

明 細 書

発明の名称：メタノール製造方法及びメタノール製造装置

技術分野

[0001] 本発明はメタノール製造方法及びメタノール製造装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来の天然ガスを原料とするメタノールの工業的製造方法においては、原料である天然ガス（主成分メタン）に水蒸気を添加して水蒸気改質して得られる合成ガスからメタノールを合成する。該合成により得られた反応生成物は、メタノール以外の成分を含むメタノール混合物（以下、粗メタノールとも称する。）であるため、粗メタノールを蒸留工程により精製し、精製メタノールを得る。蒸留工程では、メタノール純度を維持するために一定量の蒸留廃液及び蒸留排水が排出されるため、環境負荷低減の観点から、これらの再利用が提案されている。しかし、特に二酸化炭素を主原料としたメタノール製造においては、蒸留廃液中に含まれる有機物をそのまま原料系へリサイクルすることが難しく、水素、一酸化炭素、又は二酸化炭素まで分解して再利用する必要がある。

[0003] 例えば、特許文献1には、効率、エネルギー消費、得られるオフガストリームおよび廃水ストリームならびにプロダクトの純度に関して二酸化炭素および水素の反応によりメタノールを製造する方法を最適化することを目的として、所定のメタノール含有プロダクトストリームがその後になくとも1つの蒸留ステップに供給され、前記少なくとも1つの蒸留ステップにおいて、少なくとも1つの成分、特に水が、前記メタノール含有プロダクトストリームから分離除去され、分離除去された少なくとも1つの揮発性成分を含有するガストリームは、その全体または一部のみがオフガスとしてシステムから排出され、かつ／または、分離除去されたこのガストリームまたはこのガストリームの一部が前記メタノール合成反応に再循環されることを

特徴とするメタノール製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2019-527691号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1においては、メタノール等から分離した分画の一部を再循環してメタノール合成反応に用いているが、リサイクル対象は揮発成分のみであり蒸留廃液等を十分にリサイクルできているとは言い難い。

[0006] 本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、蒸留廃液からの炭素回収率に優れ、低環境負荷なメタノールの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべき鋭意検討した結果、本発明が以下の構成を有することにより、蒸留廃液からの炭素回収率に優れ、低環境負荷なメタノールの製造方法を提供することができることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0008] [1]

少なくとも二酸化炭素と水素とを含む合成用ガスを得る工程（A）と、
前記合成用ガスを触媒存在下で反応させてメタノール混合物を得る工程（B）と、

前記メタノール混合物を蒸留して、メタノールと、蒸留廃液と、蒸留排水と、をそれぞれ分離する工程（C）と、

前記蒸留廃液及び／又は前記蒸留排水を有機物分解処理して、分解ガス及び処理水を得る工程（D）と、

を含む、

メタノール製造方法。

[2]

前記蒸留排水及び前記処理水のうち、少なくともいずれかを電気分解して
電解水素及び電解酸素を得る工程（E）をさらに含む、

[1] に記載のメタノール製造方法。

[3]

前記電解水素を前記工程（A）に用いる、

[2] に記載のメタノール製造方法。

[4]

前記分解ガスを前記工程（A）に用いる工程（F）をさらに含む、

[1] ～ [3] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[5]

前記有機物分解処理が、嫌気性処理である、

[1] ～ [4] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[6]

前記分解ガスを燃焼させて熱回収する工程（G）をさらに含む、

[1] ～ [5] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[7]

前記工程（G）において、前記工程（E）で得られる酸素を燃焼に用いる

、

[2] ～ [6] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[8]

前記有機物分解処理が、好気性処理である、

[1] ～ [7] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[9]

前記分解ガスから二酸化炭素を回収する工程（H）をさらに含む、

[1] ～ [8] のいずれかに記載のメタノール製造方法。

[10]

合成用ガス調製ユニットと、

メタノール合成ユニットと、
蒸留ユニットと、
有機物分解処理ユニットと、を備える、
メタノール製造装置。

[1 1]

さらに電気分解ユニットと、を備え、
前記電気分解ユニットにより得られる電解水素を前記合成用ガス調製ユニットに用いる、

[1 0] に記載のメタノール製造装置。

発明の効果

[0009] 本発明により、蒸留廃液からの炭素回収率に優れ、低環境負荷なメタノールの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態のメタノール製造方法に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

[図2]本実施形態のメタノール製造方法に用いられる製造装置の別の一例を示す模式図である。

[図3]比較例相当のメタノール製造方法に用いられる製造装置の一例を示す模式図である。

[図4]本実施形態の嫌気性処理ユニットの一例を示す模式図である。

[図5]本実施形態のガス化調製工程の一例を示す模式図である。

[図6]本実施形態のガス化調製工程の別の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明は下記本実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特

に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0012] [メタノール製造方法]

少なくとも二酸化炭素と水素とを含む合成用ガスを得る工程（A）と、
前記合成用ガスを触媒存在下で反応させてメタノール混合物を得る工程（B）と、

前記メタノール混合物を蒸留して、メタノールと、蒸留廃液と、蒸留排水と、をそれぞれ分離する工程（C）と、

前記蒸留廃液及び／又は蒸留排水を有機物分解処理して、分解ガス及び処理水を得る工程（D）と、

を含む、

メタノール製造方法である。

[0013] 以下、本実施形態のメタノール製造方法を、図1及び2のメタノール製造装置を用いて説明する。ただし、本実施形態のメタノール製造方法は、図1及び2の製造装置を用いた実施態様に限定されることはない。

[0014] [工程（A）]

工程（A）は、図1及び2に示されているとおり、合成用ガス調製ユニット200により、少なくとも二酸化炭素と水素とを含む合成用ガスを得る工程である。工程（A）において、二酸化炭素含有ガス1は、水素3と共に、合成用ガス調製ユニット200に供給され、合成用ガス4となる。合成用ガス4は、メタノールの合成に用いられるガスであって、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とするガスである。

[0015] 水素は、特に限定されないが、例えば、二酸化炭素排出量を少なくする観点から、再生可能エネルギーを使用して得られたものをを用いることが好ましい。より具体的には、例えば、後述する電解水素、石油精製設備からの副生水素、化学プロセス由来の副生水素、CCSを併用した副生水素等のブルー水素、PSA等によってガス組成を調整した水素、水蒸気改質より得られる水素が挙げられる。

- [0016] 工程（A）は、有機物及び／又は炭化水素含有ガスをガス化及び／又は燃焼させることにより合成用ガス4を得るガス化調製工程を含んでいてもよい。
- [0017] 上記有機物としては、特に限定されないが、例えば、廃プラスチック、バイオマス、及び有機廃棄物が挙げられる。
- [0018] 上記炭化水素含有ガスとしては、特に限定されないが、精製ガス及び化石燃料ガスが挙げられる。精製ガスとしては、特に限定されないが、メタン、エタン、プロパン、ブタン、及びこれらの混合ガスが挙げられる。化石燃料ガスとしては、メタンを主成分とする天然ガス（NG）、液化石油ガス（LPG）及びナフサが挙げられる。
- [0019] ガス化調製工程は、ガス化工程を含み、改質工程、ガス洗浄工程、二酸化炭素分離工程、水素分離工程、シフト反応工程、及びシフト逆反応工程のうちの1又は2以上の工程をさらに含んでいてもよい。
- [0020] ここで、ガス化工程としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、空気式のガス化炉を用いた工程、及び、酸素-蒸気式のガス化炉を用いた工程が挙げられる。また、それらは、触媒が固定されているか否かによって、固定床式又は流動床式とさらに分類することができるが、いずれであっても用いることが可能である。
- [0021] 改質工程としては、特に限定されないが、例えば、水蒸気改質（SMR）、自己熱改質（ATR）、二段改質（SMR+ATR）、及び部分酸化法が挙げられる。また、炭化水素含有ガスが天然ガスやナフサである場合、改質ユニットの上流側にプレリフォーマーを設けて、天然ガスやナフサを約500℃で改質してメタンリッチなガス（特に限定されないが、例えば、CH₄含有比率が約30～50モル%）を製造するプレ改質工程を含んでいてもよい。改質温度は従来公知の温度を用いることができ、特に限定されないが、例えば、750℃～1000℃とすることができる。また、改質においては触媒を用いてよく、そのような触媒としては従来公知のものを用いることができ、特に限定されないが、例えば、ニッケル系触媒が挙げられる。

- [0022] ガス洗浄工程としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、気泡攪拌槽、スプレー塔、濡れ壁塔、及び充填塔を用いた方法が挙げられる。
- [0023] 二酸化炭素分離工程としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、圧力スイング吸着法、温度スイング吸着法、膜分離法を用いた二酸化炭素分離装置を用いた方法が挙げられる。
- [0024] 水素分離工程としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、圧力スイング吸着法、温度スイング吸着法、膜分離法を用いた水素分離装置を用いた方法が挙げられる。
- [0025] シフト反応工程及び逆シフト反応工程としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、触媒存在下で行うことができ、触媒としては、従来公知の物を用いることができ、特に限定されないが、例えば、酸化鉄 (Fe_3O_4) 等の遷移金属酸化物や白金が挙げられる。ここで、シフト反応工程とは、一酸化炭素と水蒸気から二酸化炭素と水素を生成する工程であり、逆シフト反応とはシフト反応の逆反応行う（二酸化炭素と水素から一酸化炭素と水蒸気を生成する）工程である。
- [0026] ガス化調製工程の具体例としては、特に限定されないが、例えば、図5及び6の構成を用いることができる。

図5のガス化調製工程A1は、ガス化工程A201、及びガス洗浄工程A202、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図5のガス化調製工程A2は、ガス化工程A201、及び改質工程A203、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図5のガス化調製工程A3は、ガス化工程A201、改質工程A203、及び必要に応じて二酸化炭素分離工程A204、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図5のガス化調製工程A4は、ガス化工程A201、及び二酸化炭素分離工程A204、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図5のガス化調製工程A5は、ガス化工程A201、及び水素添加工程A

205、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図6のガス化調製工程A6は、ガス化工程A201、シフト反応工程A206、及び二酸化炭素分離工程A204、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

図6のガス化調製工程A7は、ガス化工程A201、水素添加工程A205、及び逆シフト反応工程A207、をその順に経て合成用ガスを得る工程である。

[0027] [工程(B)]

本実施形態のメタノール製造方法における工程(B)は、図1及び2に示すとおり、合成用ガス4をメタノール合成ユニット300へ供給し、触媒存在下で反応させて粗メタノール5を得る工程である。粗メタノールの生成に伴い副生するパージガス12は、その一部を合成用ガス調製ユニット200又はその上流に配置され得る脱硫ユニットに供給してもよい。

[0028] また、工程(B)においては、反応により得られる反応混合物を冷却した後、気液分離することで、液相として粗メタノール5を得ることができ、かつ、未反応ガス等を含むパージガス12を気相として得ることができる。気液分離の方法としては、従来公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、高圧分離器を用いることができる。

[0029] パージガスは、メタノール合成反応の条件次第ではあるが、その組成として、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、及び窒素などを含み得る混合ガスである。パージガスの少なくとも一部は、シフト反応ユニット及び／又はボイラへ供給されることが好ましい。それにより、二酸化炭素排出量をより低減することができる。

[0030] メタノール合成ユニット300の入口のガス温度は、触媒の種類や量、反応器の形状及び反応圧力等によって適宜設定されるが、好ましくは170～260℃であり、より好ましくは170～220℃であり、さらに好ましくは170～200℃である。入口ガス温度が170℃以上であると、反応性が向上する傾向にあり、260℃以下であると、機器費用を削減できる傾向

にある。

[0031] メタノール合成ユニット300の入口におけるガス圧力は、好ましくは4.9～14.7MPaGであり、より好ましくは5.0～11.0MPaGであり、さらに好ましくは5.0～10.0MPaGである。入口ガス圧力が4.9MPaG以上であると、反応性が向上する傾向にあり、14.7MPaG以下であると、製造効率が上昇する傾向にある。

[0032] メタノール合成ユニット300に供給される合成用ガス4は、下記式により算出されるCO、二酸化炭素及び水素のモル%の関係（M値）：

$$M\text{値} = (\text{水素モル}\%) / (2 \times \text{COモル}\% + 3 \times \text{二酸化炭素モル}\%)$$

が、0.9～5.0であることが好ましく、0.9～3.0であることがより好ましく、0.9～2.0であることがさらに好ましく、1.0～1.5であることが特に好ましく。M値が1.3以上であると、副生成物が減少する傾向にあり、5.0以下であると、メタノール合成の炭素収率に優れる傾向にある。

[0033] ここで、メタノール合成の炭素収率とは、メタノール合成ユニット300に供給される合成用ガス4中に含まれる一酸化炭素のモル流量と二酸化炭素のモル流量との合計量に対する、メタノール合成ユニット300で生成されるメタノールのモル流量の比率を意味する。

[0034] メタノール合成ユニット300における反応温度は、反応性維持、副生成物抑制、触媒保護の観点から、200～300℃が好ましく、より好ましくは200～280℃、さらに好ましくは200～270℃である。

[0035] メタノール合成ユニット300の種類としては、特に限定されないが、例えば、反応温度を制御できる機構を有するものであると好ましい。具体的には、例えば、熱交換型反応器及びクエンチ型断熱反応器が挙げられる。熱交換型反応器としては、特に限定されないが、例えば、多管式熱交換型反応器、及びラジアルフロー型反応器が挙げられる。

[0036] 多管式熱交換型反応器を用いる場合は、加圧沸騰水との間接熱交換により反応温度を制御し、飽和蒸気（スチーム）を得る。沸騰水はスチームドラム

と反応器のシェル側を循環してスチームドラムからスチームを回収する。この合成系で得られるスチームは合成プロセスの後流にあるメタノール溶液の精製プロセス用熱源に利用することが好ましい。また、加圧沸騰水は220℃～260℃であることが好ましい。

[0037] 断熱反応器を採用する場合は、内部に触媒層を1層以上有し、2層以上となる場合には中間層の冷却ガスとして一部の合成反応器供給ガスを分岐させクエンチガスとして供給することで反応温度を制御し、反応器出口ガスに熱回収器として蒸発器を設置してスチームを回収し、同様に後流のメタノール溶液の精製プロセス用熱源として利用してもよい。

[0038] 合成に用いる触媒は、銅原子及び亜鉛原子を必須成分として含むメタノール合成触媒であると好ましい。このような触媒は、酸化物の状態から、還元性ガス、例えば水素や一酸化炭素、又はそれらの混合ガスにより還元され、それにより銅が活性化して触媒活性を有する。触媒は、銅原子及び亜鉛原子に加えて、主たる第3成分として、アルミニウム原子及び／又はクロム原子を含んでもよい。銅及び亜鉛を必須成分として含む触媒は、公知の方法で調製することができる。かかる触媒は、例えば、特公昭51-44715号公報、特許第2695663号公報、特公平6-35401号公報、特開平10-272361号公報、及び特開2001-205089号公報に記載の方法により調製することができる。

[0039] 好ましい触媒は、銅原子及び亜鉛原子を原子比（銅／亜鉛）2.0～3.0で含み、かつアルミニウム原子を含むメタノール合成触媒である。このような触媒としては、特に限定されないが、例えば、特開平8-299796号公報に記載の方法により調製された触媒、及び、国際公開第2011/048976号に記載の触媒が挙げられる。

[0040] 好ましい触媒の具体例としては、国際公開第2011/048976号の実施例及び比較例、例えば、実施例2及び実施例3に用いられた触媒が挙げられる。また、触媒における銅原子及び亜鉛原子のより好ましい原子比（銅／亜鉛）は、2.1～3.0の範囲である。それに加えて、アルミナを3～

20質量%含むメタノール合成触媒がさらに好ましい。かかる触媒は、上述のとおり、特に限定されないが、例えば、国際公開第2011/048976号に記載の方法により調製することができる。より具体的には、例えば、銅を含む水溶液と亜鉛を含む水溶液とアルカリ水溶液とを混合して銅及び亜鉛を含む沈殿物を生成する工程と、得られた沈殿物と擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とを混合して混合物を得る工程と、得られた混合物を密度が2.0～3.0g/mLになるように成型する工程とを有する製造方法によって調製される。ここで、成型方法としては、例えば、錠剤化、押出成形及び転動造粒が挙げられる。ただし、本実施形態に用いる触媒は上記の触媒及び上記の調製方法で調製された触媒に限定されるものではなく、同等のメタノール合成活性を有する他の触媒であってもよい。

[0041] [工程 (C)]

本実施形態のメタノール製造方法は、図1及び図2に示すように、工程(B)で得られた粗メタノール5を蒸留ユニット400により蒸留して、メタノール13と、蒸留廃液(サイドカット液)6と、蒸留排水(缶出液)7と、をそれぞれ分離する工程(C)を含む。本実施形態におけるメタノールとは精製メタノールを意味する。ここで、蒸留廃液とは、蒸留塔の各段において塔外に取り出される濃縮されたメタノールと、濃縮された、メタノール以外のアルコール及び水を含んだ液体成分を意味する。蒸留排水とは、蒸留塔の塔底から塔外に取り出される主に水で構成された液体成分を意味する。

[0042] 工程(C)としては、従来公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、リボイラとコンデンサーを備えた蒸留塔を用いた蒸留が挙げられる。その場合、メタノール混合物を蒸留することにより塔頂から純度の高いメタノールが得られる。

[0043] 工程(C)においては、工程(A)で回収された水蒸気等を用いてもよい。水蒸気を用いることにより、例えば、蒸留塔を用いて蒸留する場合、塔頂から排出される流体を吸収あるいは吸着することができる。それによって、二酸化炭素排出量をより低減することができる。

[0044] 工程（C）においては、工程（A）で回収された熱を用いることもできる。そのような熱は、特に限定されないが、例えば、蒸留塔を用いて蒸留する場合、リボイラで必要となる熱として用いることができる。それによって、二酸化炭素排出量をより低減することができる。また、再生可能エネルギーを外部から供給する形で熱として用いてもよい。

[0045] [工程（D）]

本実施形態のメタノール製造方法は、図1及び2に示すように、工程（C）により得られた蒸留廃液6及び／又は蒸留排水7を有機物分解処理ユニット600により有機物分解処理して、分解ガス9及び処理水10を得る工程（D）と、を含む。

[0046] 工程（D）における有機物分解処理としては、特に限定されないが、例えば、好気性処理（活性汚泥法）、嫌気性処理、水熱ガス化処理、及び燃焼処理が挙げられる。工程（D）は、有機物分解の種類にもよるが、蒸留廃液6を有機物分解処理ユニット600に供給する前にpH調整工程を設けてもよい。

[0047] 好気性処理とは、酸素が十分に存在する条件で行われる微生物処理であり、水処理場などで広く実施される。好気性処理の例としては、特に限定されないが、例えば、活性汚泥法が挙げられる。開放系で比較的簡便に行うことができる観点からは好気性処理を用いることが好ましい。

[0048] 嫌気性処理とは、酸素が存在しないか不足した雰囲気下で、微生物を用いて有機物を分解する処理をいう。生じる汚泥の量を減らすことができ、かつ、精製されるガスのほとんどが炭化水素及び二酸化炭素である観点からは、嫌気性処理を用いることが好ましい。

[0049] 水熱ガス化処理とは、高温高压の液相中で触媒を用いて水溶液中の有機物を低分子化する処理をいう。触媒としては、特に限定されないが、従来公知のものを用いることができ、例えば、ニッケル等の遷移金属を担持した触媒を用いることができる。温度としては、特に限定されないが、例えば、250～300℃に設定してもよく、圧力は、特に限定されないが、例えば、1

0～20MPaに設定してもよい。

[0050] 得られた分解ガス9は、特に限定されないが、工程（A）に用いることが好ましく、図1及び2に示すように、燃焼・熱回収ユニット800を経て合成用ガス調製ユニット200に供給されてもよい。

[0051] 有機物分解処理としては、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができ、例えば、有機物分解処理が嫌気性処理である場合、酸生成菌による酸生成反応槽を用いる方法やメタン生成菌によるメタン生成反応槽を用いる方法が挙げられる。図4は、メタン生成菌によるメタン生成反応槽を用いる方法を示しており、系に投入される蒸留廃液6は、まず微生物が存在するメタン生成反応槽610に投入される。そこで、微生物601により有機物が分解され、分解ガス9として消化ガスが発生する。該消化ガスには、メタンや二酸化炭素等が含まれているため、これを燃焼・熱回収ユニット又は合成用ガス調製ユニット200に供給して用いることができる。メタン生成反応槽中の溶媒の一部は沈殿槽611に送られたのち、処理水10として取り出される。また、メタン生成反応槽610及び沈殿槽611に堆積した汚泥602の一部である返送汚泥603は、再度メタン生成反応槽610に有機物として供給され、残りは汚泥濃縮槽612に送られて濃縮処理をされ、その後、汚泥脱水ユニット604により脱水処理を経て脱水汚泥605として回収される。

[0052] [工程（G）]

本実施形態のメタノール製造方法は、有機物分解処理により得られる分解ガス9を燃焼させて熱回収する工程（G）をさらに含むことが好ましい。燃焼・熱回収ユニット800において回収された熱は合成用ガス調製ユニット200等の熱源としてリサイクルすることができ、また、燃焼により生じた二酸化炭素はリサイクルガス11として合成用ガス調製ユニット200に供給することができる。燃焼に用いる酸素は、後述する工程（E）で得られる電解酸素を燃焼に用いることができる。

[0053] 本実施形態のメタノール製造方法は、蒸留廃液及び／又は蒸留排水からの

炭素回収率の観点から、分解ガス 9 に含まれる炭素原子のモル流量が、蒸留廃液 6 及び蒸留排水 7 に含まれる炭素原子のモル流量に対して、70 モル%以上であることが好ましく、80 モル%以上であることがより好ましく、90 モル%以上であることがさらに好ましく、95 モル%以上であることが特に好ましい。

[0054] [工程 (H)]

本実施形態のメタノール製造方法は、分解ガスから二酸化炭素を回収する工程 (H) をさらに含むことが好ましい。二酸化炭素分離方法としては、従来公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、物理吸収法、物理吸着法、化学吸収法、化学吸着法、膜分離法、深冷分離法、及び電気吸着法が挙げられる。

[0055] [工程 (E)]

本実施形態のメタノール製造方法は、図 2 に示すように、蒸留排水 7 及び処理水 10 のうち、少なくともいずれかを電気分解ユニット 100 により電気分解して電解水素 14 及び電解酸素 15 を得る工程 (E) をさらに含むことが好ましい。

[0056] 電解水素 14 は、水素 3 と合流して合成用ガス調製ユニットに供給されて工程 (A) に用いられることが好ましく、電解酸素 15 は、燃焼・熱回収ユニット 800 に供給されて熱回収に用いられることが好ましい。

[0057] 電気分解としては、従来公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、電力源から供給される電力を、イオン交換膜によって分離されている 2 つの電極（アノードとカソード）で構成されている電解槽に供給して行うことができる。

[0058] [脱硫工程]

[0059] 本実施形態のメタノール製造方法は、脱硫ユニットによる脱硫工程を含んでもよい。脱硫工程は、二酸化炭素含有ガス 1 及びリサイクルガス 11 を脱硫ユニットに供給して、硫黄分を除去した脱硫ガスを得る工程である。脱硫ガスは、合成用ガス調製ユニット 200 に供給される。硫黄化合物は工

程（Ａ）や工程（Ｂ）で用いる触媒の触媒毒になるため、二酸化炭素含有ガス１が硫黄分を含む場合、脱硫工程であらかじめ除去しておくことが好ましい。脱硫方法としては、従来公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、吸着剤や触媒を使う乾式法、及びアミン系などの吸収液を使った湿式法が挙げられる。乾式法を用いる場合は、除去対象とする硫黄化合物の種類や採用する触媒の種類により一概にはいえないが、運転温度は０～４００℃とすることができる。

[0060] [その他の工程]

本実施形態のメタノール製造方法は、上記の工程以外に、必要に応じてその他の工程を含んでいてもよい。

[0061] [メタノール製造装置]

本実施形態のメタノール製造装置は、上述したメタノール製造方法を実施するための装置であり、例えば、図１及び２で示す装置が挙げられる。

[0062] 本実施形態のメタノール製造装置は、合成用ガス調製ユニット２００と、メタノール合成ユニット３００と、蒸留ユニット４００と、有機物分解処理ユニット６００と、を備える。また、本実施形態のメタノール製造装置は、さらに電気分解ユニット１００とを備えることが好ましく、前記電気分解ユニット１００により得られる電解水素１４を前記合成用ガス調製ユニット２００に用いることが好ましい。また、本実施形態のメタノール製造装置は、必要に応じてその他のユニットを備えていてもよい。

[0063] 合成用ガス調製ユニット２００は、改質装置、ガス化装置、ガス洗浄装置、二酸化炭素分離装置、水素分離装置、シフト反応器、逆シフト反応器及び改質反応器のうち１種以上を含んでいてもよい。その中でも、メタノール合成の炭素収率を向上させる等の観点からは、合成用ガス調製ユニット２００が改質装置を備えることが好ましい。

[0064] メタノール合成ユニット３００は、合成用ガス調製ユニット２００により得られた合成用ガス４を触媒存在下で反応させて粗メタノール５及びパージガス１２を生成させるメタノール合成反応器を含み、必要に応じてその他の

機器を含んでもよい。

- [0065] 蒸留ユニット400は、従来公知のものを用いることができ、特に限定されないが、例えば、リボイラとコンデンサーを備えた蒸留塔が挙げられる。
- [0066] 有機物分解処理ユニット600は、特に限定されないが、例えば、嫌気性処理ユニット、好気性処理ユニット、水熱ガス化処理ユニット、及び燃焼処理ユニットが挙げられる。好気性処理ユニットとしては、好気性の微生物による分解槽を有する装置であれば特に限定されない。嫌気性処理ユニットとしては、嫌気性の微生物による分解槽を有する装置であれば特に限定されない。水熱ガス化処理ユニットとしては、高温高圧の液相中で触媒を用いて水溶液中の有機物を低分子化する反応器を有するものであれば特に限定されない。燃焼処理ユニットとしては、燃焼装置を有するものであれば特に限定されない。
- [0067] 電気分解ユニット100は、従来公知のものを用いることができ、特に限定されないが、例えば、電力源と接続されており、かつ、イオン交換膜によって分離されている2つの電極（アノードとカソード）により構成されている電解槽を用いることができる。
- [0068] また、本実施形態のメタノール製造装置は、図示されてはいないが、必要に応じて脱硫ユニットをさらに備えることが好ましい。脱硫ユニットは、二酸化炭素ガスから硫黄分を除去する脱硫器を含み、必要に応じてその他の機器を含んでもよい。

実施例

- [0069] 以下、本発明のメタノール製造方法及び製造装置を実施例並びに比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されることはない。
- [0070] メタノール合成に用いる触媒は、特公昭51-44715号広報の実施例1に記載の方法によって調製された触媒（メタノール合成触媒A）、特開平8-299796号広報の実施例1に記載の方法によって調製された触媒（メタノール合成触媒B）、国際公開第2011/048976号の実施例3に記載の方法によって調製された触媒（メタノール合成触媒C）、又は、特

開平 8-299796 号広報の比較例 4 に記載の方法によって調製された触媒（メタノール合成触媒 D）のいずれかとした。なお、以下の各実施例及び各比較例において用いた触媒の量については、全て同一の量となるようにした。

[0071] [実施例 1]

実施例 1 では図 1 に示す製造装置を用いた。各条件は表 1 のとおりとした。すなわち、二酸化炭素 1 を 81.2 kmol/h と、二酸化炭素のモル流量に対する水素のモル流量の比率（水素／二酸化炭素）が 3.05 となるように水素 3 を混合して合成用ガス 4 を得た後、合成用ガス 4 を用いてメタノールの合成を行った。メタノール合成ユニット 300 中のメタノール合成反応器における触媒としてメタノール合成触媒 C を用いた。メタノール合成反応器としては多管式熱交換型反応器を用いた。設定条件は、反応器において触媒と接触する流体の圧力は 10.0 MPa G 、シェル圧は 4.0 MPa G 、循環比は 4.0 とし、温度は $200 \sim 234^\circ\text{C}$ の間であった。蒸留においては、メタノール蒸留効率 99%、エタノールの塔頂組成 5 ppm の条件において行った。実施例 1 によるメタノール生産量（ ton/D ）等の結果を表 1 に示す。

[0072] 実施例 2 では、図 2 に示すとおり、電気分解ユニット 100 を追加し、有機物分解処理ユニット 600 から得られる処理水 10、及び蒸留ユニット 400 から得られる蒸留排水 7 を電気分解ユニット 100 に供給するように構成した。当該電気分解ユニット 100 で得られた電解水素 14 は水素 3 と合流させ、合成用ガス調製ユニット 200 に供給し、電解酸素 15 は燃焼・熱回収ユニット 800 に供給した。それ以外は図 1 と同様の操作を行った。実施例 2 によるメタノール生産量（ ton/D ）等の結果を表 1 に示す。

[0073] 比較例 1 では、図 3 に示すとおり、有機物分解処理ユニット 600、燃焼・熱回収ユニット 800、及び電気分解ユニット 100 を設けない形で構成したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。比較例 1 によるメタノール生産量（ ton/D ）等の結果を表 1 に示す。

[0074] [表1]

	単位	比較例 1	実施例 1	実施例 2
メタノール生産量	[kg/D]	60000	60290	60290
蒸留廃液の燃焼による二酸化炭素排出量	[kg/h]	27	0	0
パージガスからの二酸化炭素排出量	[kg/h]	52.8	57.2	57.2
二酸化炭素の大気放出量 ^{*1}	[kg/h]	79.8	57.2	57.2
リサイクルされない蒸留廃液と蒸留排水の総量 ^{*2}	[kg/h]	1434.4	1538.9	0
電解水素供給量	[kmol/h]	0	1.3	85.4
電解水素以外の水素供給量	[kmol/h]	247.7	247.7	163.6
水素供給総量	[kmol/h]	247.7	249	249

上記表の（＊１）に関し、当該二酸化炭素の大気放出量は一般的なメタノール合成プロセスの変更に基づく変化量を意味し、プロセス全体から排出される大気放出量ではない。

上記表の（＊２）に関し、当該リサイクルされない蒸留廃液と蒸留排水の総量は、一般的なメタノール合成プロセスの変更に基づく変化量を意味し、プロセス全体から排出される量ではない。

実施例１及び２において、嫌気性処理による蒸留廃液からの炭素回収率は７０％であった。

[0075] 以上より、実施例１及び２は、比較例１に比べて、蒸留廃液のリサイクル効率に優れ、かつ、二酸化炭素の大気放出量が少なく低環境負荷なメタノール製造方法であることが示された。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明は、メタノールの製造方法及びメタノール製造装置として、産業上の利用可能性を有する。

[0077] 本出願は、２０２３年１２月２５日出願の日本特許出願（特願２０２３－２１８４１６）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0078] １…二酸化炭素含有ガス、３…水素、４…合成用ガス、５…粗メタノール

、 6…蒸留廃液、 7…蒸留排水、 9…分解ガス、 10…処理水、 12…パー
ジガス、 13…メタノール、 14…電解水素、 15…電解酸素、 100…電
気分解ユニット、 200…合成用ガス調製ユニット、 300…メタノール合
成ユニット、 400…蒸留ユニット、 600…有機物分解処理ユニット、 8
00…燃焼・熱回収ユニット、 601…微生物、 602…汚泥、 603…返
送汚泥、 604…汚泥脱水ユニット、 605…脱水汚泥、 610…メタン生
成反応槽、 611…沈殿槽、 612…汚泥濃縮槽、 700…中和ユニット、
A1～A8…ガス化調製工程、 A201…ガス化工程、 A202…ガス洗浄
工程、 A203…改質工程、 A204…二酸化炭素分離工程、 A205…水
素添加工程、 A206…シフト反応工程、 A207…逆シフト反応工程。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも二酸化炭素と水素とを含む合成用ガスを得る工程（A）と、
 前記合成用ガスを触媒存在下で反応させてメタノール混合物を得る工程（B）と、
 前記メタノール混合物を蒸留して、メタノールと、蒸留廃液と、蒸留排水と、をそれぞれ分離する工程（C）と、
 前記蒸留廃液及び／又は前記蒸留排水を有機物分解処理して、分解ガス及び処理水を得る工程（D）と、
 を含む、
 メタノール製造方法。
- [請求項2] 前記蒸留排水及び前記処理水のうち、少なくともいずれかを電気分解して電解水素及び電解酸素を得る工程（E）をさらに含む、
 請求項1に記載のメタノール製造方法。
- [請求項3] 前記電解水素を前記工程（A）に用いる、
 請求項2に記載のメタノール製造方法。
- [請求項4] 前記分解ガスを前記工程（A）に用いる工程（F）をさらに含む、
 請求項1から3のいずれかに記載のメタノール製造方法。
- [請求項5] 前記有機物分解処理が、嫌気性処理である、
 請求項4に記載のメタノール製造方法。
- [請求項6] 前記分解ガスを燃焼させて熱回収する工程（G）をさらに含む、
 請求項4又は5に記載のメタノール製造方法。
- [請求項7] 前記工程（G）において、前記工程（E）で得られる酸素を燃焼に用いる、
 請求項6に記載のメタノール製造方法。
- [請求項8] 前記有機物分解処理が、好気性処理である、
 請求項1に記載のメタノール製造方法。
- [請求項9] 前記分解ガスから二酸化炭素を回収する工程（H）をさらに含む、

- 請求項 1 に記載のメタノール製造方法。
- [請求項10] 合成用ガス調製ユニットと、
メタノール合成ユニットと、
蒸留ユニットと、
有機物分解処理ユニットと、を備える、
メタノール製造装置。
- [請求項11] さらに電気分解ユニットと、を備え、
前記電気分解ユニットにより得られる電解水素を前記合成用ガス調
製ユニットに用いる、
請求項 10 に記載のメタノール製造装置。