(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-307493
(P2004-307493A)
(43)公開日　平成16年11月4日(2004.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07C 29/152	C07C	29/152	4H006
C07C 31/04	C07C	31/04	4H039
// C07B 61/00	C07B	61/00　300	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2004-106023(P2004-106023)
(22)出願日　平成16年3月31日(2004.3.31)
(31)優先権主張番号　PA200300529
(32)優先日　平成15年4月7日(2003.4.7)
(33)優先権主張国　デンマーク(DK)

(71)出願人　590000282
ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカベット
デンマーク国、２８００　リングビー、ニマレベエイ、５５
(74)代理人　100069556
弁理士　江崎　光史
(74)代理人　100092244
弁理士　三原　恒男
(74)代理人　100093919
弁理士　奥村　義道
(74)代理人　100111486
弁理士　鍛冶澤　實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタノールの製造方法

(57)【要約】
【課題】　副生成物の生成を減少させそして触媒の不活性化を最小限にして、効果的に温度制御するメタノール合成法の提供。
【解決手段】　この課題は、一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスからメタノールを製造する方法において、
(a) 該合成ガスをメタノールおよび水の液相に懸濁されているメタノール転化用固体触媒粒子を含有する反応器中に通し、
(b) 合成ガスを、懸濁された触媒の存在下に加圧加温下に反応させ、その際に触媒上で生成されるメタノールを凝縮して液相とし、そして
(c) 生じたメタノール生成物を含有する液相の一部を反応器から引き出す
各段階を特徴とする、上記方法によって解決される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスからメタノールを製造する方法において、
(a) 該合成ガスをメタノールおよび水の液相に懸濁されているメタノール転化用固体触媒粒子を含有する反応器中に通し、
(b) 合成ガスを、懸濁された触媒の存在下に加圧加温下に反応させ、その際に触媒上で生成されるメタノールを凝縮して液相とし、そして
(c) 生じたメタノール生成物を含有する液相の一部を反応器から引き出す
各段階を特徴とする、上記方法。
【請求項２】
液相中に存在する水の量が０～１０重量％、好ましくは０～３重量％である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
スラリー床反応器中の圧力が５０～２９０ｂａｒ、好ましくは６０～１４０ｂａｒである、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
スラリー床反応器の温度が１５０℃～２４０℃、好ましくは１８０～２２５℃である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
合成ガスが０．０２～１．０のCO_2/ＣＯモル比および２～４のH_2/ＣＯモル比を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
合成ガスが１５～３５容量％のＣＯ、６０～７４容量％のH_2 および０～１５容量％のCO_2 を含有する、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
反応器から引き出される流出ガス流を循環する段階を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
反応性合成ガスを内部冷却手段によって冷却する、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
メタノールおよび／または触媒を新鮮なものとして添加するかまたは反応器に循環する、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
メタノール、および蟻酸メチルの少なくとも１種類の化合物を含有する流れを循環する別の段階を含み、エタノールを反応器に循環する、請求項１～９のいずれか一つに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、凝縮条件のもとで合成ガスをメタノールに転化することに関する。特に本発明はスラリー反応器において実施されるメタノールの製造方法において、凝縮されたメタノール生成物をメタノール合成反応において有効である触媒のための懸濁媒体として利用することに関する。
【０００２】
合成ガスは、凝縮条件を達成することのできる、水素および二酸化炭素および／または一酸化炭素を含むあらゆるガス組成物である。
【背景技術】
【０００３】
不均一メタノール合成は、銅ベース触媒の存在下に以下の反応式に従って二酸化炭素と水素とを反応させることによって実施される今日の慣行法である：

$3H_2 + CO_2 = CH_3OH + H_2O$ （１）
$2H_2 + CO = CH_3OH$ （２）
メタノール合成触媒は水性ガスシフト（ＷＧＳ）反応
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ （３）
および逆水性ガスシフト（ＲＷＧＳ反応）
$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ （４）
に対して触媒作用する。

【０００４】
大規模メタノールプラントにおいては、気相合成反応器は一般に冷却された管状反応器または多段階断熱反応器である。メタノール合成のための一般的温度範囲は２００～３００℃である。冷却された反応器は通常約２５０℃で運転されるが、他方、断熱反応器は一般に２２０℃～３００℃で運転される。メタノールをもたらす反応は強い発熱反応でありそして効果的に熱を除去することが問題となる。このことは、管状反応器で処理することができる供給ガスの組成範囲を制限し、例えばＣＯリッチガスは非常に強い発熱反応でありプロセスを困難にする。非能率な熱除去は反応器中に熱い領域をもたらし、そして触媒が速やかに不活性化され得る。一連の問題は特に熱い領域に現れる高温のもとで促進される副生成物の生成である。例えばエタノールおよび蟻酸メチルの生成が高温に高める。アルコール類、エステル類およびケトン類は、共沸混合物を形成するのでプロセスから引き出されるメタノール／水－混合物から分離することが困難である。

【０００５】
圧力に関しては、メタノール合成での一般的運転圧は５０～１００ｂａｒ内にある。冷却された反応器は約５０ｂａｒの圧力で運転され、他方、断熱反応器は一般に高圧で、一般に約８０ｂａｒで運転される。

【０００６】
メタノール合成で使用される合成ガスは、天然ガスのスチームリフォーミングによるかまたは自熱リフォーミングによって天然ガスから誘導できる。

【０００７】
メタノールへの転化率は熱力学的平衡定数によって決められる。この平衡定数は一般にいずれの場合にも二酸化炭素の部分転化だけを伴って４％～１０％の範囲内にあるプロセス流濃度をもたらす。それ故に、生じる合成ガスを最大利用するために、未転化ガスの循環が必要とされる。高い循環比は高い転化率を保証する。反応器を通る高い循環流は圧縮費用を増加させる。循環の前に、流出ガスを冷却しそして液体生成物を分離する。流出ガスは例えば膜分離を使用することによって水素リッチにすることができる。このリッチ化されたガスはメタノール反応器に再循環される。不活性分濃度、特にメタン濃度はパージによって制御しながら維持される。

【０００８】
メタノールの工業的生成において一般に使用される上記の管状メタノール反応器の他にスラリー床メタノール反応器を用いることも文献において示唆されている。

【０００９】
スラリー反応器の最初の発明は米国特許第３，８８８，８９６号明細書に記載されている。これにはスラリー媒体として不活性の有機性液体、例えばプソイドクメンを使用する製造方法が開示されている。

【００１０】
Air Productsの一連の特許（米国特許第４，６２８，０６６号明細書、同第４，７６６，１５４号明細書、同第４，９１０，２７７号明細書、同第５，１７９，１２９号明細書および同第５，２８４，８７８号明細書）にはメタノール合成のためのスラリー反応器を用いること用途が開示されている。これらの用途は不活性の液体、一般に高分子量の炭化水素中にメタノール触媒を懸濁させることに特徴がある。反応条件が３０～１００ｂａｒおよび２１０～２５０℃とされるので、メタノールの一部だけの転化がここでは考慮されている。

【００１１】
微細に分散されたこの触媒は液体生成物から分離しなければならない。Den Norske Stats Oljeselskap A.S. の米国特許第５，５２０，８９０号明細書には、固体液体スラリー処理のための装置が開示されている。この特許に記載された方法は、濾液域を含めて管中で操作することによって液体から細かな触媒粒子を分離するための溶液が提案されている。

【００１２】
特開昭５７－１２６４３４号明細書には、ＣＯおよび／またはCO_2から水溶性塩基性物質の存在下にメタノールを製造する方法が開示されており、この方法では水がスラリー媒体として使用されている。

【００１３】
アルキルホルマート類からメタノール合成する全く異なるアプローチが米国特許第１，３０２，０１１号明細書においてJ.A. Christiansen によって初めて開示された。このアプローチは米国特許第５，３８４，３３５号明細書にも開示されており、以下の全く別個の２つの段階で構成されている：
第一段階：
塩基性媒体中でのメタノールから蟻酸メチル$HCOOCH_3$（$C_2H_4O_2$）へのカルボニル化、例えば

$$CH_3OH + CO = C_2H_4O_2 \quad (5)$$

第二段階：
Ｃｕ－ベース触媒による蟻酸メチルからメタノールへの還元。

【００１４】

$$C_2H_4O_2 + 2H_2 = 2CH_3O \quad (6)$$

種々の解決法は、溶剤としてメタノールを使用することを含めて開示されている。上記の反応が実施される条件は工業的メタノール合成に適用される条件から著しく相違している。反応(5) は２００℃よりも低い温度を必要とし、他方、反応(6) は更に高い温度で実施するのが有利である。幾つかの方法においては、反応が実質的に別の反応容器で実施される。

【００１５】
上記の方法と工業的メタノール合成との最も重大な相違はCO_2の役割である。上記の方法ではCO_2が反応５の毒として作用し、他方、メタノールの不均一合成（反応１）ではCO_2が必須の反応成分である。H_2Oも上記方法では毒として作用する。

【００１６】
熱力学的平衡によって制限されていない転化反応は、合成下にメタノール生成物を除去する場合に得ることができる。ハルドール・トプセ　Ａ／Ｓの米国特許第５，２６２，４４３号明細書には、メタノール合成を冷却された管状反応器において固定床で縮合条件のもとで実施される。メタノールの縮合条件はメタノールの臨界温度以下の温度、即ち２４０℃を含む。更に、気相平衡定数から算出されるメタノール分圧は現行の温度でメタノールの沸騰圧よりも大きい。この方法はＣＯリッチにされた化学量論的合成ガスを用いて一般に最も実施される。

【００１７】
最後に挙げた特許明細書に記載された管状反応器、および管状メタノール反応器での熱の除去は一般にかゝる方法の重大な問題の一つである。固定床触媒メタノール反応器を用いるときの最も重大な問題は触媒床におけるメタノール反応の高い自熱性状によって引き起こされる触媒床の加熱域で生成される副生成物の生成である。

【発明の開示】
【００１８】
上述の従来技術に対して、本発明はメタノール触媒がメタノールおよび水中に懸濁している凝縮反応条件でメタノールを製造し、そして懸濁された触媒によって生成される生成物（主としてメタノールおよび水）が連続的に凝縮されそして懸濁液中に吸収されそして

メタノール触媒のための懸濁媒体を形成する、メタノールの製造方法に関する。

【００１９】

触媒懸濁液中でメタノール反応を実施する場合には、反応の間に生じる熱が効率的に制御される。固定床反応器で知られる問題である加熱スポットまたは加熱領域の発生は、熱が液体中で均一に運搬分配されるので、避けられる。効果的に温度制御するには、上記の様な副生成物の生成を減少させそして触媒の不活性化を最小限にする必要がある。

【００２０】

本発明は、スラリー床反応器において実施されるメタノール製造のための液相法である。この方法ではメタノール生成物は触媒懸濁液媒体として利用される。この方法では、縮合条件をメタノールを製造するために利用している。メタノールの分圧（気相平衡条件から算出される）はメタノール生成物の凝縮をもたらす所定の温度でのメタノールの沸騰圧よりも大きい。これによって合成ガス転化反応は平衡によって制限されない。平衡および飽和組成は温度によって左右される。温度を高めるためには、圧力を凝縮条件を得るために高める必要がある。

【００２１】

従って本発明は、その最も広い見地においては、一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスからメタノールを製造する方法において、

(a) 該合成ガスをメタノールおよび水の液相に懸濁されているメタノール転化用固体触媒粒子を含有する反応器中に通し、

(b) 合成ガスを、懸濁された触媒の存在下に加圧加温下に反応させ、その際に触媒上で生成されるメタノールを凝縮して液相とし、そして

(c) 生じたメタノール生成物を含有する液相の一部を反応器から引き出す

各段階を特徴とする、上記方法である。

【００２２】

凝縮条件は、合成ガス組成の反応平衡が達成される前にメタノール飽和圧に達する、メタノール合成の運転条件と定義される。メタノールの臨界温度は２４０℃である。非凝縮条件および凝縮条件は、所定の合成ガス組成について圧力P_{lim}によって所定の運転温度で区別される。この圧力以上では凝縮条件が存在し、他方この圧力以下では非凝縮条件が存在する（図参照）。

【００２３】

メタノール飽和圧は温度とともに増加しそして平衡メタノール圧は温度とともに減少するので、P_{lim}は温度とともに増加する。飽和曲線より上では、平衡混合物中のメタノールの総モル分率は点線の様に描ける。

【００２４】

有利な合成ガス組成の特徴は低いP_{lim}である。有利な合成ガス組成のための典型的な凝縮条件は１９０～２４０℃の温度および６０～１４０ｂａｒの圧力にある。

【００２５】

本発明の一つの実施態様においては、合成ガスをP_{lim}より高い圧力に圧縮しそして温度ｔで運転されるスラリーメタノール反応器に供給し、合成ガスをメタノール合成で有効な触媒との接触状態で転化して、凝縮条件が得られ直接的に凝縮されたメタノール生成物およびメタノールで飽和された流出合成ガスをもたらし；直接的に凝縮されたメタノール生成物（主としてメタノール、水およびCO_2）はメタノール合成に有効な触媒のための懸濁液状媒体を構成し；メタノールリッチの流出合成ガス流を冷却しそして分離して更なる生成物回収を達成する。懸濁液として使用される直接凝縮されたメタノール生成物は慣用の方法で分離されそして固体触媒粒子から例えば濾過によって回収される。固体触媒粒子はスラリー反応器に再循環される。得られるメタノール生成物は直接的に凝縮されたメタノール生成物と流出合成ガスから回収されたメタノールの両方から得られる。

【００２６】

公知の液相メタノール法においては、液体懸濁媒体は不活性の炭化水素液体でありそして追加的な液相が反応系に導入される。この追加的液相は生成物のメタノールから分離し

なければならない。本発明のメタノール法によれば、生成物および懸濁液が同じ成分、即ちメタノールおよび少量の水なので液相の分離段階が必要ない。それ故に高純度のメタノール生成物を反応から引出し、高分子量炭化水素での汚染が回避できる。

【００２７】

液相スラリー反応器は公知のメタノール法で問題の熱の除去を解決している。一酸化炭素および／または二酸化炭素からのメタノール生成のための反応は強い発熱反応である。気相反応器においてはこの強い発熱反応は一般に約２８０℃またはそれ以上の高い温度の領域を触媒管中に発生させ、これが副生成物の生成を促進させる。生じる副生成物は主として高級アルコール、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、種々のエステルおよびケトン類である。ケトン類、エステル類とメタノールおよびエタノールと水の間で共沸混合物が生成するので、メタノール生成物からこれらの成分を分離するには多大な費用を必要とする。別の欠点として、加熱領域内で触媒が非常に速やかに不活性化してしまう。液相反応器においては、液相反応熱が液体に吸収される。温度はより良好に制御できそして加熱域は生成されない。それ故に副生成物の成形は最小限に維持される。

【００２８】

熱の除去は液相法ではより効果的であるので、広範囲のガス組成の混合物を処理することができる。本発明の主な長所は、ＣＯ－リッチ合成ガスを処理できることである。１５～３０容量％のＣＯ、６０～７４容量％の水素および０．５～１５容量％の二酸化炭素の範囲内の合成ガス混合物組成を処理した。二酸化炭素含有量が少なくするために、メタノール生成物中の水の濃度は低くなる。

【００２９】

本発明の方法は高いワンパス転化率(single-pass conversion)を提供するという長所を有している。メタノールへの転化が上記の様な凝縮条件のもとでの熱力学的平衡によって制限されないので高い転化率が得られる。

【００３０】

本発明の方法によれば二酸化炭素含有合成ガスを処理することができる。これは、低いCO_2含有合成ガスを製造するのに多大な費用が掛かるので有利である。

【００３１】

この方法の冷却は、媒体または低圧スチームを製造する冷却管を使用することによって行うことができる。この管はメタノール/ 水- スラリー中に配置され、そして温度を殆ど一定の水準に維持することを保証する。管の周りの液体の循環が改善された温度分布および温度制御を提供する。管状の固定床反応器においては加熱領域が、反応が顕著な発熱反応であるために一般に触媒管の中心に生じる。これは既に上述した通り副生成物の生成を促進させる。

【００３２】

しかしながら効果的な温度制御でも、上述の高級アルコール類、ケトン類およびエステル化合物を含めた何種類かの少量の副生成物の生成は防止されない。

【００３３】

本発明の方法の主要な長所は、メタノール反応の間に生じる副生成物が反応器に循環されそしてメタノール、とメタノールと懸濁液中に存在する反応成分との反応によって生じる副生成物が以下に更に詳細に説明する様に副生成物の最終的生成を防止することにある。

【００３４】

生成される粗メタノールは燃料メタノールとしてあるいは化学薬品品質のメタノールに分別して使用することができる。

【００３５】

発明の詳細な説明:

本発明によって、メタノール合成ガスはメタノール中に懸濁された触媒よりなる液相中にもたらされ、それによって該合成ガスが反応してメタノールを生成する。僅かな割合の水は触媒を著しく不活性化することなく、メタノール懸濁液中において許容することがで

きる（０～３容量％）。

【００３６】

この方法はワンス・スルー法(once-through process)としておよび未転化ガスが循環される方法として運転することができる。

【００３７】

触媒からのメタノール生成物の分離は反応器にフィルターを挿入することによって達成できる。これは反応器から触媒が離れることを防止している。他のシステムは生成物の濾過または反応器の外側でサイクロン処理することを包含する。

【００３８】

合成ガスは少ない水含有量の生成物をもたらす二酸化炭素が少ない含有量である。結果は、水生成が約０．０２ｇ（水）／ｇ（メタノール）であることを示した。

【００３９】

低い水含有量は、水性ガスシフト反応が活性でありそして生成する水の殆どがこの反応によって消費されることを保証する。

【００４０】

この結果は、存在する触媒系中において水が許容され得ることも示している。０．５５重量％の水濃度は反応速度を高度に低下させることがない。

【００４１】

ワンス・スルー法において例えば２０２℃、１１６ｂａｒで反応した後にメタノール生成物は少量の水（１．６４重量％）、ＤＭＥ（０．１９重量％）、蟻酸メチル（０．９２重量％）、エタノール（０．２９重量％）、酢酸メチルエステル（０．０９重量％）および炭酸ジメチルエステル（０．０６重量％）で組成されている。更に痕跡量のアセトン、メタンジメトキシ、１－プロパノール、蟻酸（２－メチルエチルエステル）および炭酸ジメチルエステルも認められる（＜０．０３重量％）。

【００４２】

本発明の変法は、反応器中で一定水準で蟻酸メチル濃度のような副生成物濃度を維持する手段を提供する。蟻酸メチルはメタノール生成物から分離することができるしおよび反応器に再循環できる。蟻酸メチル－リッチな流れを反応器に再循環することによって、化学平衡が反応器中で達成されそして蟻酸メチルの最終的生成をなくする。実施例７は蟻酸メチルを液相において２００℃、１３２ｂａｒで３５モル％から５モル％に減らすことを実証している。これらの条件のもとでは反応(10)および(11)はメタノール生成にシフトされる。

【００４３】

$$CH_3OH + CO = HCOOCH_3 \quad (7)$$

$$HCOOCH_3 + 2H_2 = 2CH_3OH \quad (8)$$

この場合にはＭＫ－１０１Ｐの登録商標でハルドール・トプセ　Ａ／Ｓから入手できる活性化された市販の触媒がメタノールの製造に使用される。このものはＣｕ／Ｚｎ／Ａｌ－ベースの触媒である。

【００４４】

メタノール製造用の沢山の他の触媒も使用することができる。

【００４５】

実施例：

以下の実施例にてバッチ法で得られた結果を詳細に説明する。処理されたガスの組成を表１に記載する。

【００４６】

表１：合成ガスの組成

【００４７】

【表１】

	ガスＡ（容量%）	ガスＢ（容量%）	ガスＣ（容量%）	ガスＤ（容量%）
H_2	６０	７４	６０	６０
ＣＯ	３０	２５．５	２５	１５
CO_2	５	０．５	５	１５
N_2	５	０	１０	１０
合計	１００	１００	１００	１００
H_2／ＣＯ	２．０	３．０	２．４	４
CO_2／ＣＯ	０．１７	０．０２	０．２	１

【実施例１】

【００４８】

１２０ｍＬのオートクレーブ反応器に活性の触媒およびメタノールを導入する。活性化された（粉末化された）ＭＫ－１０１を触媒として使用する。オートクレーブを、水素（６０容量％）、窒素（５容量％）、一酸化炭素（３０容量％）および二酸化炭素（５容量％）よりなる合成ガス混合物“Ａ”を含有するガス用貯蔵容器に２１℃、１６２ｂａｒで連結する。ガス用貯蔵容器の容量は０．５Ｌである。この方法は、反応が完結するまでガスも液体も系から除去されないので密閉バッチシステムである。反応器と貯蔵容器との間の連結を開放する。反応は１１６ｂａｒの一定圧および２０２℃の一定温度でオートクレーブ中で行われる。オートクレーブは５００回転／分で攪拌する。反応が進行した時に二酸化炭素および水素がメタノールおよび水に転化される。生じたメタノールおよび水が液体に凝縮される。一酸化炭素を水と反応させて、水性ガスシフト反応で水素および二酸化炭素をもたらす。反応成分をガス貯蔵容器から取り出す。ガス貯蔵容器での圧力低下は監視されそして消費されるガスの量およびそれ故に生じたメタノールの量の測定に使用する。反応(7) が圧力低下をもたらすと仮定して、圧力の低下を用いて、生じるメタノールの量を算出する。ガス貯蔵容器中の圧力が１２１ｂａｒに低下した時に、１６２ｂａｒに再充填し、そしてガス貯蔵容器圧が１２０ｂａｒに低下するまで反応を同時に進行させる。反応容器中のガス組成が時間とともに変化するので、反応速度も時間とともにゆっくりと低下する。１．７モルの合成ガスのガス消費量に相応する圧力低下は、測定されたメタノール生成物１３．４ｇをもたらす。

【００４９】

表２はこの実施例での選択された運転温度および圧力に対して得られるメタノールの生成量を実例で示している。

【実施例２】

【００５０】

実施例１を１０９ｂａｒの圧力および１８０℃の温度で繰り返すが、合成ガス混合物“Ｂ”は７４容量％の水素、２５．５容量％の一酸化炭素および０．５容量％の二酸化炭素よりなる。新鮮な触媒懸濁液を活性化された触媒と一緒に使用する。ガスを２１．２℃および１６８．９ｂａｒの圧力でガス貯蔵容器から取り出す。攪拌は５００回転／分に維持する。１３０．６ｂａｒのガス貯蔵容器圧まで反応は自然に継続する。６．３ｇのメタノール生成物が生成される。

【実施例３】

【００５１】

実施例１を１３７ｂａｒの圧力および２００℃の温度で実施例２からの合成ガスＢを用いて繰り返す。メタノール懸濁液は予備実験で生ずる約０．８重量％の水よりなる。実施例２におけるのと同じ触媒懸濁液を使用する。ガスを２１．６℃、１７０．４ｂａｒでガ

ス貯蔵容器から取り出す。攪拌速度は５００回転／分である。１３１．４ｂａｒの反応器圧で反応を終了する。算出された生成物は６．３ｇである。

【００５２】

表２：メタノール生成条件

【００５３】

【表２】

ガス	圧力（ｂａｒ）	温度（℃）	ΔＰ（ｂａｒ）	ＭｅＯＨ（ｇ）
Ａ	１１６	２０２	８３．０	１３．４
Ｂ	１０９	１８０	３８．３	６．３
Ｂ	１３７	２００	３８．９	６．３
Ｃ	１３７	２１０	４７．６	７．８
Ｄ	１０９	１８０	４０．０	６．８

【実施例４】

【００５４】

実施例１を繰り返すが、１３７ｂａｒの圧力および２１０℃の温度で６０容量％の水素、１０容量％の窒素、２５容量％の一酸化炭素および５容量％の二酸化炭素よりなるで合成ガス混合物“Ｃ”を用いる。同じ懸濁液を５回の予備実験で使用する。ガスを２１．２℃および１６８ｂａｒの圧力でガス貯蔵容器から取り出す。攪拌を５００回転／分に維持する。ガス貯蔵容器の圧力が１３８．４ｂａｒに低下しそして貯蔵容器を１６７ｂａｒに再充填する。反応を、１４９ｂａｒのガス貯蔵容器圧まで自然に継続する。７．８ｇのメタノール生成物が生成する。

【実施例５】

【００５５】

実施例１を繰り返すが、１０９ｂａｒの圧力および１８０℃の温度で、６０容量％の水素、１０容量％の窒素、１５容量％の一酸化炭素および１５容量％の二酸化炭素よりなるで合成ガス混合物“Ｄ”を用いる。触媒懸濁液を予備実験で使用する。ガスを２１．３℃および１６２ｂａｒの圧力でガス貯蔵容器から取り出す。攪拌を５００回転／分に維持する。１２２ｂａｒのガス貯蔵容器圧力まで反応を自然に継続する。６．８ｇのメタノールが生成する。

【実施例６】

【００５６】

水濃度の影響：

水濃度の影響を試験した。結果を表３に示した。

（６ａ）　＜０．０５重量％の水のメタノール溶液

活性化された新鮮な触媒を０．０５重量％以下の水のメタノール懸濁液の状態で使用する。合成ガスＢを１３８ｂａｒおよび２００℃の運転温度で添加する。ガスを１９．５℃および１６７ｂａｒの圧力でガス貯蔵容器から取り出す。圧力は貯蔵容器において１３７ｂａｒに低下する。貯蔵容器を１６６ｂａｒに２度再充填する。圧力低下は各期間においてそれぞれ３０．２、２１．４および４ｂａｒである。９．１ｇのメタノールが生成される。実験後のメタノール中の水濃度は０．４８重量％である。

（６ｂ）５重量％の水のメタノール溶液

実施例６ａを繰り返すが、１３９ｂａｒ、２００℃で実施例６ａで使用したのと同じ触媒を再使用する。水を添加してメタノール中５重量％の初期濃度とする。圧力低下は全部で４８．３ｂａｒであり、７．９ｇのメタノールが生成される。この実験の後にメタノール中の水濃度は３．６重量％である。

（６ｃ）９重量％の水のメタノール溶液

実施例６ａを繰り返すが、１４１ｂａｒ、２００℃で実施例６ａおよび６ｂで使用したのと同じ触媒を再使用する。水を添加してメタノール中９重量％の初期濃度とする。圧力低下は全部で４７．８ｂａｒであり、７．８ｇのメタノールが生成される。この実験の後の水濃度は７．６重量％である。

【００５７】

表３：ガスＢについての水の存在下でのメタノール生成

【００５８】

【表３】

Ｐ（ｂａｒ）	Ｔ（℃）	［H_2O］重量％	ΔＰ（ｂａｒ）	ＭｅＯＨ（ｇ）
１３８	２００	＜０．０５	５５．６	９．１
１３９	２００	５	４８．３	７．９
１４１	２００	９	４７．８	７．８

【実施例７】

【００５９】

蟻酸メチル濃度の低下：

この実施例は、多量にある副生成物の蟻酸メチルの濃度を反応（７）および（８）における水素、一酸化炭素、蟻酸メチルおよびメタノールの間の化学平衡によって著しく減少できることを実証する。蟻酸メチルの豊富な流れを反応器に再循環した場合には、反応器中の蟻酸メチルが最終的に生成されない。

【００６０】

この実験をメタノール懸濁液中に３４．８モル％の蟻酸メチル初期濃度で実施する。この実験は、上記の実施例におけるのと同じ方法を用いて２００℃、１３２ｂａｒで実施する。１３２ｂａｒ、２００℃では、反応(1) および(2) はメタノール生成の方にシフトする。活性化された新鮮な触媒を使用する。水素の豊富な合成ガスＢを使用する。貯蔵容器での圧力低下は２９ｂａｒである。蟻酸メチルの最終濃度は液相中５．４モル％に減少する。これは約２４モル％の水素の、分析された出口乾燥ガス濃度に相当する。

【００６１】

表４：実験前および後の蟻酸メチルおよびメタノールの液体濃度

【００６２】

【表４】

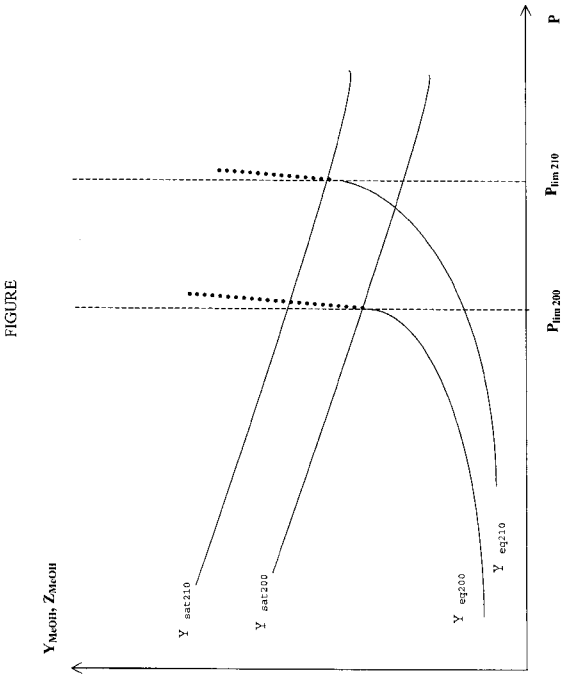
成分	X_L［モル％］最初	X_L［モル％］最後
蟻酸メチル	３４．８	５．４
メタノール	６５．２	９４．６

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】図１はメタノール飽和圧とメタノールの総モル分率との関係をグラフ化したものである。

【図１】


FIGURE
P
$P_{lim\,210}$
$P_{lim\,200}$
Y_{MeOH}, Z_{MeOH}
Y sat210
Y sat200
Y eq200
Y eq210

フロントページの続き

(72)発明者　ポウル・エリック・ヒョイルンド・ニールセン
デンマーク国、フレデンスボルグ、ローランドスヴェイ、３
(72)発明者　セシリア・イャクスランド
デンマーク国、エスペルガーデ、モルドルプヴェイ、７９ア
(72)発明者　イエンス・ペルレガード
デンマーク国、コグスリングビー、ヒョルテケルスヴェイ、１７２ア

Ｆターム(参考) 4H006 AA01 AC41 BA05 BC10 BC11 BC31 BD31 BD33 BD34 BD36
BD52 BE20 BE40 BE41 FE11
4H039 CA60 CB20