

# 炭酸ガスと水素からのメタノール合成プロセスの開発

## Development of Methanol Synthesis Process from Carbon Dioxide and Hydrogen

技術本部 今井 哲也\*<sup>1</sup> 安武 聡 信\*<sup>2</sup>  
 機械事業本部 黒田 健之助\*<sup>3</sup>  
 関西電力株式会社 平野 正樹\*<sup>4</sup> 赤野 徹\*<sup>5</sup>

炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成する反応は、炭酸ガスを化学的に有用化合物に変換して固定する方法の中で最も有望である。本研究では、活性が高く、かつ耐久性に優れた触媒を開発するとともにベンチプラントによる実証試験を行った。ベンチプラントでは、未反応ガスを反応器にリサイクルする運転を行い、3 000 時間試験後において圧力 9 MPa、温度 521 K、リサイクル比 4 の条件で、供給した炭酸ガスの約 95 % をメタノールに転換できることを明らかにした。試験結果に基づいて本触媒を商業プラントに適用した場合の性能予測を行い、2 年運転後においても所定の反応条件にすることにより、メタノール合成率 95 % の性能が得られる見通しを得た。

Methanol synthesis by the catalytic hydrogenation of carbon dioxide is one of the most promising process for the conversion of carbon dioxide into valuable chemicals. In this study, we investigated a highly active durable catalyst and proved it with a bench-scale test plant. The test results from the test plant showed that the conversion of carbon dioxide to methanol was 95% at a pressure of 9 MPa, a temperature of 521 K and a recycle ratio of 4 by recycling unconverted reactant after a 3 000 hours durability test. The performance of a commercial plant can be predicted according to the test result. Two years after the plant starts up, the 95% conversion of carbon dioxide to methanol will be achieved under the designated condition of plant operation.

### 1. ま え が き

大気中の炭酸ガス濃度の増加などによる地球温暖化が大きな問題となり、排ガスからの炭酸ガスの回収、固定化技術の開発が重要となりつつあり、炭酸ガスを化学的に有用化合物に変換して固定する方法、代表例として表 1 に示す各種の接触水素化反応が提案されている<sup>(1)</sup>。表 1 の中で、既に実用化している水素、一酸化炭素を主成分とする合成ガスからのメタノール合成技術が応用できること、また必要な水素量が少ないこと、さらに製品の需要が多く、取扱いが容易であるという観点から、炭酸ガスの接触水素化によるメタノール合成反応が最も有望であると評価されている<sup>(2)</sup>。

関西電力(株)と三菱重工は、炭酸ガスと水素からメタノールを合成する触媒として、CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を対象に触媒組成及び調製法の影響などについて種々検討を行い、触媒組成及び調製法を最適化することにより、活性、選択性及び耐久性に優れた触媒を開発した<sup>(3)</sup>。特に開発触媒は、触媒調製法を改良し触媒活性点を高分散化することにより低温でも活性が高く、かつ触媒組成を最適化し触媒活性点のシタリングを防止することにより実用可能な耐久性を有するという特徴がある。

本報では、開発触媒を対象としてベンチプラントによる実証試験及びメタノール合成系の最適化検討を行った結果について述べる。

### 2. ベンチプラント試験

未反応ガスを反応器へリサイクルすることが可能な実用プロセスを模擬したベンチプラントを、関西電力(株)南港発電所 CO<sub>2</sub>リサイクル研究施設に設置した。図 1 に示すベンチプラントを使用して、開発触媒を円筒状(φ3×H 3 mm)に成型したものを 100 ml を反応器に充てんし、触媒の還元を行った後、メタノール合成実験を行った。水素と炭酸ガスは 3 : 1 の化学量論比で供給し、ミキサで混合した後、合成ガス圧縮機で所定の圧力に昇圧した(以下、メイクアップガスと称す)。なお、原料の炭酸ガスには、隣接した排煙脱炭パイロットプラントで回収した液化炭酸ガスを使用した。

メイクアップガスは、そのまま又はリサイクルガスと混合し予熱した後、所定温度に設定した反応器に供給した。反応器を出たガスは冷却後、メタノール分離器で未凝縮ガスと生成メタノール水溶液に分離した。未凝縮ガスは一部をパージガスとして排出し、残部をリサイクルガスとしてリサイクルガス圧縮機で所定の圧力まで昇圧し、メイクアップガスと混合して反応器に供給した。所定時間反応後に、パージガス流量、パージガス組成、生成液流量及び生成液組成を計測、分析し、炭酸ガス転化率、メタノール合成率を算出した。

なお、メタノール合成率(%)の算出は、式(1)で定義される式を用いた。

$$\text{メタノール合成率} = \frac{\text{生成メタノール量}(\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{メイクアップ CO}_2\text{量}(\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})} \times 100 \quad (1)$$

メタノール合成実験は、未反応ガスをリサイクル使用する運転方式での反応特性及び耐久性を把握することを目的としたリサイクル試験と未反応ガスをリサイクルしないワンパス試験の二種類について DSS (Daily Start up and Shut down) 方式で実施し

表 1 炭酸ガスの接触水素化反応

Catalytic hydrogenation of carbon dioxide

製品	化学反応式	反応圧力 (MPa)	主要適用触媒
メタノール	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4~10	CuO-ZnO 系, Pd 系
エタノール	$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$	7~10	Rh 系
メタン	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.1~1	Ni 系, Ru 系

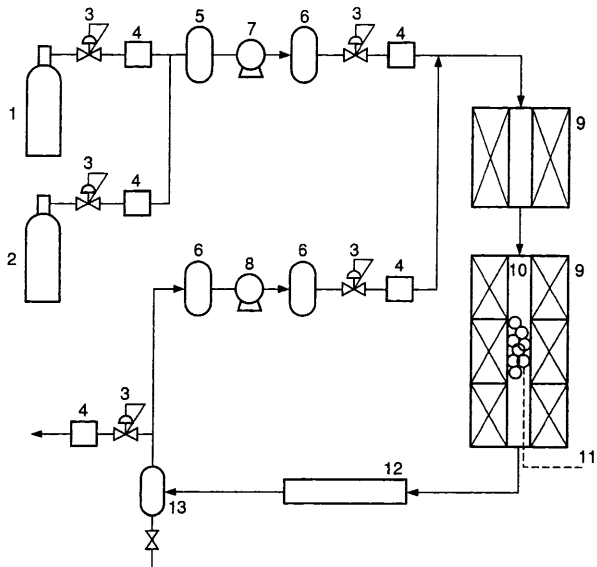
\*1 広島研究所化学プラント研究推進室長 工博

\*4 総合技術研究所主任研究員

\*2 広島研究所物質工学研究室

\*5 総合技術研究所首席研究員

\*3 化学プラント技術センター顧問



- 1: 水素ボンベ 2: 炭酸ガスボンベ 3: 減圧弁
- 4: 流量調節計 5: ミキサ 6: 容器
- 7: メイクアップガス圧縮機 8: リサイクルガス圧縮機
- 9: ヒータ 10: 反応器 11: 熱電対
- 12: 冷却器 13: 気液分離器

図1 ベンチプラントのフローシート 炭酸ガス処理量 0.6 m<sup>3</sup>N/d, メタノール製造量 0.8 kg/d 規模のベンチプラントを示す。Schematic diagram of bench plant

た。リサイクル試験については下記の試験条件の範囲で実施した。

反応圧力: 8~10 MPa

反応温度: 503~521 K

メイクアップガススペース GHSV<sup>(注1)</sup>: 600~1000 h<sup>-1</sup>

リサイクル比<sup>(注2)</sup>: 3~4.5

注(1) GHSV: Gas Hourly Space Velocity

(2) リサイクル比 =  $\frac{\text{リサイクルガス流量 (m}^3\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}}{\text{メイクアップガス流量 (m}^3\text{N}\cdot\text{h}^{-1}\text{)}}$

メタノール合成反応については、一酸化炭素からのメタノール合成反応 (CO+2H<sub>2</sub>→CH<sub>3</sub>OH)、炭酸ガスからのメタノール合成反応 (CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O) 及び逆シフト反応 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O) が逐次的又は併発的に進行するといわれている。このためメタノール合成触媒の耐久性試験結果について、以下に示す反応速度式<sup>(4)</sup>を用い、反応速度を試験時間の関数として整理することによりシミュレーション解析を行った。

$$r_1 = \frac{\alpha \cdot k_1 (f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{2.5})^{0.35} \{1 - (f_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_1 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2)^{0.8}\}}{(1 + k_{a1} f_{\text{CO}_2} + k_{a2} f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{\alpha \cdot k_2 f_{\text{CO}_2} (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3)}{(1 + k_{a2} f_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (3)$$

$$r_3 = \alpha \cdot k_3 f_{\text{H}_2} (1 - f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}} / K_3 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

ここで、

α: 反応速度定数に乗ずる係数

(試験時間の関数として整理)

r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>: 反応速度 (mol·l<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)

f<sub>i</sub>: i成分のフガシティー

k<sub>a1</sub>, k<sub>a2</sub>: 吸着平衡定数

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>: 反応平衡定数

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>: 反応速度定数

k<sub>1</sub> = 1.03 × 10<sup>7</sup> · exp(-16.6 × 10<sup>3</sup>/RT)

k<sub>2</sub> = 2.65 × 10<sup>7</sup> · exp(-15.0 × 10<sup>3</sup>/RT)

k<sub>3</sub> = 6.65 × 10<sup>12</sup> · exp(-28.8 × 10<sup>3</sup>/RT)

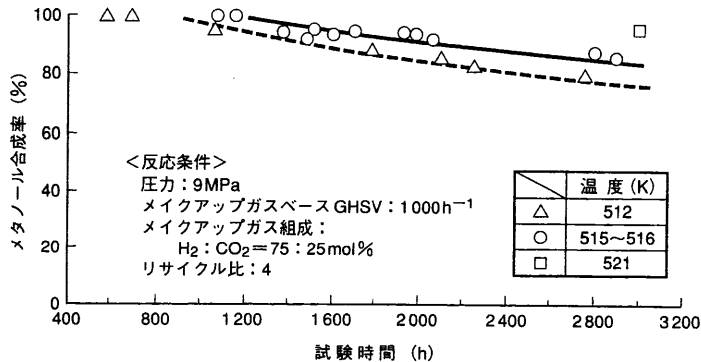


図2 ベンチプラントを用いた触媒耐久性試験結果 触媒層温度を521 Kにすることにより、3000 h後においてもメタノール合成率95%を達成できる。Result of durability test by bench plant

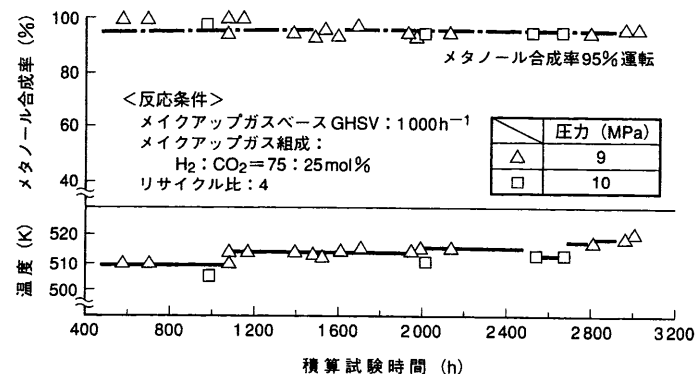


図3 ベンチプラントを用いた触媒耐久性試験結果 メタノール合成率を95%にするために反応条件を変化させた場合の試験結果を示す。Result of durability test by bench plant

### 2.1 メタノール合成活性の耐久性

触媒の耐久性については、前述したようにリサイクル試験とワンパス試験の二種類の試験で積算約3000 h実施した。基準反応条件 (圧力: 9 MPa, 温度: 512 又は 515 K, メイクアップガススペース GHSV: 1000 h<sup>-1</sup>, リサイクル比: 4) で触媒性能の経時変化を評価した結果を図2に示す。図2中の実線及び破線は前述した反応速度式において、反応速度定数を試験時間の関数として整理し、シミュレーション計算を行った結果である。反応温度512 Kにおいては試験時間約1000 hまで、また反応温度515~516 Kでは試験時間約2000 hまで、メタノール合成率約95%以上を保持している。

その後、触媒活性は経時的に低下するが、試験時間約3000 h後において反応温度を521 Kにすることにより、メタノール合成率95%の性能を達成することができた。また、シミュレーション計算の結果は反応温度512 K及び515~516 K共に実測値とほぼ一致していることが明らかになった。

図2の結果より、触媒活性は試験時間と共に経時的に低下することが分かったが、これは既に実用している合成ガス (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) からのメタノール合成触媒についても同様であり、このため実機ではメタノール合成率を一定にするように反応温度、反応圧力などを経時的に高くする運転が行われる。本研究においてもメタノール合成率95%前後の性能を保持することを目的として、温度及び圧力を変化させる実験を行った。

試験時間とメタノール合成率が95%になる反応温度との関係を図3に示す。

圧力 9 MPa においては、試験時間約 300～約 1 000 h では反応温度を 510 K 前後に、約 1 000～約 2 000 h では、反応温度を 515 K 前後に、また約 3 000 h では反応温度を 520 K 前後にすることにより、メタノール合成率 95% の性能を保持できることが分かった。また圧力 10 MPa では試験時間約 1 000 h までは反応温度を 505 K 前後に、試験時間約 2 000 h までは反応温度を 510 K 前後にすることによりメタノール合成率約 95% の性能を保持できることから、圧力 9 MPa の場合と比較して反応温度を 5 K 低くできることが明らかになった。

2.2 メタノール合成活性の予測

2.1 節での結果より、触媒活性が経時的に変化することから、さらに所定の試験時間ごとに、反応条件変化試験を行い、触媒活性の経時変化の解析を行った。耐久性試験の結果に基づき、前節において実測値とほぼ一致することを確認している反応速度式(2)～(4)を用いて設定した活性予測式により、試験時間 8 000 及び 16 000 h 後の性能を予測した結果を図 4 に示す。図 4 から、圧力 10 MPa、メイクアップガススペース GHSV 1 000 h<sup>-1</sup>、リサイクル比 4 の条件で、メタノール合成率 95% の性能を得るためには、8 000 h 後の場合、反応温度を約 535 K に、また 16 000 h 後の場合、反応温度を約 550 K にすれば良いという推定結果が得られた。なお、反応温度が 543 K を超える場合には、メタノール合成活性の経時的な低下割合が大きくなることから、16 000 h 後の場合には、3 章に述べるように、反応時間を 543 K とし、リサイクル比を大きくすることでメタノール合成率を 95% にする条件について予測を行った。

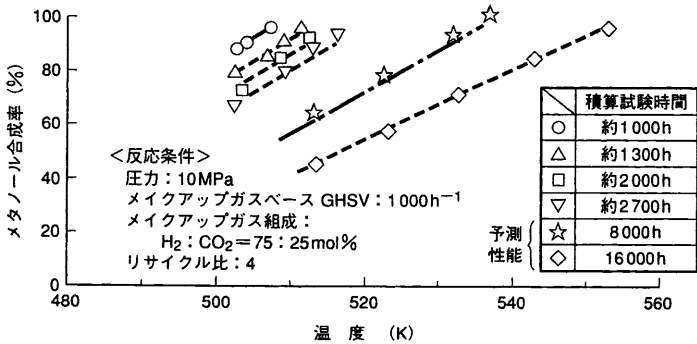


図 4 メタノール合成触媒の性能の予測 8 000 h 及び 16 000 h 後におけるメタノール合成率の予測結果を示す。  
Estimation of methanol synthesis activity

3. メタノール合成系の最適化検討

商業プラントで実績のあるフローを設定し、ベンチプラントで得られた触媒の耐久性試験の結果に基づいて、各種プロセス計算を行い、メタノール合成系の基本設計の最適化検討を実施した。物質収支、消費動力などの計算を行うに当り、表 2 に示す前提条件を設定した。

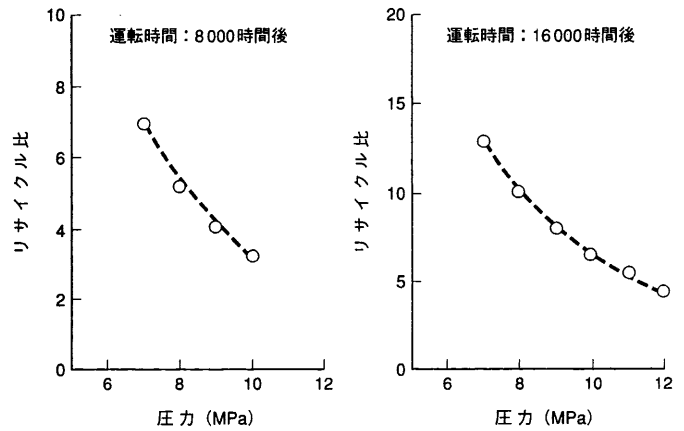
3.1 計算結果

(1) メタノール合成率 95% を満たすリサイクル比の計算

触媒寿命 8 000 h と 16 000 h の 2 ケースについて計算を行った。図 4 に示す圧力 10 MPa の場合の触媒性能を予測した結果に基づき、温度 543 K (活性低下が大きくないことを確認している温度) で次に示す各ケースでの圧力において、メタノール合成率 95% を達成するためのリサイクル比を求めた結果を図 5 に示した。

表 2 メタノール合成プロセス最適化検討の前提条件  
Precondition of methanol synthesis process

項目	条件
メタノール生産量	2 000 t/d
原料ガス組成	H <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> = 75 : 25 mol %
プロセスフロー	現状の商業プラントで実績のあるフローとする
メタノール合成塔	スーパコンバート方式
合成系ループ圧力損失	0.75 MPa
合成圧力	循環ガス圧縮機吸入圧力
メタノール合成率	95 %
圧縮機	遠心性圧縮機
ポリトロブ効率	75 %



<反応条件>  
反応温度: 543K  
メイクアップガススペース GHSV: 1 000h<sup>-1</sup>  
メイクアップガス組成:  
H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=75:25mol%

図 5 メタノール合成率を 95% にするための反応条件の予測 8 000 h 及び 16 000 h 後において、メタノール合成率を 95% にするための合成圧力とリサイクル比を予測した結果を示す。  
Estimation of reaction condition for achieving 95% conversion of carbon dioxide

- ① 8 000 h 後のケース  
合成圧力: 7, 8, 9, 10 MPa
- ② 16 000 h 後のケース  
合成圧力: 7, 8, 9, 10, 11, 12 MPa

(2) 圧縮動力の計算

前記の各ケースにおいて、合成ガス圧縮機の動力 (圧縮動力)、循環ガス圧縮機の動力 (循環動力) 及び全動力 (圧縮動力と循環動力の和) を計算した。合成圧力に対して動力をプロットしたものを図 6 に示した。図 6 より、8 000 h で触媒を交換する場合は圧力 9 MPa、また 16 000 h の場合は圧力 10 MPa で全動力が極小値をとることが分かった。上記結果より、開発触媒を用いたメタノール合成プロセスにおいては、動力的にみて下記条件での運転が好ましいとの結論を得た。

- ① 8 000 h で触媒を交換するケース  
合成圧力 9 MPa, リサイクル比 4.2
- ② 16 000 h で触媒を交換するケース  
合成圧力 10 MPa, リサイクル比 6.5

3.2 メタノール製造コストの試算<sup>(5)</sup>

開発触媒を使用して、メタノール合成を行うプロセスを適用した場合のコスト計算を行った。モデルケースとしては、図 7 に示すように、火力発電所の排ガスから炭酸ガスを回収し、輸送などの取扱いが容易な液化炭酸ガスにして水素が入手できる場所へ輸

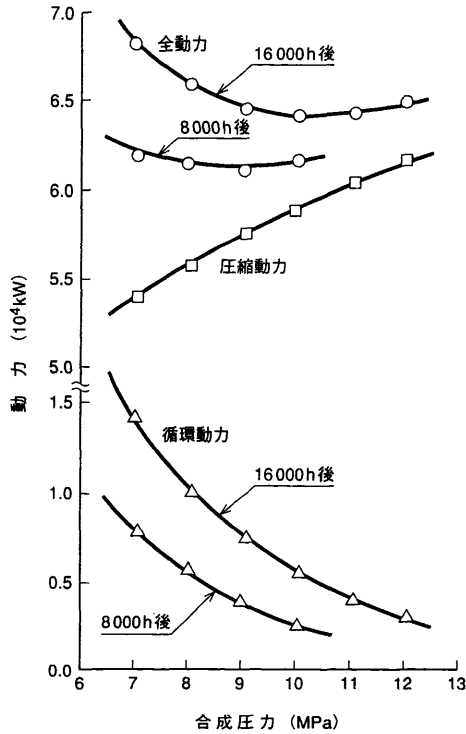


図6 合成圧力と合成系動力との関係  
メタノール合成率が95%になる場合において、合成圧力に対する合成系動力を計算した結果を示す。  
Relationship between reaction power of synthesis system and reaction pressure

送り、その炭酸ガスをメタノールとして化学的に固定し、メタノールを再利用するシステムを想定した。なお、メタノールへの固定化に必要な水素は、安い海外の水力発電所（炭酸ガスを排出しない）の電気エネルギーを利用した電気分解法を想定しており、水素製造に必要な電力消費量は、 $4 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\text{N}\cdot\text{H}_2$ とした。輸送距離8000 kmを想定し、年経費率を設備費の20%と仮定してコスト試算を行った結果を表3に示す。発電単価を  $E$  円/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ ) とすると、原料コスト、輸送コストも含めたメタノールコストの総計は  $57.6+9.2E$  円 $\cdot\text{kg}^{-1}$ と推算される。

一例として、発電単価 ( $E$ ) を2円/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ ) とした場合のメタノールコストは約76円と試算される。

以上に示したように、炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成する場合、メタノールコストに占める原料水素の製造コストの割合が大きく、安価な水素の入手が課題である。

4. む す び

炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成するプロセスについて検討を行い、開発触媒を用いて未反応ガスを反応器にリサイクルすることが可能なベンチプラントで実証試験を行い、積算試験時間3000 hにおいて、圧力9 MPa、温度520 K前後、リサイクル比4の条件にすることにより、供給した炭酸ガスの95%をメタノールに転換できることが分かった。また耐久性試験結果に

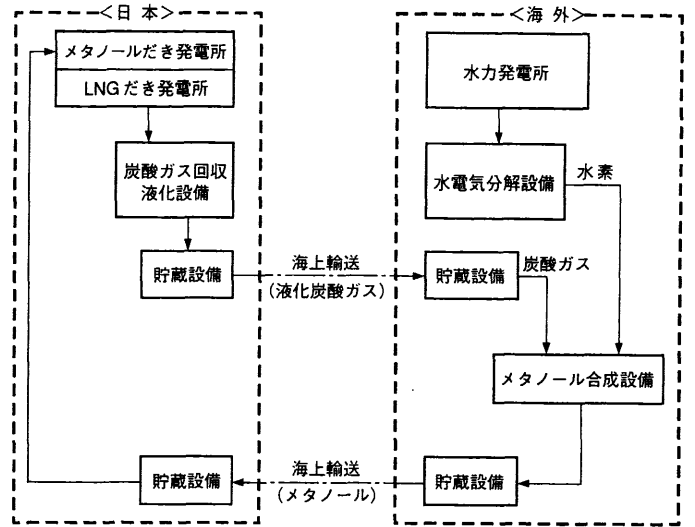


図7 炭酸ガスからのメタノール合成システムの検討モデル 国内でCO<sub>2</sub>を回収・輸送、海外でメタノールを合成し国内に輸送するシステムを示す。  
Model of methanol synthesis system from carbon dioxide

表3 メタノールコストの試算結果

Trial calculation of methanol cost

項目	メタノールコスト (円 $\cdot\text{kg}^{-1}$ )
炭酸ガス回収・液化コスト	11.1
液化炭酸ガス・メタノール貯蔵コスト	7.1
液化炭酸ガス・メタノール海上輸送コスト	15.4
水素製造コスト	$16.2+8.4E$
メタノール製造コスト	$7.8+0.8E$
メタノールコストの総計	$57.6+9.2E$

E: 発電単価 円/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ )

基づいて活性予測式を設定し、8000 h及び16000 h後の性能を予測した結果、圧力10 MPa、リサイクル比4の条件で8000 h後の場合、温度を約535 Kに、また16000 h後の場合、温度を約550 Kにすればメタノールに合成率95%の性能が達成できる見通しを得た。

本研究によって、炭酸ガスの接触水素化によりメタノールを合成する技術について見通しが得られたので、将来の炭酸ガスの固定化技術のニーズには十分対応できるものと考えられる。

参 考 文 献

- (1) 荒川祐則, 触媒 Vol.31 No.8 (1989) p.558
- (2) 熊沢英博, ケミカルエンジニアリング Vol.38 No.2 (1993) p.22
- (3) 今井哲也ほか, 化学工学論文集 Vol.21 No.3 (1995) p.444
- (4) Takagawa, M. et al., Journal of Catalysis Vol.107 (1987) p.161
- (5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査 平成2年度調査報告書, NEDO-P-9006 (1991) p.99