

# 製鉄所排出 CO<sub>2</sub> を用いたメタノール合成技術

## Methanol Synthesis Technology Using CO<sub>2</sub> from Steelworks

西川 祐太 NISHIKAWA Yuta	JFE スチール	スチール研究所	カーボンニュートラルプロセス研究部	主任研究員 (係長)・博士 (工学)
沖田 智之 OKIDA Tomoyuki	JFE スチール	スチール研究所	カーボンニュートラルプロセス研究部	主任研究員 (副課長)
紫垣 伸行 SHIGAKI Nobuyuki	JFE スチール	スチール研究所	カーボンニュートラルプロセス研究部	主任研究員 (課長)
細原 聖司 HOSOHARA Seiji	JFE スチール	スチール研究所	カーボンニュートラルプロセス研究部	主任研究員 (副部長)
木島 秀夫 KIJIMA Hideo	JFE スチール	スチール研究所	カーボンニュートラルプロセス研究部長	博士 (工学)
瀬下 雅博 SESHIMO Masahiro	公益財団法人	地球環境産業技術研究機構		主任研究員・博士 (工学)

### 要旨

製鉄所からの CO<sub>2</sub> 排出量削減を目的として、高炉ガス中の CO<sub>2</sub> を原料としたメタノール合成プロセスの技術開発に取り組んでいる。既存の反応器で CO<sub>2</sub> からメタノールを合成すると、反応効率低下および水の生成によるメタノール生産コスト上昇が見込まれるため、反応効率向上およびメタノールと水の生成物分離が可能な膜反応器に着目した。

地球環境産業技術研究機構との共同研究を実施し、膜反応器の性能を左右する分離膜について、メタノール合成反応の高温高圧雰囲気における耐熱性、分離選択性、耐久性を兼ね備えた分離膜の検討を実施して有望な分離膜を開発した。また、ラボスケールの反応試験で既存の反応器の 2 倍以上の収率が得られることを実証するとともに、試験結果に基づきスケールアップに関するシミュレーションを実施し、大型膜反応器の構造設計と反応熱の影響を評価した。

### Abstract:

To reduce CO<sub>2</sub> emissions from steelworks, a methanol synthesis process using CO<sub>2</sub> from blast furnaces is under development. Since methanol synthesis reactors using CO<sub>2</sub> with existing technologies are expected to be expensive due to lower reaction efficiency and water production, a membrane reactor that can improve reaction efficiency and separate methanol from water is a promising candidate. The separation membrane which influences the performance of the membrane reactor was examined on heat resistance, separation selectivity and durability in high temperature and high pressure of the methanol synthesis reaction, and a promising separation membrane was developed. It was demonstrated that the methanol yield using the membrane reactor was more than double that using the conventional reactor in the reaction test. Further simulations were carried out based on the experimental results for scaling up.

## 1. はじめに

気候変動問題への対応は喫緊の課題であり、原因とされる CO<sub>2</sub> をはじめとする温室効果ガスの排出量削減が求められている。鉄鋼業は日本国内における CO<sub>2</sub> 総排出量のおよそ 14% を占めるため<sup>1)</sup>、鉄鋼業が主体的に CO<sub>2</sub> 排出量削減に資する技術を開発する意義は非常に大きい。しかし、鉄鋼業の主要な CO<sub>2</sub> 排出源である高炉プロセスは、カーボンニュートラル (CN) な代替法開発の技術的ハードルが高い。日本政府は 2050 年の CN 達成を目標に掲げるが<sup>2)</sup>、その 2050 年にも鉄鋼プロセスは CO<sub>2</sub> 排出源として残存する試算もあり<sup>3)</sup>、CO<sub>2</sub> の分離回収と貯留 (CCS: Carbon Capture and Storage)・有効利用 (CCU: Carbon Capture and

Utilization) 技術や、カーボンネガティブとなる技術を活用する必要がある。

製鉄所排ガスは発電所やボイラー等の燃焼排ガスよりも CO<sub>2</sub> 濃度が高く、また CO<sub>2</sub> 排出量の規模も大きい。従って CCU における有望な CO<sub>2</sub> 源と考えられる。そのような観点から JFE スチールでは 2050 年 CN 達成に向けて複線的な技術開発を進めており、製鉄プロセスの CN 化だけでなく CCU 技術の開発にも注力している<sup>4)</sup>。

CO<sub>2</sub> を有効利用するためには需要のある有価物へ変換する必要がある。そこで、CO<sub>2</sub> 有効利用技術の 1 つとして製鉄所排出 CO<sub>2</sub> からのメタノール合成技術の開発に取り組んでいる。メタノールは年々世界的な需要が高まっている基幹物質であり<sup>5)</sup>、石油由来の化学原料や燃料の代替品としても有望である。将来的にさまざまな CN 技術が成熟した後にも安定した需要が見込まれ、技術開発の展開性も非常に大き

2023 年 9 月 19 日受付

い。

本稿では、製鉄所排出 CO<sub>2</sub> の削減を目的としたメタノール合成技術として、CO<sub>2</sub> から高効率にメタノールが合成可能な膜反応器の開発について報告する。

## 2. メタノールの化学

### 2.1 メタノールとは

メタノールは常温常圧において無色透明の液体で、化学式 CH<sub>3</sub>OH で表される最も単純なアルコールである。プラスチックの原料となるエチレンやプロピレン、医薬品などの高機能化学品の原料となる芳香族炭化水素、さらにはガソリン等、さまざまな有機化合物がメタノールから合成できるため、炭素数 1 の化合物を変換する技術体系である C1 化学の中心的な化合物の一つである。メタノール合成の原料を化石資源から製鉄所排出 CO<sub>2</sub> とグリーン水素へ代替できれば、化石資源由来の CO<sub>2</sub> 排出量を削減できる。

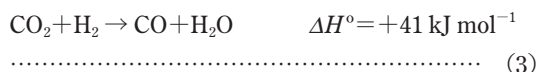
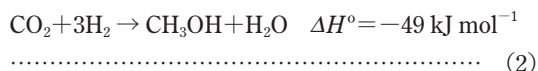
### 2.2 メタノールの合成

現行では、主に天然ガスの水蒸気改質によって合成ガス (H<sub>2</sub>/CO の混合ガス) を得たのち、Cu-Zn 系触媒を用いてメタノールへ変換する<sup>6)</sup>。反応式を (1) に示す。



物質量が減少する発熱反応であるため、平衡制約上高压低温ほど有利だが、速度論的な兼ね合いで反応は 5~20 MPa, 200~280°C 程度の高温高压下で行われる。

一方、CO<sub>2</sub> 排出量削減の観点から CO<sub>2</sub> からのメタノール合成も検討されており、2012 年より CO<sub>2</sub> からの小規模メタノール生産プラントがアイスランドで商業稼働中である<sup>6)</sup>。CO<sub>2</sub> からメタノールを合成する際の反応および副反応の化学式を (2) (3) に示す。



CO<sub>2</sub> を原料とする場合にも、CO 原料と同じ Cu-Zn 系触媒を用いて合成できる。一方で CO 原料よりも平衡制約が厳しく、同程度のメタノール収率を得るためには、より低温かつ高压条件を必要とする。速度論的に望ましい高温では発熱反応ゆえ平衡論的に不利となり、吸熱反応である化学式 (3) の副反応も進行しやすくなる。また量論的に生成する H<sub>2</sub>O は、生成したメタノールと分離する必要があるほか、触媒失活の要因にもなる<sup>6)</sup>。このように CO<sub>2</sub> を原料とした場

合には原理的に反応効率の低下と分離負荷の上昇が避けられず、コスト競争力の観点から商業的な CO<sub>2</sub> からのメタノール製造は極めて限定的となっている。そこで、現在、コストダウンに資する触媒や反応器などの開発が精力的に行われている。

## 3. メタノール合成への膜反応器の適用検討

### 3.1 膜反応器

膜反応器とは分離機能を有する膜 (分離膜) を用いて反応と分離を同時に行うことができる反応器である。分類上、反応場から特定の物質を分離する Extractor 型、反応場へ特定の物質を供給する Distributor 型、分離膜の内部を反応場とする Active contactor 型の 3 種に分けられる<sup>7)</sup>。平衡反応であるメタノール合成に効果的な膜反応器は Extractor 型であり、反応場で目的生成物のみを分離できれば、ル・シャトリエの原理によって反応を促進できるほか、後段での分離工程を簡略化できるため、プロセスの簡素化やエネルギー消費量の削減、ひいてはコストダウンが期待できる。CO<sub>2</sub> からのメタノール合成への適用が検討されている膜反応器を分離膜の種類ごとに図 1 に示す。反応場からメタノールと H<sub>2</sub>O を分離する (a) 生成物透過型<sup>8)</sup>、メタノールのみを分離する (b) メタノール選択透過型<sup>9)</sup>、H<sub>2</sub>O のみを分離する (c) H<sub>2</sub>O 選択透過型<sup>10)</sup> の 3 種が提案されている。いずれの分離膜もゼオライトを多孔質のセラミック管上に製膜したもので、ゼオライトの構造や組成から発現する特性によって透過選択性を制御している。(a) 生成物透過型はすべての生成物が反応場から分離されるため平衡反応の促進効果は大きい<sup>8)</sup>が、後段でメタノールと H<sub>2</sub>O との分離が必要となる。(b) メタノール選択透過型は、後段での生成物分離は簡略化できる<sup>9)</sup>が、H<sub>2</sub>O が反応場に残留するため前述のとおり触媒失活の懸念がある。(c) H<sub>2</sub>O 選択透過型は、膜自体は実用化されているものの蒸気透過に実用化例はなく、高温における膜の耐久性に課題がある。JFE スチールでは分離した水蒸気の活用も視野に入れ、地球環境産業技術研究機構と共同で (c) H<sub>2</sub>O 選択透過型の分離膜および膜反応器によるメタノール合成プロセスの開発に取り組んでいる。

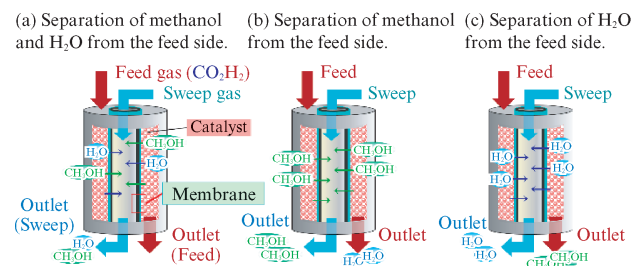


図 1 メタノール合成向け膜反応器の概要

Fig. 1 Concept of membrane reactors for methanol synthesis

### 3.2 分離膜

H<sub>2</sub>O 選択透過型の膜反応器を開発するにあたり、バイオエタノール等のアルコール脱水用途で商業化実績もある LTA 型ゼオライト<sup>11)</sup> の分離膜に着目し、ラボ試作を実施した。図 2 に作製した分離膜の SEM 像と原理を示す<sup>12)</sup>。分離膜は 3 μm 程度の LTA 型ゼオライト層とその多孔質支持体からなる。LTA 型ゼオライトの細孔径 (0.41 nm) はメタノール合成反応に関わるどの分子よりも大きいですが、表面の親水性により選択的に H<sub>2</sub>O が吸着することで H<sub>2</sub>O 以外の細孔内拡散を抑制する。つまり H<sub>2</sub>O の透過選択性は吸着現象に起因する。しかし、H<sub>2</sub>O の吸着現象は発熱過程であるため高温ほど H<sub>2</sub>O 吸着量は減少、すなわち選択性が低下すると考えられる。従って、メタノール合成反応のような高温条件下においても高い選択性を維持できるかが鍵となる。

LTA 型ゼオライトを使用した種々の分離膜を使用し、H<sub>2</sub>O-メタノール混合蒸気の透過試験を実施した。図 3 に

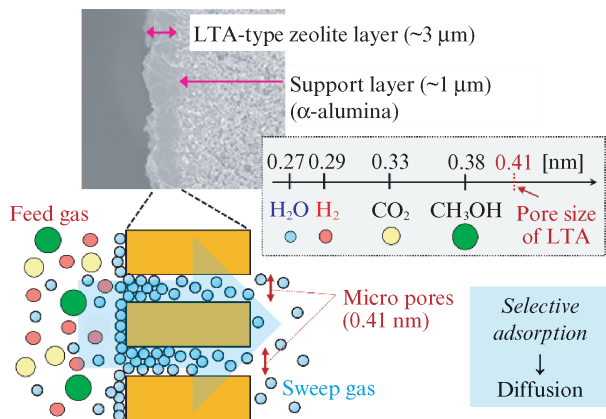


図 2 LTA 型ゼオライトを使用した分離膜の SEM 像と原理<sup>12)</sup>  
Fig. 2 SEM image and mechanism of separation membranes made of LTA-type zeolite<sup>12)</sup>

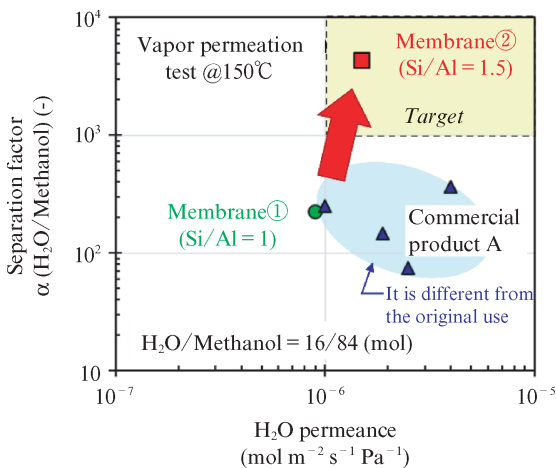


図 3 LTA 型ゼオライトを使用した種々の分離膜性能<sup>12)</sup>  
Fig. 3 Separation performance of various membranes made of LTA-type zeolite<sup>12)</sup>

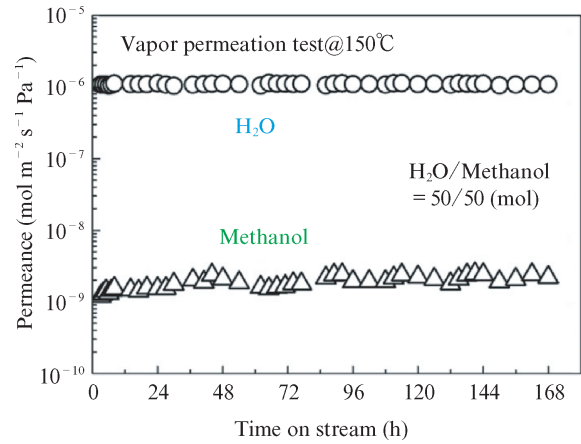


図 4 新規分離膜の耐久性評価試験<sup>12)</sup>  
Fig. 4 Durability test of new membrane<sup>12)</sup>

H<sub>2</sub>O のパーミアンス (分圧差当たりの透過流束) とメタノールに対する H<sub>2</sub>O の分離係数 (パーミアンス比) を示す<sup>12)</sup>。参考として、市販品 A を 4 分割して各部位の性能評価を行った結果もプロットした。なお、本試験は市販品 A の本来の用途と異なるため、実用条件における市販品 A の分離性能を示すものではない。文献<sup>13)</sup> をもとに合成した分離膜①では、市販品 A と同程度の分離係数であった。ゼオライトの親水性および耐熱性は一般に Si/Al 比が大きいほど向上する<sup>14)</sup>。そこで高温条件下における性能向上を目指して合成条件を検討したところ、Si/Al 比を 1.5 まで増加させた新規分離膜②では、分離膜①と同程度のパーミアンスを維持しつつ分離係数は飛躍的に向上した。その結果、膜反応器の目標性能 (分離係数 > 10<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>O パーミアンス > 10<sup>-6</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) を達成した。

新規分離膜について前記透過試験と同じ装置を使用し、耐久性評価試験を実施した。LTA 型ゼオライトは多量の水蒸気を含む高温では不安定であることが知られている<sup>15)</sup>。そこで H<sub>2</sub>O を過剰 (50 mol%) とした加速試験とした。結果を図 4 に示す。168 h の連続運転において H<sub>2</sub>O とメタノールのパーミアンスは定常となり、安定して高い分離性能を発揮した。以上より、新規分離膜はメタノール合成に適した分離膜と考えられる。

### 3.3 新規分離膜を用いたメタノール合成試験

3.2 節で述べた新規分離膜を用いてラボスケールのメタノール合成試験を行った。図 5(a) に膜反応器の装置図を示す<sup>12)</sup>。反応器は、分離膜を外表面に製膜した多孔質アルミナ製の内管 (有効膜長さ 120 mm) と、内管 (41 mm) を保持する耐圧容器からなる二重管構造である。内管と耐圧容器の間隙に市販の Cu-Zn 触媒を充填し、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> を流通させて反応試験を実施した。なお比較として、内管に緻密な SUS 管を用いて分離膜を使用しない反応試験も実施した。

各反応圧力におけるメタノール合成試験結果を図 5(b) に

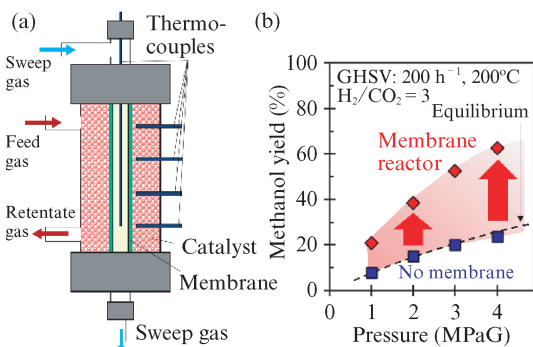


図5 膜反応器の (a) 試験装置図と (b) メタノール合成試験結果<sup>12)</sup>

Fig. 5 (a) Apparatus of membrane reactor and (b) result of methanol synthesis tests<sup>12)</sup>

示す<sup>12)</sup>。触媒量 ( $L$ ) あたりの原料ガス流量 ( $L h^{-1}$ ) を表す空間速度 (Gas Hourly Space Velocity: GHSV) は  $200 h^{-1}$  で一定とした。分離膜不使用の場合、メタノール収率は平衡収率とほぼ同程度であった。一方、分離膜を使用した場合、いずれの反応圧力においてもメタノール収率は大幅に向上し、4 MPaG では60%を上回った。このとき原料ガス出口で回収されたメタノールの純度は、分離膜不使用時には  $<50 mol\%$  であったのに対し、分離膜使用時には  $>95 mol\%$  まで向上した。以上より、分離膜を用いることで著しい反応促進効果と反応場におけるメタノールと  $H_2O$  の分離を両立できることが実験的に明らかとなった。

## 4. 膜反応器のスケールアップ

### 4.1 材料特性に基づく設計

ラボスケールにおいて優位性が明らかとなった膜反応器の実用化に向けては、 $CO_2$  の処理速度向上のため膜反応器をスケールアップする必要がある。スケールアップにおける設計指針や課題抽出のためシミュレーションを実施した。メタノール合成反応速度式<sup>16)</sup> および膜の透過速度式を組み込んだモデルを作成し、図5の試験結果を基に合わせ込みを実施したのち、空間速度を  $2000 h^{-1}$  に固定して1次元等温シミュレーションを実施した。膜反応器は膜長さ1 m、外径12 mm の分離膜管7本の使用を想定し、膜面積一定としたときの触媒量の影響を検討した。反応器内径  $d_1$  を大きくすることで触媒量は増加するが、原料ガス流量を同時に増加させることで空間速度一定で評価した。シミュレーション結果を図6に示す。メタノール収率は  $d_1=70 mm$  のときに極大となり、膜面積と触媒量の間には適切な比が存在することが示された。この理由として、理想的には  $H_2O$  のみを透過すべき分離膜が、分子径の小さい  $H_2$  も一部透過させてしまうことが考えられる。 $d_1 < 70 mm$  では原料ガス流量に対して膜面積が相対的に大きく、分離膜透過によって原料ガス中の  $H_2$  分圧が有意に低下することでメタノール合成反応が抑

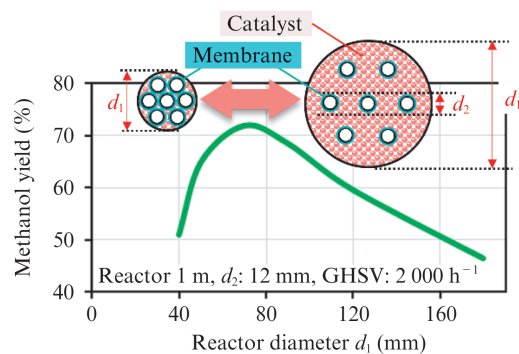


図6 メタノール収率に対する反応器内径の影響

Fig. 6 Effect of reactor diameter on methanol yield

制されたと考えられる。一方、 $d_1 > 70 mm$  では原料ガス流量に対して膜面積が相対的に小さく、 $H_2O$  の分離膜透過が不十分となり平衡反応の促進効果が弱まったと考えられる。つまり、分離膜と触媒それぞれの性能および空間速度の設定によって最適な設計が存在すると考えられる。

反応器を実際に運用する上では接続部の構造やメンテナンス方法まで考慮する必要がある。例えば、外径12 mm の分離膜管7本は  $d_1=36 mm$  よりも大きな反応器であれば挿入可能である。しかし、 $d_1$  が小さすぎる反応器は分離膜管が近接しすぎるため、分離膜管の固定や触媒充填が物理的に不可能となる。従って実用的に設計可能な  $d_1$  とする必要がある。また、図5(a) に示したような耐圧容器の上下で分離膜管を固定する方法は、セラミック製の分離膜管を長尺化するほど、金属製の耐圧容器との熱膨張率の差によって割れてしまう可能性がある。図7にこのような運用上の課題や材料特性を考慮した1 mスケールの膜反応器の模式図を示す。

熱膨張率の差を考慮して分離膜管は片持ちとし、上部に触媒充填可能な開口部を設けた。分離膜管の固定と挿入の作業性を考慮して  $d_1 > 70 mm$  とし、分離膜管同士に一定の

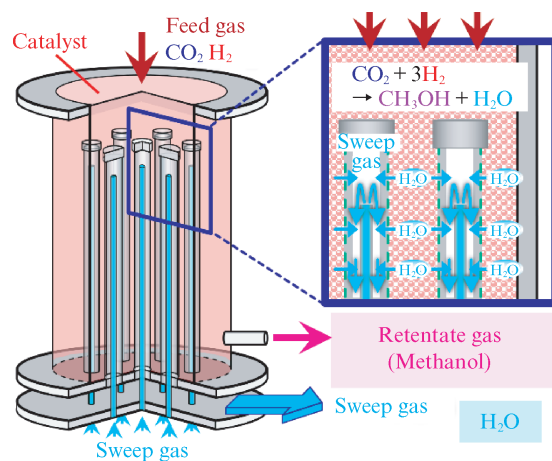


図7 1 mスケールの膜反応器の模式図

Fig. 7 Schematic diagram of a 1 m-scale membrane reactor

間隔を設けた。また、H<sub>2</sub>O 除去促進と反応器内部の抜熱のためスweepガスを分離膜管の内挿管から流通させ、分離膜管の先端で折り返してから H<sub>2</sub>O を伴って下部より排出される構造とした。

## 4.2 3次元CFDシミュレーション

4.1節の1次元モデルおよび設計構想に基づき、反応熱の影響や分離膜の効果を検討するため、膜透過をゼロとした (i) 充填層反応器、分離膜の透過を想定した (ii) 膜反応器の2通りについてCFDシミュレーションモデルを構築し、解析した。いずれの反応器も長さ1.2m（透過部の膜長さ1m）とし、冷却用の熱媒油は外周を下から上に流通させ、原料ガス（H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3, 40 NL min<sup>-1</sup>, 5 MPaG, 200℃）は上部から、スweepガス（Ar, 40 NL min<sup>-1</sup>, 0 MPaG, 25℃）は分離膜管の内挿管から流通させた。分離膜管は下部から高さ1.1mまでを占め、上部には分離膜管のない触媒のみの空間が0.1m存在する設計とした。反応器の温度分布解析結果を図8(a)に示す。(i) 充填層反応器、(ii) 膜反応器とも高さ1.0~1.2mで発熱し、240℃程度となった。高さ0~1mでは、(i) は発熱せず、(ii) は230℃程度の発熱が生じた。

各反応器における高さごとのメタノール収率を図8(b)に示す。高さ1.0~1.2mでは反応器ごとの差は見られず、メタノール収率20%程度であった。一方、高さ0~1mにおいては、(i) では平衡制約によりメタノール収率が20%程度に留まった一方、(ii) ではH<sub>2</sub>O分離により反応が著しく促進され、メタノール収率は55%まで増加した。高さ0~1mにおける(ii)の発熱は、分離膜によるメタノール合成反応の促進によって生じた。図8(a)のような膜反応器設計では、入口付近と分離膜の2箇所ホットスポットが生じることが分かった。

膜反応器のスケールアップにおいて、分離膜への熱負荷を小さくする設計は耐久性および分離性能の観点から非常に重要である。そこでスweepガスによる反応器内部の抜熱の影響を検討した。スweepガスは並流と向流の2通りの流通方法がある。内挿管を入口として分離膜管先端まで供給してから、分離膜管内壁に沿って原料ガスと同じ向きに流通させる並流と、分離膜管内壁に沿って原料ガスと逆向きに流通させ、分離膜管先端まで供給して内挿管を出口とする向流について、膜反応器上部の温度分布解析結果を図9に示す。分離膜管周辺の原料ガス温度に着目すると、並流では230℃程度であったが、向流では240℃近くまで発熱した。また、分離膜管内部の温度に着目すると、並流ではおおむね220℃以下であり、200℃を下回る領域も存在したが、向流では外周が220℃程度、中心部は230℃程度であった。200℃を超えると高温ほど分離係数の悪化が懸念されるため<sup>17)</sup>、並流と向流の抜熱効果の差は膜反応器の性能に大きく影響する重要な因子であることが分かった。

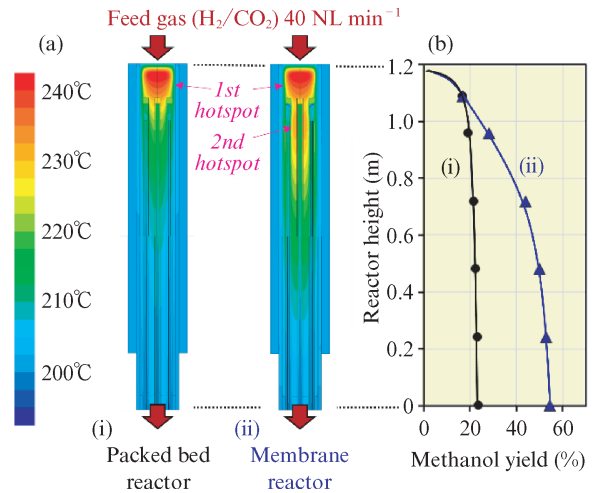


図8 各反応器の (a) 温度分布と (b) メタノール収率  
Fig. 8 (a) Temperature distribution and (b) methanol yield of each reactor

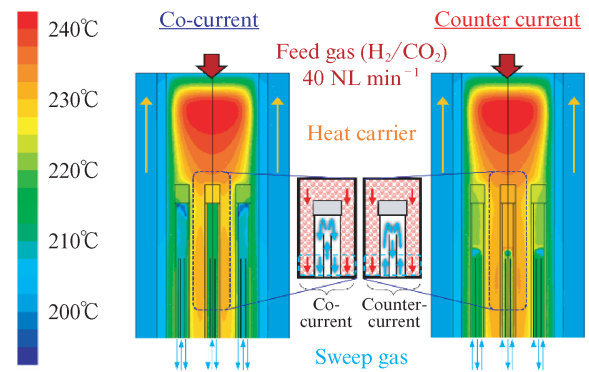


図9 温度分布に対するスweepガス流通方向の影響  
Fig. 9 Effect of flow direction of sweep gas on temperature distribution of membrane reactor

## 4.3 大型膜反応器試験装置

実験およびシミュレーションの検討をもとに、写真1に示す1mスケールの大型膜反応器試験装置を設計、製作し、JFEスチール西日本製鉄所（福山地区）の高炉ガスCO<sub>2</sub>分離回収試験設備 ASCOA-3<sup>18)</sup>の隣に導入した。図7の模式図をベースに分離膜は最大7本まで挿入できる仕様とし、スweepガスは4.2節の結果を反映して並流とした。また、反応開始時には加熱、定常時には抜熱の役割を担う熱媒油による温度制御方式とした。さまざまな条件でメタノール合成反応試験が可能な本試験装置を使用し、現在実用プロセスを目指した種々の課題検討を進めている。今後、ASCOA-3との連動運転によって原料の高炉ガスから一気通貫でメタノールを合成する実証試験も計画している。

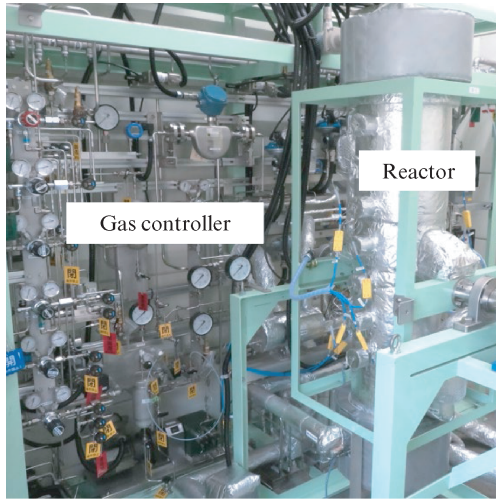


写真 1 1 m スケールの膜反応器試験装置

Photo 1 Experimental equipment of 1 m-scale membrane reactor

## 5. おわりに

現在 JFE スチールで推進しているカーボンニュートラルの取り組みのひとつとして、膜反応器による CO<sub>2</sub> からのメタノール合成技術の開発について紹介した。気固触媒反応と分離膜を組み合わせた膜反応器の研究例は、比較的小さなラボスケールのものが多い。実用化に向け、スケールアップを通じてエンジニアリング上の課題を明らかにし解決まで導けるよう、技術開発を進めていきたい。

本成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP16002, JPNP20014) の結果得られたものである。

### 参考文献

1) 国立研究開発法人 国立環境研究所 地球環境研究センター. 日本国温

- 室効果ガスインベントリ報告書, 2023.
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁. エネルギー白書 2021.
  - 3) 経済産業省資源エネルギー庁. 第 43 回総合資源エネルギー調査会基本政策分科会. 2050 年カーボンニュートラルのシナリオ分析 (中間報告). 2021.
  - 4) JFE スチール. *Environmental Vision 2050*.  
[https://www.jfe-steel.co.jp/company/pdf/carbon-neutral-strategy\\_220901\\_1.pdf](https://www.jfe-steel.co.jp/company/pdf/carbon-neutral-strategy_220901_1.pdf) (accessed 2023-9-5).
  - 5) Mondal, U.; Yadav, G.D. Methanol economy and net zero emissions: critical analysis of catalytic processes, reactors and technologies. *Green Chemistry*. 2021, vol. 23, issue 21, p. 8361-8405.
  - 6) Dieterich, V.; Buttler, A.; Hanel, A.; Spliethoff, H.; Fendt, S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review. *Energy and Environmental Science*. 2020, vol. 13, issue 10, p. 3207-3252.
  - 7) Algieri, C.; Coppola, G.; Mukherjee, D.; Shammass, M.I.; Calabro, V.; Curcio, S.; Chakraborty, S. Catalytic Membrane Reactors: The Industrial Applications Perspective. *Catalysts*. vol. 11, issue 6, p. 691.
  - 8) 松方正彦, 瀬下雅博, 吉田大輝, 藤田優, 矢野和宏: ゼオライト分離膜および分離モジュール. 特許第 6511307 号.
  - 9) 坂本尚之, 堤内出, 遠藤浩悦, 大貫正道, 藤田直子, 原美沙: メタノールの製造方法. 特開 2020-23488.
  - 10) 余語克則, 沼口遼平, 茂木康弘, 原岡たかし, 紫垣伸行, 鷺見郁宏: メタノール製造方法およびメタノール製造装置. 特開 2018-8940.
  - 11) Morigami, Y.; Kondo, M.; Abe, J.; Kita, H.; Okamoto, K. Separation and Purification Technology. 2001, vol. 25, issue 2, p. 251-260.
  - 12) 西川祐太, 瀬下雅博. ゼオライト分離膜を用いた高効率メタノール合成反応器の開発. *化学工学*. 2023, vol. 87, no. 1, p. 11-13.
  - 13) Kita, H.; Horii, K.; Ohtoshi, Y.; Tanaka, K.; Okamoto, K. Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures. *Journal of Materials Science Letters*. 1995, vol. 14, p. 206-208.
  - 14) 窪田好浩, 辰巳敬. ゼオライト開発の現状. *真空*. 2006, vol. 49, no. 4, p. 205-212.
  - 15) Li, Y.; Zhou, H.; Zhu, G.; Liu, J.; Yang, W. Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 2007, vol. 297, issue 1-2, p. 10-15.
  - 16) Grraaf, G.H.; Stamhuis, E.J.; Beenackers, A.A.C.M. Kinetics of Low-pressure Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science*. 1988, vol. 43, no. 12, p. 3185-3195.
  - 17) Raso, R.; Tovar, M.; Lasobras, J.; Herguido, J.; Kumakiri, I.; Araki, S.; Menendez, M. Zeolite membranes: Comparison in the separation of H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures and test of a reactor for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*. 2021, vol. 364, p. 270-275.
  - 18) 齊間等, 茂木康弘, 原岡たかし. PSA 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の開発. *JFE 技報*. 2013, no. 32, p. 44-49.