

明 細 書

発明の名称：メタノールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はメタノールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 地球環境問題に配慮して、工場排ガス、大気などから回収される二酸化炭素又は廃棄物、バイオマスなどのガス化により得られる二酸化炭素を原料にして、最も基本的な有機物質の一つであるメタノールもしくはジメチルエーテルを生成する方法が開発されている。例えば特許文献1には、廃棄物をガス化して得られる水素及び二酸化炭素からメタノール合成する工程を含む、廃棄物処理システムが開示されている。一方、特許文献2には、二酸化炭素などの酸化炭素と、水素とを原料とし、生成物を凝縮させてメタノールを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO2012-017893号公報

特許文献2：日本国特開2005-298413号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、二酸化炭素を原料にしたメタノール製法における課題の1つは、他の原料である水素の確保が容易でないことである。一般的なメタノール合成の原料として用いられる水素は、工業的には、多くの場合、天然ガスまたは石油ガスなどの炭化水素の水蒸気改質により生産されている。すなわち、当該水蒸気改質によって生産されている水素は、化石燃料に由来している。環境問題への配慮から、化石燃料への依存度を低減することが求められる。

[0005] 本発明の一態様は、化石燃料への依存度を低減したメタノールの製造方法

を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るメタノールの製造方法は、炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から、水素を含むガスを得るガス取得工程と、前記ガスの少なくとも一部および酸化炭素を含む原料ガスをメタノールに転化する転化工程と、を含み、前記転化工程では、転化されたメタノールおよび水を含む高沸成分を凝縮させて反応系外に出すことにより反応を進行させることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、化石燃料への依存度を低減させてメタノールを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施形態1に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図2]本発明の実施形態1に係る第2反応装置を、底面に垂直な平面で切断したときの断面図である。

[図3]本発明の実施形態2に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図4]本発明の実施形態3に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図5]本発明の実施例1に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図6]本発明の実施例2に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図7]本発明の実施例3に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

[図8]比較例に係る製造システムの構成を模式的に示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0009] 〔実施形態１〕

以下、本発明の一実施形態であるメタノールの製造方法について、これに用いる製造装置と併せて図面を用いて詳細に説明する。なお、以下に用いる図面は本発明を説明するために用いるものであり、実際の寸法とは異なる場合がある。

[0010] 本実施形態のメタノールの製造方法は、炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から、水素を含むガスを得るガス取得工程と、前記ガスの少なくとも一部および酸化炭素を含む原料ガスをメタノールに転化する転化工程と、を含む。各工程については、下記で詳述する。

[0011] 本実施形態では、本実施形態に係るメタノールの製造方法を実現する製造システム１００について説明するが、本明細書および図面に記載されているシステムは典型的な例を示すにすぎず、本発明の範囲を何ら限定するものではない。このことは、以下の他の実施形態においても同様である。

[0012] <メタノール製造システム>

まず、実施形態１に係るメタノールの製造方法を実現するための製造システム１００の構成の一例について、図１および図２を用いて説明する。図１は、実施形態１に係る製造システム１００の構成を模式的に示す系統図である。

[0013] 本実施形態の製造システム１００は、炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から得られた水素と、酸化炭素からメタノールを製造するシステムである。本明細書において、酸化炭素とは、一酸化炭素（ CO ）及び二酸化炭素（ CO_2 ）の少なくとも１種を含むものである。酸化炭素が一酸化炭素及び二酸化炭素の両方を含む場合、各酸化炭素についての存在比率は、特に限定されない。また、本発明の原料として用いられる酸化炭素は、例えば、工場排ガスもしくは大気などから回収した酸化炭素又は廃棄物もしくはバイオマスのガス化から得た酸化炭素の少なくとも一部であってよい。

[0014] 図１に示すように、本実施形態の製造システム１００は、第１反応システ

ム１０と、第２反応装置２０と、精製装置３０と、各経路Ｌ１～Ｌ７とを備えて概略構成されている。

[0015] 第１反応システム１０には、経路Ｌ１から炭化水素が供給される。第１反応システム１０において得られる生成物は、経路Ｌ３から排出される。第１反応システム１０と、第２反応装置２０との間には、経路Ｌ２が設けられている。第１反応システム１０による反応によって副生する水素を含むガスＧ１は、経路Ｌ２と合流する経路Ｌ４を介して導入される酸化炭素（例えば二酸化炭素）と混合され、原料ガスＧ２として第２反応装置２０に供給される。第２反応装置２０と、精製装置３０との間には、経路Ｌ５が設けられている。これにより、第２反応装置２０において凝縮されたメタノールおよび水を含む凝縮液Ｇ３は、精製装置３０に供給される。精製装置３０による精製を経て、メタノールは経路Ｌ６から、水は経路Ｌ７からそれぞれ排出される。以下に、各装置（システム）について詳述する。

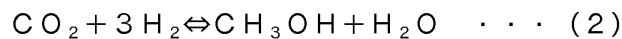
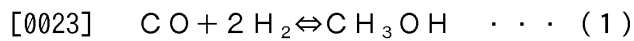
[0016] 第１反応システム１０は、主として炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応を行うためのシステムである。第１反応システム１０は、単一の装置で構成されていなくてもよい。例えば、第１反応システム１０は、熱分解及び／又は脱水素反応が行われる反応装置と、分離装置及び／又は回収装置などの付随する装置とを含むシステムであってよい。

[0017] 第１反応システム１０では、原料として供給される炭化水素を熱分解反応及び／又は脱水素反応させることにより、目的の生成物を得ることができる一方、副生物として水素が生成される。本明細書において、第１反応システム１０による炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応は、水素が生成される反応であるため、以下では、総称として、炭化水素の脱水素反応と称する。本発明のメタノールの製造方法では、第１反応システム１０において副生物として生成された水素をメタノールの製造に用いる。すなわち、第１反応システム１０は、炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から、水素を含むガスＧ１を得るガス取得工程を行うシステムであるといえることができる。

- [0018] 第1反応システム10によって実施される炭化水素の脱水素反応としては、例えば、オレフィンを生成するための反応（方法）が挙げられる。当該オレフィン生成方法としては、例えば、エタンの脱水素反応によりエチレンを生成する方法、プロパンの脱水素反応によりプロピレンを生成する方法、ナフサの熱分解反応により低級オレフィンなどを生成する方法などがある。これらのオレフィン生成方法は、既存の方法を用いることができる。当該方式としては、既存の流動床反応方式又は固定式反応方式などが採用され得る。
- [0019] 炭化水素の脱水素反応の他の反応としては、メチルシクロヘキサンの脱水素反応によりトルエンを生成する方法、シクロヘキサノールの脱水素反応によりシクロヘキサノン生成する方法などが挙げられる。本発明では、上述のような脱水素反応により得られる水素を原料として用いる。原料としての水素を得るための反応が、炭化水素の脱水素反応である限り、原料となる炭化水素の種類及び当該炭化水素から生成される生成物は特に限定されない。
- [0020] 上述のような炭化水素の脱水素反応でポリオレフィンの製造など他の用途に利用可能な生成物とともに生成される水素は、炭化水素の水蒸気改質、水の電気分解、または塩水の電気分解で得られる水素と比較して、省エネルギーで得ることができる。また、製造システム100では、第1反応システム10において副生する水素を含むガスG1を、経路L2を介して第2反応装置に直接供給することができる。これにより、経済的なメタノール製造プロセスを構築することができる。
- [0021] 第2反応装置20は、水素を含むガスG1と、酸化炭素を含む原料ガスG2を、メタノールに転化する転化工程を実施するための装置である。図2は、実施形態1に係る第2反応装置20を、底面に垂直な平面で切断したときの断面図である。第2反応装置20は、原料ガスG2の主成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を行うための化学反応装置である。換言すると、第2反応装置20は、転化されたメタノールおよび水を含む高沸成分を凝縮させて凝縮液G3として反応系外に出すことにより反応を進行し得る装置であ

る。なお、図2に示す第2反応装置20は例示的な構成を示しているにすぎず、図2に示される構成に限定されるわけではない。

[0022] 第2反応装置20では、生成物を凝縮させ、反応容器内から回収することで、化学平衡を生成物側にシフトさせ、反応を進めることが可能となる。特に、第2反応装置20は、原料ガスG2に酸化炭素および水素を含み、前記生成物にメタノールを含む本実施形態において好適に利用され得る。第2反応装置20内では、下記式(1)および(2)に示す化学反応が行われている。



第2反応装置20は、図2に示すように、反応容器201と、第1熱交換部222と、第1熱交換部222に接する触媒層202と、透過壁240と、透過壁240と空間204を隔てて配置される第2熱交換部252とを備えている。透過壁240は、触媒層202の、第1熱交換部222が位置する側とは反対側に設けられている。反応容器201は、例えば、耐圧性を有するステンレス製の金属製の容器である。

[0024] また、第2反応装置20には、図2に示すように、排ガス排出経路L8が設けられてもよい。これにより、排ガスとして未反応ガスG21を排出することができる。なお、未反応ガスG21を回収した後、排ガスとして放出する前に燃焼させることにより、当該燃焼によって生じる熱エネルギーを、転化工程に用いる熱エネルギーとして利用してもよい。

[0025] 精製装置30は、凝縮液G3を精製し、水および不純物を分離することでメタノールを精製する精製工程を実施する装置である。第2反応装置20から得られる凝縮液G3は、生成物であるメタノールおよび水を含む液状混合物である。精製装置30において当該液状混合物からメタノールを取り出す方法は特に限定されない。例えば公知の方法により、当該液状混合物を脱水及び／又は精製処理することで、水と不純物を取り除き、メタノールを得てもよい。脱水精製処理方法としては、例えば、蒸留または膜分離が挙げられ

る。ただし、メタノールの純度を必要としない場合は、精製装置 30 によってメタノールを精製する工程を省略してもよい。

[0026] <メタノールの製造方法の各工程について>

実施形態 1 に係る製造方法は、ガス取得工程と、転化工程とを含む。各工程について以下に詳述する。

[0027] (ガス取得工程)

ガス取得工程は、炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から、水素を含むガス G 1 を得る工程である。本実施形態のガス取得工程で得られるガス G 1 は、炭化水素の水蒸気改質、水の電気分解、または塩水の電気分解で得られる水素と比較して、省エネルギーで得ることができる。

[0028] (転化工程)

転化工程は、炭化水素の脱水素反応で得られた水素を含むガス G 1 と、酸化炭素との混合ガスの少なくとも一部を触媒と接触させ、気相中でメタノールに転化する工程である。転化工程では、転化されたメタノールおよび水を含む高沸成分を凝縮させて反応系外に出すことにより反応を進行させる。これにより、酸化炭素及び水素を、平衡転化率以上に転化することができる。ここで、当該平衡転化率とは、反応温度、圧力に応じた気相中の平衡組成から計算される原料ガス中の酸化炭素の炭素基準および水素基準の少なくとも一方の平衡転化率を意味する。

[0029] なお、第 2 反応装置 20 における転化工程は、転化反応にも触媒の活性低下にも関与しないようないわゆる不活性ガスの存在下で実施してもよい。

[0030] 本実施形態では、炭化水素の脱水素反応で得られた水素を含むガス G 1 と、酸化炭素を含むガスとを混合した混合ガスを、転化工程における原料ガス G 2 として用いることができる。転化工程では、原料ガス G 2 中の一酸化炭素、二酸化炭素および水素の、一部または全部を用いることができる。なお、添加することのできる酸化炭素を含むガスを得る方法は、特に限定されない。例えば、酸化炭素を含むガスとして、化石燃料を発電のために燃焼した際に得られた酸化炭素を用いてもよい。

[0031] 本実施形態では、メタノールを生成する原料として、化石燃料から直接的に生産される水素を用いるのではなく、他の生成物を得るためになされる炭化水素の脱水素反応から副次的に得られる水素を利用する。これにより、化石燃料への依存度を低減することができる。また、本実施形態によれば、メタノールの製造において一般的に用いられている平衡反応器を用いる場合よりも、効率的にメタノールを製造することができる。そのため、メタノールの製造に必要なエネルギーを低減することができる。

[0032] さらに、メタノールは、メタノール α プロピレン (MTP) またはメタノール α オレフィン (MTO) といった既存技術を活用することにより、プロピレン又は他のオレフィンの原料としても利用できる。このことから、本発明に係るメタノールの製造方法は、例えば大気中に放出される二酸化炭素などの酸化炭素の、オレフィン等への固定化技術に用いることができる。すなわち、本発明は炭素循環社会の実現に向けて貢献しうることが期待できる発明である。

[0033] 〔実施形態2〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0034] 図3は、実施形態2に係る製造システム101の構成を模式的に示す系統図である。製造システム101は、実施形態2に係るメタノールの製造方法を実現するための製造システムの一例である。

[0035] 実施形態2に係るメタノールの製造方法では、炭化水素の脱水素反応において生成する酸化炭素G4の少なくとも一部を、転化反応の原料として用いる。なお、図3に示す製造システム101は一例であり、これに限定されない。例えば、酸化炭素G4を含むガスを分離装置40によって分離精製する工程は省略可能である。

[0036] 第1反応システム10では、重質化した炭化水素が液化して排出される、あるいは固体として析出して触媒や反応器内壁に固着することがある。この

対策として、外部から酸素を含むガスを供給して、重質化した炭化水素及び／又は触媒や反応器に付着した固体を部分燃焼または完全燃焼させ、酸化炭素及び／又は水素に転化して外部に放出させる操作が行われる。すなわち、実施形態２では、第１反応システム１０において、ガス取得工程と、当該ガス取得工程において生成する副生物を部分燃焼または完全燃焼させる燃焼工程が実施される。

[0037] 実施形態２においては、当該燃焼工程で得られる酸化炭素Ｇ４を、第２反応装置２０における転化反応の原料ガスＧ２の一部として用いる。これにより、炭化水素の熱分解または脱水素反応において生成した酸化炭素のうち、環境に放出される量を低減させることができる。また、燃焼工程で発生する熱の一部または全部を、吸熱を伴う脱水素反応の熱源として用いることもできる。よって、低環境負荷なプロセスを構築できる。

[0038] 上述した実施形態２に係る製造方法を実現するために、本実施形態の製造システム１０１は、以下の点において実施形態１の製造システム１００と異なる。図３に示すように、製造システム１０１の第１反応システム１０には、上記燃焼工程のための空気または酸素（ O_2 ）を供給するために、経路Ｌ１１が設けられている。また、製造システム１０１は、経路Ｌ４１と、分離装置４０と、経路Ｌ４２とをさらに含んでいる。第１反応システム１０から経路Ｌ４１を介して排出される酸化炭素Ｇ４は、経路Ｌ４を介して導入される酸化炭素と共に分離装置４０に供給される。分離装置４０から経路Ｌ４２を介して排出される、分離精製後の酸化炭素Ｇ５は、第１反応システム１０による反応によって副生する水素を含むガスＧ１と共に、原料ガスＧ２として第２反応装置２０に供給される。

[0039] 製造システム１０１では、図３に示すように、炭化水素の脱水素反応で得られた酸化炭素Ｇ４に、系外から供給される酸化炭素を混合して、第２反応装置２０に供給する酸化炭素Ｇ５としてもよい。系外から供給される酸化炭素としては、例えば、別の工場排ガスもしくは大気から回収した酸化炭素又は廃棄物もしくはバイオマスのガス化から得た酸化炭素を用いることができ

る。

[0040] 分離装置40は、酸化炭素を分離精製することにより、酸化炭素を精製する装置である。転化反応の原料となる酸化炭素G5は、分離装置40により精製されていることが好ましい。すなわち、本実施形態の製造方法は、分離精製工程をさらに含むことが好ましい。分離装置40において用いられる分離精製の方法は限定されず、吸着法、吸収法、膜分離法などの公知の方法を用いることができる。ただし、燃焼工程において空気ではなく、純酸素を使用するなどの工夫により、第1反応システム10から排出される酸化炭素G4の純度を高めた状態で転化反応に供することで、分離精製工程を省略してもよい。

[0041] なお、実施形態2に係るメタノールの製造方法において、第1反応システム10における炭化水素の脱水素反応は、好ましくはプロパンの脱水素反応である。

[0042] メタノールの製造に必要な水素は、一酸化炭素(CO)1モルあたり2モル、二酸化炭素(CO₂)1モルあたり3モルである。したがって、第2反応装置20に供給される原料ガスにおける水素、一酸化炭素および二酸化炭素の体積分率は、以下の式(3)で示す指標SNが2となるように調製されることが理想的である。下記式(3)において、yH₂、yCO₂およびyCOは、それぞれ第2反応装置20に供給される原料ガス中の、水素、二酸化炭素および一酸化炭素の体積分率である。

$$[0043] \quad SN = (yH_2 - yCO_2) / (yCO + yCO_2) \quad (3)$$

プロパンの脱水素反応は、当該脱水素反応によって生成する水素と、燃焼工程を経て得られる酸化炭素の組成比について、上記指標SNが2に近くなるため、特に好ましい。

[0044] 本実施形態に係る製造方法は、前記ガス取得工程において生成する副生物を燃焼させる燃焼工程をさらに含み、前記燃焼工程で得られる酸化炭素を前記原料ガスの一部として用いる。

[0045] 上記構成により、原料として供給される炭化水素中の炭素の収率を向上さ

せることができる。

[0046] 〔実施形態３〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0047] 図４は、実施形態３に係る製造システム１０２の構成を模式的に示す系統図である。製造システム１０２は、実施形態３に係るメタノールの製造方法を実現するための製造システムの一例である。

[0048] 実施形態３に係るメタノールの製造方法は、前記ガス取得工程と、前記転化工程との間に、前記ガス取得工程において副生する炭化水素の少なくとも一部を酸化炭素及び／又は水素に改質する改質工程をさらに含んでもよい。

[0049] 炭化水素の脱水素反応においては、水素の他にメタン、エチレン、またはエタンなどの軽沸成分（副生炭化水素）が不純物として副生される。前記副生炭化水素は、第１反応システム１０から排出されるガスＧ１に含まれ得る。前記改質工程では、ガスＧ１に含まれるこれらの副生炭化水素を、酸化分解または水蒸気改質によって酸化炭素と水素に転化させる。これにより、当該副生炭化水素を、前記転化工程に用いられる原料ガスＧ２の少なくとも一部として用いることができる。

[0050] 上述した実施形態３に係る製造方法を実現するために、本実施形態の製造システム１０２は、以下の点において実施形態２の製造システム１０１と異なる。図４に示すように、製造システム１０２では、第１反応システム１０と、第２反応装置２０との間に改質装置５０が設けられている。第１反応システム１０と、改質装置５０との間には経路Ｌ２が設けられている。第１反応システム１０において副生する水素を含むガスＧ１は、経路Ｌ２を介して改質装置５０に供給される。改質装置５０によって改質されたガスＧ５１は、経路Ｌ５１を介して改質装置５０から排出され、分離装置４０によって分離精製された酸化炭素Ｇ５と共に、原料ガスＧ２として第２反応装置２０に供給される。なお、図４に示す製造システム１０２は一例であり、これに限

定されない。例えば、改質装置５０は、ガスＧ５１と、酸化炭素Ｇ５との混合後の経路に移設されてもよい。

[0051] 改質装置５０は、第１反応システム１０において副生する炭化水素を、酸化分解または水蒸気改質によって、酸化炭素と水素に転化する装置である。改質装置５０において用いられる炭化水素の酸化分解または水蒸気改質の方法は特に限定されず、部分酸化法、オートサーマル式の水蒸気改質法などの公知の方法を用いることができる。

[0052] 本実施形態に係る製造方法は、前記ガス取得工程と、前記転化工程との間に、前記ガス取得工程において副生する炭化水素の少なくとも一部を酸化炭素及び／又は水素に改質する改質工程をさらに含む。

[0053] 本実施形態を用いることによって、原料として供給される炭化水素中の炭素の収率をさらに向上させることができる。

実施例

[0054] (実施例１)

本実施例では、上述の製造システム１００の具体例について説明する。なお、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。他の実施例についても同様である。図５は、実施例１に係る製造システム１００Ａの構成を模式的に示す系統図である。製造システム１００Ａは、プロパンの脱水素反応から得られた水素と、系外から供給された二酸化炭素とからメタノールを製造するシステムである。

[0055] 図５に示すように、製造システム１００Ａは、第１反応システム１０と、第２反応装置２０と、精製装置３０と、各経路Ｌ１～Ｌ７とを備えて概略構成されている。本実施例の第１反応システム１０は、脱水素反応装置１１と、分離装置１２とを備えている。

[0056] 経路Ｌ１から供給されたプロパンは、分離装置１２によって分離された未反応プロパンＧ１３と混合され、混合ガスＧ１１として脱水素反応装置１１に供給される。脱水素反応装置１１においてプロパンを脱水素することによ

り、プロピレンおよび水素を含む混合ガスG 1 2が得られる。

[0057] 混合ガスG 1 2は、分離装置1 2に供給され、プロピレン、メタン等の軽質炭化水素を含む粗水素（水素を含むガスG 1）、未反応プロパンG 1 3、析出物を含む重質炭化水素G 1 4に分離される（分離工程）。これらの分離物のうち、プロピレンは、生成物として経路L 3から排出される。水素を含むガスG 1は、原料ガスとして経路L 2を介して第2反応装置2 0に供給される。第2反応装置2 0には、第2反応装置2 0に供給される原料ガスにおいて、上記式（3）で計算される指標S Nが2となるように、追加の原料ガスとして、二酸化炭素が経路L 4を介して供給される。

[0058] 第2反応装置2 0では、ガスG 1と、供給された酸化炭素とを気相で反応させ、メタノールおよび水に転化させる（転化工程）。転化工程では、生成したメタノールおよび水を逐次凝縮させて気相部から分離することにより反応の進行を促進する。未反応ガスG 2 1は、系外に取り出される。

[0059] 第2反応装置2 0において凝縮されたメタノールおよび水を含む凝縮液G 3は、経路L 5を経て精製装置3 0に供給される。精製装置3 0において、メタノールと水とが分離され、メタノールは経路L 6から、水は経路L 7からそれぞれ排出される。

[0060] 本実施例によれば、脱水素反応装置1 1で発生する水素の6 1 %がメタノール中の水素として利用される。また、本実施例によれば、メタノール1 m o lあたり1 . 0 7 m o lの炭素原子が系外に排出される。この排出される炭素原子は、分離装置1 2から排出される重質炭化水素G 1 4および第2反応装置2 0から排出される未反応ガスG 2 1に由来するものである。

[0061] （実施例2）

本実施例では、上述の製造システム1 0 1の具体例について説明する。図6は、実施例2に係る製造システム1 0 1 Aの構成を模式的に示す系統図である。製造システム1 0 1 Aは、プロパンの脱水素反応から得られた水素と、燃烧工程により発生した二酸化炭素を含む酸化炭素とからメタノールを製造するシステムである。

- [0062] 図6に示すように、製造システム101Aは、第1反応システム10と、第2反応装置20と、精製装置30と、各経路L1～L7とを備えて概略構成されている。分離装置40は、製造システム101Aには備わっていない。本実施例の第1反応システム10は、脱水素反応装置11と、分離装置12と、燃焼装置13と、回収装置14とを備えている。
- [0063] 経路L1から供給されたプロパンは、分離装置12によって分離された未反応プロパンG13と混合され、混合ガスG11として脱水素反応装置11に供給される。脱水素反応装置11においてプロパンを脱水素することにより、プロピレンおよび水素を含む混合ガスG12が得られる。
- [0064] 混合ガスG12は、分離装置12に供給され、プロピレン、メタン等の軽質炭化水素を含む粗水素（水素を含むガスG1）、未反応プロパンG13、析出物を含む重質炭化水素G14に分離される（分離工程）。これらの分離物のうち、プロピレンは、生成物として経路L3から排出される。水素を含むガスG1は、原料ガスとして経路L2を介して第2反応装置20に供給される。
- [0065] 析出物を含む重質炭化水素G14は、燃焼装置13に供給され、経路L1を介して供給された空気G15によって燃焼される。その結果、二酸化炭素、水および窒素の混合物G16が得られる。混合物G16は、回収装置14に供給され、酸化炭素G4と、主に窒素からなるガスG17、および水に分離される。
- [0066] 回収された酸化炭素G4は、系外から経路L4を介して供給される調整用二酸化炭素と混合されて第2反応装置20に供給される。酸化炭素G4と調整用二酸化炭素との混合物を酸化炭素G5と称する。このとき、酸化炭素G5の酸化炭素モル体積と、ガスG1中の水素のモル体積から、上記式（3）を用いて計算される指標SNが2となるように、調整用二酸化炭素が供給される。
- [0067] 第2反応装置20では、実施例1と同様に、水素を含むガスG1と、供給された二酸化炭素（酸化炭素G5）とを気相で反応させ、メタノールおよび

水に転化させる（転化工程）。未反応ガスG 2 1は、系外に取り出される。

[0068] 第2反応装置20において凝縮されたメタノールおよび水を含む凝縮液G 3は、経路L 5を経て精製装置30に供給される。精製装置30において、メタノールと水とが分離され、メタノールは経路L 6から、水は経路L 7からそれぞれ排出される。

[0069] 本実施例によれば、脱水素反応装置11で発生する水素の61%がメタノール中の水素として利用される。また、本実施例によれば、メタノール1molあたり0.59molの炭素原子が系外に排出される。この排出される炭素原子は、第2反応装置20から排出される未反応ガスG 2 1に由来するものである。

[0070] （実施例3）

本発明の他の実施例について以下に説明する。

[0071] 本実施例では、上述の製造システム102の具体例について説明する。図7は、実施例3に係る製造システム102Aの構成を模式的に示す系統図である。製造システム102Aは実施例2の製造システム101Aと同様、プロパンの脱水素反応から得られた水素と、燃焼工程により発生した二酸化炭素を含む二酸化炭素とからメタノールを製造するシステムである。第1反応システム10と、第2反応装置20との間に改質装置50を備える点が、製造システム101Aと異なる。

[0072] 図7に示すように、製造システム102Aは、第1反応システム10と、改質装置50と、第2反応装置20と、精製装置30と、各経路L 1～L 7とを備えて概略構成されている。分離装置40は、製造システム102Aには備わっていない。本実施例の第1反応システム10は、脱水素反応装置11と、分離装置12と、燃焼装置13と、回収装置14とを備えている。

[0073] 経路L 1から供給されたプロパンは、分離装置12によって分離された未反応プロパンG 1 3と混合され、混合ガスG 1 1として脱水素反応装置11に供給される。脱水素反応装置11においてプロパンを脱水素することにより、プロピレンおよび水素を含む混合ガスG 1 2が得られる。

- [0074] 混合ガスG 1 2は、分離装置1 2に供給され、プロピレン、メタン等の軽質炭化水素を含む粗水素（水素を含むガスG 1）、未反応プロパンG 1 3、析出物を含む重質炭化水素G 1 4に分離される（分離工程）。これらの分離物のうち、プロピレンは、生成物として経路L 3から排出される。水素を含むガスG 1は、経路L 2を介して改質装置5 0に供給される。
- [0075] 析出物を含む重質炭化水素G 1 4は、燃焼装置1 3に供給され、経路L 1を介して供給された空気G 1 5によって燃焼される。その結果、酸化炭素、水および窒素の混合物G 1 6が得られる。混合物G 1 6は、回収装置1 4に供給され、酸化炭素G 4と、主に窒素からなるガスG 1 7、および水に分離される。
- [0076] 回収された酸化炭素G 4は、系外から経路L 4を介して供給される調整用二酸化炭素と混合される。酸化炭素G 4と調整用二酸化炭素との混合物を酸化炭素G 5と称する。
- [0077] 改質装置5 0には、ガスG 1に含まれる軽質炭化水素の炭素モル数の2倍のモル数の水が系外から供給される。改質装置5 0では、系外から供給される水と、ガスG 1とを、気相で反応させることにより、ガスG 1に含まれる軽質炭化水素を一酸化炭素、二酸化炭素および水に変換する。未反応の水は、系外に排出される。未反応の水を分離し、経路L 5 1を介して排出されるガスG 5 1は、酸化炭素G 5と混合され、原料ガスG 2として第2反応装置2 0に供給される。
- [0078] このとき、原料ガスG 2内の水素、一酸化炭素および二酸化炭素の体積分率において、上記式（3）で定義される指標S Nが2に近くなるように、調整用二酸化炭素が供給される。
- [0079] 第2反応装置2 0では、上記実施例と同様に、ガスG 5 1（水素を含むガス）と、酸化炭素（酸化炭素G 5）とを気相で反応させ、メタノールおよび水に転化させる（転化工程）。未反応ガスG 2 1は、系外に取り出される。
- [0080] 第2反応装置2 0において凝縮されたメタノールおよび水を含む凝縮液G 3は、経路L 5を経て精製装置3 0に供給される。精製装置3 0において、

メタノールと水とが分離され、メタノールは経路L 6から、水は経路L 7からそれぞれ排出される。

[0081] 本実施例によれば、脱水素反応装置11で発生する水素の71%がメタノール中の水素として利用される。また、本実施例によれば、メタノール1molあたり0.05molの炭素原子が系外に排出される。この排出される炭素原子は、第2反応装置20から排出される未反応ガスG21に由来するものである。

[0082] (比較例)

以下では、比較例について以下に説明する。

[0083] 本比較例では、本発明の範囲外である製造システム500の具体例について説明する。図8は、比較例に係る製造システム500の構成を模式的に示す系統図である。

[0084] 製造システム500は、本発明の範囲内である第2反応装置20の代わりに、本発明の範囲外である反応装置20Aと、分離装置21Aとを備えている点が、実施例1の製造システム100Aと異なる。より詳細には、反応装置20Aは、メタノールの転化反応を行う反応装置であるが、転化されたメタノールおよび水を含む高沸成分を凝縮させて反応系外に出す、内部凝縮型の反応装置ではない。それ以外の構成は、実施例1の製造システム100Aと同様である。

[0085] 実施例1と同様にして分離装置12から排出される粗水素（水素を含むガスG1）は、経路L2を介して原料ガスとして反応装置20Aに供給される。反応装置20Aには、反応装置20Aに供給される原料ガスにおいて、上記式(3)で計算される指標SNが2となるように、追加の二酸化炭素が経路L4を介して供給される。

[0086] 反応装置20Aでは、ガスG1と、供給された二酸化炭素とを気相で反応させ、メタノールおよび水に転化させる。生成したメタノールおよび水は、未反応物とともにガス混合物G18として分離装置21Aに供給される。分離装置21Aにおいて、ガス混合物G18は、気液分離操作により、未反応

ガスG 2 1と、凝縮液G 2 2とに分離される。未反応ガスG 2 1は、系外に取り出される。凝縮液G 2 2は、経路L 5を経て精製装置3 0に供給される。精製装置3 0において、メタノールと水とが分離され、メタノールは経路L 6から、水は経路L 7からそれぞれ排出される。

[0087] 本比較例によれば、脱水素反応装置1 1で発生する水素の1 7 %がメタノール中の水素として利用される。また、本比較例によれば、メタノール1 m o lあたり6 . 5 1 m o lの炭素原子が系外に排出される。この排出される炭素原子は、分離装置1 2から排出される重質炭化水素および分離装置2 1 Aから排出される未反応ガスG 2 1に由来するものである。

[0088] (実施例まとめ)

上記の結果より、メタノール1 m o lあたりの炭素原子の排出量について、本発明の範囲外である比較例では6 . 5 1 m o lであったのに対し、本発明の範囲内である実施例1では、1 . 0 7 m o lであった。このことから、本発明により、メタノール1 m o lあたりの炭素原子の排出量が、大きく低減されていることが実証された。これは、本発明により、原料として供給される炭化水素中の炭素の収率が向上したことを意味する。すなわち、本発明により、効率的にメタノールを製造することができることが実証された。

[0089] また、実施例2のメタノール1 m o lあたりの炭素原子の排出量は0 . 5 9 m o lであったことから、燃焼工程を追加することにより、原料として供給される炭化水素中の炭素の収率がより向上したことが実証された。

[0090] さらに、実施例3のメタノール1 m o lあたりの炭素原子の排出量は0 . 0 5 m o lであったことから、改質工程を追加することにより、原料として供給される炭化水素中の炭素の収率がさらに向上したことが実証された。

符号の説明

[0091] 1 0 0、1 0 0 A、1 0 1、1 0 1 A、1 0 2、1 0 2 A 製造システム

1 0 第1反応システム

2 0 第2反応装置

3 0 精製装置

- 4 0 分離装置
- 5 0 改質装置
- G 1 ガス（水素を含むガス）
- G 2 原料ガス
- G 3 凝縮液
- G 4 酸化炭素

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素の熱分解反応及び／又は脱水素反応から、水素を含むガスを
得るガス取得工程と、
前記ガスの少なくとも一部および酸化炭素を含む原料ガスをメタノールに転化する転化工程と、を含み、
前記転化工程では、転化されたメタノールおよび水を含む高沸成分を凝縮させて反応系外に出すことにより反応を進行させることを特徴とする、メタノールの製造方法。
- [請求項2] 前記ガス取得工程において生成される副生物を燃焼させる燃焼工程をさらに含み、
前記燃焼工程で得られる酸化炭素を前記原料ガスの一部として用いる、請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項3] 前記ガス取得工程は、プロパンの脱水素反応を含む、請求項1または2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項4] 前記ガス取得工程と、前記転化工程との間に、前記ガス取得工程において副生する炭化水素の少なくとも一部を酸化炭素及び／又は水素に改質する改質工程をさらに含む、請求項1から3のいずれか1項に記載のメタノールの製造方法。