

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043151 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/154 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065385
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 8 日(08.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-234187 2009 年 10 月 8 日(08.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 友哉 (GOTO, Yuya) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 村上 雅美 (MURAKAMI, Masami) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤田 照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF METHANOL

(54) 発明の名称: メタノールの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing methanol from a water-soluble organic compound having two or more oxygen atoms and water, particularly glycerin and water, which consumes little energy and is advantageous with respect to cost. Specifically disclosed is a process for producing methanol from a water-soluble organic compound having two or more oxygen atoms and water, which is characterized in that at least a step in which a methanol synthesis catalyst (A) comprising copper oxide, zinc oxide and silicon oxide is present is involved in the process and all of steps involved in the process are carried out at temperatures of 200 to 500°C.

(57) 要約: [課題] エネルギー消費が少なくコスト的にも有利な、酸素原子を 2 つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法、特にグリセリンと水とからメタノールを製造する方法を提供すること。[解決手段] 酸素原子を 2 つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法であって、酸化銅、酸化亜鉛および酸化ケイ素を含むメタノール合成触媒 (A) が存在する工程を少なくとも有し、かつ全工程を 200~500°C の温度で行うことを特徴とするメタノールの製造方法。

WO 2011/043151 A1

明 細 書

発明の名称：メタノールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法に関する。特に、油脂からバイオディーゼル燃料を製造するプロセスにおいて副生するグリセリンと水とからメタノールを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 化石資源に由来する二酸化炭素の排出抑制や、将来的な化石資源枯渇の問題に対応するため、非化石資源の利用が注目されている。その中で、植物油を原料としたカーボンニュートラルな燃料として、バイオディーゼル燃料が注目されている。バイオディーゼル燃料は脂肪酸エステルであり、油脂（トリグリセリド）とアルコールとのエステル交換反応により合成される。一方、この反応では、バイオディーゼル燃料に対して重量比で約10%のグリセリンも副生する。

[0003] 副生するグリセリンは用途が限られているため、バイオディーゼル燃料の生産量が増加するに従って、グリセリンは余剰となってくる。このため、余剰となるグリセリンを有効に活用する方法が必要となっている。グリセリンの有用な化合物への変換については様々な方法が検討されているが、その一つとしてメタノールへの変換がある。

[0004] メタノールは、化学品の原料として使用されるとともに、燃料電池の燃料としても期待されている。また、メタノールは上記エステル交換反応の原料として使用することもできる。このようにメタノールの用途は非常に多岐に亘るため、グリセリンからメタノールを製造することができれば、グリセリンを有効に活用できることになる。

[0005] 一般的にメタノールは、炭素酸化物および水素を原料として触媒反応により合成される。このとき、前記炭素酸化物中に二酸化炭素が多く含まれると

、二酸化炭素と水素との反応で副生する水により、メタノール合成触媒の活性低下が加速するという問題がある（非特許文献１）。

[0006] したがって、グリセリンからメタノールを製造するには、グリセリンを一旦、一酸化炭素および水素に転換し、これを原料としてメタノールを製造する方法が好ましいが、グリセリンを一酸化炭素および水素へ転換する際には、反応平衡上、二酸化炭素も生成する。そのため、生成する二酸化炭素の除去や、平衡が二酸化炭素の生成よりも一酸化炭素の生成に有利となる条件が必要となり、通常は、多段階の工程や高温での反応になる。

[0007] 例えば、グリセリンに当モル以上の水を加え、2 MPa 以上、700℃以上の条件下で反応を行い、グリセリンを一酸化炭素および水素を含む気体に変換し、この一酸化炭素と水素とからメタノールを製造する方法が知られている（特許文献１）。この方法は、二酸化炭素の生成を出来るだけ抑制するために、グリセリンを一酸化炭素および水素に変換する際の反応温度を700℃以上という高温にしている。したがって、大量のエネルギーが必要となる。

[0008] また、グリセリンとスチームと酸素とを約800℃以上の条件下で反応させて一酸化炭素および水素を主成分とする気体に変換し、多段階の熱回収工程を経て該気体を60℃以下に冷却して水を除去し、さらに必要であれば二酸化炭素を除去した後、圧縮工程を経てメタノール合成反応に供する方法も知られている（特許文献２）。この方法は、高温反応に加えて、酸素製造、熱回収、水の除去、二酸化炭素の除去といった多段階の工程を有しているため、プロセスが複雑になりコストが嵩む。

[0009] 熱の利用を効率的に行うために、バイオマスをガス化反応により合成ガス（即ち、 H_2/CO ガス混合物）へ転換する際の吸熱を、その後の合成ガスを炭素-炭素結合を形成する反応（例：Fischer-Tropsch反応）または他の発熱反応（例：メタノール合成反応、ジメチルエーテル合成反応）での発熱で賄おうとするプロセスも知られている（特許文献３）。このプロセスでは、吸熱と発熱とのバランスから、吸熱反応であるガス化反応を

高温とはせずに低温（約 750 K 以下、即ち約 477 °C 以下）としている。ところが、先に述べたように、低温でのガス化反応では Fischer-Tropsch 反応などに必要な一酸化炭素よりも二酸化炭素の生成割合が、高温でのガス化反応に比して増大する。そのため、炭素源の有効利用という面では、必ずしも経済的とはいえない。

[0010] 他方、バイオマスと水蒸気との反応で生成した二酸化炭素を、二酸化炭素吸収物質に吸収させて水素の生成を有利に行い、次工程のメタノール合成では該吸収物質を熱化学的に分解して二酸化炭素を再生し、そのまま水素と反応させてメタノールを合成する、バイオマスによるメタノールの製造方法も知られている（特許文献 4）。この方法では、二酸化炭素と水素とからメタノールを合成するため、水素の分離・精製工程が簡略化されるという点では有利である。

[0011] しかしながら、上記方法では吸収物質を用いた二酸化炭素の吸収・再生工程が別途必要になるため、そのプロセスは必ずしも簡略化されたとはいえない。また、バイオマスと水蒸気との反応は 650 °C という高温（実施例）で行うため、反応によるエネルギー消費も大きい。さらに、メタノール合成に用いる触媒は、一酸化炭素と水素とからのメタノール合成にも用いられる酸化銅一酸化亜鉛、酸化銅一酸化クロム一酸化亜鉛、酸化銅一酸化亜鉛一酸化アルミニウムなどである。したがって、反応で生成する水による触媒の活性低下が大きいことが懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献 1：特開 2005-154647 号公報

特許文献 2：米国特許 7388034 号公報

特許文献 3：特表 2009-531473 号公報

特許文献 4：特開 2005-075761 号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献 1：J. B. Hansen, Handbook of Heterogeneous Catalysis、

1997年、4巻、1856～1876頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 上記のように、油脂からバイオディーゼル燃料（脂肪酸エステル）を製造するプロセスにおいて、副生するグリセリンを有効に活用することが求められている。また、グリセリンに限らず、その他酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物を有効に活用できれば便宜である。その方法の一つに、グリセリンからメタノールを製造することが検討されている。一般的に、グリセリンからメタノールを製造するには、グリセリンを炭素酸化物および水素を含む気体に転化させ、メタノール合成触媒の存在下に該炭素酸化物と該水素とを反応させている。
- [0015] しかしながら、従来、水によるメタノール合成触媒の活性低下の観点から、炭素酸化物中の二酸化炭素に対する一酸化炭素の含有割合を大きくする必要があった。このため、転化反応は非常に高温で行われている（特許文献1では700℃以上、特許文献2では800℃以上）。他方、炭素酸化物と水素との反応は、転化反応に比べて低温で行われている。したがって、転化反応に続いて、熱回収、水の除去、二酸化炭素の除去などの多くの処理が必要となる。
- [0016] 本発明は、エネルギー消費が少なくコスト的にも有利な、酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法、特にグリセリンと水とからメタノールを製造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

- [0017] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、水による活性低下が小さく高活性な特定のメタノール合成触媒を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0018] すなわち本発明のメタノールの製造方法は、酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法であって、酸化銅、酸

化亜鉛および酸化ケイ素を含むメタノール合成触媒（A）が存在する工程を少なくとも有し、かつ全工程を200～500℃の温度で行うことを特徴とする。

[0019] 前記水溶性有機化合物は、多価アルコール（但し、糖類を除く。）および糖類から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0020] 前記水溶性有機化合物は、グリセリンであることが好ましい。

[0021] 前記グリセリンは、油脂由来のグリセリンであることが好ましい。

[0022] 前記メタノール合成触媒（A）は、酸化アルミニウムをさらに含むことが好ましい。

[0023] 前記メタノール合成触媒（A）は、酸化ガリウムおよび酸化ジルコニウムから選択される少なくとも1種の酸化物をさらに含むことが好ましい。

[0024] 本発明のメタノールの製造方法は、前記水溶性有機化合物と水とを、200～500℃の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる反応の触媒（B）が存在する工程を有することが好ましい。

[0025] 前記触媒（B）は、白金、ニッケルおよびパラジウムから選択される少なくとも1種を担持した担体からなる固体触媒であることが好ましい。

[0026] 本発明のメタノールの製造方法は、（1）前記水溶性有機化合物と水とを、200～500℃の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる工程、および（2）前記メタノール合成触媒（A）の存在下、該炭素酸化物と該水素とを反応させる工程を有することが好ましい。

[0027] 前記工程（1）を、白金、ニッケルおよびパラジウムから選択される少なくとも1種を担持した担体からなる固体触媒の存在下に行うことが好ましい。

[0028] 前記工程（1）で得られた前記炭素酸化物は少なくとも二酸化炭素（ CO_2 ）を含み、一酸化炭素（ CO ）と二酸化炭素（ CO_2 ）とのモル比（ CO/CO_2 ）は1以下であることが好ましい。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、エネルギー消費が少なくコスト的にも有利な、酸素原子

を2つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法、特にグリセリンと水とからメタノールを製造する方法を提供することができる。すなわち、本発明のメタノールの製造方法は全工程を200～500℃という低温で行うことができる。したがって、例えば油脂からバイオディーゼル燃料を製造するプロセスにおいて副生するグリセリンを、エネルギー消費が少なくコスト的にも有利に利用する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0030] 本発明のメタノールの製造方法は、酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物（以下、単に「水溶性有機化合物」ともいう。）と水とからメタノールを製造する方法であって、酸化銅、酸化亜鉛および酸化ケイ素を含むメタノール合成触媒（A）（以下、単に「メタノール合成触媒（A）」ともいう。）が存在する工程を少なくとも有し、かつ全工程を200～500℃、好ましくは200～400℃の温度で行うことを特徴とする。
- [0031] なお、本発明において「全工程」とは、下記転化反応を行う工程から始まり、メタノール合成反応を行う工程までの一連の工程を意味する。したがって、例えば水溶性有機化合物の水溶液を調製する工程などは、前記「全工程」には含まれない。本発明では、この一連の工程を200～500℃という温度範囲で行うことができるため、エネルギー消費を抑えることができる。
- [0032] 本発明のメタノールの製造方法では、（i）水溶性有機化合物と水とが、炭素酸化物および水素を含む気体に転化し、（ii）さらに該炭素酸化物と該水素とが反応して、メタノールが生成すると考えられる。以下、前記（i）の反応を「転化反応」と、前記（ii）の反応を「メタノール合成反応」ともいう。
- [0033] 上記炭素酸化物としては、例えば、二酸化炭素、一酸化炭素などが挙げられる。本発明では、メタノール合成反応の触媒として、メタノール合成触媒（A）を用いている。この触媒は、二酸化炭素と水素との反応で生成する水による活性低下が小さく、高活性である。このため、従来技術のように転化反応の反応条件を二酸化炭素の生成よりも一酸化炭素の生成に有利となる条

件に設定する必要がない。したがって、本発明では、全工程を200～500℃の温度で行うことができ、また、熱回収、水の除去、二酸化炭素の除去などの処理を特に必要とはしない。

[0034] 《水溶性有機化合物》

水溶性有機化合物は、酸素原子を2つ以上有し；少なくとも炭素原子、水素原子および酸素原子から構成され、かつ酸素原子を2つ以上有することが好ましく；少なくとも炭素原子、水素原子および酸素原子から構成され、かつ炭素原子に結合した酸素原子を2つ以上有することがより好ましい。

[0035] 水溶性有機化合物としては、エタングリオール、グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコール（但し、糖類を除く。）；エタングリオンなどのケトン類（但し、糖類を除く。）；ケトリオース（例：ジヒドロキシアセトン）、アルドトリオース（例：グリセルアルデヒド）、ケテトロース、アルドテトロース、ケトペントース、アルドペントース、ケトヘキソース（例：フルクトース）、アルドヘキソース（例：グルコース）などの単糖類、スクロースなどの二糖類などの糖類が挙げられる。水溶性有機化合物の炭素数は、2～12であることが好ましい。これらの水溶性有機化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] これらの中では、多価アルコールおよび糖類が好ましく、多価アルコールがより好ましく、グリセリンが更に好ましく、油脂由来のグリセリンが特に好ましい。

[0037] 上記油脂としては、例えば、菜種油、ごま油、大豆油、とうもろこし油、ひまわり油、パーム油、パーム核油、ヤシ油、紅花油およびこれらの廃食油などが挙げられる。

[0038] 上記油脂由来のグリセリンとしては、例えば、油脂からバイオディーゼル燃料用の脂肪酸エステル、好ましくは脂肪酸アルキルエステル、より好ましくは脂肪酸メチルエステルを製造するプロセスにおいて副生するグリセリンが挙げられる。前記副生グリセリンは、そのまま用いてもよく、副生グリセリンに含有される不純物を除去してから用いてもよい。不純物としては、エ

ステル交換反応の触媒に由来する成分や、メタノール、脂肪酸、モノグリセリド、ジグリセリドなどが挙げられる。

[0039] 水溶性有機化合物は、エネルギー低減の観点から、後述する水に溶解させ、水溶液の状態で反応器に供給することが好ましい。例えば水溶性有機化合物としてグリセリンを用いる場合、グリセリン水溶液として反応器に供給すればよい。

[0040] 《水》

本発明において、水溶性有機化合物とともに用いられる水は、液体の状態であっても水蒸気であってもよい。エネルギー低減の観点から、水は液体の状態で用いることが好ましい。

[0041] 水の使用量は、水溶性有機化合物を炭素酸化物および水素を含む気体に十分に転化させるため、水溶性有機化合物と水とのモル比（水／水溶性有機化合物）が、好ましくは2～600、より好ましくは3～200となる範囲に設定すればよい。水の使用量が増えると、前記炭素酸化物中の一酸化炭素に対する二酸化炭素の含有割合が増加するが、熱エネルギー的に不利になることがある。本発明では二酸化炭素の生成を抑制する必要はないが、エネルギー低減の観点から、モル比を前記範囲に設定することが好ましい。

[0042] 《メタノール合成触媒（A）》

本発明のメタノールの製造方法は、メタノール合成触媒（A）が存在する工程を少なくとも有する。これにより、転化反応で生成した炭素酸化物と水素とが、メタノール合成触媒（A）の存在下に反応して、メタノールが生成する。

[0043] メタノール合成触媒（A）は、酸化銅、酸化亜鉛および酸化ケイ素を必須成分として含み、酸化アルミニウムをさらに含むことが好ましい。メタノール合成触媒（A）は、酸化ガリウムおよび酸化ジルコニウムから選択される少なくとも1種の酸化物をさらに含んでいてもよい。また、本発明の趣旨を損なわない範囲であれば、他の酸化物を含んでいてもよい。

[0044] メタノール合成触媒（A）は、炭素酸化物と水素とからメタノールを合成

する反応の触媒であり、メタノール合成反応で生成する水の存在下においても、活性低下が小さくかつ耐久性が高い触媒である。また、炭素酸化物中に、二酸化炭素とともに一酸化炭素が共存していても特に問題はない。

[0045] 各成分の含有割合は、メタノール合成触媒（A）全体を100重量%とするとき、酸化銅が通常は20～60重量%、好ましくは30～50重量%；酸化亜鉛が通常は10～50重量%、好ましくは20～40重量%；酸化ケイ素が通常は0.3～0.9重量%、好ましくは0.3～0.8重量%；酸化アルミニウムが通常は0～10重量%、好ましくは2～10重量%、より好ましくは4～8重量%；酸化ガリウムが通常は0～10重量%、好ましくは0.1～5重量%；酸化ジルコニウムが通常は0～40重量%、好ましくは10～30重量%である。

[0046] 酸化ケイ素の含有量が上記範囲を下回ると、触媒の耐久性が不足することがあり、上記範囲を上回ると、触媒の活性が不足するとともに触媒の耐久性も不足することがある。

[0047] また、酸化ケイ素はコロイダルシリカまたは水中溶存シリカに由来する酸化ケイ素であることが好ましい。コロイダルシリカと水中溶存シリカとを併用してもよい。他方、ケイ酸ナトリウム（水ガラス）やケイ酸カリウムから製造された酸化ケイ素を用いた場合には、所期の効果を有する触媒が得られないことがある。

[0048] コロイダルシリカとしては、酸化ナトリウム含有量が通常は0.1重量%未満、特に0.06重量%以下のものを用いることが好ましい。なお、コロイダルシリカの多くのグレードは、酸化ナトリウム含有量が0.2～0.6重量%程度である。

[0049] 水中溶存シリカとしては、天然淡水、水道水、井戸水、工業用水などを用いることができる。これらの水は、20～100ppm程度のシリカを含んでいる。水中溶存シリカは、検水について、モリブデン黄法またはモリブデン青法による吸光光度法により測定されるシリカ（比色シリカと通称される）である。

[0050] メタノール合成触媒（A）は、焼成処理を受けていることが好ましい。焼成処理温度は、通常は480～690℃、好ましくは520～680℃、特に好ましくは560～670℃である。焼成処理温度が前記範囲外であると、触媒の活性や耐久性が不足することがある。また、メタノール合成触媒（A）は、水素および窒素の混合ガスにより還元した後に用いてもよい。

[0051] メタノール合成触媒（A）は、例えば、特許第3232326号公報の段落[0024]～[0031]および[実施例]の記載に従って、製造することができる。

[0052] 《転化触媒（B）》

本発明のメタノールの製造方法は、水溶性有機化合物と水とを、200～500℃（好ましくは200～400℃）の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる反応の触媒（B）（以下「転化触媒（B）」ともいう。）が存在する工程を有することが好ましい。

[0053] 転化触媒（B）は特に限定されないが、白金系やニッケル系、パラジウム系の固体触媒などを用いることができ、具体的には、白金、ニッケルおよびパラジウムから選択される少なくとも1種を担持した担体からなる固体触媒が挙げられる。前記担体としては、アルミナなどが挙げられる。

[0054] このような転化触媒（B）を用いることにより、転化反応をより効率的に進めることができる。例えば、『Nature, 2002年, 964頁』には、白金系触媒の存在下であれば、300℃以下という低温でグリセリンと水とを反応させることにより、二酸化炭素と水素とが生成することが示されている。

[0055] 転化触媒（B）およびメタノール合成触媒（A）の使用形態は特に限定されない。本発明では、各反応条件の設定が容易であることから、転化触媒（B）の存在下に転化反応を行う工程、およびメタノール合成触媒（A）の存在下にメタノール合成反応を行う工程を順次実施することが好ましい。他方、本発明では、転化触媒（B）が存在する工程とメタノール合成触媒（A）が存在する工程とが同一工程であってもよい。すなわち、転化触媒（B）とメタノール合成触媒（A）とを例えば混合して使用し、転化反応とメタノー

ル合成反応とを同時に行ってもよい。

[0056] 本発明で使用する反応器は特に限定されず、例えば、固定床反応器、あるいは流動床反応器などを用いることができる。具体的には、転化触媒（Ｂ）が充填された固定床反応器、およびメタノール合成触媒（Ａ）が充填された固定床反応器や、転化触媒（Ｂ）およびメタノール合成触媒（Ａ）が充填された固定床反応器を用いることができる。

[0057] 以下、本発明のメタノールの製造方法の好ましい態様について詳細に説明する。

[0058] 本発明のメタノールの製造方法は、（１）水溶性有機化合物と水とを、 $200\sim500^{\circ}\text{C}$ の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる工程（以下「転化工程（１）」ともいう。）、および（２）メタノール合成触媒（Ａ）の存在下、該炭素酸化物と該水素とを反応させる工程（以下「メタノール合成工程（２）」ともいう。）を有することが好ましい。

[0059] 《転化工程（１）》

転化工程（１）は、通常は $200\sim500^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200\sim400^{\circ}\text{C}$ の温度で実施される。前記温度であれば、一酸化炭素に対する二酸化炭素の生成割合が高くなるとともに、エネルギー低減の観点からも有利となる。

[0060] 転化反応を進行させるためには、一般的に 200°C 以上の温度が必要であるが、従来技術のように二酸化炭素の生成を抑制しようとする、 700°C 以上の温度が必要となる。これは、高温では平衡が二酸化炭素の生成よりも一酸化炭素の生成に有利となるためである。しかしながら、メタノール合成反応は一般的に低温（例えば 350°C 以下）で実施されるため、転化反応を 700°C 以上で実施すると、冷却工程が別途必要となる。したがって、大量のエネルギーを廃棄することになる。

[0061] また、転化工程（１）で得られた気体には、炭素酸化物および水素とともに転化工程（１）で使用した水が通常は含まれるため、通常のメタノール合成触媒を使用した場合、触媒の活性低下が著しい。したがって、水を除去するという観点からも、従来技術では冷却工程が別途必要である。

- [0062] このような従来技術の問題に対して、本発明の好ましい態様では、メタノール合成工程（２）を、水による活性低下が小さく、高活性であるメタノール合成触媒（Ａ）の存在下に行うことを特徴とする。
- [0063] したがって、転化工程（１）において二酸化炭素の生成を抑制する必要がないことから、転化工程（１）を通常は５００℃以下、好ましくは４００℃以下という低温で行うことができる。また、二酸化炭素を除去する工程を別途設ける必要もない。
- [0064] また、水を完全に除去する必要もないことから、過剰の冷却工程を必要とせず、２００℃以上に維持したまま、得られた気体をメタノール合成工程（２）に供給することができる。すなわち本発明では、転化工程（１）で生成した炭素酸化物および水素を含む気体を、メタノール合成工程（２）の反応温度未満に冷却して水を完全に除去することなく、メタノール合成工程（２）に供給することが可能となる。なお、当然のことではあるが、メタノール合成工程（２）の反応温度に制御したときに凝縮している水は、転化工程（１）で得られた気体から除去される。
- [0065] このように本発明では、転化工程（１）で得られた気体を過剰に冷却して水を除去する必要はなく、また二酸化炭素を除去する必要もなく、さらにメタノール合成反応に関係しない不純物の除去に関しても、特に制限はない。したがって、本発明のメタノールの製造方法は、工程が従来の方法に比較して簡略化され、経済性の高いものとなっている。
- [0066] 転化工程（１）は、通常は０．１～５ＭＰa、好ましくは０．５～３ＭＰaの圧力で実施される。前記圧力であれば、水溶性有機化合物の転化を充分に行うことができる。
- [0067] 転化工程（１）で得られた炭素酸化物は少なくとも二酸化炭素（ CO_2 ）を含み、一酸化炭素（ CO ）と二酸化炭素（ CO_2 ）とのモル比（ CO/CO_2 ）は、好ましくは１以下、より好ましくは０．８３以下である。モル比の下限は、メタノール合成反応では平衡の制約から一酸化炭素が生成することもあるので特に制限されないが、理論的には０（二酸化炭素が１００％）でもよ

い。

[0068] なお、上記温度で転化工程（１）を行う場合、転化反応が進行しにくくなる場合がある。この場合には、上述の転化触媒（Ｂ）を用いることが好ましい。転化触媒（Ｂ）１ｋｇに対する１時間あたりの水溶性有機化合物の供給量は、転化率に関連するが、通常は５～５０００ｇである。

[0069] 《メタノール合成工程（２）》

メタノール合成工程（２）の反応条件は、転化工程（１）で得られた気体中の炭素酸化物および水素の濃度や、メタノール合成触媒（Ａ）の使用量により異なる。例えば、反応温度は通常２００～３５０℃、好ましくは２００～３００℃の範囲に、反応圧力は通常１～３０ＭＰａ、好ましくは１～１５ＭＰａの範囲に設定すればよい。

[0070] メタノール合成触媒（Ａ）１Ｌに対する１時間あたりの転化工程（１）で得られた気体の供給量は、温度や圧力にもよるが、通常は５０００～３００００Ｌ／ｈｒである。

[0071] また、転化工程（１）で得られた炭素酸化物と水素との比がメタノール合成反応に必要な成分比と異なる場合には、転化工程（１）で得られた気体に、炭素酸化物および水素を別途供給することも可能である。なお、炭素酸化物と水素とのモル比（炭素酸化物／水素）は、通常は０．０５～１．０、好ましくは０．１～０．８の範囲に設定すればよい。

[0072] 転化工程（１）の圧力とメタノール合成工程（２）の圧力が異なる場合には、転化工程（１）で得られた気体の温度をメタノール合成工程（２）の温度に制御した後、圧縮または減圧してからメタノール合成工程（２）に供給すればよい。また、転化工程（１）で得られた気体の圧力をメタノール合成工程（２）の圧力に制御した後、温度を制御してもかまわない。

[0073] メタノール合成工程（２）で得られた生成ガスは、凝縮器を用いて、粗メタノールと未反応ガスとに分離される。未反応ガスは、メタノール合成工程（２）に再度供給してもよく、燃焼させて熱エネルギーとして利用してもよい。粗メタノールは、適宜精製することができる。このようにして、メタノ

ールを製造することができる。

実施例

[0074] 以下、実施例をもとに本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

[0075] [実施例 1]

水溶性有機化合物として、油脂からバイオディーゼル燃料用の脂肪酸メチルエステルを製造するプロセスにおいて副生するグリセリンを用いた。グリセリンに、グリセリン含有量が 10 重量%となるように水を加えて（ここで、モル比（水／グリセリン）は 50 である。）、水溶液（以下「グリセリン水溶液」ともいう。）を調製した。

[0076] 転化触媒（B）として白金を 5 重量%担持したアルミナ担体からなる触媒 4.5 g を挿入したガス化反応管（SUS316 製、長さ 1 m、外径 6.24 mm、肉厚 1.24 mm）に、グリセリン水溶液を液送ポンプで 60 mg／分の速度で導入し、背圧弁を操作して圧力が 3 MPa となるように、また電気ヒーターで加熱して温度が 225℃となるように反応条件を制御し、5 時間運転を継続した。

[0077] 5 時間後、転化反応で得られたガスをガスサンプラーから採取し、オンラインでガスクロマトグラフィーにより分析した。ガス組成は容量%で、水を除外すると、二酸化炭素：30%、一酸化炭素：0%、水素：65%、メタン：5%であった。運転終了後、ガス化反応管の内部には殆ど固形物は観察されなかった。

[0078] ガス化反応管と同じ材質、長さ、外径および肉厚のメタノール合成反応管に、メタノール合成触媒（A）1 mL を充填した。メタノール合成触媒（A）としては、金属硝酸塩から沈殿法で得られた、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムおよびシリカからなる複合酸化物であり、粒子径を 250～500 μm の大きさに揃えたものを使用した。酸化物の組成（重量%基準）は、CuO：45%、ZnO：27%、ZrO₂：23%、Al₂O₃：4.5%、SiO₂：0.5%である。下記メタノール合成反応を開始

する前に、メタノール合成触媒（A）を5体積%水素／95体積%窒素ガスにより、2時間、300℃で十分に還元した。

[0079] グリセリン水溶液の転化反応で得られたガスを、コンプレッサーで昇圧した後、上記メタノール合成反応管に10L/hrの速度で導入し、背圧弁を操作して圧力が5MPaとなるように、また電気ヒーターで加熱して温度が250℃となるように反応条件を制御し、メタノール合成反応を行った。

[0080] メタノール合成反応が定常状態に達した後、ガスサンプラーからガスを採取し、オンラインでガスクロマトグラフィーにより分析した。メタノール合成反応を開始して5時間経過後のメタノール生成量は610g-MeOH/L-cat/hrであった。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明は、バイオディーゼル燃料の生産で副生するグリセリンを、従来よりも省エネルギーかつ低コストでメタノールに変換することを可能とするものである。生成メタノールは、化学品の原料、燃料電池の燃料、バイオディーゼル燃料を生産する際のエステル交換反応の原料として使用することが期待できるため、本発明は工業上極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素原子を2つ以上有する水溶性有機化合物と水とからメタノールを製造する方法であって、酸化銅、酸化亜鉛および酸化ケイ素を含むメタノール合成触媒（A）が存在する工程を少なくとも有し、かつ全工程を200～500℃の温度で行うことを特徴とするメタノールの製造方法。
- [請求項2] 前記水溶性有機化合物が、多価アルコール（但し、糖類を除く。）および糖類から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項3] 前記水溶性有機化合物が、グリセリンであることを特徴とする請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項4] 前記グリセリンが、油脂由来のグリセリンであることを特徴とする請求項3に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項5] 前記メタノール合成触媒（A）が、酸化アルミニウムをさらに含むことを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項6] 前記メタノール合成触媒（A）が、酸化ガリウムおよび酸化ジルコニウムから選択される少なくとも1種の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項7] 前記水溶性有機化合物と水とを、200～500℃の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる反応の触媒（B）が存在する工程を有することを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項8] 前記触媒（B）が、白金、ニッケルおよびパラジウムから選択される少なくとも1種を担持した担体からなる固体触媒であることを特徴とする請求項7に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項9] （1）前記水溶性有機化合物と水とを、200～500℃の温度で、炭素酸化物および水素を含む気体に転化させる工程、および（2）

前記メタノール合成触媒（A）の存在下、該炭素酸化物と該水素とを反応させる工程を有することを特徴とする請求項１～６の何れか一項に記載のメタノールの製造方法。

[請求項10] 前記工程（１）を、白金、ニッケルおよびパラジウムから選択される少なくとも１種を担持した担体からなる固体触媒の存在下に行うことを特徴とする請求項９に記載のメタノールの製造方法。

[請求項11] 前記工程（１）で得られた前記炭素酸化物が少なくとも二酸化炭素（ CO_2 ）を含み、一酸化炭素（ CO ）と二酸化炭素（ CO_2 ）とのモル比（ CO/CO_2 ）が１以下であることを特徴とする請求項９または１０に記載のメタノールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/154(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/80(2006.01)i, C07C31/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C29/154, B01J23/42, B01J23/80, C07C31/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY/WPIDS/BIOSIS (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Ricardo R. Soares et al., "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing", Angew. Chem. Int. Ed., 2006, Vol.45, p.3982-3985	1-11
Y	WO 2008/028670 A2 (GELATO CORP. N.V.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; page 4, lines 25 to 28; page 5, lines 20 to 30; page 6, lines 2 to 4 & EP 1897851 A1 & EP 2064149 A2 & CN 101511725 A	1-11
Y	Konstantin A. Pokrovski et al., "Effects of cerium incorporation into zirconia on the activity of Cu/ZrO ₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation", Journal of Catalysis, 2005, Vol.235, p.368-377	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2010 (10.11.10)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2010 (22.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065385

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-037843 A (IHI Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraph [0006] (Family: none)	1-11
Y	JP 2005-132739 A (Masayasu SAKAI), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-148674 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraph [0049] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C29/154(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/80(2006.01)i, C07C31/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C29/154, B01J23/42, B01J23/80, C07C31/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY/WPIDS/BIOSIS(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Ricardo R. Soares et al., "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing", Angew. Chem. Int. Ed., 2006, Vol.45, p.3982-3985	1 - 1 1
Y	WO 2008/028670 A2 (GELATO CORPORATION N.V.) 2008.03.13, 特許請求の範囲, 4 頁 25 行~28 行, 5 頁 20 行~30 行, 6 頁 2 行~4 行, & EP 1897851 A1 & EP 2064149 A2 & CN 101511725 A	1 - 1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂崎 恵美子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 4 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Konstantin A. Pokrovski et al., " Effects of cerium incorporation into zirconia on the activity of Cu/ZrO ₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation" , Journal of Catalysis, 2005, Vol.235, p.368-377	1 - 1 1
Y	JP 2008-037843 A (株式会社 I H I) 2008.02.21, 【特許請求の範囲】 , (ファミリーなし)	1 - 1 1
Y	JP 2005-132739 A (坂井正康) 2005.05.26, 【特許請求の範囲】 , (ファミリーなし)	1 - 1 1
Y	JP 2009-148674 A (三菱重工業株式会社) 2009.07.09, 【0049】 , (ファミリーなし)	1 - 6