

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-277179

(P2007-277179A)

(43) 公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------------|------------------|-------------|
| C07C 41/09 (2006.01) | C07C 41/09 Z A B | 4G075 |
| B01J 19/12 (2006.01) | B01J 19/12 A | 4G169 |
| C07C 43/04 (2006.01) | C07C 43/04 Z | 4H006 |
| C07C 29/151 (2006.01) | C07C 29/151 | 4H039 |
| C07C 31/04 (2006.01) | C07C 31/04 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2006-106350 (P2006-106350) | (71) 出願人 | 000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 |
| (22) 出願日 | 平成18年4月7日(2006.4.7) | (74) 代理人 | 100115440 弁理士 中山 光子 |
| | | (72) 発明者 | 伊藤 鉦一 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 馬目 一生 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 油井 雅之 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 マイクロ波を用いたジメチルエーテルの合成方法

(57) 【要約】

【課題】低エネルギーかつ比較的簡易な装置で、二酸化炭素からジメチルエーテルを合成する方法を提供すること。

【解決手段】二酸化炭素と水素を含む混合ガスを、第1の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第1の触媒上で反応させてメタノールを合成する工程(A)と、前記メタノールを含む生成ガスを、第2の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第2の触媒上で反応させてジメチルエーテルを合成する工程(B)とを含むことを特徴とするジメチルエーテルの合成方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素と水素を含む混合ガスを、第 1 の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第 1 の触媒上で反応させてメタノールを合成する工程 (A) と、
前記メタノールを含む生成ガスを、第 2 の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第 2 の触媒上で反応させてジメチルエーテルを合成する工程 (B) と
を含むことを特徴とするジメチルエーテルの合成方法。

【請求項 2】

第 1 の触媒は、Cu、Zn、Cr、Al、Au、Zr のいずれかの元素を 1 種類以上含む触媒である請求項 1 に記載のジメチルエーテルの合成方法。

10

【請求項 3】

第 2 の触媒は、脱水触媒であり、該脱水触媒は温度制御用担体と組み合わせて用いられる請求項 1 または 2 に記載のジメチルエーテルの合成方法。

【請求項 4】

温度制御用担体が、酸化セリウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化マンガン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化銅、黒鉛、カーボンブラック、グラファイト、シリコン、ゲルマニウム、ホウ素および炭化ケイ素から選択された 1 種または 2 種以上の物質である請求項 3 に記載のジメチルエーテルの合成方法。

【請求項 5】

前記温度制御用担体の使用量が、脱水触媒 100 質量部に対し、50 ~ 150 質量部の範囲である請求項 3 または 4 に記載のジメチルエーテルの合成方法。

20

【請求項 6】

工程 (A) における反応温度が 120 ~ 300 で、反応圧力が 0.1 MPa ~ 30 MPa の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のジメチルエーテルの製造方法。

【請求項 7】

工程 (B) における反応温度が 200 ~ 350 で、反応圧力が 0.1 MPa ~ 3 MPa の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

【請求項 8】

工程 (A) および工程 (B) において各々、第 1 の触媒および第 2 の触媒を充填した触媒層にガスを流通させる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

30

【請求項 9】

マイクロ波周波数が、1 GHz ~ 300 GHz である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マイクロ波を用いたジメチルエーテルの合成方法に関し、詳細には、二酸化炭素の排出量削減に利用可能な技術であって、マイクロ波を用いた二酸化炭素からのジメチルエーテルの合成方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

現在、ジメチルエーテル (DME) はフロンガスに替わるスプレー用噴霧ガスとして使用されており、メタノールを原料に固体酸触媒を用いた脱水反応で主に製造している。近年、ジメチルエーテルは、セタン価 (55 程度) が高くディーゼル用燃料に適していること、含酸素燃料であるため燃焼時の煤の排出がほとんどないこと、および LPG の主成分であるプロパン、ブタンに類似しているため貯蔵、ハンドリングは LPG の技術が応用できること、などの理由から、ガソリン、LPG、軽油に替わる次世代合成クリーン燃料として需要が大いに期待されている。特に、ディーゼルエンジン用燃料として安価で大量に使用されることが見込まれている。また、LNG に比べて輸送・貯蔵が容易で、かつ硫黄分などの有害物質を含まないクリーン燃料として、火力発電所での利用が考えられている

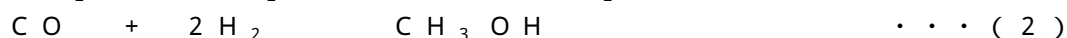
50

。

【0003】

ジメチルエーテルは、下記式(3)のように、固体酸触媒を用いた脱水反応により合成する方法が知られており、下記式(2)のように、天然ガスや合成ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)から直接製造する技術の開発が進められている(特許文献1~3参照)。

【0004】



【0005】

また、原料の一酸化炭素は、火力発電所の排ガス中の二酸化炭素から合成することも可能である(上記式(1))が、触媒化学的な方法は反応速度が遅く、メタノール等に転化するためには高圧下での反応が必要であるため、大型で複雑な装置を必要している。また、この反応は吸熱反応であるため、一般には高温になればなるほど平衡が右側にシフトして二酸化炭素が一酸化炭素に転化する比率が増加するが、高温を維持するためにはエネルギーを投入する必要がある、このエネルギー源として化石燃料を使用すれば、二酸化炭素の排出量を低減したことにはならなくなる。従って、できるだけ低エネルギーで、化学平衡状態の転化率に近い転化特性を得られるかどうか、二酸化炭素排出量削減対策として実用化できるかどうかを決定する重要な要素である。

10

【0006】

特許文献1は、熱媒体油(n-ヘキサデカン)にCuO-ZnO-Al₂O₃触媒およびCuO-Al₂O₃触媒を仕込んだ反応器(1段目)に、水素/一酸化炭素混合ガスを流通させ、加圧条件下、反応温度260で反応させた後、CuO-Al₂O₃触媒を仕込んだ反応器(2段目)に流通させ、反応温度240~260で反応させることにより、ジメチルエーテルを合成する方法を提案している。

20

【0007】

特許文献2は、炭化水素と水蒸気から水素、一酸化炭素および二酸化炭素を主成分とする合成ガスを、メタノール合成触媒上で反応させ、生成したメタノールを液状で回収し、回収された粗メタノールから含水メタノールを分離し、分離された含水メタノールからジメチルエーテルを製造する方法を提案している。

30

【0008】

特許文献3は、炭化水素と水蒸気から水素、一酸化炭素および二酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造し、合成ガスをメタノール合成触媒上で反応させて粗メタノールを合成し、これをメタノール蒸留塔に供給して濃縮メタノールと水に分離し、濃縮メタノールを脱水触媒上で反応させてジメチルエーテルを合成する方法を提案している。

【特許文献1】特開平9-309852号公報

【特許文献2】特開2002-193864号公報

【特許文献3】特開2005-298457号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

しかしながら、特許文献1~3に記載されている方法は、合成ガスからジメチルエーテルを合成する方法であるが、特許文献1は流動スラリー床型の1段目の反応器に原料ガスを流通させた後、固定床型の2段目の反応器に流通させる方法であるため、多量の合成エネルギーを必要としている。特許文献2、3は液状メタノールから脱水触媒上でジメチルエーテルを合成する方法であるため、メタノール蒸留装置が必須である。

【0010】

これまで検討されてきた二酸化炭素の触媒水素化反応では、触媒活性を研究することにより二酸化炭素の固定化効率の向上を検討してきたものであり、熱エネルギーの低減という観点から検討された例は殆どない。本発明者等は、マイクロ波による加熱を利用した低

50

エネルギー合成反応として、二酸化炭素からメタノールを合成する方法（特願 2004 - 332797）、および、メタノールからジメチルエーテルを合成する方法（特願 2005 - 37750）を提案した。

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、低エネルギーかつ比較的簡易な装置で、二酸化炭素からジメチルエーテルを合成する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、化学的固定化方法における触媒反応をマイクロ波による加熱状態で行わせ、かつ、1段目の工程では触媒上でメタノールを合成し、2段目の工程ではメタノールを含む生成ガスから脱水触媒上でジメチルエーテルを合成することにより、より少ないエネルギーで二酸化炭素からジメチルエーテルを合成できることを見出し、本発明に到達した。

10

【0013】

すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 二酸化炭素と水素を含む混合ガスを、第1の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第1の触媒上で反応させてメタノールを合成する工程(A)と、前記メタノールを含む生成ガスを、第2の触媒に接触させ、マイクロ波加熱により第2の触媒上で反応させてジメチルエーテルを合成する工程(B)とを含むことを特徴とするジメチルエーテルの合成方法。

20

(2) 第1の触媒は、Cu、Zn、Cr、Al、Au、Zrのいずれかの元素を1種類以上含む触媒である前記(1)に記載のジメチルエーテルの合成方法。

(3) 第2の触媒は、脱水触媒であり、該脱水触媒は温度制御用担体と組み合わせて用いられる前記(1)または(2)に記載のジメチルエーテルの合成方法。

(4) 温度制御用担体が、酸化セリウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化マンガン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化銅、黒鉛、カーボンブラック、グラファイト、シリコン、ゲルマニウム、ホウ素および炭化ケイ素から選択された1種または2種以上の物質である前記(3)に記載のジメチルエーテルの合成方法。

(5) 前記温度制御用担体の使用量が、脱水触媒100質量部に対し、50~150質量部の範囲である前記(3)または(4)に記載のジメチルエーテルの合成方法。

30

(6) 工程(A)における反応温度が120~300で、反応圧力が0.1MPa~30MPaの範囲である前記(1)~(5)のいずれかに記載のジメチルエーテルの製造方法。

(7) 工程(B)における反応温度が200~350で、反応圧力が0.1MPa~3MPaの範囲である前記(1)~(5)のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

(8) 工程(A)および工程(B)において各々、第1の触媒および第2の触媒を充填した触媒層にガスを流通させる前記(1)~(7)のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

(9) マイクロ波周波数が、1GHz~300GHzである前記(1)~(8)のいずれかに記載のジメチルエーテルの合成方法。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明のジメチルエーテルの合成方法によれば、1段目のメタノール合成工程(A)および2段目のジメチルエーテル合成工程(B)で、原料ガスおよび生成ガスをマイクロ波照射により触媒上で反応させるので、マイクロ波と触媒の相乗効果によって、より少ないエネルギーで二酸化炭素からジメチルエーテルを合成することができる。しかも、長期間に亘って触媒活性を維持させることが可能になり、比較的簡易な装置で、短時間に、かつ低コストに合成可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0015】

本発明では、二酸化炭素と水素を含む混合ガスを原料ガスとして用いるが、二酸化炭素は少なくとも二酸化炭素を含むガスであればよい。二酸化炭素を含むガスとしては、二酸化炭素ガス；石炭、石油、LNG、プラスチックの燃焼により生じた燃焼排ガス、あるいは、熱風炉排ガス、高炉排ガス、転炉排ガス、燃焼排ガス等の製鉄所副生ガス等、二酸化炭素を1～40容量%含有する排ガス；自動車のエンジンの排気ガス等を挙げることができる。

【0016】

混合ガス中の二酸化炭素と水素の比率は、50/50～5/95（モル比）、好ましくは30/70～8/92（モル比）、より好ましくは20/80～10/90（モル比）とするのがよい。二酸化炭素に対する水素の混合比が高いほど、メタノール生成量が多くなるが、二酸化炭素の固定化効率を考慮すると上記範囲が好ましい。

10

【0017】

本発明の工程（A）では、上記の混合ガスを第1の触媒に接触させ、マイクロ波を照射して加熱し、第1の触媒上で混合ガス中の二酸化炭素と水素を反応させ、メタノールを合成する。この第1の触媒存在下において混合ガスにマイクロ波を照射することが重要であり、触媒が存在しない状態でマイクロ波を照射しても、反応系の温度上昇が期待できず、また、反応速度は著しく遅くなる。

【0018】

触媒と混合ガスとを接触させる場合は、二酸化炭素、水素及び触媒が十分接触するように、第1の触媒を充填した触媒層（固定床）に混合ガスを流通させ、触媒層へマイクロ波を照射する方法が、エネルギー効率的に好ましい。この方法によれば、ヒーター等の加熱手段と異なり、マイクロ波が触媒に当ることによって触媒表面が優先的に活性化されるので、エネルギー利用効率を著しく高めることが可能になる。

20

【0019】

第1の触媒としては、Cu、Zn、Cr、Al、Au、Zrのいずれかの元素を1種類以上含む触媒を使用することが好ましく、該触媒と酸化チタンなどを担体とするパラジウム触媒等を併用してもよい。具体的には、CuO-ZnO系触媒、CuO-ZnO-Cr₂O₃系触媒等が挙げられる。あるいは、これらの触媒をSiO₂、Al₂O₃、MgOなどの担体に担持したものでよい。

30

【0020】

メタノール合成反応の反応温度は、使用する触媒の種類によっても異なるが、120～300が好ましく、より好ましくは150～250である。反応圧力は常圧～30MPaの範囲が好ましいが、加圧条件の方がエネルギー効率面で好ましい。

【0021】

工程（B）では、工程（A）で生成したメタノール、一酸化炭素、二酸化炭素等を含む生成ガスを、第2の触媒に接触させ、マイクロ波を照射して加熱し、第2の触媒上で生成ガスを反応させてジメチルエーテルを合成する。第2の触媒と生成ガスとを接触させる場合は、工程（A）の場合と同様に、触媒を充填した触媒層（固定床）に生成ガスを流通させ、触媒層へマイクロ波を照射する方法が、エネルギー効率的に好ましい。

40

【0022】

第2の触媒としては、脱水触媒を用いる。この脱水触媒は、公知の脱水触媒等を用いることができ、例えば、アルミナ（ - アルミナ等が含まれる）触媒；シリカ、チタニア、ジルコニア等を含有するアルミナ触媒；酸化ランタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化ネオジム等を含有するアルミナ触媒；ゼオライト等を挙げることができる。これらの中でも、アルミナ（ - アルミナ等が含まれる）触媒は、廉価で取扱性に優れる点より、好ましい。

【0023】

上記のアルミナ触媒等は、通常、成型したものをを用いる。触媒は、球状、円柱状、ペレット状、ハニカム状、プレート状などの形状のものをを用いることができるが、他の一般的

50

な形状の触媒を用いることもできる。また、触媒の細孔容積や平均細孔半径は特に限定されず、ジメチルエーテル合成用の脱水触媒を使用することができる。

【0024】

脱水触媒は単独で使用することもできるが、マイクロ波による加熱温度の制御を容易にするためには、脱水触媒と温度制御用担体を組み合わせて用いることが好ましい。温度制御用担体は、それ自身マイクロ波吸収性が高く、脱水触媒の加熱用媒体として作用するので、できるだけ触媒と均一に混合して使用するのがよい。脱水触媒によっては、単独では、マイクロ波照射により所望の反応温度まで加熱することが困難なものもあるが、脱水触媒と温度制御用担体とを組み合わせることにより、所望の反応温度を保持することが容易になるとともに、脱水触媒の中から脱水性能に優れたものを選択し、使用することが可能になる利点がある。

10

【0025】

上記の温度制御用担体としては、 CeO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、 V_2O_5 、 WO_3 、 CuO 等の金属酸化物；黒鉛、カーボンブラック、グラファイト等の炭素質物質；シリコン、ゲルマニウム、ホウ素、炭化ケイ素等の半導体等から選択された1種または2種以上の物質を使用することができる。これらの温度制御用担体のなかでも、耐久性に優れている炭化ケイ素が好ましい。これらの温度制御用担体は、通常、球状、円柱状、ペレット状、ハニカム状、プレート状などの形状に成型したものをを用いる。

【0026】

前記脱水触媒と温度制御用担体との量比は、脱水触媒100質量部に対して、温度制御用担体50～150質量部の範囲が好ましく、より好ましくは70～130質量部の範囲である。温度制御用担体が50質量部未満であると、マイクロ波による加熱が十分行われなくなり、メタノールのジメチルエーテルへの転化率が低下する。一方、150質量部を超えると、脱水触媒の割合が相対的に減少するために脱水反応速度が低下し、さらに、マイクロ波吸収効果が大きくなり、反応温度を一定にコントロールすることが難しくなる。

20

【0027】

ジメチルエーテル合成反応における反応温度は、副生成物の生成を抑制しかつ低エネルギー化を計る観点から、通常400以下で行われるが、350以下が好ましい。また、反応速度を保持する観点から、200以上が好ましく、250以上がより好ましい。

30

【0028】

本発明のジメチルエーテル合成方法では、ガス空間速度（ガス基準）は、ジメチルエーテル合成における経済性を向上させる観点から、100/hr以上が好ましく、200/hr以上がより好ましい。また、メタノール転化率が低下するのを防止する観点から、2000/hr以下が好ましく、1500/hr以下がより好ましい。

【0029】

合成に使用するマイクロ波の周波数には特に限定はないが、通常1GHz～300GHzである。また、その加熱方法には特に限定はないが、例えばマイクロ波の連続照射により触媒層を反応温度まで昇温させた後、連続的もしくは間欠的にマイクロ波を照射して反応温度を保持させることができる。マイクロ波の照射は、発振管の電圧を制御することにより連続的に照射することが、反応温度を常時設定温度に保持することができる点より好ましく、このような制御操作は手動でも行うことは可能であるが、自動制御装置を用いる方が好ましく、PID制御が一般的である。反応温度測定法としては、電波の影響を受けない方法であればよく、例えば蛍光の減衰時間から温度測定を行う光ファイバー温度計などを用いることができる。

40

【実施例】**【0030】**

次に、本発明を実施例により図面を参照しつつ詳細に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。また、以下の実施例において、特に言及する場合を除

50

き、「容量%」は「%」と略記する。

【0031】

(実施例1)

図1に示す装置を使用した。この装置は、固定床型の1段目のメタノール合成用の反応器(1)と、固定床型の2段目のジメチルエーテル合成用の反応器(2)が直列に接続されている。1段目の反応器(1)の底部にはレギュレーターで流量制御されたバッファタンク(6)の配管が調整弁を介して接続されている。バッファタンク(6)には、二酸化炭素ガスの配管と窒素ガスの配管と水素ガスの配管が調整弁を介して接続されている。1段目の反応器(1)の頂部からは2段目の反応器(2)の底部に接続され、2段目の反応器(2)の頂部からは液体窒素の入った冷却器(トラップ)(5)に接続されている。反応器(1)および反応器(2)はそれぞれ、マイクロ波装置(3)およびマイクロ波装置(4)からマイクロ波が照射されるようになっている。トラップ(5)で捕集したガスの配管は、バッファタンク(6)に接続されている。装置には循環ポンプ(7)、(8)が設置されているので、バッファタンク(6)で混合された原料ガスは、反応器(1)、反応器(2)を介して反応した後、トラップ(5)でメタノールとジメチルエーテルが回収され、トラップされなかった未反応の原料ガスおよび生成ガスは、循環されるようになっている。

10

【0032】

1段目のメタノール合成用反応器(1)に水素還元処理した $\text{CuO} - \text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒35gを充填し、2段目のジメチルエーテル合成用反応器に脱水用 Al_2O_3 系触媒13gと温度制御用担体として SiC ペレット10gを混合して充填した。

20

【0033】

水素ポンペよりバッファタンク内にタンク内の圧力が0.2MPaになるように水素を供給し、タンク内を水素雰囲気にした後、排気バルブを開け、排気した。この操作を2回行った。排気バルブを閉じ、水素ポンペより水素を0.15MPa導入した。水素ポンペから二酸化炭素ポンペに切り替えて試験圧力0.2MPaまで二酸化炭素を導入した後、循環ポンプを起動し、流量1.0L/minで15分間、ガスを循環、混合させた。原料ガスをガスクロマトグラフィーで分析したところ、水素が84.7%、二酸化炭素が15.3%であった。

【0034】

配管加温温度を110℃にし、ガス循環流量を1.0L/minにし、周波数2.45GHzのマイクロ波を反応器に照射し、1段目のメタノール合成用反応器(1)を200℃、2段目のジメチルエーテル合成用反応器(2)を300℃まで昇温させ、120分間加熱を行った。反応後、トラップの液体および系内のガスをガスクロマトグラフィーを用いて分析し、同定・定量した。その結果、メタノールが2.68mmol、ジメチルエーテルが1.83mmol生成した。

30

【0035】

これらの反応で、二酸化炭素ガスの5.2%がメタノールに転化した。また、生成メタノールの58%がジメチルエーテルに転化した。なお、メタノール転化率(%)は、メタノール生成量(mol)/二酸化炭素(mol)×100により求めた値である。

40

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の合成方法により得られるジメチルエーテルは、ディーゼルエンジン用燃料、発電用燃料、燃料電池用燃料、LPG代替燃料、フロン代替などとして用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の実施例で用いた装置の構成を示す図である。

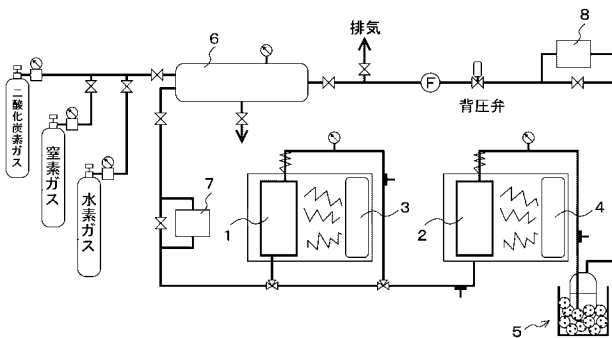
【符号の説明】

【0038】

50

- 1 反応器 (工程 A)
- 2 反応器 (工程 B)
- 3 マイクロ波装置 (工程 A)
- 4 マイクロ波装置 (工程 B)
- 5 トラップ
- 6 バッファタンク
- 7, 8 循環ポンプ

【 図 1 】



フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) |
|----------------------|------------------|---------------|-------|------------|
| B 0 1 J 23/86 | (2006.01) | B 0 1 J 23/86 | | Z |
| C 0 7 B 61/00 | (2006.01) | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 | |

(72)発明者 手塚 裕子

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社内

Fターム(参考) 4G075 AA02 AA63 BA10 CA02 CA26 CA54 FB01
4G169 BA01A BA05A BB04B BC16A BC31A BC31B BC33A BC35A BC35B BC51A
BC58A BC58B CC27 DA06 FA01 FB44
4H006 AA02 AC13 AC41 BA05 BA07 BA09 BA10 BA14 BA55 BA56
BA68 BA71 BA91 BC10 BC11 BC30 BE20 BE41 FE11 FG20
GN05 GP01
4H039 CA60 CA61 CB40 CD10 CD30 CE10