

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原料ガスを、触媒上で反応させることにより行われる。このようなプロセスでは、原料から合成原料ガスを製造する改質過程にて大量の熱エネルギーが必要となるため、石化資源を燃焼し、 CO_2 を排出している。

化石燃料を原料とした従来プロセスに代わって、近年、排気ガスや大気等から回収した二酸化炭素と、水等から回収した水素とからメタノールを合成する技術が注目されている。二酸化炭素と水素を原料としたメタノール合成プロセスでは、化石燃料の改質工程が存在せず CO_2 を排出しないことに加えて、合成原料ガスに N_2 や CH_4 などの不活性ガスがほぼ含まれていないため、合成循環系からの不活性ガス排出量が少なく、排出ガスを処理する際に発生する CO_2 等を抑制することができる。

特許文献1には、排気ガスから二酸化炭素を分離して二酸化炭素を輸送する輸送経路と、二酸化炭素を加熱する手段と、還元装置とを備えた二酸化炭素還元システムが開示されており、この還元装置の一例としてメタノール合成装置を挙げられている。

特許文献2には、二酸化炭素と水素からのメタノール合成および下流の蒸留プロセスについて言及しており、合成プロセスの高圧分離器通過ガスを合成プロセス上流に部分的に再循環されることや、低圧分離器通過ガスが蒸留プロセスに供給されること等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO 2019／163968

特許文献2：特表2019－527691

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のとおり、二酸化炭素と水素とを原料としてメタノールを製造する方法については知られているが、メタノール製造プロセスの具体的な条件にまで言及されていない。

上記事情に鑑み、本発明は、二酸化炭素と水素とを原料としてメタノールを製造する具体的な方法について提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは上記課題を解決すべき鋭意検討した結果、特定の工程を含む製造方法により、二酸化炭素と水素とから効率的にメタノールを製造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。

[0006] [1]

二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造する方法であって、
二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る工程（A）と、
前記メイクアップガスを昇圧した後、合成反応器の出口ガスから回収されたりサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る工程（B）と、
前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源として熱交換することにより予熱する工程（C）と、
前記予熱後の合成反応器供給ガスを合成反応器へ供給し、触媒と接触させることでメタノールを合成する工程（D）と、
を含む、メタノール製造方法。

[2]

前記出口ガスを、前記合成反応器供給ガスを冷却源として熱交換すること

により冷却する工程（E）をさらに含む、上記〔1〕記載のメタノール製造方法。

〔3〕

前記工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得る工程（F）をさらに含む、上記〔2〕記載のメタノール製造方法。

〔4〕

前記工程（F）において得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして合成系外へ排出し、残りの一部または全部を前記リサイクルガスとして回収して前記メイクアップガスと混合する工程（G）をさらに含む、上記〔3〕記載のメタノール製造方法。

〔5〕

前記工程（F）において得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして回収し、前記パージガスを第1分離流と第2分離流とに分離する工程（H）と、

前記第1分離流の一部を非回収ガスとして合成系外へ排出し、残りの一部または全部を回収ガスとして回収して前記メイクアップガスと混合する工程（I）と、

前記第2分離流を合成系外へ排出する工程（J）と、をさらに含む、上記〔3〕記載のメタノール製造方法。

〔6〕

前記工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで得られた液相を落圧する工程（K）と、

前記工程（K）における落圧時に発生したフラッシュガスをスクラバーに送る工程（L）と、

をさらに含む、上記〔2〕又は〔3〕に記載のメタノール製造方法。

〔7〕

前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを原

料として再利用する工程（M）をさらに含む、上記〔6〕に記載のメタノール製造方法。

〔8〕

前記工程（M）において、ベントガスの圧力の高低によって、ベントガスをメイクアップガスと合流させるか、排気ガスや大気等からの二酸化炭素回収設備後流に合流させるか、を選択する、上記〔7〕に記載のメタノール製造方法。

〔9〕

前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを前記パージガスに合流させる工程（N）をさらに含む、上記〔6〕に記載のメタノール製造方法。

〔10〕

前記メイクアップガス中の二酸化炭素と水素の含有割合が、水素／二酸化炭素＝2.5～4.0（体積比）である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のメタノール製造方法。

〔11〕

前記メイクアップガスのモル量流に対する前記リサイクルガスのモル流量の比である循環比が1.0～7.0である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のメタノール製造方法。

〔12〕

二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造するためのメタノール製造装置であって、

合成反応器と、

二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る第1混合手段と、

前記メイクアップガスを昇圧する圧縮機と、

前記昇圧されたメイクアップガスを、前記合成反応器の出口ガスから回収されたりサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る第2混合手段と、

前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源として熱交換することにより予熱する第1熱交換器と、を備え、

前記合成反応器内で前記予熱後の合成反応器供給ガスが触媒と接触してメタノールが合成される、メタノール製造装置。

[13]

前記第1熱交換器により、前記出口ガスを、前記合成反応器供給ガスを冷却源として熱交換することにより冷却する、上記[12]記載のメタノール製造装置。

[14]

前記冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得るための高圧分離器をさらに備える、上記[12]又は[13]に記載のメタノール製造装置。

[15]

前記気相の少なくとも一部をパージガスとして合成系外へ排出するためのパージガス排出手段をさらに備え、

前記気相のパージガス排出後の残りの一部または全部が前記リサイクルガスとして回収されて前記メイクアップガスと前記第2混合手段により混合される、上記[12]又は[13]に記載のメタノール製造装置。

[16]

前記気相の少なくとも一部をパージガスとして回収するためのパージガス回収手段と、

前記パージガスを第1分離流と第2分離流とに分離するための分離設備と、

前記第1分離流の一部を非回収ガスとして合成系外へ排出するための非回収ガス排出手段と、

前記第1分離流の残りの一部または全部を回収ガスとして回収して前記メイクアップガスと混合するための第3混合手段と、

前記第2分離流を合成系外へ排出するための第2分離流排出手段と、をさ

らに備える、上記〔12〕又は〔13〕に記載のメタノール製造装置。

発明の効果

[0007] 本発明のメタノール製造方法により、従来の化石燃料由来の原料ガスからメタノールを製造する方法と比較して、CO₂排出量を削減することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [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]本発明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]本発明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]本発明のメタノール製造方法（多段反応）に用いられる製造装置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

[0009] 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。

[0010] 本実施形態のメタノール製造方法は、
二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造する方法であって、
二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る工程（A）と、
前記メイクアップガスを昇圧した後、合成反応器の出口ガスから回収されたりサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る工程（B）と、
前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源とし

て熱交換することにより予熱する工程（C）と、

前記予熱後の合成反応器供給ガスを合成反応器へ供給し、触媒と接触させることでメタノールを合成する工程（D）と、
を含む。

[0011] <メタノール製造方法>

以下、本実施形態のメタノール製造方法を、図1～3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1～3の製造装置を用いた実施態様に限定されることはない。

[0012] [工程（A）]

本実施形態のメタノール製造方法における工程（A）は、二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガス1を得る工程である。本工程においては、二酸化炭素導入管20と、水素導入管30とから導入された二酸化炭素および水素が、ライン1内で混合される。

[0013] 前記メイクアップガス中の二酸化炭素と水素の含有割合は、水素／二酸化炭素＝2.5～4.0（体積比）であることが好ましく、より好ましくは2.8～3.7、さらに好ましくは2.8～3.5である。メイクアップガス中の二酸化炭素と水素の含有割合が2.5以上であると、二酸化炭素の反応割合が増加し、副生成物が減少する傾向にあり、4.0以下であると、水素の反応割合と製造効率が上昇する傾向にある。

メイクアップガス中の二酸化炭素と水素の含有割合は、二酸化炭素導入管と、水素導入管からの、各原料の流量を制御することで適切な割合に調整することができる。

[0014] 原料として用いる二酸化炭素や水素としては、特に限定されることはないが、CO₂排出量を少なくするという観点から、二酸化炭素については排気ガスや大気から回収したもの、水素については再生可能エネルギーを使用して得られたもの、を用いることが好ましい。より具体的には、二酸化炭素については、例えば、火力発電由来、バイオマス発電由来、天然ガス発電由来、化学物質製造時の副生物由来、下水処理消化ガスの随伴由来、メタン発酵由

来、鉱物プロセス由来、鉄鋼産業由来、廃棄物焼却処由来などの二酸化炭素を用いることができ、水素については、例えば、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、水電解水素や食塩水電解水素、その他電解技術により得られる水素、水蒸気改質より得られる水素などを用いることができる、

[0015] 原料として用いる二酸化炭素の純度は製造効率の観点から、98%以上であることが好ましく、99%以上であることが好ましく、99.9%以上であることがより好ましい。

原料として用いる水素の純度は製造効率の観点から、99%以上であることが好ましく、99.9%以上であることが好ましく、99.99%以上であることがより好ましい。

[0016] [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、前記メイクアップガス1を昇圧した後、合成反応器6の出口ガスから回収されたりサイクルガス3と混合して、合成反応器供給ガス4を得る工程である。メイクアップガスの昇圧には、例えば、圧縮機2が用いられる。

[0017] リサイクルガス3は、メタノール合成反応に用いられた合成反応器供給ガス4の未反応分を含むガスであり、合成反応器6の出口ガス7から回収される。

[0018] メイクアップガス1のモル量に対するリサイクルガス3のモル流量の比である循環比は、好ましくは1.0~7.0であり、より好ましくは3.0~7.0であり、さらに好ましくは4.0~6.0である。循環比が1.0以上であると、副生成物が減少する傾向にあり、7.0以下であると、製造効率が上昇する傾向にある。

上記循環比は、リサイクルガス3流量と原料ガス(メイクアップガス)1流量の比率により測定することができる。

[0019] [工程(C)]

本実施形態のメタノール製造方法における工程（C）は、前記合成反応器供給ガス4を、前記合成反応器6からの出口ガス7を加熱源として熱交換することにより予熱する工程である。熱交換には、例えば、相互熱交換器5が用いられる。

[0020] [工程（D）]

本実施形態のメタノール製造方法における工程（D）は、前記予熱後の合成反応器供給ガス4を合成反応器6へ供給し、触媒と接触させることでメタノールを合成する工程である。

[0021] 合成反応器入口のガス温度は、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。

[0022] 合成反応器入口のガス圧力は、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。

[0023] 合成反応器に供給される合成反応器供給ガス4は、下記式により算出されるCO、CO₂及びH₂のモル%の関係（M）：

$$M = (\text{H}_2 \text{モル}\%) / (2 \times \text{COモル}\% + 3 \times \text{CO}_2 \text{モル}\%)$$

が、1.3～5.0であることが好ましく、1.5～4.0であることがより好ましい。Mの値が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、製造効率が上昇する傾向にある。

[0024] 合成反応器6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。

[0025] 合成反応器6としては、特に限定されず、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。具体的には、例えば、シェル側が蒸発器となっている熱交換型Tubular反応器や、断熱型反応器などを用いることができる。ここで、図1は合成反応器として熱交換型Tubular反応器を用いた例であり、図2は合成反応器として断熱型反応器を用いた例である。

- [0026] 熱交換型Tubular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Tubular反応器のShell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。
- [0027] 断熱型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4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7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。
- [0028] 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。
- [0029] 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、2.1～3.0 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、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。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。

[0030] [工程 (E)]

本実施形態のメタノール製造方法における工程 (E) は、前記合成反応器の出口ガス 7 を、前記合成反応器供給ガス 4 を冷却源として熱交換することにより冷却する工程である。熱交換には、例えば、工程 (C) で用いた相互熱交換器 5 が用いられる。

[0031] 合成反応器 6 からの出口ガスは、前記合成反応器供給ガス 4 を冷却源として熱交換することにより冷却された後、さらに冷却器 8 を通じて冷却されてもよい。

[0032] [工程 (F)]

本実施形態のメタノール製造方法における工程 (F) は、前記工程 (E)

において冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得る工程である。冷却された出口ガスの気液分離は、例えば、高压分離器 9 を用いて行われる。

[0033] [工程 (G)]

本実施形態のメタノール製造方法における工程 (G) は、前記工程 (F) において得られた気相の少なくとも一部をパージガス 10 として合成系外へ排出し、残りの一部を前記リサイクルガス 3 として回収して前記メイクアップガス 1 と混合する工程である。

[0034] 工程 (F) において高压分離器 9 で気液分離された未反応ガスを含む気相の少なくとも一部は、パージガス排出管 10 を通じて合成系外へ排出される。具体的には、原料に含まれる不活性ガスや不純物および合成反応によって生成される副生成物（炭化水素類、ギ酸メチル等の有機性ガス不純物）をパージガスとして系外に排出する。本実施形態によるメタノール製造方法では、メイクアップガス中の不活性ガスは従来プロセスより少なく、パージガスにて不活性ガスを排出する量も少ない。そのため、パージガスは従来プロセスより抑えて運転することができる。

[0035] 一方で、工程 (F) において得られた気相の残りの一部または全部をリサイクルガス 3 として回収して、昇圧後のメイクアップガス 1 と混合する。リサイクルガス 3 は、メイクアップガス 1 と混合する前に、圧縮機 11 などにより圧縮されてもよい。

[0036] パージガス 10 は主成分として CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2 等を含む可燃性ガスであるため、従来プロセスと同様に燃焼処理されることが多く、パージガスに含まれる炭素は CO_2 として排出されることが多い。

[0037] 本実施形態のメタノール製造方法においては、以下の工程 (H) ~ (J) をさらに含んでもよい。ここで、図 3 に示す装置は、本実施形態の工程 (H) ~ (J) を含む方法を実施する際に用いる装置の一例である。

[工程 (H)]

工程 (F) において得られた気相の少なくとも一部をパージガス 10 とし

て回収し、前記パージガスを第1分離流16と第2分離流17とに分離する工程

[工程(I)]

前記第1分離流16の一部を非回収ガス19として合成系外へ排出し、残りの一部または全部を回収ガス18として回収して前記メイクアップガス1と混合する工程

[工程(J)]

前記第2分離流17を合成系外へ排出する工程

- [0038] 図3の装置ではパージガス10は分離設備15を通過し、第1分離流16と第2分離流17に分離される。分離設備15としては、デミスター、吸着剤、スクラバー、サイクロン、ベーン、フィルターなどパージガスから不純物を除去するものや、PSA、膜分離装置などパージガスから H_2 を分離する装置が挙げられる。除去される不純物としては、炭化水素やエステル等の有機物や塩素などの無機物、鉄錆などの固形物などが挙げられる。
- [0039] 分離設備15に不純物除去装置を用いた場合、第1分離流16はパージガス10から不純物が除去された精製パージガス、第2分離流17は不純物流となる。不純物除去装置により合成系内の不純物の蓄積量が低下するため、合成系外へのガス放出量および CO_2 排出量が低減できる傾向にある。
- [0040] 分離設備15に備わったスクラバーによってパージガス10の洗浄が行われる場合、洗浄後に分離設備から排出される第2分離流17はメタノール、水、不純物流等の混合溶液になるため、回収して精製工程へ移送し、メタノールを回収することが好ましい。
- [0041] 分離設備15にPSA・膜分離装置を用いた場合、第1分離流16はパージガス10より H_2 濃度が高いガス、第2分離流17はパージガス10より CO_2 濃度が高いガスとなる。 H_2 濃度が高い第1分離流16は回収ガス18として全量メイクアップガス1に混合してもよいし、一部を非回収ガス19として合成系外に排出してもよく、全量を非回収ガス19として合成系外に排出してもよい。 H_2 濃度の高い非回収ガスは、 CO_2 を排出しないクリーンな

燃料として利用することができる。一方、第2分離流17は合成系外へ排出される。第2分離流17に含まれるCO₂は原料に再利用してもよいし、CCSなどにより地中に埋めるなど処理することで、CO₂排出量を削減してもよい。

[0042] 本実施形態のメタノール製造方法においては、以下の工程（K）および（L）をさらに含んでもよい。

[工程（K）]

前記工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで得られた液相を落圧する工程

[0043] [工程（L）]

前記工程（K）における落圧時に発生したフラッシュガスをスクラバーに送る工程

[0044] 工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで得られた液相を、低压分離器12などを用いて落圧した後、低压分離器12での落圧時に発生したフラッシュガスは、スクラバー13に送られて水と接触させることでメタノールと水が回収される。

[0045] 本実施形態のメタノール製造方法においては、以下の工程（M）および（N）をさらに含んでもよい。

[工程（M）]

前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを原料として再利用する工程

[0046] [工程（N）]

前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを前記パージガスに合流させる工程

[0047] 工程（L）においてスクラバーから発生したベントガス14の主成分はCO₂やH₂であるため、原料として再利用してもよいし（工程（M））、ベントガス14をパージガス10に合流させてもよい（工程（N））。

[0048] 工程（M）においては、ベントガス14の圧力の高低によって、ベントガ

ス 1 4 をメイクアップガス 1 と合流させるか、排気ガスや大気等からの二酸化炭素回収設備（図示していない）後流に合流させるか、選択してもよい。

例えば、ベントガス 1 4 の圧力が圧縮機 2 に送られるメイクアップガス 1 の圧力よりも高い場合は、ベントガス 1 4 がメイクアップガス 1 に合流した上で再利用されてもよい。一方、ベントガス 1 4 の圧力が圧縮機 2 に送られるメイクアップガス 1 の圧力よりも低い場合は、大気圧もしくは低圧で運転されている二酸化炭素回収設備後流の CO_2 と合流し、合流したガスを昇圧した後、二酸化炭素導入管 2 0 を通じて再利用されてもよい。ここで、低圧とは、例えば、1.0 MPa G 未満のことをいう。

[0049] 低圧分離器 1 2 で分離されたメタノールを含む水溶液は蒸留等の精製プロセスに送液されてもよい。図 1 では低圧分離器 1 2 とスクラバー 1 3 は別の装置として示されているが、低圧分離器 1 2 とスクラバー 1 3 は一体型のものを用いてもよい。

[0050] 本実施形態のメタノール製造方法においては、触媒活性の経時劣化に伴い合成収率が低下してパージガス流量が増加する。それに伴い CO_2 排出量が増加するため、合成圧力、反応温度、循環比（リサイクルガス流量／メイクアップガス流量）、原料組成（水素流量／二酸化炭素流量）、これらいずれかの要素、もしくは二つ以上の要素を適切に調整することで、合成収率を一定に保ち、 CO_2 排出量を最小化して運転継続することが好ましい。

[0051] <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 ～ 3 の模式図で示す装置が挙げられる。

本実施形態のメタノール製造装置 1 0 0 は、二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造するためのメタノール製造装置であって、

合成反応器 6 と、

二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る第 1 混合手段（二酸化炭素導入管 2 0 と水素導入管 3 0 の合流部）と、

前記メイクアップガスを昇圧する圧縮機 2 と、

前記昇圧されたメイクアップガスを、前記合成反応器の出口ガスから回収されたリサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る第 2 混合手段（ライン 1 とライン 3 の合流部）と、

前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源として熱交換することにより予熱する第 1 熱交換器 5 と、を備え、

前記合成反応器 6 内で前記予熱後の合成反応器供給ガスが触媒と接触してメタノールが合成される。

[0052] 本実施形態のメタノール製造装置においては、前記第 1 熱交換器 5 により、前記合成反応器 6 からの出口ガスを、前記合成反応器供給ガスを冷却源として熱交換することにより冷却されてもよい。

[0053] また、本実施形態のメタノール製造装置は、第 1 熱交換器 5 により冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得るための高压分離器 9 をさらに備えていてもよい。

[0054] また、本実施形態のメタノール製造装置は、高压分離器 9 で得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして合成系外へ排出するためのパージガス排出手段（ライン 10）をさらに備え、

前記気相のパージガス排出後の残りの一部または全部が前記リサイクルガスとして回収されて前記メイクアップガスと前記第 2 混合手段（ライン 1 とライン 3 との合流部）により混合されてもよい。

[0055] さらに、本実施形態のメタノール製造装置 101 は、高压分離器 9 で得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして回収するためのパージガス回収手段（ライン 10）と、

前記パージガスを第 1 分離流と第 2 分離流とに分離するための分離設備 15 と、

前記第 1 分離流の一部を非回収ガスとして合成系外へ排出するための非回収ガス排出手段（ライン 19）と、

前記第 1 分離流の残りの一部または全部を回収ガスとして回収して前記メ

イクアップガスと混合するための第3混合手段（ライン1とライン18との合流部）と、

前記第2分離流を合成系外へ排出するための第2分離流排出手段（ライン17）と、をさらに備えていてもよい。

[0056] <多段反応>

本実施形態のメタノール製造方法および製造装置には、図4に示すような第1合成反応器6と第2合成反応器6'を直列に並べた装置を用いた多段反応による製造方法および製造装置102も包含される。多段反応は、第1合成反応器6からの出口ガスが熱交換機5により冷却され、分離器9で気液分離されたあと、熱交換器5'で予熱されて再度、第1合成反応器とは別の第2合成反応器6'へ供給される点以外は、上述した1つの合成反応器を用いたメタノール製造方法と同様である。なお、図4にはパージガスを分離するための分離設備は示されていないが、上述したメタノール製造方法と同様に、多段反応においてもパージガスを分離するための分離設備を設けてもよい。

実施例 1

[0057] 以下、本発明のメタノール製造方法およ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、本発明はこれらに限定されることはない。

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。

[0058] [実施例1]

実施例1では図1に示す製造装置を用いた。各条件は以下のとおりとした。原料ガスとしてCO₂とH₂を利用し、CO₂とH₂の流量を調節することで

メイクアップガス1組成を $H_2/C O_2=3.0$ に調整し、反応器入口圧力8.0MPaG、循環比2.7の条件でメタノール合成を行った。合成反応器6にはメタノール合成触媒Bを用いた。主圧縮機2によりメイクアップガス1を8.07MPaGまで昇圧した。昇圧したメイクアップガス1はリサイクルガス3と合流後、合成反応器供給ガス4となり、合成反応器6出口を流通する合成反応器出口ガス7と熱交換させることで合成反応器に供給されるガスが200℃になるように予熱した。合成反応器6はステンレス鋼からなる内管を有する熱交換型Tubular反応器を用いた。触媒層における流体の圧力は8.00~8.02MPaG、温度は200℃~234℃の間であった。触媒使用温度として非常に好ましい温度範囲であった。このとき、冷却材である加圧沸騰水の温度は227℃であった。

[0059] また、合成反応器6からの出口ガス7を熱交換器5および冷却器8によりメタノールの露点以下である45℃に冷却して、メタノールの凝縮を促進した。反応器出口を流通する反応器出口ガス7は合成反応器供給ガス4により冷却される。高圧分離器9から発生するリサイクルガス3のモル流量はメイクアップガス1のモル流量の2.7倍となるよう制御し、その結果パージガス10分離前の未反応ガス流に対するパージガス10のモル流量比は、1.1%であった。

[0060] 実施例1における合成炭素収率は、メイクアップガス1中の $C O_2$ モル流量に対する粗メタノール中のメタノールモル流量で示され、95.5%だった。

[0061] [比較例1]

比較例1においても実施例1と同様に図1に示す製造装置を用いた。実施例1との相違点は原料であるメイクアップガス1の組成である。メタノール合成の原料として広く用いられている、天然ガスを水蒸気改質反応して得られる水蒸気改質ガスを想定し、その代表的な組成をメイクアップガス1の組成として用いた。メイクアップガス1の $C O$ モル流量と $C O_2$ モル流量の和、すなわちメタノール生成に寄与する炭素原料は、実施例1と比較例1と比較

例2で全て等しくした。また合成反応器6に導入する触媒量を調整することで、合成反応器の入口圧力、循環比、加圧沸騰水温度の主要運転条件を揃えた上で、合成炭素収率、すなわちメタノール生産量を実施例1と比較例1と比較例2で全て等しくした。

- [0062] また、合成反応器6からの出口ガス7を熱交換器5および冷却器8によりメタノールの露点以下である45℃に冷却して、メタノールの凝縮を促進した。反応器出口を流通する反応器出口ガス7は合成反応器供給ガス4により冷却される。高圧分離器9から発生するリサイクルガス3のモル流量はメイクアップガス1のモル流量の2.7倍となるよう制御し、その結果パージガス10分離前の未反応ガス流に対するパージガスのモル流量比は、9.3%であった。
- [0063] 比較例1における合成炭素収率は、メイクアップガス1中のCOモル流量とCO₂モル流量の和に対する粗メタノール中のメタノールモル流量で示され、合成炭素収率を実施例1と同等の95.5%とした。このとき、触媒量は実施例1の約1.1倍に調整した。
- [0064] 実施例1と比較例1の違いはメイクアップガス1の組成である。実施例1はメイクアップガス1中にイナートガスがほぼ存在しないが、比較例1ではCH₄を代表とするイナートガスが存在する。メタノール生成に寄与しないCH₄は合成系内で蓄積され、パージガスとして排出される。その結果、パージガスとベントガス燃焼処理時に発生するCO₂排出量は、実施例1の5.5倍となった。
- [0065] [比較例2]
- 比較例2においても実施例1と同様に図1に示す製造装置を用いた。実施例1との相違点は原料であるメイクアップガス1の組成である。現在のメタノール合成の原料として広く用いられている、天然ガスを水蒸気改質反応したのちに部分酸化反応させて得られる二段改質ガスを想定し、その代表的な組成をメイクアップガス1の組成として用いた。
- [0066] また、合成反応器6からの出口ガスを熱交換器5および冷却器8によりメ

タノールの露点以下である45℃に冷却して、メタノールの凝縮を促進した。反応器出口を流通する反応器出口ガス7は合成反応器供給ガス4により冷却される。高圧分離器9から発生するリサイクルガス3のモル流量はメイクアップガス1のモル流量の2.7倍となるよう制御し、その結果パージガス10分離前の未反応ガス流に対するパージガスのモル流量比は、2.9%であった。

[0067] 比較例2における合成炭素収率は、メイクアップガス1中のCOモル流量とCO₂モル流量の和に対する粗メタノール中のメタノールモル流量で示され、合成炭素収率を実施例1と同等の95.5%とした。このとき、触媒量は実施例1の約0.6倍に調整した。

[0068] 実施例1と比較例2の違いは、メイクアップガス1の組成である。パージガスとベントガス燃焼処理時に発生するCO₂排出量は、実施例1の2.3倍となった。

[0069] 実施例1、比較例1、2における各種条件とCO₂排出量比率を表1に示す

[0070] [表1]

			比較例 1	比較例 2	実施例 1
原料ガス種			水蒸気改質ガス	二段改質ガス	CO ₂ 、H ₂
反応器入口圧力	MPaG		8.0	8.0	8.0
循環比*1	-		2.7	2.7	2.7
加熱沸騰水温度	℃		227	227	227
合成炭素収率*2	%		95.5	95.5	95.5
原料ガス組成	CO ₂	mol%	8	8	25
	CO	mol%	15	21	0
	H ₂	mol%	73	70	75
	イナート	mol%	4	2	0
比較例1を基準としたパージガスおよびベントガス燃焼時CO ₂ 排出量比率*3			1.00	0.43	0.18

*1 循環比=リサイクルガスのモル流量÷メイクアップガスのモル流量
*2 合成炭素収率=製品メタノールのモル流量÷メイクアップガス中COとCO₂のモル流量（百分率）
*3 燃焼時CO₂排出モル流量=排出ガス中のCO₂モル流量+COモル流量+CH₄モル流量+CH₃OHモル流量

[0071] [実施例2]

実施例2は実施例1と同様のプロセスであり、実施例3～6の比較対象とした。実施例2では図1に示す製造装置を用いた。各条件は以下のとおりと

した。原料ガスとして CO_2 と H_2 を利用し、 CO_2 と H_2 の流量を調節することでメイクアップガス1組成を $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3.0$ に調整し、実施例1と同じメイクアップガス1の組成、流量とした。反応器入口圧力 8.0 MPa G 、循環比 3.0 の条件でメタノール合成を行った。合成反応器6にはメタノール合成触媒Bを用い、触媒活性は実施例1の 0.8 倍とした。主圧縮機2により 8.07 MPa G まで昇圧した。昇圧したメイクアップガス1はリサイクルガス3と合流後、合成反応器供給ガス4となり、合成反応器6出口を流通する合成反応器出口ガス7と熱交換させることで合成反応器に供給されるガスが 200°C になるように予熱した。合成反応器6はステンレス鋼からなる内管を有する熱交換型Tubular反応器を用いた。触媒層における流体の圧力は $8.00 \sim 8.02 \text{ MPa G}$ 、温度は $200^\circ\text{C} \sim 233^\circ\text{C}$ の間であった。冷却材である加圧沸騰水の温度は 227°C であった。

[0072] また、合成反応器6からの出口ガス7を熱交換器5および冷却器8によりメタノールの露点以下である 45°C に冷却して、メタノールの凝縮を促進した。反応器出口を流通する反応器出口ガス7は合成反応器供給ガス4により冷却される。高圧分離器9から発生するリサイクルガス3のモル流量はメイクアップガス1のモル流量の 3.0 となるよう制御し、その結果パージガス10分離前の未反応ガス流に対するパージガスのモル流量比は、 1.5% であった。

[0073] 実施例2における合成炭素収率はメイクアップガス1中の CO_2 モル流量に対する粗メタノール中のメタノールモル流量で示され、合成炭素収率は 93.8% であった。また、合成水素収率はメイクアップガス1中の H_2 モル流量に対する粗メタノール中のメタノールモル流量の2倍と水モル流量の和で示され、 94.3% であった。

[0074] [実施例3]

実施例3は図3に示す製造装置を用いた。実施例2のパージガス10を分離する分離設備15を設置することで、実施例2よりも合成炭素収率を改善した。実施例3では、分離設備としてスクラバーを設置した。スクラバーで

散水することで、パージガス 10 中に存在していたメタノールが水とともに第 2 分離流 17 に回収され、精製工程に送られて製品となる。残りのガスは第 2 分離流 16 となり、非回収ガス 19 として系外に排出した。

[0075] 実施例 3 における合成炭素収率はメイクアップガス 1 中の CO_2 モル流量に対する粗メタノール中のメタノールモル流量で示され、合成炭素収率は 94.1% となった。実施例 2 と比較して 0.3% 収率が向上した。

[0076] [実施例 4]

実施例 4 においても図 3 に示す製造装置を用いた。実施例 3 の分離設備 15 のスクラバー後流に PSA-H₂ 装置を設置することで、実施例 1 よりも合成水素収率を改善した。PSA を通過するパージガス 10 中に存在する H₂ が、回収率 80%、回収後純度 100% の状態で分離され、第 1 分離流 16 となった。第 2 分離流 17 には、スクラバー排水の他、パージガス 10 より炭素濃度が高濃度となったパージガス 10 の残ガスが存在した。

[0077] H₂ は高価であり、回収ガス 18 としてメタノール合成の原料に再利用することで、経済的なメリットが得られる。また、 CO_2 を発生しないクリーンな燃料としても利用価値は高く、非回収ガス 19 として系外に供給しても有益である。実施例 4 では、第 1 分離流 16 の全量を回収ガス 18 として回収し、その分、原料として供給する H₂ 流量を削減した。

[0078] 実施例 2 や実施例 3 と比較して、実施例 4 では原料として供給する H₂ 量が約 3% 削減された。合成水素収率はメイクアップガス 1 中の H₂ モル流量に対する粗メタノール中のメタノールモル流量 $\times$ 2 倍と水モル流量の和で示され、98.4% となった。実施例 2 や実施例 3 と比較して約 4% 改善された。

[0079] 実施例 2 ～ 4 における各種条件と CO_2 排出量比率を表 2 に示す

[0080]

[表2]

		実施例 2	実施例 3	実施例 4
		分離設備 なし	スクラバー設 置	PSA 装置設置
原料ガス流量	kmol/h	269.6	269.6	261.3
C02	kmol/h	67.3	67.3	67.3
H2	kmol/h	202.1	202.1	193.8
合成圧力	MPaG	8.0	←	←
加圧沸騰水温度	℃	227	←	←
リサイクルガス流量	kmol/h	808.8	←	←
合成炭素収率*1	%	93.8	94.1	94.1
合成水素収率*2	%	94.3	←	98.4
実施例 3-1 を基準としたパージガス およびベントガス燃焼時 C02 排出量 比率*3	-	1.0	←	←

*1 合成炭素収率=製品メタノールのモル流量÷メイクアップガス中 C02 のモル流量（百分率）
*2 合成水素収率=製品メタノールと水に変換された H2 のモル流量÷メイクアップガス中 H2 のモル流量（百分率）
*3 燃焼時 C02 排出モル流量=排出ガス中の C02 モル流量+C0 モル流量+CH4 モル流量+CH3OH モル流量

[0081] [実施例 5]

実施例 5 においては図 3 に示す製造装置を用いた。実施例 2 のパージガス 10 を分離する分離設備 15 としてデミスター、吸着剤、スクラバー、サイクロン、ベーン、フィルターなどパージガス 10 から不純物を除去する装置を設置することで、系内に存在する炭化水素やエステル等の有機物や塩素などの無機物や鉄錆などの固形物不純物を系外に放出し、系内の蓄積を防ぐことができる。第 1 分離流 16 には不純物が除去されたパージガスが存在し、一部または全量を回収ガス 18 として原料に回収し、残りの一部を非回収ガス 19 として合成系外に供給した。第 2 分離流 17 には不純物が存在し、合成系外に排出した。

[0082] 実施例 1 や実施例 2 では、炭素収率を上げてパージガス 10 量を減らすと、系内の不純物が蓄積する。特に炭化水素系有機ガスにおいて、パージガス 10 モル流量をメイクアップガス 1 モル流量の 1 % 以上、より好ましくは 2 % 以上に維持することで、系内の蓄積を抑制する。これら不純物の蓄積は、触媒活性および合成反応成績に悪影響を及ぼすため、パージガス 10 モル流量を一定量維持することが好ましく、従って合成炭素収率や合成水素収率の

上限値が制限される。

[0083] 実施例 5 では分離設備 15 にて不純物を除去するため、回収ガス 18 をメイクアップガス 1 に合流させても合成系内に不純物が蓄積されることはない。従って、実施例 1 や実施例 2 よりパージガス 10 モル流量を削減することが可能であり、合成炭素収率や合成水素収率の上限値が制限されず、また合成系外に排出されるガスを燃焼処理した際の CO_2 排出量が削減することが可能である。

[0084] [実施例 6]

実施例 6 においても図 3 に示す製造装置を用いた。ベントガス 14 の主成分は H_2 と CO_2 であるため、原料ガスとして再利用する。その分、原料に供給する H_2 と CO_2 が削減され、炭素収率や水素収率が改善される。また、合成系外に排出されるガスを燃焼処理した際の CO_2 排出量が削減される。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明は、メタノールの製造方法及び製造装置において、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造する方法であって、
- 、
- 二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る工程（A）と、
- 前記メイクアップガスを昇圧した後、合成反応器の出口ガスから回収されたりサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る工程（B）と、
- 前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源として熱交換することにより予熱する工程（C）と、
- 前記予熱後の合成反応器供給ガスを合成反応器へ供給し、触媒と接触させることでメタノールを合成する工程（D）と、
- を含む、メタノール製造方法。
- [請求項2] 前記出口ガスを、前記合成反応器供給ガスを冷却源として熱交換することにより冷却する工程（E）をさらに含む、請求項1記載のメタノール製造方法。
- [請求項3] 前記工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得る工程（F）をさらに含む、請求項2記載のメタノール製造方法。
- [請求項4] 前記工程（F）において得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして合成系外へ排出し、残りの一部または全部を前記リサイクルガスとして回収して前記メイクアップガスと混合する工程（G）をさらに含む、請求項3記載のメタノール製造方法。
- [請求項5] 前記工程（F）において得られた気相の少なくとも一部をパージガスとして回収し、前記パージガスを第1分離流と第2分離流とに分離する工程（H）と、
- 前記第1分離流の一部を非回収ガスとして合成系外へ排出し、残りの一部または全部を回収ガスとして回収して前記メイクアップガスと

混合する工程（I）と、

前記第2分離流を合成系外へ排出する工程（J）と、をさらに含む、請求項3記載のメタノール製造方法。

[請求項6] 前記工程（E）において冷却された出口ガスを気液分離することで得られた液相を落圧する工程（K）と、

前記工程（K）における落圧時に発生したフラッシュガスをスクラバーに送る工程（L）と、

をさらに含む、請求項2又は3に記載のメタノール製造方法。

[請求項7] 前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを原料として再利用する工程（M）をさらに含む、請求項6に記載のメタノール製造方法。

[請求項8] 前記工程（M）において、ベントガスの圧力の高低によって、ベントガスをメイクアップガスと合流させるか、排気ガスや大気等からの二酸化炭素回収設備後流に合流させるか、を選択する、請求項7に記載のメタノール製造方法。

[請求項9] 前記工程（L）において発生したスクラバーから発生したベントガスを前記パージガスに合流させる工程（N）をさらに含む、請求項6に記載のメタノール製造方法。

[請求項10] 前記メイクアップガス中の二酸化炭素と水素の含有割合が、水素／二酸化炭素＝2.5～4.0（体積比）である、請求項1又は2に記載のメタノール製造方法。

[請求項11] 前記メイクアップガスのモル量流に対する前記リサイクルガスのモル流量の比である循環比が1.0～7.0である、請求項1又は2に記載のメタノール製造方法。

[請求項12] 二酸化炭素と水素を原料としてメタノールを製造するためのメタノール製造装置であって、

合成反応器と、

二酸化炭素と水素とを混合してメイクアップガスを得る第1混合手

段と、

前記メイクアップガスを昇圧する圧縮機と、

前記昇圧されたメイクアップガスを、前記合成反応器の出口ガスから回収されたりサイクルガスと混合して合成反応器供給ガスを得る第2混合手段と、

前記合成反応器供給ガスを、前記合成反応器からの出口ガスを加熱源として熱交換することにより予熱する第1熱交換器と、を備え、

前記合成反応器内で前記予熱後の合成反応器供給ガスが触媒と接触してメタノールが合成される、メタノール製造装置。

[請求項13] 前記第1熱交換器により、前記出口ガスを、前記合成反応器供給ガスを冷却源として熱交換することにより冷却する、請求項12記載のメタノール製造装置。

[請求項14] 前記冷却された出口ガスを気液分離することで未反応ガスを含む気相を得るための高圧分離器をさらに備える、請求項12又は13に記載のメタノール製造装置。

[請求項15] 前記気相の少なくとも一部をパージガスとして合成系外へ排出するためのパージガス排出手段をさらに備え、

前記気相のパージガス排出後の残りの一部または全部が前記リサイクルガスとして回収されて前記メイクアップガスと前記第2混合手段により混合される、請求項12又は13に記載のメタノール製造装置。

[請求項16] 前記気相の少なくとも一部をパージガスとして回収するためのパージガス回収手段と、

前記パージガスを第1分離流と第2分離流とに分離するための分離設備と、

前記第1分離流の一部を非回収ガスとして合成系外へ排出するための非回収ガス排出手段と、

前記第1分離流の残りの一部または全部を回収ガスとして回収して

前記メイクアップガスと混合するための第3混合手段と、
前記第2分離流を合成系外へ排出するための第2分離流排出手段と
、をさらに備える、請求項12又は13に記載のメタノール製造装置
。