

大型メタノールプラントへの新技術適用

Advanced Technology for Large Scale Methanol Plant

機械事業本部 松 本 博^{*1} 渡 辺 治 仁^{*2}
永 井 英 彰^{*3} 守 田 和 裕^{*3}
技術本部 牧 原 洋^{*4}

三菱ガス化学(株)基本プロセスに、当社とのメタノール製造技術の共同研究開発の成果及び当社のプロセスエンジニアリング技術を盛込んだ大型メタノールプラントの建設・運転実績は、ベネズエラプラントの完成で合計3基となる。各種の最新技術を採用したベネズエラ向け2200 t/dのプラントの運転実績により、高効率・省エネルギー型のプロセスの優位性が確認された。また、建設中のサウジアラビア向け2500 t/dのプラントにはスーパーコンバータが採用され、このレベルでの大型化・高効率化はほぼ完成の域に達したと考える。一方、5000~10000 t/dのプラントへの大型化実現を目指し、国家プロジェクトとして新プロセスを開発中であり、当社も参画し将来のメタノール大量消費時代に向けて、技術確立に努力している。

MHI have constructed and operated 3 large scale methanol plants with the Mitsubishi Gas Chemical(MGC) basic process plus new methanol production technology which obtained from co-working on the development between MHI and MGC, by our chemical process engineering technology, including the Venezuela plant which was completed in 1994. In accordance with the operation records of the 2200t/d Venezuela plant, which involved various advanced technologies, the superiority of the process in regard to high efficiency and less energy consumption has been confirmed. In the new Saudi Arabia 2500 t/d plant which is under construction, the SUPERCONVERTER (SPC) was implemented, and the scale up and improvement of efficiency by this current process is thought to be reaching the maximum limit. Also, for achieving larger capacities of 5000 ~ 10000 t/d, a national project is underway. MHI is involved in the project to establish new methanol process technology for future increased demand of methanol.

1. ま え が き

従来、化学工業原料として製造されてきたメタノールの需要は、米国の大気浄化法（クリーンエアアクト）を初めとする世界各国の環境規制法の施行に伴う、自動車用ガソリンへのMTBE（Methyl-Tertiary Butyl Ether）添加需要の増加により、その原料として堅調な伸びを示している。また、本来枯渇してゆく石油燃料に代わる代替クリーンエネルギーの一つとしても注目されており、将来大量製造のニーズが生まれるものと考えられている。

当社は三菱ガス化学(株)をプロセスライセンスとして、永年にわたりメタノール製造技術の開発研究に共同で取組み、現在までに3つの世界的有数規模の大型プラントを設計・建設してきた。本報では最新のベネズエラ向けプラントの概要、運転実績を報告するとともに、現在プロジェクト進行中のサウジアラビア向けプ

ラントの技術的特徴、新技術の適用について述べる。併せて、将来の燃料用メタノール大量生産に向けての大型化実現のための新技術開発・研究テーマ、進行状況、今後の展開について解説する。

2. ベネズエラメトール社向けメタノールプラントの概要

本プラントはベネズエラにおける初のメタノールプラントとして、1994年1月にプラント完成、同年3月から生産開始した。日量2200 tのケミカル用グレードAAメタノールを生産する、世界でも最大級のメタノールプラントである。本プラントには、当社が過去に建設・運転してきた大型メタノールプロセスでの経験を基に、技術的に完成度の高いものとして以下に述べる技術改良項目が盛り込まれている。図1に完成したプラントの全景を示す。

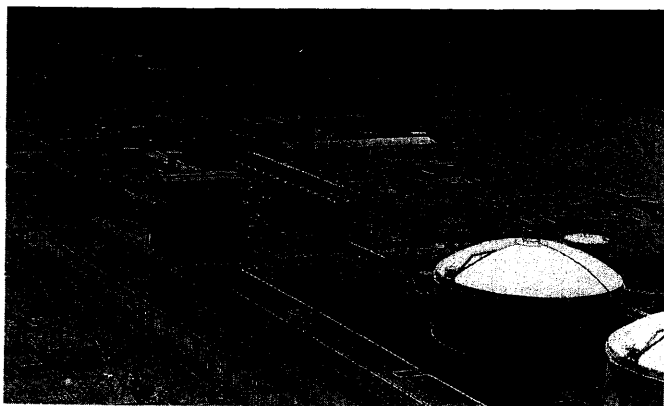


図1 ベネズエラメトール社向けメタノールプラント全景
Photo of methanol plant for METOR Venezuela

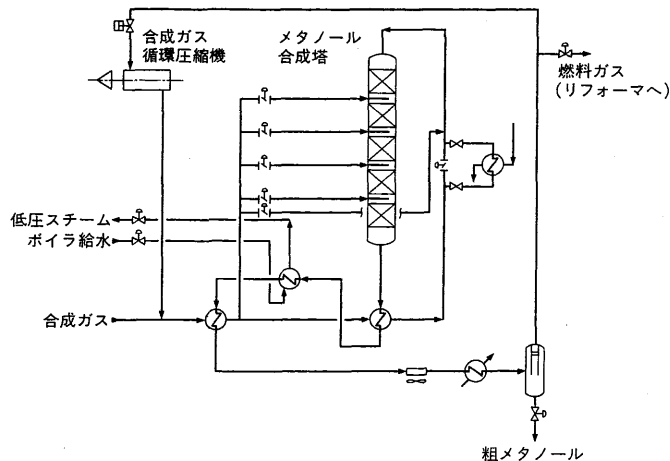


図2 クエンチ型合成プロセス（フロー図）
Process flow of methanol synthesis with quench type converter

*1 化学プラント技術センタープロジェクト部主査

*3 化学プラント技術センタープロジェクト部

三菱重工技報 Vol. 33 No. 5 (1996-9)

*2 化学プラント技術センタープロジェクト部主務

プロセスグループ主務

*4 広島研究所主管

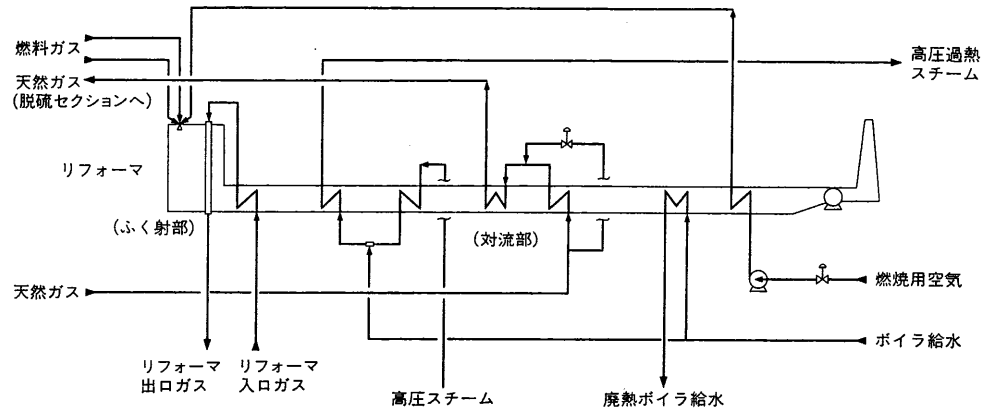


図3 スチームリフォーマ (フロー図)
Process flow of steam reformer

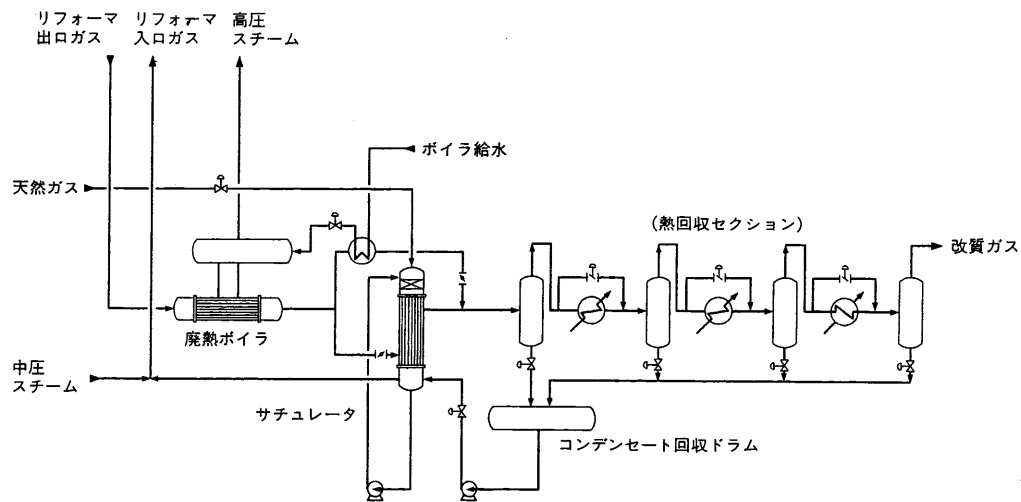


図4 サチュレータ (フロー図)
Process flow of saturator

2.1 メタノール合成プロセス及び三菱ガス化学触媒

メタノール合成コンバータは大型プラントでは最も実績の多い多段固定床クエンチ型を用い、図2に示すホットクエンチ型式とすることでコールドクエンチ型に比べ熱原単位の向上を図った。合成触媒は三菱ガス化学社製を用い、クエンチガスの分配・混合効果を高めるようディストリビュータの形状を改良して触媒の負荷均一化と長寿命化を図っている。

2.2 スチームリフォーマ

リフォーマは単一箱型で、天井バーナ方式を採用し、炉表面積を極小化することで熱ロスを最小とした。対流熱セクションには多管式熱交換コイル及びプレート型燃焼用空気予熱器を設置して徹底した熱回収を実施した結果、総合炉効率は約93%を達成している。図3に概略フローを示す。

2.3 廃熱回収セクション

リフォーマ出口改質ガスは870℃以上に達するが、廃熱ボイラにより105 kg/cm²G 蒸気として熱回収し、合成ガス圧縮機駆動用蒸気タービンに用いている。また、廃熱ボイラ後流には三菱ガス化学(株)との共同開発による、多管式流下液膜型サチュレータを設置し、廃熱を利用して凝縮水を再蒸発させ、リフォーマ供給ガス中に蒸気を混合している。これにより、プロセス排水の再利用が可能になり、ボイラ用水処理設備の負荷を減らすことができた。図4に概略フローを示す。

2.4 圧縮機

メタノールプロセスには3台の圧縮機(天然ガスブースタ、合成ガス圧縮、合成ガス循環)がある。すべてに高効率の当社製MAC (Mitsubishi Advanced Compressor) を採用することで、省エネルギーを達成した。

2.5 蒸留装置

初留、精留、回収の3塔から成る常圧蒸留システムを採用している。最も熱負荷の高い精留塔の凝縮器にはエアクーラを主として用い、半数のファンに可変ピッチ制御機能を持たせ、プロセス側の温度を制御する。蒸留排水は環境基準値に合致させるため生物処理を組込んだ排水処理装置を設置し、BOD₅値で10 ppm程度まで浄化して放流している。

2.6 総合効率と他プラントとの比較

以上述べた各項目について、当社が設計・建設した他プラントと原料原単位設計値(単位生産量当たりの原料ガス必要量)で指標比較すると表1ようになる。

3. ベネズエラプラント運転実績とその意義

ベネズエラプラントは1994年3月に生産運転を開始し、性能保証運転を同年6月に無事達成した。表2に運転実績値と保証値の比較(指標表示)を示す。

三菱ガス化学(株)新潟工業所に建設された600 t/d(改質系は800 t/d)のプラントを端緒として、当社の大型メタノールプラン

表1 プロセス総合効率の比較
Comparison of process in overall efficiency

比較項目	サウジアラビア 第1期プラント	サウジアラビア 第2期プラント	ベネズエラ プラント
プラント生産量	1815 t/d	1906 t/d	2200 t/d
原料	天然ガス	天然ガス	天然ガス
リフォーマサチュレータ	2 系列 なし	1 系列 あり	1 系列 あり
合成圧縮機	2 系列 (MHI/ドレッサ機)	1 系列 (MHI/ドレッサ機)	1 系列 (MHI/MAC 機)
高压スチーム圧力	60 kg/cm ² G	60 kg/cm ² G	105 kg/cm ² G
合成塔型式	コールドクエンチ	ホットクエンチ	ホットクエンチ
原料原単位設計値 (指標)	100	86	82*

* : CO₂成分は他のプラントに比較して多いため、メタノール生産には有利であり原単位は好転している。

表2 ベネズエラプラント運転実績と性能保証値

Operation records of Venezuela plant in comparison with guarantee figures

保証項目	性能保証値 (指標)	性能保証運転時記録 (指標)
メタノール生産量	100	103
製品メタノール品質	FEDERAL GRADE "AA"	合格
原料天然ガス量*	100	95
電力消費量*	100	55
プロセス水量*	100	72

* : 単位生産量当たりの必要量

ト建設・運転の実績はサウジアラビア アルラジ I (1815 t/d), アルラジ II (1906 t/d) を経て、ベネズエラ向けで 2200 t/d のレベルに達した。この間、技術の進歩によるプラント構成機器のスケールアップ、高効率化が実現し、表1に示したように単一系列 (トレイン) での大型化を可能にしてきた。大型化する場合の制約となってきた構成機器には次に挙げる物があるが、2500 t/d クラスのプラントにおいては、その延長線上として設計・建設が可能である。

- リフォーマ
- メタノール合成塔
- 合成ガス圧縮機
- 精留塔及び凝縮器

また、高効率化についても、熱回収システムの高度化により省エネルギー化を進めて行くことができる。ベネズエラプラントの実績を通じて、これら技術の確立がなされたと考える。

4. サウジアラビア アルラジ社向けプラントへの適用と新技術

1995年6月に受注した、サウジアラビア アルラジ社向けプラントは日産2500 tの製造能力である。アルラジ社の第3期目であり、かつ新技術を盛り込んだ世界最大最新鋭のプラントとして、1997年6月の完成を目指し、現在設計・建設中である。ベネズエラプラントの運転実績と経験を基に随所に改良を加え、かつ三菱ガス化学(株)との共同開発品である二重触媒管方式の新型合成塔 (スーパーコンバータ、以下 SPC と略す) を初めて大型商業機に採用する。以下に主な特筆すべき技術を列挙する。

4.1 SPC の採用

既技術報告^{(1)~(3)}にも述べているように、SPC は外管と内管との環状部に触媒を充てんし、外管の周囲をボイラ水で冷却しながらメタノール合成反応を進行させるため、コンパクトで熱回収率が従来より10%以上高くできるのが特徴である。SPC の高反応率・高効率熱回収により、合成循環ガス量の大幅減と高压の蒸気発生が達成され、原料原単位が約5%改善できる。図5に合成プロセスフローを示す。本プラントでは合成塔は並列2塔とし、1993年

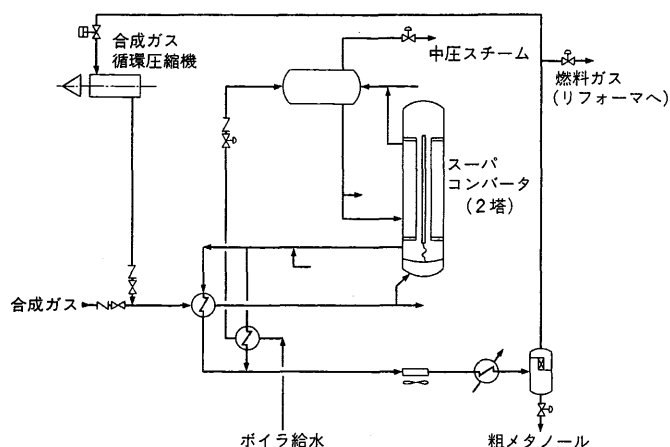


図5 SPC型合成プロセス (フロー図)

Process flow of methanol synthesis with super converter (SPC)

表3 加圧蒸留と常圧蒸留の比較

Comparison of pressurized and atmospheric distillation

比較項目	常圧蒸留	加圧蒸留
精留塔の必要塔径	100	75
凝縮器の必要伝熱面積	100	47

から三菱ガス化学(株)新潟工業所に設置、運転された実証機 (メタノール日産520 t) での実績、改良点を盛り込んで、当社広島製作所にて現在製作中である。

4.2 蒸留システム

精留塔を従来の常圧方式から加圧方式にすることで、製作・輸送上の大きな制約となっていた精留塔の塔径を小さくすることができた。また、凝縮温度の上昇により、凝縮器における温度差を増やすことができる。この結果、凝縮器 (エアクーラ) の器数が減り、ほぼ限界に近かった配置上の制約が緩和された。表3に加圧蒸留と常圧蒸留の比較を示す。また、エアクーラのファンは可変ピッチ制御の範囲を全体の2/3とし、制御追従性を向上させている。エタノールを主成分とする副生成物はボイラの燃料とすることで再利用を図り、原単位向上に寄与している。

4.3 その他の技術及び総合効率

MAC、サチュレータ等、従来のプラントで確立された技術も盛り込まれ、SPCによる大幅省エネルギー化が実現したことで、当プロセスプラントの総合効率はアルラジIIプラント (アルラジ社第2期) に比べ、約4%向上している。

5. 次世代メタノール製造技術と今後の展開

既存のメタノール製造法は、トータルシステム面から効率が限界に達しており、大型化の面では管式水蒸気改質炉で反応管への伝熱や強度上の制約により、1基当たり2500 t/dが限界であり、またメタノール合成塔でも発熱反応による触媒過熱焼損防止のための除熱に限界があり、1基当たり2500 t/dが限界と見られている。

そこで、新技術による製造設備の大型化によって、メタノールの製造コストの低減を図るため、(財)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) と (財)石油産業活性化センター (PEC) により、“気相流動層メタノール製造実用化プロセスの開発”プロジェクトが企画され、平成5年度から開発に着手している。

当社は、平成5年度からハードメカ及びエンジニアリング会

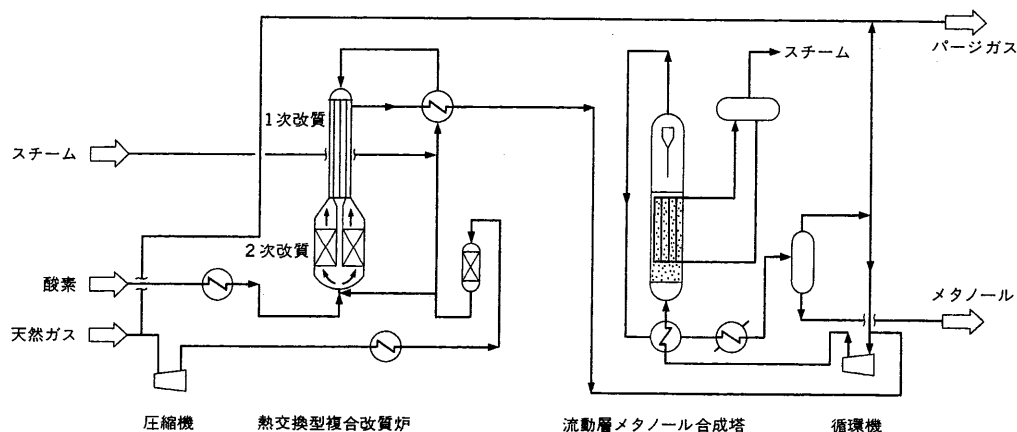
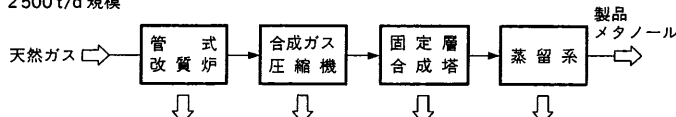


図7 気相流動層法

Gas phase fluidized bed converter for methanol synthesis

○従来プロセス(化学原料メタノール用)
2500 t/d 規模



○新法プロセス(燃料用メタノール)
5000~10000 t/d 規模

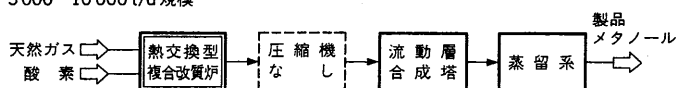


図6 新法と従来法のプロセス構成比較

Comparison of process configuration for current and new methanol production

社の立場で上記プロジェクトに参画，NEDO/PECから業務委託を受けて，三菱ガス化学(株)及び石油三社〔鹿島石油(株)，昭和シェル石油(株)，三菱石油(株)〕とともに，鋭意開発に取り組んでいる。以下に本開発の概要と当社の役割を中心に紹介する。

5.1 新プロセスの概要

(1) プロセス構築

新法と従来法のメタノール製造プロセス構成を比較して，図6に示す。従来法プロセスは，管式改質炉と固定層メタノール合成塔をキー技術としているが，反応管耐熱強度の点から合成圧力よりも改質圧力を低くして操作せざるを得ない。これに対し，新法プロセスは，新技術として熱交換型複合改質炉と流動層メタノール合成塔をキー技術としており，この新型改質炉は，後述するように高压でも改質が進むため，改質圧力を合成圧力と同一レベルにして操作することが可能になり，圧縮機とその動力が不要となること，またメタノール合成に適した組成の合成ガスがコンパクトな設備で得られ，システム効率が向上することなどの特徴を有する⁽⁴⁾。

新法である気相流動層法プロセスの概要を図7に示す⁽⁵⁾。

(2) 熱交換型複合改質炉

この改質炉は，プロセス的には既存の水蒸気改質法(1次改質部)と部分酸化法(2次改質部)を組合せた方式となっており，2次改質部に酸素を吹込み，1次改質部出口ガスの一部を燃焼し，その発生熱で改質を進めたのち，改質ガスの顕熱で1次改質部反応管を加熱することで，高压下での改質と合成ガス組成比の調整を可能としている。

(3) 流動層合成塔

流動層メタノール合成塔は，下部から原料合成ガスを吹込む

ことにより，平均径50~60 μm の粒状触媒(銅亜鉛系)を流動化させて，いわゆる流動層を形成し，冷却管群によって反応熱を除去しつつメタノールの合成を行うものである。反応熱を高压スチームで回収できること，従来法では触媒の劣化に応じて運転圧力・温度を変える必要があったが，新方式では運転中でも触媒の補給，交換が可能であるため，常に安定した運転が可能であること等が特徴である。

5.2 開発計画と進捗状況

(1) 開発スケジュールと目標

気相流動層メタノール製造技術は下記2つのフェーズに分けて開発を進める。

- ① フェーズ1は，10 t/d規模のプラントを中心にした要素技術検討・基礎研究。
- ② フェーズ2は，100 t/d実証プラントによる実証化研究。

(2) 開発現況と今後の展開

現在，10 t/dプラントの間欠的連続運転を繰返しつつ，基礎データを取得するとともに，5000 t/d規模のプラントの設計検討を実施し，建設費及びプロセス経済性評価を実施中である。今後，現開発成果に基づくプロセス性能と経済性の見直し，施行法/設備能力の制約に基づく大型化限界について検討していく予定である。

6. む す び

メタノールの用途は現状では化学原料用が主体となっているが，メタノールは輸送，貯蔵，利用面において利便性と安全性を有し，環境保全面からも優れた特性を有するため，今後は自動車や発電用の代替燃料としても期待が集まっている。このような背景の下で，当社としてはメタノール合成技術を常にブラッシュアップし，天然ガス等の資源から大規模かつ安価にメタノールを製造する技術を開発し，世の中のニーズにこたえて行きたいと考えている。

参 考 文 献

- (1) 高瀬ほか，三菱(MGC/MHI)メタノールプロセス，三菱重工技報 Vol.23 No.1 (1986) p.89~94
- (2) 牧原ほか，新型メタノール合成塔の特性，三菱重工技報 Vol.24 No.1 (1987) p.69~73
- (3) Makiyara, H. and Niwa, K. et al., Characteristics of a New Methanol Synthesis Reactor, Energy Progress Vol.7 No.1 (1987) p.51~58
- (4) NEDO NEWS 1995, 147号
- (5) 三菱ガス化学(株) 資料