

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4362013号
(P4362013)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 29/151 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)C07C 29/151
C07C 31/04

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-549565 (P2000-549565)
 (86) (22) 出願日 平成11年4月29日 (1999.4.29)
 (65) 公表番号 特表2002-515468 (P2002-515468A)
 (43) 公表日 平成14年5月28日 (2002.5.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB1999/001335
 (87) 國際公開番号 WO1999/059945
 (87) 國際公開日 平成11年11月25日 (1999.11.25)
 審査請求日 平成17年11月21日 (2005.11.21)
 (31) 優先権主張番号 9810700.6
 (32) 優先日 平成10年5月20日 (1998.5.20)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)
 (31) 優先権主張番号 9811355.8
 (32) 優先日 平成10年5月28日 (1998.5.28)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 590004718
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
 JOHNSON MATTHEY PUB
 LIC LIMITED COMPANY
 イギリス国ロンドン、ハットン、ガーデン
 、40-42
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メタノールの合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素および酸化炭素類を含む合成ガスから、少なくとも 2 の合成ステージで、合成ループ内でメタノールを合成する方法であって、回収未反応ガス及びメークアップガスの一部から、1 またはそれ以上の合成ステージでメタノールを合成して反応ガス流を生じさせ、次いでメークアップガスを加え、そして合成メタノールの分離の前に、メークアップガスを加えて得られた混合物から 1 またはそれ以上のさらなる合成ステージで、さらなる量のメタノールを合成し、少なくともループの最終合成ステージは、冷却材としての加圧水との間接熱交換で行われることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

メークアップガスを、炭化水素供給原料の水蒸気改質により製造し、そして水蒸気改質に必要なプロセス水蒸気の少なくとも一部を、炭化水素供給原料を前記熱交換反応器内で製造される熱水の流れに接触させることにより導入する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

循環比が 1 ~ 3 の範囲である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 1 合成ステージの後に少なくとも 10 % のメークアップガスをループに加える、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 合成ステージの前にメークアップガスの一部を回収未反応ガスに加える、請求項 1 ~

4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

第1合成ステージが急冷反応器内で起こり、かつ第1合成ステージの後に50～95%のメークアップガスを急冷反応器からの反応ガスに加える、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

第1合成ステージがそのステージに供給されたガスとの熱交換で起こり、ここでメタノール合成により生じた熱を供給ガスに移動させ、そして回収未反応ガスを第1合成ステージに供給する前に30～90%のメークアップガスを回収未反応ガスに加える、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、メタノールの合成に関する。従来メタノールは、昇温昇圧したメタノール合成ループで製造されており、ここでは、水素、酸化炭素類、そして普通は不活性ガス（例えば窒素およびメタンなど）からなる合成ガスを、昇温昇圧下（典型的には200～300）、圧力は、典型的には絶対圧40～150バール）で、銅触媒上を通過させ、次いで生成反応ガスを冷却し、濃縮メタノールを分離し、そして未反応ガスを合成反応器に戻していた。未反応ガスを合成反応器に加える前に、新鮮な合成ガス（以下、メークアップガス（make-up gas）と称する）を好適な配置にあるループ（普通は回収未反応ガス）に加える。好適な場所のループからページを行い、不経済に高レベルの不活性物質の堆積を避ける。メークアップガスは、分離工程の前あるいは後に加えても良い。 20

【0002】

メタノールの合成は発熱反応であり、触媒の過熱を避けるために、触媒床で起こる反応の量の制限、および／または床の冷却が必要である。この目的を達成するために、種々のタイプの反応器が用いられてきた。例えば、冷たい急冷ガス（普通はメークアップガスと未反応回収ガスとの混合物）を触媒床または床の間に注入する反応器を用いることが提案されている。このような急冷床反応器の例は、GB 1105614号、EP 297474号、EP 359952号およびUS 4 859 425号に記載されている。また、床内に熱交換器を有し、反応で生じる熱を冷却材に移動させる反応器を用いることも提案されている。US 4 778 662号に記載されている処理（arrangement）では、合成反応器は、少なくとも触媒床の入口にわたって伸び、そして触媒床への入口の上にあるスペースの方に通じる冷却材管を有している：ここで冷却材は回収未反応ガスとメークアップガスとの混合物であり、反応物は生じた熱により所望の入口温度まで加熱される。GB 2 046618号に記載されている処理では、触媒を单一触媒床として配置し、ここに反応物を放射状に流し、そして冷却材（例えば加圧沸騰水）を循環させた熱交換管を提供する。 30

【0003】

合成するメタノールの量を増加させることがしばしば所望されている。US 5 252609号およびUS 5 631 302号の方法では、メークアップガスを合成ループに加える前に、予備的な合成工程に供することが記載されている。EP 7 902 26号の処理では、ループ内に一連の2つの合成反応器があることが記載されている：ここで第1反応器は沸騰水との熱交換により冷却され、一方第2反応器はメークアップガスと回収未反応ガスとの混合物との熱交換により冷却されている。 40

【0004】

より低い循環比でループを運転することにより、処理能力を増加させることもできる（ここで、循環比とは、分離器から回収されるガスの流速と、ループに供給されるメークアップガスの流速の比である）。従来のメタノール合成法では、この循環比は一般に3～7である。本発明では、低い循環比を採用でき、一般に1～4、特に1～3、そして好ましくは2.5未満、特に2未満である。しかし、予備的な合成工程の使用や、低循環比での運転は、予備的な合成工程またはループの第1合成ステージに供給されたガスの反応物分圧が比較的高くなることがあり、これが過反応および触媒床の過熱の発生を引き起こすとい 50

う問題を有する。

【0005】

我々は、この問題を解決することができる方法を開発した。本発明では、メタノールの合成を1またはそれ以上の合成ステージで回収未反応ガスから引き起こし、ここにはメーカーアップガスの一部を加えても良く、そして次いでメーカーアップガスの残りを加えて混合物を1またはそれ以上のさらなる合成ステージに通過させ、少なくともループの最終合成ステージは冷却材としての加圧水との間接熱交換で行われることを特徴とする。

【0006】

本発明に従い、我々は、水素および酸化炭素類を含む合成ガスから、少なくとも2の合成ステージで、合成ループ内でメタノールを合成する方法であって、回収未反応ガス（場合によりメーカーアップガスの一部と一緒に）から1またはそれ以上の合成ステージでメタノールを合成して反応ガス流を生じさせ、次いでメーカーアップガスを加え、そして合成メタノールの分離の前に、メーカーアップガスを加えて得られた混合物から1またはそれ以上のさらなる合成ステージで、さらなる量のメタノールを合成し、少なくともループの最終合成ステージは、冷却材としての加圧水との間接熱交換で行われることを特徴とする、前記方法を提供する。

10

【0007】

この最も単純な形態では、合成ループはメタノール合成の2つのステージを有し、ステージの間でメーカーアップガスを添加しそして少なくともループの最終合成ステージは冷却材としての加圧水との間接熱交換で行われる。ここで加圧水との間接熱交換での合成に使用される反応器を、水冷反応器（a water-cooled reactor）と称する。

20

【0008】

好ましくは、第1ステージは急冷反応器（a quench reactor）か、あるいは合成反応により生じた熱を熱交換により反応器の供給ガスに移動させた熱により、合成触媒が冷却される合成反応器内で起こり、これは例えば先述のU.S.4,778,662号に記載されている。2以上のステージを行う場合にも、やはり第1ステージが急冷反応器または前述の熱交換反応器内で起こり、そして少なくとも続くステージ（単数または複数）の最後が、水冷反応器内で行われることが好ましい。

【0009】

回収未反応ガスを第1合成ステージに供給する前に少なくとも5%のメーカーアップガスを回収未反応ガスに加えることが好ましい。特に循環比が低い（例えば2未満）場合には、第1合成ステージの後に、少なくとも10%、特に少なくとも30%のメーカーアップガスを、ループに加えることが好ましい。第1合成ステージの後にループに加えるメーカーアップガスの割合は、第1合成ステージに使用する反応器のタイプや、循環比に依存するだろう。第1合成ステージは、好ましくは断熱的に行われる。

30

【0010】

こうして、本発明の1の形式では、第1ステージは急冷反応器を用い、ここでは回収未反応ガスの一部または全部（場合によりメーカーアップガスの一部がここに加えられている）を入口に供給し、そして回収未反応ガスの残り（場合によりメーカーアップガスの一部との混合物である）を急冷ガスとして用いる。メーカーアップガスの残りを急冷反応器の出口からのガスに加え、そして次いで混合物を水冷反応器に供給する。

40

【0011】

第1合成ステージに急冷反応器を使用する場合、典型的にはたった約20~25%の回収未反応ガスが急冷反応器の入口に加えられる：残りにはメーカーアップガスを加えることができ、急冷ガスとして使用する。急冷反応器は、各床の間への急冷ガスの注入口を備えた合成触媒床を複数有していても良い。かかる反応器では、第1合成ステージの後に、すなわち水冷反応器（及び場合により急冷ガスの一部または全部）に供給される前に、少なくとも50%のメーカーアップガスを急冷反応器からの反応ガスに加えることが好ましい。

【0012】

合成反応により生じた熱を反応器への供給ガスへ熱交換することにより触媒を冷却するよ

50

うな熱交換反応器（例えば U S 4 7 7 8 6 6 2 号に記載されたタイプのもの）を第 1 ステージに使用し、回収未反応ガスを第 1 合成ステージに供給する前に大きな割合（例えば 30 ~ 90 %、特に 40 ~ 70 %）のメークアップガスを回収未反応ガスに加えることができる。第 1 合成ステージを出た後、残りのメークアップガスを加え、そして水冷反応器内に配置された 1 またはそれ以上の触媒床を通過させる。

【 0 0 1 3 】

水冷反応器は管の外側に循環する加圧水を備えた管内に配置された触媒を有していても良い。しかし触媒は、触媒床内に配置された冷却管を通過する加圧水を備えた单一床であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

メークアップガスは、しばしば水蒸気改質プロセスにより製造され、ここで炭化水素供給原料（例えば天然ガスなど）を昇圧下（例えば絶対圧 20 ~ 80 バールの範囲）、昇温下（例えば 700 ~ 1100 の範囲）で、触媒の存在下、水蒸気と反応させる。この改質反応は大きな吸熱反応であり、一般的には、少なくとも改質反応の一部は、供給原料 / 水蒸気混合物の通過する管（その管は、適当な媒質により外部的に加熱されている）の中に配置された触媒により操作される。

【 0 0 1 5 】

本発明では、水冷反応器からの加熱加圧水を使用して、メークアップガスを作るのに必要な水蒸気の少なくとも一部を供給することができる。次いで加熱加圧水を、好ましくはさらに加熱した後、炭化水素供給原料を改質反応に供する前に、炭化水素供給原料に直接接觸させる。このような、炭化水素供給原料と熱水との直接接觸を、ここでは湿潤（saturation）と称する。水を炭化水素供給原料に直接接觸させてるので、加圧水の圧力は改質反応に使用される圧力より等しいかまたは大きいという点で好ましいだろう。普通、昇圧下の供給原料（例えば天然ガス）を改質前に脱硫に供する。一般に、かかる所定の脱硫工程の後に加圧水との接觸を行うことが望ましい。

【 0 0 1 6 】

好適な処理では、改質を 2 つのステージで行う。第 1 ステージでは予備改質、すなわち供給原料 / 水蒸気混合物を、外部的に加熱した管内に配置された水蒸気改質触媒上（通常は不活性支持体上（例えばアルミナまたはカルシウムアルミニートセメント）に担持したニッケル）に通過させる。第 2 ステージでは予備改質ガス混合物を第 2 改質ステージに供し、ここでは部分的に酸素と燃焼させ第 2 改質触媒を通過させる。第 2 改質触媒は、普通は単一床として配置されており、ここでも普通は不活性支持体上（例えばアルミナまたはカルシウムアルミニートセメント）に担持したニッケルである。供給原料の量に対して使用する酸素の量を調整することにより、メタノール合成用の化学量論量の組成物に近い第 2 改質ガスを得ることができる。第 2 改質ステージを省くと、改質ガスはメタノール合成に必要とされるよりも水素が過剰になりやすく、特に、供給原料が天然ガスの時にそのようになりやすい。予備および第 2 改質を使用する好ましい態様の改質プロセスでは、予備改質は予備改質ステージに必要な加熱を備えた熱交換反応器内で行われ、この加熱は予備改質触媒を含む管を通過した第 2 改質ガスを通過することにより行う。

【 0 0 1 7 】

改質ガスを冷却し、そしてもある場合には、改質ガスを合成ループの圧力まで圧縮する前に過剰の水蒸気を濃縮する。改質ガスの冷却は、加圧水を炭化水素供給原料に接觸させる前に、加圧水をさらに加熱することを含むことが好ましい。さらに他の熱回収（例えば合成反応器に供給される加圧水の加熱、および生成物メタノール蒸留のための熱の供給など）を含んでいても良い。

【 0 0 1 8 】

本発明は添付図面により説明できる。

【 0 0 1 9 】

図 1 を参照すると、炭化水素供給原料（例えば天然ガス）を昇圧下（例えば絶対圧 45 バール）でライン 10 を通して流れ A として供給し、水素含有ガス 11（流れ B）と混合し

10

20

30

40

50

、そして熱交換器 12 および 13 に供給してここで脱硫に適した温度まで加熱する。ガスを容器 14 で脱硫触媒（例えばニッケルおよび／またはコバルトモリブデート）と、硫黄吸收材（例えば酸化亜鉛）の床に通過させここでガスの脱硫を行う。脱硫ガスは熱交換器 12 の加熱媒質として寄与し、そして次いでこれを流れ C として湿潤器（saturator）15 に通過させる。湿潤器 15 では、脱硫供給原料を、脱硫供給原料と同じ圧力下で加熱水に接触させ、ライン 16 を通して流れ D として供給する。次いで湿潤供給原料（例えば供給原料／水蒸気混合物）をライン 17 を通して加熱器 18 に供給し、ここでさらに加熱して、そして次いでライン 19 を通して流れ E として熱交換改質器 20 に供給する。熱交換改質器 20 は、水素改質触媒（例えばカルシウムアルミネートセメントに担持したニッケル）を含んだ複数の管 21 を有する。改質管 21 を、熱交換改質器 20 のシェルスペース 22 を流れる熱ガスにより加熱する。供給原料／水蒸気混合物は管 21 内で予備改質を受け、そして次いでライン 23 を通して流れ F として第 2 改質器 24 に供給される。第 2 改質器 24 では、予備改質ガスを流れ G としてライン 25 を通して供給された酸素と部分的に燃焼して、そして部分的に燃焼した混合物を第 2 改質触媒（例えばカルシウムアルミネートセメントに担持したニッケル）の床 26 に通過させ、ここで第 2 改質を受ける。得られる熱ガスは、水素および炭化酸素類、さらに未反応水蒸気および少量の未反応メタンを含み、次いで流れ H としてライン 27 を通して熱交換改質器のシェルスペース 22 に供給され、ここで改質管 21 の加熱に寄与する。部分的に冷却した第 2 改質ガスは、熱交換改質器 20 を流れ I としてライン 28 を通して出る。次いで第 2 改質ガスを熱交換器 29 , 30 および 31 の熱交換によりさらに冷却して第 2 改質ガスの水蒸気の露点未満にする。このようにして未反応水蒸気を濃縮して、そして流れ J として第 2 改質ガスから分離器 32 に分離する。次いで得られる脱水ガスを圧縮機 33 で圧縮し、所望の合成圧力下にある新鮮な合成ガス、すなわちメークアップガス（流れ K ）を形成する。メークアップガスをライン 34 （流れ L ）を通して（場合によりライン 35 （流れ M ）からも）合成ループに供給する。
10
20

【 0020 】

合成ループでは、ライン 35 を通して供給されたメークアップガスを、循環器 39 から流れ N としてライン 36 を通して供給された回収未反応ガスと混合する。次いで得られる混合物（流れ O ）をライン 38 を通して熱交換反応器 39 に供給する。合成ガスをメタノール合成触媒の床 41 に取り囲まれた管 40 を上向きに通過させる。合成触媒は典型的には、銅酸化物および他の金属（例えば亜鉛、クロム、アルミニウム、マグネシウムおよび／または希土類）からなる触媒前駆体の形の酸化銅を金属銅に還元した生成物である。銅／酸化亜鉛／アルミナ触媒を好ましく用いる。ガスが管 40 を上向きに通過する際に、ガスを所望の合成入口温度（典型的には 200 ~ 240 の範囲）まで加熱し、次いで合成触媒床を下向きに通過させる。管 40 を上向きに通過する流入ガス（incoming gas）の加熱により生じる熱でメタノールの合成が起こる。次いで、メタノールおよび未反応ガスを含んだ得られる反応ガスを、流れ P としてライン 42 を通して水冷反応器 43 に通す。
30

【 0021 】

メークアップガスをライン 34 を通して流れ L として供給し、そして水冷反応器 43 に入る前に混合物に加えて流れ Q を生じる。反応器 43 では、冷却材として通過させる改質圧力（例えば絶対圧 45 バール）と実質的に等しい圧力にある水を通過させるための複数の管 45 が通過するメタノール合成触媒床 44 に、部分的に反応した合成ガスを通過させる。加圧水の加熱により生じた熱により、ガスが床 44 を通過する際にさらなるメタノール合成が起こる。反応ガスが流れ R としてライン 46 を通して水冷反応器 43 を出て、そして熱交換器 47 でメタノールの露点未満まで冷却される。濃縮粗メタノールを分離器 48 に分離して、そして流れ S としてライン 49 を通して回収する。次いで粗メタノールを周知の方法により蒸留することができる。
40

【 0022 】

粗メタノールが分離される未反応ガスを流れ T としてライン 50 を通して循環器 37 に回収する。未反応ガスの一部をライン 51 を通してページ流れ U としてとる；ページの一部
50

をライン11を通して流れBとして供給される水素含有ガスとして供給し、一方残りをライン52を通してバージしそして燃料（例えば燃焼することができ、そして燃焼生成物を熱交換器18を加熱する熱として使用できる）として使用する。

【0023】

加熱加圧水はライン53を通して水冷反応器43を出て、そしてさらに熱交換器29内で加熱され、ライン16を通して湿潤器15に供給される加熱加圧水の流れDを提供する。時には、熱交換器29からの加熱加圧水をさらに熱交換器54（これも燃焼生成物バージガスにより加熱されている）内で加熱する必要があることがあり得る。湿潤器15からの過剰の水をライン55を通して排水する。過剰の水の一部をライン56を通して流れVとして排出する。残りに、メークアップ水を流れWとしてライン57を通して加え、そして混合物を熱交換器30内で加熱し、そして水冷反応器43にライン58を通して戻す。10

【0024】

時には、ライン53を通して反応器43を出て、ライン59（図1に点線で示されている）を通してライン58に流れXとして直接戻される加熱加圧水の一部を回収することにより、ライン58を通して水冷反応器43に入る冷却水の温度を上昇させ、こうして水冷反応器43に供給される冷却材流れYを流れXとライン58を通して供給される水との混合物にすることが望ましいことがあり得る。これは、水冷反応器43内の反応物の過剰な冷却を避ける、すなわち合成触媒がもはや充分に活性でないような温度まで冷却することを避けるのに望ましいであろう。

【0025】

熱交換器31をメークアップ水供給57の予備加熱および／または粗メタノールの蒸留用の熱の供給に使用することができる。流れJとして分離器32で分離される水の一部または全部および／または蒸留ステージのメタノール／水の流れをメークアップ水57の一部として回収することができる。20

【0026】

図2に示される他のメタノール合成ループでは、図1の熱交換器39を急冷反応器60と置き換え、さらに急冷反応器への供給を所望の合成入口温度まで加熱するための熱交換器61、62および63がさらに提供される。メークアップガスを流れMとしてライン35を通してループに供給し、ここで熱交換器61で加熱された回収未反応ガス（流れN）に混合することができる。得られる合成ガスの一部を熱交換器62および63で所望の合成入口温度まで加熱し、そして流れOとしてライン38を通して合成反応器60の入口に供給する。残りの合成ガスを流れO'をしてライン64を通して合成反応器60に急冷ガスとして供給する。典型的には、急冷ガスは合成反応器60内に複数の配置から注入される。合成反応器60からの反応ガスをライン42を通して熱交換器63に通し、そして次いで流れLとしてライン34を通して供給されるメークアップガスとさらに混合し、そして水冷反応器43に供給する。反応器43からの反応ガスを熱交換器62および61で冷却し、そして次いでさらに熱交換器47で冷却し、次いで分離器48に供給する。分離された未反応ガスの一部（流れT）を回収ガスとして循環器37に供給し、一方残りをバージ流れUとしてライン51を通してループからとる。30

【0027】

メークアップガスの一部をライン65を通して流れK'をして分配し、そして流れO'を增量して急冷ガス流れXを得ることもできる。

【0028】

図2では、点線で囲まれた領域にあるさらなる変更が示されている。このようにしてメタノールの形成量をさらに増加させるためにライン51を通してループからとったバージガス流れUをさらにメタノール合成ステージに供する。このようにしてバージガス流れUを供給／廃水熱交換器66に供給し、そして次いでさらに熱交換器67に供給して、ここで所望の合成入口温度まで加熱される。次いで加熱されたバージガスを流れQ'をして合成反応器68にさらに供給し、この合成反応器は反応器43のように加圧水により冷却されても良い。次いで反応バージガス（流れR'）を供給／廃水熱交換器66に供給し、50

そして冷却器 6 9 に供給し、次いでライン 7 0 を通して分離器 7 1 に供給して、ここで濃縮メタノールが流れ S' として分離される。残りの未反応ガス流れ U' をページ 5 2 としてとり、一方分離したメタノールをライン 7 2 を通してとり、そしてループ分離器 4 8 で分離されたライン 4 9 の濃縮メタノールに加える。ライン 1 1 を通して供給原料に加えられる水素に富んだガスをページ 5 2 からとることもできる。

【 0 0 2 9 】

本発明は、近傍の整数に丸めたあらゆる圧力、温度および流速 (k モル / 時間) における以下の計算実施例によりさらに説明される。

【 0 0 3 0 】

【 実施例 】

10

実施例 1 (比較実施例)

本実施例では、工程図は図 1 のスキームに従う。供給原料 (流れ A) は天然ガスであり、そしてメーカアップ水 (流れ W) は、分離器 3 2 で分離された濃縮物 (流れ J) と一緒になった新鮮な水と、粗メタノールの蒸留ステージで分離された幾つかのメタノールを含有する水蒸気とを含む。この比較実施例では全てのメーカアップガス (流れ K) を流れ M として循環器 3 7 からの回収未反応ガス (流れ N) に加える。ループを循環比 2 で運転する。水冷反応器 4 3 内の触媒の過剰な冷却を避けるために、反応器 4 3 を出る加熱水の実質的な部分をライン 5 3 を通して直接流れ X に戻す。水冷反応器 4 3 に必要な触媒の量は熱交換反応器 3 9 に必要な触媒の量の約 2 . 5 倍である。

【 0 0 3 1 】

20

あらゆる流れの流速、温度および圧力を以下の表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

表1

流れ	T(°C)	P (パール 絶対圧)	流速 (kmol/h)							
			CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₃ OH
A	20	45	3409*	0	22	0	12	16	0	0
B	40	45	20	4	17	0	105	4	0	1
C	230	45	3429*	4	39	0	116	20	0	1
D	257	45	0	0	2	57652	1	0	0	33
E	450	45	3429*	4	40	7652	117	20	0	34
F	693	40	2936	251	718	6083	3333	20	0	0
G	150	45	0	0	0	0	0	17	1669	0
H	975	40	224	2557	1125	6303	8536	37	0	0
I	528	39	224	2557	1125	6303	8536	37	0	0
J	40	38	0	0	2	6274	1	0	0	0
K	146	84	224	2557	1123	29	8535	37	0	0
L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M	146	84	224	2557	1123	29	8535	37	0	0
N	48	84	3278	706	2799	12	17486	587	0	141
O	80	84	3502	3263	3922	41	26022	624	0	141
P	265	82	3502	1857	3230	733	21135	624	0	2238
Q	265	82	3502	1857	3230	733	21135	624	0	2238
R	245	81	3502	751	3104	859	18545	624	0	3470
S	40	78	28	3	138	846	12	2	0	3321
T	40	78	3474	748	2967	13	18532	623	0	149
U	40	78	196	42	167	1	1046	35	0	8
V	202	45	0	0	0	191	0	0	0	0
W	102	45	0	0	2	7843	1	0	0	35
X	244	45	0	0	10	342101	4	0	0	198
Y	240	45	0	0	11	399753	5	0	0	231

* CH_{2.98} で表される高級炭化水素 398 kmol/h をさらに含む

【0033】

流れSの中のメタノールは、続く蒸留から回収されるメタノールの量よりも少なく、1日当たり約2525トンである。

実施例2

本実施例では、ループを循環比1で運転しそしてメークアップガス（流れK）の一部（約60%）を熱交換反応器39をバイパスさせて流れLとして供給し、そして熱交換反応器39からの廃水（流れP）に加えたこと以外は供給原料と条件は実施例1と同じである。以下の表2には流れの流速、温度および圧力を示す。熱交換反応器39に必要な触媒の量は実施例1の熱交換反応器に必要な量の半分であり、そして水冷反応器43に必要な触媒の量は実施例1の水冷反応器43に必要な量よりも約4%多い。メークアップガスの生成物中の流れ（水蒸気を含む）の流速、温度および圧力が実施例1と本質的に同じであるため、略してある。メークアップガス流れKの組成の僅かな違いは、合成ループから回収される水素含有流れBの組成および量の違いに起因する。

【0034】

【表2】

10

20

30

40

表 2

流れ	T (°C)	P (バール 絶対圧)	流速 (kmol/h)						
			CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CH ₃ OH
A	20	45	3409*	0	22	0	12	16	0
B	40	45	9	7	23	0	108	2	1
K	146	84	220	2560	1123	29	8513	35	0
L	146	84	132	1536	674	17	5108	21	0
M	146	84	88	1024	449	12	3405	14	0
N	49	84	772	602	1948	4	8952	127	74
O	75	84	860	1626	2397	16	12357	141	74
P	256	82	860	937	2005	409	9800	141	1156
Q	223	82	993	2473	2679	426	14908	162	1156
R	249	81	993	769	2638	467	11377	162	2901
S	40	78	12	4	164	462	12	1	2807
T	40	78	980	765	2473	5	11365	161	94
U	40	78	208	162	525	1	2413	34	20

* CH₂.₉₈ で表される高級炭化水素 398 kmol/h をさらに含む

10

20

【0035】

本実施例では、実施例 1 と比較してメタノールの生成量は減少しているが、循環器の所用電力は実施例 1 の約半分であり、そして必要な触媒の総量は実施例 1 で必要とされる量の約 89% である。

実施例 3

本実施例では、合成ループのみを示し、また図 2 の工程図に従う。

【0036】

流速 27987 kmol / 時間で、絶対圧約 84 バールで、そして温度 116 で供給されるメークアップガス（流れ K）を 3 つの流れに分割する。そのうちの一つ（流れ M）は総量の約 21% を占めており、これを合成ループに供給して、ここで流速 55000 kmol / 時間で循環器 37 から熱交換器 61 を通して供給される回収ガス（流れ N）と混合する。こうして系を循環比約 1.97 で運転する。得られる流れ M と N との混合物の 25% を熱交換器 62 および 63 に供給し、ここで加熱して流れ O として急冷合成反応器 60 の入口に供給する。次いで回収ガスとメークアップガスの流れ N と M との混合物の残り（流れ O'）をメークアップガスの第 2 部分（流れ K'）と混合して急冷流れ Z を形成する。流れ K' はメークアップガスの約 49% を占める。流れ Z を急冷反応器 60 の急冷ガスとして使用する。急冷反応器は、典型的には 5 つの触媒床を有し、床の出口温度が段階的に 280（第 1 床）から 260（最終床）に下がるように運転されている。前の床を出たガスが反応ガスと急冷ガスとの混合物が次の床に入る前に 215 ~ 220 の範囲の温度に下がるような割合で、急冷ガスを各床の間に供給する。反応ガス（流れ P）が温度 260 で、絶対圧 82 バールの圧力で、最終床を出る。反応ガス流れ P を熱交換器 63 で冷却し、そして次いでメークアップガスの残り（総量の約 30%）を流れ L として加え、245 のガス流れ Q を与え、これを水冷反応器 43 に供給する。この反応器は、出口温度 222 になるように運転する。水冷反応器 43 に使用する触媒の体積は急冷反応器 60 に使用する量の約 68% である。反応ガスは絶対圧 80 バールの圧力にあり、次いでこれを流れ R として熱交換器トレイン 62、61 および 47 に供給し、ここで 35 まで冷却してこれを分離器 48 に供給する。分離された粗メタノールを流れ S としてとり、一方分離された未反応ガス（流れ T）を回収流れとバージ流れ U とに分ける。絶対圧 80 バールの圧力の回収流れを循環器 37 に供給し、ここでこれを絶対圧 84 バールまで圧縮しそしてこれを熱交換器 61 に供給して流れ N を得る。

30

40

50

【0037】

バージ流れUを熱交換器66、67で220まで加熱して流れQ'をして加圧水で冷却した合成反応器68に供給する。反応器68の触媒の体積は急冷反応器60に使用されるものの約10.5%である。反応器68でさらなるメタノールが合成され、絶対圧79バール、温度221の反応バージガス流れR'を得る。反応バージガス流れR'を熱交換器66、69で35まで冷却し、分離器71に供給する。未反応ガスをバージ流れU'をしてとり、分離した粗メタノールの流れS'をループ分離器48からの粗メタノールの流れSに加えて最終粗メタノール生成物流を得る。

【0038】

流れの成分の流速および温度を以下の表3に示す。

【0039】

【表3】

表3

流れ	温度 (°C)	流速 (kmol/h)						
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CH ₃ OH
K	116	952	4193	2064	46	20648	84	0
M	116	200	881	433	10	4336	18	0
N	114	5540	799	2068	20	45861	501	212
O	223	1435	420	625	7	12549	130	53
O'	114	4305	1260	1876	22	37648	389	159
K'	116	467	2055	1011	23	10118	41	0
Z	115	4772	3314	2887	45	47765	430	159
P	260	6207	1610	2238	1327	52241	560	3611
L	116	286	1258	619	14	6194	25	0
Q	245	6492	2868	2857	1341	58436	585	3611
R	222	6492	934	2493	1704	53478	585	5908
S	35	35	2	83	1681	21	1	5661
T	35	6458	931	2410	23	53457	584	247
U	35	918	132	342	3	7596	83	35
R'	225	918	31	115	231	6710	83	364
U'	35	916	31	113	4	6709	83	25
S'	35	2	0	2	226	1	0	340
S + S'	35	37	2	85	1907	22	1	6001

【0040】

実施例4(比較実施例)

比較のために、実施例3を繰り返したが、熱交換器63と水冷反応器43を省略し、急冷反応器60からの反応ガス流れPを熱交換器トレイン62、61、47に直接供給する。メークアップガスの総量(流れK)は16804kモル/時間に減少する。こうして系を循環比3.27で運転する。流れMはメークアップガスの総量の25%を形成する。実施例3のように流れMとNとの混合物の25%を熱交換器62に供給し、そして流れOとして急冷反応器60の入口に供給する。流れMとNとの混合物の残り(75%)は流れO'を形成し、そしてメークアップガスの残り(75%、流れK')と混合して急冷ガス流れZを形成する。

【0041】

流れの成分の流速および温度を以下の表4に示す。

【0042】

【表4】

10

20

30

40

表 4

流れ	温度 (°C)	流速 (kmol/h)						
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	CH ₃ OH
K	116	572	2517	1239	28	12397	50	0
M	116	143	629	310	7	3099	13	0
N	99	5531	1461	1665	21	45612	500	210
O	218	1419	523	494	7	12178	128	53
O'	100	4256	1568	1481	21	36534	384	158
K'	116	429	1888	929	21	9298	38	0
Z	104	4684	3456	2411	42	45831	422	158
P	260	6103	1609	1871	1082	50171	550	3613
S	35	21	2	40	1059	12	1	3382
T	35	6082	1607	1831	23	50159	550	231
U	35	551	146	166	2	4546	50	21
R'	221	551	12	50	118	3933	50	270
U'	35	550	12	49	2	3932	50	16
S'	35	2	0	1	116	1	0	254
S + S'	35	22	2	41	1174	13	1	3636

【0043】

10

実施例 3 と比較により、水冷反応器 4 3 の追加、および急冷反応器 6 0 の間にメークアップガスの一部を添加することにより、従来の合成ループの性能を向上させ、循環器 3 7 の負荷を増加することなくメタノールの合成量を約 6 5 % 増加させることができる。

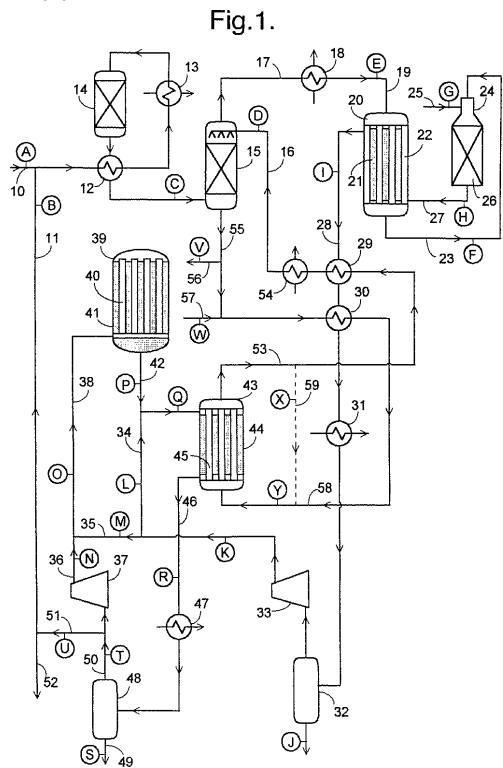
20

【図面の簡単な説明】

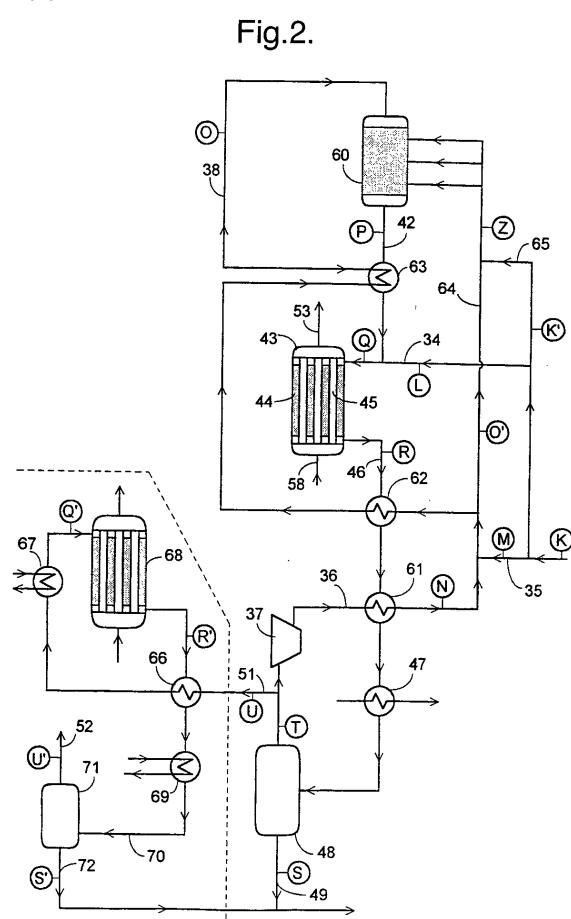
【図 1】 本発明の一態様の工程図である。

【図 2】 図 1 に示す工程図における、他のメタノールループ処理の工程である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 9904649.2

(32)優先日 平成11年3月2日(1999.3.2)

(33)優先権主張国 英国(GB)

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100107386

弁理士 泉谷 玲子

(72)発明者 フィットパトリック, テレンス・ジェームズ

イギリス国ティーエス9・7エイダブリュー クリーブランド, ミドルズバラ, カービー・イン・

クリーブランド, バスビー・レーン, ウェインガース

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特表平10-508604 (JP, A)

特開平7-304698 (JP, A)

特開平7-126201 (JP, A)

特開平5-97732 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/151, 31/04