

[Regular Paper]

Dimethyl Ether Synthesis via Reforming of Steam/Carbon Dioxide and Methane

Masaki HIRANO^{†1), †4)}, Masahiko TATSUMI^{†1)*}, Toshinobu YASUTAKE^{†2)}, and Kennosuke KURODA^{†3)}^{†1)} Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co., Inc., 1-7 Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0237, JAPAN^{†2)} Hiroshima Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,
4-6-22 Kannon Shin-machi, Nishi-ku, Hiroshima 733-8553, JAPAN^{†3)} Plant and Transportation Systems Engineering & Construction Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,
3-3-1 Minato Mirai, Nishi-ku, Yokohama 220-8401, JAPAN

(Received January 11, 2006)

Dimethyl ether (DME) synthesis via the reforming of methane (CH₄) by carbon dioxide (CO₂) and steam (H₂O) was investigated using a model synthesis gas obtained by the reforming of CH₄. Reforming of CH₄ over Ni/ α -Al₂O₃, Ru/ α -Al₂O₃, Ni/MgO-Al₂O₃ and Ru/MgO-Al₂O₃ catalysts showed that CH₄ conversion was strongly affected by temperature, but not by CO₂/CH₄ and H₂O/CH₄ molar ratios. CO₂ conversion was strongly affected by temperature, and CO₂/CH₄ and H₂O/CH₄ molar ratios. *M* value [H₂/(2CO+3CO₂) molar ratio] was strongly affected by temperature and CO₂/CH₄ molar ratio, but not by H₂O/CH₄ molar ratio. Using Ni/MgO-Al₂O₃ and Ru/MgO-Al₂O₃ catalysts, CH₄ conversion almost reached equilibrium in 800 h durability tests, and carbon deposition on the catalyst was very low. DME synthesis was investigated using the model synthesis gas obtained by the reforming of CH₄ by CO₂ and H₂O through two reactions, the one-step reaction with a hybrid catalyst structure and the two-step reaction with separated catalysts. The 2000 h durability tests showed that (methanol + DME) yield through the one-step reaction was higher in the first stage than through the two-step reaction, and decreased gradually with time. However, the (methanol + DME) yield hardly decreased through the two-step reaction for the whole test time. DME selectivity was stable in both one-step and two-step reactions for 2000 h. Moreover, the two-step reaction gave 20% or more higher (methanol + DME) yield and DME selectivity from the model gas containing CO compared to those from the mixed gas of H₂ and CO₂ not containing CO.

Keywords

Carbon dioxide, Methane, Reforming, Synthesis gas, Dimethyl ether, Methanol

1. 緒 言

大気中の二酸化炭素 (CO₂) の増大を主原因とする地球の温暖化問題は近年、ますます深刻になってきている。CO₂ 濃度を低減させるための技術として、CO₂ 排出源からの直接的な CO₂ 回収技術が開発されているが¹⁾、この技術は2001年の気候変動枠組み条約第7回締約国会議で採択された「マラケシュ合意」でも有効な方法の一つとして認定され、今後さらにその重要性が増すものと考えられる。

筆者らはこの回収された CO₂ の有効利用技術として、CO₂ と水素 (H₂) から近年、新燃料として注目されているジメチルエーテル (CH₃OCH₃, DME と略す) を合成する技術の研究を行い、触媒性能等について報告してきた^{2)~4)}。しかしながら、DME 合成に関する触媒製造技術上の課題は克服できたとしても、主原料ガスの H₂ を経済的に製造する CO₂ 排出低負荷型プロセス

の開発が必要となる。そこで筆者らは、DME 合成ガス製造プロセスとしてメタン (CH₄) の CO₂ リフォーミング反応および水蒸気 (H₂O) リフォーミング反応に着目し、各種実験を行った。本プロセスの開発が成功すれば、外部からの導入 CO₂ の化学的固定が図れるとともに、CO₂ リフォーミング反応での炭素 (C) 析出問題を克服できる触媒系が見出されれば、H₂O 消費量の少ない省エネ型のプロセス確立も併せて可能となり工業的な寄与が大きいと考えられる。

本報では、メタンの CO₂、H₂O リフォーミング触媒の選定を行い、リフォーミング特性を把握した結果について報告するとともに、リフォーミング模擬ガスによる DME 合成試験結果について報告する。

2. プロセス構成

CO₂ と CH₄ を原料とする DME を合成するプロセスは、CH₄ を CO₂ と H₂O で改質して合成ガスを製造する前段部分 (リフォーミング工程) と、合成ガスを原料として DME を合成する後段部分 (合成工程) から構成される。プロセス構成の概略を Fig. 1 に示す。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: tatsumi.masahiko@b5.kepco.co.jp

^{†4)}(Present) 5-15-25 Koueidai, Kita-ku, Kobe, 651-1142, JAPAN

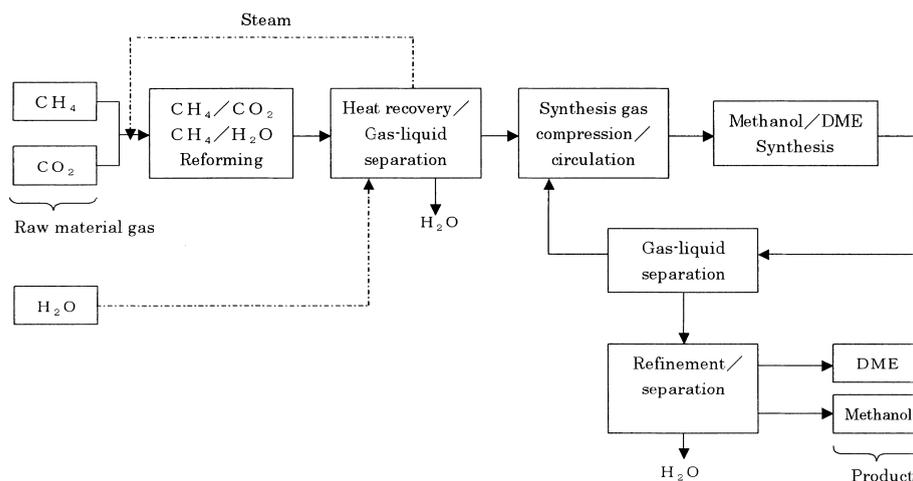
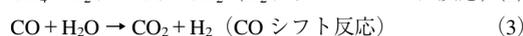


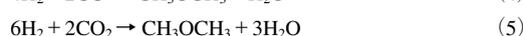
Fig. 1 Schematic Flow Chart of the Process

各工程に関与する反応式は以下のとおりである。

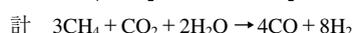
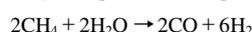
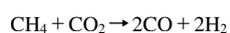
<リフォーミング工程>



<合成工程>



ここで合成ガス中の H_2 , CO , CO_2 各成分について M 値 = (H_2 のモル数) / [2(CO のモル数) + 3(CO_2 のモル数)] 比と定義すると、合成工程における $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 比が化学量論比の場合は M 値 = 1 であるので、リフォーミング工程では得られる合成ガスが M 値 = 1 になるように原料の $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比を制御する必要がある。ちなみに合成ガスの M 値は、 CO_2 がゼロの場合、 H_2/CO 比 = 2 (mol/mol) のとき 1 になる。また、Eqs. (1) および (2) の組合せで H_2/CO 比 = 2 となるのは、下記式から化学量論的には $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比 = 3/1/2 の場合である。

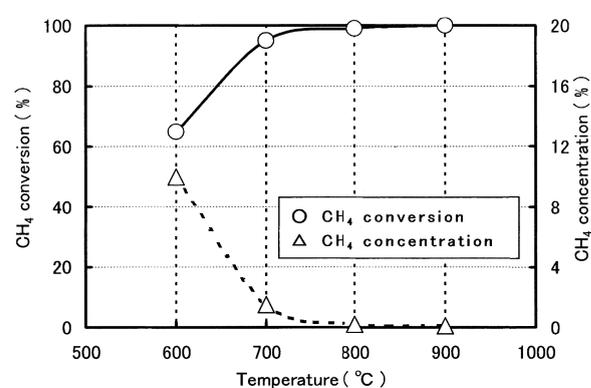


ただし、実際のリフォーミング反応では CH_4 の熱分解反応による触媒上の C 析出防止の目的から、 H_2O は化学量論に対して過剰に供給するのが一般的である。

3. CH_4 の CO_2 と H_2O によるリフォーミング反応の平衡計算

2. での化学量論検討に基づき、 CO_2/CH_4 比 = 1/3 \approx 0.33 で圧力 0.1 MPa における CH_4 の CO_2 と H_2O によるリフォーミング反応の平衡計算結果を Fig. 2 に示す。また、 H_2O の供給量であるが、ここでは $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比 = 2 を選定した。Fig. 2 より温度が高いほど CH_4 転化率は高くなり、700°C 以上で 90% 以上となる。また、リフォーミング後のガス中の残存 CH_4 濃度は 700°C 以上で 2% 以下となる。

Figs. 3 および 4 に温度 700°C、圧力 0.1 MPa における平衡計算結果を示す。 CH_4 転化率は $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比が大きいほど、また



0.1 MPa, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio = 2.0 mol/mol, CO_2/CH_4 ratio = 0.33 mol/mol.

Fig. 2 Effect of Temperature on Equilibrium of CO_2 and H_2O Reforming of CH_4

CO_2/CH_4 比が大きいほど高くなり、 CO_2 転化率は $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比が大きいほど低下する。 CO_2 転化率がマイナスになるのは、高 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比において CO シフト反応が進み、 CO_2 の生成量が増加するためである。 M 値は $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比が大きくなって大きな変化は示さないが、 CO_2/CH_4 比が大きくなると低くなる。また、残存 CH_4 濃度は $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比が大きいほど、 CO_2/CH_4 比が大きいほど低下する。Fig. 5 に $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比 = 2, CO_2/CH_4 比 = 0.33 における平衡計算結果を示す。DME 合成における化学量論比である M 値 = 1 に近づけるためには、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比 = 2, CO_2/CH_4 比 = 0.33 においてリフォーミング温度を 700°C 以上 (CH_4 転化率を 90% 以上) にする必要がある。

4. 実験

4.1. 流通式マイクロリアクターを用いたリフォーミング実験

4.1.1. 触媒

CH_4 の H_2O リフォーミングは水素製造、アンモニア合成、メタノール合成などの工業プロセスで使用されており、リ

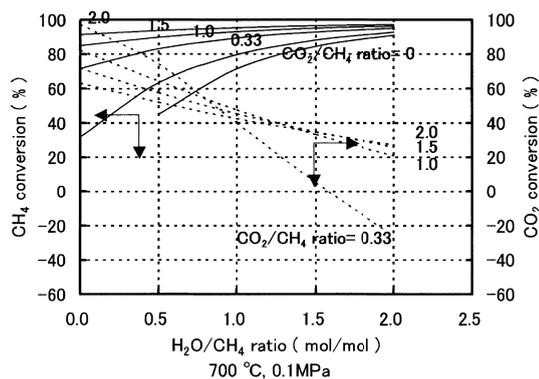


Fig. 3 Effect of H₂O/CH₄ Ratio on Equilibrium of CO₂ and H₂O Reforming of CH₄ (Part 1)

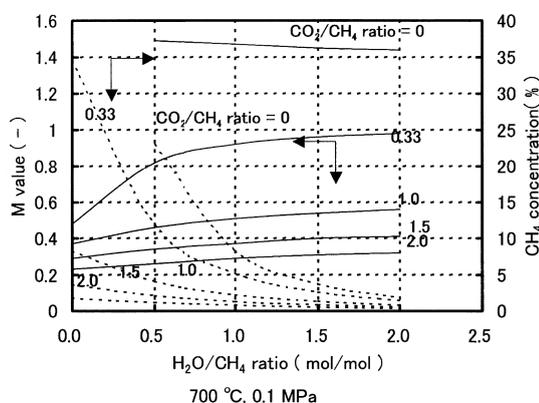
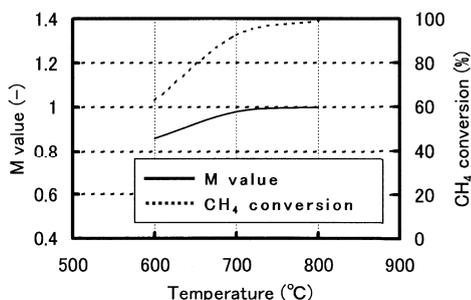


Fig. 4 Effect of H₂O/CH₄ Ratio on Equilibrium of CO₂ and H₂O Reforming of CH₄ (Part 2)



0.1 MPa, H₂O/CH₄ ratio = 2.0 mol/mol, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol.

Fig. 5 Effect of Temperature on Equilibrium *M* Value and CH₄ Conversion of CO₂ and H₂O Reforming of Methane

フォーミング触媒としては主に α -アルミナを担体とするNi系触媒が使用されている。一方、CH₄のCO₂リフォーミングがメインとなるプロセスが工業化されている例はないようであるが、これは触媒の耐久性が課題となっているためである。CH₄のCO₂リフォーミング反応はH₂Oリフォーミング反応に比較してカーボン析出が起りやすいとされており、特に最近ではCO₂問題と絡めて、C析出防止を目的として触媒成分にNi、

Ruを用い、担体にアルミナ、MgOなどを用いた基礎研究などがなされている^{5)~7)}が、実用にはまだ相当の期間が必要と考えられる。なお、本報においてのCO₂はCH₄のH₂Oリフォーミング反応のみでは、DME合成に必要なH₂が余剰(M 値>1)となるため炭素源補充のアシストとしての役割も兼ねている。

本報でのCH₄のCO₂およびH₂Oによるリフォーミング実験には、 α -Al₂O₃を担体とする12 wt%Ni/ α -Al₂O₃ (DRC-1)および2 wt%Ru/ α -Al₂O₃ (DRC-2)、耐カーボン析出性の向上をねらってMgO-Al₂O₃複合酸化物を担体として用いる12 wt%Ni/MgO-Al₂O₃ (DRC-3)および2 wt%Ru/MgO-Al₂O₃ (DRC-4)の計4種類の触媒を用いた。DRC-3、DRC-4でアルカリ性金属を添加したのは添加により酸点を中和し、炭化水素の熱分解反応によるカーボン析出を抑制することがねらいである^{5)~9)}。DRC-1とDRC-2については、1 mol (102 g)の α -Al₂O₃ (直径3 mm)を、DRC-1の場合は0.29 mol (84.4 g)のNi(NO₃)₂·6H₂Oを500 gの純水に溶解した水溶液に、DRC-2の場合は0.03 mol (6.3 g)のRu(NO₃)₂·6H₂Oを100 gの純水に溶解した水溶液に浸漬して、蒸発乾固させ、500°Cで5時間焼成して調製した。DRC-3およびDRC-4については、まず1 mol (102 g)の γ -Al₂O₃を500 gの純水に懸濁、分散したスラリーに1 mol (256 g)のMg(NO₃)₂·6H₂Oを500 gの純水に溶解した水溶液を混ぜ、攪拌混合しながら蒸発乾固させ、さらに1100°Cで24時間焼成してMgO-Al₂O₃を調製した。次いで、このMgO-Al₂O₃の1 mol (142 g)を500 gの純水に溶解した水溶液と、DRC-3の場合は0.29 mol (84.4 g)のNi(NO₃)₂·6H₂Oを500 gの純水に溶解した水溶液を、DRC-4の場合は0.03 mol (6.3 g)のRu(NO₃)₂·6H₂Oを100 gの純水に溶解した水溶液を攪拌混合して、生じた沈殿物を濾過し乾燥した後、500°Cで5時間焼成して調製した。

4.1.2. 実験装置と実験方法

改質実験にはFig. 6に示す流通式マイクロリアクターを用いた。

反応器への触媒充填量は4.5 g (3.0 cm³)とした。触媒形状はDRC-1とDRC-2は4.1.1.で調製した直径3 mmのものを用い、DRC-3とDRC-4は4.1.1.で調製した粉末を直径3 mm、長さ3 mmのタブレット状に打錠成型したものを用いた。

触媒の還元には3%水素/窒素ガスを用い、GHSV = 1000 h⁻¹、400°Cで3時間流通させることにより行った。

リフォーミング実験では各触媒を用いて、温度、原料ガスのCO₂/CH₄比およびH₂O/CH₄比などの条件が反応特性に与える影響を把握する反応特性試験と触媒の耐久性を把握するための耐久性試験を行った。実験は触媒の還元後、H₂Oと原料ガスを所定流量で流通させながら、目的温度まで昇温し、4時間後に物質収支を測定した。反応器出口ガス組成は通常のカクロ法で分析した。

実験結果は下記式で定義される項目で評価した。ここで量の単位はmol/h、濃度の単位はmol%である。

$$\text{CH}_4 \text{ 転化率 (\%)} = [1 - \text{反応器出口 CH}_4 \text{ 量} / \text{反応器出口 (CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO) 量} \times \{1 / (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ 比} + 1)\}] \times 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 (\%)} = [1 - \text{反応器出口 CO}_2 \text{ 量} / \text{反応器出口 (CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO) 量} \times \{(\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ 比}) / (\text{CO}_2/\text{CH}_4 \text{ 比} + 1)\}] \times 100$$

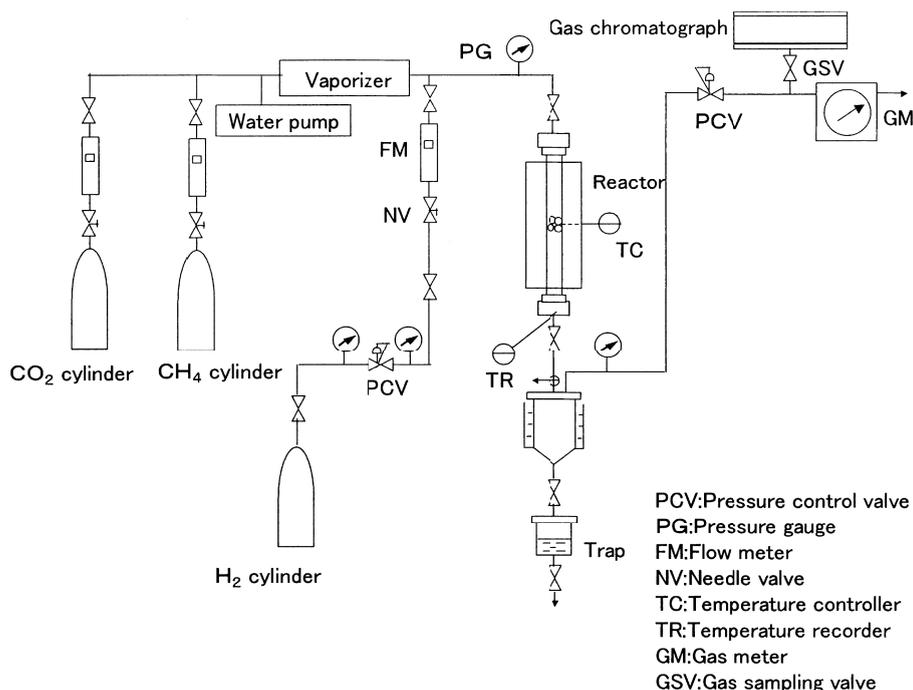


Fig. 6 Schematic Diagram of the Microflow Reactor

M 値 (—) = 反応器出口ガス中 H_2 濃度 / (2 × 反応器出口ガス中 CO 濃度 + 3 × 反応器出口ガス中 CO_2 濃度)

なお、800時間の耐久性試験後の CH_4 リフォーミング触媒 DRC-3 および DRC-4 について、X 線回折による結晶状態の解析および触媒表面上への C 析出量の測定を行い、新品触媒との比較を行った。X 線回折の解析にはリガク(株)製 X 線回折装置 RINT-2500 を用い、C 析出量の測定には RECO 社製炭素・硫黄分析装置 CS-400 を用いた。

4.2. DME 合成実験

4.2.1. 触 媒

筆者らは、 CO_2 と H_2 を原料とするメタノール合成触媒として $CuO/ZnO/Al_2O_3/Ga_2O_3/MgO$ (M-1, 原子比: $Cu/Zn/Al/Ga/Mg = 100:50:5:4:1$)、メタノール脱水による DME 合成触媒として ZrO_2/Al_2O_3 (D-4, 原子比: $Zr/Al = 8:92$) を開発してきた^{2)~4),10)}。本研究における合成ガスを原料とするメタノール合成触媒、メタノール脱水による DME 合成触媒にもこれらと同じ触媒を用いた。各触媒は直径 3 mm、長さ 3 mm の打錠成型品を実験に供した。DME 合成実験には後述するように流通式マイクロリアクターおよび循環式ベンチスケールリアクターを用いたが、流通式マイクロリアクターではメタノール合成触媒 (M-1) とメタノール脱水触媒 (D-4) を複合化して、一つの共通温度でメタノール合成反応とメタノール脱水反応を同時に行わせる 1 段反応実験と、メタノール合成触媒 (M-1) を反応器の上段に、メタノール脱水触媒 (D-4) を下段に分離して充填し、異なる温度でメタノール合成反応とメタノール脱水反応を逐次に行わせる 2 段反応実験を行った。1 段反応実験における触媒の複合化は、触媒層上層にメタノール合成触媒 (M-1) を、下層にメタノール合成触媒 (M-1) とメタノール脱水触媒 (D-4) の混合触媒を充填する構造 (MD-13) とした。1 段反応実験お

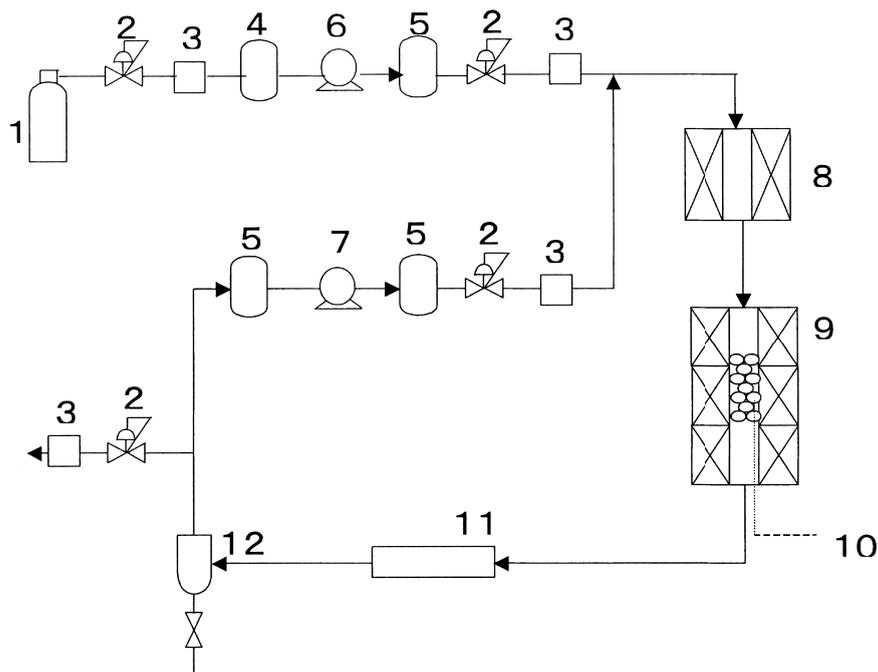
よび 2 段反応実験のいずれにおいても反応器へのメタノール合成触媒 (M-1) とメタノール脱水触媒 (D-4) の充填比は 50 : 50 wt% とし、1 段反応実験の場合には複合触媒構造 (MD-13) の上層部にメタノール合成触媒 (M-1) 1.4 g を、下層部へメタノール合成触媒 (M-1) とメタノール脱水触媒 (D-4) の混合触媒 (混合比 33 : 67 wt%) 4.2 g を充填した。2 段反応実験の場合には反応器上段にメタノール合成触媒 (M-1) を、下段にメタノール脱水触媒 (D-4) を各々 2.8 g 充填した。循環式ベンチスケールリアクターでは 2 段反応実験のみを行い、メタノール合成触媒 (M-1) とメタノール脱水触媒 (D-4) を各々 50 g 充填した

4.2.2. 実験装置と実験方法

DME 合成実験には、4.1.2. で述べた流通式マイクロリアクターと Fig. 7 に示す未反応ガスをリサイクル可能な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。

流通式マイクロリアクターを用いた DME 合成実験では、原料ガスにはリフォーミング反応で得られる合成ガスの模擬ガスとして組成 $H_2/CO_2/CO/CH_4$ 比 = 69.0/7.5/23.3/0.2 mol% の混合ガスを用いたが、これは CO/CH_4 比 = 0.33 (mol/mol)、 H_2O/CH_4 比 = 2 (mol/mol) のガスを 800°C で改質して得られる平衡合成ガス組成に相当している。実験はまず、触媒を 150 ~ 200°C で H_2 還元した後、原料ガスで目的反応圧力 (4 MPa) まで昇圧し、次に原料ガスを所定流量流通させながら目的温度まで昇温させ、6 時間後に物質収支を測定した。ガスの分析にはガスクロマトグラフを用いたが、条件は 4.1.2. と同様である。

ベンチプラントでは、2 段反応による CO リッチの上記合成ガスの模擬ガスと CO を含まない $H_2/CO_2 = 75/25$ mol% 原料ガスとの反応特性の比較を行った。触媒の還元後原料ガスを流通



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

Fig. 7 Schematic Diagram of the Bench Plant

させ、合成ガス圧縮機で目的圧力まで昇圧し（以下、これをメイクアップガスと称する）、そのまま、あるい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°Cに冷却後、分離器にて未凝縮ガスとDMEおよびメタノールを含む水溶液を分離した。未凝縮ガスは一部をバ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。ベンチプラントによるDME合成実験では、未凝縮ガスを反応器へリサイクルしないワンパス反応実験とリサイクルするリサイクル反応実験を行った。

DME合成実験の結果は下記の式で定義される項目で評価した。ここで供給量および生成量の単位はmol/hである。

$$(\text{メタノール} + \text{DME}) \text{ 収率 } (\%) = \frac{(\text{メタノール生成量} + 2 \times \text{DME生成量})}{(\text{CO} + \text{CO}_2 \text{ 供給量})} \times 100$$

$$\text{DME 選択率 } (\%) = \frac{2 \times \text{DME生成量}}{(\text{メタノール生成量} + 2 \times \text{DME生成量})} \times 100$$

5. 実験結果と考察

5.1. リフォーミング実験

流通式マイクロリアクターを用いて行った、CO₂とH₂OによるCH₄のリフォーミング実験結果をTable 1に示す。

実験結果から、H₂O/CH₄比=1.5、CO₂/CH₄比=0.33の条件下での触媒DRC-2、DRC-3およびDRC-4の性能に対する反応温度の影響をFigs. 8、9に示す。どの触媒でも600~800°Cの範囲では、温度を上げることによりCH₄転化率、CO₂転化率とも

に上昇し、800°CにおいてCH₄転化率は90%以上となる。なおFig. 9より、本実験温度の範囲では、ほぼ平衡CH₄転化率と一致し、M値は700°C以上でどの触媒でもほぼ1となることがわかった。

DRC-2触媒を使用した場合の温度700°CにおけるCO₂/CH₄比およびH₂O/CH₄比の反応特性に与える影響を各々Figs. 10および11に示す。CO₂/CH₄比=0.2~1.0の範囲ではCH₄転化率は80%前後ではほぼ一定であるが、CO₂転化率はCO₂/CH₄比の増加とともに高くなり、M値はCO₂/CH₄比の増加とともに低下し、CO₂/CH₄比=0.33付近で1となった。また、H₂O/CH₄比=1.5~2.5の範囲ではH₂O/CH₄比の増加に伴いCH₄転化率は若干増加するのみで、大きな変化はないが、CO₂転化率はH₂O/CH₄比の増加に伴い大きく低下する。M値はH₂O/CH₄比が増加しても大きな変化はなく、ほぼ1に近い値であった。Figs. 3、4との比較からFig. 11の条件ではCH₄転化率、CO₂転化率、M値のいずれもほぼ平衡値に近いことが判明した。

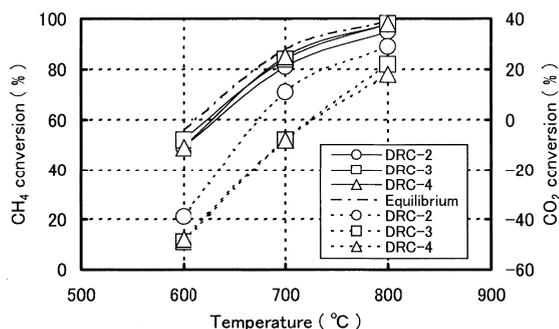
以上の結果からCH₄転化率は温度の影響を大きく受けるがCO₂/CH₄比およびH₂O/CH₄比の影響はあまり受けず、CO₂転化率は温度、CO₂/CH₄およびH₂O/CH₄比のいずれの影響も大きく受け、M値は温度とCO₂/CH₄比の影響を大きく受けるがH₂O/CH₄比の影響はあまり受けないことが分かった。

触媒DRC-3およびDRC-4を対象に、GHSV=10,000 h⁻¹という条件で800時間の耐久性試験を実施した結果をFig. 12に示す。両触媒とも800時間後でもCH₄転化率、CO₂転化率ともに顕著な変化は見られなかった。CH₄転化率はGHSV=10,000 h⁻¹という高い流速条件でも平衡値に近い高い値で安定していた。

Table 1 Test Result of CO₂ and H₂O Reforming of CH₄

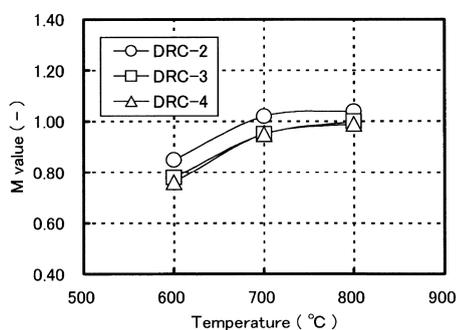
Catalyst	Pressure [MPa]	GHSV [h ⁻¹]	H ₂ O/CH ₄ [mol/mol]	CO ₂ /CH ₄ [mol/mol]	Temp. [°C]	CH ₄ conversion [%]	CO ₂ conversion [%]	<i>M</i> value [—]	Reformed gas composition [mol%]				
									H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
DRC-1 (12 wt% Ni/ α -Al ₂ O ₃)	0.1	1000	2.0	1.0	600	72.4	-2.9	0.51	40.5	12.3	18.3	24.1	4.9
					700	96.7	19.2	0.59	46.3	19.2	13.4	20.5	0.5
					800	99.7	31.9	0.58	46.3	22.4	11.6	19.7	0.0
					600	48.9	-38.9	0.85	46.3	10.0	11.6	18.3	13.9
DRC-2 (2 wt% Ru/ α -Al ₂ O ₃)	0.1	1000	1.5	0.33	700	80.7	10.5	1.02	57.6	19.1	8.3	10.5	4.5
					800	95.1	29.0	1.04	62.8	23.0	4.7	8.4	1.1
					700	78.5	-38.2	1.13	60.3	17.7	6.0	10.7	5.3
					700	83.4	20.7	0.84	55.9	20.9	8.1	11.3	3.7
DRC-3 (12 wt% Ni/MgO-Al ₂ O ₃)	0.1	1000	1.5	0.33	700	82.2	42.3	0.56	46.3	22.7	12.3	15.7	3.0
					700	81.6	-35.3	1.00	55.8	15.2	8.5	16.6	3.9
					700	91.6	-34.6	1.07	55.1	13.7	8.0	21.8	1.4
					700	61.6	-3.0	0.94	51.0	15.3	7.9	16.1	9.7
DRC-4 (2 wt% Ru/MgO-Al ₂ O ₃)	0.1	1000	1.5	0.33	600	52.4	-48.6	0.78	45.5	9.6	13.0	19.4	12.6
					700	84.7	-8.2	0.95	57.4	18.3	8.0	12.9	3.4
					800	97.9	21.9	1.00	60.6	22.2	5.4	11.3	0.4
					600	48.9	-47.7	0.76	43.4	8.9	13.1	20.9	13.7
DRC-4 (2 wt% Ru/MgO-Al ₂ O ₃)	0.1	1000	1.5	0.33	700	84.7	-8.2	0.95	56.5	18.0	7.9	14.3	3.4
					800	97.9	18.3	0.99	61.2	22.2	5.7	10.4	0.5

Catalyst volume: 30 cm³.



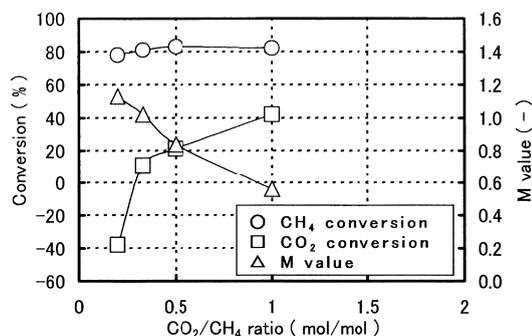
0.1 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹, H₂O/CH₄ ratio = 1.5 mol/mol, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol.

Fig. 8 CH₄ and CO₂ Conversion on Reforming Catalysts



0.1 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹, H₂O/CH₄ ratio = 1.5 mol/mol, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol.

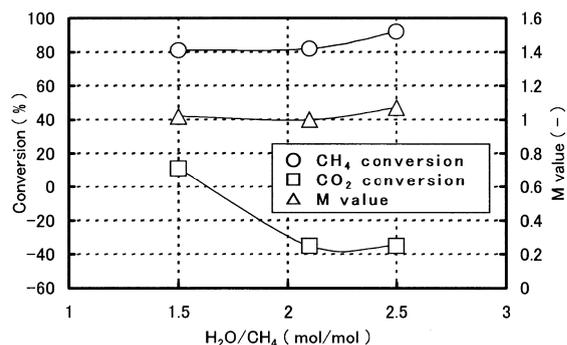
Fig. 9 M Value on Reforming Catalysts



DRC-2 catalyst, 700°C, 0.1 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹, H₂O/CH₄ ratio = 1.5 mol/mol.

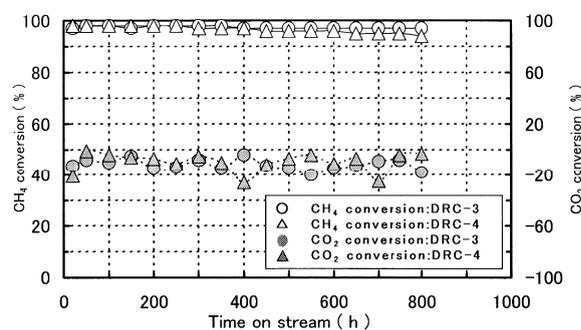
Fig. 10 Effect of CO₂/CH₄ Ratio on Reforming Reaction

次に、DRC-3およびDRC-4の寿命予測を試みた結果をFig. 13に示す。吸熱反応であるリフォーミング触媒の劣化挙動の推測は温度吸熱ピークの推移から求められると考え¹¹⁾、本実験で得られた吸熱ピークの推移速度を必要触媒量(W/F)に換算した。改質反応は吸熱反応であり、劣化に伴い吸熱ピークの位置が後流側に移動することになり、この移動速度からおおよその寿命を予測することができると考えられる。Fig. 13に



DRC-2 catalyst, 700°C, 0.1 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol.

Fig. 11 Effect of H₂O/CH₄ Ratio on Reforming Reaction



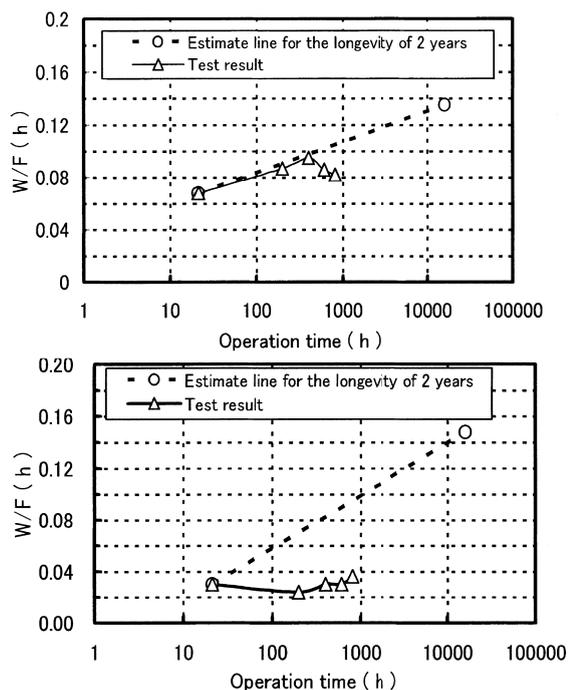
750°C, 0.1 MPa, GHSV = 10,000 h⁻¹, H₂O/CH₄ ratio = 2 mol/mol, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol.

Fig. 12 Durability Testing of Reforming Catalysts

における破線はGHSV = 10,000 h⁻¹で運転時のリフォーミング触媒の寿命を仮に2年(使用時間16,000時間)とした場合の必要触媒量(W/F)と、初期活性時の必要触媒量を結んだ予測線である。なお、GHSV = 10,000 h⁻¹で寿命2年という設定については、大型プラントでの使用実績から考えて妥当な値であると考えられる。それに対し、実線は触媒層温度分布の実測値から必要触媒量をW/Fに換算した線である。実線が破線上にある場合はちょうど2年で充填触媒を使い切ることになるが、DRC-3およびDRC-4とも実験から得られるW/F予測線は寿命2年を想定したW/F予測線の下にあり、2年以上の寿命が期待できるものと考えられる。

800時間の耐久性試験後のDRC-3およびDRC-4触媒のX線回折パターンをFig. 14に示す。DRC-3触媒についてはNi, NiO, α-およびγ-Al₂O₃の回折パターンが検出され、DRC-4触媒についてはRu, α-およびγ-Al₂O₃の回折パターンが検出された。MgOのパターンは検出されなかったことから、MgOはアモルファス状態で存在すると推定される。

なお、DRC-3およびDRC-4触媒の800時間耐久性試験後のC析出量はともに0.04 wt%であり、触媒寿命を2年(16,000時間)、炭素析出量が運転時間に比例するとした場合には0.8 wt%と極めて少量である。メタノール合成など大型プラントで使用されている触媒の交換サイクルが数年であることから、本条件にて



800°C, 0.1 MPa, GHSV = 10,000 h⁻¹, CO₂/CH₄ ratio = 0.33 mol/mol, H₂O/CH₄ ratio = 2.0 mol/mol.

Fig. 13 Life Estimate of Reforming Catalysts

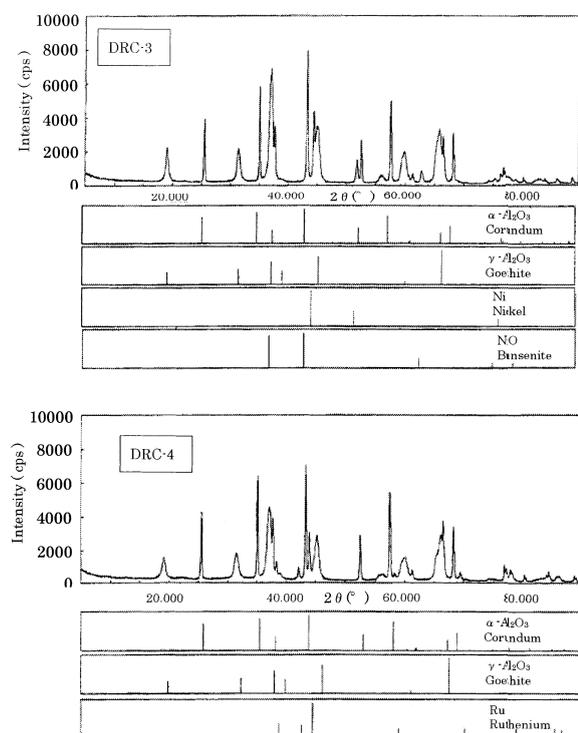
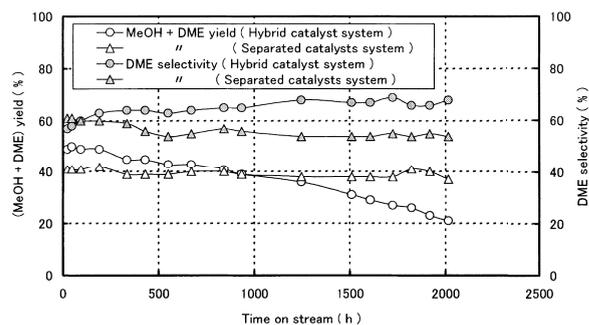


Fig. 14 X-Ray Diffraction Patterns of Reforming Catalysts

用いる場合は実用触媒として十分期待できるものと考えられる。



4 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹, H₂/CO₂/CO/CH₄ ratio = 69.0/7.5/23.3/0.2 mol%.

Fig. 15 Durability Testing of DME Synthesis Catalysts

5.2. DME 合成実験

マイクロリアクターを用いて実施した、複合触媒構造型1段反応と触媒分離型2段反応によるDME合成触媒システムの約2000時間の耐久性比較試験の結果をFig. 15に、また平衡計算結果をTable 2に示す。原料には合成ガスの模擬ガスを用い、反応はワンパスで実施した。(メタノール+DME)収率は反応初期では複合触媒構造による1段反応の方が高かったが、経時的に徐々に低下し、初期の約50%から2000時間後には約20%まで低下した。なお、触媒分離による2段反応では(メタノール+DME)収率は2000時間後でもほとんど低下は見られなかった。一方、DME選択率については1段反応、2段反応ともに2000時間後ほとんど変化がないことがわかった。1段反応における活性低下は、DME選択率の変化がないことからメタノール合成反応を行う触媒に起因すると考えられる。メタノール合成反応における触媒劣化の主要因としては温度による熱シンタリングが考えられるが、今回は1段反応、2段反応で同じ温度履歴であることから本要因ではない。劣化の要因についてはまだはっきりとしないが、1段反応と2段反応の相違点は1段反応では触媒が分けされておらず、メタノール合成触媒とメタノール脱水触媒が混在している点であり、メタノール合成触媒が微量副成分を含めた反応生成物により被毒している可能性もある。

次に、ベンチプラントを用いた2段反応によるDME合成実験の結果をFigs. 16および17に示す。Fig. 16はワンパス実験、Fig. 17はリサイクル実験の結果である。(メタノール+DME)収率、DME選択率とも原料ガスとしてCOを含む合成ガスの模擬ガスを使う方が、COを含まないH₂, CO₂混合ガスを使用するよりも20%以上高くなることが判明した。このことはCOの反応活性がCO₂よりも高いことから窺える。

6. 結 言

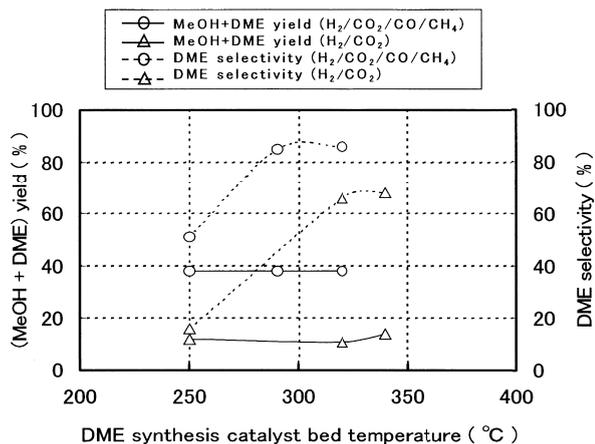
CH₄のCO₂およびH₂Oによるリフォーミング実験と改質により得られた合成ガスの模擬ガスを用いたDME合成実験を行った。

リフォーミング実験は12 wt% Ni/α-Al₂O₃ (DRC-1)、2 wt% Ru/α-Al₂O₃ (DRC-2)、12 wt% Ni/MgO-Al₂O₃ (DRC-3) および 2 wt% Ru/MgO-Al₂O₃ (DRC-4) の計4種類の触媒を用いて行っ

Table 2 Equilibrium Composition of DME Synthesis Reaction

	Equilibrium composition [mol%]							MeOH yield [%]	DME yield [%]	(MeOH + DME) yield [%]	DME selectivity [%]
	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	MeOH	DME				
One-step reaction with hybrid catalyst structure	65.42	20.50	2.05	8.55	0.37	3.11	15.33	5.52	54.44	59.97	90.79
Two-step reaction with separated catalysts	57.80	9.59	14.58	8.07	0.27	21.12	7.57	5.12	36.54	41.67	87.70

4 MPa, 250°C, GHSV = 1000 h⁻¹, H₂/CO₂/CO/CH₄ = 69.0/7.5/23.3/0.2 mol%.

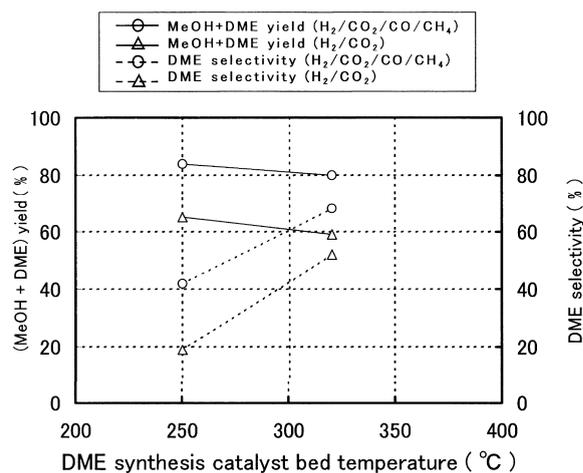


MeOH synthesis catalyst bed temperature = 250°C, 4 MPa, GHSV = 2000 h⁻¹, H₂/CO₂/CO/CH₄ ratio = 69.0/7.5/23.3/0.2 mol%.

Fig. 16 DME Synthesis Test Result with One-path Operation

たが、CH₄転化率は温度の影響が大きく800°Cにおいて90%以上となったが、CO₂/CH₄比およびH₂O/CH₄比の影響はあまり受けなかった。CO₂転化率は温度、CO₂/CH₄比およびH₂O/CH₄比のいずれの影響も強く受けた。また、M値はH₂O/CH₄比の影響はあまり受けませんが温度とCO₂/CH₄比の影響を強く受け、700°C以上、CO₂/CH₄ = 0.33でほぼ1となった。DRC-3およびDRC-4触媒は800時間の耐久性試験においてほぼ平衡に近い安定したCH₄転化率を示し、温度分布の推移から2年以上の寿命を有するものと推定された。また、DRC-3およびDRC-4触媒の800時間耐久性試験後のC析出量は0.04 wt%と極めて少量であった。

さらに、複合触媒構造型1段合成反応と触媒分離型2段反応によるDME合成触媒システムでの約2000時間の耐久性比較試験を行った結果、(メタノール+DME)収率は反応初期では複合触媒構造による1段反応の方が高かったが、活性は経時的に徐々に低下したのに対し、触媒分離による2段反応では(メタノール+DME)収率は2000時間後でもほとんど低下しなかった。1段反応における活性低下の原因として、メタノール脱水反応で生成した副生物によるメタノール合成触媒に対する被毒作用が考えられる。DME選択率は1段反応でも2段反応でも2000時間安定に推移した。このことからメタノール脱水触媒の劣化はなかったと思われる。また、ベンチプラントを用いた2段反応によるDME合成実験の結果、(メタノール+DME)収率、DME選択率とも原料ガスとしてCOを含む合成ガスの



MeOH synthesis catalyst bed temperature = 250°C, 4 MPa, GHSV (make-up gas base) = 1000 h⁻¹, Recycle ratio = 4.

Fig. 17 DME Synthesis Test Result with Uncondensed Gas Recycle Operation

模擬ガスを使う方が、COを含まないH₂、CO₂混合ガスを使用するよりも20%以上高くなることが判明した。

References

- Mimura, T., Nojyou, T., Iijima, M., Mitsuoka, S., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, (5), 588 (2001).
- Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 169 (2002).
- Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (1), 11 (2004).
- Hirano, M., Yasutake, T., Kuroda, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, (4), 197 (2005).
- Tomishige, K., Fujimoto, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (2), 65 (2001).
- Tamura, Y., Nitta, M., Miyamoto, Y., Shiotani, M., *Hiroshima Kogyo Daigaku Kenkyu Kiyou*, **35**, 207 (2001).
- Edward, J. H., Maitra, A. M., *Natural Gas Conversion II*, 291 (1994).
- Tsang, S. C., *Catalysis Today*, **23**, 3 (1995).
- Numaguchi, T., Shoji, K., Yoshida, S., *Appl. Catal. A: General*, **133**, 24 (1995).
- Hirano, M., Imai, T., Yasutake, T., Kuroda, K., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **27**, (1), 15 (2001).
- Catalysis Society of Japan, "Catalysis Course Vol. 5, Catalysis Design," Kodansya, Tokyo (1985), p. 270-271.

触媒学会編, "触媒講座第5巻, 触媒設計," 講談社, 東

京 (1985), p. 270-271.

要 旨

水蒸気／二酸化炭素とメタンのリフォーミングを経由するジメチルエーテル合成

平野 正樹^{†1),†4)}, 辰巳 雅彦^{†1)}, 安武 聡信^{†2)}, 黒田 健之助^{†3)}

^{†1)} 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光台1-7けいはんなプラザ ラボ棟12F

^{†2)} 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

^{†3)} 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

^{†4)} (現在, 自宅) 651-1142 神戸市北区甲栄台5-15-25

メタン (CH₄) の二酸化炭素 (CO₂) および水蒸気 (H₂O) によるリフォーミング実験とリフォーミングにより得られた合成ガスの模擬ガスを用いたジメチルエーテル (DME) 合成実験を行った。

Ni/α-Al₂O₃, Ru/α-Al₂O₃, Ni/MgO-Al₂O₃ および Ru/MgO-Al₂O₃ 触媒を用いた改質実験では, CH₄ 転化率は温度の影響が大きく, CO₂/CH₄ 比および H₂O/CH₄ 比の影響はあまり受けなかったが, CO₂ 転化率は温度, CO₂/CH₄ 比および H₂O/CH₄ 比のいずれの影響も強く受けた。また, M 値 [H₂/(2CO+3CO₂) 比] は H₂O/CH₄ 比の影響はあまり受けなが温度と CO₂/CH₄ 比の影響を強く受けた。Ni/MgO-Al₂O₃ および Ru/MgO-Al₂O₃ 触媒は 800 時間の耐久性試験においてほぼ平衡に近い CH₄ 転化率を示し, C 析

出量も極めて少量であった。

改質で得られる合成ガスの模擬ガスを用いた複合触媒構造型 1 段反応と触媒分離型 2 段反応による DME 合成触媒システムでの約 2000 時間の耐久性比較試験の結果, (メタノール + DME) 収率は反応初期では 1 段反応の方が高かったが, 活性は徐々に低下したのに対し, 2 段反応ではほとんど低下しなかった。一方, DME 選択率は 1 段反応でも 2 段反応でも 2000 時間安定に推移した。また 2 段反応では, (メタノール + DME) 収率, DME 選択率とも原料ガスとして CO を含む模擬ガスを使う方が, CO を含まない H₂, CO₂ の混合ガスを使用するよりも 20% 以上高くなった。