

特集

天然ガスの新展開

液体燃料転換技術開発—天然ガスからメタノールへ—

Development of Conversion Technology of Liquidized Fuel

武澤 義高*

Yoshitaka Takesawa

1. はじめに

現在、主として化学用途として使われているメタノールは、天然ガス資源の有効利用、輸送・貯蔵の簡便性、環境対策等の観点で石油代替燃料として期待されている。しかし燃料用途に使用する場合にはメタノールコストの低減が不可欠であるが、既存製造法は技術的にほぼ完成されており、これ以上の製造コスト低減は難しい。よって燃料用メタノールの導入のためには設備の大型化と容積効率の向上による一層のコスト低減が図れる新メタノール製造法が必要である。

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）および勘石油産業活性化センターは通産省の補助事業として平成5年度より7年間をかけ、燃料用メタノール導入のための新メタノール製造法開発に着手した。

本事業では新製造法として、複合改質法と装置の大型化が可能な気相流動層メタノール合成法とプラント設備の簡素化によるコスト低減が図れる低温液相法について、実証試験により実用化技術を確立することを目指す。

2. メタノール製造技術および研究開発の現状

2.1 現在のメタノール製造プロセス

メタノールが合成製造される以前は、消毒用ホルマリン製造用として木炭製造留出液からメタノールを分離していたが、今世紀初頭にBASF社が合成樹脂用ホルマリン原料としてコークスからの水性ガスを原料としたメタノール合成の工業化を始めて開始した。その後石油化学工業の発展とともに生産規模は大型化し、触媒の開発・改良を加え、原料も石炭系から石油系、天然ガスと転換した。

現在もメタノール需要増大とコスト低減要求に対応して、技術的にはプラントの大型化、エネルギー効率の向上が進められている。

メタノール製造プロセスは基本的には原料天然ガスを一酸化炭素、二酸化炭素および水素の混合ガスに改質する合成ガス製造工程（改質工程）、その合成ガスを圧縮して触媒存在下で反応させるメタノール合成工程および合成された粗メタノールから不純物を除去する精製工程から成る（図-1）。現在のプラントの改質工程の殆どが水蒸気改質法（Steam Reforming）である。その他2段の複合改質法（Combination Reforming）をルルギ社がマレーシアの2千トン/日のメタノール工場に採用しているが、未だあまり実績はない。

メタノール合成工程ではおよそ70%のプラントがクエンチ型反応器を採用しており、残りの殆どが多管型反応器である。南アフリカのケープホーンの、メタノールプラントではクエンチ型の各段を反応器1基とし、各反応器の間に熱交換器を組み入れた多段型反応器を採用した。

既存法によるメタノールプラントの建設費は改質工程でコストのおよそ47%、圧縮工程でおよそ13%、合成工程でおよそ30%となっている。既存のプロセスの最大生産規模は2～3千トン/日で技術的にはほぼ完成されており、プラントの大型化、エネルギー効率の観点での技術開発要素は殆ど残されていないと言える。

2.2 既存法の限界

(1) 天然ガス改質工程

天然ガスからメタノール合成用ガス（改質ガス）を製造する工程である。主として用いられている水蒸気改質法（図-2）は天然ガスとスチームの混合物をニッケル系触媒を充填した多数の触媒反応管に導き、約850度まで加熱することにより、天然ガスを合成ガスへ改質している。この反応は大きな吸熱反応であるため、原料ガスである天然ガスの一部を燃焼して改質管

*新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）
アルコール・バイオマス技術開発室主査
〒170 東京都豊島区東池袋3-1-1サンシャイン60

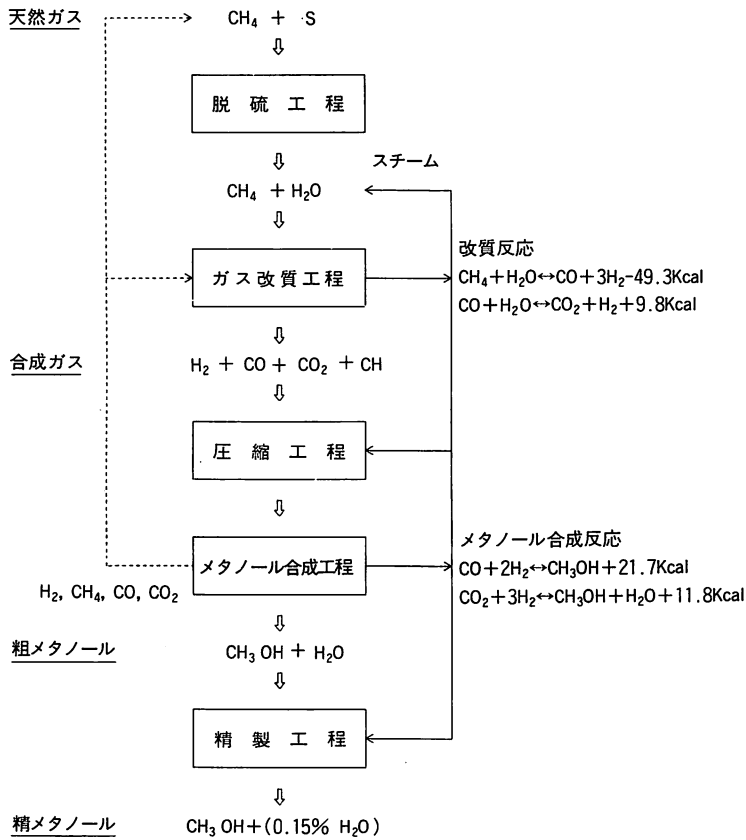


図-1 メタノール製造工程概略図

の外部から熱を供給している。

この技術はすでに完成された技術と言ってよいが、大型化と効率化という観点でみた場合、次のような限界を有する。

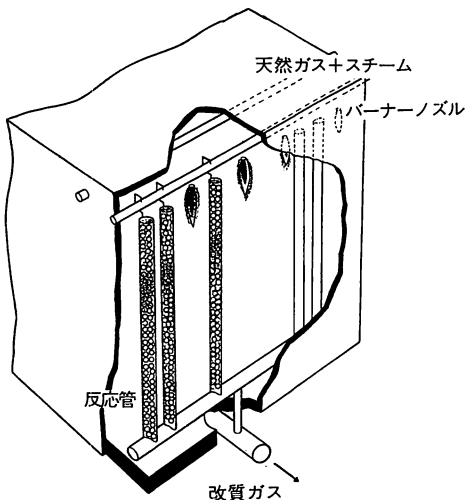


図-2 水蒸気改質炉概略図

① スケールアップ効果が低い

触媒反応管の管径及び長さは、熱伝達や強度維持の関係から制約を受け、従って1本の反応管で製造する合成ガス量もその制約により自ずと決定される。よって大型化のためには比例的に反応管本数、外部加熱バーナーを増やすしかなく、スケールアップに伴う相対建設費の低減効果は2千トン/日以上のプラントではもはや多くを期待することはできない。

② 操作圧力に対する制約

次の合成工程を考慮した場合、操作圧力がそれに近いほど望ましいが、高圧化に伴う天然ガス分解率の低下と、これを補うための操作温度の高温化及び反応管の肉厚の増加への対処に制約され、現在の操作圧力は20K/G以下にせざるを得ず、合成工程の前に圧縮工程が必要になる。

③ 過剰水素によるロス

既存法で製造した合成ガス中には次の合成工程によって水素が過剰に含まれ、その結果、この過剰水素も圧縮しなければならず圧縮動力のロスや配管サイズの

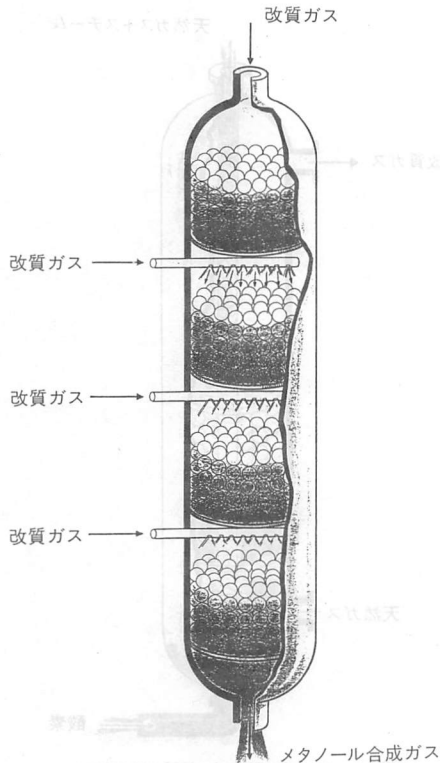


図-3 クエンチ型反応器概略図

増大化を招くことになる。

(2) メタノール合成工程

合成ガスは圧縮されたのち反応器に供給され、触媒の存在下でメタノールが合成される。メタノール合成反応は発熱反応であるため、反応をスムーズに進めるにあたっては反応熱を適切に除去する必要があり、またプロセス全体からみればこの反応熱を有効利用することがエネルギー効率の向上になる。

この工程ではクエンチ型反応器が多く使われている(図-3)。反応器内部は銅系触媒を充填した層を多段に組合せ、各段の間にノズルを配置し、原料である合成ガスの一部を導入することにより反応温度を下げ、次の段の反応に進む。以下順次繰り返す。最終段出口ガスは熱交換後、メタノール分離工程に進む。未反応ガスは循環ガス圧縮器で反応器に戻される。クエンチ型反応器は構造は簡単であり、3千トン/日までの大型化は可能とされているが、反応熱を冷ガスで希釈する必要から大量のガスを循環しなければならず、このため多くの循環動力を必要とし、反応熱の回収率も低い。多管型反応器は多管型熱交換器で管側に触媒を充填し、合成ガスは上部から入って下降し、管壁で熱交換

される。シェル側からはスチームとして反応熱が回収される。反応器出口のメタノール濃度はクエンチ型反応器より高いので循環ガス量が少なく動力も節減され、反応熱の回収も高く効率的と言えるが、スケールアップには反応管の本数を比例的に増やさざるを得ず、本数を増やすことは自動的に管板の径の増加、厚みの増加を伴い、製作限界から大型化に対する制約を受けている。よってスケールアップを行うとするならば基数の増加で対処しなければならず、このためスケールアップに伴う相対建設費の低減効果はあまり期待できない。

2.3 研究開発の現状

(1) 天然ガス改質工程

この工程はメタノール建設コストに占める割合が高く、新技術開発が成功すればプロセス全体のコスト削減に大きく寄与する。現在研究開発は自己熱改質法および水蒸気改質法と自己熱改質法を組み合わせた熱交換型複合改質とを中心に行われている。

① KELLOG法, LURGI法, TOPSOE法

水蒸気改質器を1次、自己熱改質器を2次として、直列に配列する。1次の反応条件を水蒸気改質法の場合よりマイルドにし、その生成した改質ガス及び未反応天然ガスを2次の自己熱改質器に入れ酸素によって燃焼させ改質反応を更に進行させる。1次での反応温度を下げることにより反応圧を40気圧まで上げることができる。

② ICI法

KELLOG法をより進めた2段改質法である。部分酸化反応熱を水蒸気改質の熱源にする。水蒸気改質部の差圧が小さいため改質圧力を合成圧力まで高めることができ、圧縮器が不要になる。

③ 三菱ガス化学法

ICI法を更に進めた方法で、熱交換型水蒸気改質部と自己熱改質部を1つの容器内に収めた反応器システム。後ほど詳しく説明する。

(2) メタノール合成工程

メタノール製造技術は1系列2千5百トン/日規模のものは稼働しており、完成された技術といえる。しかし、既存技術での生産規模の拡大は限界に近いと考えられ、新しい技術の開発がなされている。新技術の目標は熱回収効率の向上を図りつつ、大型化によるスケールメリットを追求してコストダウンを果たすことにある。

① 気相流動層法(三菱ガス化学)

流動層反応器は、熱容量の大きな触媒が循環するこ

とにより、比較的平滑な層内温度分布が得られ、熱除去も容易になる。従って反応活性の優れた触媒粒子を用いることにより1パス反応率を上げ、平衡に近い反応を進めることができ、同一生産量であっても既存法に比較して反応器サイズを小さくすることができる。詳しくは後ほど述べる。

② 低温液相法 (BNL法)

米国のBrookhaven National Laboratoryにおいて研究された方法である。触媒として高活性の液体触媒を用いることにより反応条件を低温、低圧で行うことができ、1パス転換率を上げられる。その結果、未反応ガスのリサイクルが不要になり、原料ガス製造工程で空気を用いた部分酸化法が採用できる。(気相法では空気を用いた部分酸化法を使用すると空気中の未反応窒素が配管、合成器等のスケールアップ要因になり無意味なコストアップに繋がる)

しかし、BNL法で用いる触媒はニッケルカルボニル系で毒性が強く研究は進んでいない模様である。日本では三井東圧を中心としたグループがニッケルカルボニウム系に代わる触媒開発を進めている。

③ 懸濁液相法

このシステムでは固体触媒を不活性炭化水素、通常は鉱油に懸濁して用いる。反応が液相で行われるため、低温液相法で述べたメリットが同様にある。現在プロセス開発が米国で進められている。

④ その他

その他、メタンからの直接メタノール合成法や微生物を用いたメタノール合成法等の研究が大学研究室レベルで行われているが、実用化には時間がまだまだかかりそうである。

3. 気相流動層法と低温液相法

ここでは本事業で行う気相流動層法と低温液相法についてより詳しく説明する。

3.1 気相流動層法の原理

気相流動層法を、「天然ガスの改質を熱交換型複合改質炉で行い、メタノール合成を気相流動層法で行う一連の方式」と定義する。

(1) 熱交換型複合改質炉

この反応器は原料である天然ガスの一部を反応器内で酸素と反応させ、その反応熱(燃焼熱)で残りの天然ガスの改質を行うものである。反応器は1次改質部、2次改質部、燃焼室から構成される。反応は以下のようになる(図-4)。

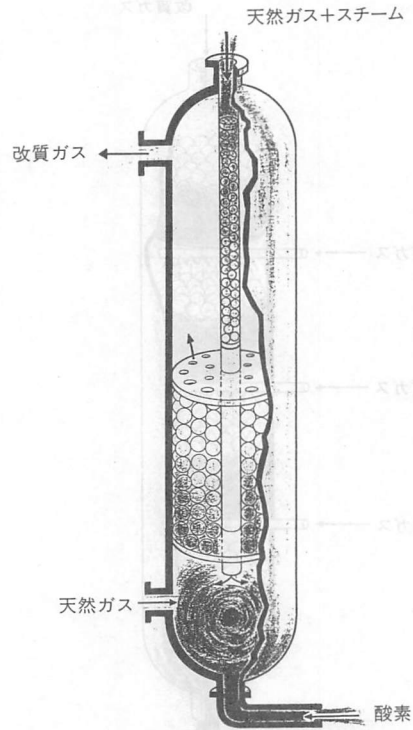
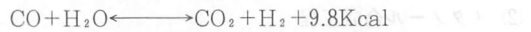


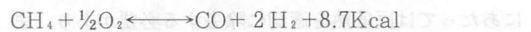
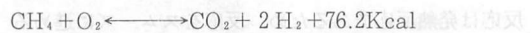
図-4 熱交換型複合改質炉概略図

1次、2次改質部では、



(使用触媒はニッケル系触媒)

燃焼室では、



原料天然ガスの一部はスチームと混合され、触媒を充填した反応管から成る1次改質部に導入される。反応器の下部からは原料天然ガスの残り酸素が特殊バーナーを経由して燃焼室に送り込まれる。燃焼室では酸素による燃焼反応及びその高温燃焼ガスと1次改質ガスとの混合が行われ、天然ガスの改質反応が進む。燃焼室で生成した混合ガスは次いで2次改質部に導入され、触媒の働きを受け更に改質反応が進められる。2次改質部出口ガスは千度前後の温度を有するため、1次改質部の反応管外を通過し、1次改質反応に必要な熱を供給し、反応器外に出ていく。

反応器は全体が高圧に耐えられるよう圧力容器となっており、また、内部の高熱から外壁を守るため、その内側を断熱材で保護している。内挿されている1次改質部の反応管及び1次改質ガスを燃焼室へ導く導管

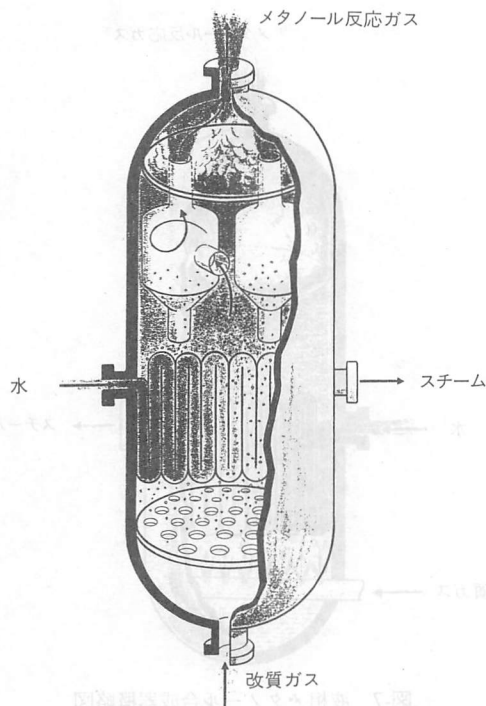


図-5 流動層メタノール反応器概略図

は耐高温、耐蝕性の高い合金を用いる必要がある。

(2) 流動層反応器 (図-5)

合成器内での合成反応は、



(使用触媒は銅亜鉛系)

流動層反応器は、50~60 μ の触媒粒子を反応器内で流動させ、その反応熱は反応器内に内挿された水管を通じてスチームとして回収される。上部に飛散粒子が反応器外に飛散しないよう、同じく反応器内に内挿されているサイクロン又はフィルターで触媒回収を行い、流動層部に戻している。

3.2 気相流動層法の特徴

(1) 熱交換型複合改質炉における特徴は以下のようになる。

- ① 酸素による反応熱を天然ガスの改質のための熱源としているため従来法と比較して熱効率がよい。
- ② 1次改質部の反応管の圧力差を小さくでき、高圧(~80K/G)での装置設計、操作が可能になる。その結果、単位容積当たりの処理能力が増加し、装置がコンパクトであっても改質ガス製造能力がアップする。
- ③ 次の合成工程での圧力と同等圧力にすることができ、圧縮器が不要になる。よって、設備費削減になる。

④ 原料ガス、スチーム、酸素の流量比が調節でき、生成する合成ガス組成は既存法のように水素過剰にならず、メタノール合成に相応しいガス組成とすることができる。その結果、過剰水素の影響がないため、配管設備等の縮小化ができ、設備費削減及びプロセスエネルギー効率の向上になる。

⑤ 外熱方式をとらないため大気に放出される二酸化炭素の削減になり、かつ、炉内で生成した二酸化炭素も合成ガス原料となる。

(2) 流動層反応器の特徴は

- ① 熱回収型反応器であり、合成熱を効率的に回収できる。
- ② 反応器塔径に対する制約が多管型反応器に比べて少ないため大型化しやすい。
- ③ 従来法と異なり微粒触媒を流動させることから、固定触媒層方式に比べ圧力損失が小さく、ガス循環時の所要動力が少なくなる。
- ④ 運転中での触媒補給、交換が可能になる。

よってメタノールの大量生産(5千トン/日以上)を考えたときには従来法では系列を比例的に増やすしかなないのに対して、気相流動層法では1系列で対応できる。かつ、エネルギー効率も良くなる。その結果、建設費削減、運転コスト削減が可能になる。

従来法と比較して酸素を使用するため、酸素製造設備が必要になり設備費アップにはなるが、大型プラントにすることにより、従来法対比において経済的ブレイクイーブンポイント(2千トン/日)を越える。また、酸素製造にあたり空気圧縮工程があるが、この動力はメタノール合成で発生する反応熱の回収により相殺することができる。

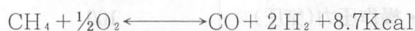
3.3 低温液相法の原理

低温液相法は、天然ガスの改質は空気による部分酸化で行い、メタノール合成は低温液相法で行う。

(1) 空気部分酸化炉 (図-6)

この反応器は原料である天然ガスを反応器内で空気と反応させ、その反応熱(燃焼熱)で残りの天然ガスの改質を行う。

改質反応は、



(使用触媒はニッケル系触媒)

反応器上部から天然ガスと空気が吹き込まれ反応器上部にある燃焼室で燃焼反応が行われ、その反応熱で触媒層を通りながら改質反応が進む。

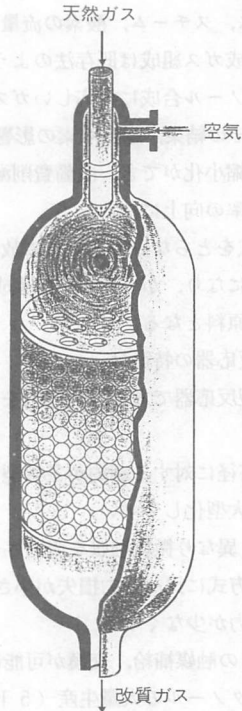


図-6 空気部分酸化炉概略図

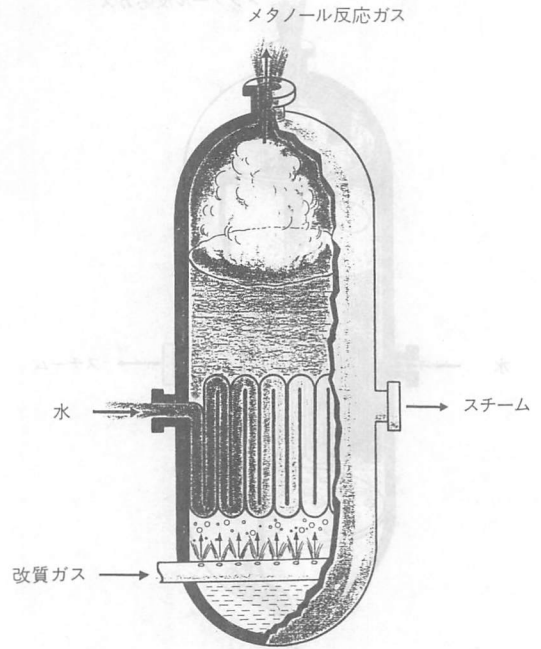
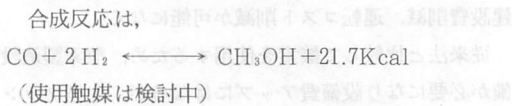


図-7 液相メタノール合成器概略図

(2) 低温液相反応器 (図-7)



改質ガスは反応器下部から導入され、触媒液を通りながら合成反応が進む。反応熱は反応器内に内挿された水管を通じてスチームとして回収される。

3.4 低温液相法の特徴

(1) 空気部分酸化炉における特徴は以下のようになる。
 ① 低温液相法は1パス転換率が高いため、これまでのプロセスにあるような未反応ガスの循環を必要とせず、そのため合成ガス中に窒素分が含まれていてもそのまま未反応物としてパージできる。つまり改質工程が空気による酸化が可能になる。その結果、酸素製造装置が不要になり建設費の削減になる。また、酸素製

表1 既存法/気相流動層法/低温液相法の比較

	既存法	気相流動層法	低温液相法
改質反応：	水蒸気改質	熱交換型複合改質	部分酸化法
・主反応	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	同左	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
・操作圧力(気圧)	15~20	80	15
・反応温度(℃)	800~900	650~1000	700~1000
・メタン分解率(%)	88	92	95
メタノール合成：	クエンチ(多段)型	気相流動層	液相法
・主反応	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	同左	同左
・触媒形態	固定触媒	微粉触媒；層内分散	液体触媒
・操作圧力(気圧)	100	80~100	10~30
・反応温度(℃)	220~280	220~270	120~150
・1パス転換率(%)	~40	40~70	90以上
・ガス循環比	5~6	3~4	不要
・最大生産規模	2,500T/D	10,000T/D	5,000T/D
プロセスの特徴	1系列サイズ限界	大型化	プロセス簡略化

造に関わる動力等の運転費の削減にもなる。

② 部分酸化法が採用できることにより装置そのものが複雑ではなく、建設費削減に貢献する。

③ 改質反応にスチームは不要。よってこれに関わるコストも不要になる。また、スチームを導入しないことから過剰水素は派生せず、配管設備等の縮小化ができ、設備費削減及びプロセスエネルギー効率の向上になる。

(2) 低温液相反応器の特徴は

① 触媒活性の高い触媒を用いるため1パス転換率(1回通過の反応率)が高い。よってこれに関わる装置、エネルギーが不要になる。また、改質ガス中の窒素を系外に出し(ガス循環がないため20%程度の窒素は合成反応に影響を与えない)、ガスタービンの動力源に使える。

② 低温低圧反応であるため、余分なエネルギーがからない。特に圧縮工程が不要。

③ 反応が液相のため、熱交換率が高く熱回収に優れている。

④ 運転中での触媒補給、交換が可能。

よってメタノール大量生産(～5千トン/日)を考えたときには従来法に対して1系列で対応でき、エネルギー効率も良くなる。その結果、建設費削減、運転コスト削減が可能になる。合成ガス中に含まれる二酸化炭素は液体触媒の触媒毒になるため、除去装置が必要にはなる。

3.5 プロセス比較

水蒸気改質炉とクエンチ型合成器の組合せの既存法と上記2法を比較し、表1にまとめる。

4. 事業計画

液体燃料転換技術開発事業のうち、NEDOは平成5年度より7年間をかけて新製造プロセス実用化開発を行う。研究内容は以下になっている。

4.1 気相流動層法

10トン/日規模の実験装置(フェーズ1)及び100

トン/日規模のパイロットプラント(フェーズ2)による実証試験を行い、実用化技術の開発を行う。

(1) フェーズ1 平成5年度～7年度

熱交換型複合改質炉と流動層メタノール合成法を組み合わせた小規模装置によるプロセス開発の基礎研究

① 熱交換型複合改質法開発研究

- ・高温、高圧下で運転する改質炉の長寿命化のための装置材料試験

- ・安定的燃焼を維持するための燃焼室・バーナーの構造検討

- ・適正メタノール合成用改質ガス製造条件検討

② 気相流動層メタノール合成反応開発研究

- ・実用化触媒製造技術の確立

- ・反応操作条件の最適化

- ・反応器内部構造設計技術の検討と触媒粒子捕集システムの最適化

(2) フェーズ2 平成8年度～11年度

フェーズ1で確立した技術を基盤としたパイロットプラントによる実証試験運転による運転条件確立及び大型化のための熱交換器、メタノール蒸留塔を含むトータルシステム最適化検討を行う。

4.2 低温液相法 平成5年度～8年度

連続式による小型試験装置を用い、運転条件、溶媒選定等の基礎データを取得する。そのため、小型反応装置の設計・製作、最適反応条件検討、連続運転による触媒寿命の確認、トータルシステム概念設計等を行う。

5. おわりに

本研究開発は三菱ガス化学株式会社を中心とする三菱グループが気相流動層法を、三井東圧化学株式会社を中心とする三井グループが低温液相法を主体となって行う。両グループとも長年、メタノールに関わる研究を進めており、本事業の結果は期待しうるものと確信している。