

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4391521号
(P4391521)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int.Cl. F I
CO 1 B 3/16 (2006.01) CO 1 B 3/16
CO 1 B 3/48 (2006.01) CO 1 B 3/48

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-504861 (P2006-504861)	(73) 特許権者	590000282
(86) (22) 出願日	平成16年3月25日(2004.3.25)		ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
(65) 公表番号	特表2006-521990 (P2006-521990A)		ベット
(43) 公表日	平成18年9月28日(2006.9.28)		デンマーク国、2800 リングビー、ニ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/003160		マレベエイ、55
(87) 国際公開番号	W02004/087566	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成16年10月14日(2004.10.14)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成18年1月17日(2006.1.17)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	PA200300499		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成15年4月1日(2003.4.1)	(74) 代理人	100093919
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		弁理士 奥村 義道
(31) 優先権主張番号	PA200300532	(74) 代理人	100111486
(32) 優先日	平成15年4月7日(2003.4.7)		弁理士 鍛冶澤 貴
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素リッチ流の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素リッチ流を製造する方法において、固体酸よりなる群から選択されるジメチルエーテル水和化触媒と、銅、亜鉛およびアルミニウムおよび／またはクロムを含有するメタノール分解触媒とが共に存在する、少なくとも一つの反応段階で、一酸化炭素および水を含有するプロセスガスに接触反応を起こさせ、そしてこのプロセスガスが更にジメチルエーテルまたはジメチルエーテル／メタノール - 混合物を含有していることを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

ジメチルエーテル水和化触媒がゼオライト材料、アルミナシリケート、シリカアルミナおよびアルミナおよびそれらの混合物を含有している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ジメチルエーテル水和化触媒が水素型の Z S M - 5 および／またはシリカ - アルミナをベースとする化合物を含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも一つのシフト反応段階が中間温度または高温でのシフト反応段階である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

中間温度または高温でのシフト反応段階に低温シフト反応段階が後続する請求項 4 に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

一酸化炭素含有ガスが炭化水素供給原料の改質から得られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

炭化水素供給原料を改質段階の前に予備改質する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

未反応ジメチルエーテルをシフト反応段階流出物から分離し、そして予備改質段階またはシフト反応段階に再循環する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

シフト反応入口温度が少なくとも 200 である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジメチルエーテルを改質することによって水素リッチ流を製造する方法に関し、そして燃料をベースとする水素プラントの能力を増進するための容易な方法を提供する。

【背景技術】

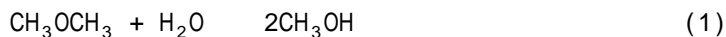
【0002】

水素プラントには天然ガス、液体炭化水素、または石炭あるいはバイオマスの様な固体燃料のような燃料を用うことができる。これらのプラントにおいては水素の生成を四つの一貫した各段階、即ち供給原料の精製、これに続く水蒸気改質（またはガス化）、水性ガスシフト反応（WGS）および精製を行う。これらの方法は“Kirk-Othmer”および“Ullman”に更に詳細に開示されている。

20

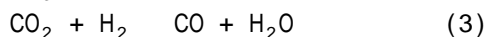
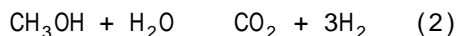
【0003】

DME から水素への分解は二段階反応で進められる。第一反応ではエーテルを下記反応によってメタノールに水和化する：



水和化反応は気相または液相で行うことができる。DME の水和化の間に生成されるメタノールは第二段階で炭素酸化物および水素に分解される。

【0004】



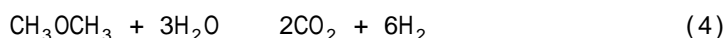
30

この反応も気相でも液相でも行うことができる。反応（1）は弱酸の存在下に非常に低い反応速度で進行しそしてこの反応はメタノールへは熱力学的に不利である。上記反応（2）および（3）によるメタノール分解は一般に銅 - 、亜鉛 - およびアルミニウム酸化物をベースとする固体触媒によって接触的に行われることが公知である。熱力学的には高い温度、低い圧力および高い水蒸気含有量であるのが有利である。

【0005】

更に DME から水素リッチガスへの反応全体が、上記の反応式（2）および（3）に従ってメタノールを反応させて水素および炭素酸化物とする様に生じたメタノールを分離することによって DME 水和化反応（1）の平衡限界を克服した時に、適度な反応速度および水素および炭素酸化物を生成する高い生成物収率および高い選択性で進められることが判っている：

40



WGS 反応は次の反応式で記載される：



(5)

これは水素をより多く製造するのに使用される僅かに発熱する反応である。工業的な高温シフト（HTS）用途における公知の WGS 触媒はクロムを担持しておりそして鉄をベースとする高温触媒であり、これらはしばしば銅で助触媒作用される。HTS のための運転可能範囲は一般に 340 ~ 360 の入口温度および約 100 の高い出口温度である。

50

低温シフト (L T S) 触媒のための入口温度の運転可能域は 2 0 0 (またはガスの露点より 2 0 上) からである。この入口温度はできるだけ低く保つべきである。シフト反応用触媒および運転温度についての更なる詳細は “ Catalyst Handbook ”、第 2 版、Manson Publishing Ltd.、England (1996) に記載されている。

【 0 0 0 6 】

これらの触媒の他に Haldor Topsoe A/S 社は、銅をベースとしそして 3 1 0 までの温度で運転可能な中間温度シフト反応用触媒を市販している。色々な販売元がガス化をベースとするプラントのための硫黄- 許容性触媒を提供している。しかしながらこれらのプラントは水素製造のために広範に使用されていない。

【 0 0 0 7 】

D M E は 1 0 0 , 0 0 0 t / 年よりも多い規模で製造されている。要するに D M E は今日、天然ガスから誘導されるメタノールを水和化することによって製造されそして主としてエアゾール圧縮不活性ガスとして使用されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら本発明者は、D M E が優れたジーゼル燃料並びにガスタービン燃料であることを見出した。これは L P G 代替物としても使用できるので、天然ガスが安価である場所では非常に大きなプラントで製造することが予想される。D M E 用途、製造技術および経済性の詳細について、例えば I. Dybkjar, J.B. Hansen “ Large-Scale Production of Alternative Synthetic Fuels from Natural Gas (天然ガスからの代替合成燃料の大規模生産) ” , Studies in Surface Science and Catalysis, 第 1 0 7 巻、第 9 9 頁、1 9 9 7 年 ; および D. Romani, C. Scozzesi, H. Holm-Larsen, L. Piovesan: “ Large-Scale Production of Fuel DME from Natural Gas (天然ガスからの燃料 D M E の大規模生産) ” , Second international Oil, Gas & Petrochemical Congress, Tehran, 2 0 0 0 年 5 月参照。

【 0 0 0 9 】

将来においては、D M E が大量に容易に入手できそしてエネルギーベースで油の価格よりも十分に低い価格が期待されている。

【 0 0 1 0 】

近年では水素、特に燃料電池用の水素の製造にメタノールを水蒸気改質する沢山の研究がなされてきた。水蒸気改質法の欠点は反応熱を壁および大きいために扱いの面倒な装置によって供給しなければならないことにある。

【 0 0 1 1 】

ここに全文記載したものとするヨーロッパ特許第 7 5 4 , 6 4 9 号明細書は、水素リッチガスの製造方法を開示しており、この方法ではジメチルエーテルをエーテル加水分解用固体酸触媒およびメタノール分解触媒の存在下に水蒸気と反応させている。

【 0 0 1 2 】

メタノールの低温水蒸気改質のための触媒は銅をベースとしているかまたは場合によっては貴金属をベースとしている。幾つかの会社、例えば Haldor Topsoe A/S は市販製品を提供している。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明の課題は、広い温度範囲で運転することができる触媒を利用することによるジメチルエーテルから水素リッチ流を製造するシフト法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

本発明は、水素リッチ流を製造する方法において、一酸化炭素および水を含むプロセスガスを、少なくとも一つのシフト反応段階に固体酸よりなる群から選択されるエーテル水和化触媒、および銅、亜鉛およびアルミニウムおよび / またはクロムを含むメタノール分解触媒の存在下に接触反応させ、その際のプロセスガスが更にジメチルエーテル

10

20

30

40

50

またはジメチルエーテル／メタノール混合物を含有していることを特徴とする、上記方法に関する。

【 0 0 1 5 】

この方法はジメチルエーテルまたはジメチルエーテル／メタノール混合物を固体酸触媒、および銅、亜鉛およびアルミニウムおよび／またはクロムよりなるCu-ベース触媒を含有する水性ガスシフト反応用反応器への供給流に添加しそしてジメチルエーテルの接触的水和化および水性ガスシフト反応だけでメタノールの接触分解を行うことによって実施することができる。等温反応においては、放熱的水性ガスシフト反応によって放出される熱がジメチルエーテルの吸熱的水蒸気改質のために使用される。供給原料流中の適当な熱は、更にこの方法において使用されて、著しく多量のジメチルエーテルが水蒸気改質され得る。

10

【 0 0 1 6 】

一酸化炭素含有ガスは例えば合成ガスであってもよい。

【 0 0 1 7 】

ジメチルエーテル、メタノールおよび水はこの方法では蒸気の状態で使用できる。しかしながら水およびメタノールは液体の状態でも使用できる。

【 0 0 1 8 】

本発明の方法で使用される触媒は比較的に低い温度（例えば200）および350以上の温度の両方で運転することを可能とする。

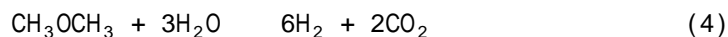
【 0 0 1 9 】

20

この方法においてこの触媒を使用することによって装置からの水素の生成が100%まで増加され得る。場合によってはこの方法を改質領域での負荷を低減するのに使用することができる。アンモニアプラントの能力向上もかゝるプラントにおいて本発明の方法を使用することによってもたらされ得る。

【 0 0 2 0 】

水素リッチガスをもたらず以下の吸熱的なジメチルエーテル反応では、



必要な反応熱をガス中の適当な熱並びにWGS反応からの反応熱から得る。本発明の方法で利用される触媒は、最大の入口温度に耐えそしてできる限り低いジメチルエーテル出口濃度を保つという要求により概ね決められるより低い温度においてなお活性である（一般に240～320の温度範囲）。

30

【 0 0 2 1 】

本発明はあらゆる規模の水素プラントに使用できる。更に本発明は、複合サイクル火力発電所をベースとするガス化においてまたは燃料加工装置において、例えばDMEと、任意に（液体）メタノール／水 - 混合物をシフト反応器中に噴射することによる、ピークシェーピング目的のために特に有用であることが判っている。

【 0 0 2 2 】

一酸化炭素含有ガスは例えば改質法からの合成ガスであってもよい。改質法の例には水蒸気改質法および自熱改質法がある。

【 0 0 2 3 】

40

図面は本発明の方法の特別な一つの実施態様を例証している。合成ガス（1）はシフト領域（2）に注入される。ジメチルエーテルまたはジメチルエーテル／メタノール - 混合物の流れ（3）および水の流れ（4）は、シフト反応段階が生じるシフト領域（2）に注入される。水（4）は水蒸気の状態でもまたは液体としても添加することができる。シフト領域にはエーテルからメタノールへの水和化のために有効な触媒および一酸化炭素のシフト転化反応およびメタノールの水蒸気改質反応の両方のための触媒を有している。吸熱的なメタノール加水分解およびメタノールの水蒸気改質のために必要な熱はシフト転化反応で得られる熱によって提供される。生成物は水素リッチ流（5）である。

【 0 0 2 4 】

このシフト転化反応およびメタノール分解法に適する触媒は銅、亜鉛、アルミニウムお

50

よびノまたはクロムを含有しており、エーテルの水和化触媒は固体酸である。ジメチルエーテル水和化用触媒はゼオライト材料、アルミナシリケート、シリカアルミナおよびアルミナおよびそれらの混合物を含有している。水和化触媒は好ましくは酸性ゼオライト、最も好ましくはH-型のZSM-5を含有している。本発明の方法で使用するのに適する結晶質アルミノシリケート・ゼオライト ZSM-5は米国特許第3,702,886号明細書に十分に説明されている。この米国特許明細書をここに記載したものとする。

【0025】

DME水和化触媒は、好ましくはCu-Zn-アルミナ、例えばHaldor Topsoe A/SのMDK-20をベースとするメタノール分解触媒と1:5~5:1の重量比で物理的に混合してもよい。それ故に触媒は物理的混合物としてまたはDME水和化触媒粒子およびメタノール分解触媒粒子を交互に層状床としてDME反応器中に積み込んでもよい。メタノール生成反応、水性ガスシフト反応およびメタノール脱水反応活性を組み合わせる触媒組成物の固定床を使用するのが有利である。かかる触媒は例えば文献に記載された公知の触媒製造法に従って触媒活性物質を共沈殿させることによって製造してもよい。

10

【0026】

供給原料ガスと接触させる前に、この触媒をそれらの活性状態にし、その際に水和化触媒のその状態は触媒をプロトン供与用溶液でイオン交換することによって得られる水素型である。メタノール分解触媒は通例には該触媒を還元ガスと接触させることによって活性化される。

【0027】

20

この触媒を使用することが性能を向上させそしてこの触媒は低温および350以上の温度の両方で活性である。

【0028】

触媒の適する形状は押出成形物、ペレット、顆粒、および固体触媒粒子の固定床で慣用されるその類似物である。

【0029】

シフト反応領域は唯一のシフト反応段階またはシフト段階の組合せで構成されていてもよい。本発明の一つの実施態様は少なくとも一つのシフト反応段階が中間温度または高温でのシフト反応段階である方法よりなる。本発明の別の一つの実施態様は中間温度または高温でのシフト反応段階に続いて低温シフト反応段階を行う方法よりなる。シフト反応段階の他の組合せも可能であり、それも本発明の方法に包含されている。

30

【0030】

合成ガス流は種々の出所から得ることができ、例えばスチーム改質ガス、第二改質器、自熱改質器または上流の予備改質器から得ることができる。

【0031】

本発明の一つの特別な実施態様は炭化水素流と水蒸気を最初に予備改質してメタンを得、次いで、本発明の方法におけるシフト反応段階に入る前に水蒸気改質して一酸化炭素含有ガスを得る方法よりなる。シフト反応の後に、生じた水素を分離しそして未転化ジメチルエーテルを予備改質器またはシフト反応段階に再循環させる。

【0032】

40

本発明の方法の長所を以下の実施例に例示する。

【0033】

実施例：

以下の触媒を各例において使用した：

触媒A： MK121：銅、亜鉛およびアルミニウムの各酸化物よりなるHaldor Topsoe A/Sのメタノール合成触媒。

触媒B： ZSM-5：米国特許第3,702,886号明細書に記載された結晶質アルミノシリケート・ゼオライト。

【0034】

実施例1~3は上記の触媒混合物を使用する本発明を実証するのに役立つ。これらの例

50

においては水素製法がどの程度顕著にかつ極めて高い効率に改善され得るかを実証している。

【実施例 1】

【0035】

15 g の触媒 A を 15 g の触媒 B と混合する。この触媒を希釈した水素（1～5 容量 %）中で 185、0.1 MPa の圧力で還元する。触媒の還元後に、43.1 % の水素、14.3 % の一酸化炭素、11.1 % の二酸化炭素および 31.5 % の窒素よりなる合成ガスを使用する。圧力を 2.5 MPa に高めそして温度を 237 に上げる。DME と水との 1：3 のモル比の混合物を合成ガスと同時に供給する。乾燥ガス流は 50 NL / 時であるが、DME と水とは 6.8 NL / 時である。乾燥合成ガスおよび DME / 水 - 混合物の他に、20.0 g / 時の水を蒸発させて他の成分と同時に供給する。出口ガスを残留水蒸気および生成したメタノールの凝縮後に分析する。これらの条件のもとでは CO 出口濃度は 0.58 % の量でありそして CO₂ 出口濃度は 22.2 % である。

【0036】

これらの条件では出口温度は、反応器中の触媒床および出口液体流が 1.27 重量 % のメタノール濃度および痕跡量だけの DME を有する 15.2 g / 時となる直後に 244 と測定される。乾燥出口ガスは 0.035 モル % の DME を含有している。これは以下の DME 転化率 C (DME) に相当する：

$$C(\text{DME}) = (\text{DME 流}_{(\text{入口})} - \text{DME 流}_{(\text{出口})}) / \text{入口 DME 流} \times 100\% = 98.52\%$$

一酸化炭素転化率は下記 C (CO) として算出される：

$$C(\text{CO}) = (\text{CO 流}_{(\text{入口})} - \text{CO 流}_{(\text{出口})}) / \text{CO 入口流} \times 100\% = 94.35\%$$

水素の生産性は以下の Prod (H₂) として算出される：

$$\text{Prod}(\text{H}_2) = (\text{水素流}_{(\text{出口})} - \text{水素流}_{(\text{入口})}) / \text{触媒の質量} = 547 \text{ NL H}_2 / \text{kg} / \text{時}。$$

【0037】

結果を表 1 に総括掲載する。

[実施例 2 および 3]

実施例 2 および 3 においては、入口温度をそれぞれ 278 および 318 に上げた他は実施例 1 を繰り返す。

【0038】

【表 1】

表 1

実施例	1	2	3
入口温度 (°C)	237	278	318
出口温度 (°C)	244	278	313
入口乾燥流 (NL/時)	50	50	50
入口 DME/ 水 - 混合物 (1:3) (NL/時)	6.8	6.8	6.8
入口水蒸気流 (g/時)	20.0	20.0	20.0
出口乾燥流 (NL/時)	69.6	70.0	69.7
出口液体流 (g/時)	15.2	15.1	15.4
[MeOH] _(出口) (重量%)	1.27	0.36	0.10
[CO] _(出口) (モル%)	0.58	0.86	1.39
C(DME) (%)	98.52	99.90	99.99
C(CO) (%)	94.35	91.57	86.4
Prod(H ₂) (NL/kg/時)	547	555	545

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】図面は本発明の方法の一つの実施態様を示している。

【符号の説明】

【0040】

(1)・・・合成ガス

(2)・・・シフト領域

(3)・・・ジメチルエーテル流またはジメチルエーテル/メタノール混合物流

(4)・・・水

(5)・・・水素リッチ流

【図 1】

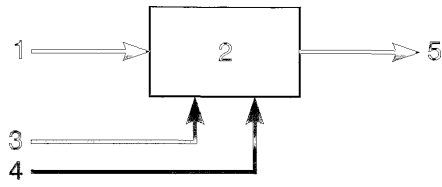


Figure 1

フロントページの続き

- (72)発明者 ニールセン・ポール・エリコ・ヘイルンド
デンマーク王国、フレデンスボアウ、ロランスヴェイ、3
- (72)発明者 ハンセン・ヨーン・ベギル
デンマーク王国、コペンハーゲン、ヴィレメスゲーズ、39、2テホ
- (72)発明者 シェット・ニールス・クリスティアン
デンマーク王国、ブレンシェイ、リスビュホルムヴェイ、20

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2000-007302(JP,A)
特開平09-118501(JP,A)
特開昭57-056302(JP,A)
特開平05-065488(JP,A)
V. V. Galvita et al, Production of hydrogen from dimethyl ether, Applied Catalysis A: General, Elsevier, 2001年 8月 1日, Volume 216, Issues 1-2, P.85-90
HAN Y. Z. et al, Gas Phase Dimethyl Ether Synthesis from Syngas, 日本エネルギー学会誌, 日本, 日本エネルギー学会, 1996年 1月20日, Vol.75, No.1, Page.42-48
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/74
C01B 3/16-3/48