

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5659067号  
(P5659067)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO1B</b>	<b>3/32</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	3/32	Z
<b>BO1J</b>	<b>23/72</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	23/72	M
<b>BO1J</b>	<b>29/46</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	29/46	M

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-82544 (P2011-82544)	(73) 特許権者	000195661 住友精化株式会社
(22) 出願日	平成23年4月4日(2011.4.4)		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(65) 公開番号	特開2012-218946 (P2012-218946A)	(74) 代理人	110000280 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所
(43) 公開日	平成24年11月12日(2012.11.12)	(72) 発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内
審査請求日	平成26年1月14日(2014.1.14)	(72) 発明者	土屋 貴裕 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内
		(72) 発明者	笹野 広昭 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジメチルエーテルから水素ガスを製造する方法であって、水素ガスを製造するための供給ガスとしてジメチルエーテルと水とを酸素ガスとを含有する供給ガスを用い、当該供給ガスを銅触媒および酸性触媒の存在下で加熱する際に、前記銅触媒として融点が500以上である金属酸化物からなる担体に酸化銅を担持させてなる銅触媒を用いることを特徴とする水素ガスの製造方法。

【請求項2】

酸性触媒が - アルミナ、ゼオライト、モルデナイト、アルミナシリケートおよびシリカアルミナからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の水素ガスの製造方法。

【請求項3】

銅触媒および酸性触媒の存在下で供給ガスを加熱する際の加熱温度が、250~450である請求項1または2に記載の水素ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素ガスの製造方法に関する。さらに詳しくは、ジメチルエーテルから水素ガスを効率よく製造することができる水素ガスの製造方法に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

ジメチルエーテルは、移動や貯蔵が容易なエネルギー源であり、オンサイトで水素ガスを発生させるための原料として期待されている。

## 【 0 0 0 3 】

ジメチルエーテルから水素ガスを製造する方法として、ルテニウムを担持したジルコニア担体からなる触媒を用いてジメチルエーテルから水素ガスを製造する方法（例えば、特許文献1の[請求項1]、[請求項12]および[請求項15]参照）、固体酸作用を有する担体に白金を含む活性金属を担持させたジメチルエーテル改質触媒を用いてジメチルエーテルを改質する改質方法（例えば、特許文献2の[請求項1]および[請求項5]参照）などが知られている。

10

## 【 0 0 0 4 】

しかし、前者の方法では、オートサーマルリフォーミングの際に反応温度を800～1000という高温に調節する必要があるため（特許文献1の段落[0080]の「表5」参照）、多大なエネルギーを必要とすることからエネルギー効率が低いのみならず、高温による水素ガスの収率の低下を招くという欠点がある。また、後者の方法では、高濃度の水素ガスを製造するためには、ジメチルエーテルを水蒸気で改質させる際に触媒層の平均温度を650程度の高温に調整しなければならないため（特許文献2の段落[0024]参照）、前者の方法と同様に、エネルギー効率が低いのみならず、高温による水素ガスの収率の低下を招くおそれがある。

## 【 0 0 0 5 】

また、ジメチルエーテルから水素ガスを製造する他の方法として、一酸化炭素および水を含むプロセスガスをエーテル水和化触媒およびジメチルエーテル分解触媒と接触反応させる際に、前記プロセスガスにジメチルエーテルを含むことによって水素ガスを製造する方法が提案されている（例えば、特許文献3の[請求項1]参照）。この方法によれば、上述した方法よりも低温でジメチルエーテルの改質を行なうことができるという利点があるが、その反面、プロセスガスとして一酸化炭素を必要とすることから人体に対する悪影響が懸念される。

20

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2000-84410号公報

【特許文献2】特開2003-47846号公報

【特許文献3】特表2006-521990号公報

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、人体に対し、悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を使用しないで、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造することができ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 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、ジメチルエーテルから水素ガスを製造する方法であって、水素ガスを製造するための供給ガスとしてジメチルエーテルと水とを酸素ガスとを含む供給ガスを用い、当該供給ガスを銅触媒および酸性触媒の存在下で加熱する際に、前記銅触媒として融点が500以上である金属酸化物からなる担体に酸化銅を担持させてなる銅触媒を用いることを特徴とする水素ガスの製造方法に関する。

40

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の水素ガスの製造方法によれば、人体に対して悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を使用しないで、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造

50

することができるという優れた効果が奏される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、前記したように、ジメチルエーテルから水素ガスを製造する方法に関するものであり、水素ガスを製造するための供給ガスとしてジメチルエーテルと水とを酸素ガスとを含有する供給ガスを用い、当該供給ガスを銅触媒および酸性触媒の存在下で加熱することを特徴とする。

【0011】

本発明者らは、悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を使用しないで、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造することができる方法を提供するべく鋭意研究を重ねたところ、水素ガスを製造するための供給ガスとして、一酸化炭素ガスを使用せずにジメチルエーテルと水とを酸素ガスとを含有する供給ガスを用い、銅触媒と酸性触媒とを併用した場合には、意外なことに、比較的低温でジメチルエーテルから水素ガスを効率よく製造することができることを見出された。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

10

【0012】

本発明の水素ガスの製造方法では、水素ガスを製造するための供給ガスとして、ジメチルエーテルと水とを酸素ガスとを含有する供給ガスが用いられる。

【0013】

ジメチルエーテルおよび水は、通常、気化させることによって用いられる。ジメチルエーテル1モルあたりの水の量は、水素ガスを効率よく生成させるとともに一酸化炭素ガスの残存量を低減させることによって水素ガスの収率を高める観点から、好ましくは1モル以上、より好ましくは1.5モル以上であり、水の量が多くなり過ぎても水素ガスの収率があまり向上せず、蒸発潜熱が大きい水の量を低減させることによってエネルギー効率を高める観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは4.5モル以下である。

20

【0014】

なお、ジメチルエーテルと水とは、必ずしも同時に加熱される必要がなく、ジメチルエーテルの蒸発と水の蒸発とを別々に分けて行なってもよく、あるいはジメチルエーテルと水とを混合し、得られた混合溶媒を蒸発させてもよい。

【0015】

酸素含有ガスと接触させる際のジメチルエーテルガスおよび水蒸気の温度は、ジメチルエーテルの酸化反応を促進させるとともに未反応のジメチルエーテルの残存量を低減させる観点から、好ましくは150以上、より好ましくは200以上であり、エネルギー効率を高めるとともに、高温にするために燃焼される残存ガス量の増大に伴う水素ガスの収率の低下を抑制する観点から、好ましくは450以下、より好ましくは420以下である。なお、酸素含有ガスと接触させる際のジメチルエーテルガスおよび水蒸気の温度は、例えば、反応器の加熱温度を調節することによって調整することができる。

30

【0016】

酸素含有ガスは、ジメチルエーテルおよび水と対比して熱容量が小さいので、特に加熱しなくてもよいが、必要により、加熱してもよい。

40

【0017】

酸素含有ガスとしては、例えば、空気、酸素ガスなどをはじめ、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0018】

ジメチルエーテル1モルあたりの酸素含有ガスに含まれている酸素ガスの量は、未反応のジメチルエーテルの残存量を低減させる観点から、好ましくは0.05モル以上、より好ましくは0.1モル以上であり、ジメチルエーテルから生成した水素ガスと酸素ガスとの反応によって反応温度が高くなることを回避するとともに、生成した水素ガスが酸素ガスとの反応によって消費されることを回避する観点から、好ましくは0.5モル以下、よ

50

り好ましくは0.45モル以下である。

【0019】

原料ガスと酸素含有ガスとを反応させる際には、水素ガスの生成効率を高める観点から、触媒が用いられる。本発明においては、前記触媒として銅触媒および酸性触媒が用いられる点に、1つの大きな特徴がある。本発明では、このように銅触媒および酸性触媒が用いられるので、人体に対して悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を含有する原料ガスを使用することなく、比較的低温でジメチルエーテルから水素ガスを効率よく製造することができる。さらに、本発明においては、触媒として銅触媒および酸性触媒が用いられているので、もし仮に600程度の高温に加熱された場合であっても、これらの触媒がシントリングされにくいという利点もある。

10

【0020】

銅触媒としては、例えば、担体に酸化銅を担持させた銅触媒などが挙げられる。担体は、水素ガス製造時の加熱による劣化を防止する観点から、融点が高い金属酸化物、例えば、融点が500以上である金属酸化物で構成されることが好ましい。好適な金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ガリウム、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる粒子などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。担体の形状としては、例えば、粒子状、プレート状、フィルム状などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの形状の中では、触媒活性を高める観点から、粒子状であることが好ましい。銅触媒の粒子径は、触媒粒子間の間隙における供給ガスの通気性を高める観点から、好ましくは0.5mm以上、より好ましくは1mm以上であり、銅触媒と供給ガスとの接触効率を高める観点から、好ましくは20mm以下、より好ましくは10mm以下である。

20

【0021】

酸性触媒としては、例えば、ZSM-5、モルデナイト、酸性ゼオライトなどに代表されるゼオライトをはじめ、 $\gamma$ -アルミナ、アルミナシリケート、シリカアルミナなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。酸性触媒のなかでは、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造する観点から、 $\gamma$ -アルミナ、ゼオライト、モルデナイト、アルミナシリケートおよびシリカアルミナからなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく、ゼオライトがより好ましい。酸性触媒の形状としては、例えば、粒子状、プレート状、フィルム状などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの形状の中では、触媒活性を高める観点から、粒子状であることが好ましい。酸性触媒の粒子径は、触媒粒子間の間隙における供給ガスの通気性を高める観点から、好ましくは0.5mm以上、より好ましくは1mm以上であり、酸性触媒と供給ガスとの接触効率を高める観点から、好ましくは20mm以下、より好ましくは10mm以下である。

30

【0022】

銅触媒と酸性触媒との重量比（銅触媒/酸性触媒）は、ジメチルエーテルをメタノールに効率よく変換する観点から、好ましくは2/8以上、より好ましくは3/7以上であり、ジメチルエーテルを燃焼させて燃焼熱を得るとともに、酸性触媒の作用によって得られたメタノールから水素ガスを効率よく生成させる観点から、好ましくは8/2以下、より好ましくは7/3以下である。

40

【0023】

銅触媒と酸性触媒との合計量は、通常、ジメチルエーテル蒸気の通気量1g/分あたり、20~300ml程度であることが好ましい。

【0024】

なお、銅触媒および酸性触媒は、その使用前にあらかじめ、例えば、水素ガスや水素ガスを含む窒素ガスなどの不活性ガスと接触させることによって還元しておくことが好ましい。銅触媒および酸性触媒を還元させておいた場合には、触媒活性を高めることが

50

できるという利点がある。

【 0 0 2 5 】

次に、供給ガスを銅触媒および酸性触媒の存在下で加熱することにより、水素ガスを製造することができる。より具体的には、例えば、供給ガスを加熱下で銅触媒および酸性触媒と接触させることにより、水素ガスを製造することができる。供給ガスを銅触媒および酸性触媒の存在下で加熱する際には、例えば、反応器を用いることができる。反応器を用いる場合には、反応器内に銅触媒および酸性触媒を充填しておき、この反応器内に加熱下で供給ガスを通気することにより、水素ガスが得られる。

【 0 0 2 6 】

供給ガスの加熱温度は、ジメチルエーテルを効率よく水素に改質させる観点から、好ましくは250 以上であり、生成した水素と酸素含有ガスに含まれている酸素とが反応することを抑制する観点から、好ましくは450 以下である。また、反応の際の供給ガスの圧力は、特に限定されないが、通常、ゲージ圧で0.2 ~ 1.5 MPa程度であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

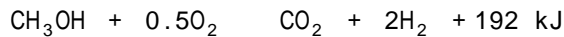
以上のようにして供給ガスを加熱下で銅触媒および酸性触媒と接触させると、以下に示すように、ジメチルエーテルの加水分解反応、ジメチルエーテルの加水分解反応によって生成したメタノールの酸化反応、メタノールの分解反応、メタノールの分解反応によって生成した一酸化炭素の酸化反応、およびジメチルエーテルの直接分解反応が起こる。

【 0 0 2 8 】

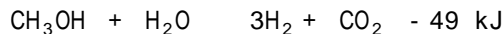
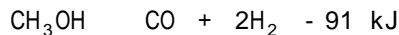
(ジメチルエーテルの加水分解反応)



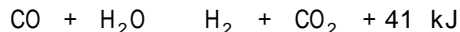
(メタノールの酸化反応)



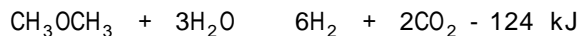
(メタノールの分解反応)



(一酸化炭素の酸化反応)



(ジメチルエーテルの直接分解反応)



【 0 0 2 9 】

供給ガスを加熱下で銅触媒および酸性触媒と接触させると、ジメチルエーテルの酸化反応により、反応温度が高くなる。この反応温度は、ジメチルエーテルの加水分解反応、ジメチルエーテルの加水分解反応によって生成したメタノールの酸化反応、メタノールの分解反応、メタノールの分解反応によって生成した一酸化炭素の酸化反応、およびジメチルエーテルの直接分解反応の進行状況によって決まるが、それ以外にも、酸素含有ガスとジメチルエーテルとの比率、水蒸気量などによっても決まる。なお、酸性触媒上では、ジメチルエーテルが加水分解されるので、その一部がメタノールに分解される。

【 0 0 3 0 】

前記操作によって得られた反応ガスには、水素ガスのほか、未反応メタノールの蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス、水蒸気などの不純物ガスが含まれている。そこで、高純度を有する水素ガスを製造する場合には、前記で得られた反応ガスから当該反応ガスに含まれている水素ガスを分離させることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

反応ガスから水素ガスを分離させる場合には、例えば、吸着剤を用いることができる。吸着剤としては、例えば、二酸化炭素、メタノールなどを除去する場合には、炭素系吸着剤などが挙げられ、一酸化炭素を除去する場合には、ゼオライトなどが挙げられ、また水蒸気などを除去する場合には、アルミナなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。通常、これらの吸着剤は、未反応メタノールの蒸気、二酸化

10

20

30

40

50

炭素ガス、一酸化炭素ガス、水蒸気などの不純物ガスを吸着することによって除去するために、混合して用いることが好ましい。

【0032】

反応ガスからの水素ガスの分離は、より具体的には、例えば、特開2004-66125号公報に記載の目的ガスの分離方法などに準じて行なうことができる。

【0033】

一方、吸着除去された不純物ガスは、例えば、水素ガスを取り出した後に残存ガスとして回収することができる。残存ガスには、不純物ガスのほか水素ガスが含まれている。残存ガスは、廃棄ガスとして処分したり、廃棄したりするのではなく、燃焼することによって残存ガスの有効利用を図ることが好ましい。残存ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱を利用してメタノールおよび水を加熱すれば、メタノールガスおよび水蒸気を効率よく製造することができる。また、残存ガスの燃焼熱により、吸熱反応の際の熱を補完することができることから、効率よく水素ガスを生成させることができる。

10

【0034】

なお、残存ガスを燃焼する際には、燃焼触媒を用いることができる。燃焼触媒としては、例えば、白金をはじめ、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などの貴金属やこれらの金属の化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。燃焼触媒の中では、触媒活性が高く、耐熱性に優れていることから、白金触媒が好ましい。白金触媒は、白金粒子であってもよく、アルミナ粒子などの単体に白金が担持されたものであってもよく、あるいはハニカム構造を有する単体に白金が担持されたものであってもよい。燃焼触媒は、例えば、メタルハニカム、セラミックハニカム、ボールペレットなどに添着させて用いることができる。

20

【0035】

残存ガスを燃焼する際には、残存ガスを燃焼させるために空気を用いることが好ましい。空気の量は、残存ガスに含まれている水素ガスが十分に燃焼する量であればよく、特に限定されない。残存ガスを燃焼させることによって発生する燃焼ガスの温度は、この空気量で制御することができることから、当該空気量を制御することによって燃焼ガスの温度を調節することができる。また、燃焼ガスの温度は、発生した燃焼ガスに空気を導入することによって調節することもできる。

【0036】

残存ガスを燃焼する際に発生する燃焼熱によるメタノールおよび水の加熱温度は、未反応のメタノールの残存量を少なくして水素ガスの発生量を増大させる観点から、好ましくは250以上であり、触媒の劣化を抑制する観点から、好ましくは600以下である。

30

【0037】

以上説明したように、本発明の水素ガスの製造方法によれば、人体に対して悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を使用しないで、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造することができるので、移動や貯蔵が容易なエネルギー源であるジメチルエーテルからオンサイトで水素ガスを製造することができる。

【実施例】

40

【0038】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

【0039】

実施例1および2

長さ30cm、内径2.3cmの反応器内に、アルミナからなる担体に酸化銅が担持された銅触媒（アルドリッチ社製、粒子径：約3mm）と酸性触媒として - アルミナまたはゼオライト（ZSM-5型ゼオライト、粒子径：約3mm）とを1：1の体積比で混合した触媒120mLを充填した。この反応器内に水素ガスを含む窒素ガスを約8時間導入し、触媒を賦活させた。

50

## 【0040】

次に、反応器を300 に加熱した後、反応器内の圧力を0.8 MPa G (ゲージ圧) に保ちながら、この反応器内に標準状態 (NTP) でジメチルエーテルを2.7 g / 分の流量で、水を3.0 g / 分の流量で、そして空気を2.0 L / 分の流量で6時間導入することにより、水素ガスを製造し、最高反応温度、ジメチルエーテルの転化率および水素ガス濃度を以下の方法に基づいて測定した。その結果を表1に示す。なお、水 / ジメチルエーテルのモル比は、3.9 / 1であり、酸素 / ジメチルエーテルのモル比は、0.32 / 1であった。

## 【0041】

## (1) 最高反応温度

反応器内にジメチルエーテル、反応器の側面に取り付けられた熱電対で反応器側面の温度を測定し、水および空気を導入し、水素ガスを製造しているときの最高反応温度を測定した。

## 【0042】

## (2) ジメチルエーテルの転化率

反応開始から5時間経過時に反応器から排出される反応ガスに含まれているジメチルエーテルの残存量 (g / 分) をガスクロマトグラフィーで測定し、式：

[ジメチルエーテルの転化率 (%) ]

= [ [ジメチルエーテルの流量 (2.7 g / 分) ] - [ジメチルエーテルの残存量 (g / 分) ] ]

÷ [ジメチルエーテルの流量 (2.7 g / 分) ] × 100

に基づいてジメチルエーテルの転化率を求めた。

## 【0043】

## (3) 水素ガス濃度

反応開始から5時間経過時に反応器から排出される反応ガスに含まれている水素ガスの濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。

## 【0044】

## 比較例1

実施例1において、酸性触媒の代わりにガラスビーズ (直径: 約2 mm) を用い、銅触媒とガラスビーズとを1:1の体積比で混合した混合物を充填したこと以外は、実施例1と同様にして水素ガスを製造し、最高反応温度、ジメチルエーテルの転化率および水素ガス濃度を測定した。その結果を表1に示す。

## 【0045】

## 【表1】

実施例 番号	酸性触媒 の種類	最高反応温度 (°C)	ジメチルエーテル の転化率 (%)	水素ガス濃度 (容量%)
1	γ-アルミナ	403	97	59
2	ゼオライト	398	98	60
比較例1	(ガラスビーズ)	363	58	39

## 【0046】

表1に示された結果から、各実施例によれば、銅触媒と酸性触媒とが併用されていることから、比較例1のように触媒として銅触媒のみを用いた場合と対比して、約410 以下の比較的低い反応温度で、ジメチルエーテルの高転化率で、効率よく水素ガスを製造す

ることができることがわかる。

【0047】

したがって、本発明によれば、人体に対して悪影響を与えることが懸念される一酸化炭素を使用しないで、比較的低温で効率よくジメチルエーテルから水素ガスを製造することができることがわかる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 森本 茂

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2003-038957(JP,A)

特開平11-278803(JP,A)

特開2005-066516(JP,A)

特開2005-342543(JP,A)

特開2008-221200(JP,A)

特開2006-043587(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00-6/34

B01J 21/00-38/74