

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年5月24日(24.05.2012)



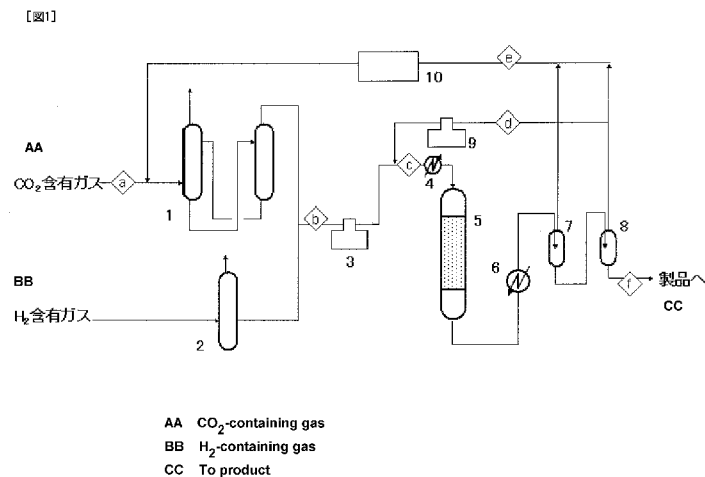
(10) 国際公開番号
WO 2012/067222 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/154 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076641
- (22) 国際出願日: 2011年11月18日(18.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-258866 2010年11月19日(19.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松下 達己(MATSUSHITA, Tatsumi) [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内 Osaka (JP). 芳賀沼 司(HAGANUMA, Tsukasa) [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内 Osaka (JP). 藤田 大祐(FUJITA, Daisuke)
- [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: METHANOL PRODUCTION PROCESS

(54) 発明の名称: メタノールの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a methanol production process which can produce methanol from carbon dioxide and hydrogen with high efficiency and can reduce the load on the global environment. This methanol production process comprises the steps of: (a) reacting hydrogen with carbon dioxide in the presence of a copper-containing catalyst in a reactor to produce a reaction mixture containing methanol; (b) circulating a portion or the whole of the reaction mixture through the step (a); (c1) burning a portion of the reaction mixture to produce a burned product and an energy when the reaction mixture contains 0.1 mol % or more (wherein the amount of a component produced by removing methanol and water from the reaction mixture is defined as 100 mol%) of a compound (p) comprising a carbon that is not associated with methanol and hydrogen; (c2) circulating a portion or the whole of the burned product through the step (a); and (d) separating a methanol-containing component from the reaction mixture.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/067222 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、二酸化炭素と水素とからメタノールを効率よく製造可能でありかつ、地球環境への負荷を低減することが可能なメタノールの製造方法を提供することを目的とする。本発明のメタノールの製造方法は、反応器中で、銅を含む触媒の存在下、水素と二酸化炭素とを反応させ、メタノールを含む反応混合物を得る工程 (a) と、前記反応混合物の一部または全部を前記工程 (a) に循環させる工程 (b) と、前記反応混合物が、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物 (p) を 0.1 モル% 以上 (反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を 100 モル% とする) 含む場合に行われる、反応混合物の一部を燃焼させて、燃焼生成物とエネルギーとを得る工程 (c1) と、前記燃焼生成物の一部または全部を、前記工程 (a) に循環させる工程 (c2) と、前記反応混合物中のメタノールを含む成分を分離する工程 (d) とを有する。

明 細 書

発明の名称：メタノールの製造方法

技術分野

[0001] 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方法に関する。

背景技術

[0002] メタノールは、ジメチルエーテル、MTBE（メチルターシャールブチルエーテル）、石油化学中間製品等の原料および、燃料として使用されている。

[0003] メタノールは従来、炭化水素類、コークスといった化石燃料を原料とし、水蒸気改質により合成ガス（CO、H₂および少量のCO₂を含む）を得て、得られた合成ガスを主原料として合成することにより製造されている。しかし、この方法は、化石原料を主原料としているため、地球資源を消費し、大気中のCO₂を増加させ地球温暖化の要因となっている。

[0004] これに対しCO₂と水素を原料としメタノールを合成する技術が知られている。この方法は、地球温暖化の要因である二酸化炭素を有機化合物に変換することから、種々の化学による生産活動への寄与だけでなく、温暖化ガスとされている二酸化炭素低減、すなわち地球温暖化防止の面から非常に望ましい技術である。

[0005] 二酸化炭素含有量の高い原料ガスからのメタノール合成においては、反応の熱力学的平衡およびメタノールと共に生成する水の反応阻害効果のため、合成ガスからのメタノール合成に比べ、高活性かつ、高耐久性の触媒が要求されている。

[0006] このような観点から、銅／酸化亜鉛／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム、銅／酸化亜鉛／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム／酸化ガリウムなどの銅系多成分触媒が開発されている（例えば、特開平7-39755号公報(特許文献1)、特開平6-312138号公報(特許文献2)、Applied Catalysis A:General, 38, 311-318

(1996) (非特許文献1) 参照)。さらに、シリカとしてコロイダルシリカ、または水中溶存シリカを0.3~0.9wt%添加し、480~690度で焼成する高活性触媒も開発されている(特開平10-309466号公報(特許文献3))。

[0007] 前記の触媒は固体であるため、メタノール合成反応は固定床反応器を用いることが一般的である。また、反応器の型式として一般的には多管式反応器を用い、反応方式としては、バッチ式が一例である。一方、連続反応方式を採用し、生成したメタノールを含む反応混合物から未反応の原料(二酸化炭素、水素などを含む。)の一部もしくは全部を回収して、当該未反応原料成分を原料導入工程に再循環させる方式も好ましい方法と考えられる。また前記反応混合物からメタノールと未反応ガスとを分離する方法は、蒸留や気液分離装置による分離などが知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平7-39755号公報
特許文献2：特開平6-312138号公報
特許文献3：特開平10-309466号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：Applied Catalysis A:General, 38, 311-318 (1996)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明者らの検討によれば、前記の二酸化炭素と水素からメタノールを製造する方法で未反応原料を回収して原料として循環させる方法を用いると経時的に反応効率が低下する現象に遭遇した。
- [0011] その原因としては触媒の経時変化の影響もあるが、反応原料に僅かに含まれる本願の触媒と反応しない成分(以後、不活性成分と言うことがある。)

の割合が経時的に増加し、実際に触媒と反応する二酸化炭素および水素の、反応器に供給される成分中に占める割合が低下することが原因と判明した。

[0012] また、前記不活性成分には、メタン等の炭素と水素とを含む化合物が含まれていることも判明した。さらにこの不活性成分は、例えば原料として用いる水素や二酸化炭素に僅かに含まれている事に起因しており、不活性成分の割合が、前記のメタノール製造反応において経時的に増加し、原料の濃度を低下させ、前記の反応効率を低下させることに繋がっていることを突き止めた。

[0013] この反応効率低下を解消する方法としては、不活性成分の割合が増加した前記未反応原料の一部、もしくは全部を反応装置系から系外に放出することが考えられるが、この方法では前記のメタンなどの不活性成分が大気中に放出される可能性がある。メタンは温室効果を有するガスであることが知られており、この方法は地球環境に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0014] 従って、二酸化炭素と水素とからメタノールを効率よく製造し、且つ、地球環境への負荷を抑制することが可能なメタノールの製造方法を提供することは重要である。本発明はこの点を課題として成されたものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本願発明者らは、上記の課題に鑑み検討した結果、前記不活性成分を含む未反応原料の一部もしくは全部を燃焼させて、燃焼生成物と、熱エネルギーなどのエネルギーとを得る工程、および前記工程で発生する一酸化炭素や二酸化炭素等の酸化炭素類を含む燃焼生成物を原料として再循環させる工程を設けることにより、効率よくメタノールの製造が可能であり、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0016] すなわち本発明のメタノールの製造方法は、反応器中で、銅を含む触媒の存在下、水素と二酸化炭素とを反応させ、メタノールを含む反応混合物を得る工程（a）と、

前記反応混合物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（b）と、

前記反応混合物が、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物（p）を0.1モル%以上（但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を100モル%とする）含む場合に行われる、反応混合物の一部を燃焼させて、燃焼生成物とエネルギーとを得る工程（c1）と、前記燃焼生成物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（c2）と、

前記反応混合物中のメタノールを含む成分を分離する工程（d）とを有する。

[0017] 前記化合物（p）が、前記銅を含む触媒に対して不活性であることが好ましい。

[0018] 前記化合物（p）の少なくとも一部が炭化水素であることが好ましく、少なくとも一部がメタンであることがより好ましく、メタンであることが特に好ましい。

[0019] 前記反応混合物が、前記化合物（p）を0.1～50モル%含むことが好ましい。

[0020] 前記銅を含む触媒が、銅、亜鉛、アルミニウムおよびケイ素を含む触媒であることが好ましい。

[0021] 前記工程（c1）で得られるエネルギーが、熱エネルギー、電気エネルギー、運動エネルギーから選ばれるエネルギーであることが好ましく、熱エネルギーであることがより好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明のメタノールの製造方法によれば、メタノール製造工程中に経時的に増加する、不活性成分であるメタノールを除く炭素と水素とを含む化合物を、該化合物がある程度の濃度に達した段階で燃焼させることにより、不活性成分を低減もしくは消滅させることが可能である。このため、本発明のメタノールの製造方法は、経時的に反応系内に存在する前記不活性成分の濃度が上がることを抑制することができ、効率よくメタノールを製造することができる。

[0023] また、本発明のメタノールの製造方法は、前記化合物を燃焼させることに

より発生するエネルギーを回収することが可能である。さらに本発明のメタノールの製造方法は、前記燃焼によって生成した一酸化炭素や二酸化炭素等の酸化炭素類を、メタノールを製造するための原料として再利用することができる。

[0024] 本発明のメタノールの製造方法は、効率よくメタノールを製造するだけでなく、燃焼によって生成した一酸化炭素や二酸化炭素等の酸化炭素類を再利用することができるので、地球環境保護の面からもその産業的意義は大きい。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例で用いた装置を説明するためのフローチャート図である。

[図2]比較例で用いた装置を説明するためのフローチャート図である。

発明を実施するための形態

[0026] 次に本発明について具体的に説明する。

[0027] 本発明のメタノールの製造方法は、反応器中で、銅を含む触媒の存在下、水素と二酸化炭素とを反応させ、メタノールを含む反応混合物を得る工程（a）と、前記反応混合物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（b）と、前記反応混合物が、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物（p）を0.1モル%以上（但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を100モル%とする）含む場合に行われる、反応混合物の一部を燃焼させて、燃焼生成物とエネルギーとを得る工程（c1）と、前記燃焼生成物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（c2）と、前記反応混合物中のメタノールを含む成分を分離する工程（d）とを有する。

[0028] なお、通常は、前記反応器としては、触媒を固定床に充填した固定床反応器が用いられる。なお、このような場合には、反応器中に触媒層を有する。

[0029] 本発明に用いられる、水素および二酸化炭素としては、公知の方法で得られるものを制限なく用いることができる。水素は、例えば水蒸気改質反応により発生（副生）する水素、電解反応により発生する水素、水の光分解によ

り得られる水素など公知のものを用いることが可能である。二酸化炭素は、例えば石油化学工業プラントで、種々の化学反応や燃料を燃焼させた際に発生するものを用いることが可能である。このような水素や二酸化炭素には、後述する様に炭素と水素とを含む化合物（p）が含まれることは、実質的に避け難い傾向がある。

[0030] 本発明のメタノールの製造方法では、工程（a）において、二酸化炭素と水素とが反応することによって、メタノールおよび水が合成される。反応によって得られた反応混合物には、前記メタノールおよび水を含み、通常はさらに、未反応原料（例えば水素、二酸化炭素）および副生物（例えば一酸化炭素）を含む。また該反応混合物には、不活性成分として、メタンやエタンなどの炭化水素等の、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物（p）が含まれている場合がある。

[0031] 本発明のメタノールの製造方法では、通常、得られた反応混合物からメタノールを含む成分を分離する。具体的には前記反応混合物から、未反応原料、副生物および化合物（p）を分離し、メタノールを含む成分として、メタノールと水との混合物を得る。

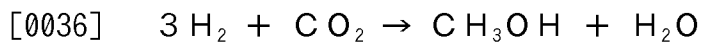
[0032] また、通常はメタノールと水との混合物を脱水することにより、メタノールを得る。該脱水の方法としては特に限定はなく、蒸留などの公知の方法で行うことができる。

[0033] 本発明のメタノールの製造方法では、工程（b）において、前記反応混合物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる。該循環させる反応混合物の一部としては、工程（a）で得られた反応混合物をそのまま循環させてもよいが、該反応混合物から、メタノールを含む成分を分離した残部、すなわち前記未反応原料、副生物および化合物（p）等を循環させてもよい。後述する本願の水素と二酸化炭素との反応が平衡反応である観点からは、後者のメタノールを分離した成分を循環させることが好ましい。このように工程（b）を行うことにより、反応効率を高めることができる。

[0034] 本発明では、後述する触媒と水素と二酸化炭素とを接触させ、反応させる

態様を有する。水素と二酸化炭素とが触媒に接触する際の、水素と二酸化炭素とのモル比（水素／二酸化炭素）は、2.5以上であることが好ましく、3.0以上であることがより好ましい。前述の触媒を固定床に充填した固定床反応器が用いられる場合は、特に水素と二酸化炭素との比が、3.5以上であることが更に好ましく、4.0以上であることが特に好ましい。

[0035] 水素と二酸化炭素とを反応させてメタノールを得る場合の反応式は以下の通りである。



水素と二酸化炭素とのモル比が前記範囲を下回ると、前記反応式の観点、固定床反応器が用いられる場合には、触媒層の圧力損失の増加によって平衡転化率が低下する観点からもメタノールの生産性が低下する。また、触媒層に接触する、水素と二酸化炭素とのモル比の上限としては、特に限定はないが、水素と二酸化炭素とのモル比が余りに高すぎるとメタノールの生産性が低下する場合がある。このため水素と二酸化炭素とのモル比の上限は、好ましくは20.0であり、より好ましくは10.0であり、さらに好ましくは6.0であり、特に好ましくは5.5であり、殊に好ましくは5.0である。

[0037] 本発明のメタノールの製造方法では、メタノール以外にも水が合成される。一般に水は触媒上に吸着されメタノール生成反応を阻害し、メタノール生産効率を低下させる要因となる。前記の水素と二酸化炭素との比が高い条件、例えば3.5以上であれば、水素の二酸化炭素に対する供給量が多いため、生成する水が希釈され、従来よりも水濃度が低下することになる。水濃度の低下は触媒上に吸着される水分量の低下につながるため、水によるメタノール生産効率の低下が抑制される。このため前記条件で行うメタノール製造方法は、メタノール生産効率が高いと推察される。

[0038] 本発明のメタノールの製造方法は、銅を含む触媒の存在下で、前記水素と二酸化炭素とを反応させる。該銅を含む触媒としては、銅を含む触媒であり、水素と二酸化炭素とからメタノールを製造することが可能な触媒であれば

公知の物を制限なく使用することができる。

[0039] 本発明に用いられる銅を含む触媒としては、特許文献3に記載の銅、亜鉛、アルミニウム、およびケイ素を必須成分とし、ジルコニウム、パラジウム、ガリウムを任意成分として含む触媒が好ましい例として挙げられる。本発明に用いられる銅を含む触媒としては、銅、亜鉛、アルミニウムおよびケイ素を含む触媒であることが好ましく、銅、亜鉛、アルミニウムおよびケイ素を含み、ジルコニウム、パラジウムおよびガリウムから選択される少なくとも一種の金属を含む触媒であることがより好ましい。このような銅などの成分を含む触媒は、二酸化炭素からメタノールが製造される際に副生する水による活性低下が少ない等の理由で、本願のメタノールの製造方法に好適に使用することが出来る。

[0040] 前記銅を含む触媒は、その粒径が0.5～20mmであることが好ましく、1～20mmであることがより好ましく、さらに好ましくは2～20mmである。更には3～20mmであることが好ましく、3～15mmであることがより好ましく、3～10mmであることが特に好ましい。銅を含む触媒の粒径が前記範囲内にあると、該触媒のハンドリングが容易であるだけでなく、例えば該触媒を固定床に装填する事で触媒層を形成し、本発明の方法によりメタノールを製造した場合の、前記圧力損失を抑制するのに好適である。上記の粒径の触媒を製造する方法は、公知の方法を制限無く用いることができる。好適には打錠法が用いられる。

[0041] 本発明の製造方法の工程(a)に用いられる反応器は、公知の反応器を制限無く用いることができる。例えば前記銅を含む触媒が、固定床反応器に充填されていることが好ましい。また、ラジアルフロー型反応器も好適に用いることが出来る。本発明の方法を用いれば、圧力損失を低減できるので、比較的大型のラジアルフロー型反応器でも生産性が良好となり、効率よくメタノールの生産が出来る可能性がある。

[0042] 本発明の製造方法の工程(a)は、前記銅を含む触媒から形成される触媒層を有する反応器中で、水素と二酸化炭素とを反応させることが好ましい態

様である。該反応では、反応器が有する触媒層よりも上流側から、水素と二酸化炭素とを供給し、前記触媒層よりも下流側から、メタノールを含む反応混合物を得る。反応器が有する触媒層の厚さは1メートル以上であることが好ましい。触媒層の厚さは、好ましくは2メートル以上、より好ましくは3メートル以上、更に好ましくは4メートル以上である。厚みの上限を設定することに積極的な意味はないが、厚くなり過ぎると圧力損失の負の影響が大きくなる傾向があるので、上限としては、好ましくは20メートル、より好ましくは15メートルである。なお、前述の触媒層の厚みとは、上流側と下流側の位置関係によってのみ決定される訳ではなく、触媒層形状も考慮した実質的な長さのことを指す。また、前述の触媒層の厚みは、任意の位置で同じである必要はない。実質的に最も薄い箇所の厚みが前記の要件を満たしていることが好ましい。触媒層厚みが薄い部分が存在すると二酸化炭素、水素などの原料ガスが、その箇所に相対的に集中する可能性があり、見かけの触媒反応効率が低下する場合があると考えられる。

[0043] 本発明のメタノール製造方法に係る触媒層は、水素と二酸化炭素とが接触することが可能な態様であれば、特に限定はない。例えば、触媒層は、一つの塊状であってもよいし、複数の粒子や、粉体から形成されていてもよい。なお、触媒層としては、粒径が3～20mmである銅を含む触媒、すなわち触媒粒子を、反応器に充填することにより形成されることが好ましい。また、本発明のメタノールの製造方法においては、複数の触媒層を有していてもよい。

[0044] 前記反応装置を設置する方向は、縦、横の区別無く任意の方向に設定できる。勿論、お椀型（Vessel型）、曲管の様な形状でもよいが、好ましくは実質的に直管形状である。また、上流、下流の位置関係も任意である。例えば、ダウンフロー型反応装置であってもアップフロー型反応装置であってもよい。

[0045] 本発明の製造方法では、前記反応混合物の一部もしくは全部を、前記工程（a）に循環させる工程（b）を有する。前記反応混合物を、工程（a）に

戻す際には、反応混合物からメタノールおよび水の一部または全部を分離した残部を、工程（a）に戻すことが好ましい。なお、前記残部には、通常未反応原料（例えば水素、二酸化炭素）および副生物（例えば一酸化炭素）を含む。また前記残部には通常不活性成分として、メタンやエタンなどの炭化水素等の、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物（p）が含まれおり、さらに、メタノールおよび水の一部が含まれていてもよい。

[0046] 水素と二酸化炭素とから、メタノールを含む反応混合物を得て、該反応混合物中の未反応原料を、反応工程に戻す工程（以下、リサイクル工程とも記す）（本発明の製造方法の工程（b）に相当）を有するメタノールの製造方法においては、原料として高純度の水素や二酸化炭素を用いる場合には、前記反応混合物中には不活性成分が殆ど含まれず、リサイクル工程を実施しても不活性成分に起因して反応効率が低下する可能性は少ないとも考えられる。しかしながら、実際には反応系中に窒素等の極めて安定なガスや、原料である水素や二酸化炭素に含まれる可能性がある炭素と水素とを含む化合物（p）が含まれてしまうことは実質的に避け難い。なお、原料である水素や二酸化炭素に含まれる可能性がある、炭素と水素とを含む化合物（p）としては、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素が挙げられ、メタンが含まれる可能性が最も高い。メタンは原料である水素に由来する場合が多い。これは、代表的な工業的な水素の製造方法がメタンの水蒸気改質であることに由来すると考えられる。これらの化合物は、前記工程（a）で用いる銅を含む触媒とは反応しないため、前記リサイクル工程を繰り返すことでその濃度が高まる傾向がある。当該濃度が高まることは、反応原料である水素と二酸化炭素の濃度低下およびメタノールの生産性低下に繋がると考えられる。勿論、原料である水素や二酸化炭素などの由来によって、含まれる炭素と水素とを含む化合物（p）の具体的な化合物の種類が異なることがあるのは自明であろう。

[0047] このような場合、反応工程に戻すガスの一部もしくは全部を一旦ページして水素、二酸化炭素の濃度を高める方法が考えられるが、前記メタンなどの

炭化水素は、強い温室効果を有することが知られている為、このパーズガスを大気解放することは避けるべきである。

[0048] この問題点を避ける別の方法としては、水素や二酸化炭素の純度を予め高めておく方法が考えられるが、この工程には別設備が必要であり、水素や二酸化炭素の高純度化を目指すほど設備が大型化することになり、固定費の増大に繋がる。

[0049] 本発明のメタノールの製造方法は、この不活性成分が高濃度化した場合、すなわち (a) 工程で生成する反応混合物が、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物 (p) を 0.1 モル%以上(但し、前記反応混合物からメタノール、水を除いた成分を 100 モル%とする)含む場合に行われる、反応混合物の一部を燃焼させて、燃焼生成物とエネルギーとを得る工程 (c1) と、前記燃焼生成物の一部または全部を、前記工程 (a) に循環させる工程 (c2) とを含むことを特徴とする。

[0050] 工程 (c1) では、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物 (p) を 0.1 モル%以上含む反応混合物の一部をそのまま燃焼させてもよく、反応混合物から、メタノール、水等の一部もしくは全部を分離した残部を燃焼させてもよい。また、反応混合物から水素や酸化炭素類などの成分を分離してから燃焼させてもよい。

[0051] 反応混合物には (p) 成分だけでなく、水素や酸化炭素類も含まれることが多いが、水素まで (c1) 工程で燃焼させてしまうと、結果的にメタノール生成の反応効率は低下を招く可能性があり、また、発生する水が (a) 工程に循環してしまう可能性もある。水は、触媒の耐久性の観点からは (a) 工程への循環を出来る限り避けることが好ましい。

[0052] また酸化炭素類の存在下で燃焼を行うことは燃焼効率の低下を招く可能性があるため、酸化炭素類を (c1) 工程に供することもできれば避けることが好ましい。

[0053] (c1) 工程の前に水素を除く方法は、水素が軽沸分であることを利用した所謂深冷分離法や、吸脱着を利用した方法としては、反応混合物の一部も

しくは全部を圧カスイング法で分離する方法や、水素吸蔵合金等と接触させることにより水素を分離する方法などがある。また、酸化炭素類は、例えば、水や塩基性水溶液に吸収させて除去する方法がある。

[0054] 工程(c2)において、前記燃焼生成物を工程(a)に循環させるが、燃焼生成物としては、一酸化炭素、二酸化炭素等の酸化炭素類を循環させることが好ましい。

[0055] 工程(c1)で生成した燃焼生成物は、そのまま工程(a)に戻してもよい。また、燃焼生成物中の酸化炭素をアルカリ水等に吸収させ、他の代表的な不活性成分である窒素等を分離した後に、酸化炭素を吸収したアルカリ水等を加熱等することにより、酸化炭素を回収して工程(a)に戻すこともできる。工程(a)で得られる反応混合物中の窒素含有率が高い場合には、前記方法により、窒素を分離することは有用である。なお、窒素を分離した場合には、窒素ガスは、大気中に開放してもよい。窒素は温室効果に寄与しないとされており、環境への負荷は少ないと考えられる。

[0056] なお、反応混合物がメタノールを除く炭素と水素とを含む化合物(p)を0.1モル%以上、好ましくは0.2モル%以上(但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を100モル%とする)含む場合に、前記工程(c1)および(c2)が行われる。化合物(p)の濃度が前記範囲を下回る場合には、化合物(p)が工程(a)にそのまま戻された場合であっても、反応効率の低下が少なく、また、工程(c1)および(c2)を行った場合には、工程(c1)および(c2)を行うために必要なエネルギーと比べて、回収されるエネルギーが少なく、エネルギーの回収効率が悪い。

[0057] 一方、工程(c1)および(c2)を行う際の、化合物(p)の上限としては、特に限定はないが、反応混合物がメタノールを除く炭素と水素とを含む化合物(p)を通常は50モル%以下、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下(但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を100モル%とする)含む。化合物(p)の濃度が前記範囲を上回る場合には、工程(a)における反応効率の低下が著しく、工程(c

1) および (c 2) によって、エネルギーの回収および燃焼生成物を循環させても、当該反応効率の低下を十分に補完できない場合がある。

[0058] 本発明のメタノールの製造方法では、通常は反応混合物の化合物 (p) 含有量を測定する工程を有している。該測定は、工程 (a) で得られた反応混合物をそのまま分析してもよく、反応混合物を分離した場合には複数の箇所で行い、反応混合物の化合物 (p) 含有量を求めてもよい。例えば、後述の実施例では、測定箇所 d、e、f の 3 箇所の分析結果より反応混合物の化合物 (p) 含有量を求めることができる。

[0059] 本願の反応混合物は、好ましくはその 0.5 モル%以上、より好ましくは 0.8 モル%以上、更に好ましくは 1 モル%以上を (c 1) 工程に供することが好ましい (但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を 100 モル%とする)。一方、(c 1) 工程に供する反応混合物は、20 モル%以下であることが好ましく、より好ましくは 15 モル%以下、特に好ましくは 12 モル%以下である。

[0060] 前記の下限よりも小さ過ぎる値ではエネルギー回収効率が低下する可能性がある一方、大き過ぎると反応混合物中の水素の燃焼量が多くなり、反応率が結果的に低くなる可能性がある。

[0061] 尚、本願発明においては、常に (c 1) 工程、(c 2) 工程を実施する必要はなく、反応混合物の 100 モル%を (b) 工程に供してもよい (但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を 100 モル%とする)。

[0062] また、反応混合物中の水素、炭化水素、(p) 成分以外の成分 (代表例としては窒素が挙げられる) の含有率が好ましくは 20 モル%を越えると、その一部もしくは全部を大気中にパーズすることが好ましい場合がある。

[0063] 本発明のメタノールの製造方法は、原料として用いる水素や二酸化炭素として、高純度化工程を行って得られる高純度化された水素や二酸化炭素を用いなくても、安定してメタノールの製造を行うことができる。すなわち、化合物 (p) の濃度に応じて工程 (c 1) および (c 2) を行うことにより、

メタノールの製造を行いつつ、原料から不活性成分を除くことが可能であり、高純度水素や高純度二酸化炭素を用いてメタノールの製造を行った場合と同等以上に安定してメタノールの製造を行うことができる。また、本発明では工程（c 1）において、反応混合物の一部を燃焼させることによりエネルギーを得ることができ、得られた燃焼生成物を、メタノールを製造するための原料として用いることができる。

[0064] 前記化合物（p）は、従来であれば不要ガスとして大気中に開放されたり、単なる焼却等による無害化工程を経て廃棄される場合があった。これら前者も後者も温室効果ガスを大気放出する事に繋がる。しかしながら本発明のメタノールの製造方法では、これらの成分、例えば化合物（p）は燃焼熱等を得るエネルギー源として利用し、更には化合物（p）を燃焼することにより得られる燃焼生成物である酸化炭素を、メタノール製造原料として利用することが出来る。前述した通り、化合物（p）の代表例であるメタンは、二酸化炭素以上の温室効果ガスであることが知られており、主たる狙いの一つであった二酸化炭素の温室効果の抑制に止まらず、他の温室効果ガスによる同効果抑制も達成できることは、予想し得ない効果と言っても差し支えない。またこの効果は、酸化炭素と水素からメタノールを得る反応だからこそなし得たとも言える。

[0065] 本発明のメタノール製造方法では、工程（c 1）において、反応混合物の一部を燃焼させ燃焼生成物とエネルギーとを得るが、該工程においてエネルギーの回収は、従来の燃焼炉などの反応装置と、熱交換器とを組み合わせる熱エネルギーとしてエネルギーを得る方法や、火力発電と同様の方法で、該熱エネルギーを電気エネルギーに変換する方法、内燃機関や前記機関と同様の方法で、運動エネルギーとしてエネルギーを回収する方法等により行うことができる。これらの中で、エネルギーの回収は、熱エネルギーとしてエネルギーを得る方法を採用することが好ましい。また、運動エネルギーとしてエネルギーを回収する場合には、化合物（p）は、炭素数2以上の炭化水素、具体的にはエタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、オクタン等であること

が好ましい。

- [0066] 本願発明のメタノールの製造方法であれば、原料の純度の影響を受け難く、安定して高い生産効率でメタノールを製造することができる。
- [0067] 本発明のメタノールの製造方法における、前記工程 (a) は、通常反応温度 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力 $1 \sim 10 \text{ MPa - G}$ 、GHSV (Gas Hourly Space Velocity) が $1000 \sim 30000 \text{ hr}^{-1}$ の条件下で行なわれる。
- [0068] 本発明のメタノールの製造方法では工程 (a) を、例えば、触媒層を有する所謂アップフロー法やダウンフロー法により行うことを好ましい態様として挙げるることができる。このような方法は、前述のように、触媒層を有する反応器を用いて行われる。反応器としては例えば、触媒層の上流側および下流側のそれぞれに、空間を有していてもよく、触媒層上流側が原料供給ラインと直接繋がっていてもよいし、触媒層の下流側が反応器の出口 (反応物取り出しライン) と直接繋がっていてもよい。
- [0069] 本発明のメタノールの製造方法では、前記触媒層を有する反応器中で、水素と二酸化炭素とが反応することが好ましい。前記反応器の出口から得られる反応混合物には、反応によって得られるメタノールおよび水以外にも、未反応原料である水素と二酸化炭素、副生物である一酸化炭素が通常は含有される。また、該反応混合物は、通常ガスとして得られる。すなわち、反応混合物は、ガス状反応混合物であることが好ましい。
- [0070] 本発明のメタノールの製造方法では、反応混合物中のメタノールを含む成分を分離する工程 (d) が行われるが、該工程 (d) は、通常前記ガス状反応混合物から、メタノールを含む成分を分離することにより行われる。
- [0071] 前記ガス状反応混合物は通常、冷却後、気液分離器により、液状混合物と、ガス状混合物とに分離される。該分離は、通常圧力 $0 \sim 10 \text{ MPa - G}$ 、温度 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の条件下で行われる。前記の気液分離器による分離は、複数回実施してもよいし、異なる条件で複数回実施してもよい。該分離において得られる液状混合物は、前記メタノールを含む成分に相当し、メタノー

ル、水およびこれらに溶解している二酸化炭素から形成され、ガス状混合物は、前記未反応原料および副生成物である一酸化炭素、化合物（p）等から形成される。なお、該ガス状混合物の少なくとも一部は、工程（b）や、工程（c1）および（c2）により、反応器に再循環される。

[0072] 前述の通り、ガス状混合物には副生物である一酸化炭素が含まれていてもよい。また、一酸化炭素は、前記原料の不純物として、反応器に供給されてもよい。

[0073] 本発明のメタノールの製造方法は、不活性成分を再利用する方法に特徴を有するが、この効果は大スケールで実施される場合に効果大きい。これは、小スケールで実施する場合には、ガス状の不活性成分を大気解放しても温室効果への影響は少なく、また燃焼による発生エネルギーが小さいため、エネルギーの回収効率が低いことが懸念されるためである。

[0074] このため、本発明のメタノールの製造方法は、燃焼によるエネルギー回収を効率的に行うことができる大スケールで実質的に行われる。具体的には、例えば除熱などの温度制御の観点などから好ましく使用される多管式形状の反応装置として固定床の触媒層を有する場合、触媒層の1管当たりのスケールは好ましくは1リットル以上、より好ましくは5リットル以上、さらに好ましくは10リットル以上である。上限の設定に本質的な意味はないが、通常は30リットル以下であることが好ましい。また、触媒層全体のスケールは、好ましい上限として、500立方メートルであり、より好ましくは400立方メートルであり200立方メートルがさらに好ましく、特に好ましくは150立方メートルである。一方、好ましい下限値は1立方メートルであり、より好ましくは10立方メートル、さらに好ましくは20立方メートルである。前記範囲では、回収エネルギー効率がよく、反応制御の観点からも好ましい。

[0075] また、前記触媒層はジャケット等の形状の温度制御槽と組み合わせられて用いられることが多い。この温度制御槽は触媒層が単層で組み合わせられてもよいし、複数の触媒層を一つの温度制御槽に格納する形式、すなわち多管式に

なっている。前記多管式形状は、工業化の際に好ましく用いられる。

[0076] 反応器のスケールは、当然ながら、触媒層以上の容量となる。

[0077] 本発明のメタノールの製造方法において、反応を停止する方法も公知の方法を制限無く用いることができる。具体的には、反応系内の残存ガスを反応不活性なガスなどでパージすることなく、原料混合ガスの供給に代えて水素を供給し、前記と同様の条件下に反応系内に残存する一酸化炭素および二酸化炭素と反応させることにより、実質上その全量をメタノールに転化する方法が好ましい例として挙げられる。

[0078] 本発明のメタノールの製造方法の一態様を、図1とともに以下に説明する。原料ガスの一つである水素は主として水分や微粉状固形物除去を目的とする精製装置2、二酸化炭素は主として水分や微粉状固形物、および本願の反応に影響を及ぼす不純物成分の除去を目的とする精製装置1を通し、所定のモル比（水素／二酸化炭素）で混合した後、昇圧コンプレッサー3によって、好適な圧力まで昇圧され、加熱装置4によって好適な温度に加温され、反応循環系に送られる。反応循環系に入った原料混合ガスは、反応器5へ送られ、メタノールの合成反応に供される。なお、反応器内には、銅を含む触媒から形成される触媒層が存在する。反応器5内で、水素と二酸化炭素とが反応し、メタノールを含む、ガス状の反応混合物が得られる。反応器5を出たガス状の反応混合物（反応混合ガス）は冷却器6により常温以下まで冷却され、主として生成したメタノールおよび水が液化され、気液分離器7、8に送られる。気液分離器7、8からメタノールおよび水を含む液状混合物およびガス状混合物が分離されたのち、それぞれ抜き出され、さらには水とメタノールとがそれぞれ分離される。前記ガス状混合物の大部分は、循環コンプレッサー9によって、反応器5へ循環されるが、化合物(p)が所定の濃度を超えた場合は、ガス状混合物の少なくとも一部が燃焼装置、熱回収装置を具備する装置10に送られる。装置10により、ガス用混合物を燃焼し、熱回収された後、燃焼生成物を反応器5に循環される。前記装置10から送られるガスに燃焼反応に供しない窒素などの成分が含まれる場合は、当該成分

を分離して大気解放することも出来る。

[0079] なお、図1において、図示してはいないが、気液分離器7、8から抜き出された液状混合物から、適宜液状混合物中に溶解していた二酸化炭素等をさらに分離してもよい。この場合、分離されたガスは、系外に排出しても反応循環系に戻してもよい。

実施例

[0080] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0081] 実施例は図1に示す装置を用いて行った。該装置は、原料である二酸化炭素を精製するための二酸化炭素精製装置1、原料である水素を精製するための水素精製装置2、混合ガスを供給するための昇圧コンプレッサー3、混合ガスを加熱するための加熱器4、反応を行う反応器5、得られた反応混合物を冷却するための冷却器6、得られた反応混合物を液体と気体とに分けるための気液分離器7および8、分離された気体の少なくとも一部を反応器5へ循環させるための循環コンプレッサー9、分離された気体の少なくとも一部を燃焼して燃焼熱を回収する装置10を有する。

[0082] [製造例1]

(銅を含む触媒の調整)

特許文献3(特開平10-309466号公報)の実施例1の方法に実質的に準じて触媒を調製した。

[0083] 得られた触媒の組成はCuO:45.2wt%、ZnO:27.1wt%、Al₂O₃:4.5wt%、ZrO₂:22.6wt%、SiO₂:0.6wt%であった。

[0084] [実施例1]

図1に示した装置を用い、下記条件で定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0085] 反応圧力:5.0MPa-G

反応温度:250℃

GHSV : 10000 hr⁻¹

触媒充填量 : 16.6 L

図1中の分析箇所(a~f)において、組成、温度および圧力をそれぞれプロセスガスクロマトグラフィー、温度計、圧力計による測定値から求めた。

[0086] 上記の定常状態とは、運転を進める中で、原料水素中に含まれると推定され、本願の化合物(p)に該当するメタンが蓄積し、気液分離器7および気液分離器8で分離されたガス(ガス状混合物)総量の8モル%を図1の装置10に導入(これを以後、リサイクルガスパーズと称することがある。この場合のリサイクルガスパーズ率は8モル%である。)して燃焼、熱回収を行い、発生する酸化炭素類を含むガスを反応工程に戻した状態でbのメタン濃度が5.7モル%、dのメタン濃度が17モル%(何れもメタノールと水とを除くガスの合計を100モル%とする)になった状態であり、その測定結果を表1に示す。

[0087] [表1]

表1

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.09	1.08	0.99	0.09	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	4.93	1.59	7.45	5.86	0.52	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0088] 上記のメタノールの製造方法において、使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は88モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は16mol-メタノール/L-Cat/hrであった。また、燃焼熱を回収する装置にて回収される熱量は480MJ/mol-メタノールであった。

[0089] [実施例2]

下記条件以外は実施例 1 と同様に行い定常状態に達した後、24 時間反応を行った。

[0090] 反応圧力：5.0 MPa - G

反応温度：250℃

GHSV：10000 hr⁻¹

触媒充填量：14.5 L

bでのメタン濃度 1.3モル%。

[0091] dでのメタン濃度 3.4モル%

リサイクルガスパーセント率8モル%

a～fでの測定結果を表2に示した。

[0092] [表2]

表2

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.02	0.19	0.17	0.02	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	4.93	1.52	6.56	5.04	0.45	0.55
温度/℃	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0093] 使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は88モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は18mol-メタノール/L-Cat/hrであった。また、燃焼熱を回収する装置にて回収される熱量は310MJ/mol-メタノールであった。

[0094] [実施例3]

下記条件以外は実施例 1 と同様に行い定常状態に達した後、24 時間反応を行った。

[0095] 反応圧力：5.0 MPa - G

反応温度：250℃

GHSV : 10000 hr⁻¹

触媒充填量 : 14.5 L

bでのメタン濃度 0.1モル%

dでのメタン濃度 0.3モル%

リサイクルガスパーセント率 : 8モル%

図1中の分析箇所(a~f)での測定結果を表3に示した。

[0096] [表3]

表3

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.001	0.014	0.013	0.001	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	4.93	1.501	6.384	4.883	0.43	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0097] 使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は88モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は18mol-メタノール/L-Cat/hrであった。また、燃焼熱を回収する装置にて回収される熱量は280MJ/mol-メタノールであった。

[0098] [比較例]

比較例は図2に示す装置を用いて行った。該装置は、原料である二酸化炭素を精製するための二酸化炭素精製装置1、原料である水素を精製するための水素精製装置2、混合ガスを供給するための昇圧コンプレッサー3、混合ガスを加熱するための加熱器4、反応を行う反応器5、得られた反応混合物を冷却するための冷却器6、得られた反応混合物を液体と気体とに分けるための気液分離器7および8、分離された気体の少なくとも一部を反応器5へ循環させるための循環コンプレッサー9を有する。また系内のガスの一部を測定点eより下流側で燃焼、熱回収を行うことなく系外に排除(これもリサイ

クルガスパージに該当する)する。

[0099] [比較例1]

図2に示した装置を用い、下記条件にしてガスの一部を系外に排出(リサイクルガスパージ)した以外は実施例1と同様に行い定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0100] 反応圧力：5.0 MPa-G

反応温度：250℃

GHSV：10000 hr⁻¹

触媒充填量：16.6 L

bでのメタン濃度：5.6モル%

dでのメタン濃度：17モル%

リサイクルガスパージ率：8モル%

図2中の分析箇所(a～f)においての測定結果を表4に示す。

[0101] [表4]

表4

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.36	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.24	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.09	1.08	0.99	0.09	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	5.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	6.03	1.59	7.45	5.86	0.52	0.55
温度/℃	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0102] 使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は72モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は16mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0103] 実施例に比してメタノールの転換率が低く、当然ながら回収熱もゼロである。これは水素、二酸化炭素を系外に排出したことに加え、メタンも系外に排出したため、メタン由来の二酸化炭素によるメタノール転換も不能になっ

たためと考えられる。

[0104] [比較例2]

図2に示した装置を用い、下記条件とした以外は比較例1と同様に行い定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0105] 反応圧力：5.0 MPa - G

反応温度：250°C

GHSV：10000 hr⁻¹

触媒充填量：28.5 L

bでのメタン濃度：4.9モル%

dでのメタン濃度：49モル%

リサイクルガスパーcentage率：1モル%

定常状態での図2中の分析箇所（a～f）の測定結果を表5に示す。

[0106] [表5]

表5

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	0.85	5.12	4.27	0.06	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.29	1.07	0.78	0.01	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.14	0.14	0.00	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.06	5.00	4.94	0.06	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	5.08	1.22	11.38	10.16	0.13	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0107] 使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は86モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は9mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0108] [比較例3]

図2に示した装置を用い、下記条件にした以外は比較例1と同等に行い定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0109] 反応圧力：5.0 MPa - G

反応温度：250℃

GHSV：10000 hr⁻¹

触媒充填量：14.5 L

bでのメタン濃度：1.3モル%

dでのメタン濃度：3.4モル%

リサイクルガスパーセント率：8モル%

定常状態での図2中の分析箇所（a～f）において、測定結果を表6に示す。

[0110] [表6]

表6

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.36	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.24	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.02	0.19	0.17	0.02	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	5.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	6.03	1.52	6.56	5.04	0.45	0.55
温度/℃	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0111] 使用したCO₂ベースのメタノールへの転換率は72モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は18mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0112] [参考例1]

図2に示した装置を用い、下記条件にした以外は比較例1と同様にして定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0113] 反応圧力：5.0MPa-G

反応温度：250℃

GHSV：10000 hr⁻¹

触媒充填量：16.6 L

bでのメタン濃度：1モル%

dでのメタン濃度：18モル%

リサイクルガスパーズ率：1モル%

定常状態での図2中の分析箇所（a～f）において、組成、温度および圧力を測定した。結果を表7に示す。

[0114] [表7]

表7

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	0.84	5.12	4.28	0.04	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.29	1.07	0.78	0.01	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.14	0.14	0.00	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.01	1.12	1.11	0.01	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	5.06	1.16	7.50	6.34	0.06	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0115] CO₂のメタノールへの転換率は86モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は16mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0116] [比較例4]

図2に示した装置を用い、下記条件にした以外は比較例1と同様に行い定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0117] 反応圧力：5.0MPa-G

反応温度：250°C

GHSV：10000hr⁻¹

触媒充填量：14.5L

bでのメタン濃度：0.1モル%

dでのメタン濃度：0.3モル%

リサイクルガスパーズ率：8モル%

定常状態での図2中の分析箇所（a～f）において、測定結果を表8に示す。

[0118]

[表8]

表8

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	1.14	5.12	3.98	0.35	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.36	0.34	1.07	0.73	0.07	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.13	0.13	0.01	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.24	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.001	0.014	0.013	0.001	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	5.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	6.03	1.501	6.384	4.883	0.431	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0119] CO₂のメタノールへの転換率は72モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は18mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0120] [参考例2]

図2に示した装置を用い、下記条件にした以外は比較例1と同様に行い定常状態に達した後、24時間反応を行った。

[0121] 反応圧力：5.0MPa-G

反応温度：250°C

GHSV：10000hr⁻¹

触媒充填量：14.5L

bでのメタン濃度：0.1モル%

dでのメタン濃度：1.6モル%

リサイクルガスパーセント率：8モル%

定常状態での図2中の分析箇所(a~f)において、測定結果を表9に示す。

[0122]

[表9]

表9

	a	b	c	d	e	f
H ₂ /(kmol/hr)	0.00	0.84	5.12	4.28	0.04	0.00
CO ₂ /(kmol/hr)	0.30	0.29	1.07	0.78	0.01	0.00
CO/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.14	0.14	0.00	0.00
メタノール/(kmol/hr)	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.26
水/(kmol/hr)	0.20	0.02	0.03	0.01	0.00	0.29
メタン/(kmol/hr)	0.00	0.001	0.084	0.083	0.001	0.00
N ₂ /(kmol/hr)	4.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL/(kmol/hr)	5.06	1.151	6.464	5.313	0.051	0.55
温度/°C	25	25	25	25	25	25
圧力/MPa-G	0.00	0.76	5.00	4.60	0.10	0.00

[0123] CO₂のメタノールへの転換率は86モル%であり、触媒単位容積当たりのメタノール生産量は18mol-メタノール/L-Cat/hrであった。

[0124] 上記比較例、参考例の結果と実施例の結果から分かる通り、本願発明の方法を用いれば、メタノールの製造に不活性な成分が多くなっても、同成分が極めて少ない場合と同等のメタノール製造収率および二酸化炭素転換率を実現できる。

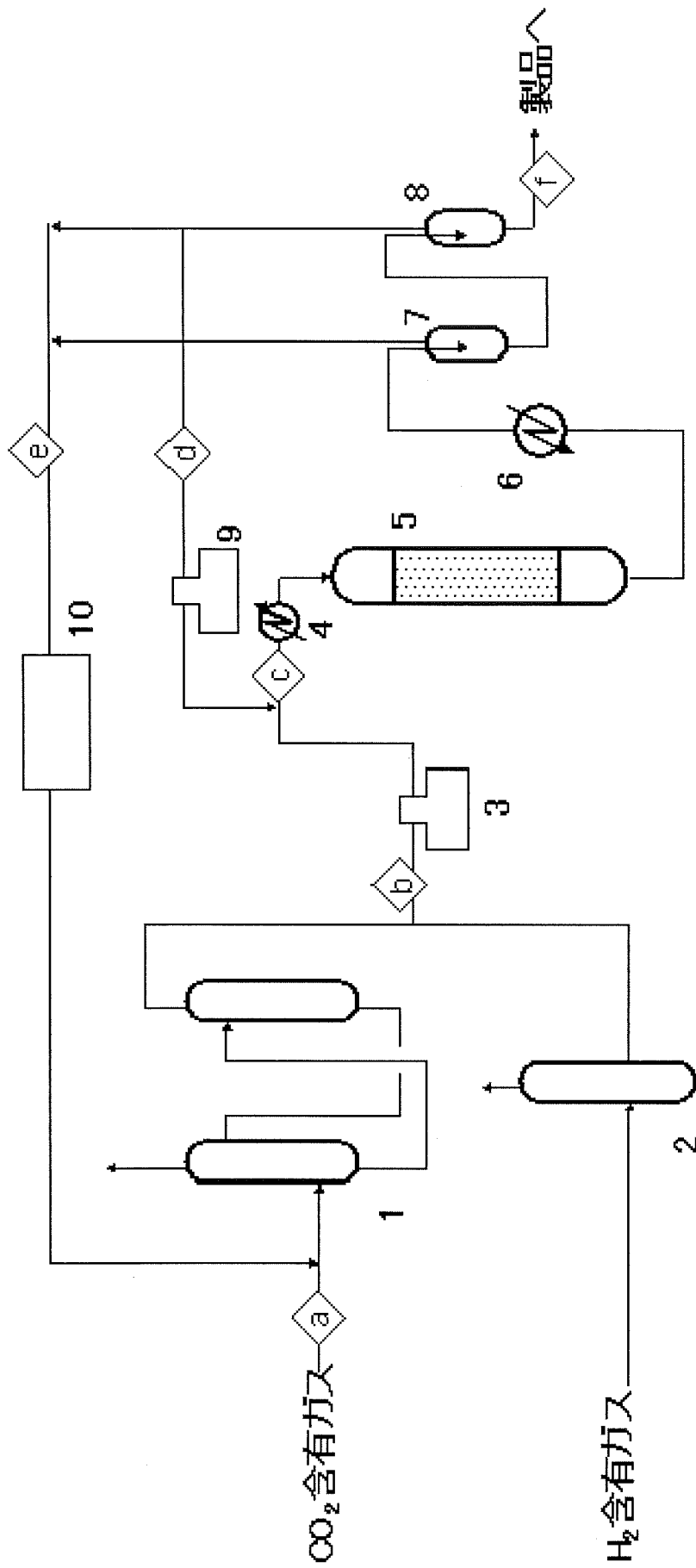
請求の範囲

- [請求項1] 反応器中で、銅を含む触媒の存在下、水素と二酸化炭素とを反応させ、メタノールを含む反応混合物を得る工程（a）と、
前記反応混合物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（b）と、
前記反応混合物が、メタノールを除く炭素と水素とを含む化合物（p）を0.1モル%以上（但し、前記反応混合物からメタノールおよび水を除いた成分を100モル%とする）含む場合に行われる、反応混合物の一部を燃焼させて、燃焼生成物とエネルギーとを得る工程（c1）と、前記燃焼生成物の一部または全部を、前記工程（a）に循環させる工程（c2）と、
前記反応混合物中のメタノールを含む成分を分離する工程（d）とを有するメタノールの製造方法。
- [請求項2] 前記化合物（p）が、前記銅を含む触媒に対して不活性である請求項1に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項3] 前記化合物（p）の少なくとも一部が炭化水素である請求項1または2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項4] 前記化合物（p）の少なくとも一部がメタンである請求項1または2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項5] 前記化合物（p）がメタンである請求項1または2に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項6] 前記反応混合物が、前記化合物（p）を0.1～50モル%含む請求項1～5のいずれか一項に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項7] 前記銅を含む触媒が、銅、亜鉛、アルミニウムおよびケイ素を含む触媒である請求項1～6のいずれか一項に記載のメタノールの製造方法。
- [請求項8] 前記工程（c1）で得られるエネルギーが、熱エネルギー、電気エネルギー、運動エネルギーから選ばれるエネルギーである請求項1～

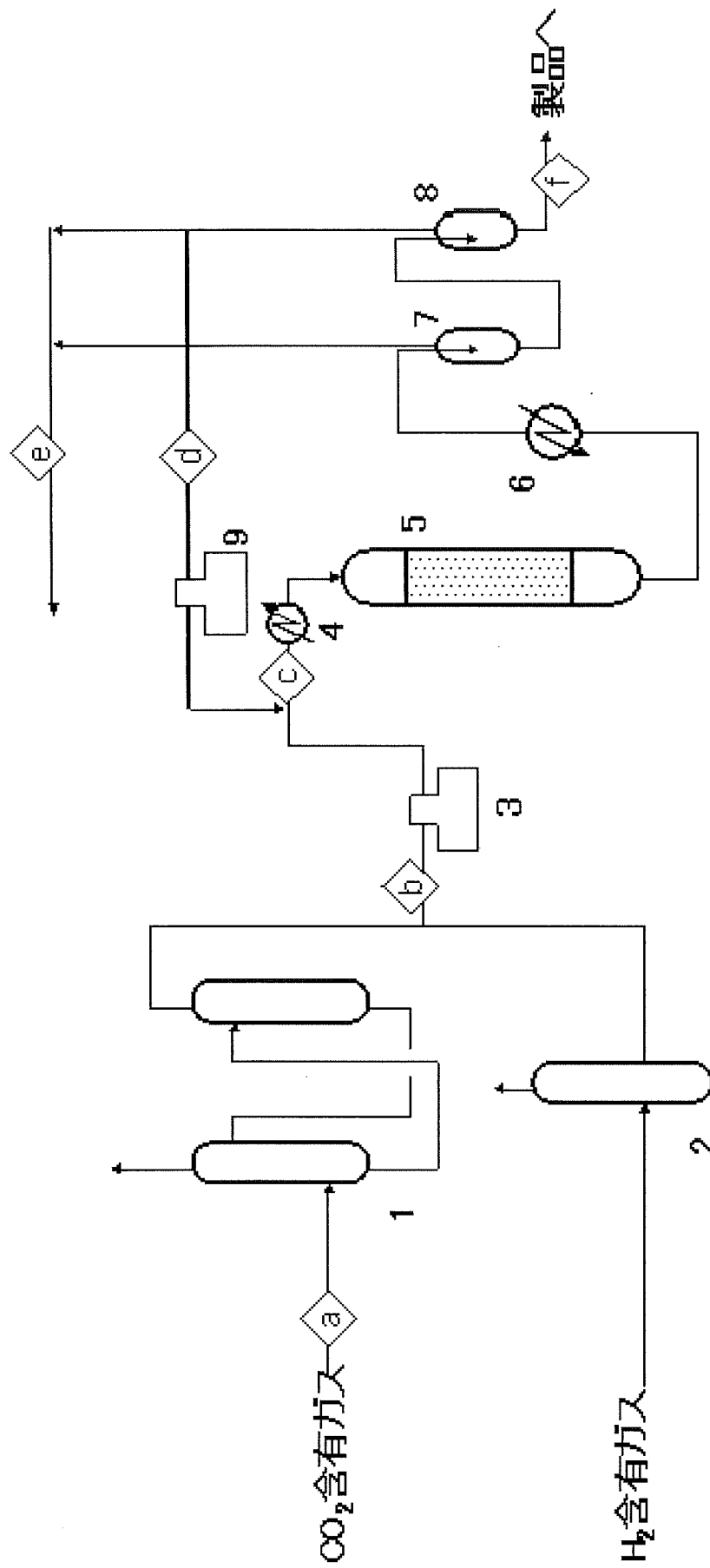
7のいずれか一項に記載のメタノールの製造方法。

[請求項9] 前記工程(c1)で得られるエネルギーが、熱エネルギーである請求項1～7のいずれか一項に記載のメタノールの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C29/154(2006.01) i, B01J23/80(2006.01) i, C07C31/04(2006.01) i, C07B61/00(2006.01) n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C29/154, B01J23/80, C07C31/04, C07B61/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-205336 A (Foster Wheeler Energy Corp.), 20 November 1984 (20.11.1984), claims; examples & US 4546111 A & EP 123534 A2	1-9
A	JP 2009-538907 A (Starchem Technologies, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1 to 21; paragraph [0029]; fig. 1 to 4 & US 2007/0282020 A1	1-9
A	JP 2007-502835 A (Pearson Technologies, Inc.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims 1 to 57; fig. 1 to 4 & US 2007/0010588 A1 & WO 2005/021474 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 December, 2011 (19.12.11)		Date of mailing of the international search report 27 December, 2011 (27.12.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-188262 A (Shimadzu Corp.), 13 July 1999 (13.07.1999), claims 1 to 3; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-9
A	JP 57-106629 A (GHT Gesellschaft fuer Hochtemperaturreaktor-Technik mbH), 02 July 1982 (02.07.1982), claims; tables 1 to 3 & GB 2086389 A & DE 3041054 A1	1-9
A	JP 2004-315473 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0006] to [0008]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-9
A	JP 10-309466 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 24 November 1998 (24.11.1998), claims 1 to 3; examples 1 to 6 & US 6048820 A & EP 864360 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C29/154(2006.01)i, B01J23/80(2006.01)i, C07C31/04(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C29/154, B01J23/80, C07C31/04, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus (STN), CASREACT (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-205336 A (フォスター・ホイラー・エナジー・コーポレーション) 1984. 11. 20, 特許請求の範囲、実施例 & US 4546111 A & EP 123534 A2	1-9
A	JP 2009-538907 A (スターケム テクノロジーズ, インコーポレイテッド) 2009. 11. 12, 請求項1-21、段落【0029】、図1-4 & US 2007/0282020 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19. 12. 2011	国際調査報告の発送日 27. 12. 2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 増永 淳司 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4511

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-502835 A (ピアースン テクノロジーズ, インコーポレイテッド) 2007.02.15, 請求項1-57、図1-4 & US 2007/0010588 A1 & W0 2005/021474 A1	1-9
A	JP 11-188262 A (株式会社島津製作所) 1999.07.13, 請求項1-3、図1-4 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 57-106629 A (ゲーハーテー・ゲゼルシャフト・フユア・ホツホテムペラツ アレアクトルーテヒニク・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 1982.07.02, 特許請求の範囲、第1-3表 & GB 2086389 A & DE 3041054 A1	1-9
A	JP 2004-315473 A (三菱重工業株式会社) 2004.11.11, 請求項1-3、段落【0 006】-【0008】、図1、2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-309466 A (工業技術院長) 1998.11.24, 請求項1-3、実施例1-6 & US 6048820 A & EP 864360 A1	1-9