

CO₂ を原料とするメタノール合成Methanol Synthesis Made from CO₂ + H₂

光石健之*

1. はじめに

異常気象や地球温暖化対策は、世界中において喫緊の課題である。2021年11月、英国グラスゴーにて開催された第26回国連気候変動枠組み条約締結国会議（COP26）では、将来的な石炭利用の廃止、排出量取引などのルールづくり、行動計画などについても議論された。また、2050年のカーボンニュートラル社会の実現に向けて、化石燃料に頼らない脱炭素技術の導入が必要になってきている。

我が国に目を向けると、日本政府は、2020年10月に「2050年カーボンニュートラル」を宣言し、翌2021年には、2030年度の温室効果ガス削減目標を、「2013年度比で46%削減し、さらに50%の高みに向け挑戦していく」とした。日本国内の産業部門からのCO₂排出量は、とりわけ、鉄鋼業、化学工業、機械製造業などが多く、産業界においても脱炭素に向けての取り組みが急務であると言えるが、経済活動を後退させることなくCO₂排出量を削減するためには、排出されたCO₂を捕集し、固定化（CCS：Carbon dioxide Capture and Storage）することや炭素源として利用（CCU：Carbon dioxide Capture and Utilization）する必要がある。このCCUSについて、経済産業省は2021年7月「カーボンリサイクル技術ロードマップ改訂版」にて、「CO₂を炭素資源（カーボン）と捉え、これを回収し、多様な炭素化合物として再利用（リサイクル）するカーボンリサイクルの推進」について発表している¹⁾。

筆者は、化学メーカーにおいて太陽電池部材、蓄電池部材の開発・マーケティングに携わってきた。現在は、環境・エネルギー領域におけるインテリジェンス活動を行い、「カーボンニュートラル」に関する国内外の動向調査、各種プロジェクト、及びワー

クショップなどに参画している。本稿では、「カーボンリサイクル技術ロードマップ」において基幹物質と位置付けられているメタノールについて、CO₂を原料とするメタノール製造法（以後「CCU法メタノール」と略す）に焦点を当て、以下に紹介する。

2. メタノール

2.1 メタノールの用途

メタノールはもっとも単純なアルコールであり、天然ガスなどの化石資源を用いて製造される無色透明、可燃性の液体化学品である。その用途として、合成樹脂、接着剤の主原料であるホルマリンなどの工業用基礎原料、薬品、塗料などの化学品基礎原料、エチレンやプロピレンといった低級オレフィンを製造する原料、ガソリンブレンド、オクタン価調整剤といった燃料用途として幅広く用いられている²⁾。最近では、カーボンニュートラル燃料として期待されている水素輸送媒体（キャリアー）として、更には船舶燃料やボイラー燃料等のエネルギー用途へも展開が期待されており、メタノールの需要が拡大している。2017年のメタノールの世界消費量は、7,000万トン強程度³⁾であったが、2021年は1億1,000万トン程度が見込まれている。

2.2 CCU法メタノールの事業化・研究開発の事例

アイスランドのCRI (Carbon Recycling International) 社は、地熱エネルギーを利用してCCU法メタノール製造プラントを2012年から稼働させている⁴⁾。地熱発電由来の電力で水を電気分解して製造したH₂と、地熱発電の随伴CO₂ガスにて製造したメタノールは、「Vulcanol™」という商品名で販売されている。

国内におけるCCU法メタノールの取り組みとし

*三井化学株式会社 研究開発企画管理部

〒105-7122 東京都港区東新橋1-5-2 汐留シティセンター

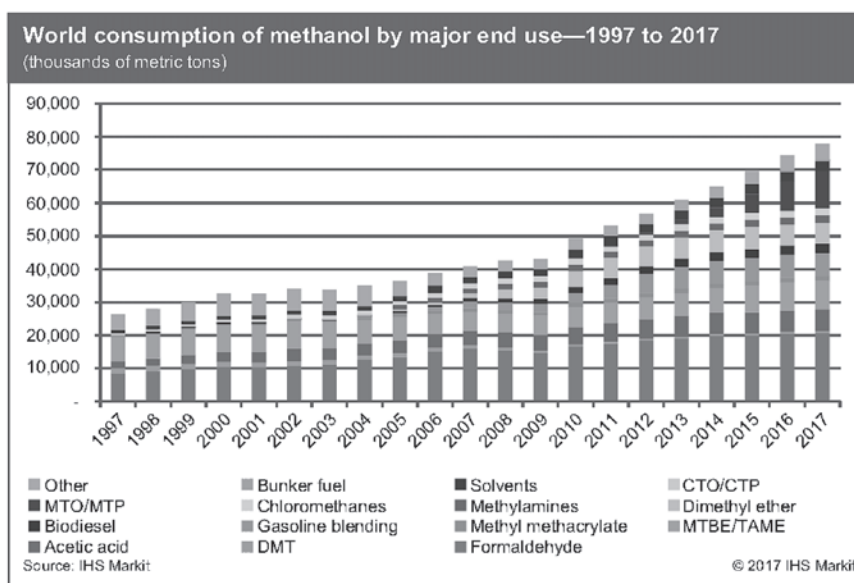


図1 メタノールの用途と世界消費量³⁾

ては、2008年に三井化学が世界初となる工場排ガス中のCO₂を用いたCCU法メタノール製造（製造能力100Ton/年）の実証検証を実施している^{5,6)}。三菱ガス化学は、2021年7月より新潟工場のパイロット設備を用いて、CCU法メタノール製造の実

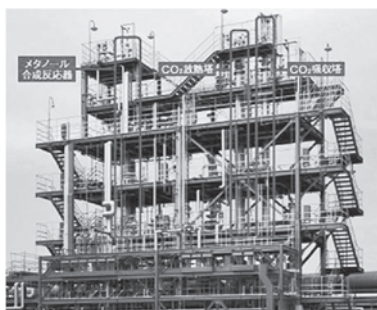


写真1 三井化学 大阪工場におけるメタノール製造の実証設備（2009年当時）

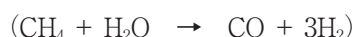
証検証を実施し、プロセスの最適化など技術課題の評価・検討を実施すると発表した⁷⁾。また、住友化学は、鳥根大学と共同で、CCU法メタノール合成の実用化に向けた課題に対して、反応収率を向上させるプロセス開発および触媒開発を行うと発表している⁸⁾。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO」という。）は、「CCS研究開発・実証関連事業／CCUS技術に関連する調査／苫小牧のCO₂貯留地点におけるメタノール等の基幹物質の合成によるCO₂有効利用に関する調査事業」⁹⁾の取り組みや、カーボンリサイクル技術の早期実用化に向けた、さまざまな研究や技術開発に集中・横断的に取り組む実証研究拠点として、

広島県の大崎上島を選定し、整備を進めている¹⁰⁾。

3. メタノール製造における従来法とCCU法

3.1 化石資源からのメタノール製造法（従来法）

一般的なメタノールの製造法としては、化石資源である石炭や天然ガスなどに由来するメタンを水蒸気改質し、得られる合成ガス（一酸化炭素（CO）とH₂の混合ガス）をCu/ZnO系（銅-酸化亜鉛系）の触媒存在下、5～10MPa、反応温度220～300℃の条件で反応させ、メタノールを合成する。



3.2 CCU法メタノール製造法

CCU法メタノール製造は、合成ガスを原料とする製造と比較して、熱力学的に不利であるため、より高活性な触媒が必要であることが知られている。CCU法は、CO₂削減の有効な手段の一つになると目されており、1990年頃から触媒開発も含め、この製造研究が活発に行われるようになった。

触媒開発は、既存のメタノール合成触媒として使用されているCu/ZnO/Al₂O₃系触媒をベースに開発が進められた。CCU法メタノール合成の反応式を下に記す。



式1と式2の反応式を比較して判るように、CCU法では、目的物のメタノールの他に、水（H₂O）が副生する。この副生する水が、Cu/ZnO/Al₂O₃系触媒中の活性成分であるCuのシンタリング（凝集）

を促進し、触媒寿命を低下する事が知られている。

3.3 メタノール合成触媒の開発状況

メタノール合成触媒の開発は、表1に示すようにCu/ZnO/Al₂O₃系を中心に、添加物を加え、低温で

の反応活性を向上させると同時に、触媒の耐久性を高めるための改良検討が行われている。更に、表2に示すように、銅系以外の金属触媒を用いたメタノール合成触媒の研究もされている¹¹⁾。産業技術

表1 銅系触媒のメタノール合成活性

触媒 (組成、重量比)	触媒量 (g)	調製法	温度 (K)	圧力 (Mpa)	原料組成 (H ₂ /CO ₂)	空間速度 (1g ⁻¹ h ⁻¹)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)	備考
Cu/ZnO (30:70、モル比)	2.45	共沈法	523	7.5	70:30	6.1	不明	不明	10.0	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (50:45:5)	1	共沈法	523	5	75:25	18	不明	不明	(11.2)	
Cu/ZnO/ZrO ₂ (50:25:25)	1	共沈法	523	5	75:25	18	不明	不明	(9.64)	
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (50:25:25)	1	共沈法	523	5	75:25	18	不明	不明	(11.5)	
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (40:40:20)	1	共沈法	493	3	75:25	12	11.5	71.1	8.18	
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ (43:20:34:3)	1	共沈法	513	3	75:25	20	12.8	53.1	6.80	
CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ (24:56:20、モル比)	1	共沈法	523	5	75:25	3	25.6	63.3	16.2	
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (47:47:6、モル比)	1.8mℓ	共沈法	513	1.3	75:25	2.6	48.3	57.9	28.0	SV=3600h ⁻¹
Cu/ZnO/ZrO ₂ (21:24:55、モル比)	1.8mℓ	共沈法	493	1.3	75:25	6.3	20.5	68.3	14.0	SV=3600h ⁻¹
Cu-ZnO/TiO ₂ (30:30:40)	不明	共沈法	513	1	75:25	9.2	15.4	21.9	3.37	
CuO/ZnO/La ₂ O ₃ (50:40:10)	0.3	共沈法	573	11	75:25	2	29.5	55.5	16.4	
			623	11	75:25	6.5	31.3	64.2	20.1	
4wt%-La/CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (25:42:1:32)	1.8mℓ (2.2g)	均一ゲル化法	523	5	75:25	3.85	28	75	21.0	SV=4700h ⁻¹ CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ と La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ を混合
6wt%-Pd/CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	不明	均一ゲル化法	523	8	75:25	3.85	33	85	28.1	SV=4700h ⁻¹
CuO/ZrO ₂ (5:95)	0.05	加水分解法	573	3.2	90:10	72	不明	~30	(3.94)	エアロゲル触媒、SV=30000h ⁻¹
CuO/ZnO/ZrO ₂ (5:5:90)	0.05	加水分解法	573	3.2	90:10	72	不明	~64	(4.21)	エアロゲル触媒、SV=30000h ⁻¹
CuO/ZrO ₂ (40:60)	0.7	共沈法	513	5	75:25	17.1	9.7	68	6.6	
CuO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (36:54:10)	0.7	共沈法	513	5	75:25	17.1	不明	不明	8.0	
CuO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (28:42:30)	0.7	共沈法	513	5	75:25	17.1	不明	不明	9.0	
Cu/ZrO ₂	0.3	共沈法	533	1.5	76:23	2.66	8.1	50.7	4.11	
Cu/ZrO ₂	0.3	Cu ₂ Zr ₃ を活性化	533	1.5	76:23	2.66	9.1	41.6	3.79	amorphous Cu ₂ Zr ₃ を553Kで活性化
Cu/La ₂ Zr ₂ O ₇	0.5	共沈法	573	6	75:25	4	不明	不明	(27.3)	
5Wt% Cu/Mo ₂ C	1	含浸法	493	6	75:25	3	4.0	31.5	1.26	
5Wt% Cu/SiO ₂	1	含浸法	553	6	75:25	3	17.1	23.9	4.09	

表2 銅系以外の触媒のメタノール合成活性

触媒 (組成、重量比)	触媒量 (g)	調製法	温度 (K)	圧力 (Mpa)	原料組成 (H ₂ /CO ₂)	空間速度 (1g ⁻¹ h ⁻¹)	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)	備考
Mo ₂ C	1	含浸法	493	6	75:25	3	4.6	17.7	0.81	
1.5wt% Re/CeO ₂	1.8mℓ	含浸法	473	0.5	75:25	1.59	4.0	56.3	2.25	SV=6000h ⁻¹
7wt% Re/ZrO ₂	不明	含浸法	493	1	50:50	2.02	6.31	10.8	0.68	SV=2200h ⁻¹
Fe ₃ C	1	含浸法	493	6	75:25	3	2.8	24.3	0.68	
12% Fe-Amorphous Carbon	不明	含浸→熱分解	648	5	80:20	20	49	0.444	0.22	
3wt% Rh/Nb ₂ O ₅	不明	含浸法	453	1	75:25	2.4	2.1	18.2	0.38	
5wt% Pd/La ₂ O ₃	0.5	含浸法	623	12	75:25	4	10.8	56.2	6.07	
5wt% Li-Pd/SiO ₂	0.5	含浸法	623	12	75:25	4	21.7	32.5	7.05	
1wt% Pd/SiO ₂	不明	含浸法	548	0.95	75:25	不明	3.9	1.98	0.08	SV=3000~6000h ⁻¹
1wt% Pd/TiO ₂	不明	含浸法	548	0.95	75:25	不明	0.8	9.5	0.08	SV=3000~6000h ⁻¹
4wt% Pd/CeO ₂	0.5	含浸法	533	3	75:25	2.24	5.2	84.7	4.40	
Pd/ZrO ₂	0.3	amorphous Pd ₂ Zr ₂ を反応ガスで活性化	483	1.5	75:25	2.66	13.4	37.4	5.01	(N ₂ 除く)
2wt% Pt/ZrO ₂	不明	含浸法	533	1	50:50	2.2	5.7	2.5	0.14	
5atom% Au/ZnO	1mℓ	共沈法	523	0.8	75:25	3	2.4	50.0	1.20	
10wt% ZnO/ZrO ₂	2	含浸法	633	1	75:25	0.28	6.1	41.6	2.50	

総合研究所では、新規に錯体触媒を開発し、低温・低圧の温和な条件で高い選択性を示すメタノール合成を可能にしたと発表している¹²⁾。

3.4 CCU 法メタノール製造プロセス

化石資源を用いたメタノール製造プロセスと比較して、CCU 法メタノール製造プロセスには、原料となる CO₂、及びもう一つの原料である H₂ の調達も、別途必要になってくる。以下に CCU 法メタノールの一般的な製造プロセスについて、紹介する。

1) CO₂ 分離・濃縮工程

原料となる CO₂ の調達について、工場から排出される CO₂ を利用する場合、CO₂ 濃度は、低濃度（数～数十パーセント）であるため、CO₂ を分離・濃縮して、高濃度化する必要がある。CO₂ の分離・回収技術は、吸収法（化学法、物理法など）、物理吸着法、膜分離法などが知れており、今も盛んに研究されている。

化学吸収法の一つである、CO₂ とアミン系溶液との化学反応を利用する CO₂ の分離・濃縮の原理は、まずアミン系吸収剤と反応する CO₂ を吸収液中に取り込み、その後、放散させて、CO₂ を回収する方式である。この手法を使用する場合、吸収剤であるアミン類、その副生物、燃焼排ガス中に含まれる成分（O₂、SO_x、NO_x 等）が、回収する CO₂ 中に残存しないようにする必要がある。これらの不純物は、銅系触媒に対しては触媒毒となり、触媒性能に影響を及ぼす可能性がある。CO₂ ガス中の不純物除去に関しては、十分に留意する必要がある。

2) H₂ 精製工程

もう一つの原料である H₂ は、再生可能エネルギーを用いて、水の電気分解で製造したグリーン H₂ を用いる事ができる他、工場からの副生 H₂ を用いる事が可能である。副生 H₂ を用いる場合には、ガス中に触媒毒となるような不純物が含まれている可能性があるため、H₂ 精製工程を設置し、高純度化した後に使用する必要がある。工業的な H₂ の精製方法は、PSA（Pressure Swing Adsorption）吸着法、吸収法、深冷分離法、膜分離法などが一般的に用いられている。PSA 吸着法は、各種ガスの吸着剤へ

の吸着性能の差を利用する方法であり、工業的に最も利用されている。吸着-脱着（吸着剤の再生）の二つの基本的な工程反復サイクルで運転を行い、高純度の H₂ を得ることが可能である。

3) メタノール合成工程

メタノール合成用の反応器の設計も重要になってくる。メタノール合成反応は、発熱反応であり低温・高圧ほど平衡反応が有利に進みやすいので、反応器選定に関しては除熱方法および許容触媒層圧損に留意する必要がある。そのためメタノール合成の反応器としては、気相固定床型が多く、除熱方法は熱交換器型（スチーム除熱回収）、あるいは、クエンチ型（冷ガス追加）が採用されている¹³⁾。具体的には多管式反応器やラジアルフロー反応器等も採用されている。許容触媒層圧損、及び循環系の負荷（昇圧動力、ガス量等）、副生水による触媒の固結、破碎などによる圧力増の影響についても留意する必要がある。

4) メタノール精製工程

CCU 法メタノール中には、副生水やその他の不純物等が含まれており、分離・精製する必要が有る。不純物の除去は、通常の蒸留分離法を用いる事ができる。

4. CCU 法メタノールの普及に向けて

CCU 法に用いるグリーン H₂ の安価・安定供給は、勿論必要であるが、CCU 法メタノール製造では、化石資源を用いる既存の製造法に比べて、CO₂ の排出量を大幅に減らすことが出来なければ実施する意味はない。CO₂ 排出削減量の計算において、削減した CO₂ 量から製造プロセスから発生する CO₂ の他に、原料として使用する CO₂、及び H₂ を調達する際に発生する CO₂ 量も差し引く必要がある。全体の収支として CO₂ の排出量が、既存法と比較し減少したときに、削減したことになる。特に、H₂ ソースに関しては、化石資源由来の H₂ なのか、再生可能エネルギーを用いたグリーン H₂ を使用するのかで、当然ながら実質的な CO₂ 削減量も変わってくる⁶⁾。また、LCA（Life Cycle Assessment）による

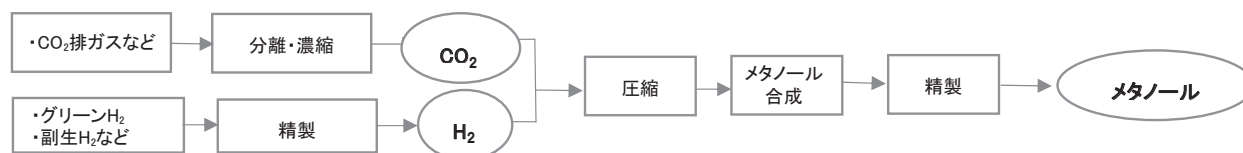


図2 CCU 法のメタノール合成フローチャート

評価観点も、取り入れる必要がある。

海外の事例に目を向けてみると、シンガポールや欧州においては、CO₂排出量に対する規制強化、課税の動きが強まってきている。CCU法の普及させるためには、CO₂削減に関するインセンティブを与える必要もある。炭素排出に価格をつけるカーボンプライシングの導入や、排出量に応じて炭素税など、今後、脱炭素社会実現に向けた税制や政策的な支援も必要になってくる。

5 おわりに

過去、化学業界においては石炭化学から石油化学への大きなトランジションを経験した。今後は、2050年のカーボンニュートラル社会の実現に向け、化石資源に大きく依存しない変革が必要になる。排出されたCO₂を、炭素源として使用するカーボンリサイクル技術もその一つの方策であり、メタノールやメタンガスなどは既に流通経路やインフラが整っており、CCU法の早期採用が期待されている。

最後に、化学産業や素材産業から排出されるCO₂削減を、個別企業単独で推進するのは難しい為、CO₂発生源、輸送・貯留、及びCO₂利用など、サプライチェーン全体の観点から取り組んでいく必要がある。更に、技術開発も含め、産学官も含めた連携の強化も必要となる。

以上

参考文献

- 1) 経済産業省 カーボンリサイクル技術ロードマップ : <https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.html>
- 2) 藤田照典, 市川真一郎, エネルギー・資源 Vol40 No.3 (2019)
- 3) 2017 IHS Markit
- 4) Olah, G. A., ACIE, **52**, 104-109 (2013)
- 5) 三井化学 ニュースリリース : https://jp.mitsuichemicals.com/jp/release/2008/2008_0825.htm
- 6) 村上雅美, エネルギー・資源 Vol38 No.3 (2017)
- 7) 三菱ガス化学 ニュースリリース : <https://www.mgc.co.jp/corporate/news/2021/210330.html>
- 8) 住友化学 ニュースリリース : <https://www.sumitomo-chem.co.jp/news/detail/20200910.html>
- 9) NEDO : https://www.nedo.go.jp/koubo/EV3_100197.html
- 10) NEDO ニュースリリース : https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101342.html
- 11) 大山聖一, 日本エネルギー学会誌 第74巻第3号 (1995)
- 12) 産総研 ニュースリリース : https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210114/pr20210114.html
- 13) IHS Markit : Methanol PEP Report **43F**, (2019)

著者略歴



- ・光石 健之 (ミツイシ ケンシ)
- ・1984年 九州大学大学院 総合理工学研究科 修士課程修了
- ・同年 三井東圧化学株式会社 (現 三井化学株式会社) 入社
- ・固体触媒, 無機材料及び太陽電池・蓄電池部材などの開発・マーケティングに携わり, 現在 環境・エネルギー分野に従事。