される。これにより液体導入路 22 は、凝縮器 30a により凝縮された水を液体導入口 20c に導く液体還流路を兼用する。なお、凝縮器 30a による凝縮水ではなく、別個独立した水源から水を液体導入口 20c を介して共沸用装置 20 に導入してもよい。また、共沸用装置 20 の上端流出口 20b の近傍に、水の沸騰領域に通じる開閉コック付取水口 20d を設けることで、水を上端流出口 20b から蒸気の状態を取り出すだけでなく、液体の状態でも取り出すようにしてもよい。その取水口 20d から取り出した水を、液体導入口 20c から共沸用装置 20 に還流させてもよい。

【 実施例 1 】

【 0033 】

上記実施形態の製造装置 1 を用いて以下の実験を行った。

反応器 2 の容積は 2000 ml とし、そこに当初の反応液として濃度 96 重量 % の硫酸水溶液 1000 g を貯留し、180 に加熱した。

反応器 2 内の加熱された反応液に、純度 100 % の蟻酸を 100 g / 分の流量で連続的に導入した。これにより、蟻酸の脱水反応によって一酸化炭素ガスと水を生成し、気液接触装置 10 に、反応器 2 内の反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気を、一酸化炭素ガスと共に下端導入口 10a から導入した。なお、共沸用装置 20 の下端導入口 20a から導入される水蒸気に対する蟻酸蒸気の割合が、共沸混合物における水に対する蟻酸の割合よりも大きくなるように、蟻酸の導入速度は大きくされている。

気液接触装置 10 は、内径 10 cm、長さ 20 cm のガラス製カラムにより構成し、そこに直径 6 mm、長さ 6 mm、厚さ 0.4 mm の磁性ラシヒリングを充填した。

循環装置 11 により反応器 2 と気液接触装置 10 との間で反応液を 60 ml / 分の流量で循環させた。

気液接触装置 10 内の反応液を加熱装置 12 により 200 で加熱し、反応器 2 における反応液の温度以上にした。

気液接触装置 10 において一酸化炭素ガスと反応液とを接触させ、気液接触装置 10 における反応液の加熱により発生する水蒸気と残余蟻酸の蒸気を一酸化炭素ガスと混合し、

共沸用装置 20 に水蒸気と残余蟻酸の蒸気を一酸化炭素ガスと共に下端導入口 20 a から導入した。

共沸用装置 20 は、内径 10 cm、長さ 100 cm のガラス製カラムにより構成し、そこに気液接触装置 10 に充填したものと同一磁性ラシヒリングを充填した。

共沸用装置 20 を外部から加熱装置 12 によって約 110 で加熱し、共沸用装置 20 の内部に水と蟻酸の共沸混合物の沸騰領域を維持でき、その共沸混合物の沸騰領域よりも一酸化炭素ガスの流れにおける下流位置に実質的に水単一の沸騰領域を維持でき、気液接触装置 10 の内部温度が一酸化炭素ガスの流れの上流から下流に向かうに従い低下するようにした。

共沸用装置 20 の液体導入口 20 c を、下端導入口 20 a から上方 20 cm の位置に設けた。共沸用装置 20 にタンク 23 内の水を液体導入口 20 c から連続的に導入した。その液体導入口 20 c からの水の導入流量は、共沸用装置 20 の内部における水と蟻酸の混合物の沸騰領域の下流位置に、実質的に水単一の沸騰領域が生じるように 200 ml / 分に設定した。 10

共沸用装置 20 の上端流出口 20 b から一酸化炭素ガスと共に流出する蒸気を、凝縮器 30 a として用いたリービヒコンデンサにおいて約 5 の冷水を循環させることで凝縮した。凝縮された液体と一酸化炭素ガスを気液分離器 30 b において分離することで一酸化炭素ガスを単離した。凝縮された液体はタンク 23 に導入した。

製造装置 1 の約 5 時間にわたる連続運転の結果、凝縮された液体の平均増加速度は 38 . 4 g / 分であり、一酸化炭素ガスの平均増加速度は標準状態の乾燥体積で 47 . 1 リットル / 分であり、一酸化炭素ガスの収率は 96 . 7 % であった。凝縮された液体は蟻酸が 0 . 16 重量 % で、残りが水であった。 20

【実施例 2】

【0034】

以下の条件以外は実施例 1 と同様の実験を行った。

反応器 2 の反応液の加熱温度：200

反応器 2 の反応液への蟻酸の導入流量：50 g / 分

気液接触装置 10 の反応液の加熱温度：210

反応液の循環流量：50 ml / 分、

液体導入口 20 c からの水導入流量：30 ml / 分 30

他は実施例 1 と同様とした。

製造装置 1 の約 5 時間にわたる連続運転の結果、凝縮された液体の平均増加速度は 19 . 4 g / 分であり、一酸化炭素ガスの平均増加速度は標準状態の乾燥体積で 23 . 3 リットル / 分であり、一酸化炭素ガスの収率は 95 . 7 % であった。凝縮された液体は蟻酸が 0 . 09 重量 % で、残りが水であった。

【実施例 3】

【0035】

以下の条件以外は実施例 1 と同様の実験を行った。

共沸用装置 20 の外部加熱温度を約 80 とし、取水口 20 d から開閉コックを介して断続的に取り出した水の一部を、液体導入口 20 c から共沸用装置 20 に導入した。 40

他は実施例 1 と同様とした。

製造装置 1 の約 5 時間にわたる連続運転の結果、凝縮された液体の平均増加速度は 38 . 1 g / 分であり、一酸化炭素ガスの平均増加速度は標準状態の乾燥体積で 46 . 8 リットル / 分であり、一酸化炭素ガスの収率は 96 . 1 % であった。凝縮された液体は蟻酸が 0 . 05 重量 % で、残りが水であった。

【比較例 1】

【0036】

以下の条件以外は実施例 1 と同様の実験を行った。

気液接触装置 10 からラシヒリングを除去し、循環装置 11 による反応液の循環を止めた。 50

他は実施例 1 と同様とした。

製造装置 1 の約 5 時間にわたる連続運転の結果、運転開始から約 2 時間は実施例 1 と同様に反応が進行したが、その後は徐々に発生ガス量が低下した。凝縮された液体の平均増加速度は 36.8 g / 分で、一酸化炭素ガスの平均増加速度は標準状態の乾燥体積で 44.9 リットル / 分であり、一酸化炭素ガスの収率は 92.2 % であった。濃縮された液体は蟻酸 0.15 重量 % で、残りが水であった。また、反応器 2 の液量は実施例 1 に比べて約 300 ml 増加していた。

【 0 0 3 7 】

上記実施例および比較例から、硫酸水溶液を廃棄することなく、工業的な生産に適した条件で一酸化炭素ガスを高い収率で製造でき、また、蟻酸が反応系外に流出するのを実質的に防止できることを確認できる。なお、上記実施例では蟻酸が僅かに反応系外に流出しているが、これは共沸用装置における気液接触を完全なものにするのは現実的には困難であることに基づくものであり、共沸用装置を長くすれば反応系外への流出量をほぼ零にすることもできる。

【 0 0 3 8 】

本発明は上記実施形態や実施例に限定されない。例えば共沸用装置 20 は本発明に必須の構成ではない。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 9 】

1 ... 一酸化炭素ガスの製造装置、 2 ... 反応器、 3 ... 加熱装置、 4 ... 蟻酸導入路、 6 ... 流出路、 10 ... 第 1 気液接触装置、 11 ... 循環装置、 12 ... 加熱装置、 20 ... 共沸用装置、 20c ... 液体導入口、 21 ... 加熱装置、 22 ... 液体還流路、 30 ... 単離装置、 30a ... 凝縮器、 31 ... ガス還流路

【 図 1 】

