

(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2005-298413

(P2005-298413A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 29/152
B01J 8/06
C07C 31/04
// C07B 61/00

F I

C O 7 C 29/152
 B O 1 J 8/06 3 O 1
 C O 7 C 31/04
 C O 7 B 61/00 3 O O

テーマコード (参考)

4 G O 7 O
 4 H O O 6
 4 H O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-117554 (P2004-117554)
 (22) 出願日 平成16年4月13日 (2004.4.13)

(71) 出願人 802000031
 財団法人北九州産業学術推進機構
 福岡県北九州市若松区ひびきの2番1号
 (72) 発明者 藤元 薫
 福岡県北九州市若松区ひびきの1-21-
 201
 (72) 発明者 朝見 賢二
 福岡県北九州市若松区高須西1-12-4
 (72) 発明者 黎 暁紅
 福岡県北九州市若松区ひびきの1-13-
 305
 Fターム(参考) 4G070 AA01 AB06 BB03 CA25 CB17
 CC01 DA21

最終頁に続く

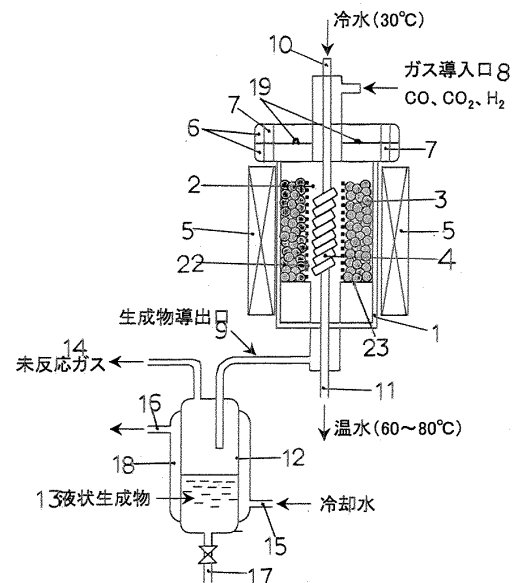
(54) 【発明の名称】 メタノールの高効率合成法及びそのための装置

(57) 【要約】

【課題】 簡潔、コンパクトな反応器で平衡転化率を超える転化率下に、水素及び酸化炭素を原料ガスとしてメタノール合成を遂行することができる反応プロセスを提供すること。

【解決手段】 水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成する方法であって、触媒層内に精製メタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面を存在せしめ、該冷却面においてメタノールを液化、滴下させて反応系外に抜き出し、平衡転化率を超える転化率下にメタノール合成を遂行する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成する方法であって、触媒層内に生成メタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面を存在せしめ、該冷却面においてメタノールを液化させて反応系外に抜き出し、平衡転化率を超える転化率の下でメタノール合成を遂行せしめるようにしたことを特徴とするメタノールの高効率合成法。

【請求項 2】

水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成する方法であって、反応容器の内部に一又は複数の多孔円筒を配置し、該多孔円筒外周面と前記反応容器内周面間に触媒充填部を形成するとともに、前記多孔円筒内部に前記触媒充填部で合成されたメタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面を有する冷却体を存在せしめて、前記冷却面において生成メタノールを液化、滴下させて該液状メタノールを反応系外に抜き出すようにしたことを特徴とするメタノールの高効率合成法。

10

【請求項 3】

水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成するメタノール製造装置であって、反応容器と、該反応容器内に一又は複数配置される多孔円筒と、前記反応容器内周面および多孔円筒外周面間に形成される触媒重点部と、前記多孔円筒内部に配設される、前記触媒充填部における生成メタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面をもつとともに冷媒流通手段を有する冷却体と、該冷却体における冷却面において液化、滴下するメタノールを反応系外に抜き出し回収するメタノール回収部とを有することを特徴とするメタノール製造装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平衡転化率を超える転化率で、水素および酸化炭素を主成分とする原料ガスからメタノールを合成する方法及びそのための装置に関する。

【背景技術】

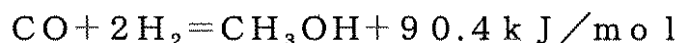
【0002】

メタノール（メチルアルコール）は、燃料として、また脂肪、樹脂、ワニス等の溶媒として、さらにホルマリンの製造原料、メチル化剤、エチルアルコールの変性などに用いられ、工業的には、水性ガスを原料として 200 ～ 300 の温度域で、5 MPa ～ 10 MPa といった高圧下に、銅・亜鉛を主成分とする触媒上で反応させて合成される。水素と一酸化炭素を主成分とする原料ガスからメタノールを合成するときの主反応は、次の通りである。

30

【0003】

【化 1】



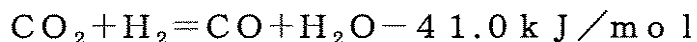
【0004】

メタノール合成の主反応は分子数減少反応であり、かつ高発熱反応である。メタノール合成の主反応である上記化 1 式の反応平衡におけるメタノール化率、温度、圧力の関係を図 5 に示す。図 5 から明らかなように、メタノール合成反応は低温、高圧であるほど有利であるが、実装置においては、経済的な観点から合成条件として、200 ～ 300 の温度域、5 MPa ～ 10 MPa の圧力域が採用されている。水素および一酸化炭素を主成分とする原料ガス中には二酸化炭素も含まれており、下記逆シフト反応により一酸化炭素に転化し、さらに化 1 式の主反応によってメタノールが合成される。

40

【0005】

【化 2】

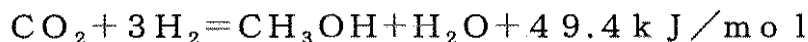


【0006】

また、二酸化炭素は下記反応によって直接メタノールに転化される。

【0007】

【化 3】



【0008】

10

メタノール合成反応は大きな発熱反応である処から、熱に弱い特性をもつ銅系触媒を有効に機能させるために、反応触媒層の温度制御がきわめて重要である。而して、従来、反応容器内に形成される触媒充填層内に二重管構造の冷却管を多数配設して、冷却管内管外壁面と外管内壁面との間の環状空間に冷却水を流通・上昇せしめて外管内壁面で熱交換し、水と水蒸気の混合流体を内管上端開口から下降せしめて下部に設けられているチャンバに集め、水蒸気ノズル排出口から流出せしめるようにして触媒層を所望の温度に維持するよう構成したメタノール合成反応器が既知である（たとえば、特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開昭 61 - 133136 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

しかしながら、従来技術において、発熱反応であるメタノール合成によって生じた熱は種々の手段によって系外に取り出されるが、何れも生成するメタノールの蒸気圧の露点以上の冷却温度である。このように従来技術においては、冷却温度が生成するメタノールの蒸気圧の露点以上であるために、平衡転化率を超える転化率の下でのメタノール合成が不可能であり、また転化率が平衡値に近づくと原料濃度が低下するために反応速度が低下し、反応器の効率が著しく低下する問題がある。

【0010】

本発明は、簡潔、コンパクトな反応器で平衡転化率を超える転化率下に、水素および酸化炭素を原料としてメタノール合成を遂行することができる反応プロセスを提供すること

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための請求項 1 に記載の発明は、水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成する方法であって、触媒層内に生成メタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面を存在せしめ、該冷却面においてメタノールを液化、滴下させて反応系外に抜き出し、平衡転化率を超える転化率下にメタノール合成を遂行せしめるようにしたメタノールの高効率合成法である。

【0012】

請求項 2 に記載の発明は、水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成する方法であって、反応容器の内部に一又は複数の多孔円筒を配置し、該多孔円筒外周面と前記反応容器の内周面間に触媒充填部を形成するとともに、前記多孔円筒内部に前記触媒充填部で合成されたメタノールの蒸気圧の露点以下の冷却面を有する冷却体を存在せしめて、前記冷却面において生成メタノールを液化、滴下させて該液状メタノールを反応系外に抜き出すようにしたメタノールの高効率合成法である。

40

【0013】

請求項 3 に記載の発明は、水素と酸化炭素を主成分とする原料ガスを、触媒の存在下に反応させてメタノールを合成するメタノール製造装置であって、反応容器と、該反応容器内に一又は複数配置される多孔円筒と、前記反応容器内周面および多孔円筒外周面間に形成される触媒重点部と、前記多孔円筒内部に配設される、前記触媒重点部における生成メ

50

タノールの蒸気圧の露点以下の冷却面をもつとともに冷媒流通手段を有する冷却体と、該冷却体における冷却面において液化、滴下するメタノールを反応系外に抜き出し回収するメタノール回収部とを有するメタノール製造装置である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、簡潔、コンパクトな反応器で平衡転化率を超える転化率下でのメタノール合成を1パスで達成できる。また、反応系において、未反応ガスをリサイクルするシステムが不要となるため、反応装置が著しく単純化される。さらに、小型の装置であっても高い生産性を持ち得る。また、生成メタノールの冷却を水で行えば50～80の温水を得ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明をその好ましい実施形態に則して説明する。

本発明は、水素および酸化炭素(CO、CO₂)を原料ガスとして、平衡転化率を超える転化率でメタノール合成を行う反応プロセスである。本発明は、触媒層中にそこでのメタノール蒸気圧の露点以下の冷却面を存在させて、この冷却面において生成メタノールを液化させ、この液相のメタノールを反応系外に抜き出すことによって濃度勾配場を生起・維持せしめ、而して、原料濃度を高い水準に維持して反応速度の低下を抑えるようにした点によって特徴づけられる。即ち、本発明においては、反応系内に生成メタノールが凝縮する温度場を設けて生成メタノールを液化・滴下させて系外に抜き出すことによって、反応サイトにメタノール濃度勾配場を生起・維持せしめている点に特徴があり、それによって反応系において、原料濃度が低下する因子を除去し続けるようにしている。

20

【実施例1】

【0016】

以下、一実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。図1に、本発明を実施するときの反応装置の一例を示す。図1において、1は反応容器であって、たとえば15MPaの圧力に耐え得る金属製たとえばステンレス鋼製の容器である。反応容器1は、この実施例においては図1に示すように、円筒形であり、その横断面中心部に反応容器1と軸心を共有する如く多孔円筒2が配設される。多孔円筒2にはその周壁に多数の孔22が穿設されており、気体はその孔22を通して多孔円筒2壁面を流通できるが、触媒充填層3における触媒は通過できない寸法(直径)とされている。触媒充填層3は、反応容器1内壁面と多孔円筒2外周面間の環状空間であって、トレイ23の上部に形成されている。

30

【0017】

4は冷却体であり、この実施例においては、銅製或はステンレス鋼(SUS316)製の冷却管である。冷却体(冷却管)4は多孔円筒内部に配置され、冷却面積を大ならしめるべく螺旋状に形成されている。必要に応じて、冷却面積を拡大するためにフィンが冷却管外周面に形成してもよい。冷却体(冷却管)4内部には、この実施例においては、水が冷媒として流通せしめられる。冷却水(常温)は、反応容器1上部の冷却水入口10から導入され、触媒充填層3において生成したメタノールと冷却体(冷却管)4内壁面において熱交換して昇温し、60～80の温水となって冷却水出口11から排出される。この熱交換によって生成メタノールは液化され滴下して反応容器1外に抜き出される。

40

【0018】

5はヒータであって、触媒充填層3における触媒の温度を220～240といった温度域まで昇温させるときに用いる。6はフランジであり、反応容器1を気密に保つべくフランジ締結用ボルト7にボルトを挿通しナットで緊締する。

19はシール材である。

【0019】

8は原料ガス導入口であり、ここから水素および酸化炭素を主成分とする原料ガスが反応容器1内上部空間に導入される。9は生成物導出口であって、触媒充填層3で生成し冷却体表面で液化され滴下した液状メタノールおよび未反応ガスからなる気液混合流体が導

50

出される。この気液混合流体はメタノール回収部（気液分離・貯留槽）12内に導入される。メタノール回収部（気液分離・貯留槽）12には、その外周部に冷却ジャケット18が付設されており、その下部の冷却水入口15から冷却水が導入され、上部の冷却水出口16から排出される。メタノール回収部（気液分離・貯留槽）12内の液状メタノール13は、液状メタノール抽出口17から抽出される。14は未反応ガスと気相メタノールの混合気体出口である。

【実施例2】

【0020】

図1に示す反応装置を用いて水素および酸化炭素を主成分とする原料ガスからメタノールを合成した。反応容器（外径：37mm、内径：25mm、高さ：160mm）1内に触媒充填層3を形成し内部のガスを合成（原料）ガスに置換した後、常法に従って触媒を活性化し反応を開始した。触媒として市販のメタノール合成触媒（CuO-ZnO-Al₂O₃）：10gを用いた。反応条件は、次の通りである。

合成（原料）ガス流量：200ml/分、圧力：10atm～40atm（1MPa～4MPa）、温度：220および240、合成（原料）ガスの組成：Ar=2.98%、CO=31.09%、CO₂=5.05%、H₂=残部

冷却体（冷却管）4における冷却水入口温度=30であり、出口温度は冷却水流量（125ml/分程度）により60～80の間で変動した。生成物導出口9の気相メタノールをガスクロマトグラフィー分析によってCO、CO₂の転化率を算出した。220で行った反応における結果を、図2に示す。図2において、横軸は圧力（atm）、縦軸はCO転化率である。圧力：40atm（4MPa）で、冷却体（冷却管）4に冷却水を通した反応におけるメタノールの純度は96.9%であった。

【0021】

図2から明らかなように、冷却体（冷却管）4に冷却水を通さない反応（印）は平衡反応に満たないが、冷却体（冷却管）4に冷却水を通した反応（印）は、25atm（2.5MPa）以上の圧力域での反応で平衡転化率を超え、40atm（4MPa）の圧力下の反応では、CO転化率が75%に達している。

【0022】

図3に、220で行った反応での生成物導出口9におけるCO₂とArの比を示す。図3において、横軸は圧力（atm）、縦軸は生成物導出口9におけるCO₂とArの比である。図3から明らかなように、冷却体（冷却管）4に冷却水を通さない反応（印）は平衡反応とほぼ同程度であるが、冷却体（冷却管）4に冷却水を通した反応（印）は、圧力：20atm（2MPa）以上の圧力域で、CO₂の比率が大きく減少しており、CO₂の転化率が向上していることが分かる。

【実施例3】

【0023】

合成（原料）ガス流量：200ml/分、圧力：10atm～40atm（1MPa～4MPa）、温度：220、冷却体（冷却管）4における冷却水流量：125ml/分、合成（原料）ガスの組成は実施例2における同一組成である。この実施例においては、冷却体（冷却管）4の材質を銅およびSUS316としたものについて、合成（原料）ガスからのメタノール合成を行った。その結果を図4に示す。図4に示すように、冷却体（冷却管）4の材質が銅である場合よりもSUS316である場合の方が、高い転化率下にメタノールの合成反応が進行している。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明は、天然ガスの改質或は石炭やバイオマスをガス化して得られるガスを原料としてメタノールを製造するプロセスとして好適に用いることができる。また、原料である合成ガスの50%～70%をメタノールとし、残余の未反応ガスを燃料とする複合システムを構築するときのメタノール合成プロセスとして利用可能である。さらに、小、中規模のメタノール製造プラントとして好適に用いることができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明のメタノール製造装置を示す模式図

【図2】本発明の高効率メタノール合成法による場合と、冷却によるメタノールの液化を行わない従来プロセスによる場合のCO転化率を、平衡反応の場合と併せ対比して示すグラフ

【図3】生成物導出口におけるCO₂とArの比を、本発明の高効率メタノール合成法による場合と、冷却によるメタノールの液化を行わない従来プロセスによる場合のCO転化率を、平衡反応の場合と併せ対比して示すグラフ

【図4】本発明において、冷却体（冷却管）の材質を銅およびSUS316としたときのCO転化率を、平衡反応の場合と併せ対比して示すグラフ 10

【図5】メタノール合成での反応平衡におけるメタノール化率、温度、圧力の関係を示すグラフ

【符号の説明】

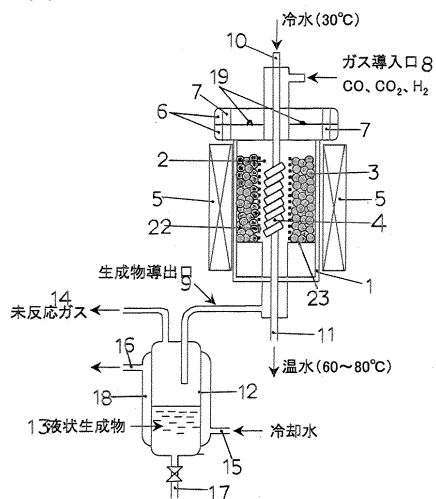
【0026】

- 1 反応容器
- 2 多孔円筒
- 3 触媒充填層
- 4 冷却体（冷却管）
- 5 ヒータ
- 6 フランジ
- 7 ボルト孔
- 8 原料ガス導入口
- 9 生成物導出口
- 10 冷却水入口
- 11 冷却水出口
- 12 メタノール回収部（気液分離・貯留槽）
- 13 液状メタノール
- 14 未反応ガス＋気相メタノール出口
- 15 冷却水入口
- 16 冷却水出口
- 17 液状メタノール抽出口
- 18 冷却ジャケット
- 19 シール材
- 22 孔
- 23 トレイ

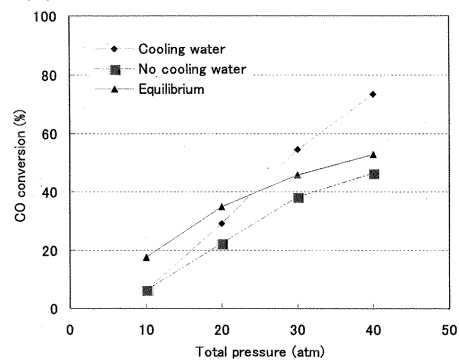
20

30

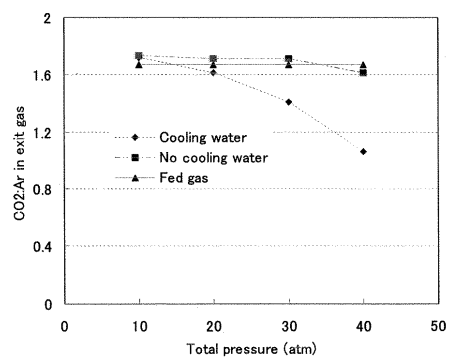
【図 1】



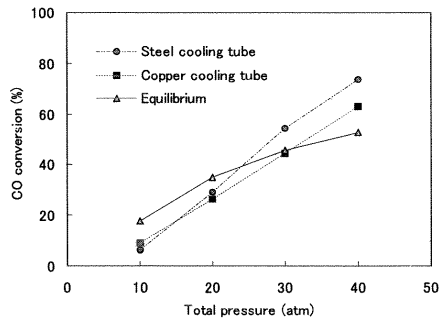
【図 2】



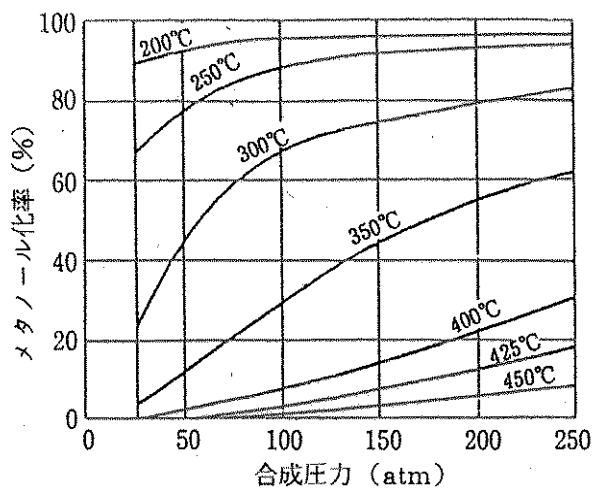
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC29 BA05 BA07 BA09 BA30 BD81 BE20 BE40 BE41
FE11
4H039 CA60 CL35