

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-9833

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)1月12日
 C 07 C 43/04 3 2 0 D 7419-4H
 27/00 8827-4H
 27/08 8827-4H※
 審査請求 有 請求項の数 20 (全12頁)

⑮ 発明の名称 合成ガスからのジメチルエーテルとメタノール副産物の直接合成法
 および電気発生法
 ⑯ 特 願 平1-8439
 ⑰ 出 願 平1(1989)1月17日
 優先権主張 ⑱ 1988年1月14日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 143799
 ⑳ 発 明 者 トーマス, シャオ-リン, シュン アメリカ合衆国, 18049, ペンシルバニア州, エマウス・グレンウッド, サークル, 4727
 ㉑ 出 願 人 エアー, プロダクツ, アンド, ケミカルス, インコーポレーテッド アメリカ合衆国, 18105, ペンシルバニア州, アレントアウン, (番地なし)
 ㉒ 代 理 人 弁理士 押田 良久
 最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

合成ガスからのジメチルエーテルとメタノール副産物の直接合成法および電気発生法

2. 特許請求の範囲

(1) 水素、一酸化炭素および二酸化炭素から成る合成ガスを固体触媒と接触させ、また固体触媒の存在において反応させる前記合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法において、前記合成ガスを固体触媒系の存在において接触させることから成り、そこにおいて前記固体触媒は3相(液相)反応器系において液状媒体に懸濁された単一触媒または複数の触媒の混合物であり、そこにおいて前記3相反応器系は少くとも1基の3相反応器から成る合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(2) 前記懸濁触媒は成形ペレットの形をとりまた、前記3相反応器は懸濁気泡方式で操作されることを特徴とする請求項1による合成ガスからの

ジメチルエーテルの直接合成法。

(3) 前記懸濁触媒は粉末の形をとりまた、前記3相反応器は懸濁床方式で操作されることを特徴とする請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(4) 前記合成法を約200 psig乃至約2,000 psigの範囲の圧力で操作することからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(5) 前記合成法を約400 psig乃至約1,000 psigの範囲の圧力で操作することからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(6) 前記合成法を約200°C乃至約350°Cの範囲の温度で操作することからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(7) 前記合成法を触媒の1キログラム当り合成ガスの50標準リットルを超える空間速度で操作することからさらに成る請求項1による合成ガスから

らのジメチルエーテルの直接合成法。

(8) 前記合成法を触媒の1キログラム当り合成ガスの約1,000乃至10,000標準リットルの範囲の空間速度で操作することからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(9) 前記合成ガス中の一酸化炭素濃度は50容量%であることを特徴とする請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(10) 前記3相反応器に併用供給材料として水を添加することからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(11) 前記水は液体として添加されることを特徴とする請求項10による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(12) 前記合成ガス中の水素の濃度は10容量%以下であることを特徴とする請求項10による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(13) 前記液状媒体中に懸濁された触媒の濃度は約5wt%乃至約60wt%の範囲であることを特徴

から前記合成ガスを固体触媒と接触ならびに反応させることからさらに成る請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(19) 水素、一酸化炭素および二酸化炭素から成る合成ガスを固体触媒と接触させまた、固体触媒の存在において反応させる前記合成ガスからのジメチルエーテルとメタノール副産物の直接合成法において、前記合成ガスを固体触媒系の存在において合成ガスを反応させ、そこにおいて前記固体触媒系は3相(液相)の液状媒体に懸濁された単一触媒または複数の触媒の混合物であり、そこにおいて前記3相反応系は少くとも1基の3相反応器から成る合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法の改良。

(20) 合成ガスを固体触媒と接触させまた、固体触媒の存在において反応させて天然液化ガスピーク時供給の貯蔵性燃料を生産する集中ガス化総合循環発電装置による電気発生の方法において、メタノールのほかにジメチルエーテル副産物を固体触媒系の存在において前記合成ガスに接触およ

とする請求項10による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(14) 前記触媒系はメタノール合成成分と脱水(エーテル形成)成分から成ることを特徴とする請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(15) 前記触媒系はメタノール合成成分と脱水(エーテル形成)成分の双方を含む単一触媒であることを特徴とする請求項1による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(16) 前記メタノール成分は銅から成ることを特徴とする請求項14による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(17) 前記脱水(エーテル形成)成分はアルミナ、二酸化珪素アルミナ、ゼオライト、固体酸類、固体酸イオン交換樹脂およびその混合物から成る部類のうちより選択することを特徴とする請求項14による合成ガスからのジメチルエーテルの直接合成法。

(18) 前記合成ガスから二酸化炭素を除去して

び反応させて生産することから成る貯蔵性燃料を増量する改良で、そこにおいて前記固体触媒系は、3相(液相)反応器系において液状媒体に懸濁された単一触媒または複数の触媒の混合物であり、そこにおいて前記3相反応器系は少くとも1基の3相反応器から成ることを特徴とする電気発生の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、ジメチルエーテルの生産方法に関する。詳しくは、この発明は、ジメチルエーテルを三相反応器系を使用して合成ガスから直接生産する方法に関する。

(従来の技術)

合成ガスのジメチルエーテルへの転化には3工程が必要である。普通、合成ガスは炭化水素をリホーミングするか炭素源たとえば石炭またはコークスをガス化して生産される。この後者の合成ガスは、ジメチルエーテル合成に直接使用するにはCO濃度が高過ぎるので、普通のジメチルエーテル

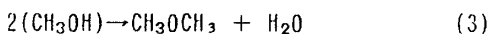
製造には中間工程が必要である。従って、ジメチルエーテル合成の第一工程は、合成ガスの組成を水-ガスシフト反応によって調整する：



水素の酸化炭素に対する比率を調整した後、ガスを反応させてメタノール (MeOH) を生成する：



最後に、メタノールを脱水してジメチルエーテル (DME) を形成させる：



前記シフトおよびメタノール合成反応は平衡に限度がありまた発熱性である。そのうえ、両反応の触媒は過熱されるときびしい失活を受け易い。熱力学的制限と過度の触媒失活発生を防止するには、普通の気相反応器を低1パス当り (per-pass) 転化率で運転して反応温度を維持する必要がある。従って、一酸化炭素のジメチルエーテルへの全転化は限定される。

各反応に別々の反応器を使用する多工程プロセスは、前記三反応の潜在的相助作用を活用できな

ている。実施例には、米国特許第4,417,000号、4,423,155号、4,520,216号、4,590,176号および4,521,540号が含まれている。これらのプロセスはすべて気相で動き、すべて反応(1)によってシフトされる供給材料を必要とする多工程プロセスと考えられる。

単一工程気相プロセスは、モービル・コーポレーション (Mobile Corp) およびハルダートソープ (Haldor-Topsoe) の両社によって開示されている。たとえば、モービルコーポレーションに与えられた米国特許第4,011,275号は、 H_2 不足合成ガス供給を用いてメタノールとジメチルエーテルとを併用生成させるプロセスを開示する。前記特許ではなんの実施例も挙げられていないが、プロセスは合成ガス転化の改良には有用であると言われている。米国特許第4,341,069号は、集中ガス化総合循環発電装置 (integrated gasification combined cycle power plant) との併用でジメチルエーテル生産の気相プロセスを開示する。特許における実施例は、触媒が時には毎日のように頻

い。これらの三反応を同時に処理できる場合、メタノール合成はフォワードシフト反応を活発にし、一方ジメチルエーテル合成はメタノールとシフト反応の両方を活発にする。従って一工程プロセスは一層融通性があり、多工程プロセスより広範囲の条件下で操作できる。加えて、多工程プロセスは、別々の反応器、熱交換器および各反応器の付随装置を必要とする。

単一工程気相プロセスは通常、多工程ガスプロセスよりも少い装置しか必要としない。しかし、単一工程気相プロセスはそれでも、高正味反応熱のため大反応器発熱を欠点として有する。それ故に、低1パス当り転化率は、反応器熱を維持して、これらの反応と関連する多量の熱上昇による触媒の短命数を防ぐ必要がある。反応器は恒温ではないので、パーパス反応体転換率についてしばしばきびしい平衡制限がある。

ジエチルエーテル合成の先行技術の多くは改良触媒を用いてシフトずみ合成ガス (H_2 対 CO 比が1より大か1に等しい) を動かすプロセスに集中し

繁な再生を必要とすることを示している。また別の気相プロセスが米国特許第4,481,305号に記述されているが、このプロセスは、供給ガス中の CO 対 CO_2 の比率を狭い範囲に規制して運転することである。注目すべきことは、反応器温度を維持する効果的な熱除去がこれらの特許に総じて論じられていないことである。フジモト (Fujimoto) そのほかは、1984年刊「ケム・レターズ」(Chem. Letters)の第2,051ページで気相1工程プロセスの化学作用を詳しく説明している。

(発明が解決しようとする課題)

液相でのメタノールとジメチルエーテルとの組み合わせ合成は、数人の研究者によって報告されている。シャーウィン (Sherwin) とブルム (Blum) は、エレクトリック・パワー・リサーチ・インスティテュート (Electric Power Research Institute) の依頼による「リクイッド・フェーズ・メタノール・インタラム・レポート、1978年5月号」(Liquid Phase Methanol Interim Report) の論文で、ジメチルエーテルを酸触媒成分系への添加

により同時生産する液相メタノールプロセスの改良を試みている。そこではジメチルエーテルの痕跡だけが観察されて、その試みが成功しなかったと結論を下している。ダロダ (Daroda) そのほかは、1980年刊、J. c. s. ケム. コム (Chem. Comm.) の第1101ページに、2-メトキシエタノール中のFeで合成ガスを反応させる生成物の広範なリストを報告している。しかし、その系では、溶剤は反応体として作用すると考えられ、また触媒は多数の副生成物を生成する。従って、さきに述べたどちらの液相プロセスも経済的ではなかった。

この発明は、様々な量の副生成物メタノールを用い、広範な種類の合成ガスからジメチルエーテルを直接生産する単一工程プロセスである。基本的には、この発明は、水素、一酸化炭素および二酸化炭素から成り、固体触媒の存在において接触して反応する合成ガスからのジメチルエーテル合成のプロセスの改良である。

(課題を解決するための手段)

この発明は、3相(液相)反応系において液状

成触媒から成ることができる。脱水成分は、アルミナ、二酸化珪素アルミナ、ゼオライト(たとえばZSM-5)、固体酸類(たとえば硼酸)、固体酸イオン交換樹脂(たとえばペルフルオロ化スルホン酸類)およびその混合物から成る部類のうちより選択できる。

このプロセスの好ましい操作条件は、約200 psig乃至約2,000 psig、さらに好ましくは約400 psig乃至1000 psigの範囲の圧力と、約200°C乃至約350°Cの範囲の温度および、触媒1キログラム当り合成ガスの50標準リットルを超える空間速度、さらに好ましくは、触媒1キログラム当り合成ガスの約1000乃至約10,000標準リットルの範囲の空間速度とである。

このプロセスは、合成ガス中の一酸化炭素の濃度が50容量%を超えても高CO含量合成ガスには特に有用である。

このプロセスはまた、水を併行供給材料として3相反応器に添加するもう1つの行程から成ることができる。水を液体または蒸気として添加でき

媒体に懸濁された固体触媒系の存在において合成ガスの接触と反応である。前記固体触媒系は、触媒系がメタノール合成と脱水(エーテル形成)との両成分から成ることを条件として単一触媒または複数の触媒の混合物のいずれであってもよい。反応系はまた単一3相反応器か直列の段階3相反応器のいずれであってもよい。かりにこの発明のプロセスを直列の段階3層反応器で実行されうるとしても、ジメチルエーテル合成は単一工程で実行される、すなわち、合成経路における3反応のどれもが同時に操作されることである。

(作用)

この発明のプロセスは、顆粒状(成形ペレット)触媒を用いる懸濁気泡塔形式か、粉末触媒を用いる懸濁床反応器のいずれかで操作できる。液状媒体に懸濁された触媒の濃度は、約5 wt%乃至約60 wt%の範囲である。さきに述べたように、このプロセスで利用される触媒は、メタノール合成成分と脱水成分の両方から成ることである。メタノール合成成分は、たとえば、典型的銅メタノール合

成触媒から成ることができる。脱水成分は、アルミナ、二酸化珪素アルミナ、ゼオライト(たとえばZSM-5)、固体酸類(たとえば硼酸)、固体酸イオン交換樹脂(たとえばペルフルオロ化スルホン酸類)およびその混合物から成る部類のうちより選択できる。

この発明のプロセスは、この発明のプロセスが天然液化ガスのピーク時供給の貯蔵性燃料を生産する電気エネルギー生産の集中ガス化総合循環発電装置での使用に特に適切である。

この発明は、合成ガスから副産物メタノールが出て出なくても液相でジメチルエーテルを直接合成する単一工程プロセスである。ジメチルエーテルとメタノールの選択性は、反応条件または(および)触媒組成物をプロセスの応用に適合するよう変化させることにより最適条件にできる。

このプロセスは、操作の方法によるが、形のあるペレットの形態または微粉末の形態にできる単一触媒か複数の触媒の物理的混合物を用いる。多種類の触媒は、プロセスのおのおの個別の反応の文献で既知であって、これらを種々の割合で反応器で混合できる。交互に単一触媒成分を使用して反応どれもを促進できる。しかし、このプロセスに利用される触媒は、メタノール合成成分と脱

水成分とを具備する必要がある。メタノール合成触媒成分の1実施例は銅である。脱水またはエーテル形成成分の実施例はアルミナ、二酸化珪素アルミナ、ゼオライト、固体酸類たとえば硼酸、および固体酸イオン交換樹脂たとえばペルフルオロ化スルホン酸類である。

触媒添加は、極端に稀釈した、すなわち5wt%のスラリーから極端に濃縮した、すなわち60wt%以上のスラリーになるよう変化させることができる。触媒を不活性石油、たとえばパラフィン系炭化水素または炭化水素配合物に懸濁する。このほかの液体は、液相プロセス、たとえばアルコール類、エーテル類およびポリエーテル類の研究で既知である。これらの酸素化液体は不活性であること、そして単一成分液体には沸点、あるいは配合液体には沸点範囲が150°C乃至450°Cを有することである。

この発明のプロセスにおいて、合成ガスを反応器に導入して、懸濁触媒に接触させる。合成ガスは主に、 H_2 、 CO 、 CO_2 および、しばしば不活性種

に、またさらに好ましくは400乃至1000psigに変化させること。温度は、200°Cから350°Cに、好ましくは225°C乃至300°Cに変化させ得る。毎時触媒の1キログラム当りの合成ガスの標準リットルで測定した空間速度は、ジメチルエーテルとメタノール生成物の下流分離費用によっては、50乃至50,000以上に変化させることができるが、最も好ましくは、1時間当りの触媒の1キログラム当りの合成ガスの1,000乃至10,000標準リットルの範囲である。

プロセス条件と収量は、次掲の一連の実施例に詳しく示されているが、単一成分と同様に様々の触媒混合物と H_2O の併用供給との利用を説明する。すべての試験は、300ccまたは1リットルステンレス鋼オートクレーブのいずれかでガスクロマトグラフィーにより、供給材料と生成物ガス分析で行う。

(実施例)

次の諸実施例は、単一3相反応器で実行されたが、この発明のプロセスは、直列段階3相反応器

たとえば N_2 と CH_4 から成る。ガスの組成物は諸実施例に示されているように広範囲に変化できる。 H_2 、 CO および CO_2 の供給材料濃度によっては、 H_2O を液体または蒸気のいずれかとして、前記ガス組成物をシフト反応によって調整するためプロセスに併行供給することが有利である。この水添加は、合成ガス中の水素の濃度が10容量%以下である時、特に有利である。加えて、ジメチルエーテル生成物選択性を作用させるため供給ガスから除去することが有利である。 CO_2 の除去は、普通的手段ならどのようなものでも、たとえば CO_2 選択的溶剤たとえばアミンを用いる圧力スイング吸着または吸収によって達成可能である。供給ガスは、貫流使用においては完全に新鮮供給材料から成り得るしあるいは、新鮮供給材料と循環ガスとの混合物から成ることもできる。

プロセス条件は、運転条件と反応器の種類とによって大きく変り得る。圧力は、上昇圧力が主として合成を高めるので、周囲圧力から高圧まで変化する。好ましい圧力は、200乃至2000psig以上

で実行できる。異なる複数の反応器のプロセス条件は変えられるが、1個の反応器条件は孤立する個々の反応器では変らないで、合成過程において単一反応を達成する。この発明のプロセスは、ジメチルエーテル合成過程の前記3反応を同時に実行して達成される。

実施例I

実験の第一組を、いわゆる調合ガス(55% H_2 、19% CO 、5% CO_2 、21% N_2)を250°Cの温度、800 psigの圧力にして行った。20グラムのBASFS3-85メタノール触媒と、20グラムの200メッシュ「キャタバル[®]」(Catapal[®])高純度アルミナから成る25wt%のスラリーを脱ガス「ウィトコ」(Witco)70石油に入れて用意した。結果は第1表に示され、メタノールとジメチルエーテルは唯一の検出可能生成物であった。メタノール単独と、ジメチルエーテルの CO 転化の比較では、単一工程ジメチルエーテルプロセスが、メタノール単独の生産よりも全 CO 転化にはずっと効果的であることを示す。実際に、実験1と2は、 CO 転化がメタノ

ール単独の熱力学的最大転化率よりも大であることを示す。

CO₂ がジメチルエーテル生成にとって主影響力を有することがわかった。CO₂ の無投入実験5は、実験3より実質上高いジメチルエーテル生産性と選択性を示した。この比較は、CO₂ を供給ガスから除去するポテンシャルを示す。

第 1 表

実験	供給材料	温度 (°C)	GHSV (s-l/kg-触媒時間)	生産性 (モル/kg-触媒時間)		DME / MeOH 選択性 (モル%/モル%)	CO 転化率 (モル%) ¹
				DME	MeOH		
1	調合石油	250	1500	2.3	1.6	60/40	69 (44)
2	"	250	2500	3.2	2.6	55/45	55 (40)
3	"	250	2750	2.8	3.0	49/51	52 (39)
4	"	250	5000	3.6	4.2	46/54	36 (32)
5	" ²	250	2750	4.7	1.5	76/24	65

注1：括弧内数字は、ジメチルエーテル合成の不在においてメタノール合成に観察された一酸化炭素転化率を示す。

注2：CO₂ 無投入の調合ガス (57% H₂、20% CO、0% CO₂、23% N₂)

実施例 II

異なる触媒混合物と、異なるガス供給との使用を示す第2組の実験は、20グラムのBASFS3-85メタノール触媒と40グラムのデイビソン (Davison) 二酸化珪素・アルミナを脱ガスウィトコ (Witco) 70石油に入れて行った。10条件を高CO調合ガスを250℃と265℃等値の温度および800 psigの圧力にして実験した。結果は第2表に示されている。調合ガスは先述の実施例と同一組成物を有し、高COガスは35%H₂、51%CO、13%CO₂ および1%N₂から成る。空間速度と生産性は、この系に装填された全酸素触媒に基づく。

第 2 表

実験	供給材料	温 度 (°C)	G H S V (s-Q / kg-触媒時間)	生 産 性		DME / MeOH 選 択 性 (モル% / モル%)
				DME (モル / kg-触媒時間)	MeOH (モル / kg-触媒時間)	
6	調合石油	250	1870	2.46	0.96	72 / 28
7	"	250	3130	2.57	1.66	61 / 39
8	"	250	1120	1.92	0.57	77 / 23
9	"	263	1870	2.57	0.92	74 / 26
10	"	264	3730	3.09	1.45	68 / 32
11	"	265	1350	2.12	0.54	80 / 20
12	高CO	250	1870	1.41	0.42	77 / 23
13	"	250	1870	1.36	0.46	75 / 25
14	"	250	3130	1.18	0.59	66 / 34
15	"	250	1120	1.16	0.26	82 / 18

実施例Ⅲ

第3組の実験は、 H_2O 、併行供給材料と、同時シフト、メタノールおよびジメチルエーテル反応との運転を示す。25グラムのBASFK3-110商業低温シフト触媒、25グラムのBASFS3-85 および25グラムの「キャタパル[®]」(Catapal[®]) アルミナから成る15wt%スラリーを425グラムの脱ガスウィトコ(Witco)70石油にスラリー化した。圧力は800 psigであった。供給ガスは0.8% H_2 、57.7% CO 、15.5% CO_2 と残量は N_2 であった。蒸気をガスと併行供給し前記 CO と生成物 H_2 をシフトした。結果を第3表に要約する。

第 3 表

実験	供給材料比 H_2O / CO	温 度 ($^{\circ}C$)	G H S V (l / kg -触媒時間)	生 産 性		DME / MeOH
				(モル/ kg -触媒時間)		選 択 性 (モル%/モル%)
				DME	MeOH	
16	0.50	249	2000	0.40	2.19	16/84
17	0.33	247	1860	2.64	2.11	56/44

最後の組の実験はこのプロセスにおいて単一触媒種の使用を示すものである。100ml の脱イオン水に64.03 グラムの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ を溶解してアルミナ触媒の上に準備した。溶液を使用して78.14 グラムの Al_2O_3 を数部分に含浸して N_2 を含浸物の間にパージした。触媒を 110°Cの温度で夜通し乾燥して2% H_2 を用いて N_2 に還元した。還元につき、25グラム of 触媒 (40.6グラムの酸化物と当量である) を100 グラム of 脱ガスウィトコ (Witco)70石油にスラリー化した。系を800 psig の圧力で実験した結果を第4表に示す。

第 4 表

実験	提供材料	温 度 (°C)	G H S V (S-Q / kg-触媒時間)	生 産 性		DME / MeOH 選 択 性 (モル% / モル%)
				(モル / kg-触媒時間)	(モル / kg-触媒時間)	
18	調合石油	249	3000	DME 0.58	MeOH 0.45	56 / 44
19	"	265	3000	0.82	0.41	67 / 33
20	"	296	3000	1.07	0.28	79 / 21

メタノール副産物を産出するジメチルエーテルの効率のよい生産を特徴とするこの発明は、集中ガス化総合循環発電装置に使用するその応用で通常発生する液相メタノールプロセスの制限を扱うことができる。この応用では、液相メタノールプロセスが貯蔵性燃料であるメタノールを天然液化ガスのピーク時供給のため発生させる。しかし、メタノール生産速度は、しばしば熱力学的束縛によって制限される。それゆえ、液相メタノールプロセスによって生産できる貯蔵性燃料の量に限界がある。ジメチルエーテルとメタノールの併行生産はこの熱力学的拘束をうけない。従って、改良プロセスは比較的大量の貯蔵性燃料を生産できるであらう。

この発明は、さきに述べた問題をこのプロセスに固有の2特徴により解決する。第一に、液状媒体は冷却用放熱器として作用し、その結果として反応器には恒温操作となる。この要素は、フォワードシフト、メタノール合成およびジメチルエーテル合成反応がすべて発熱であるので致命的であ

らな。通常気相プロセスを用いると、反応中の放出熱は、熱力学的限界のため反応を妨害し、触媒失活の原因となる温度を上昇させる。液相の高熱容量は、安定温度を維持しながら高転化率を可能にする。このすぐれた温度調節は、頻繁な触媒再生を必要とする気相操作に対してこのプロセスの延長触媒命数の原因にもなる。

このプロセスの第二の特徴は、3反応のどれもの化学作用の相助作用を、それらを単一工程に結合することによって独特な形で活用することである。同時プロセスにおいて、前記3反応の結合により、個々の反応のおのおのは、後続反応の反応体としてその阻害生成物を除去して熱力学的に操作される。たとえば、第一組の実験は、メタノール合成単独の熱力学的最大限を超えるDMEプロセスのCO転化率を示した。前述相助作用は、おのおのの反応がせいぜい別々の反応器の個々の熱力学的最大限に進む多工程プロセスにおいては達成できない。

また、この発明のプロセスにおけるすべての反応が等潮流に進行するので、プロセスは各反応の程度を操作することにより生成物の分配を変える自由選択がいくつかできる。たとえば、触媒の混合物を用いるプロセスにおいて、触媒成分の量および活性度を変化させるか、あるいは、単一触媒を使用するプロセスにおいて触媒の固有選択性を変成させるかして制御できる。生成物の分配も反応条件たとえば空間速度、温度、圧力または供給材料組成物を変更することによって多様化することができる。

(発明の効果)

要約すれば、この発明の顕著な特徴は、液相操作と、シフト、MeOH合成およびDME合成反応の付随発生とである。両特徴は効率運転とプロセス順応性に必要である。数プロセスが反応(1)の組み合わせを(3)によって使用しているが、反応は気相で処理される。シフトとメタノール合成反応には高温による熱力学的に限界があり、3反応のどれもが発熱性であるので、反応器からの熱の除去が致命的で、それはたぶんその設計には制限要因と

なる。液相により提供された温度制御の重要性は、気相と液相プロセスとを比較して詳説するのが一番である。たとえば、実験1の条件と同じ転化率を提供する気相プロセスの断熱温度上昇は、気相の存在のため、10℃以下の実際温度上昇を伴う液相プロセスに対し、350℃であった。今適用の商業触媒で600℃の気相断熱温度に堪え得るものはないので、このようなプロセスは熱除去装置または生成物ガス再循環なしには実際には運転できないであらう。両自由選択は一般に極めて高価である。たとえば、生成物ガス再循環を利用して温度上昇を制御するには、10乃至20の範囲の再循環率が必要である。前述高再循環率を出すには、高価な操作費と同様に圧縮機と反応器に莫大な資本投資を必要とする。比較のため、液相装置は全くといえる程、ほとんど供給材料再循環の必要がない上、ずっと小形の反応器ですむ。従って、液相合成は、経済操作を高転化率で提供できる。

注目すべきことは、先行技術が液相操作、たとえばこの発明のプロセスは作動しないと誤まった

結論を出している。それはシャーウィン(Sherwin)とBlum(ブルム)はこのプロセスに非常に類似した系においてDMEの生成に失敗したからである。この故に、このプロセスの成功は、新奇性と意外性の両方にある。先行技術で詳細に論じられた唯一のこれ以外の液相合成は非選択性であり、試薬として高価な溶剤を消費する。ダロダそのほかの文献を参照のこと。

第二のこの発明の顕著な特徴は、このプロセスが、等潮流シフト、メタノール合成およびDME合成により広範囲の組成物の供給材料の使用を可能にする。先に開示したプロセスはH₂対COまたはCO対CO₂比の制約された範囲内でのみ操作できる。たとえば、実験16と17は58%の供給材料濃度の高生産性と、0.02以下のH₂対CO比を示す。前述条件は先行技術の請求の範囲に記載されあるいは教示されたものよりも遥かにすぐれている。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 31/04		8827-4H
41/01		
// B 01 J 29/06		
C 07 B 61/00	3 0 0	

⑦発明者	ジェームス、フアーガソン、ホワイト	アメリカ合衆国, 18062, ペンシルバニア州, マツカンジー, ブライア-ウッド, ドライブ, 4970
⑦発明者	ジョン, ジョセフ, レウナード	アメリカ合衆国, 18049, ペンシルバニア州, エマウス, コーナ, オブ, ベック, アンド, シヤイマースビル, ローズ(無番地)

手 続 補 正 書

平成元年3月4日

特許庁長官 吉田文毅 殿



1. 事件の表示

平成1年特許願第8439号

2. 発明の名称

合成ガスからのジメチルエーテルとメタノール副産物の直接合成法および電気発生法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 アメリカ合衆国、18105、ペンシルバニア州、アレントアウン(番地なし)

名称 エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス、インコーポレーテッド

4. 代理人

東京都中央区銀座3-3-12 銀座ビル
(561-0274, 5386)

(7390) 弁理士 押 田 良 久



5. 補正の対象

明細書の浄書(内容に変更なし)

6. 補正の内容 別紙のとおり

