

## [Regular Paper]

Dimethyl Ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation  
(Part 3) Direct Synthesis Using Hybrid Catalyst by Recycling ProcessMasaki HIRANO<sup>†1)\*</sup>, Toshinobu YASUTAKE<sup>†2)</sup>, and Kennosuke KURODA<sup>†3)</sup><sup>†1)</sup> Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co., Inc., 1-7 Seika-cho, Sorakugun, Kyoto 619-0237, JAPAN<sup>†2)</sup> Hiroshima Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,  
4-6-22 Kannon Shin-machi, Nishi-ku, Hiroshima 733-8553, JAPAN<sup>†3)</sup> Plant and Transportation Systems Engineering & Construction Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,  
3-3-1 Minato Mirai, Nishi-ku, Yokohama 220-8401, JAPAN

(Received July 8, 2004)

A hybrid catalyst consisting of a methanol synthesis catalyst and a methanol dehydration catalyst was used for the direct synthesis of dimethyl ether (DME) from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Particle-shaped hybrid catalyst (MD-12) and pellet-shaped hybrid catalyst (MD-13) gave similar results for the DME synthesis. In the MD-13 hybrid catalyst, the activity of the methanol synthesis catalyst slightly decreased whereas the activity of the methanol dehydration catalyst did not decrease during the durability test for 2000 h at 563 K. One-path and recycling experiments for MD-13 were carried out using the bench plant. The methanol synthesis reaction was retarded due to the equilibrium restriction at elevated temperatures. In contrast, the methanol dehydration reaction was promoted with increase in temperature at 543–563 K. The combined yield of methanol and DME was slightly decreased whereas the DME selectivity was remarkably increased. The methanol synthesis reaction was promoted with increase in pressure at 4–8 MPa. However, the methanol dehydration reaction was less promoted. As a result, the combined yield of methanol and DME increased, and the DME selectivity decreased. This observation was consistent with the simulation of reaction rate. Higher reaction temperature and higher recycling rate as well as lower reaction pressure favored higher CO<sub>2</sub> conversion, combined yield of methanol and DME, and DME selectivity.

**Keywords**

Carbon dioxide, Hydrogenation, Dimethyl ether, Direct synthesis, Hybrid catalyst

**1. 緒 言**

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) をはじめとする温室効果ガスによる地球温暖化問題はますます深刻化しつつある。

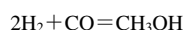
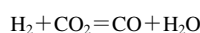
解決策の一つとして火力発電所等の排煙から CO<sub>2</sub> を回収する方法が研究されている<sup>1)</sup>。回収した CO<sub>2</sub> の処理法として海中や地中への処分が検討されているが、最適な処理法は CO<sub>2</sub> を炭素資源として活用することである。

筆者らは回収した CO<sub>2</sub> と水素 (H<sub>2</sub>) との反応を利用してジメチルエーテル (DME) を合成する技術の研究を実施している。

DME は従来は主にスプレー噴射剤として用いられているが、近年、液化石油ガス (LPG) やディーゼル油代替燃料として注目されるようになった。DME はメタノールの脱水反応により製造されているが、天然ガスの改質や石炭ガス化によって得られる CO と H<sub>2</sub> を主成分とする合成ガスから直接合成する方法も研究されている<sup>2)</sup>。

CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を原料として DME を合成する場合、次の三つの反

応が関与する。



筆者らは一つの反応器の中で、上記の三つの反応を同時に行う直接合成法の開発を目指している。

筆者らはこれまでに CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> のみを原料とする高活性、高耐久性のメタノール合成触媒 (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) について報告し<sup>3)</sup>、続いて本研究の第 1 報でメタノール脱水による高性能 DME 合成触媒 (ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) について報告し<sup>4)</sup>、第 2 報で CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> から DME を直接合成のために、上記のメタノール合成触媒とメタノール脱水触媒の混合比、触媒層での充填方法など最適複合化について報告した<sup>5)</sup>。

次のステップとしては、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> を原料とする DME 合成プラントを想定し、工業化のための予備調査 (FS) が必要と考えており、本報ではまず、直接合成の場合 DME 合成部分のフローは現在稼動しているメタノール合成プラントと同一になる可能性が高いと考え、このようなフローにおいて運転条件がメタノール、DME 合成性能にどう影響するかについて実験を行った結果を報告する。触媒については、前報で組成と充填方

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: hirano.masaki@b2.kepco.co.jp

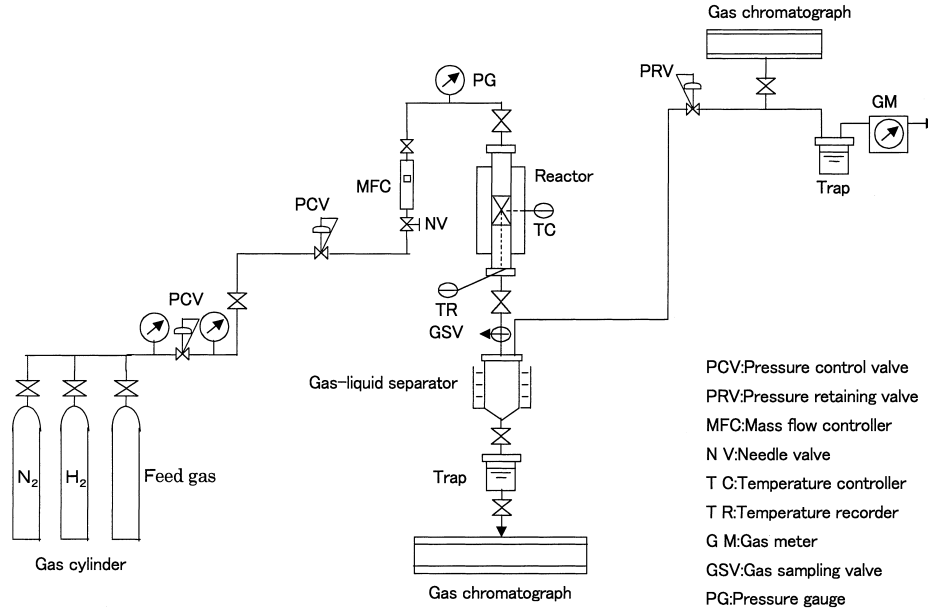
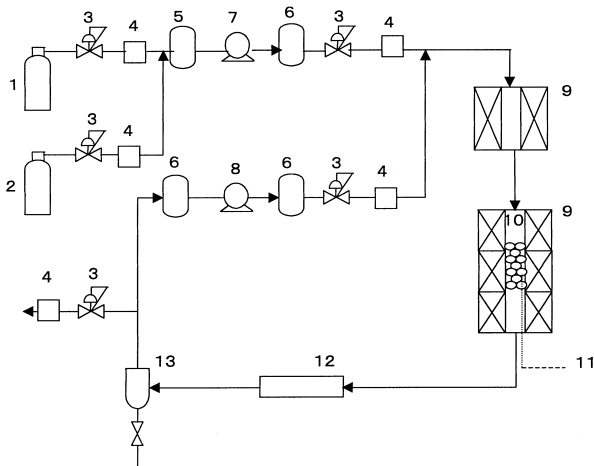


Fig. 1 Schematic Diagram of the Microflow Reactor



1 : Hydrogen cylinder, 2 : Carbon dioxide cylinder, 3 : Pressure regulator, 4 : Mass flow controller, 5 : Mixer, 6 : Vessel, 7 : Make-up gas compressor, 8 : Recycled gas compressor, 9 : Heater, 10 : Reactor, 11 : Thermocouple, 12 : Condenser, 13 : Trap.

Fig. 2 Schematic Diagram of the Bench Plant

法の最適化を図った複合触媒を選定した。

## 2. 実験

### 2.1. 実験装置および触媒

DME合成実験には、Fig. 1に示す流通式マイクロリアクター、およびFig. 2に示す循環式ベンチスケールリアクター（以下、ベンチプラントと称する）を用いた。

複合触媒の組成と充填方法としては、前報<sup>5)</sup>で実験した複合触媒構造のうちで最も高い活性と耐久性を示したMD-12を選定した。MD-12は2層からなり、上層部がメタノール合成触媒、

下層部がメタノール合成触媒とメタノール脱水触媒の混合触媒が充填されている。MD-12に用いたメタノール合成触媒（M-1, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO）およびメタノール合成触媒とメタノール脱水触媒（D-1, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）の混合触媒はいずれも粒径0.5~1.0 mmのものを用いたが、今回はいずれもベンチプラント実験用に3 mm (dia.)×3 mm (height)の形状に打錠成型したものを用いた。これをMD-13と表記する。Table 1にMD-13の仕様を示す。

### 2.2. 実験方法

#### 2.2.1. マイクロリアクターによる実験


本プロセスの実用機では、メタノール合成プラントで一般的に使用されているペレット型触媒を使用することを想定している。そこで、触媒形状により性能に差があるかどうかを見るため、ペレット状触媒からなる複合触媒構造MD-13および粒子状触媒からなる複合触媒構造MD-12を対象にマイクロリアクターを用いてDME合成実験を行った。原料ガスにはH<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:CO=77:17:6 mol%の混合ガスを用いた。この組成は、未反応ガスをリサイクルする実用機における反応器入口のガス組成を想定したものである。

実験では、まずMD-13またはMD-12の4.5 g (4.2 ml)を反応管に充填し、H<sub>2</sub>ガスにより423~473 Kの温度で還元を行った。触媒の還元後、原料ガスで目的反応圧力まで昇圧し、原料ガスを所定の流量で流通させながら、目的温度まで昇温した。目的温度に到達してから6時間後に物質収支を測定した。メタノールおよびDMEの分析にはFID (hydrogen-flame ionization detector) 検出器とOV-1カラムを持つガスクロマトグラフを用い、キャリアーガスにはヘリウムを用いた。

実験条件は、温度543 K、圧力4 MPa、GHSV (gas hourly space velocity) 1000 h<sup>-1</sup>とした。


触媒性能は下記の式で定義される項目で評価した。ここで生成量および供給量の単位はmol/hである。


Table 1 Specification of Hybrid Catalyst MD-13

Cat. No.	Structure	Ratio of methanol synthesis catalyst and methanol dehydration catalyst	Filling method of methanol synthesis catalyst and methanol dehydration catalyst	Diagram of catalyst filling <sup>e)</sup>
MD-13	upper layer: M-1 <sup>a)</sup> lower layer: M-1 + D-1 <sup>b)</sup>	50 : 50 wt%	upper layer: M-1 particle lower layer: particle of M-1 and D-1 mixture (M-1 : D-1 = 33 : 67 wt%)	

a) methanol synthesis catalyst (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO).

b) methanol dehydration catalyst (Zr<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

c)  M-1 (3 mm dia.×3 mm height pellet).

 Mixture of M-1 and D-1 (3 mm dia.×3 mm height pellet).

メタノール+DME収率 (%) = [(メタノール生成量 + 2 × DME生成量) / (CO<sub>2</sub> + CO) 供給量] × 100

DME選択率 (%) = [2 × DME生成量 / (メタノール生成量 + 2 × DME生成量)] × 100

### 2.2.2. ベンチプラントによる実験

ベンチプラントはリサイクルガス圧縮機を備え、未反応ガスを反応器へリサイクルすることが可能である。反応器の容積は100 ml (25 mm (dia.)×210 mm (height)) である。

MD-13複合触媒93 g (100 ml) を反応器に充填し、2.2.1.と同様の方法で触媒の還元を行った。原料ガスとしてCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を1:3の割合で供給し、ミキサーで混合した後、合成ガス圧縮機で目的の圧力に昇圧した(以下、これをメイクアップガスと称する)。メイクアップガスはそのまま、またはリサイクルガスと混合し、加熱器で予熱した後、反応器へ供給した。反応器を出たガスは、コンデンサーにて5℃に冷却後、分離器にて未凝縮ガスとメタノールおよびDME水溶液に分離した。未凝縮ガスは一部をパージガスとして排出し、残りをリサイクルガスとしてリサイクルガス圧縮機で目的の圧力まで昇圧し、メイクアップガスと混合して反応器へ供給した。

DME合成実験は、未反応ガスをリサイクルしないワンパス実験と、実用プロセスで想定される未反応ガスをリサイクルする運転方式での反応特性および耐久性を把握するためのリサイクル実験の2種類を実施した。各々の実験条件の範囲は以下のとおりである。

ワンパス実験

圧力: 4, 6, 8 MPa

温度: 543, 553, 563 K

メイクアップガス流量: 200 Nl/h

リサイクル実験

圧力: 4, 6, 8 MPa

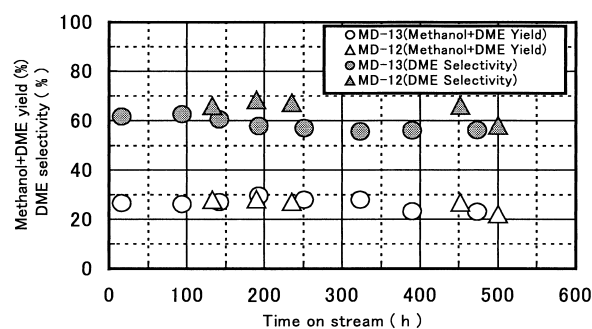
温度: 543, 553, 563 K

メイクアップガス流量: 50 Nl/h

リサイクル比 (リサイクルガス流量/メイクアップガス流量): 4, 6, 8 mol/mol

リサイクル実験における触媒性能は下記の式で定義される項目で評価した。ここで生成量および供給量の単位はmol/hである。

CO<sub>2</sub>転化率 (%) = [(メタノール生成量 + 2 × DME生成量 + CO生成量) / CO<sub>2</sub>供給量] × 100



Pressure = 4 MPa, Temperature = 543 K, GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>,  
H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : CO = 77 : 17 : 6 mol%.

Fig. 3 Effect of Difference of Catalyst Shape

CO収率 (%) = (CO生成量 / CO<sub>2</sub>供給量) × 100

メタノール収率 (%) = (メタノール生成量 / CO<sub>2</sub>供給量) × 100

DME収率 (%) = (2 × DME生成量 / CO<sub>2</sub>供給量) × 100

メタノール+DME収率 (%) = [(メタノール生成量 + 2 × DME生成量) / CO<sub>2</sub>供給量] × 100

DME選択率 (%) = [2 × DME生成量 / (メタノール生成量 + 2 × DME生成量)] × 100

## 3. 実験結果と考察

### 3.1. マイクロリアクター実験

#### 3.1.1. 触媒形状の影響

ベンチプラント用に成形したペレット状触媒からなる複合触媒構造MD-13と、粒子状触媒からなる複合触媒構造MD-12を対象に、触媒形状の違いによるDME合成性能への影響を見るために、マイクロリアクターを用いた実験を行った。結果をFig. 3に示す。結果から、メタノール+DME合成率、DME選択率および約500 hの性能安定性とも大きな差はなく、ベンチプラント用に形状を変えて調製したMD-13はMD-12と同等のDME合成活性を有していると判断された。

ペレット状、粒子状触媒で性能差が生じない理由としては本反応条件ではバルクと触媒表面のガス境界による分圧差がほとんどなく、粒子外拡散の影響が生じにくいと考えられる。

### 3.1.2. ベンチプラント用複合触媒の耐久性

ベンチプラント実験用に調製した複合触媒 MD-13 の耐久性をマイクロリアクターを用いて調べた。結果を Fig. 4 に示す。2000 h の耐久性データよりメタノール+DME 収率は時間とともに徐々に低下していくが、DME 選択率は時間による低下は見られない。このことは、563 K という温度においてはメタノール合成触媒の劣化に伴いメタノール合成反応速度定数が低下し、生成メタノールの分圧が低下すること、また DME 合成反応速度はメタノール分圧にほぼ比例し、反応速度定数は経時的には低下しないことを示している。

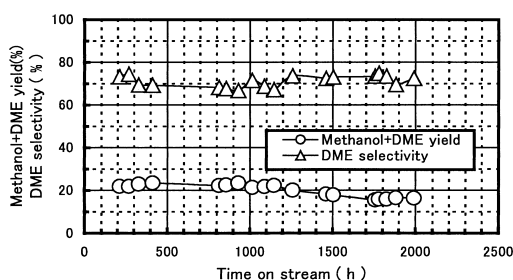
### 3.2. ベンチプラント実験

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> を原料としたメタノール/DME 合成プラントは、既存のメタノール合成プラントと同様、未反応ガスをリサイクルする運転形式を想定している。リサイクル運転での反応条件パラメーターがメタノール/DME 合成活性に与える影響を把握した。さらに、メタノールからの DME 合成反応について見かけ上の反応速度式を算出し、一次元での反応シミュレーションを行った。

#### 3.2.1. ワンパス実験

反応器出口の未反応ガスを反応器へリサイクルしないワンパス実験を実施し、複合触媒の性能に対する反応温度、反応圧力および GHSV の影響を調べた。実験結果を Table 2 に示す。

Fig. 5 に CO<sub>2</sub> 転化率、メタノール+DME 収率および DME 選択率に対する温度の影響を各々示す。CO<sub>2</sub> 転化率は温度によっ

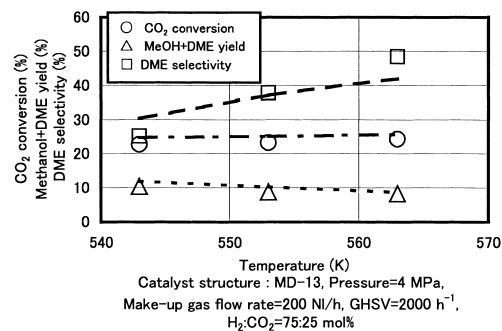


Catalyst structure : MD-13, Temperature = 563 K, Pressure = 4 MPa, GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : CO = 77 : 17 : 6 mol%.

Fig. 4 Durability Test Result of Hybrid Catalyst

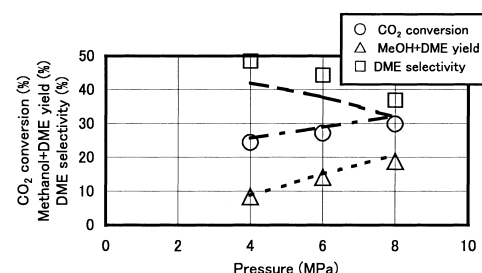
て若干増加し、メタノール+DME 収率は温度の上昇とともに若干低下する。また、DME 選択率は温度の上昇とともに上昇する。これらの結果は、温度の上昇とともに CO の生成が増加すること、メタノールの生成は温度の上昇とともに低下すること、またメタノールの脱水による DME の生成は温度の上昇とともに促進されることを示す。なお、メタノール+DME 収率が温度の上昇とともに低下するのは、メタノール合成反応の平衡の制約が大きいためと考えられる<sup>5)</sup>。

Fig. 6 に CO<sub>2</sub> 転化率、メタノール+DME 収率および DME 選



Catalyst structure : MD-13, Pressure = 4 MPa, Make-up gas flow rate = 200 Nl/h, GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 75 : 25 mol%.

Fig. 5 Effect of Temperature in One-path Reaction



Catalyst structure : MD-13, Temperature = 563 K, Make-up gas flow rate = 200 Nl/h, GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 75 : 25 mol%.

Fig. 6 Effect of Pressure in One-path Reaction

Table 2 One-path Test Result Using Bench Plant

Temperature [K]	Pressure [MPa]	CO conversion [%]	CO yield [%]	Methanol yield [%]	DME yield [%]	Methanol + DME yield [%]	DME selectivity [%]
543	4	22.7	12.4	7.8	2.6	10.4	25.2
	6	26.4	9.8	13.7	2.9	16.6	17.7
	8	31.1	7.7	20.9	2.5	23.4	10.7
553	4	23.2	14.4	5.5	3.3	8.8	37.8
	6	25.9	15.4	10.1	4.4	14.5	30.6
	8	29.9	9.4	16.2	4.3	20.5	21.0
563	4	24.3	16.0	4.3	4.0	8.3	48.4
	6	27.1	13.1	7.8	6.2	14.0	44.3
	8	29.8	11.0	11.9	6.9	18.8	36.9

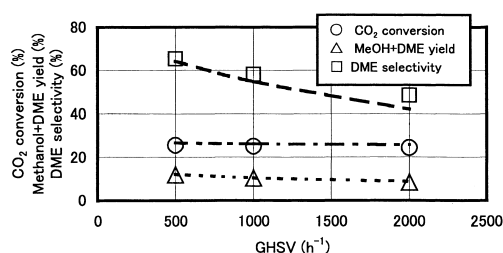
Catalyst structure: MD-13, make-up gas flow rate = 200 Nl/h, GHSV = 2000 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 75 : 25 mol%.

択率に対する圧力の影響を示す。CO<sub>2</sub>転化率およびメタノール+DME収率は圧力の上昇とともに増加するが、DME選択率は圧力上昇とともに減少する。このことは、圧力上昇によってメタノールの生成は促進されるが、COの生成とメタノールからのDMEの生成はメタノール合成ほど圧力の影響を受けないことを示している。

**Fig. 7**にCO<sub>2</sub>転化率、メタノール+DME収率およびDME選択率に対するGHSVの影響を示す。GHSVの増加によって、CO<sub>2</sub>転化率はほとんど変化はなく、メタノール+DME収率は若干低下したのみであった。しかし、DME選択率はGHSVの増加に伴い低下した。これらのことは、今回の実験範囲ではGHSVが増大しても、COおよびメタノールの生成はあまり影響を受けず、メタノールからのDME生成が抑制されることを示している。

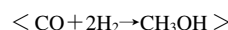
以上のワンパス実験の結果から、複合触媒を用いたH<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=3:1の原料ガスからのDME直接合成反応においては、CO<sub>2</sub>と水素からのメタノール合成反応とメタノール脱水によるDME合成反応の特性は大きく異なっていることが明らかとなった。

上記の結果について、メタノール合成反応の速度式についてはTakagawa, M.およびOhsugi, M.<sup>6)</sup>らのEqs. (1)~(3)を用い、またメタノール脱水反応については上記実験結果とfittingさせることにより、以下の見かけ上の反応速度式を設定した。**Figs. 5~7**についてのシミュレーション結果を破線で記載した。

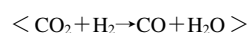


Catalyst structure : MD-13, Temperature=563 K, Pressure=4 MPa, Make-up gas flow rate=200 Nl/h, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub>=75 : 25 mol%.

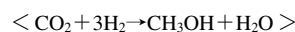
Fig. 7 Effect of GHSV in One-path Reaction



$$r_1 = k_1 (f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{2.5})^{0.35} \left\{ 1 - \left( \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} \right)^{0.8} \right\} / (1 + k_{a1} f_{\text{CO}_2} + k_{a2} f_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1)$$



$$r_2 = k_2 f_{\text{H}_2} (1 - f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}} / K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}) \quad (2)$$



$$r_3 = k_3 f_{\text{CO}_2} (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / K_3 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3) / (1 + k_{a2} f_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

ここで、 $r_1, r_2, r_3$ : 反応速度 [mol/g-cat/sec]。

$k_{a1}, k_{a2}$ : 吸着平衡定数。  $K_1, K_2, K_3$ : 化学平衡定数。

$f_i$ :  $i$ 成分のフガシティー。  $k_1, k_2, k_3$ : 反応速度定数。

[速度定数]

$$k_1 = 1.03 \times 10^7 \cdot \exp(-16.6 \times 10^3/RT)$$

$$k_2 = 6.65 \times 10^{12} \cdot \exp(-28.8 \times 10^3/RT)$$

$$k_3 = 2.65 \times 10^7 \cdot \exp(-15.0 \times 10^3/RT)$$



$$r_4 = k_4 \times f_{\text{MeOH}}^{0.85} \times f_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.15} \times \{ 1 - f_{\text{DME}} \times f_{\text{H}_2\text{O}} / (K_4 \times f_{\text{MeOH}}^2) \} \quad (4)$$

[速度定数]

$$k_4 = 5.86 \times 10^{11} \cdot \exp(-6.2 \times 10^3/RT)$$

### 3.2.2. リサイクル実験

未反応ガスを反応器入口へ循環するリサイクル実験を実施し、反応特性に対する温度、圧力およびリサイクル比の影響を調べた。実験結果を**Table 3**に示す。

#### 3.2.2.1. 反応温度の影響

反応温度のCO<sub>2</sub>転化率、メタノール+DME収率およびDME選択率への影響を**Fig. 8**にそれぞれ示す。温度の上昇とともにメタノール+DME収率は低下すること、またDME選択率は逆に温度の上昇とともに上昇した。このことはこの温度領域においては、平衡上の制約のために温度上昇とともにメタノールの生成が大きく抑制され、一方メタノールからのDME生成は促進されることを示している。これはワンパス実験と同様の結果であった。

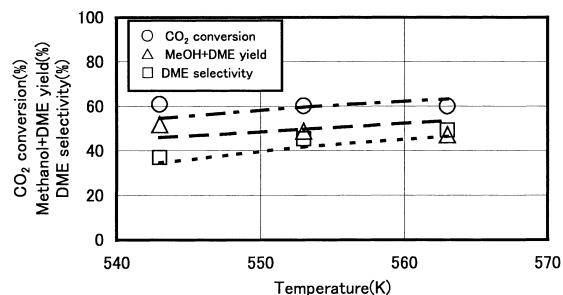
#### 3.2.2.2. 反応圧力の影響

反応圧力のCO<sub>2</sub>転化率、メタノール+DME収率およびDME

Table 3 Recycling Test Result Using Bench Plant

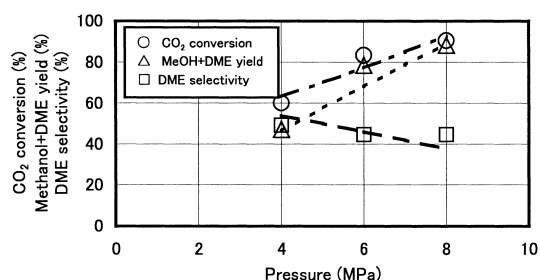
Temperature [K]	Pressure [MPa]	Recycling ratio [—]	CO <sub>2</sub> conversion [%]	CO yield [%]	Methanol yield [%]	DME yield [%]	Methanol + DME yield [%]	DME selectivity [%]
543	4	4	60.9	9.1	32.6	19.2	51.8	37.0
		6	78.6	6.0	47.7	24.9	72.6	34.3
		8	93.1	2.3	62.4	28.4	90.8	31.3
553	4	4	84.2	2.7	61.8	19.7	81.5	24.2
		8	60.1	11.3	26.7	22.1	48.8	45.3
		8	88.4	4.3	51.7	32.4	84.1	38.5
563	4	4	60.0	2.9	23.9	23.2	47.1	49.2
		6	74.7	10.1	36.3	28.3	64.6	43.9
		8	86.3	6.9	44.7	34.7	79.4	43.7
	6	4	83.2	4.7	42.1	36.4	78.5	46.3
		8	90.3	2.9	48.7	39.4	88.1	44.7

Catalyst structure: MD-13, make-up gas flow rate=50 Nl/h, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub>=75 : 25 mol%.



Pressure=4 MPa, Recycling ratio=4, Make-up gas flow rate=50 Nl/h, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=75:25 mol%.

Fig. 8 Effect of Temperature in Recycling Test



Temperature=563 K, Recycling ratio=4, Make-up gas flow rate=50 Nl/h, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=75:25 mol%.

Fig. 9 Effect of Pressure in Recycling Test

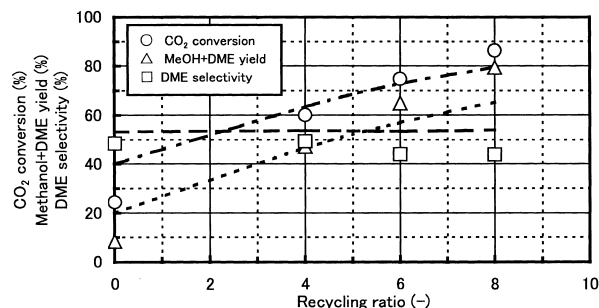
選択率への影響を Fig. 9 に示す。圧力の上昇とともに CO<sub>2</sub> 転化率とメタノール+DME 収率は上昇し、一方 DME 選択率は圧力上昇とともに低下の傾向を示した。これは、圧力上昇によってメタノール合成反応は促進されるが、メタノール脱水による DME 生成反応はメタノール合成反応ほど圧力の影響を受けないことを示しており、ワンパス実験と同様の結果であった。

### 3.2.2.3. リサイクル比の影響

リサイクル比の CO<sub>2</sub> 転化率、メタノール+DME 収率および DME 選択率への影響を Fig. 10 に示す。リサイクル比を上げることにより、冷却による凝縮頻度が大きくなりメタノールと DME の分離量が増加する。その結果、平衡的に有利になりメタノール合成反応とメタノール脱水反応の速度が増大し、CO<sub>2</sub> 転化率が上昇する。DME 選択率は、一定の冷却温度下ではガス相の組成がほぼ一定となり、またメタノール合成と DME 合成の反応速度比も変わらないためほぼ一定の値となった。さらに、Fig. 10 に示すシミュレーション結果も実測値と同様の傾向を示した。

### 3.2.3. 考察

未凝縮ガスを反応器へリサイクルすることはワンパス反応に比べて CO<sub>2</sub> 転化率、メタノール+DME 収率、DME 選択率のいずれをも向上させる。リサイクルにより反応器で生成した CO がメタノールに転換されるため、メタノール+DME 収率がとりわけ大きく向上する。



Temperature=563 K, Pressure=4 MPa, Make-up gas flow rate=50 Nl/h, H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=75:25 mol%.

Fig. 10 Effect of Recycling Ratio

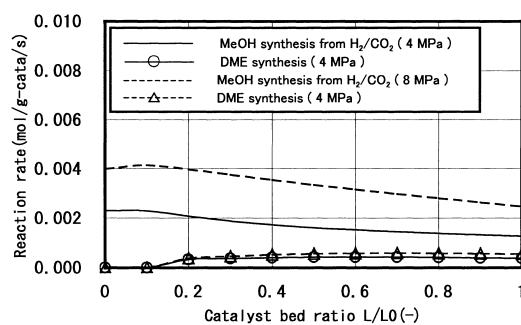


Fig. 11 Reaction Rate Simulation

反応条件に関しては、温度を高くすることは、平衡の制約から CO<sub>2</sub> 転化率とメタノール+DME 収率を若干低下させるものの、DME 選択率を上げることができる。逆に、圧力を高くすることは、CO<sub>2</sub> 転化率とメタノール+DME 収率を上げる効果があるが、DME 選択率を低下させる。この理由としては Fig. 11 の反応速度シミュレーションに示されるように、メタノール合成反応と比較してメタノール脱水反応の反応速度が圧力の影響を受けにくいためと考えられる。リサイクル比の増大も圧力の増大と同様に CO<sub>2</sub> 転化率とメタノール+DME 収率を上げる効果がある。

したがって、CO<sub>2</sub> 転化率、メタノール+DME 収率を上げ、DME の生成量とメタノールに対する比率を大きくするには、反応温度とリサイクル比を高く、反応圧力は低く設定することが効果的であると考えられる。

## 4. 結 言

CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を原料として、メタノール合成触媒とメタノール脱水による DME 合成触媒を組み合わせた複合触媒を用いて DME を直接合成する実験を行った。

従来の実験で用いた粒子状複合触媒と今回のベンチプラント実験用に調製したペレット状複合触媒構造 (MD-13) では、形状の違いによる DME 合成活性面での大きな差は認められなかった。

MD-13 について 563 K での 2000 時間の耐久性実験を実施した結果、複合触媒のうちメタノール合反応速度定数は低下した

が、メタノール脱水反応速度定数の低下は認められなかった。

ベンチプラントを用いて、ワンパス実験とリサイクル実験を行い、反応条件の影響を調べた。反応温度の影響に関しては523~563 Kの範囲では、メタノール合成反応は平衡の制約から温度の上昇とともに低下し、逆にメタノール脱水反応は温度の上昇とともに促進される結果、メタノール+DME収率は若干低下するものの、DME選択率は大きく向上することが明らかとなった。

反応圧力の影響に関しては、メタノール合成反応は圧力の上昇とともに促進されるが、メタノール脱水反応はあまり圧力の影響は受けないため、メタノール+DME収率は向上するが、DME選択率は低下することが明らかとなった。このことは反応速度のシミュレーションによっても確認された。

リサイクル比の影響に関しては、リサイクル比の増大とともに冷却による凝縮頻度が大きくなりメタノールとDMEの分離量が増加する。その結果、平衡的に有利になりメタノール合成反応とメタノール脱水反応の速度が増大し、CO<sub>2</sub>転化率が上昇する。DME選択率は、一定の冷却温度下ではガス相の組成が

ほぼ一定となり、またメタノール合成とDME合成の反応速度比も変わらないためほぼ一定の値となった。

以上から、CO<sub>2</sub>転化率、メタノール+DME収率およびDME選択率を上げ、DMEの生成量とメタノールに対する比率を大きくするには、反応温度とリサイクル比を高く、反応圧力は低く設定することが効果的であると考えられる。

## References

- 1) Mimura, T., Nojyou, T., Iijima, M., Mitsuoaka, S., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, (5), 588 (2001).
- 2) Ohno, Y., Ogawa, T., Shikada, T., Inoue, N., Ohshima, H., Yao, T., Kamijo, T., *Proceedings of the International DME Workshop, Tokyo, 2000*, p. 73-81.
- 3) Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, (1), 15 (2001).
- 4) Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 169 (2002).
- 5) Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (1), 11 (2004).
- 6) Takagawa, M., Ohsugi, M., *J. Catal.*, **107**, 161 (1987).

## 要 旨

### 接触水素化反応による炭酸ガスからのジメチルエーテル合成技術 (第3報) 複合触媒を用いたリサイクルプロセスによる直接合成

平野 正樹<sup>†1)</sup>, 安武 聡信<sup>†2)</sup>, 黒田 健之助<sup>†3)</sup>

<sup>†1)</sup> 関西電力(株)電力技術研究所 環境技術研究センター, 619-0237 京都府相楽郡精華町1-7けいはんなプラザ

<sup>†2)</sup> 三菱重工業(株)広島研究所, 733-8553 広島市西区観音新町4丁目6番22号

<sup>†3)</sup> 三菱重工業(株)プラント・交通システム事業センター, 220-8401 横浜市西区みなとみらい3丁目3番1号

CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を原料として、メタノール合成触媒とメタノール脱水によるジメチルエーテル(DME)合成触媒を組み合わせた複合触媒を用いてDMEを直接合成する実験を行った。

粒子状複合触媒(MD-12)とペレット状複合触媒(MD-13)では、形状の違いによるDME合成活性面での大きな差は認められなかった。

MD-13について563 Kでの2000時間の耐久性実験を実施した結果、メタノール合成触媒の活性は低下したが、メタノール脱水触媒の活性は低下しなかった。

ベンチプラントを用いて、ワンパス実験とリサイクル実験を行い、反応条件の影響を調べた。反応温度の影響に関しては523~563 Kの範囲では、メタノール合成反応は平衡の制約から温度の上昇とともに低下し、逆にメタノール脱水反応は温度の上昇とともに促進された結果、メタノール+DME収率は若

干低下したものの、DME選択率は大きく向上した。

反応圧力の影響に関しては、メタノール合成反応は圧力の上昇とともに促進されたが、メタノール脱水反応はあまり圧力の影響を受けず、メタノール+DME収率は向上したが、DME選択率は低下した。このことは反応速度のシミュレーション結果と一致した。

リサイクル比の影響に関しては、リサイクル比の増大とともにメタノール合成反応とメタノール脱水反応の両方が促進され、CO<sub>2</sub>転化率が上昇した。DME選択率は、メタノール合成とDME合成の反応速度比も変わらないためほぼ一定であった。

以上から、CO<sub>2</sub>転化率、メタノール+DME収率およびDME選択率を上げるためには、反応温度とリサイクル比を高く、反応圧力は低く設定することが効果的であると考えられる。