(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號： 200936236
(43)公開日： 中華民國98(2009) 年 9 月 1 日

(21)申請案號：097149237　(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月17日
(51)Int. Cl.： ***B01J19/00 (2006.01)*** ***C07C41/09 (2006.01)***
C07C43/04 (2006.01)
(30)優先權主張： 2007/12/18　日本　2007-326460

(71)申請人： 日揮股份有限公司 JGC CORPORATION
日本
三菱瓦斯化學股份有限公司 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
日本
(72)發明人： 大山弘二 OOYAMA, KOJI；船津秀一 FUNATSU, SHUICHI；田窪崇行 TAKUBO, TAKAYUKI；渡邊嘉之 WATANABE, YOSHIYUKI；近松伸康 CHIKAMATSU, NOBUYASU；喜多宏 KITA, HIROSHI；內田浩平 UCHIDA, KOHEI；平川大悟 HIRAKAWA, DAIGO
(72)代理人： 惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有　申請專利範圍項數： 20 項　圖式數： 15　共 47 頁

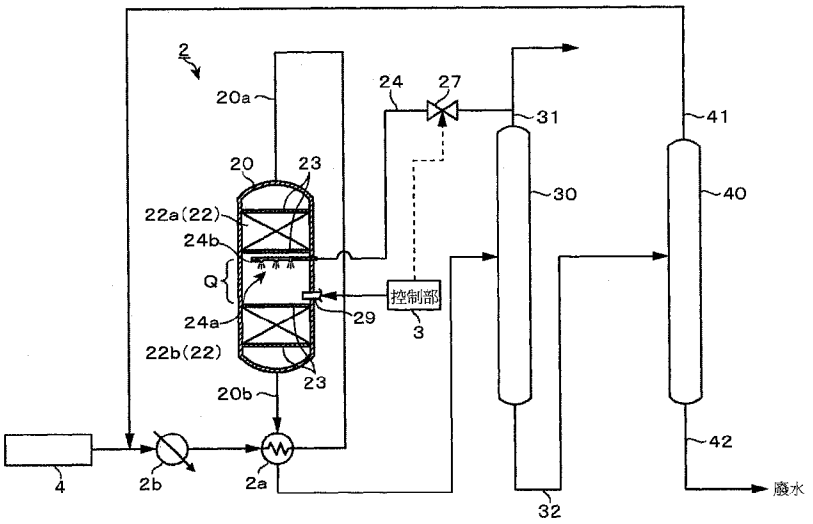
(54)名稱

反應器內部之溫度控制方法、反應裝置及二甲醚之製造方法

TEMPERATURE CONTROLLING METHOD OF THE INSIDE OF REACTOR, REACTION APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING DIMETHYL ETHER

(57)摘要

本發明之目的在於當藉伴隨發熱之平衡反應而例如從甲醇合成二甲醚時，可提昇反應器內之溫度及轉化率的控制性。本發明於反應器內設置複數觸媒層，並於此等觸媒層之間設置用以冷卻包含甲醇與二甲醚之混合物的淬熄區，且將二甲醚及與二甲醚一同產生之水之至少其中一者之流體作為淬熄流體供給至此該淬熄區。



2：反應裝置
2a：熱交換器
2b：蒸發器
3：控制部
4：原料貯存源
20：反應器
20a：原料氣體供給管
20b：生成氣體流出管
22：觸媒層
22a：第1觸媒層
22b：第2觸媒層
23：支撐構件
24：淬熄流體供給管
24a：噴灑部
24b：吐出孔

27：流量調整閥
29：溫度檢測部
30：第1蒸餾塔
31：目的物取出管
32：排出管
40：第2蒸餾塔
41：原料排出管
42：排出管
Q：淬熄區

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本　(11)公開編號： 200936236
(43)公開日： 中華民國98(2009) 年 9 月 1 日

(21)申請案號：097149237　(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月17日
(51)Int. Cl.： ***B01J19/00 (2006.01)*** ***C07C41/09 (2006.01)***
C07C43/04 (2006.01)
(30)優先權主張： 2007/12/18　日本　2007-326460

(71)申請人： 日揮股份有限公司 JGC CORPORATION
日本
三菱瓦斯化學股份有限公司 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
日本
(72)發明人： 大山弘二 OOYAMA, KOJI；船津秀一 FUNATSU, SHUICHI；田窪崇行 TAKUBO, TAKAYUKI；渡邊嘉之 WATANABE, YOSHIYUKI；近松伸康 CHIKAMATSU, NOBUYASU；喜多宏 KITA, HIROSHI；內田浩平 UCHIDA, KOHEI；平川大悟 HIRAKAWA, DAIGO
(72)代理人： 惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有　申請專利範圍項數： 20 項　圖式數： 15　共 47 頁

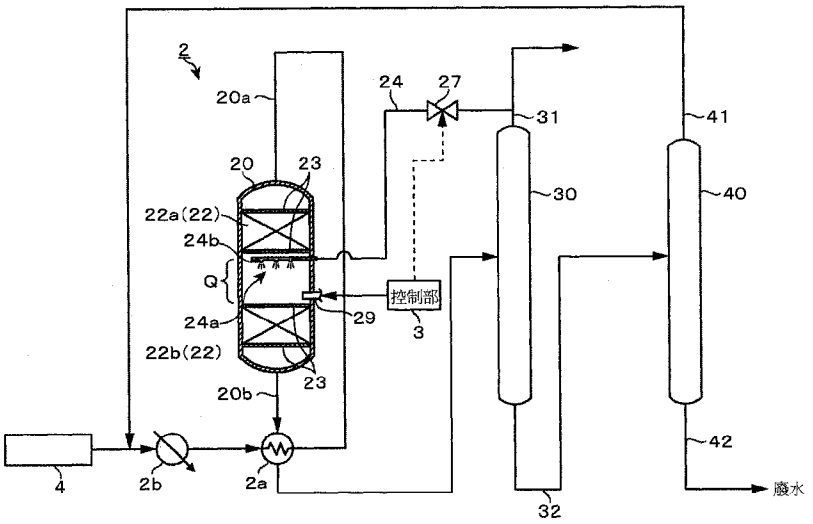
(54)名稱

反應器內部之溫度控制方法、反應裝置及二甲醚之製造方法

TEMPERATURE CONTROLLING METHOD OF THE INSIDE OF REACTOR, REACTION APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING DIMETHYL ETHER

(57)摘要

本發明之目的在於當藉伴隨發熱之平衡反應而例如從甲醇合成二甲醚時，可提昇反應器內之溫度及轉化率的控制性。本發明於反應器內設置複數觸媒層，並於此等觸媒層之間設置用以冷卻包含甲醇與二甲醚之混合物的淬熄區，且將二甲醚及與二甲醚一同產生之水之至少其中一者之流體作為淬熄流體供給至此該淬熄區。



2：反應裝置
2a：熱交換器
2b：蒸發器
3：控制部
4：原料貯存源
20：反應器
20a：原料氣體供給管
20b：生成氣體流出管
22：觸媒層
22a：第1觸媒層
22b：第2觸媒層
23：支撐構件
24：淬熄流體供給管
24a：噴灑部
24b：吐出孔

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明關於對隔熱型反應器供給原料，藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物時進行反應器內部之溫度控制方法與反應裝置及二甲醚之製造方法。

【先前技術】

背景技術

於製造工廠中，有在反應器內設置觸媒層，使原料流通其中並使其反應而獲得其反應生成物之製品的情形。用以使反應器內適切地進行反應之重要的運轉條件之一，可舉出有反應器內的溫度管理。一般係將原料調整至預先設定之溫度後，供給至反應器。

上述反應為發熱反應時，隨著原料朝向反應器內之下游側流通，即隨著進行反應，原料的溫度會上昇起來。一旦原料的溫度較適合於主反應之溫度範圍高時，會產生不好的副生成物(不純物)而造成原料的損失，或是因會促進填縫(caulking)而使觸媒變差，另一方面，一旦原料之溫度低於前述溫度範圍則收率會降低，因此已提出了將觸媒層內之溫度維持在目的之溫度範圍內之各種方法。已知用以維持如此反應器內之溫度之代表的例子有以下的手法。

第14圖為多管式反應器100，建構成於多管式反應器100內將原料供給至多數垂設的管101內，而於此管101內進行反應，藉冷媒而從外部冷卻該管101。雖然此多管式反應

器100可確實且快速地冷卻原料，但是必須有多量的冷媒，又，反應器100的構造複雜，因此裝置之成本變高而不適於更大型化。

第15圖表示連接多數座反應器102，並於此反應器102、012之間中介設置有熱交換器(中間熱交換器)103的裝置。此裝置中，已供給至第1段之反應器102內的原料在此第1段的反應器102內因反應而發熱，接著藉熱交換器103冷卻後被供給至第2段的反應器102，而在此第2段之反應器102反應進行起來。之後，雖然省略圖式，然而原料進而以熱交換器為中介而被供給至第3段以後的反應器。如此的構造中，為了提昇在反應器102內之溫度的控制性，必須增加反應器102及熱交換器103的座數，且必須有連接配管，因此裝置的成本變高，又，裝置構造變複雜。又，如此的熱交換器103，係建構成大多使用供給第1段之反應器102前之反應前的原料作為熱交換用的冷媒，而將與反應生成物之間熱交換之後的原料供給至第1段的反應器102。如此情形下，反應器102之出口的的溫度會影響反應器102之入口的溫度，而存在有難以控制反應器102內之溫度的問題。

因此，專利文獻1提出了將固定地板流通式之隔熱型反應器內之觸媒層分割成複數層，並於各層間設置用以冷卻原料的淬熄區，於此淬熄將淬熄流體的原料以液體狀來供給而冷卻反應器內的手法。此裝置中，一旦被加熱之原料被供給至上側，則於上游側之觸媒層進行發熱反應，原料的溫度會上昇。原料於淬熄區藉淬熄而冷卻，之後流向下

游側的觸媒層，同樣進行反應。淬熄流體的流量係被調整成在供給淬熄流體後之淬熄區的下游側測定原料的溫度，而該部位的溫度在適合主反應的溫度範圍。

此裝置以一座反應器構成，又，由於不需要熱交換器，因此可抑制成本。又，使用非活性成分作為淬熄流體時，必須非活性成分之精製與分離，但是由於是利用原料，因此具有不需要如此操作的優點。

然而，伴隨著上述發熱之平衡反應的一例，係例如從甲醇製造二甲醚之反應器的話，反應器之出口溫度較通常運轉時之溫度稍微上昇的情形下，因不良的副反應而會產生副生成物。因此有必要使反應器內的溫度穩定化。

上述專利文獻1記載之反應器，係依據下游側之觸媒層之入口側的溫度調整淬熄流體的供給量，而控制反應器之內部溫度，但是，在控制系統的特性上難以將前述入口側之溫度一定化，且加上原料之溫度變化等要因而無法避免該入口側之溫度變化。

在如此的狀況下，一旦如專利文獻1將原料作為淬熄流體來供給時，由於原料多，因此平衡偏向反應生成物側。如此一來，相對於觸媒層之入口側的溫度變化，反應速度會敏感地改變，故觸媒層之入口側之溫度對反應器之出口側之溫度的影響大，結果則反應器之出口溫度的上下幅度大，轉化率的變化也大。因此，反應器之出口溫度變得過高會因不好的副反應而產生副生成物，會降低製品的純度，又，反應器之出口溫度變得過低會導致無法達到作為

目的之收率。

因此，企盼著在可大型化之單純構造的反應器，能以簡便的方法控制反應器內之溫度的技術。

專利文獻1：特開2004－298768(段落0014、0020、0021)

【發明內容】

發明揭示

本發明係鑑於上述情形而完成者，其目的在於提供將原料供給至隔熱型之反應器，當藉伴隨此反應器內之發熱的平衡反應而製造目的物時，可提昇反應器內之溫度之控制性，且可抑制因溫度上昇所導致之產生副生成物與因溫度降低所導致之收率降低的技術。

本發明之反應器內部的溫度控制方法，係將反應區域分割成複數，經分割之複數反應區域分配於一個或二個以上的隔熱型反應器，將原料供給至隔熱型反應器內，且藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物時進行的溫度控制方法，特點在於包含有以下步驟：將原料供給至第1段的反應區域，獲得包含目的物之反應生成物；接著，將從前段側之反應區域取出之反應生成物與從未反應之原料所構成之混合物，供給至順序為後段側的反應區域，獲得包含目的物之反應生成物；及於前述各反應區域之間之至少一處，將淬熄流體供給至前述混合物，且藉混合而冷卻該混合物，又，前述淬熄流體包含在較前述淬熄流體之供給區域後段側之反應區域所獲得之前述反應生成物的一部分、及在前述隔熱型反應器以外所獲得之與前述目的物相同化合

物之至少一者。

前述淬熄流體也可包含將最後段之反應區域所獲得之反應生成物冷卻後之反應生成物的一部分。

前述複數反應區域分別由觸媒層所構成為佳。

經分割之前述反應區域為三個為佳。

前述冷卻步驟係調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者而進行為佳。

前述伴隨發熱之平衡反應，也可以甲醇作為原料而獲得水與目的物之二甲醚所構成之反應生成物的反應。此情形下，前述淬熄流體以包含二甲醚與二甲醚及水之混合流體之其中任一者為佳。

本發明之反應裝置，係將原料供給至隔熱型反應器內且藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物之反應裝置，特點在於包含有：一個或二個以上的隔熱型反應器，將反應區域分割成複數，且分配經分割之複數反應區域者；原料供給機構，係將原料供給至第1段的反應區域者；淬熄區，係介於前述各反應區域之間之至少一處，用以將淬熄流體供給至從前段側之反應區域取出之前述反應生成物與未反應之原料所構成之混合物，且藉混合而冷卻該混合物者；及，淬熄流體供給機構，係將包含較前述淬熄區後段側之反應區域所獲得之前述反應生成物的一部分、及在前述隔熱型反應器以外所獲得之與前述目的物相同化合物之至少一者之流體作為淬熄流體供給至淬熄區者。

前述反應裝置以包含有用以將最後段之反應區域所獲

得之反應生成物冷卻的冷卻機構，且前述淬熄流體係包含以前述冷卻機構冷卻後之前述反應生成物之一部分的流體為佳。

前述複數反應區域分別由觸媒層所構成為佳。

經分割之前述反應區域為三個為佳。

又，本發明之反應裝置以包含有調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者，並將前述淬熄流體供給至前述淬熄區之控制部為佳。

前述伴隨發熱之平衡反應，也可以甲醇作為原料而獲得水與目的物之二甲醚所構成之反應生成物的反應。此情形下，前述淬熄流體以包含二甲醚與二甲醚及水之混合流體之其中任一者為佳。

本發明之二甲醚之製造方法，係將反應區域分割成複數，經分割之複數反應區域分配於一個或二個以上的隔熱型反應器，將甲醇供給至隔熱型反應器內，且藉脫水縮合反應而製造二甲醚之方法，特點在於包含有以下步驟：將甲醇供給至第1段的反應區域，獲得包含二甲醚與水所構成之反應生成物；接著，將從前段側之反應區域取出之反應生成物與從未反應之甲醇所構成之混合物，供給至順序為後段側的反應區域，獲得二甲醚與水所構成之反應生成物；及於前述各反應區域之間之至少一處，將淬熄流體供給至前述混合物，且藉混合而冷卻該混合物，又，前述淬熄流體包含在較前述淬熄流體之供給區域後段側之反應區域所獲得之二甲醚及水之至少一者、及在前述隔熱型反應

器以外所獲得之二甲醚之其中任一者。

前述冷卻步驟係調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者而進行為佳。

前述淬熄流體以在最後段之反應區域獲得，且包含冷卻後之二甲醚及水之其中任一者為佳。

前述複數反應區域分別由觸媒層所構成為佳。

經分割之前述反應區域為三個為佳。

前述淬熄流體以除去混合存在於二甲醚之副生成物之水與未反應之甲醇後之二甲醚的一部分為佳。

依據本發明，建構成將反應區域分割成複數，經分割之複數反應區域分配於一個或二個以上的隔熱型反應器，將原料供給至隔熱型反應器內，且藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物時，將包含原料供給至第1段的反應區域所獲得包含目的物之反應生成物與未反應之原料所構成之混合物，從此第1段之反應區域供給至順序為後段側的反應區域而獲得包含目的物之反應生成物，且於各反應區域之間之至少一處，將在較該反應區域後段側所獲得之反應生成物之一部分及在前述隔熱型反應器以外所獲得之與前述目的物相同化合物之至少一者作為淬熄流體來供給，而冷卻該混合物。因此，混合物中之反應生成物的量增加，平衡偏向於示料側，反應穩定地進行，故反應區域之入口側的溫度變化所造成之反應速度的變化少。其結果，可提昇反應器內之溫度的控制性，能抑制因溫度上昇而造成非預定之副生成物的產生，可簡便地抑制因溫度降低所造成收率的

降低。

圖式簡單說明

第1圖表示用以實施本發明之製造方法之反應裝置之一例的概略構造圖。

第2圖表示上述反應裝置之反應器內原料之溫度變化之一例的概略圖。

第3圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第4圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第5圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第6圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第7圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第8圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第9圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第10圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第11圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第12圖表示使用於本發明之實施例之比較例之裝置的概略圖。

第13圖表示使用於本發明之實施例之比較例之裝置的概略圖。

第14圖表示使用於合成反應之習知裝置的概略圖。

第15圖表示使用於合成反應之習知裝置的概略圖。

【實施方式】

實施發明之最佳樣態

參照第1圖及第2圖來說明本發明之反應裝置及使用此

裝置之溫度控制方法的實施樣態。第1圖表示包含用以製造目的物之反應裝置2之製造工廠全體的概要。反應裝置2具有例如固定地板流通式之隔熱型反應器之縱型的反應器20。此反應器20之塔頂部連接著供給原料之機構之原料氣體供給管20a之一端側，此原料氣體供給管20a之另一端側藉由熱交換器2a及蒸發器2b而連接著貯存有液體原料的原料貯存源4。蒸發器2b係用以使液體原料氣化而獲得原料氣體者。

反應器20之底部連接著生成氣體流出管20b之一端側，此生成氣體流出管20b連接著上述熱交換器2a。於此熱交換器2a建構成原料氣體供給管20a內的原料，與生成氣體流出管20b內之反應生成物及原料所構成之混合物之間，原料被加熱，混合物被冷卻並進行熱交換。此生成氣體流出管20b之另一端側連接於將於後述之第1蒸餾塔30之側壁。

反應器20的內部，用以獲得作為目的之反應收率所必須之反應區域，例如分割設成上游側與下游側，上游側之反應區域藉第1觸媒層22a而形成作為第1反應區域，下游側之反應區域藉第2觸媒層22b而形成作為第2反應區域。此等觸媒層22(22a、22b)係藉多數未以圖式顯示之形成有氣體供給孔的支撐構件23所支撐著。

反應器20內之第1觸媒層22a與第2觸媒層22b之間的區域設有用以藉淬熄流體冷卻反應器20內之混合物的淬熄區Q。將反應生成物之一部分作為淬熄流體而供給至淬熄區之機構的淬熄流體供給管24連接於此淬熄區Q之反應器20側

面，此淬熄流體供給管24於反應器20內之淬熄區Q之上方側之接近第1觸媒層22a的部位，連接著用以將淬熄流體均一地分散供給之形成有多數吐出孔24b的噴灑部24a。

又，於反應器20的側面設有溫度檢測部29，建構成其一端側突出於反應器20內，例如於第2媒體層22b之上部側附近檢測已在淬熄區Q冷卻之混合物的溫度。建構成控制部3連接於此溫度檢測部29，此控制部3依據溫度檢測部29之檢測溫度而控制淬熄流體的流量，藉將於後述之流量調整閥27以使原料氣體之溫度在適於反應的溫度範圍。

於反應器20之後段設有用以將從反應器20獲得之混合物取出作為目的之反應生成物，並將其一部分作為淬熄流體而供給至反應器20的設備，於第1圖中設有包含用以獲得例如將二甲醚作為目的物之二條蒸餾塔30、40的設備。

第1蒸餾塔30係用以從未反應之原料與反應生成物所構成之混合物，分離精製目的物者，冷卻機構之目的物取出管31連接著塔頂部，排出管32之一端側連接著下端部。建構成從目的物取出管31排出之目的物被作為製品而被取出至系統外，但是，其一部分藉從此目的物取出管31分歧之前已說明之淬熄流體供給管24，使淬熄流體回到已說明之淬熄區Q。於淬熄流體供給管24中介設有流量調整閥27。

已說明之排出管32之另一端側連接著第2蒸餾塔40的側壁。此第2蒸餾塔40係用以從上述第1蒸餾塔30中已除去目的物之混合物，分離精製未反應的原料者，原料排出管41之一端側連接於塔頂部，排出管42連接於下端部。建構

成原料排出管41之另一端部連接於已說明之蒸餾器2b之上游側的原料氣體供給管20a，將未反應之原料回復再使用。排出管42係用以廢棄已從混合物去除目的物及未反應之原料後所殘留之副生成物與不純物等者，此等物被排出至系統外。

接著參照第1圖及第2圖來說明運轉上述反應裝置2的方法。

以一種物質或多種物質構成之液體原料，在設置於前段之蒸發器2b被氣化，又，於熱交換器2a中，從反應器20取出之未反應的原料與反應生成物所構成之混合物之間進行熱交換而被加熱至溫度T1。

之後，原料氣體藉由原料氣體供給管20a而被供給至反應器20，而在此反應器20內從上朝下方向流動。在第1觸媒層22a內依據以下式子(1)的平衡反應而產生包含目的物的反應生成物，構成包含此反應生成物與未反應之原料氣體的混合物的氣體。

原料氣體 ⇔ 反應生成物（目的物+副生成物）＋反應熱 ……(1)

藉此時產生之反應熱，混合物之氣體溫度上昇而達溫度T2。

製造二甲醚時，液體原料之甲醇氣化，在第1觸媒層22a內藉以下記載之式子(2)的平衡反應而產生二甲醚與水。

$$2CH_3OH \Leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O + \Delta H \quad \cdots(2)$$

$$\Delta H = -23.4kj/mol$$

接著於淬熄區Q，一旦從噴灑部24a供給淬熄流體，則此淬熄流體與藉前段的觸媒層22a的發熱反應而達高溫(T2)的混合物的氣體混合，混合物的溫度會達T3。此淬熄流體係在該反應裝置2獲得之反應生成物的一部分所構成的流體，而以液體狀或氣體狀供給。製造二甲醚時，淬熄流體係使用例如氣體的二甲醚。

如上所述，以將反應生成物之一部分作為淬熄流體來供給而於第2觸媒層22b內，上述式子(1)、(2)之右側之反應生成物的量變多，因此，式子(1)、(2)之平衡反應偏向原料側而抑制目的物產生之反應，故上述反心應可穩定地進行。

如此一來，已冷卻之混合物氣體，更詳細者為包含淬熄流體之混合物被供給至第2觸媒層22b，於第2觸媒層22b藉同樣的反應而穩定地產生反應生成物。此反應生成物與未反應的原料所構成之混合物藉在此第2觸媒層22b之反應所產生之反應熱而上昇至溫度T4。

之後，混合物藉由生成氣體流出管20b而從反應器20被取出，於熱交換器2a與原料之間進行熱交換。

以製造二甲醚的情形為例說明之後的流程，從反應器20排出之反應生成物之二甲醚及水與未反應原料之甲醇所構成之混合物被供給至第1蒸餾塔30，可分離目的物之二甲醚。從混合物分離精製之二甲醚從目的物取出管31被取出，在目的物取出管31之管壁等散熱而達已說明之溫度T2以下的溫度，一部分藉由淬熄流體供給管24作為淬熄流體而回到反應器20。剩餘的二甲醚當作製品而被取出至系統

外。

已被除去二甲醚的混合物從第1蒸餾塔30的下側排出而供給至第2蒸餾塔40，於此第2蒸餾塔40分離精製未反應之原料的甲醇。如已說明的情形，未反應的原料回到原料氣體供給管20a與從原料貯存源4供給之原料一同再次供給至反應器20。又，已去除目的物及未反應之原料之副生成物的廢棄物於此例子中被排出至系統外。

藉溫度檢測部29檢測出觸媒層22b之入口的溫度T3，因應該溫度檢測值並藉由控制部3及流量調整閥27而控制淬熄流體的供給流量，因此可達到觸媒層22b之入口溫度T3的穩定化，但是，無法避免此入口溫度T3因某變動幅而變動。但是，由於本發明使用反應生成物作為淬熄流體，因此如已說明的情形，平衡反應偏向示料側而抑制目的物之產生的反應，對於觸媒層22b之出口溫度T4之觸媒層22a的入口溫度T1的影響變小。即，相對於觸媒層22a之入口溫度T1的變化，對目的生成物之反應速度的變化小，因此觸媒層22b之出口溫度T4的變化變得遲鈍，轉化率之變動幅變小。

依據上述實施樣態，建構成將原料供給至隔熱型之反應器20內，要藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物時，於用以進行原料之反應的第1反應區域與第2反應區域之間設有淬熄區Q，將從第2反應區域取出之反應生成物的一部分冷卻而作為淬熄流體供給至此淬熄區Q，而冷卻原料與反應生成物所構成之混合物。因此，如已詳細說明的情形，混

合物中的反應生成物的量增加，平衡偏向原料側而反應穩定地進行，因此容易進行反應器20內的溫度控制，其結果可抑制因溫度上昇而產生非預定的副生成物，且能抑制因溫度降低所造成收率的降低。而且，可抑制觸媒之填縫，可使觸媒之壽命長。而且，可抑制反應裝置2之急劇的溫度上昇(暴走反應)，可安全地運轉反應裝置2。爰此，與已知之方法比較，本發明可簡略化反應器20的構造，容易大型化，又，構成反應器20之構件數量少。

上述淬熄流體可為氣體也可為液體。使用氣體之淬熄流體時，由於無法利用蒸發潛熱，因此較使用液體時必須更多的供給量，但是，由於反應器20內之反應生成物的量變多，因此抑制反應速度的效果大。相對於此，使用液體之淬熄流體時，比使用氣體時少的供給量即能混合物的溫度。又，例如原料之供給量少，因反應所造成之混合物之溫度上昇小的情形下，也可不使反應生成物冷卻而作為淬熄流體來供給。此情形下，反應器20內之反應生成物的量變多，因此可抑制反應速度。

又，上述例子中，將觸媒層22設為兩層，惟，例如第3圖及第4圖所示，也可為此等以上的觸媒層。第3圖表示包含有三層觸媒層(2a、2b、2c)之反應器20，第4圖表示包含有五層觸媒層(22a、22b、22c、22d、22e)之反應器20。於第3圖、第4圖中，在各觸媒層22之間的淬熄區Q，藉溫度檢測部29檢測出混合物的溫度，而調整從噴灑部24a供給之淬熄流體的流量。如此的反應器20亦與上述的例子同樣係藉

淬熄流體抑制反應速度的狀態進行反應。如此地將觸媒層22設為多數層的狀態，可獲得與上述例子同樣的效果。

又，於一座反應器20內設置多數層觸媒層22的情形以外，例如也可如第5圖、第6圖所示，將設置一層觸媒層22之反應器20連接多數座。第5圖、第6圖分別表示連接三座、五座反應器20的例子，淬熄流體供給管24連接著用以連接各個反應器20之間的生成氣體流出管20b。而且，於如此的反應器20以外，也可如第7圖、第8圖所示組合並連接多數座設有至少一層觸媒層22之反應器20。第7圖表示串聯連接設有一層觸媒層22之反應器20與設有二層觸媒層(22a、22b)之反應器20的例子。第8圖表示串聯連接設有三二層觸媒層(22a、22b)之反應器20與設有三層觸媒層(22a、22b、22c)之反應器20的例子。此等觸媒層22之間也同樣建構成在淬熄區Q供給淬熄流體。於如此的構造中，也可獲得與上述例子同樣的效果。

上述各例子中，各觸媒層22、22之間全部的觸媒層最好是設置淬熄區Q，但是，例如在溫度變化幅度小的情形下等，也可減少淬熄區Q的數量，亦即只要有至少一個以上的淬熄區Q即可。第9圖表示於已說明之第4圖所示之反應器20中，省略了從上游側起第2個觸媒層22b與第3個觸媒層22c之間的淬熄區Q的例子。於如此的反應器20中，也可獲得同樣的效果。

又，上述的例子中，利用系統內的目的物作為淬熄流體，但是，也可利用與系統外之目的物相同的化合物作為

淬熄流體。如此的例子中，也可例如第10圖所示，設置多數反應裝置2，而從一反應裝置2對另一反應裝置2供給淬熄流體。如此的情形下，係另一反應裝置2之淬熄流體供給管24連接一反應裝置2的目的物取出管31。又，以上第3圖至第10圖中，對於與第1圖相同的構造賦與相同符號。也可於此等淬熄流體之目的物混入未反應的原料。

又，利用目的物作為淬熄流體以外，也可例如從原料產生目的物以外之反應生成物(副生成物)的情形下(於目的物以外也有於式子(1)之右邊側生成的物質的情形下)，可利用該反應生成物作為淬熄流體，例如於獲得二甲醚之反應中，可使用水作為淬熄流體。此情形下如第1圖所示，從目的物取出管31取出目的物之全量，廢棄物之一部分作為淬熄流體回到淬熄區Q。於此情形下，與上述例子同樣由於式子(1)、(2)之右邊側之反應生成物增加而可抑制反應，因此反應穩定地進行，反應器20出口之混合物的溫度的變化幅度變小。又，第11圖中，對於與第1圖相同的構造賦與相同符號。

又，也可將目的物與此副生成物一同作為淬熄流體使用，例如，在從甲醇獲得二甲醚的反應中，可將二甲醚與水作為淬熄流體使用。而且，也可將來自系統外之二甲醚作為淬熄流體使用。

又，上述各例子中，使用與反應生成物或目的物相同之系統外化合物作為淬熄流體，但是，只要是在可抑制反應速度之程度包含與反應生成物或目的物相同系統外之化

合物的話，也可於此淬熄流體包含有未反應的原料。此情形下，也可例如於第1圖中，將中介設置有閥之分歧管(均未以圖式顯示)之一端側連接原料排出管41，而將此分歧管之另一端側連接淬熄流體供給管24，藉調整此閥之開度而積極地將未反應的原料作為淬熄流體之一部分使用。

而且，上述各例子中，藉控制部3而控制淬熄流體的流量而使反應器20之入口溫度T3穩定化，但是，也可建構成將淬熄流體之流量設為一定，藉由控制部3例如調整前述分歧管之閥及流量調整閥27之開度，並以調整淬熄流體所包含之反應生成物或與目的物相同系統外之化合物比率，亦即，以調整淬熄流體之組成而使入口溫度T3穩定化。又，也可建構成於淬熄流體供給管24設置未以圖式顯示之冷卻機構，而將淬熄流體之流量設為一定，藉由控制器3調整淬熄流體之溫度而使反應器20之入口溫度T3穩定化。而且，也可建構成藉由控制部3調整淬熄流體之流量、淬熄流體之組成及淬熄流體之溫度之複數組合而使反應器20之入口溫度T3穩定化。

本發明之目的物之溫度控制方法及反應裝置如上所述，也可適用於藉伴隨發熱之平衡反應而產生目的物時，例如從後述之實施例之甲醇脫水所構成之二甲醚的合成反應，或氫與氮所構成之氨的合成反應。又，前述合成反應之其他，也可適用於伴隨發熱之平衡反應例如氧化反應、氫化反應以外的反應，也可適用於液相中的此等反應。

實施例

以下說明用以確認本發明之方法的效果而進行的實驗。此實施例係使用甲醇作為上述原料，進行以已說明之式子(2)之伴隨發熱之平衡反應獲得作為目的物之二甲醚的實驗。

又，雖然以下各實驗設定了標準條件，但是此標準條件係將最終觸媒層出口之甲醇的轉化率及各觸媒層之出口的溫度設定為在分別的標準條件下為相等的條件。

用以進行上述反應之裝置係使用已說明之第1圖所示之反應裝置2，而於反應器20之入口及觸媒層22a、22b之各個入口與出口設置溫度計。

於此反應裝置2，供給流量F1的甲醇，將二甲醚作為淬熄流體並以流量F2供給至淬熄區Q，又，將未反應之甲醇以流量F3返回。副生成物之水從已說明之排出管42排出。又，各流量F1～F3表示分別流體的質量流量。

實驗條件係決定如以下的各條件使反應器20之出口之甲醇的轉化率及溫度分別為75%、340℃，並將此條件作為標準條件。又，將反應器20之入口的原料溫度從上述標準條件上下分別改變1℃，並對此等以外的條件，以與標準條件相同的條件進行了實驗。於各個條件下，比較反應器20之出口的溫度(第2觸媒層22b之出口側的溫度)及、又反應器20之出口之甲醇的轉化率。又，對於淬熄流體之二甲醚的流量F2及從原料排出管41回來之未反應的原料之甲醇的流量F3，設成與標準條件相同的流量。

(標準條件)

反應器20之入口溫度：279℃

反應器20之入口的壓力：1.55Mpa(量規壓)

對原料之流量之淬熄量的比(F2／(F1＋F3))：0.18

淬熄二甲醚條件：1.5Mpa(量規壓)

二甲醚飽和蒸氣(100%)

(實驗結果)

表1表示實驗結果。

(表1)

與標準運轉條件之第1觸媒層入口溫度變化(℃)		－1	0 (標準運轉條件)	＋1
轉化率(%)		73	75	77
第1觸媒層	入口溫度(℃)	278	279	280
	出口溫度(℃)	334	338	342
第2觸媒層	入口溫度(℃)	296	299	303
	出口溫度(℃)	336	340	342
與標準運轉條件之第2觸媒層出口溫度變化(℃)		－4	0	＋2

其結果，對應反應器20之入口溫度(第1觸媒層22a之入口側溫度)的變化，反應器20內的溫度也變化了。又，可得知反應器20之出口之溫度的變化較反應器20之入口之溫度的變化大。一旦反應器20內之溫度變高，則轉化率增加，又，一旦反應器20內之溫度變低，則轉化率減少。

(比較例1－1)

接著將蒸餾塔30、40連接於在已說明之第15圖之多數反應器102、102之間中介設置熱交換器103之裝置，並進行實驗以作為比較例1－1。第12圖表示此裝置。又，對於與已說明之第1圖相同構造的部位則賦與相同符號。於此裝置也測定了上游側之反應器(第1反應器)102及下游側之反應

器(第2反應器)102之個別的入口及出口之原料的溫度。

此裝置係建構成從供給路200將在蒸發器2b氣化後之原料氣體供給至熱交換器103，於此熱交換器103，此原料氣體，與因上游側之反應器102的反應而呈高溫的原料及反應生成物所構成之混合物之間進行熱交換(冷卻混合物)。又，建構成將在此熱交換器103已熱交換(被加熱)之後的原料氣體，於上游側之反應器102之前側回到原料氣體供給管20a。又，關於供給至此熱交換器103之流體以外的原料與反應生成物等的流動，設為與已說明之第1圖的反應裝置2同樣。

與上述實施例1同樣，決定以下的條件使下游側之反應器102之出口之甲醇的轉化率及原料的溫度分別為75%、340℃，並以此條件作為標準條件。又，同樣將上游側之反應器102之入口的原料溫度從標準條件上下分別改變1℃，並對此等以外的條件，以與標準條件相同的條件進行了實驗。

同樣測定下游側之反應器102之出口的溫度，又，比較了轉化率。而且，從原料排出管41回來之甲醇的量設成與標準條件相同流量。又，熱交換器103之淬熄流體與混合物之間之熱交換量(傳熱量)係設成即使改變上游側之反應器102之入口的溫度也不會變化者。

(標準條件)

反應器102之入口溫度：279℃

反應器102之入口的壓力：1.55Mpa(量規壓)

(實驗結果)

表2表示實驗結果。

(表2)

與標準運轉條件之第1觸媒層入口溫度變化(℃)		－1	0 (標準運轉條件)	＋1
轉化率(%)		71	75	78
第1反應器	入口溫度(℃)	278	279	280
	出口溫度(℃)	334	338	342
第2反應器	入口溫度(℃)	287	291	296
	出口溫度(℃)	333	340	345
與標準運轉條件之第2反應器出口溫度變化(℃)		－7	0	＋5

其結果與實施例1同樣，對應上游側之溫度變化，各部的溫度及轉化率變化了，然而，其變化量較實施例1之變化量多。由此得知實施例1的話，使用反應生成物之二甲醚作為淬熄流體，藉此可抑制反應，而反應器20之內部的溫度與轉化率的控制性提昇了。

(比較例1－2)

其次，使用第1圖記載之裝置作為與已說明之專利文獻1記載之裝置同樣構造的裝置並進行了實驗。此裝置概略上具有與第1圖之反應器20約同樣構造之反應器20，惟，建構成從原料淬熄供給器200供給液體狀原料作為淬熄流體。又，於此第13圖中，對於第1圖相同構造的部位也賦與相同符號。

又，與上述實驗同樣，決定以下的條件使反應器300之出口側之甲醇的轉化率及原料的溫度分別為75%、340℃，並以此條件作為標準條件，同樣將反應器300之入口側的溫度上下分別改變1℃並進行了實驗。又，此情形下，從原料

排出管41回來之未反應的甲醇的流量及淬熄流體的流量為一定。於此例子也表示F1為甲醇供給量，F2為淬熄甲醇之供給量，F3為再循環之甲醇流量。

(標準條件)

反應器300之入口溫度：279℃

反應器300之入口的壓力：1.55Mpa(量規壓)

對原料之流量之淬熄量的比(F2／(F1＋F3))：0.09

淬熄甲醇條件：1.6Mpa(量規壓)、沸點中的液體

(實驗結果)

表3表示實驗結果。

(表3)

與標準運轉條件之第1觸媒層入口溫度變化(℃)		－1	0 (標準運轉條件)	＋1
轉化率(%)		71	75	78
第1觸媒層	入口溫度(℃)	278	279	280
	出口溫度(℃)	336	341	345
第2觸媒層	入口溫度(℃)	286	290	294
	出口溫度(℃)	334	340	345
與標準運轉條件之第2觸媒層出口溫度變化(℃)		－6	0	＋5

其結果，依據反應器300之入口溫度，反應器300內部之各部的溫度及轉化率改變了，與比較例1－1同樣，其變化量較實施例1大。

從以上的結果得知在使用原料作為淬熄流體時，平衡反應偏向反應生成物，朝向目的生成物之反應速度變高了，因此發熱量變多，其結果雖然反應器102之出口的混合物溫度不鈞勻情形變大，但是，由於將反應生成物之一部分作為淬熄流體使用，因此可抑制向目的生成物的反應，

能將反應器102之出口的混合物溫度的上下幅度設得小。

(實施例2)

其次，如已說明之第3圖所示，將觸媒層22設為三層時，進行確認反應器20之出口的溫度與轉化率如何變化的實驗。

實驗上使用第3圖之反應器20，決定以下的各條件使反應器20之出口之甲醇的轉化率及的溫度分別為75%、340℃，並以此條件作為標準條件，又，將反應器20之入口之原料的溫度上下分別改變1℃，並就此等以外的條件，以與標準條件相同的條件進行了實驗。在分別的條件下測定反應器20之各觸媒層22之入口的溫度與出口的溫度，又，比較在反應器20之出口之甲醇的轉化率。又，對於從淬熄流體之二甲醚的流量F2及原料排出管41回到未反應之原料之甲醇之流量F3的流量，設為與標準條件相同的流量。

(標準條件)

反應器20之入口溫度：279℃

反應器20之入口的壓力：1.55Mpa(量規壓)

對原料之流量之淬熄量的比(F2／(F1＋F3))：0.18

淬熄二甲醚條件：1.5Mpa(量規壓)

二甲醚飽和蒸氣(100%)

(實驗結果)

表4表示實驗結果。

(表4)

與標準運轉條件之第1觸媒層入口溫度變化(℃)	－1	0 (標準運轉條件)	＋1

轉化率(%)		73	75	77
第1觸媒層	入口溫度(℃)	278	279	280
	出口溫度(℃)	302	304	306
第2觸媒層	入口溫度(℃)	284	286	288
	出口溫度(℃)	320	324	329
第3觸媒層	入口溫度(℃)	202	206	311
	出口溫度(℃)	337	340	343
與標準運轉條件之第2觸媒層出口溫度變化(℃)		－3	0	＋3

其結果，可得知以使用生成物作為淬熄流體，而與實驗例1的結果同樣，即使反應器20之入口側的溫度變化，也可抑制反應器20之出口側的溫度與轉化率的變化。

【圖式簡單說明】

第1圖表示用以實施本發明之製造方法之反應裝置之一例的概略構造圖。

第2圖表示上述反應裝置之反應器內原料之溫度變化之一例的概略圖。

第3圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第4圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第5圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第6圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第7圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第8圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第9圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第10圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第11圖表示上述反應裝置之其他例的縱剖面圖。

第12圖表示使用於本發明之實施例之比較例之裝置的概略圖。

第13圖表示使用於本發明之實施例之比較例之裝置的概略圖。

第14圖表示使用於合成反應之習知裝置的概略圖。

第15圖表示使用於合成反應之習知裝置的概略圖。

【主要元件符號說明】

2…反應裝置

3…控制部

4…原料貯存源

2a…熱交換器

2b…蒸發器

20…反應器

20a…原料氣體供給管

20b…生成氣體流出管

22…觸媒層

22a…第1觸媒層

22b…第2觸媒層

23…支撐構件

24…淬熄流體供給管

24a…噴灑部

24b…吐出孔

Q…淬熄區

27…流量調整閥

29…溫度檢測部

30…第1蒸餾塔

31…目的物取出管

32…排出管

40…第2蒸餾塔

41…原料排出管

42…排出管

100…多管式反應器

101…管

102…反應器

103…熱交換器

200…原料淬熄供給路

300…反應器

4. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中經分割之前述反應區域為三個。

5. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中前述冷卻步驟調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者而進行。

6. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中前述伴隨發熱之平衡反應係以甲醇作為原料而獲得水與目的物之二甲醚所構成之反應生成物的反應。

7. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中前述淬熄流體包含二甲醚與二甲醚及水之混合流體之其中任一者。

8. 一種反應裝置，係將原料供給至隔熱型反應器內且藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物者，包含有：

一個或二個以上的隔熱型反應器，係將反應區域分割成複數，且分配有經分割之複數反應區域者；

原料供給機構，係將原料供給至第1段的反應區域者；

淬熄區，係介於前述各反應區域之間之至少一處，用以藉將淬熄流體供給至從前段側之反應區域取出之前述反應生成物與未反應之原料所構成之混合物，且進行混合而冷卻該混合物者；及

淬熄流體供給機構，係將包含較前述淬熄區後段側之反應區域所獲得之前述反應生成物的一部分、及在前述隔熱型反應器以外所獲得之與前述目的物相同化合物

之至少一者之流體作為淬熄流體供給至淬熄區者。

9. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中更包含有用以將在最後段之反應區域所獲得之反應生成物冷卻的冷卻機構，且前述淬熄流體係包含以前述冷卻機構冷卻後之前述反應生成物之一部分的流體。

10. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中前述複數反應區域分別由觸媒層所構成。

11. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中經分割之前述反應區域為三個。

12. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中更包含有調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者，並將前述淬熄流體供給至前述淬熄區域之控制部。

13. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中前述伴隨發熱之平衡反應係以甲醇作為原料而獲得水與目的物之二甲醚所構成之反應生成物的反應。

14. 如申請專利範圍第8項之反應裝置，其中前述淬熄流體包含二甲醚與二甲醚及水之混合流體之其中任一者。

15. 一種二甲醚之製造方法，係將反應區域分割成複數，經分割之複數反應區域分配於一個或二個以上的隔熱型反應器，將甲醇供給至隔熱型反應器內，且藉脫水縮合反應而製造二甲醚之方法，包含有以下步驟：

一獲得反應生成物步驟，係將甲醇供給至第1段的反應區域，獲得二甲醚與水所構成之反應生成物；

另一獲得反應生成物步驟，係接著將從前段側之反

應區域取出之反應生成物與未反應之甲醇所構成之混合物，供給至順序為後段側的反應區域，獲得二甲醚與水所構成之反應生成物；及

冷卻步驟，係藉於前述各反應區域之間之至少一處，將淬熄流體供給至前述混合物，且進行混合而冷卻該混合物，

又，前述淬熄流體包含在較前述淬熄流體之供給區域後段側之反應區域所獲得之二甲醚及水之至少一者、及在前述隔熱型反應器以外所獲得之二甲醚之其中任一者。

16. 如申請專利範圍第15項之二甲醚之製造方法，其中前述冷卻步驟係調整前述淬熄流體之供給量、組成及溫度之至少一者而進行。

17. 如申請專利範圍第15項之二甲醚之製造方法，其中前述淬熄流體係在最後段之反應區域獲得，且包含冷卻後之二甲醚及水之其中任一者。

18. 如申請專利範圍第15項之二甲醚之製造方法，其中前述複數反應區域分別由觸媒層所構成。

19. 如申請專利範圍第15項之二甲醚之製造方法，其中經分割之前述反應區域為三個。

20. 如申請專利範圍第15項之二甲醚之製造方法，其中前述淬熄流體係除去混雜於二甲醚之副生成物之水與未反應之甲醇後之二甲醚的一部分。

200936236

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：97149237　B01J 19/00 (2006.01)

※申請日：97.12.17　※IPC 分類：C07C 41/09 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

反應器內部之溫度控制方法、反應裝置及二甲醚之製造方法
TEMPERATURE CONTROLLING METHOD OF THE INSIDE OF REACTOR, REACTION APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING DIMETHYL ETHER

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於當藉伴隨發熱之平衡反應而例如從甲醇合成二甲醚時，可提昇反應器內之溫度及轉化率的控制性。

本發明於反應器內設置複數觸媒層，並於此等觸媒層之間設置用以冷卻包含甲醇與二甲醚之混合物的淬熄區，且將二甲醚及與二甲醚一同產生之水之至少其中一者之流體作為淬熄流體供給至此該淬熄區。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種反應器內部之溫度控制方法，係將反應區域分割成複數，經分割之複數反應區域分配於一個或二個以上的隔熱型反應器，將原料供給至隔熱型反應器內，且藉伴隨發熱之平衡反應而製造目的物時進行的溫度控制方法，包含有以下步驟：

一獲得反應生成物步驟，係將原料供給至第1段的反應區域，獲得包含目的物之反應生成物；

另一獲得反應生成物步驟，係接著將從前段側之反應區域取出之反應生成物與未反應之原料所構成之混合物，供給至順序為後段側的反應區域，獲得包含目的物之反應生成物；及

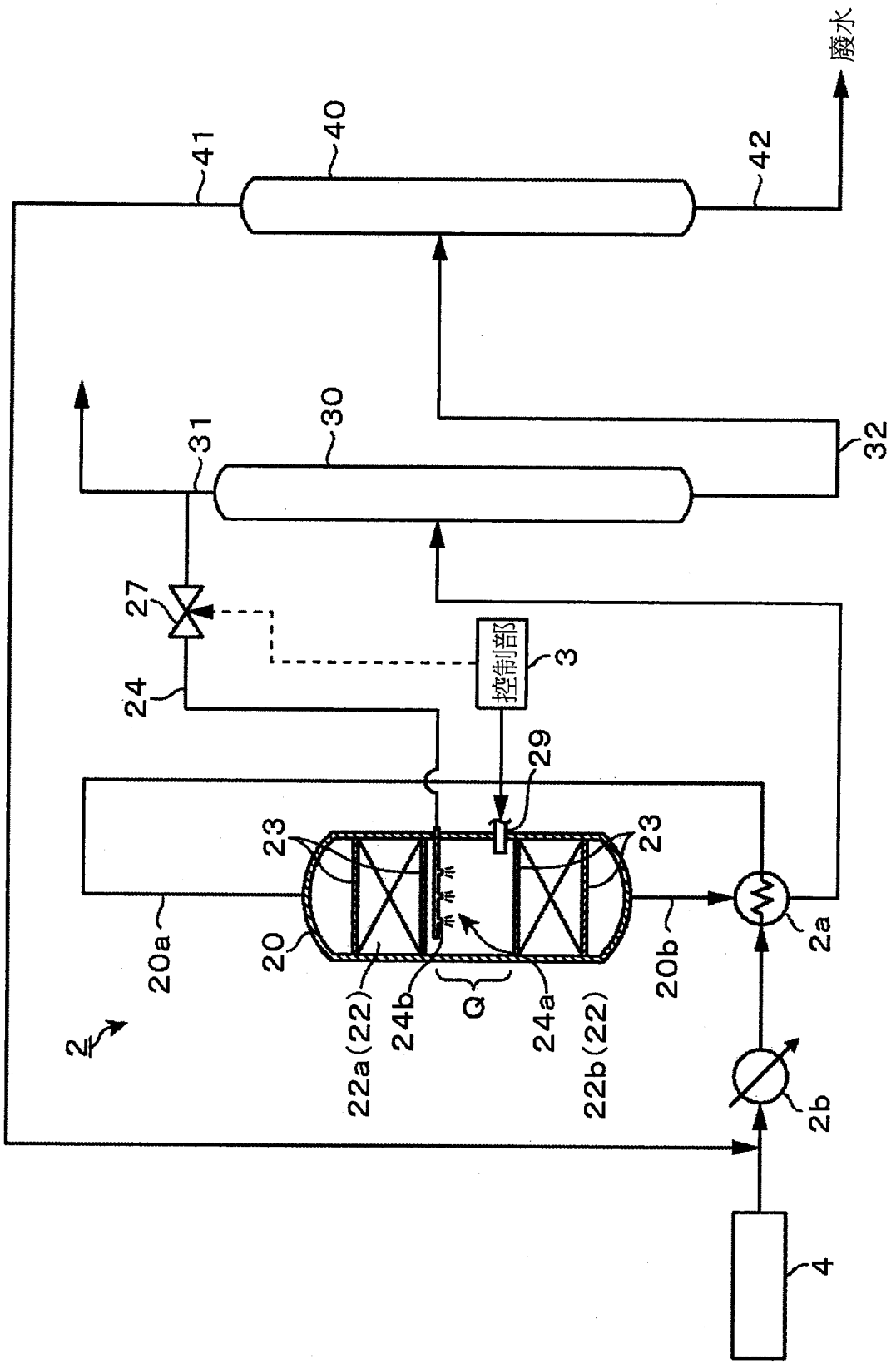
冷卻步驟，係藉於前述各反應區域之間之至少一處，將淬熄流體供給至前述混合物，且進行混合而冷卻該混合物，

又，前述淬熄流體包含在較前述淬熄流體之供給區域後段側之反應區域所獲得之前述反應生成物的一部分、及在前述隔熱型反應器以外所獲得之與前述目的物相同化合物之至少一者。

2. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中前述淬熄流體包含將最後段之反應區域所獲得之反應生成物冷卻後之反應生成物的一部分。

3. 如申請專利範圍第1項之反應器內部之溫度控制方法，其中前述複數反應區域分別由觸媒層所構成。

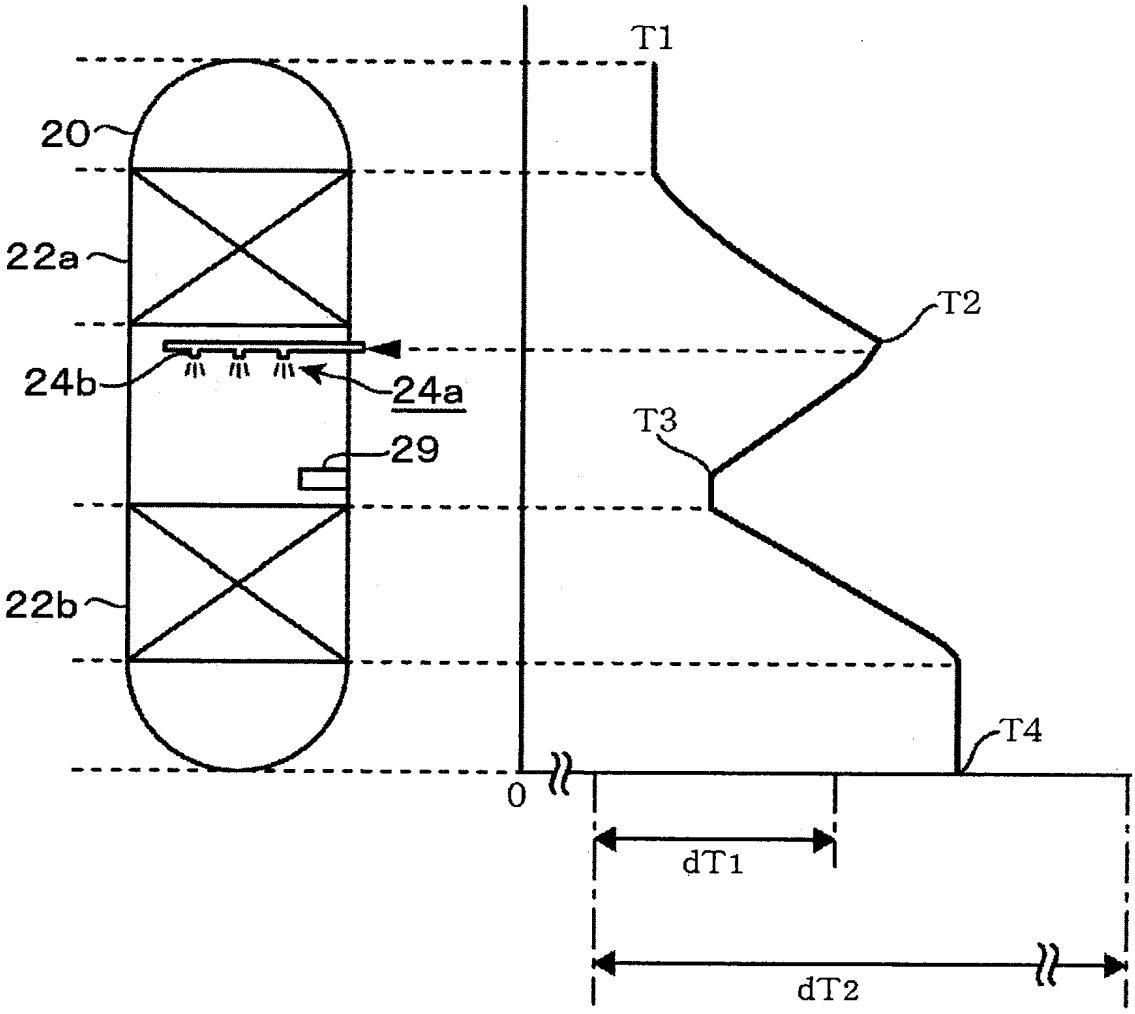
200936236



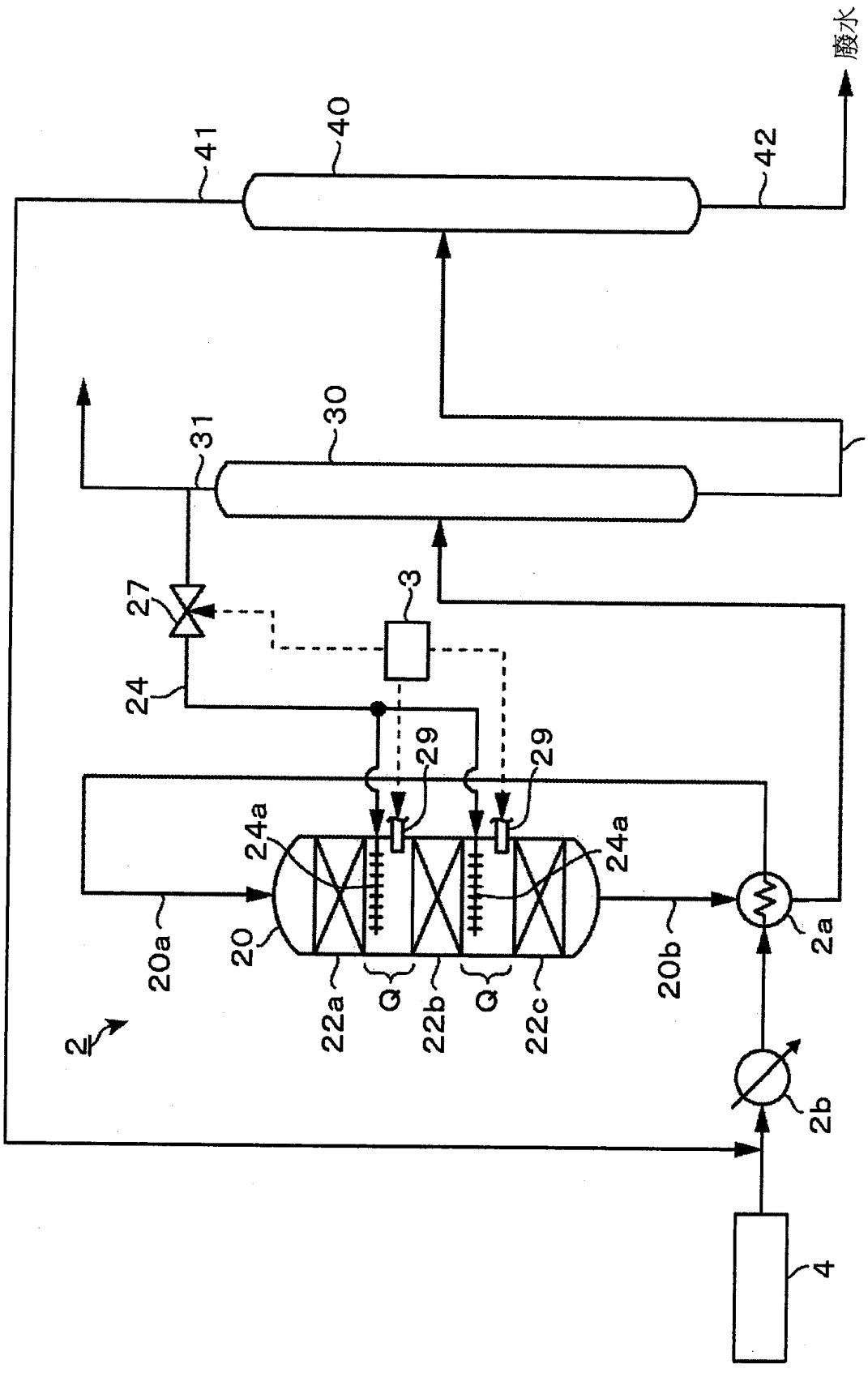
第 1 圖

200936236

第 2 圖



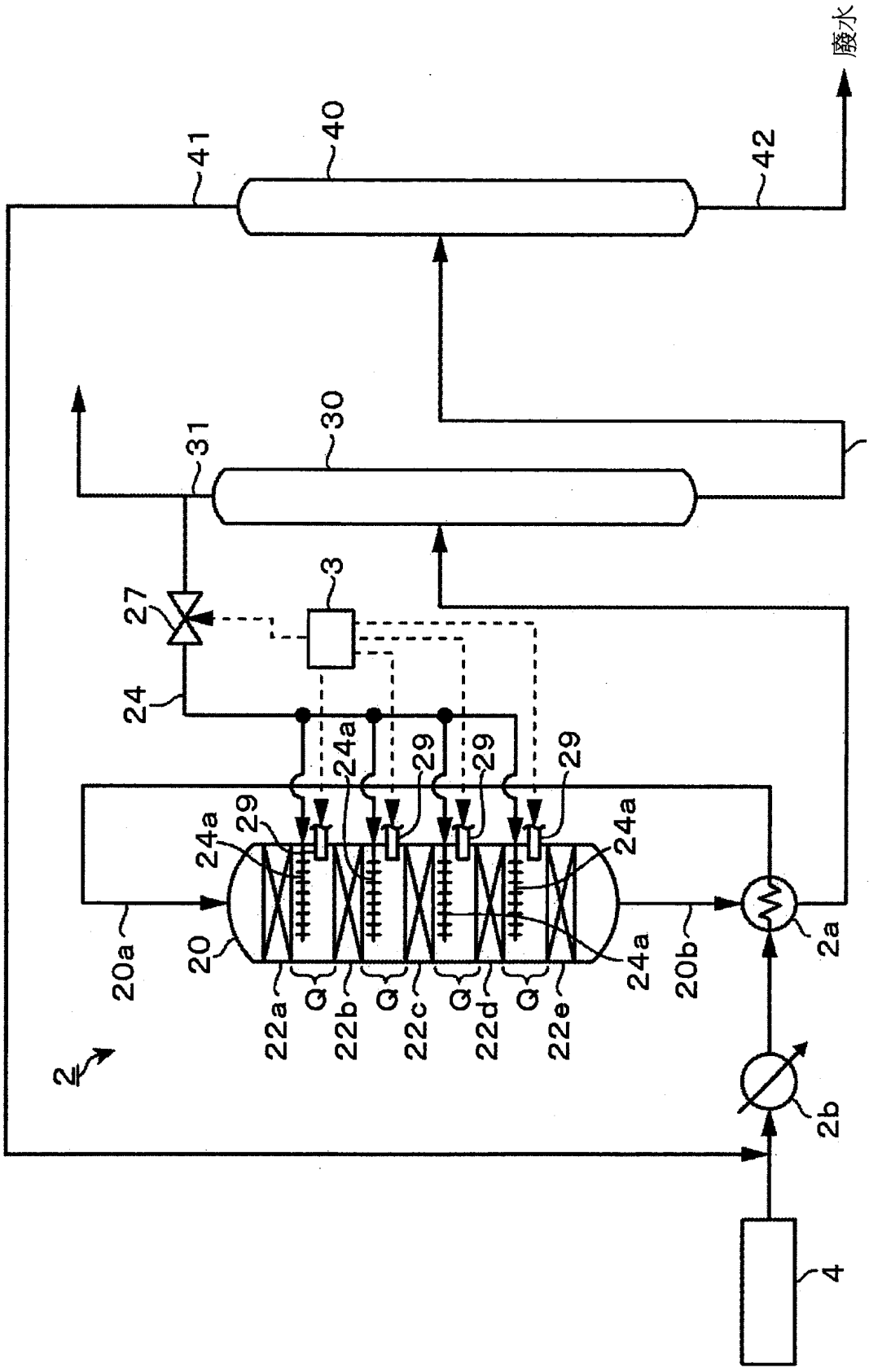
200936236



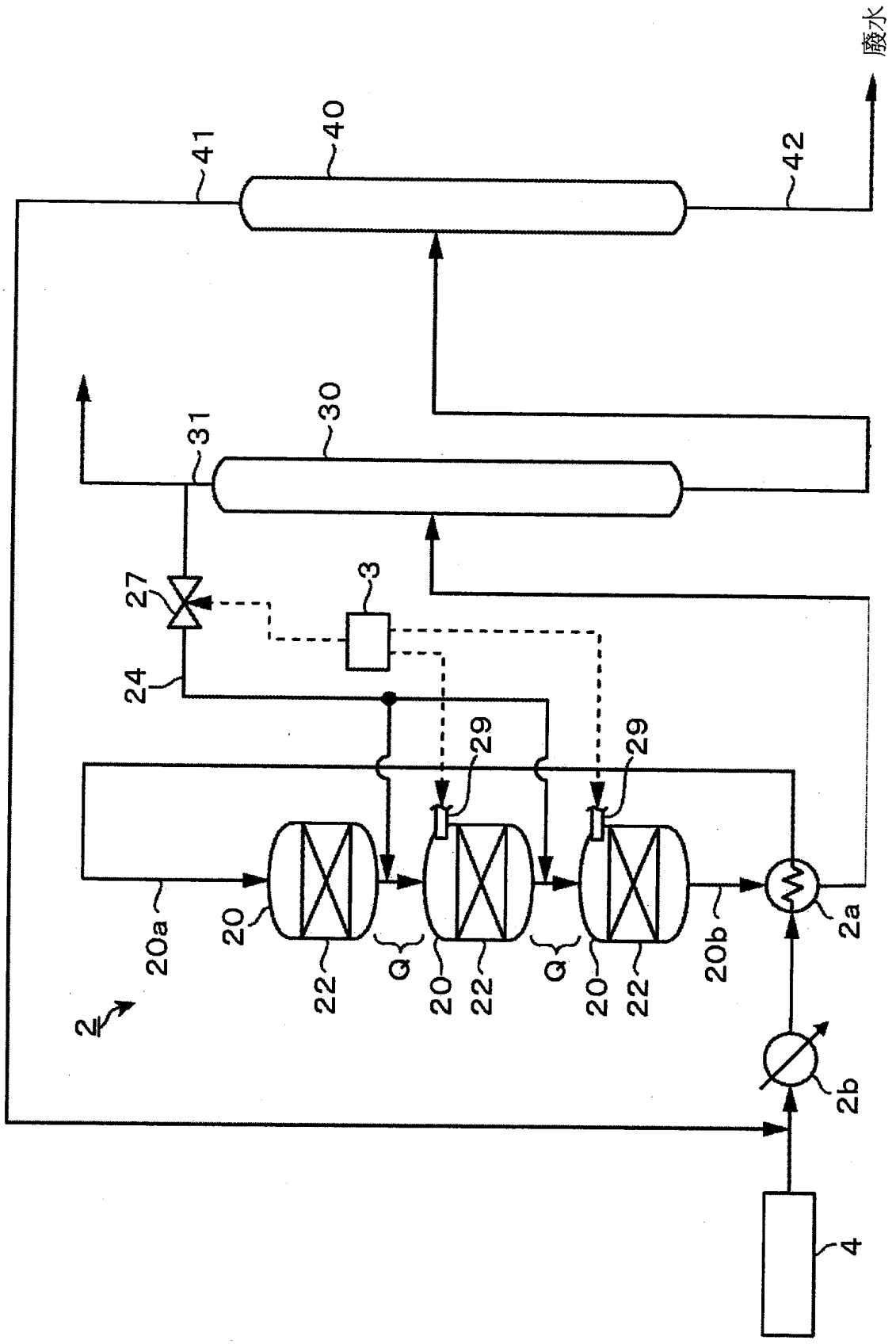
第 3 圖

200936236

第 4 圖

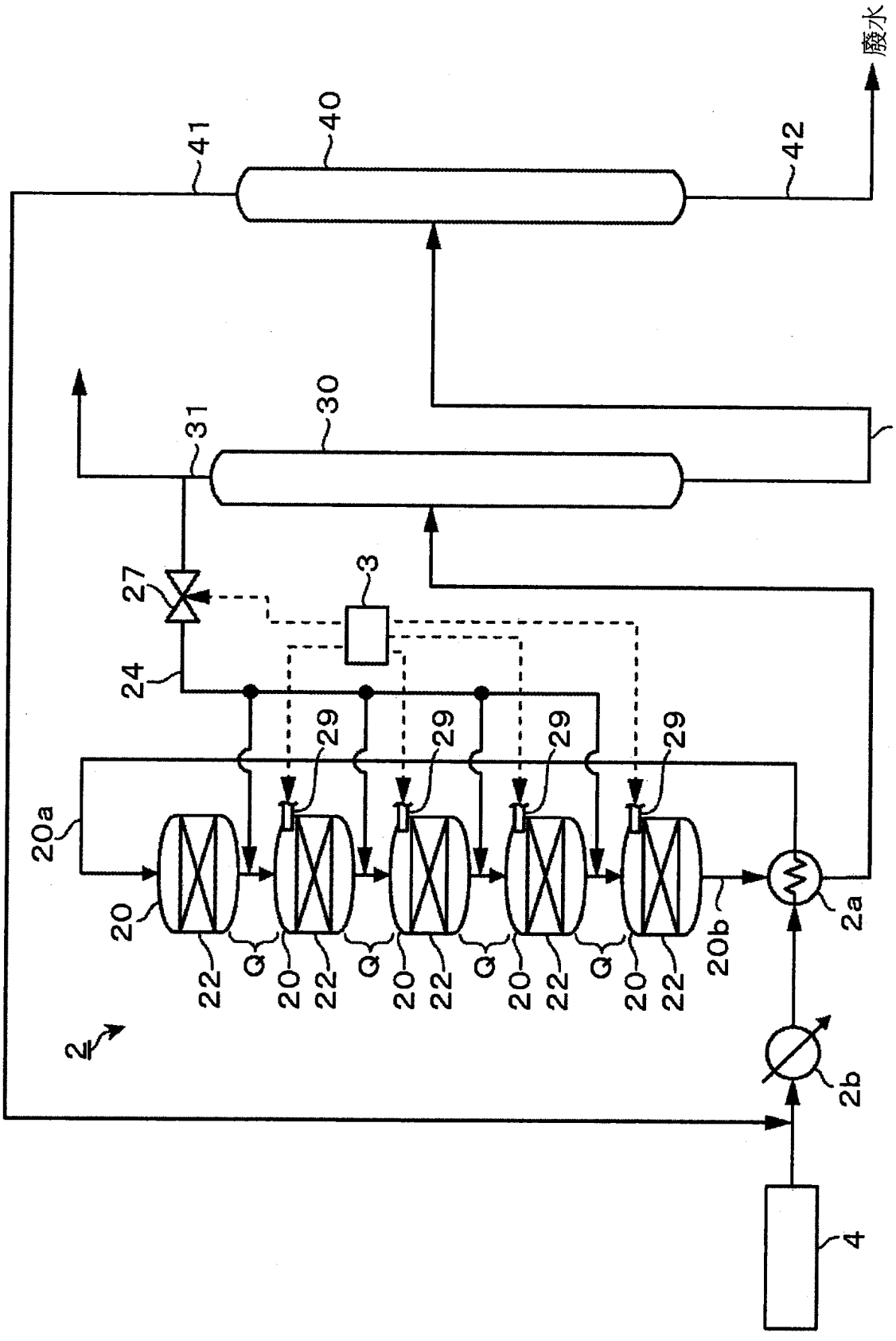


200936236



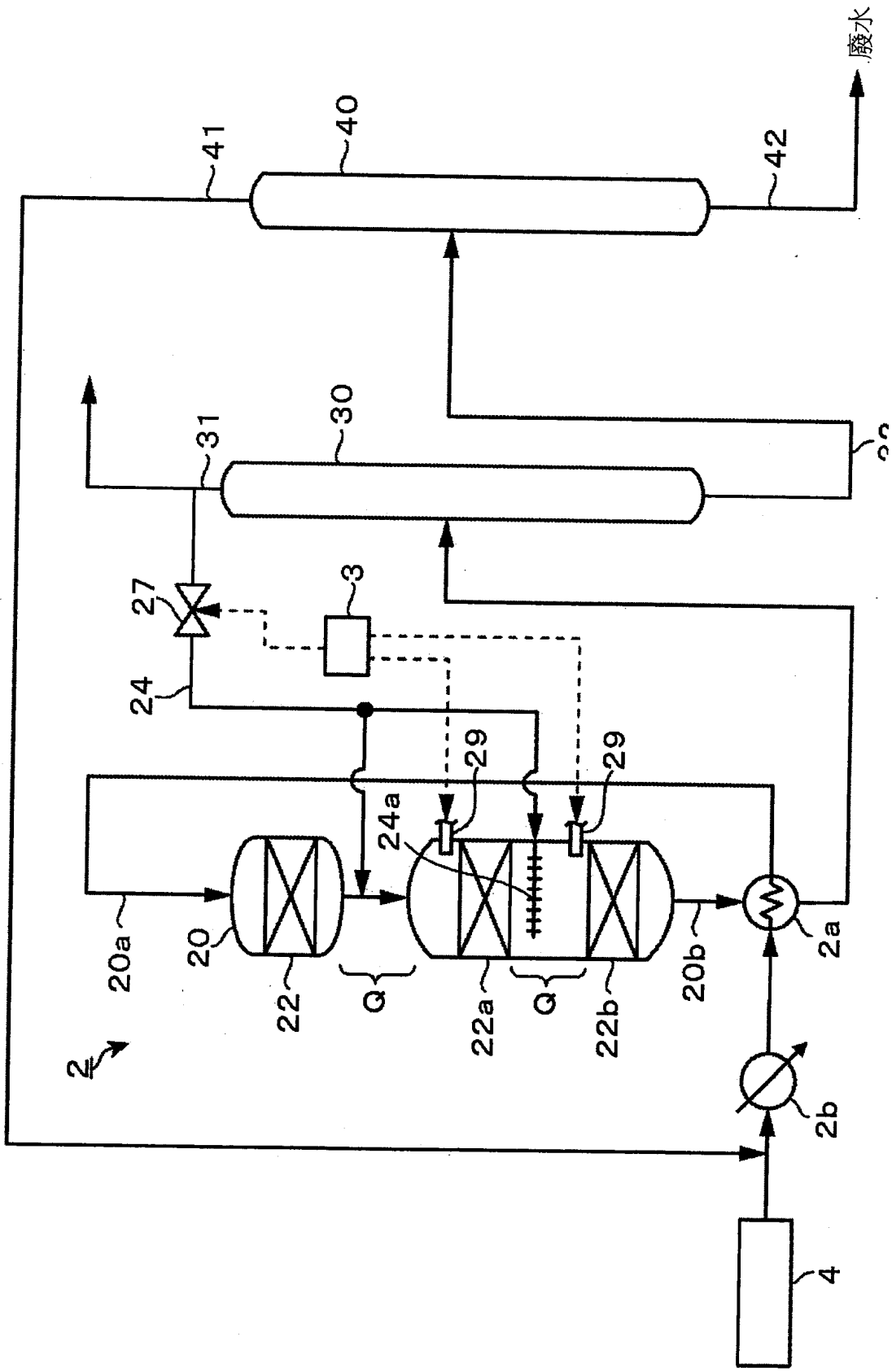
第 5 圖

200936236



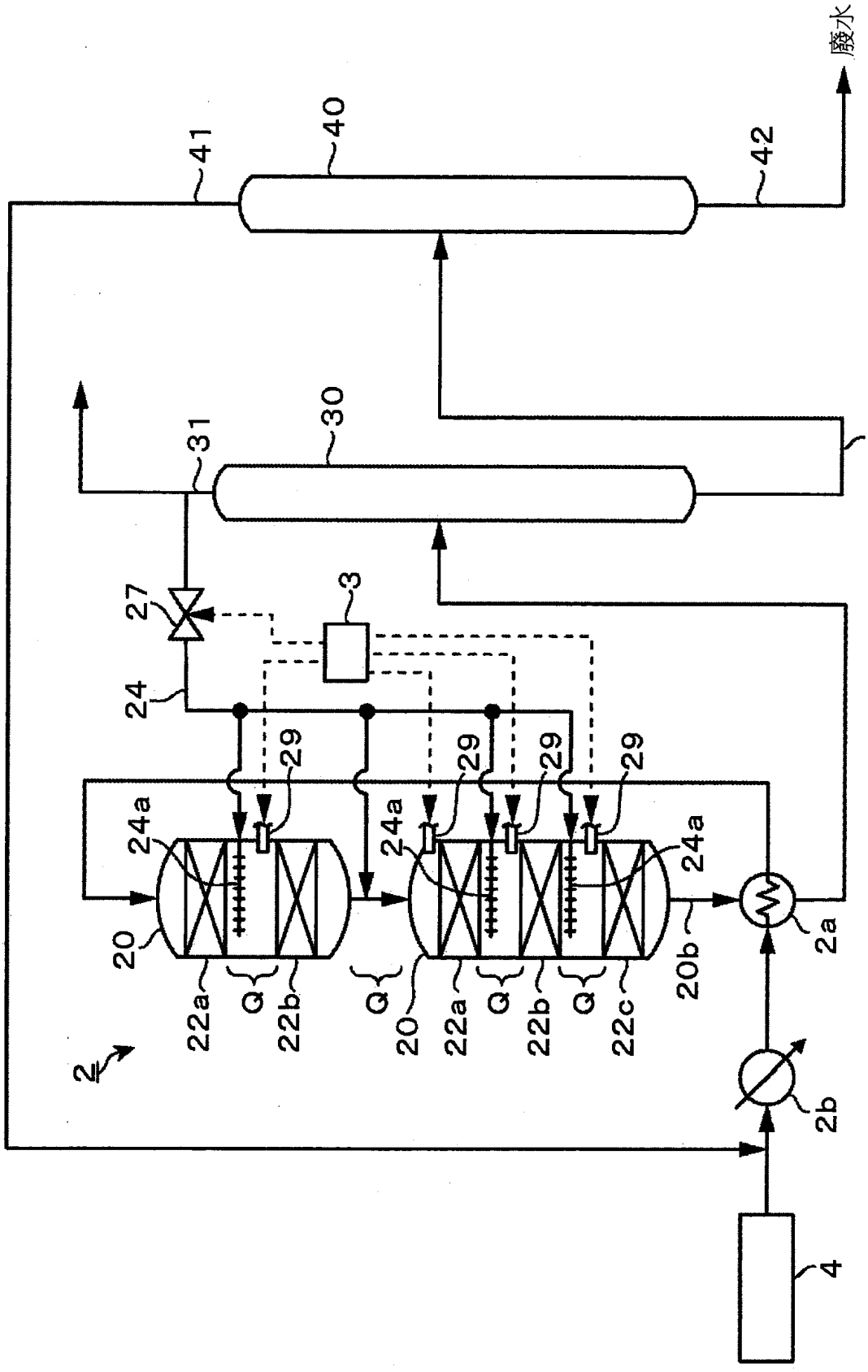
第 6 圖

200936236



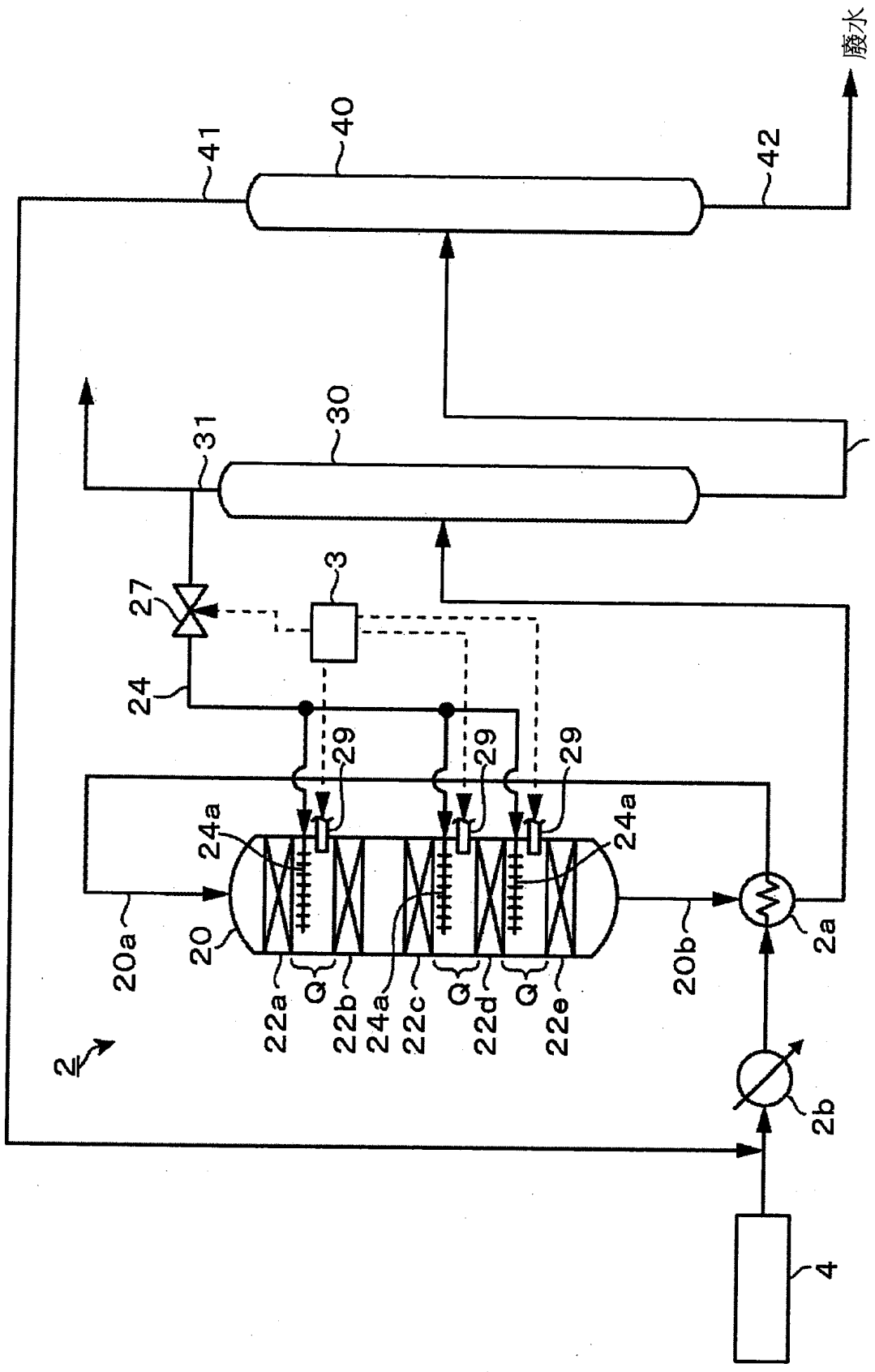
第 7 圖

200936236



第 8 圖

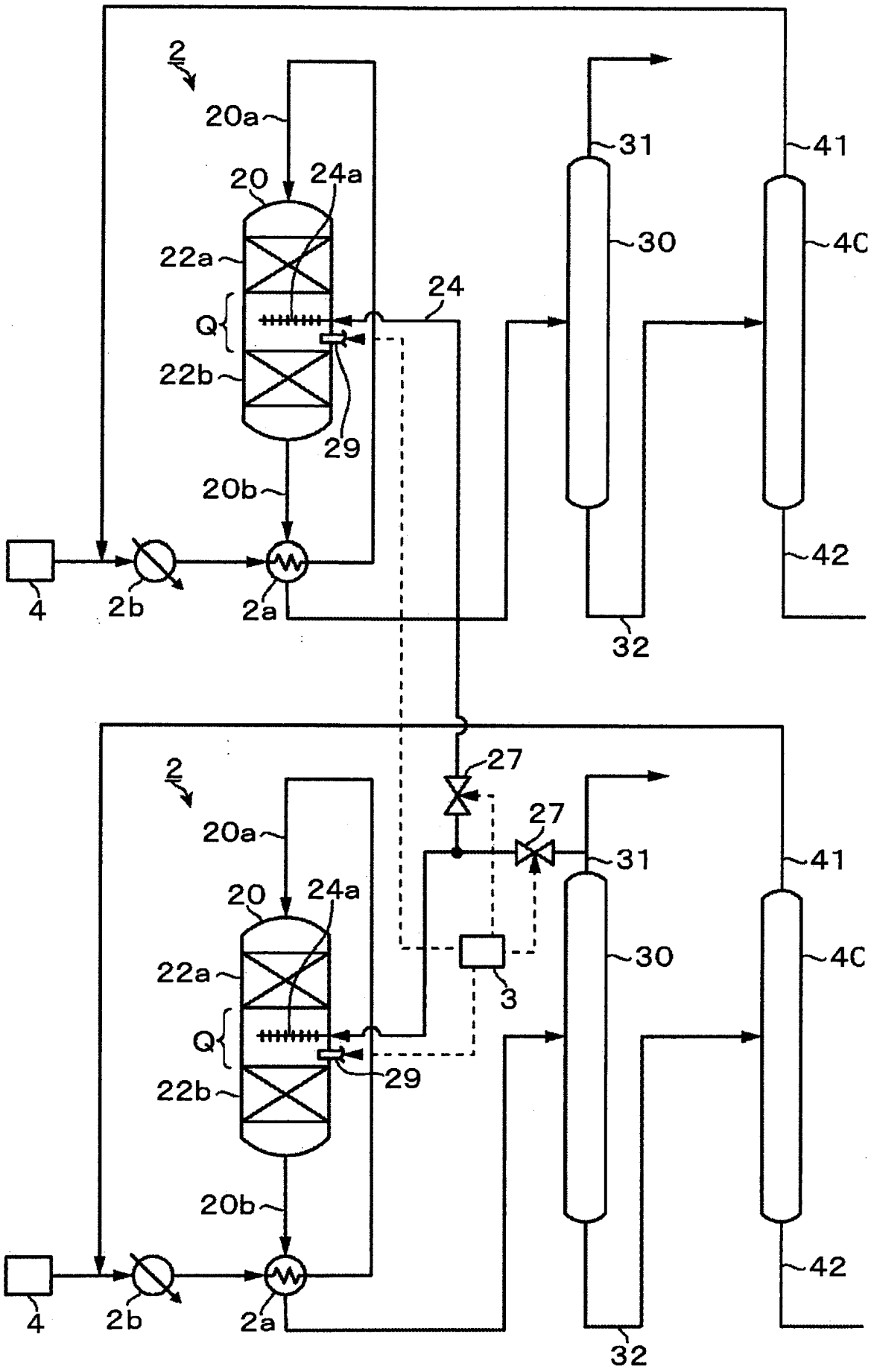
200936236



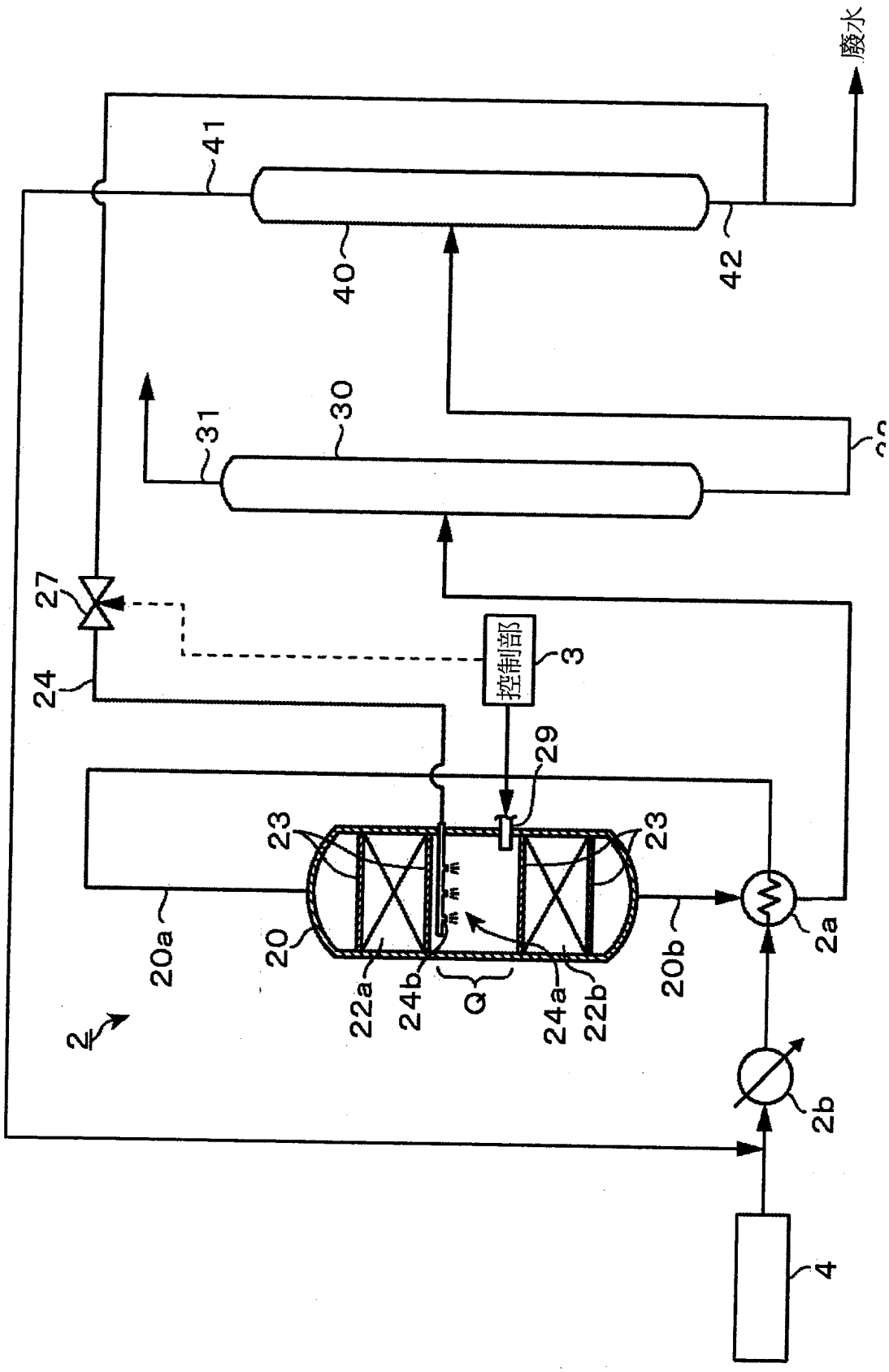
第 9 圖

200936236

第 10 圖



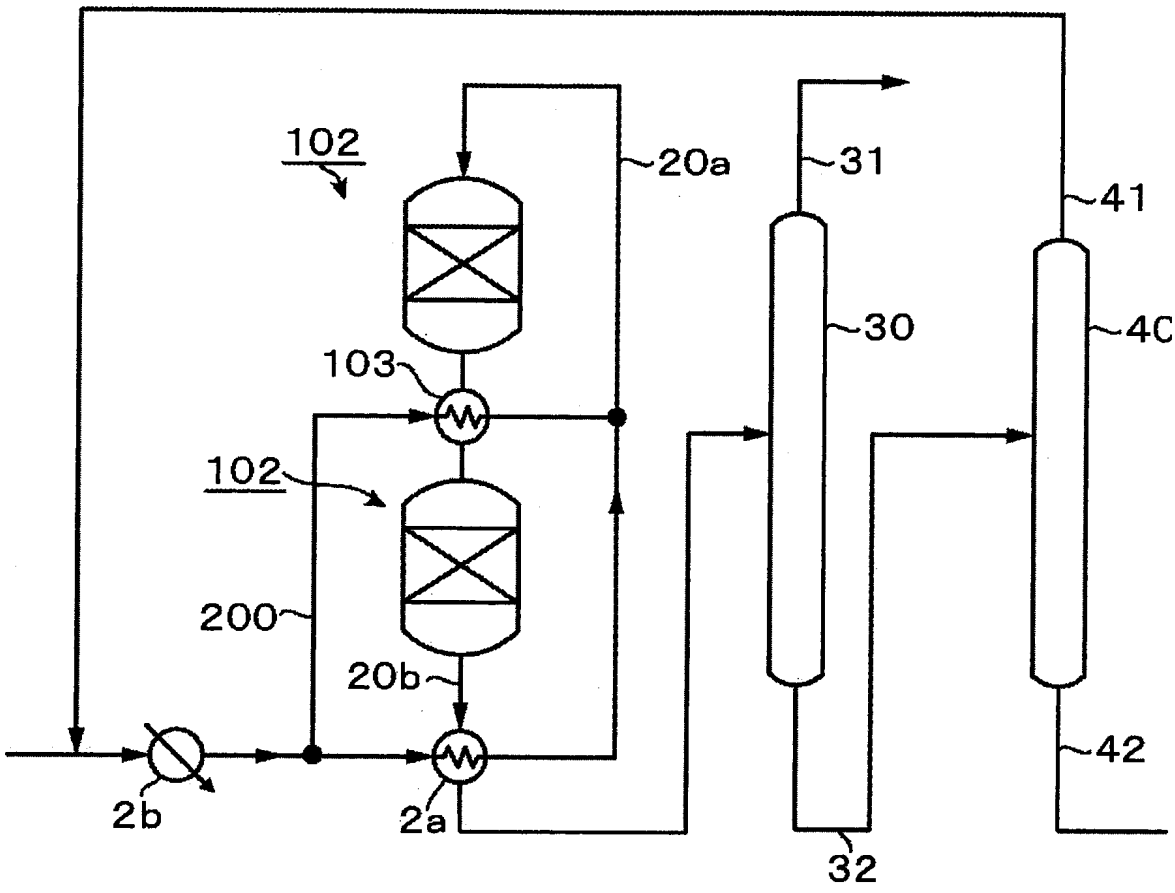
200936236



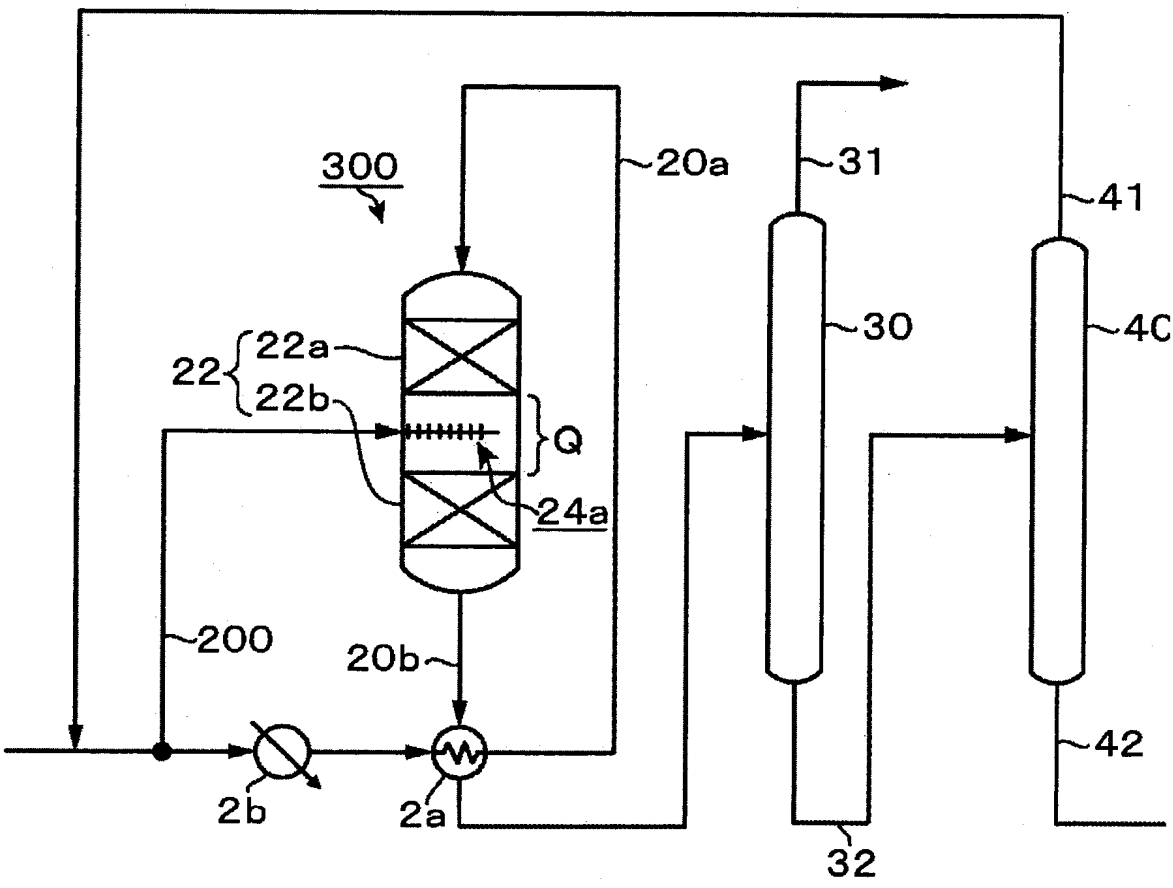
第 11 圖

200936236

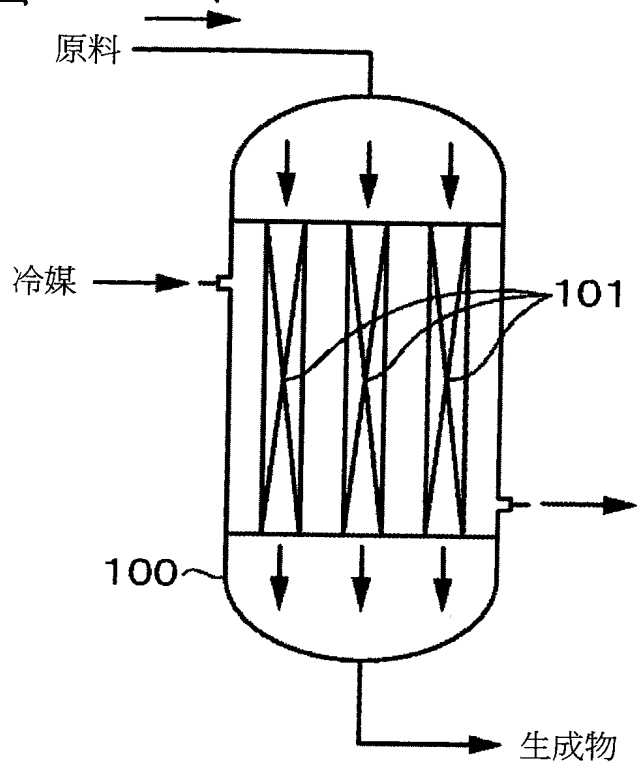
第 12 圖



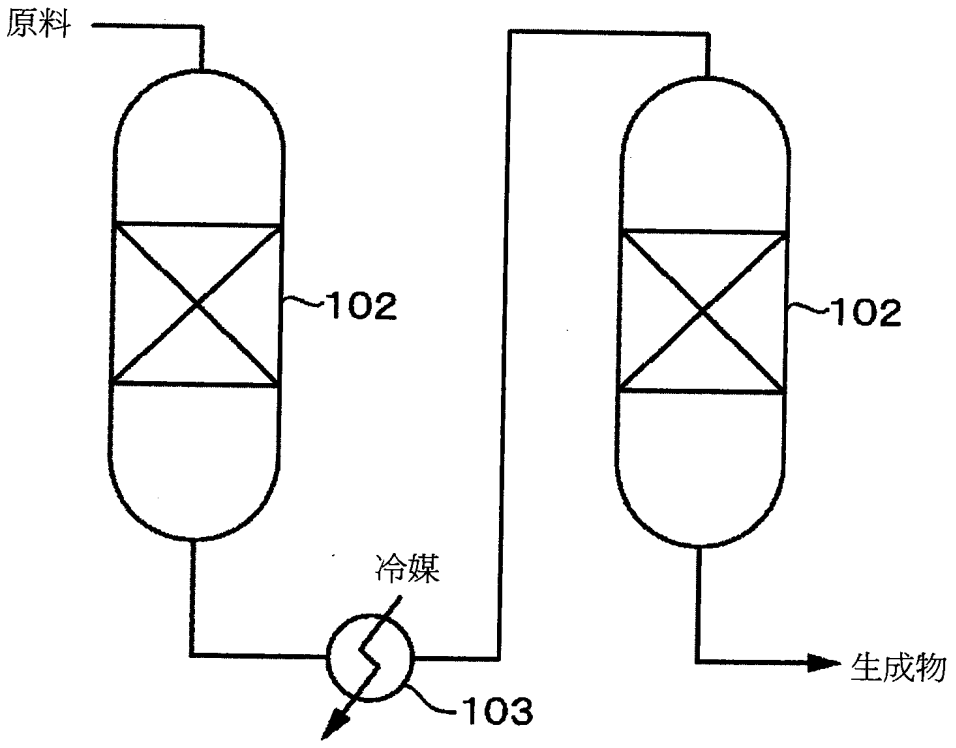
第 13 圖



200936236 圖



第 15 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2…反應裝置
3…控制部
4…原料貯存源
2a…熱交換器
2b…蒸發器
20…反應器
20a…原料氣體供給管
20b…生成氣體流出管
22…觸媒層
22a…第1觸媒層
22b…第2觸媒層
23…支撐構件
24…淬熄流體供給管
24a…噴灑部
24b…吐出孔
Q…淬熄區
27…流量調整閥
29…溫度檢測部
30…第1蒸餾塔
31…目的物取出管
32…排出管
40…第2蒸餾塔
41…原料排出管
42…排出管

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：