

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

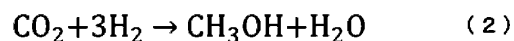
技術分野

[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] 工業的なメタノールの製造は、化石燃料を原料とし、それを改質することにより得られる一酸化炭素、二酸化炭素及び水素を主成分とする合成ガス（以下、「合成原料ガス」又は「原料ガス」ともいう。）を、触媒上で反応させることにより行われる。その反応条件は、圧力50～150kg/cm²、温度160～300℃であり、用いられる触媒は銅・亜鉛を主成分とする触媒である。メタノール合成反応は下記式（1）及び（2）で表される。

[化1]



[0003] 近年では、反応器を多段化した2段合成メタノール合成プロセスが開発されている（例えば、特許文献1及び2参照）。このような2段合成プロセスでは、原料ガスを1段目と2段目に適切に分配して反応量を制御することで、触媒が高温条件下にさらされることを防ぐことができるとともに、触媒層の温度を適切な温度範囲とし、エネルギー使用量を削減し、高いカーボン収率を達成することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開WO2016/063872号公報

特許文献2：国際公開WO2017/175760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 近年、国際的に脱炭素社会の実現に向けた取り組みが活発化している。このような取り組みに対し、メタノールの合成においても環境循環を考慮した工程の開発が求められる。例えば、廃プラスチックや環境リサイクル品等の廃材やバイオマスからは水素だけでなく、COやCO₂といったメタノール原料も得られる。このため、環境循環を考慮したメタノール合成の一環として、原料ガスとしての廃材やバイオマス由来の合成ガスなどの環境循環型ガスを使用することが考えられる。環境循環型ガスは、水素濃度が低く、CO濃度が高い傾向にあり、ガス中のH₂、CO、CO₂の各成分（モル比）をM値 = $[H_2] / ([2CO] + [3CO_2])$ で示した場合、当該M値が1以下と低いことが多い（以下、M値が1以下のガスを「低M値ガス」と称することがある）。
- [0006] 上述のように、多くの低M値ガスではCO濃度が高い傾向にある。高CO濃度ガスはメタノール合成反応の反応性が高く、効率的にメタノール合成できる可能性がある。しかし、メタノール合成反応は発熱反応であるため、触媒層の発熱が過剰とならないよう注意する必要がある。触媒が高温条件下にさらされると、触媒劣化や副生成物生成の観点から好ましくない。この点、上述の特許文献1及び2では、2段合成プロセスを用い、原料ガスを1段目と2段目に適切に分配して反応量を制御することで、触媒が高温条件下にさらされることを防ぐことができる。
- [0007] 一方、低M値ガスではメタノール合成に使用する場合水素が不足している。しかし、このように水素が少ない低M値ガスを必要水素量論比の大きいメタノール合成プロセスに活用した例は少なく、低M値ガスを用いたメタノールの製造方法において効率的な製造方法の開発が求められている。具体的には、これらメタノール合成においては、合成圧力を低くし、圧縮機の負荷を低減することでエネルギー効率を高めることも課題の一つとして挙げられている。
- [0008] 本発明は上述の課題を解決すべく、メタノール合成において、低M値ガス

を使用でき、且つ、エネルギー効率に優れた、メタノール製造方法及びメタノール製造装置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

[0009] 本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討を進めた。その結果、特定のプロセスによって、低M値ガスを使用した場合であっても、エネルギー消費量を低く維持したままメタノールを合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] < 1 >

水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する合成工程と、

前記合成工程を経て得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離工程と、を含むメタノール製造方法であって、

少なくとも2つの前記合成工程と、少なくとも2つの前記分離工程とを含む合成ループを有し、

前記合成ループにおいて、最終分離工程で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値 ($M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$) が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る原料ガス混合工程と、

前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合工程に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合工程に供給する分配比調整工程と、

前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合工程と、

前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1合成工程と、

前記第1合成工程で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離す

る第1分離工程と、

最終的に未反応ガスと前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合工程と、

前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終合成工程と、

前記最終合成工程で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離工程と、

を含む前記メタノール製造方法。

<2>

前記原料ガスのM値が0.8以上0.95以下である、前記<1>に記載のメタノール製造方法。

<3>

前記原料ガスが、環境循環型ガスを含む、前記<1>又は前記<2>に記載のメタノール製造方法。

<4>

前記メイクアップガスの50モル%以上100モル%以下を前記第1混合工程に分配する、前記<1>～前記<3>のいずれか1つに記載のメタノール製造方法。

<5>

前記原料ガス混合工程において得られた前記メイクアップガスを昇圧する、前記<1>～前記<4>のいずれか1つに記載のメタノール製造方法。

<6>

前記メイクアップガスのモル流量に対する前記メイクアップガスと混合される前記最終未反応ガスのモル流量の比である循環比が、0.6～2.0である、前記<1>～前記<5>のいずれか1つに記載のメタノール製造方法。

<7>

前記循環比が0.8～1.5である、前記<6>に記載のメタノール製造方法。

< 8 >

水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する反応器と、前記反応器において得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離装置と、を備えるメタノール製造装置であって、

少なくとも2つの前記反応器と、少なくとも2つの前記分離装置とを備える合成ループを有し、且つ、

前記合成ループにおいて、最終分離装置で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値（ $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ ）が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る原料ガス混合手段と、

前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合手段に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合手段に供給する分配比調整機構と、

前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合手段と、

前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1反応器と、

前記第1反応器で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する第1分離装置と、

最終的に未反応ガスと前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合手段と、

前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終反応器と、

前記最終反応器で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離装置と、

を備えた前記メタノール製造装置。

発明の効果

[0011] 本発明によると、メタノール合成において、低M値ガスを使用でき、且つ、エネルギー効率に優れた、メタノール製造方法及びメタノール製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明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]比較例相当（１段合成プロセス）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3]比較例相当（水素回収装置なし）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4]実施例１、比較例１及び比較例２に対応する各ライン内の物質収支を示す表である。

[図5]実施例２－１、及び、比較例４に対応する各ライン内の物質収支を示す表である。

[図6]実施例３、比較例５に対応する各ライン内の物質収支を示す表である。

[図7]分配比及び循環比の調整と消費エネルギーとの関係について実施例４の結果を示すグラフである。

[図8]原料ガスのM値と消費エネルギーとの関係について実施例５の結果を示すグラフである。

[図9]実施例５－２、実施例５－６、及び、実施例５－１０に対応する各ライン内の物質収支を示す表である。

[図10]実施例５－１５、及び、実施例５－１９に対応する各ライン内の物質収支を示す表である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

[0014] 《本実施形態のメタノール製造方法》

本実施形態のメタノール製造方法（以下、単に「本実施形態の製造方法」と称することがある）は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する合成工程と、前記合成工程を経て得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離工程と、を含むメタノール製造方法であって、少なくとも2つの前記合成工程と、少なくとも2つの前記分離工程とを含む合成ループを有し、前記合成ループにおいて、最終分離工程で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値（ $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ ）が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る原料ガス混合工程と、前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合工程に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合工程に供給する分配比調整工程と、前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合工程と、前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1合成工程と、前記第1合成工程で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する第1分離工程と、最終的に未反応ガスと前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合工程と、前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終合成工程と、前記最終合成工程で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離工程と、を含む。

[0015] また、本実施形態のメタノール製造装置は、上述のメタノール製造方法に用いる装置である。より詳細には、本実施形態のメタノール製造装置は、水

素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する反応器と、前記反応器において得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離装置と、を備えるメタノール製造装置であって、少なくとも2つの前記反応器と、少なくとも2つの前記分離装置とを備える合成ループを有し、且つ、前記合成ループにおいて、最終分離装置で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値（ $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ ）が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る原料ガス混合手段と、前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合手段に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合手段に供給する分配比調整機構と、前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合手段と、前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1反応器と、前記第1反応器で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する第1分離装置と、最終的に未反応ガスと前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合手段と、前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終反応器と、前記最終反応器で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離装置と、を備える。

[0016] 本実施形態の製造方法は、多段合成プロセスを用いた合成方法であり、且つ、最終未反応ガスの一部から水素リッチガスを回収し原料ガスに混合する原料ガス混合工程と、第1混合工程及び最終混合工程において未反応ガスと混合されるメイクアップガスの分配比を調整する分配比調整工程とを含む。本実施形態の製造方法は、原料ガスに水素リッチガスを混合し、且つ、各混合工程に供給されるメイクアップガスの分配比を諸条件に応じて適宜調整することで、例えば、圧縮機動力の増加を抑制でき、エネルギー効率を低下さ

せることなく、各合成工程に供給される合成ガスのM値を所望の範囲に制御することができる。これにより、本実施形態の製造方法は、原料ガスとして低M値ガスを用いても、優れたエネルギー効率にてメタノールを合成することができる。

[0017] さらに、本実施形態の製造方法によれば、各合成工程に供給される合成ガスの分配比を調整することで、エネルギー消費量を少なく保持したまま反応器入口の合成ガスのM値を所望の範囲に容易に制御することができる。この点、例えば、新井弘通（1978）「固体触媒を用いた一酸化炭素の水素化（I）」，油化学第27巻第8号，pp. 491－500等に記載のある通り、メタノール合成では副生成物（エタノール・アセトン・メチルエチルケトン・パラフィン等）がCO含有量やH/Cによって増減することが知られている。このため、本発明によれば、メイクアップガスの分配比を調整することで、消費エネルギーの増大を抑制しながら、副生成物生成量をコントロールできる。

[0018] 以上のように本実施形態のメタノール製造方法及びメタノール製造装置によれば、反応性の高い低M値ガス（＝高CO濃度ガス）を使用しつつ、メタノール合成プロセスを高効率化（＝圧縮機動力の増加を抑制）するとともに、エネルギー消費量を少なく保持したまま副生成物生成量をコントロールできる。また、本実施形態のメタノール製造方法及びメタノール製造装置によれば、例えば、原料ガスとしてバイオマス由来ガス等の環境循環型ガスを用いてもメタノール合成プロセスの高効率化を図ることができるため、環境循環型社会の実現にも寄与することができる。

以下、本実施形態のメタノール製造方法及びメタノール製造装置について説明する。

[0019] ＜合成工程・分離工程＞

本実施形態の製造方法は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する合成工程と、前記合成工程を経て得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離工程と、を含む。当該工程においては

、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する反応器、及び、前記反応器において得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離装置を用いることができる。

[0020] (合成工程)

本実施形態において「合成工程」は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する工程の総称を意味する。本実施形態の製造方法は少なくとも2つの合成工程（第1合成工程、及び、最終合成工程）を含むものであり、例えば、本実施形態の製造方法が3以上の合成工程を含む（ $n \geq 3$ ）場合、第1合成工程、…、第（ $n - 1$ ）合成工程、及び、最終合成工程を含む。

以下、同様に、“第1～”及び“最終～”と称した場合、本実施形態の製造方法が3以上の合成工程を含む（ $n \geq 3$ ）場合、各々、“第1～”、…、“第（ $n - 1$ ）～”、“最終～”を含む。各合成工程の詳細については後述する。

[0021] (合成ガス)

本実施形態において「合成ガス」は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含み、メタノール合成反応の対象となるガスの総称を意味する。本実施形態において“合成ガス”には、例えば、後述の原料ガス、メイクアップガス、各混合ガス（第1混合ガス、最終混合ガス等）、一部の未反応ガスなどが含まれる。

[0022] (分離工程)

本実施形態において「分離工程」は、合成工程を経て得られた反応混合物から未反応ガスを分離する工程の総称を意味する。本実施形態の製造方法は少なくとも2つの分離工程（第1分離工程、及び、最終分離工程）を含む。本実施形態においては、例えば、合成ループが有する少なくとも2つの分離工程のうちの少なくとも1つの分離工程が、ガス状の反応混合物を冷却することで生じるメタノールを含む液を気液分離器によって分離することができる。各分離工程の詳細は後述する。

[0023] (反応混合物)

本実施形態において「反応混合物」は、合成工程の出口成分であって、合成工程における反応によった生じた成分と未反応成分との混合物の総称を意味し、少なくとも、メタノールと未反応ガスとを含む。本実施形態において“反応混合物”には、例えば、後述の第1反応混合物、最終反応混合物などが含まれる。

[0024] (未反応ガス)

本実施形態において「未反応ガス」は、分離工程において反応混合物から分離された未反応ガスの総称を意味し、少なくとも、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む。例えば、本実施形態において“未反応ガス”には、後述の第1未反応ガス、最終未反応ガスなどが含まれる。

[0025] <合成ループ>

本実施形態において「合成ループ」は、少なくとも2つの前記合成工程と、少なくとも2つの前記分離工程とを含む。合成ループは、少なくとも1つの合成工程と少なくとも1つの分離工程とを経たガスが最終合成工程と最終分離工程とを経て、最終分離工程において分離された未反応ガスがメイクアップガスと混合されて、第1合成工程における第1混合ガスとして用いられることで形成される。合成ループは、少なくとも2つの反応器と、少なくとも2つの分離装置とを用いることができる。

[0026] 合成ループへの物質の出入りのうちの“入り”として、低M値ガスと水素リッチガスとの混合物であるメイクアップガスが分配比調整工程にて分配比が調整され、複数の流れに分割された後に各合成工程前の混合工程から合成ループに導入される。また、物質の出入りのうちの“出”として、分離工程において反応混合物中の反応生成物が分離されて合成ループ外へ抜き出されると共に、不活性成分の蓄積を防ぐための最終未反応ガスの一部が合成ループ外に取り出される。

[0027] また、各分離段階での未反応ガスは、次の混合工程、合成工程及び分離工程に導かれ、各未反応ガスは直列に全反応器に導入され得る合成ループを形

成する。合成ループにおいては、予熱工程、昇圧工程、減圧工程、冷却工程などを含んでもよい。

[0028] 予熱工程においては、合成工程に供給される合成ガスを昇温する等の目的で予熱器を用いることができる。予熱器としては、例えば、合成工程に供給される合成ガスを所定の温度に昇温するために、各合成工程を経て得られる反応混合物（通常はガス状）と熱交換する熱交換器などが挙げられる。なお、予熱器などの熱交換器は反応混合物の冷却にも用いることができる。

[0029] 昇圧工程においては、昇圧のための循環機を少なくとも1つ備えることが好ましい。また、昇圧工程においては、昇圧による昇温が可能になるため、例えば各混合ガスを予熱する際に必要となる温度を低下させることができる。予熱の際に用いる温度を低下させると、予熱器での低温側の流体と高温側の流体の温度差が大きくなるため、予熱器における熱交換量（熱回収量）を増大させたり、熱交換器のサイズを小さくしたりすることも可能となる。循環機には乾き度の高い流体を導入することが好ましい。より具体的には、分離工程の後で飽和状態の凝縮性気体を有する流体を予熱することで乾き度を上げるか、或いは乾き度の高い流体（例えば、メイクアップガス）を混合することで乾き度を上げるか、或いはその両方を行うことが好ましい。これにより、循環機内での凝縮液滴の発生をより抑制することができるので、機械的な故障やエネルギー損失の増大を更に防止することが可能となる。

[0030] さらに、合成ループは減圧工程を有してもよい。減圧工程は、未反応ガスをその後にメイクアップガスと混合する前に減圧することができ、例えば、最終分離工程で得られた最終未反応ガスを、第1混合工程の前に減圧する最終未反応ガス減圧工程とすることができる。これにより、前段の最終分離工程における圧力を高めることができるため、最終分離工程での気液の分離効率を更に向上させることが可能となる。同様に、減圧工程は、各分離工程で得られた未反応ガスを減圧する未反応ガス減圧工程であってもよい。

[0031] <原料ガス混合工程>

本実施形態において原料ガス混合工程は、前記合成ループにおいて、最終分離工程で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値（ $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ ）が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る工程である。本工程においては、M値が1以下の原料ガスに水素リッチガスを混合することで、M値が1を超える原料ガスを用いた場合、又は、水素リッチガスを混合せずにM値が1以下の原料ガスをそのまま用いた場合に比して、未反応ガスの低減、合成圧力の低下、及び、圧縮機の負荷を低減することができる。

[0032]（最終分離工程）

本実施形態において「最終分離工程」は、最終合成工程で得られた最終反応混合物から最終未反応ガスを分離する工程であり、最終合成工程からの出口ガス（ガス状の反応混合物）に含まれる未反応ガスの少なくとも一部を分離する。最終分離工程の詳細については後述する。

[0033]（最終未反応ガス）

本実施形態において「最終未反応ガス」は、最終分離工程で最終反応混合物から分離された未反応ガスであり、最終未反応ガスの少なくとも一部が水素回収装置に供給される。最終未反応ガスの少なくとも一部には、少なくとも、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とが含まれる。また、最終未反応ガスは、その一部を不活性成分の蓄積を防ぐために“パージガス”として系外に排出してもよい。

[0034]（水素回収装置）

本実施形態において「水素回収装置」は、最終未反応ガスの少なくとも一部が供給され、供給された最終未反応ガスから、水素濃度の高い水素リッチガスを排出する装置である。水素回収装置は、i) 上述の最終未反応ガスの一部を供給して、原料ガスに混合する水素リッチガスと、系外に排出するガスと分離する構成としてもよいし、ii) 最終未反応ガスの全てを供給して

、水素リッチガスと、メイクアップガスに混合される未反応ガスとに分離する構成であってもよい。本実施形態においては、メイクアップガスのM値、及び、不活性成分の蓄積を防止する観点から、前記 i) の構成が好ましい。なお、前記 i i) の構成においては、水素回収装置により水素リッチガスと分離された後の未反応ガスの一部を系外に排出する構成であってもよい。

[0035] 水素回収装置は、最終未反応ガスから水素ガスを選択的に回収できる装置であれば特に限定されることはないが、例えば、圧力スイング吸着装置（P S A ; P r e s s u r e S w i n g A d s o r p t i o n）など公知の水素回収手段を適宜選定して用いることができる。水素回収装置の水素回収能についても特に限定はないが、例えば、水素分離率が50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。

[0036] （水素リッチガス）

本実施形態において「水素リッチガス」は、水素回収装置によって回収された水素を含むガスである。水素リッチガスの水素濃度は、メイクアップガスのM値を効果的に高めるため、80～100体積%であることが好ましく、90～100体積%がさらに好ましい。

[0037] （原料ガス）

本実施形態において「原料ガス」とは、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み、且つ、 $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ が1以下の合成ガスを意味する。原料ガスとしては、M値が1以下のガスであれば特に限定なく用いることができるが、例えば、天然ガスの改質ガス、天然ガスの部分酸化ガス、石炭ガス化ガス等の所謂“化石燃料由来ガス”や、廃材（例えば、廃プラスチックや環境リサイクル品）由来のプラスチックガス化ガス、バイオマス由来のバイオマスガス化ガス、消化ガス（メタン発酵ガス）由来ガスなどの“環境循環型ガス”を用いることができる。環境循環の促進等の観点からは、原料ガスとして、環境循環型ガスを含むことが好ましい。なお、上述の「廃材」及び「バイオマス」には、例えば、廃棄プラスチック、環境リサイクル品の他、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、資源作物が含

まれ、具体的には、家畜排せつ物、食品廃棄物、廃棄紙、黒液（パルプ工場廃液）、下水汚泥、し尿汚泥、建設発生木材、製材工場等残材、稲わら、麦わら、もみがら、林地残材、糖質資源（さとうきび等）、でんぷん資源（とうもろこし等）、油脂資源（なたね等）、柳、ポプラ、スイッチグラス等が含まれる。廃材由来のプラスチックガス化ガス、及びバイオマス由来のバイオマスガス化ガスは、これら廃材及びバイオマスから公知の手段を用いて得ることができる。

[0038] ただし、本実施形態における原料ガスは、上述で例示された環境循環型ガスや化石燃料由来ガスに限定されるものではなく、例えば、環境循環型ガス、化石燃料由来ガス、後述の CO_2 発生源由来のガス、及び、後述の H_2 発生源由来のガスから選ばれる2種以上を組み合わせたガスや、これらガスを、シフト反応器、水蒸気改質、吸着設備等によって組成調整をおこなったガスを用いることができる。例えば、化石燃料由来ガスや環境循環型ガスは、後述の CO_2 発生源由来のガス、及び、後述の H_2 発生源由来のガスを組み合わせて生成したものであってもよい。さらに、原料ガスとしては、水素及び二酸化炭素ガスを含み一酸化炭素を含まないガスを用いてもよい。

前記 CO_2 発生源由来のガスは少なくとも CO_2 を含むガスであり、これら CO_2 としては、例えば、火力発電由来の CO_2 、バイオマス発電由来ガス CO_2 、天然ガスの随伴 CO_2 、化学物質製造時の副生 CO_2 、下水処理消化ガスの随伴 CO_2 、メタン発酵由来の CO_2 、鉱物プロセス由来の CO_2 （セメント、アルミニウム他）、鉄鋼産業由来の CO_2 、廃棄物燃焼処理時の CO_2 等が挙げられる。

前記 H_2 発生源由来のガスは少なくとも H_2 を含むガスであり、これら H_2 としては、例えば、石油精製設備由来の水素、化学プロセス由来の水素（例えば、化石燃料由来、副生水素、余剰水素等）、ブルー水素（Carbon dioxide Capture and Storage（CCS）を使用した水素）、電解水素（アルカリ水電解、食塩水電解、再生可能エネルギーを使用した電解水素、その他電解水素）が挙げられる。

[0039] 本実施形態のメタノール合成方法においては、水素回収装置から得られた水素リッチガスと混合される前のガスが原料ガスであり、原料ガスに水素リッチガスが混合されることによってメイクアップガスとなる。

[0040] 原料ガスは、M値が1以下である“低M値ガス”であれば特に限定はないが、環境循環型ガスを用いる観点、及び、圧縮機の負荷の低減によるエネルギー効率向上の観点から、例えば、原料ガスのM値は、1.00以下であることが好ましく、0.8以上0.95以下であることがさらに好ましく、0.85以上0.95以下が特に好ましい。

[0041] (メイクアップガス)

本実施形態において「メイクアップガス」は、原料ガスと水素回収装置から得られた水素リッチガスとが混合された合成ガスを意味する。すなわち、原料ガスに水素回収装置から得られた水素リッチガスが混合されるとメイクアップガスとなる。複数の流れに分割される前（合成ループ導入前）のメイクアップガスのM値は、特に限定されるものではないが、例えば、1.0を超え2.0以下であるものが好ましく、1.01以上2.00以下が更に好ましく、1.05以上1.50以下がさらに好ましい。

[0042] -メイクアップガスの昇圧-

原料ガス混合工程においては、得られたメイクアップガスを昇圧することができる。メイクアップガスは、例えば、圧縮機等によって昇圧することができる。また、メイクアップガスの昇圧は、例えば、メイクアップガスが複数の流れに分割される前に行うことができる。

[0043] メイクアップガスは、反応圧力まで昇圧されることが好ましい。メイクアップガスの反応圧力としては、例えば、4.9～14.7 MPa-G（50～150 kg/cm²-G）とすることができ、5.9～10.8 MPa-G（60～110 kg/cm²-G）が好ましい。

[0044] <分配比調整工程>

本実施形態において「分配比調整工程」は、メイクアップガスの分配比を調整し、分配比に応じてメイクアップガスの0モル%超100モル%以下を

第1混合工程に供給し、メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合工程に供給する工程である。当該工程には、例えば、制御装置と電氣的に結合されたバルブ等を有する分配比調整機構を用いることができる。本実施形態において、メイクアップガスは、合成ループに導入する前に複数の流れに分割され、合成ループ内に存在する複数の合成工程における合成ガスの一部として、合成ループに導入される。本実施形態においては、第1混合工程、及び、最終混合工程に供給するメイクアップガスの分配比を調整することができる。換言すると本実施形態においては、メイクアップガスの少なくとも一部を第1混合工程に供給し、メイクアップガスの残量の少なくとも1部を最終混合工程に供給してもよいし、メイクアップガスの全量（100モル%）を第1混合工程のみに供給してもよい。さらに、本実施形態の製造方法が3以上の合成工程を含む（ $n \geq 3$ ）場合、メイクアップガスの少なくとも一部を第1混合工程に供給し、メイクアップガスの残量を最終混合工程を含む各工程の全てに供給してもよいし、メイクアップガスの全量（100モル%）を第1混合工程に供給してもよい。また、本実施形態の製造方法が3以上の合成工程を含む（ $n \geq 3$ ）場合、メイクアップガスの少なくとも一部を第1混合工程に供給し、メイクアップガスの残量を最終混合工程を含む各工程の少なくとも一部にのみ供給してもよい。この場合、メイクアップガスの残量を最終混合工程には供給せず、他の混合工程のみに供給してもよい。

[0045]（分配比）

メイクアップガスの分配比は、最初のメタノール合成工程（第1合成工程）に供給する混合ガス（第1混合ガス）に含まれるメイクアップガスのモル流量がメイクアップガスの全体量に対して0モル%超100モル%以下であり、好ましくは50モル%以上100モル%以下であり、さらに好ましくは80モル%以上100モル%以下となるように設定される。例えば、メイクアップガスの分配比を“第1混合ガスに供給されるメイクアップガスのモル量／分配前のメイクアップガスの全量”と定義すると、0超1以下であり、

0.5以上1以下が好ましく、さらに好ましくは0.8以上1.0以下である。各混合工程において未反応ガスに混合するメイクアップガスの分配比は、各合成工程における合成条件及び各分離工程における分離条件によって好適な範囲が異なるが、例えば、合成工程における所望の反応器入口ガス組成に応じて調整することができ、また、所望とする各反応器の温度に応じて調整することもできる。なお、ここで所望の温度とは、後述のメタノール合成反応における温度である。これにより、合成工程での反応器の温度を容易に制御することが可能となる。

[0046] 上述のように、最終混合工程には全体量に対して0モル%以上100モル%未満のメイクアップガスが供給される。第1混合工程より後の混合工程に供給されるメイクアップガスは、第1混合工程に供給されるメイクアップガスを差し引いた残量となる。具体的には、2段合成プロセスの場合、最終混合工程に相当する第2混合工程に供給されるメイクアップガスのモル流量は、メイクアップガスの全体量に対して0モル%以上100モル%未満であり、好ましくは0モル%以上50モル%以下である。例えば、1つの実施態様として、分離工程における分離方法として凝縮分離方法を用いて、2つの合成工程と2つの凝縮分離工程とを有する製造方法とすることができる。本実施態様では、例えば、第1凝縮分離工程の出口ガス温度を20℃～100℃、好ましくは、40℃～80℃とすることができる。

なお、第3合成工程以降が存在する場合、第1混合工程及び第2混合工程に供給したメイクアップガスのモル流量の和をメイクアップガスの全体量の100%未満とする場合は、残りのメイクアップガスを第3混合工程以降の各メタノール混合工程に適宜分割することができる。また、第3合成工程以降が存在する場合であって、第1混合工程及び第2混合工程に供給したメイクアップガスのモル流量の和がメイクアップガスの全体量の100%とする場合は、メイクアップガスを第3合成工程以降の各メタノール合成工程には分割供給しないように構成することができる。

[0047] <合成ループ導入後の流れ>

本実施形態において、メイクアップガスが合成ループ後に導入された後、少なくとも1つの合成工程と少なくとも1つの分離工程とを経たガスが最終合成工程と最終分離工程とを経て、最終分離工程において分離された未反応ガスが、第1混合工程にてメイクアップガスと混合され第1合成工程における合成ガスとして用いられる。また、各分離段階での未反応ガスは、次の混合工程、合成工程及び分離工程に導かれ、各未反応ガスは直列に全反応器に導入され得る合成ループを形成する。この合成ループ内でガスを循環させるために、本実施形態においては、上述のように、昇圧のための循環機を用いた昇圧工程や減圧工程を有してもよい。本実施形態においては、以下のように少なくとも、第1混合工程、第1合成工程、及び、第1分離工程と、最終混合工程、最終合成工程、及び、最終分離工程とを含む。

[0048] <第1混合工程>

本実施形態における「第1混合工程」は、前記分配比調整工程にて分配されたメイクアップガスと最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る工程である。本実施形態の製造方法においては、分配比に応じて各混合工程にメイクアップガスが供給されるように合成ループにメイクアップガスが導入される。

[0049] “最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガス”は、最終未反応ガスの一部であり、少なくとも、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とが含まれる。上述の残りのガスが混合されたメイクアップガスのM値（第1反応工程の入口M値）は、特に限定されるものではないが、例えば、1.5以上3以下であるものが好ましく、1.8以上2.5以下がさらに好ましい。本実施形態の製造方法は、分配比調整工程を含むことによってエネルギー効率を保ったまま反応器入口M値を容易に調整することができる。

[0050] <第1合成工程>

本実施形態における「第1合成工程」は、前記第1混合ガスからメタノールを合成する工程である。第1合成工程においては、第1混合ガスが反応器に供給され、反応器内のメタノール合成反応によって、メタノールや未反応

ガスを含む第1反応混合物が生成される。第1反応混合物は次工程である第1分離工程へと排出される。第1混合ガスは、予熱工程（第1予熱工程）にて、第1合成工程に供給される前に予熱することができる。この際、第1予熱工程において第1混合ガスを予熱する熱源としては第1合成工程によって得られた第1反応混合物を用いることができ、第1反応混合物との熱交換にて第1混合ガスを予熱することができる。合成工程の詳細については後述する。

[0051] <第1分離工程>

本実施形態における「第1分離工程」は、前記第1合成工程で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する工程である。第1分離工程においては気液分離器等の分離装置に第1反応混合物が供給され、凝縮作用など公知の分離手段によって第1反応混合物から第1未反応ガスが分離される。第1分離工程において分離された第1未反応ガスは次工程の混合工程へと排出される。分離工程の詳細については後述する。

[0052] <最終混合工程>

本実施形態における「最終混合工程」は、最終的に未反応ガスと前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る工程である。ここで、「最終的に未反応ガスと分配比調整工程にて分配されたメイクアップガスとを混合する」とは、少なくとも最終混合工程の前段の分離工程で反応混合物から分離された未反応ガスとメイクアップガスとを混合することを意味する。すなわち、最終混合工程においては、多段合成プロセスの構成（ n 段構成）に応じて、第（ $n-1$ ）分離工程（2段合成プロセスの場合には第1分離工程）において反応混合物から分離された未反応ガスと、メイクアップガスと、を混合する。但し、分配比調整工程にて最終混合工程に対するメイクアップガスの分配比が0モル%の場合には、最終混合工程の前段の分離工程から得られた未反応ガスがそのまま最終合成工程に供給される。

[0053] <最終合成工程>

本実施形態における「最終合成工程」は、最終混合ガスからメタノールを合成する工程である。本実施形態における「最終合成工程」は、多段合成プロセスの構成（ n 段構成）に応じて、第（ $n - 1$ ）合成工程（2段合成プロセスの場合には第1合成工程）の後に、各合成工程を経た反応混合物から分離された未反応ガスとメイクアップガスとを混合して得られる最終混合ガスからメタノールを合成する工程であれば、特に限定されない。最終合成工程においては、最終混合ガスが反応器に供給され、反応器内のメタノール合成反応によって、メタノールや未反応ガスを含む最終反応混合物が生成される。最終反応混合物は次工程である最終分離工程へと排出される。

[0054] 最終合成工程は、例えば、本実施形態の製造方法が2段合成プロセスの場合、第2混合ガスからメタノールを合成する工程（第2合成工程）となる。また、本実施形態の製造方法が3段合成プロセスの場合、第2合成工程で得られた第2反応混合物から第2未反応ガスを分離し、その第2未反応ガスとメイクアップガスとを混合して得られる第3混合ガスから、メタノールを合成する工程（第3合成工程）を最終合成工程とすることができる。最終混合ガスは、予熱工程（最終予熱工程）にて、最終合成工程に供給される前に予熱することができる。この際、最終予熱工程において最終混合ガスを予熱する熱源としては最終合成工程によって得られた最終反応混合物を用いることができ、最終反応混合物との熱交換にて最終混合ガスを予熱することができる。合成工程の詳細については後述する。

[0055] <最終分離工程>

本実施形態における「最終分離工程」は、前記最終合成工程で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する工程である。最終分離工程においては気液分離器等の分離装置に最終反応混合物が供給され、凝縮作用など公知の分離手段によって最終反応混合物から最終未反応ガスが分離される。最終分離工程において分離された最終未反応ガスは例えば一部が分離されたのち、第1混合工程に供給されメイクアップガスと混合される。

[0056] 最終分離工程は、例えば、本実施形態の製造方法が2段合成プロセスの場合

合、第2合成工程で得られた第2反応混合物から第2未反応ガスを分離する工程（第2分離工程）となる。また、本実施形態の製造方法が3段合成プロセスの場合、第3合成工程で得られた第3反応混合物から第3未反応ガスを分離する工程（第3分離工程）を最終分離工程とすることができる。分離工程の詳細については後述する。

[0057] <合成工程>

上述のように、本実施形態の製造方法には、少なくとも第1合成工程、及び、最終合成工程が含まれる。以下、合成工程について説明する。

[0058] 各合成工程においては合成ガスからメタノールを合成する。合成工程において用いられる反応器は、触媒層を有すると共に反応で生じる熱を触媒層から取り除く機構（除熱機構）を有するものであると好ましい。

[0059] 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ことが好ましい。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。

[0060] 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、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。

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、2.0～3.0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、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2.0～3.0 g/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。さらには、合成工程において用いられる触媒として、銅原子及び亜鉛原子を原子比（銅／亜鉛）2.0～3.0で含み、アルミナを3～20質量%含み、かつ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、前記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、前記混合物を密度が2.0～3.0 g/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た触媒を用いることができる。ただし、本実施形態に用いる触媒は上述の触媒及び上述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。

[0061] 触媒層からの除熱方法としては、冷却材に加圧沸騰水を用いて間接的に触媒層と加圧沸騰水との間で熱交換する方法が好ましい。ここで、加圧沸騰水とは、触媒層からの除熱の際に潜熱を利用できるように沸騰する水である。また、そのような除熱方法に係る除熱機構としては、例えば、触媒層のガス流れ方向に対して向流方向又は並流方向に加圧沸騰水を流通させる冷却機構、及び、触媒層のガス流れ方向に直交する形で加圧沸騰水を流通させる冷却機構が挙げられる。より具体的には、例えば、触媒層のガス流れ方向に平行な内管を有し、その内管の内側に触媒層を形成し冷却材をその内管の外側に流通させる多管式反応器、触媒層のガス流れ方向に平行な内管を有し、触媒層を内管の外側に形成し冷却材をその内管の内側に流通させる多管式反応器

、及び、触媒層のガス流れ方向に直交する方向に配置した内管内に冷却材を流通させる層間冷却式反応器などが挙げられる。冷却材である加圧沸騰水の温度は、 $210 \sim 260^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

加圧沸騰水との間接熱交換による触媒層の反応温度の制御は、少なくとも最終合成工程（最終反応器）において行うことができるが、全ての合成工程において加圧沸騰水との間接熱交換により触媒層の反応温度を制御するのが好ましい。なお、複数の反応器において加圧沸騰水を冷却材に用いる場合、それぞれの反応器における加圧沸騰水の温度は互いに同一であっても異なっているてもよい。

[0062] 各合成工程に供給される合成ガスは、好ましくは予熱器により $180 \sim 260^{\circ}\text{C}$ に昇温された後、合成工程に供給されることが好ましい。各合成工程に供給される際の合成ガス温度は、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、好ましい合成ガス温度は $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。反応器におけるエネルギー回収の観点から、より好ましい反応器入口のガス温度は、触媒層の冷却に用いられる加圧沸騰水の温度よりも高い温度である。

[0063] 各合成工程におけるメタノールの合成反応は、よく知られているように、例えば、圧力 $4.9 \sim 14.7 \text{ MPa-G}$ ($50 \sim 150 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$)、温度 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の条件で行われると好ましい。メタノール合成反応における圧力及び温度は、より好ましくは、圧力 $5.4 \sim 10.8 \text{ MPa-G}$ ($55 \sim 110 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$)、温度 $200 \sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは、圧力 $5.9 \sim 10.8 \text{ MPa-G}$ ($60 \sim 110 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$)、温度 $200 \sim 270^{\circ}\text{C}$ である。

[0064] 複数の反応器が同じ触媒量を有する場合、各メタノール合成工程におけるメタノール生成量のうちの最小量に対する最大量の比は、好ましくは $1 \sim 3$ であり、より好ましくは $1 \sim 2$ である。

[0065] <分離工程>

上述のように、本実施形態の製造方法には、少なくとも第1分離工程、及

び、最終分離工程が含まれる。以下、分離工程について説明する。

[0066] 各分離工程においては、合成工程を経て得られた反応生成物を含む反応混合物から未反応ガスを分離する。言い換えれば、上述の反応混合物に含まれるメタノール又はメタノール及び水と未反応ガスとを分離する。分離方法としては、例えば、合成工程からの出口ガスを冷却し、冷却によって生じる凝縮液を気液分離器によって分離する凝縮分離方法、及び分離膜を用いた膜分離方法が挙げられ、これらの中では凝縮分離方法が好ましい。本実施形態においては、凝縮分離方法を用いた分離工程（凝縮分離工程）が合成ループ内に少なくとも2つ設けられ、それらのうちの1つは、最終合成工程の後の最終凝縮分離工程であることが好ましい。凝縮分離工程において冷却される流体は、当該凝縮分離工程の前の合成工程からの出口ガス（ガス状の反応混合物）であり、合成されたメタノールを含む。メタノールを含む液を凝縮液として得る方法としては、例えば、反応器に供給される合成ガスとの相互熱交換やエアフィンクーラーなどによる空冷、冷却水やブラインなどの冷却材による冷却などが挙げられる。冷却対象となる流体（反応混合物）の冷却前の初期温度と冷却後の目標温度に応じて、凝縮液を得る方法は1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いられる。或いは、本実施形態の製造方法において用いられ得る減圧機によってガスを膨張させるのに伴う冷却を利用して凝縮液を得る手法を組み合わせることもできる。得られた凝縮液は、気液分離器（単に「分離器」ともいう。）を用いて分離することが一般的である。これら冷却器（凝縮器）と分離器との組み合わせとしては、冷却器と分離器とを1つずつ組み合わせたものであってもよく、冷却器と分離器とを複数ずつ組み合わせたものであってもよい。冷却器と分離器とが複数組み合わされた例としては、例えば、特開昭61-257934号公報に記載のものが挙げられる。より具体的には、合成工程を経て得られる反応混合物を冷却し、メタノールを主成分とする反応生成物を凝縮し分離するに際し、凝縮器を2段に分け、前段の凝縮器の伝熱表面温度を反応混合物の露点以下、かつ反応混合物中に含まれるパラフィン類の融点以上の温度に設定し、後段の凝

縮器の伝熱表面温度を60℃以下とする手法が挙げられる。

[0067] 例えば、1つの実施態様として、分離工程における分離方法として凝縮分離方法を用いて、2つの合成工程と2つの凝縮分離工程とを有する製造方法の場合を説明する。第1凝縮分離工程は、第1合成工程からの出口ガス（ガス状の反応混合物）を凝縮分離する工程であり、第1合成工程の後に設けられる。この第1凝縮分離工程では、第1合成工程からの出口ガスに含まれるメタノールのうち、好ましくは35～100モル%、より好ましくは35～99モル%、さらに好ましくは70～96モル%のメタノールを第1反応混合物と分離することによって、メタノールを合成ループから抜き出す。

凝縮分離工程においては、冷却によって、メタノール、或いはメタノール及び水を含む凝縮液が所定量生じるまで反応混合物を冷却する。例えば、メタノール分圧0.59～0.88MPa-G（6.0～9.0kg/cm²-G）の流体（反応混合物）を冷却し凝縮させる場合は、好ましくは、20～100℃、より好ましくは40～80℃に冷却することが好ましい。このとき、メタノール収率向上の観点から、第1凝縮分離工程において、第1合成工程からの出口ガスに含まれるメタノールの分離割合は70モル%より高くすることが好ましい。さらに、その後の第2合成工程での反応制御のために、第1凝縮分離工程における第1合成工程からの出口ガスに含まれるメタノールの分離割合は96モル%より低くすることがより好ましい。冷却水の節約の観点からは、第1凝縮分離工程における冷却は、エアフィンクーラーによる冷却（空冷）のみを用いることが好ましい。この場合、反応混合物の冷却後の目標温度は、同様の観点から55～90℃であることが好ましい。

[0068] このように、複数の合成工程間に分離工程を有することにより、その分離工程の後に続く合成工程において、反応器に供給される水の量が低減される。その結果、分離工程がない場合に比べて、触媒の活性点と考えられる銅粒子のシンタリングが抑制されるので、触媒寿命を延長させる効果が想定される。また、複数の合成工程間に分離工程を有し、その工程において分離された未反応ガスを、それに続く合成工程の原料として用いることにより、その

分離工程の前後にある合成工程における反応量のバランスが良好となり、結果として、触媒をより有効に活用できる。さらに、複数の合成工程間の分離工程において、その分離工程の前の合成工程からの出口ガスに含まれるメタノールのうち4～30モル%を分離せずに、その後の合成工程に供給することで、後段の合成工程における反応を制御し、触媒層の過熱を抑制することも可能となる。この場合、分離工程にて取り除かれない凝縮性のガス量が増加する。

[0069] 最終合成工程からの出口ガスは最終分離工程に供給される。最終分離工程において、最終合成工程からの出口ガス（ガス状の反応混合物）に含まれるメタノールのうち、少なくとも一部が分離される。最終分離工程において凝縮分離を採用する場合、最終合成工程からの出口ガスは、好ましくは20℃～50℃、例えば45℃まで冷却され、気液分離器によって気相（未反応ガス）と液相とに分離される。合成ループ中の各分離工程において分離されたメタノールを含む反応生成物は、粗メタノールとして取り出される。

[0070] <パージガス>

合成ループにおいては不活性成分が蓄積するため、最終未反応ガスの一部をパージガスとして系外に除去することが好ましい。パージガスの取り出し位置は、合成ループ内の適切な位置であればよい。

[0071] 合成ループにおけるパージガスの取り出し位置は、循環機の処理ガス量を削減する観点から、合成ループ内での圧力が低くなる箇所が好ましい。加えて、カーボン収率の観点から、反応混合物中の反応生成物を分離して合成ループ外へ抜き出した後の未反応ガスの一部をパージガスとして分岐することが好ましく、本実施形態においては未反応ガスの一部を水素回収装置に供給する。さらに、複数の合成工程間の分離工程において、その分離工程の前の合成工程からの出口ガスに含まれるメタノールのうち4～30モル%を分離せずに、その後の合成工程に供給することで、後段の合成工程における反応を制御し、触媒層の過熱を抑制することも可能となる。この場合、その分離工程に用いる分離器の後段であって、続く合成工程に用いる反応器の前段に

ある予熱機の更に前段に循環機を配置することは、循環機内で凝縮が発生する恐れがあり、適切ではない。

[0072] <循環比>

本実施形態において「循環比」は、“原料ガスのモル流量”に対する“メイクアップガスと混合される最終未反応ガス（以下、「循環ガス」と称することがある。）のモル流量”で定義される。本実施形態において、循環ガスのモル流量は、最終未反応ガスからパージガス等の一部のガスを取り除いた残りのガスのモル流量である。合成ループ中の各分離工程にて分離されたメタノールを含む反応生成物は、粗メタノールとして取り出される。

[0073] メタノール合成プロセスにおける循環比は、上述のように、原料ガスのモル流量に対する循環ガスのモル流量の比で定義される。本実施形態においては、循環比は好ましくは0.6～2.0であり、より好ましくは0.8～1.5である。メイクアップガスと循環ガスとのガス組成を対比すると、メイクアップガスの方が、発熱反応であるメタノール合成の原料である一酸化炭素及び二酸化炭素の含有割合が高いため、触媒層でより発熱を生じさせやすい。そこで、循環比を0.6以上にすることにより、メイクアップガスに主に起因する触媒の過熱を、循環ガスによる希釈により、更に抑制することができる。一方、循環比を2.0以下にすることにより、プロセス全体でのエネルギー効率が向上する。これは、メイクアップガスのモル流量を相対的に増大させることで、未反応ガスに含まれる成分のうち、本来であれば冷却する必要のない水素などのモル流量を少なくすることができ、その分、冷却器の負荷を小さくすることが可能となるからである。

[0074] <本実施形態の製造方法及び装置の例>

本実施形態の製造方法及び製造装置の例について説明する。図1は、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。メタノール製造装置100は、2段合成プロセスを有する装置である。ただし、本発明は以下の構成に限定されるものではない。メタノール製造装置100は、水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノー

ルを合成する第1反応器23a及び第2反応器（最終反応器）23bと、第1反応器23a及び第2反応器23bにおいて得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離装置である第1気液分離器26a及び第2気液分離器（最終気液分離器）26bとを備える。メタノール製造装置100は、2つの反応器（23a, 23b）と、2つの気液分離器（分離装置）（26a, 26b）とを備える合成ループを有する。

[0075] メタノール製造装置100は水素回収装置30を備えており、合成ループにおいて、第2反応器23bの後に位置する第2気液分離器26bにおいて第2反応混合物（最終反応混合物）から分離した第2未反応ガス（最終未反応ガス）の一部をバルブV2を介して水素回収装置30に供給し、水素リッチガスを回収する。得られた水素リッチガスは、ライン17を介してライン1中に供給され、原料ガス混合手段（ライン1とライン17との合流部）にてにおいて原料ガスと混合されてメイクアップガスとなる。原料ガスは、化石燃料由来ガスや環境循環型ガスなど、低M値ガス（M値が1以下のガス）が用いられる。

[0076] メタノール製造装置100は、分配比調整機構（バルブV1）を備える。バルブV1はライン3bに設けられており、バルブV1の開閉によって、ライン2からライン3a及びライン3bに供給されるメイクアップガスの分配比を調整することができる。具体的には、合成圧縮機32からライン2に排出されたメイクアップガスは、分配比調整機構（バルブV1）によって調整された分配比に応じて、その一部（0モル%超100モル%以下）がライン3aに供給され、その残量（0モル%以上100モル%未満）がライン3bに供給される。なお、本実施形態において分配比調整機構は、ライン3b上に設けられたバルブV1を例としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、2つバルブをライン3a及びライン3bの双方に設置して分配比を調整する構成であってもよいし、ライン2とライン3aとの分岐点に流量調整機構を設けて分配比を調整する構成であってもよい。

[0077] また、メタノール製造装置100は、分配比調整機構（バルブV1）の調

整にて分配されライン 3 a に供給されたメイクアップガスと最終未反応ガスから一部を取り除いた残りのガスとを混合して第 1 混合ガスを得る第 1 混合手段（ライン 3 a とライン 1 6 との合流部）と、ライン 4 a 及びライン 5 a を介して供給された第 1 混合ガスからメタノールを合成する第 1 反応器 2 3 a と、第 1 反応器 2 3 a において得られた第 1 反応混合物から第 1 未反応ガスを分離する第 1 気液分離器 2 6 a と、を備える。

[0078] さらに、メタノール製造装置 1 0 0 は、第 1 未反応ガスと分配比調整機構にて分配されライン 3 b に供給されたメイクアップガスとを混合して第 2 混合ガスを得る第 2 混合手段（ライン 3 b とライン 8 a との合流部）と、ライン 4 b 及びライン 5 b を介して供給された第 2 混合ガスからメタノールを合成する第 2 反応器 2 3 b と、第 2 反応器 2 3 b において得られた第 2 反応混合物から第 2 未反応ガスを分離する第 2 気液分離器 2 6 b と、を備える。

[0079] 分配比調整機構（バルブ V 1）は図示を省略する制御手段と接続されており、バルブ V 1 の開閉でライン 3 a 及びライン 3 b に供給されるメイクアップガスの流量を調整できるように構成されている。メタノール製造装置 1 0 0 は、分配比調整機構によってライン 3 a 及びライン 3 b に供給されるメイクアップガスの流量を調整することで、第 1 反応器 2 3 a 及び第 2 反応器 2 3 b に供給される第 1 及び第 2 混合ガスの M 値を制御することができる。分配比の変更によるメイクアップガスの流量調整は、特に限定されるものではないが、例えば、各反応器の入口における各混合ガスの M 値をモニタリングしておき、当該 M 値が変動した際に分配比を変更して各反応器に向けて供給されるメイクアップガスの流量を調整することができる。このように、メイクアップガスの分配比を調整することで、例えば、循環比を変更させる場合に比して、循環機等のエネルギー効率に対する影響を抑制しながら、各反応器に供給される合成ガスの M 値を所望の範囲に制御することができる。なお、本実施形態において、第 2 反応器 2 3 b、第 2 気液分離器 2 6 b、第 2 反応混合物及び第 2 未反応ガスはそれぞれ、最終反応器、最終分離装置、最終反応混合物及び最終未反応ガスに該当する。

[0080] CO、CO₂及びH₂を含み、環境循環型ガスなどを用いたM値が1以下の原料ガスは、ライン17より供給される水素リッチガスと、ライン1及びライン17の合流部で混合されてメイクアップガスとなる。メイクアップガスは、合成圧縮機32により所定の圧力まで昇圧される。昇圧されたメイクアップガスは、ライン2を介して分配比調整機構（バルブ1）により調整された分配比に応じて、ライン3a及びライン3bに分配され、各ライン内を流通し、合成ループに供給される。メイクアップガスは、ライン3aとライン16との合流部にて、バルブV2においてその一部取り除かれた最終未反応ガス（循環ガス）と混合されライン4aに供給される。ライン4aの第1混合ガスは予熱器22aに供給される。反応器供給ガスである第1混合ガスは、予熱器22aにおいて、反応器23a出口のライン7a内を流通する反応生成物を含む反応器出口ガス（第1反応混合物）と熱交換されることで、所定の温度に予熱され、ライン5aから反応器23aに供給される。メイクアップガスのうちの残りはライン3b内を流通する。

[0081] 反応器23aは内管24aを有し、内管24a中に銅及び亜鉛を必須成分として含むメタノール合成触媒が充填され触媒層を形成する。ライン5aから反応器23a内に供給された第1混合ガスが内管24a内の触媒層を通過する過程でメタノールが合成される。触媒層における流体の圧力及び温度は、上述のメタノール合成反応における反応及び温度の範囲内であればよい。なお、本実施形態において反応器23aは内管を有する態様につき説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、反応器内に直接触媒が充填されている構成であってもよい。

[0082] 反応器23aよりライン7aへ流出したメタノールを含む反応器出口ガス（第1反応混合物）は、予熱器22aにおいて冷却された後、さらに凝縮器25aによりメタノールの露点以下に冷却されることでメタノールの凝縮が促進される。凝縮されたメタノールを含む流体は、気液分離器26aにて凝縮分を粗メタノールとしてライン9aから抜き出され、残る気相分はライン8a内を流通する。ライン9aから抜き出された粗メタノールは熱交換器2

2 c にてさらに冷却された後、メタノールタンク 4 0 に貯留された後、系外に排出される。

[0083] メイクアップガスのうちライン 3 b 内に流通したものは、気液分離器 2 6 a からライン 8 a 内を流通した第 1 未反応ガスと混合されて、反応器供給ガスである第 2 混合ガスとしてライン 4 b から、予熱器 2 2 b に供給される。所定の温度に予熱された第 2 混合ガスはライン 5 b から反応器 2 3 b へ供給される。この際、第 2 混合ガスは図示を省略する循環機にて所定の反応圧力まで昇圧された後に、反応器 2 3 b へ供給されるように構成してもよい。

[0084] 反応器 2 3 b は内管 2 4 b を有し、内管 2 4 b 内に銅及び亜鉛を必須成分として含むメタノール合成触媒が充填され触媒層を形成する。ライン 5 b から反応器 2 3 b 内に供給された第 2 混合ガスが内管 2 4 b 内の触媒層を通過する過程でメタノールが合成される。触媒層における流体の圧力及び温度は、上述のメタノール合成反応における反応及び温度の範囲内であればよい。なお、本実施形態において反応器 2 3 b は内管を有する態様につき説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、反応器内に直接触媒が充填されている構成であってもよい。

[0085] 反応器 2 3 b よりライン 7 b へ流出したメタノールを含む反応器出口ガス（第 2 反応混合物）は、予熱器 2 2 b において冷却された後、さらに凝縮器 2 5 b により、所定の温度まで冷却されることでメタノールがさらに凝縮される。凝縮されたメタノールを含む第 2 反応混合物は、熱交換器 2 2 d にてさらに冷却された後、気液分離器 2 6 b にて凝縮分が粗メタノールとしてライン 9 b から抜き出され、気相分（第 2 未反応ガス）はライン 8 b 内を流通する。ただし、本発明は当該態様に限定されず、凝縮器 2 5 b のみでメタノールを冷却する対応であってもよい。ライン 9 a から抜き出された粗メタノールは、メタノールタンク 4 0 に貯留された後、系外に排出される。

[0086] 一方、所定の循環比となる量の第 2 未反応ガスの一部が循環ガスとしてライン 1 6 を流通し、ライン 3 a を流通するメイクアップガスと合流し、反応器 2 3 a へ循環される。残りの未反応ガスは、ライン 1 5 より合成ループか

ら水素回収装置 30 に供給される。水素回収装置 30 においては、未反応ガスの一部から水素が回収され水素リッチガスとしてライン 17 に排出され、水素が回収された後の第 2 未反応ガスは合成ループ中に蓄積する不活性成分を除去するためにパージガスとしてライン 18 を介して系外に排出される。上述のようにライン 17 内に流通する水素リッチガスはライン 1 内に流通する原料ガスと混合される。一方、ライン 16 内に流通する循環ガスは循環機 34 において昇圧された後、ライン 3a 内に流通したメイクアップガスと混合されて、反応器供給ガスである第 1 混合ガスとしてライン 4a から、予熱器 22a に供給される。所定の温度に予熱された第 1 混合ガスはライン 5a から反応器 23a へ供給される。

[0087] 本実施形態においてはスチームドラム 33 を備え、反応器 23a（第 1 反応器）において、加圧沸騰水との間接熱交換により触媒層の反応温度を制御し、加圧沸騰水が、反応器 23b（第 2 反応器；最終反応器）及び反応器 23a（第 1 反応器）とスチームドラムとの間で少なくとも一部が循環するように構成することができる。図 1 に示すように、反応器 23a 及び反応器 23b 内の触媒層の冷却は、スチームドラム 33 からのボイラー水をライン 43 及びライン 45 からそれぞれの反応器 23a、反応器 23b に導入し、それを加圧沸騰水として用い、生じた水蒸気を含む流体がそれぞれライン 44 及びライン 46 からスチームドラム 33 に回収される過程でなされる。反応熱により生じた水蒸気は、スチームドラム 33 からライン 42 へ取り出され、水蒸気量を補う量の水をライン 41 からスチームドラム 33 へ供給する。ライン 42 から取り出された水蒸気は、原料ガスを天然ガスから生成する際の水蒸気改質反応に必要な原料水蒸気として用いることもできる。

[0088]（本実施形態の別の態様）

以上、図を用いて本実施形態の一例について説明したが、本発明は上述の態様に限定されるものではない。例えば、図 1 においては 2 段合成プロセスのメタノール合成装置について説明したが、本実施形態のメタノール合成装置は、3 段以上の合成プロセスを有するメタノール合成装置とすることがで

きる。3段以上の合成プロセスを有する場合においても、メタノール合成装置は、分配比調整機構によって、第1反応器～第n反応器（最終反応器）に対し、分配比に応じて、メイクアップガスを各々の混合工程に供給するように構成されると共に、第n気液分離器（最終分離装置）の後段に最終未反応ガスの一部から水素リッチガスを分離する水素回収装置が設置される。この際、分配比調整機構は、0モル%超100モル%以下のメイクアップガスを第1反応器に向け供給し、且つ、メイクアップ残量を、第1混合ガス以外の各々の混合ガスに向けて供給できるように構成されている。このように、3段以上の合成プロセスを有する場合においても、低M値ガスを原料ガスとして用い、当該ガスと水素リッチガスとの混合物をメイクアップガスとし、且つ、各反応器に向けて供給するメイクアップガスの分配比を調整することで、循環比を変更させる場合に比して、循環機等のエネルギー効率に対する影響を抑制しながら、各反応器に供給される合成ガスのM値を所望の範囲に制御することができる。

実施例

[0089] 以下、本発明をメタノール合成プラント設計の実施例並びに比較例により詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されない。

<共通条件>

各実施例及び比較例において、メタノール生産量が5050 t o n / d a yとなるように、各ラインを流通する流体の温度、圧力、物質流量が各表に記載される値となるように調整したシミュレーションを行った。また、炭素収率（実際の収率／理論最大炭素収率）を96%に設定した。尚、M値が1以下の場合、水素が量論量よりも少ないため理論最大炭素収率が100%未満（具体的にはM値が1以下の場合、M値自体が理論最大炭素収率となる）となり、M値が1を超える場合、理論最大炭素収率は100%となる。

この際、メタノール合成に用いる触媒は、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A）を用い、触媒量202.5 t o nに設定した。

[0090] なお、各実施例及び比較例に対する結果中の効果は以下を意味する。

- ・ 合成圧力：生産量 5 0 5 0 t / d a y を満たすために必要な合成圧力
- ・ 循環比：循環ガス流量／原料ガス流量
- ・ 分配比：第 1 混合ガスに供給されるメイクアップガスのモル量／分配前のメイクアップガスの全量
- ・ エネルギーインデックス：基準となる実施例の合計軸動力（k W）（合成圧縮機動力＋循環機動力）を 1 0 0 % とした場合における対象となる実施例又は比較例の合計軸動力をメタノール合成におけるエネルギー消費量の指標とした。

[0091] ＜原料ガス組成と M 値＞

本実施例及び比較例に使用した各 M 値を有する原料ガスの流量・組成と M 値との関係を下記表に示す。

[0092]

[表1]

	M=0.800		M=0.850		M=0.899		M=0.949		M=0.971		M=1.025		M=1.040		M=1.357		
	原料ガスフローレート																
	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	Mol frac	kmol/h	
原料 ガス 組成	METHANE	0.0397	970.0	0.0397	951.0	0.0397	934.3	0.0397	919.8	0.0397	913.4	0.0168	393.6	0.0397	952.0	0.0310	918.9
	CO	0.2880	7036.7	0.2743	6571.0	0.2626	6180.1	0.2508	5810.5	0.2463	5666.6	0.2068	4859.1	0.2079	4985.5	0.1514	4483.7
	CO2	0.0618	1510.0	0.0615	1473.3	0.0607	1428.5	0.0605	1401.7	0.0600	1380.4	0.0844	1982.5	0.0774	1856.1	0.0796	2358.0
	H2	0.6095	14892.0	0.6235	14936.3	0.6360	14967.8	0.6480	15012.9	0.6530	15023.4	0.6836	16064.1	0.6740	16182.8	0.7353	21772.0
	N2	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.0051	119.5	0.0000	0.0	0.0014	40.4
	H2O	0.0010	24.4	0.0010	24.0	0.0010	23.5	0.0010	23.2	0.0010	23.0	0.0034	79.3	0.0010	24.0	0.0012	35.3
Total		1.00000	24433.1	1.00000	23955.51	1.00000	23534.24	1.00000	23168.05	1.00000	23006.79	1.00000	23498.12	1.00000	23980.47	1.00000	29608.34
M/塩(M=H2/(2*CO+3*CO2))		0.800		0.850		0.899		0.949		0.971		1.025		1.040		1.357	

[0093] <原料ガスのM値と消費エネルギーとの比較>

[実施例 1]

図 1 に示す 2 段合成プロセスのメタノール製造装置 100 を用い、M 値＝0.971 の原料ガスを用いて触媒活性を運転末期の低活性状態に設定し、メタノール合成のシミュレーションを行った。結果を下記表に示す。

[0094] [比較例 1, 2, 3]

比較例 1 では図 2 に示す 1 段合成プロセスのメタノール製造装置 200 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。なお、図 2 において、図 1 のメタノール製造装置 100 と同様の符号を付した要素は、図 1 における要素と同様の装置等を示す。

比較例 2 は、M 値＝1.025 の原料ガスを用いた以外は実施例 1 と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

比較例 3 は、M 値＝1.357 の原料ガスを用いた以外は実施例 1 と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

結果を下記表に示す。

[0095] [表2]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
原料ガスのM値	0.971		1.025	1.357
合成段数	2段	1段	2段	2段
分配比	1.0			
循環比	1.4			
第 1 反応器入口の合成ガスのM値	1.85	1.96	2.60	6.89
第 1 反応器の最高温度[°C]	270.77	289.19	270.01	266.3
第 1 反応器の入口の合成ガスの合成圧力[K/G]	96.16	117.70	105.50	116.3
動力index(対 実施例1)	100.0%	114.1%	103.6%	252.1%

[0096] 前記表に示すように、1 段合成プロセスのメタノール製造方法による比較例 1、高 M 値（M 値＞1）の原料ガスを用いた比較例 2 及び 3 の場合、実施例 1 と比較して合計軸動力が大きく、動力インデックスが高かった。

以上の結果から、低 M 値ガスを用い且つ 2 段合成プロセスによるメタノー

ル製造方法は、低M値ガスを用い且つ１段合成プロセスを採用した製造方法、及び、高M値ガスを用い且つ２段合成プロセスを採用した製造方法に比して、エネルギー効率が高く、効率良くメタノールを合成できることがわかる。また、図４に、実施例１、比較例１及び比較例２に対応する物質収支を示す。各表においてライン番号は対応する実施例及び比較例における図中のライン番号に相当する。

[0097] <メイクアップガスの分配比とエネルギー消費量との比較>

[実施例２]

図１に示す２段合成プロセスのメタノール製造装置１００を用い、M値＝０．９７１の原料ガスを用い、第１反応器に向けたメイクアップガスの分配比を１．０～０．５の間で変化させ、触媒活性を運転初期の高活性に設定し、メタノール合成のシミュレーションを行った。結果を下記表に示す。

[0098] [比較例４]

メイクアップガスの第２反応器に向けた分配比を０（メイクアップガスの全量（１００モル％）を第２混合ガスに分配）した以外、実施例２と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。結果を下記表に示す。

[0099] [表３]

	実施例２						比較例４
	実施例２-１	実施例２-２	実施例２-３	実施例２-４	実施例２-５	実施例２-６	
原料ガスのM値	0.971						0.971
分配比	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.0
循環比	1.4						1.4
第１反応器入口の合成ガスのM値	1.85	1.91	1.99	2.07	2.17	2.29	3.72
第１反応器の最高温度[°C]	276.28	276.61	276.96	277.29	277.61	277.80	273.95
第１反応器の入口の合成ガスの合成圧力[K/G]	73.37	74.25	75.31	76.56	78.07	79.94	94.84
動力index(対 実施例２-１)	100.0%	100.6%	101.4%	102.5%	103.9%	105.7%	120.9%

[0100] 前記表に示すように、メイクアップガスの全量を第２混合ガスに分配した比較例４と比較し、第１反応器に向けたメイクアップガスの分配比を１．０～０．５の間で変化させた（メイクアップガスの５０～１００モル％を第１反応器に供給した）実施例２－１～２－６では、いずれにおいても合計軸動力が小さく、動力インデックスが低かった。

以上の結果から、分配比を、第1混合ガスに向けたメイクアップガスの供給量が0モル%超（特に、50～100モル%）となるように調整したメタノール製造方法は、第2混合ガスにメイクアップガスを全量配分した製造方法に比して、エネルギー効率が高く、効率良くメタノールを合成できることがわかる。また、図5に、実施例2-1、及び、比較例4に対応する物質収支を示す。各表においてライン番号は対応する実施例及び比較例における図中のライン番号に相当する。

[0101] <原料ガスのM値と水素回収装置との関係>

[実施例3]

図1に示す2段合成プロセスのメタノール製造装置100を用い、M値=0.971の原料ガスを用い、触媒活性を運転初期の高活性に設定し、メタノール合成のシミュレーションを行った。結果を下記表に示す。

[0102] [比較例5, 6, 7]

比較例5では図3に示す2段合成プロセス（水素回収装置なし）のメタノール製造装置300を用いた以外は実施例3と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。なお、図3において、図1のメタノール製造装置100と同様の符号を付した要素は、図1における要素と同様の装置等を示す。

比較例6は、M値=1.040の原料ガスを用いた以外は実施例1と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

比較例7は、M値=1.040の原料ガスを用いた以外は比較例5と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

結果を下記表に示す。

[0103]

[表4]

	実施例3	比較例5	比較例6	比較例7
水素回収装置有無	有り	無し	有り	無し
原料ガスのM値	0.971		1.040	
分配比	0.8			
循環比	1.4			
第 1 反応器入口の合成ガスのM値	1.99	1.00	3.05	1.69
第 1 反応器の最高温度[°C]	276.96	282.30	280.86	283.91
第 1 反応器の入口の合成ガスの 合成圧力[K/G]	75.31	101.63	90.06	108.97
動力index（対実施例 3）	100.0%	128.6%	128.8%	140.3%

[0104] 前記表に示すように、水素回収装置を有さない比較例5及び7、高M値（ $M値 > 1$ ）の原料ガスを用いた比較例6の場合、実施例3と比較して合計軸動力が大きく、動力インデックスが高かった。

以上の結果から、水素回収装置を有し、且つ、低M値ガスを用いたメタノール製造方法は、低M値ガスを用い且つ水素回収装置を有さない製造方法、高M値ガスを用い且つ水素回収装置を有する製造方法、及び、高M値ガスを用い且つ水素回収装置を有さない製造方法、に比して、エネルギー効率が高く、効率良くメタノールを合成できることがわかる。

さらに、低M値範囲外である $M値 = 1.040$ の原料ガスを用いた場合における水素回収装置有無を比較した結果（比較例6及び7の比較）を考慮すると、低M値の原料ガスを用いた実施例4及び比較例5の比較結果は水素回収装置の有無による改善幅が大きいことがわかるが高いことがわかる。このため、低M値の原料ガスを用いた場合、水素回収装置設置による合計軸動力改善幅が大きく、水素回収装置を設置する効果が大きいと言える。

なお、図6に、実施例3、比較例5に対応する物質収支を示す。各表においてライン番号は対応する実施例及び比較例における図中のライン番号に相当する。

[0105] <分配比及び循環比の調整と消費エネルギーとの関係>

[実施例 4]

実施例 4 として、実施例 2 と同様に、図 1 に示す 2 段合成プロセスのメタノール製造装置 100 を用い、 M 値 = 0.971 の原料ガスを用い、第 1 反応器に向けたメイクアップガスの分配比を 1.0 ~ 0.5 の間で変化させ、触媒活性を運転初期の高活性に設定し、メタノール合成のシミュレーションを行った。

実施例 4-1 は、分配比を 1.0 (メイクアップガスの 100% を第 1 反応器に配分) に固定し、循環比を 1.0 ~ 1.8 の範囲で変化させた以外は実施例 4 と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

実施例 4-2 として、分配比を 0.8 (メイクアップガスの 80% を第 1 反応器に配分) に固定し、循環比を 1.0 ~ 1.6 の範囲で変化させた以外は実施例 4 と同様にして、メタノール合成のシミュレーションを行った。

結果を下記表に示す。

[0106]

[表5]

	実施例4(実施例2と同一)						実施例4-1					実施例4-2				
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	A	B	C	D	
	0.971						0.971					0.971				
原料ガスのM値	1.4						1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.0	1.2	1.4	1.6	
循環比	1.4						1.0					0.8				
分配比	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5										
第1反応器入口の合成ガスのM値	1.85	1.91	1.99	2.07	2.17	2.29	1.72	1.79	1.85	1.90	1.95	1.85	1.92	1.99	2.04	
第1反応器の最高温度[℃]	276.28	276.61	276.96	277.29	277.61	277.80	283.17	279.12	276.23	274.12	272.52	284.89	280.22	276.96	274.51	
第1反応器の入口の合成ガスの合成圧力[K/G]	73.37	74.25	75.31	76.56	78.07	79.94	78.09	75.35	73.51	72.28	71.47	81.02	77.71	75.31	73.89	
動力index(対実施例4-A)	100.0%	100.6%	101.4%	102.5%	103.9%	105.7%	100.8%	99.6%	100.2%	102.1%	105.4%	103.9%	101.8%	101.4%	105.2%	

[0107] 前記表及び図7に示すように、第1反応器入口の合成ガスのM値が同程度

の場合の動力インデックスを比較すると、実施例4-1～4-2に比して、実施例4は常にエネルギーの消費量が小さいことがわかる。このため、反応器入口のM値を高M値側に調整する場合、実施例4-1及び実施例4-2のように循環比を変更するよりも、実施例4のようにメイクアップガスの分配比を調整するほうが、反応器入口のM値を高M値側に調整する際に必要な合計軸動力は小さくなるため、消費するエネルギーの観点からも有利であることが分かる。

かかる点に関し、例えば、上述のように、新井弘通（1978）「固体触媒を用いた一酸化炭素の水素化（I）」、油化学第27巻第8号、pp. 491-500等に記載のある通り、メタノール合成では副生成物（エタノール・アセトン・メチルエチルケトン・パラフィン等）がCO含有量やH/Cによって増減する事が知られているが、本実施例の結果から、本発明によれば、メイクアップガスの分配比を調整することで、消費エネルギーの増減を抑制しながら、副生成物の増減を調整できることがわかる。

[0108] <原料ガスのM値と消費エネルギーとの関係>

[実施例5]

図1に示す2段合成プロセスのメタノール製造装置100を用い、M値＝0.800～0.971の原料ガスを用い、触媒活性を運転末期の低活性に設定し、分配比を0.5～1.0、循環比を1.0～2.0の範囲に振った条件にて、メタノール合成のシミュレーションを行った。結果を下記表に示す。

[0109]

[表6]

実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3	実施例5-4	実施例5-5	実施例5-6	実施例5-7	実施例5-8	実施例5-9	実施例5-10	実施例5-11	実施例5-12	実施例5-13	
原料ガスのM値	0.850	0.899	0.949	0.971	0.850	0.899	0.949	0.971	0.800	0.850	0.899	0.949	0.971
分配比	0.8				0.8				0.8				
循環比	1.0				1.4				2.0				
第1反応器入口の合成ガスのM値	1.29	1.47	1.71	1.86	1.27	1.48	1.79	1.99	1.05	1.23	1.48	1.86	2.13
第1反応器の最高温度[°C]	271.68	272.63	274.55	276.13	269.24	269.63	270.53	271.32	267.49	267.41	267.44	267.70	268.03
第1反応器の入口の合成ガスの の合成圧力[K/G]	81.61	86.52	95.34	101.91	80.44	84.68	92.53	98.46	78.81	80.70	84.29	91.40	97.01
動力index	101.8%	100.7%	106.0%	115.6%	101.3%	100.0%	105.9%	109.5%	115.8%	107.1%	110.0%	111.2%	112.0%
	実施例5-14	実施例5-15	実施例5-16	実施例5-17	実施例5-18	実施例5-19	実施例5-20	実施例5-21	実施例5-22				
原料ガスM値	0.850	0.899	0.949	0.971	0.800	0.850	0.899	0.949	0.971				
分配比	0.5				1.0								
循環比	1.4				1.4								
第1反応器入口の合成ガスのM値	1.35	1.61	2.01	2.29	1.07	1.23	1.42	1.69	1.85				
第1反応器の最高温度[°C]	270.24	270.59	271.42	272.18	268.56	268.74	269.14	270.04	270.81				
第1反応器の入口の合成ガスの の合成圧力[K/G]	80.84	86.14	95.92	103.38	78.39	80.56	84.31	91.29	96.57				
動力index	102.8%	102.5%	108.2%	121.6%	103.8%	102.2%	102.4%	105.3%	108.2%				

[0110] 前記表及び図8に示すように、分配比及び循環比を固定し原料ガスのM値

を変更した各実施例を比較すると、いずれの実施例においても原料ガスのM値が0.850～0.950の範囲で合計軸動力が最小となり、同M値の範囲内に動力インデックスの最小値が存在している。このため、原料ガスのM値が0.850～0.950の範囲内に本実施形態のメタノール合成の製造方法において最も効率の良いM値組成の範囲が存在することがわかる。

なお、図9～図10に、実施例5（実施例5－2、実施例5－6、実施例5－10、実施例5－15、実施例5－19）に対応する物質収支を示す。各表においてライン番号は対応する実施例における図中のライン番号に相当する。

符号の説明

[0111] 23a、23b…反応器、26a、26b…気液分離器、30…水素回収装置、V1…バルブ（分配比調整機構）

請求の範囲

- [請求項1] 水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する合成工程と、
- 前記合成工程を経て得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離工程と、を含むメタノール製造方法であって、
- 少なくとも2つの前記合成工程と、少なくとも2つの前記分離工程とを含む合成ループを有し、
- 前記合成ループにおいて、最終分離工程で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値 ($M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$) が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る原料ガス混合工程と、
- 前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合工程に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合工程に供給する分配比調整工程と、
- 前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合工程と、
- 前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1合成工程と、
- 前記第1合成工程で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する第1分離工程と、
- 最終的に未反応ガスと前記分配比調整工程にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合工程と、
- 前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終合成工程と、
- 前記最終合成工程で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離工程と、

を含む前記メタノール製造方法。

- [請求項2] 前記原料ガスのM値が0.8以上0.95以下である、請求項1に記載のメタノール製造方法。
- [請求項3] 前記原料ガスが、環境循環型ガスを含む、請求項1又は請求項2に記載のメタノール製造方法。
- [請求項4] 前記メイクアップガスの50モル%以上100モル%以下を前記第1混合工程に分配する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のメタノール製造方法。
- [請求項5] 前記原料ガス混合工程において得られた前記メイクアップガスを昇圧する、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のメタノール製造方法。
- [請求項6] 前記メイクアップガスのモル流量に対する前記メイクアップガスと混合される前記最終未反応ガスのモル流量の比である循環比が、0.6～2.0である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のメタノール製造方法。
- [請求項7] 前記循環比が0.8～1.5である、請求項6に記載のメタノール製造方法。
- [請求項8] 水素と一酸化炭素と二酸化炭素とを含む合成ガスからメタノールを合成する反応器と、前記反応器において得られた反応混合物から未反応ガスを分離する分離装置と、を備えるメタノール製造装置であって、
少なくとも2つの前記反応器と、少なくとも2つの前記分離装置とを備える合成ループを有し、且つ、
前記合成ループにおいて、最終分離装置で最終反応混合物から分離した最終未反応ガスの少なくとも一部を水素回収装置に供給し、前記水素回収装置から得られた水素リッチガスを、少なくとも水素と二酸化炭素とを含み且つM値（ $M\text{値} = [\text{H}_2] / ([2\text{CO}] + [3\text{CO}_2])$ ）が1以下である原料ガスに混合してメイクアップガスを得る

原料ガス混合手段と、

前記メイクアップガスの分配比を調整し、前記分配比に応じて前記メイクアップガスの0モル%超100モル%以下を第1混合手段に供給し、前記メイクアップガスの0モル%以上100モル%未満を最終混合手段に供給する分配比調整機構と、

前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスと前記最終未反応ガスから一部のガスを取り除いた残りのガスとを混合して第1混合ガスを得る第1混合手段と、

前記第1混合ガスからメタノールを合成する第1反応器と、

前記第1反応器で得られた第1反応混合物から第1未反応ガスを分離する第1分離装置と、

最終的に未反応ガスと前記分配比調整機構にて分配された前記メイクアップガスとを混合して最終混合ガスを得る最終混合手段と、

前記最終混合ガスからメタノールを合成する最終反応器と、

前記最終反応器で得られた前記最終反応混合物から前記最終未反応ガスを分離する前記最終分離装置と、
を備えた前記メタノール製造装置。