

## メタノール変換システムの基礎的研究

水 島 一 祐\*・池 上 詢\*・樋 口 良\*\*

### A Fundamental Study of Methanol Conversion System

Kazuhiro Mizushima, Makoto Ikegami and Ryou Higuchi

Aiming at producing methanol from biomass resources, a fundamental study of methanol conversion was carried out. Imaging that product gas from biomass resources is composed of hydrogen and carbon monoxide, synthetic gas containing hydrogen and carbon monoxide was used for methanol conversion tests.

A tubular reactor of 6 mm inner diameter which was filled with Cu/Zn catalyst was applied for the tests. As the results, the conversion rate of methanol became maximum at temperature in the reactor of round 500 K, and the maximum values became greater with pressure in the reactor rising. The results of test were in good agreement with those of theoretical analysis.

#### 1. まえがき

メタノールは自動車用内燃機関に使用される燃料基材として、あるいは将来実用化されようとしている燃料電池自動車の燃料として有望視されている。このメタノールについては、現状では天然ガスなどから製造する技術が主流であるが、バイオマスからの変換について国内外で研究開発が進められつつある<sup>(1)</sup>。その中で、池上はバイオマス資源からメタノールの合成に必要な合成ガスが得られることを明らかにしている<sup>(2)</sup>。そこで本研究では、再生可能な有機性バイオマス資源からメタノールを製造する技術の確立を目指し、まずメタノール合成に使用する原料ガスをバイオマス資源から得られる合成ガスが CO と H<sub>2</sub> から成ることを想定し、模擬ガス(CO+2H<sub>2</sub>)からメタノール(CH<sub>3</sub>OH)を合成する反応について理論的および実験的に検討を行う。まず、化学熱力学の立場から原料から得られるメタノール蒸気の化学平衡組成を予測するとともに、流動反応管を用いたメタノール合成の模擬装置を製作して、速度論的な視点からメタノール合成反応に必要な圧力・温度などの適正条件を明らかにする。

#### 2. メタノール合成の理論解析

化学平衡論的に理論解析を行うに当たり、立命館大学 吉原福全 教授が日本機械学会燃焼ハンドブック所載の計算プログラム「ECAT Version 2」を発展させて作成された多成分気体に関する

---

\* 機械工学科 \*\* モリマシナリー(株)

化学平衡組成の予測プログラム「ECAT Version 6」を使用した。すなわちこのプログラムにより、メタノール合成反応で得られる成分を想定して、炭素・水素原子数比、酸素・水素原子数比を設定し、与えられた温度・圧力条件における化学平衡組成を計算した。メタノール合成における基本的な反応式は、次のように表される。



まず、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ の各成分のみを考えるものとして、反応式(1)が過不足なく成立する条件を想定して、炭素水素原子数比が  $\text{C}/\text{H}=0.25$ 、酸素水素原子数比が  $\text{O}/\text{H}=0.25$  とし、圧力条件  $0.1\text{MPa}$  について温度に対する化学平衡組成を計算した。このときの元素比はよく使われる水素・一酸化炭素モル比  $\text{H}_2/\text{CO}=2$  に相当している。また、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ は  $\text{CH}_3\text{OH}$  に随伴して反応するため、計算にはそれも含めた。その結果を図1に示す。図1より、 $\text{CH}_4$ が多く生成されており、ここでは  $550\text{K}$  でそのモル分率が  $49\%$ にも達していることが分かった。それに対して  $\text{CH}_3\text{OH}$  や  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ は極微量にすぎない。これは、 $\text{CH}_4$ などの炭化水素類のギブス自由エネルギーが低く、安定しているためである。しかし、 $\text{CO}$  や  $\text{H}_2$  から  $\text{CH}_4$ が生じるためには  $\text{OH}$ ラジカルや  $\text{H}$ 原子が必要であって、実際にはそれらの生成が反応速度によって律速されている。十分なラジカルや原子が生じるには  $1100\sim 1300\text{K}$ の高温に保つ必要があり、実際にメタノール合成が行われている  $470\sim 550\text{K}$ では  $\text{OH}$  や  $\text{H}$ の濃度は極めて低いことが図1にも示されている。このことからみて、後述するように低温で  $\text{CH}_3\text{OH}$ が多く生成される事に加えて、 $\text{CH}_4$ などの炭化水素の生成を抑制する意味から、そのような低温で  $\text{CH}_3\text{OH}$ の製造が行われているものと理解できる。

上述のことを踏まえて  $\text{CH}_4$ などの炭化水素ならびに  $\text{OH}$ 、 $\text{H}$ などのラジカルや原子を無視し、現れる化学種として  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ のみを考え、同じく  $\text{C}/\text{H}=\text{O}/\text{H}=0.25$ の条件において  $0.1$ 、 $1$ 、 $10\text{MPa}$ の3種類の圧力について温度に対する平衡モル分率を計算した。その結果を図2～4に

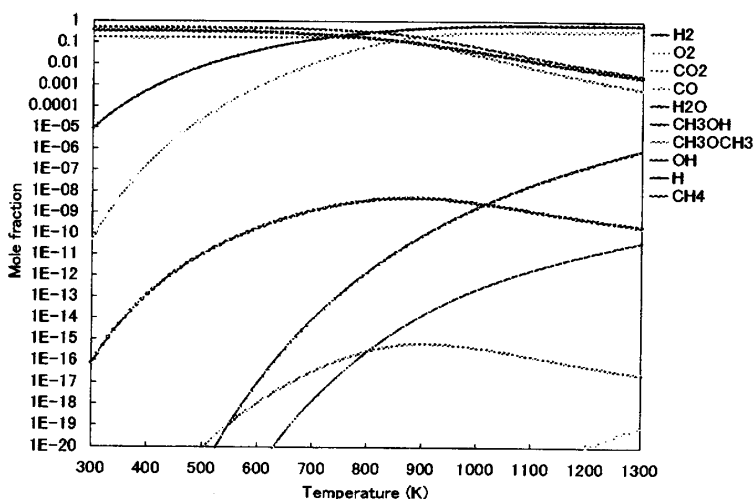


図1 0.1MPaにおける各成分の化学平衡組成

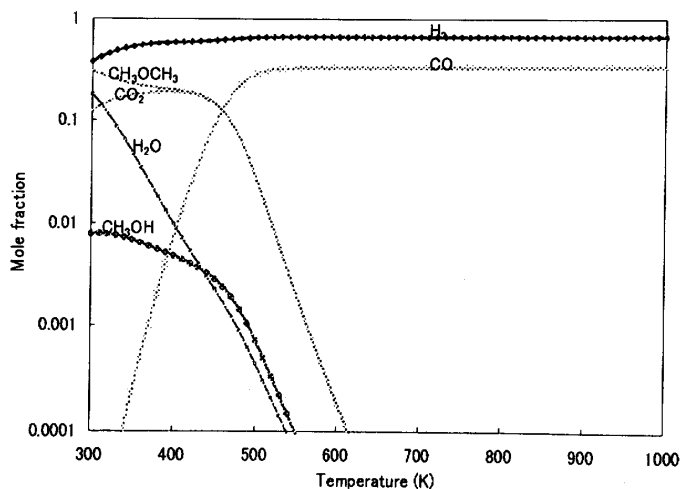


図2 各成分の平衡モル分率 (0.1MPa)

示す。なお  $O_2$  は、無視できるほど非常に小さな値なので、図では省略している。これらの図より、 $CH_3OH$  と  $CH_3OCH_3$  のモル分率は圧力 10MPa において最も高くなり、その値は温度 500K 付近でピークとなり、温度の上昇とともに低下する。また、どの温度においても  $CH_3OH$  より  $CH_3OCH_3$  のモル分率の方が高い。設定した温度範囲では  $CH_3OCH_3$  のモル分率が数倍から数十倍になっていることがわかる。また、 $H_2O$  のモル分率は低温ほど高くなる。これは、 $CH_3OH$  および  $CH_3OCH_3$  の変化と連動しているためと考えられる。それに対して  $CO$  のモル分率は温度が下がるほど少なくなり、 $H_2$  のモル分率は 500K 以上の温度領域では温度の変化にほとんど依存しない。図を全体的に見て、圧力が高いほど  $CH_3OH$  と  $CH_3OCH_3$  のモル分率は高くなり、その増加

の割合は高温になるほど大きい。これは次のように理解できる。反応式(1)の分圧に関する平衡定数を  $K_{p1}$  とし、各成分の分圧を  $p_i$  (添字  $i$  は成分)、モル分率を  $x_i$  とし、全圧を  $p$  とすると、 $x_i = p_i/p$  であるから

$$K_{p1} = p_{CH_3OH} / p_{CO} p_{H_2}^2 = p \cdot x_{CH_3OH} / x_{CO} x_{H_2}^2$$

で表され、 $K_{p1}$  は温度のみの関数であるから、全圧  $p$  が増すとその自乗に比例して  $x_{CH_3OH} / x_{CO} x_{H_2}^2$  が増加する。このように分子数が減るような物質の平衡反応では、高温になるほどその量が増す。そのためメタノール生成には高い圧力が好ましいといえる。以上のように、 $CH_3OCH_3$  の平衡モル分率が  $CH_3OH$  よりも高いことが一つの問題であり、このままだとメタノール生成率は非常に低いことになる。実際のメタノール製造プロセスでは、メタノール生成を優先的に反応させる触媒が使われている可能性のほかに、メタノールが液体状態の水に溶解するという性質が重要であると考えられる。計算結果によればメタノール生成領域ではかなりの水蒸気が生じており、しかも水蒸気が亜臨界状態にあるので、もしも熱が適切に系から除去されて飽和水が生じるならば、

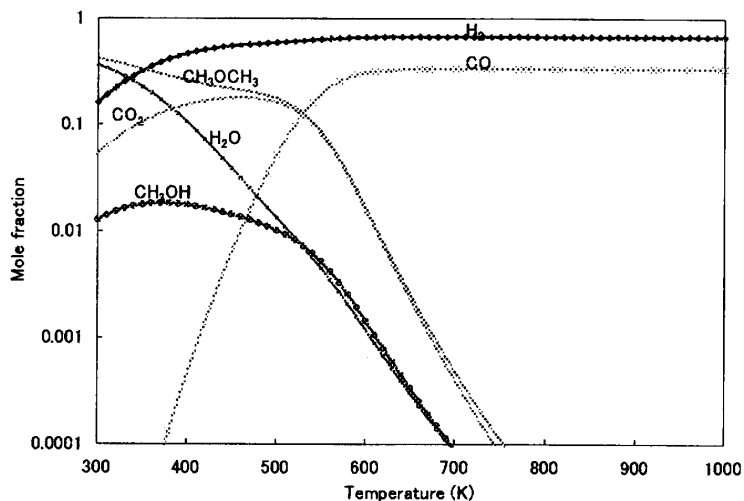


図3 各成分の平衡モル分率 (1MPa)

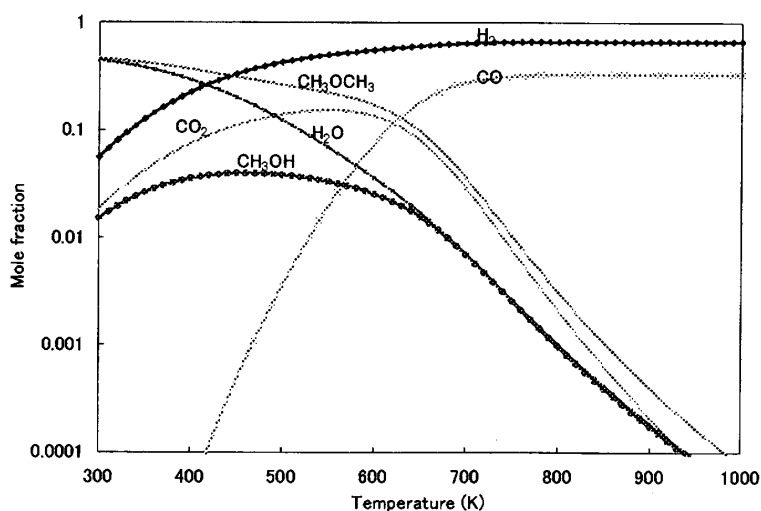


図4 各成分の平衡モル分率 (10MPa)

メタノール蒸気はそれに溶解し、その分だけメタノール蒸気が系から取り去られる。それによってメタノール蒸気濃度は平衡に向かって高くなるように系がシフトすると考えられる。こうして次々とメタノール蒸気が系から除かれてメタノール液に転換されていく。メタノール合成反応は発熱的であるから、そのため飽和水が確保されるように除熱することが大切である。これに対して  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  については非極性分子であることと、加圧によって液化するため、その物性を調べてみないと分からないが、使用する触媒の種類にも関係すると共に、おそらく C と H の関係、すなわち原料合成ガスの  $\text{H}_2/\text{CO}$  比が重要と思われる。実際のプロセスでは  $\text{H}_2/\text{CO}=1$  では平衡転換率は  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  が高く、 $\text{H}_2/\text{CO}=2$  で  $\text{CH}_3\text{OH}$  と同程度である。

次に、メタノール生成反応に及ぼす諸因子の影響について調べる。触媒によって合成反応が  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  より  $\text{CH}_3\text{OH}$  の方が優先的に行われるという関係もあることから、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  のみを生成すると考え、同じく  $\text{C}/\text{H}=\text{O}/\text{H}=0.25$ 、10MPa の条件での温度に対する平衡モル分率を計算した。その結果を図5に示す。図より、低温では  $\text{CH}_3\text{OH}$  が多く生成されており、そのモル分率はほぼ 100%に達していることが分かる。高温では  $\text{CO}$  や  $\text{H}_2$  が多く生じており、全体をみて  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  などの生成は極めて低い。このことから、触媒の影響により、生成される成分の大部分が  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  に選択されていると考えられ、実際に低温でメタノールが製造されているのも理解できる。メタノール合成に使用する触媒の影響は、極めて大きいと考えられる。

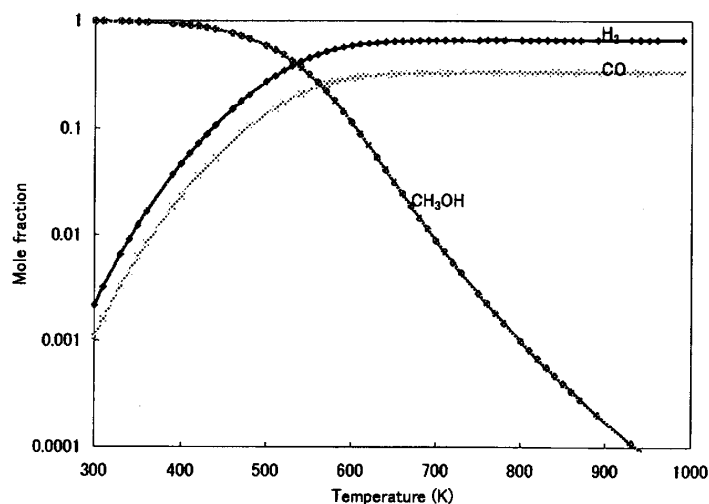


図5  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ を除いた各成分の平衡モル分率 (10MPa)

### 3. メタノールの合成実験

前述の理論解析結果に基づいて、メタノールが合成されるための反応条件が明らかになったので、その確認を行うために実験的検討を行う。一般に、使用する触媒によって基本的な合成条件が決定されるが、触媒の使用環境によっても合成条件が変化すると考えられる。そこで本実験では、実際に簡単なメタノール合成装置を製作し、模擬ガス ( $\text{CO}+2\text{H}_2$ ) を用いてメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) の合成を試み、得られる実験データから合成に必要な圧力、温度、触媒との接触時間などの適正条件を見出す。

#### 3. 1 実験装置

先述の合成条件を考慮し、本実験では  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  から成る模擬ガスを所定の割合で混合、圧縮

し、それを温度一定に保持した触媒反応器内に所定の流量にて定常に流し、メタノールを合成させる方式をとった。これらを考慮し、製作した実験装置全体の概略を図6に示す。本実験では、CO および H<sub>2</sub> 高圧ボンベガスの圧力を調節して混合器にガスを所定の割合で充填し、流動管出口に設けたメーティングバルブを調節することにより充填したガスを定常流で流す。この時、流動管（内径 6mm）に触媒を充填した反応器は、電気炉で所定の温度に保持される。触媒を通過した反

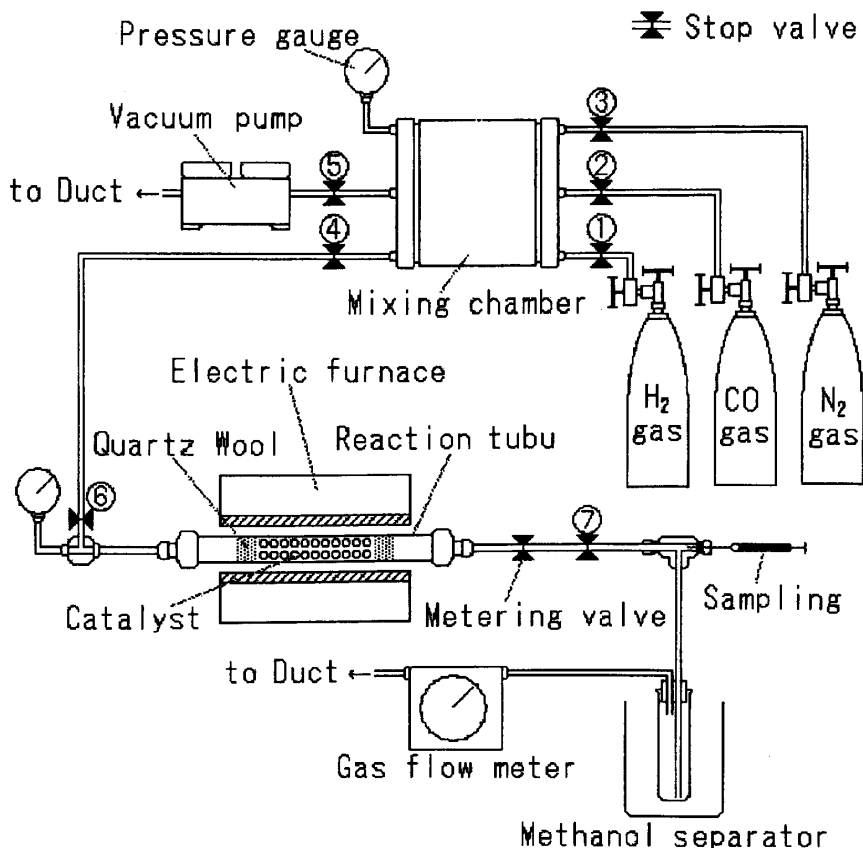


図6 実験装置全体の概略

応ガスを装置出口でサンプリングし、そのガスの組成と生成量をガスクロマトグラフで分析する。メタノールはメタノール分離器で採取され、残りの未反応ガスはガス流量計を通過後ダクトへ排気される。また、反応器に導入する原料ガスの流量は、触媒との接触時間を評価するために式(2)で定義される空間速度をパラメータとして設定した。

$$\text{空間速度 SV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{原料ガスの導入流量 (m}^3\text{/h)}}{\text{反応器触媒容積 (m}^3\text{)}} \quad (2)$$

この空間速度、温度、圧力などを変更してメタノール合成を行いその生成量を明らかにする。反応ガスの分析には、ヤナコ分析工業株式会社ガスクロマトグラフ G6800 シリーズを使用した。有機性ガスの分析には、水素炎イオン化検出器 (FID) を、無機ガスおよび永久ガスの分析には、熱伝導検出器 (TCD) を使用する。なお、反応試験には Cu/Zn 系触媒(直径 3×高さ 3mm のペレット状)を使用した。

### 3.2 圧力、温度の適正条件

圧力を 9、7、5、3 (MPa)、温度を 473、523、573、623 (K) に変更したときのメタノール生成量と未反応ガス成分を調べる。導入する原料ガスの流量は 0.46 ml/s (SV=2500h<sup>-1</sup>) とし、分析は FID および TCD の 2 種類の分析方法で行った。また、導入する原料ガスの流量（空間速度）を変更してメタノール生成に与える影響について調べる。

FIDでの分析の際、発生するメタノール蒸気が液化を起こしシリンジでの採取が困難であった。そこでメタノールが水に溶けやすいことに着目して、実験装置から出てくるガスを試験管に入れた40mlの水に通過させ(水上置換)、発生するメタノール蒸気と未反応ガスを分離し採取した。FID分析と計算より得られた実験結果を図7～9に示す。なお、メタノールの転換率は次の式(3)により求めた。

$$\text{メタノール転換率} = 1 - \frac{\text{未反応ガス量 (}\ell\text{)}}{\text{供給した原料ガス量 (}\ell\text{)}} \quad (3)$$

これらの図は、反応器の温度と圧力をそれぞれ変更したときのメタノール転換率を示している。メタノール転換率は、どのグラフも触媒反応器内部温度 523K 付近でピークになり、523K を超えると温度の上昇とともに低下する。また、反応器の圧力が高いほど、メタノール転換率が高くなることわかる。空間速度に注目してそれぞれのグラフを見てみると、 $SV=2500h^{-1}$  と  $SV=1250h^{-1}$  のグラフは類似しており、大きな違いは見られなかった。それに対して、 $SV=3750h^{-1}$  では転換率が著しく低下している。このことから、原料ガスと触媒との接触時間が適正な接触時間よりも短いとメタノール転換率は低下し、逆に長くしてもメタノール転換率はある限度以上には高くなり、飽和状態になるので効率が悪いと考えられる。この実験で、空間速度の適正条件として  $SV=2500 h^{-1}$  が得られた。

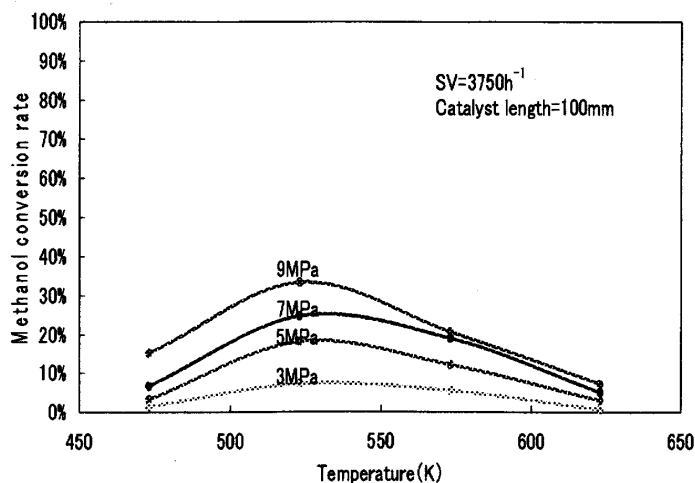


図7 圧力、温度に対するメタノール転換率  
( $SV=3750 h^{-1}$ )

### 3.3 原料ガスと触媒の接触面積

触媒の接触面積を変更した場合、反応ガス(メタノール発生量)にどのような影響をあたえるのかを検討する。そこで、原料ガスを一定の供給量で流し、触媒の充填長さを100、150、200mmに変更したときの反応ガス(メタノールガス発生量)を調べる。

本実験では、原料ガスを混合器に充填してその混合器圧力が7.7MPaから4MPaに低下するまで原料ガスを流し続け、未反応ガス量およびメタノール

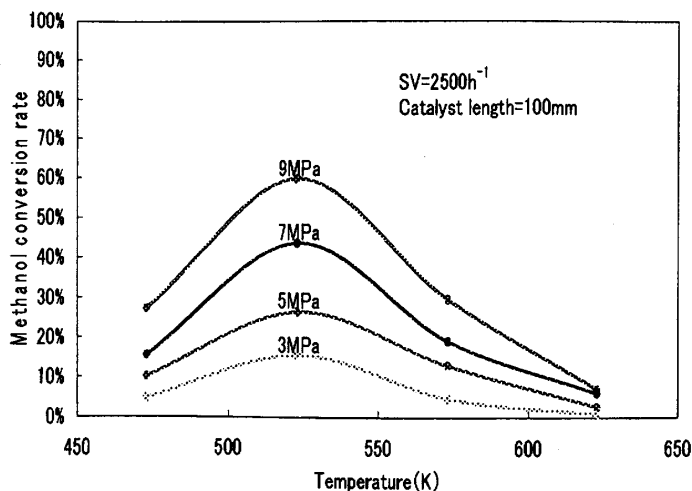


図8 圧力、温度に対するメタノール転換率  
( $SV=2500 h^{-1}$ )

蒸気量とそれまでに要した時間を測定した。触媒反応槽温度はメタノール転換率の高い 523K とし、触媒通過流量（空間速度）は全供給ガスをそれが流れるまでの時間で割った平均流量となるので、それが  $SV=2500h^{-1}$  となるように流量を調整する。また、未反応ガスの成分の推移を調べるためガスクロマトグラフ（TCD）で分析を行った。

実験で得られた、触媒充填長さ 200mm、温度 523 K、空間速度  $SV=2500h^{-1}$  の時の圧力と消費ガス量および  $1\mu l$  に含まれる成分 ( $H_2$ 、 $CO$ ) のガス量の推移を図 10 に示す。図より未反応ガスである  $CO$  と  $H_2$  が時間経過とともに減少していることから、メタノールの合成反応が起きていることが確認できる。

次に触媒の長さを変更した場合に得られた各ガス量の変化を図 11 に示す。図 11 より、触媒の充填長さが長くなり触媒と原料ガスとの接触面積が大きくなると、消費ガス量およびメタノールの転換率は大きく上昇した。空間速度が同じにも関わらず、メタノール転換率が上昇したことから、転換率が充填する触媒の接触面積に大きく関わっていることがわかった。今後さらに原料ガスと接触面積の関係を検討し、メタノール発生限界点（エンドポイント）まで実験を行う必要がある。

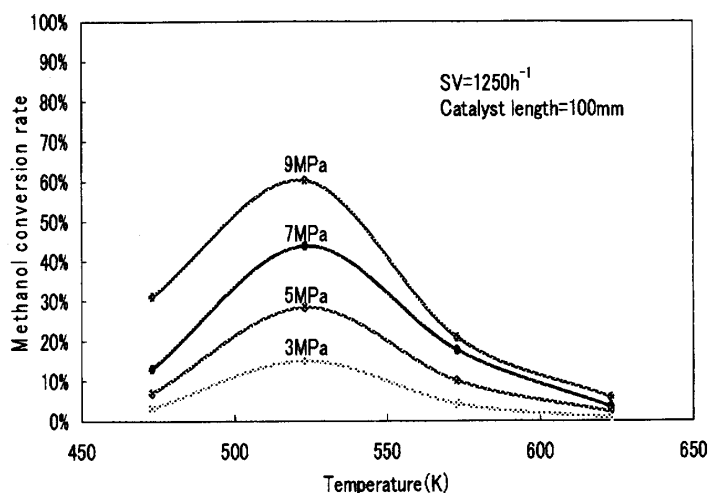


図 9 圧力、温度に対するメタノール転換率 ( $SV=1250 h^{-1}$ )

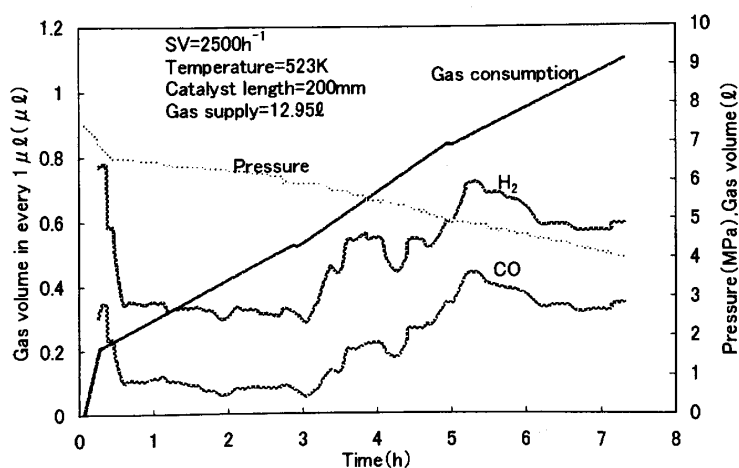


図 10 圧力とガス消費量および未反応ガス成分の推移

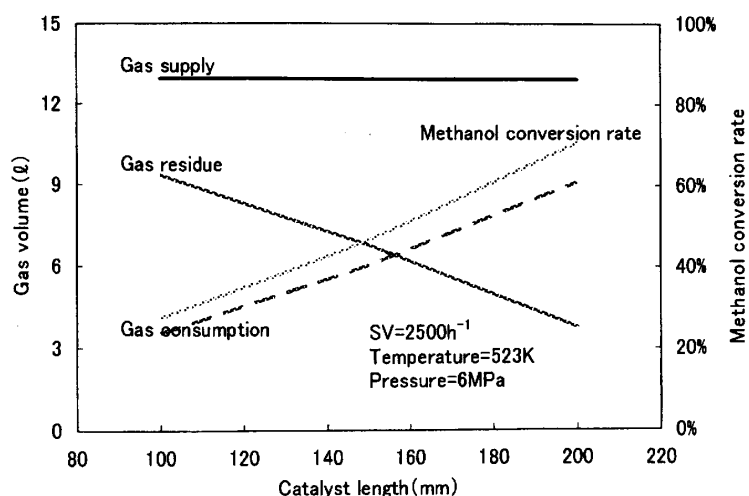


図 11 触媒充填長さを変更したときのガス量の変化

#### 4. まとめ

以上のメタノール合成に関する理論的解析ならびに実験の結果をまとめると、次のようになる。

- (1) 熱化学的理論解析の結果、CO と  $2\text{H}_2$  から成る合成ガスから生成される  $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  のモル分率は、本研究で実施可能な最大圧力 10MPa において最も高くなり、その値は温度 500K 付近でピークとなり、温度の上昇と共に低下する。なお、さらに高圧にすることにより  $\text{CH}_3\text{OH}$  モル分率の増加が期待されるが、これについてはさらに検討が必要である。
- (2)  $\text{H}_2\text{O}$  のモル分率は  $\text{CH}_3\text{OH}$  および  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  の変化と連動しているため、温度が高くなるほど低下する。それに対して CO のモル分率は温度が下がるほど少なくなる。また  $\text{H}_2$  は、500K 以上の温度領域では温度の変化にほとんど依存しない。
- (3) メタノール蒸気は適切な除熱に伴って発生する飽和水に溶解され、水-メタノール混合液となって気体平衡反応系から除外されるため、メタノールガスの平衡濃度が低くてもその生成が進行する。
- (4) 触媒の影響を考慮した平衡モル分率計算結果では、低温では  $\text{CH}_3\text{OH}$  が多く、高温では CO や  $\text{H}_2$  が多く生じており、全体をみて  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  などの生成は極めて低い。生成される成分のほとんどが  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、CO、 $\text{H}_2$  になることから、メタノール合成に使用する触媒の影響は、極めて大きいと予想される。
- (5) メタノール合成実験の結果、メタノール転換率はどの圧力でも触媒反応槽内部温度 523K 付近で極大になり、523K を超えると温度の上昇とともに低下する。また、反応器の圧力が高くなるほど、メタノール転換率が高くなり、理論解析結果と同様であることが確認された。
- (6) 触媒を通過する原料ガスの流速が速い（空間速度 SV が高い）と、原料ガスと触媒の接触時間が短くなり、反応する前に原料ガスが通過してしまつてメタノールの生成が低下する。また、空間速度 SV が低い場合は反応に限界があり、原料ガスがある時間以上触媒と接触し続けても、発生するメタノールの生成量は変化しない。
- (7) 原料ガスと触媒との接触面積が大きいほどメタノール生成率が上昇する。また、この実験で現存の産業メタノール製造と同等の転換率 70% が得られた。今後さらに原料ガスと接触面積の関係を検討し、メタノール発生限界点（エンドポイント）まで実験を行う必要がある。

本研究の一部は平成 13～14 年度文部科学省科学研究補助金基礎研究(C)(2)の補助で行われた。

#### 参考文献

- (1) 池上 詢、燃焼装置用およびエンジン用としてのバイオマス燃料、バイオマス・エネルギー・環境(アイビーシー刊)、(2001)、pp487-496.
- (2) 池上 詢、水島一祐、バイオマスのガス化に関する化学平衡論的研究、福井工業大学研究紀要、(2004)

(平成 15 年 12 月 5 日受理)