

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256239

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 31/04		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-39932

(22)出願日 平成5年(1993)3月1日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 山口 正俊

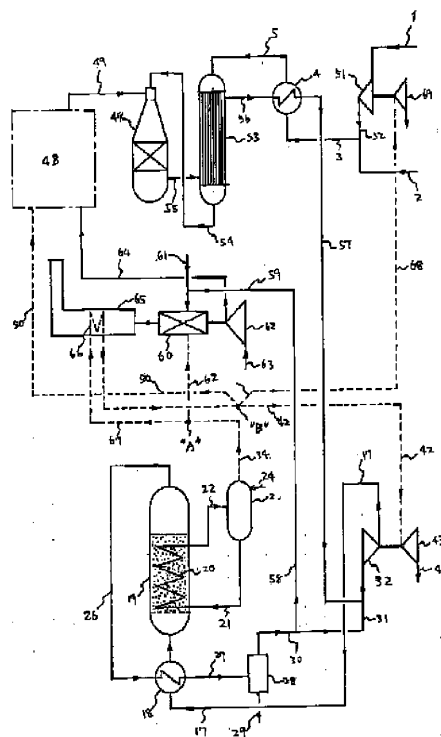
新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

(54)【発明の名称】 メタノールの製造法

(57)【要約】

【構成】炭化水素からメタノールを製造する方法において、メタノール合成反応器に内部に伝熱管を有する流動層触媒反応器を使用し、該反応器より得られた高圧蒸気をメタノール製造装置における圧縮機類の動力に回収し、またガスタービンや酸素分離装置の動力に用いる。

【効果】高いエネルギー効率を有し、大型化にも有利なメタノール製造装置が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素からメタノールを製造する方法において、(1)炭化水素と水蒸気の混合ガスを間接加熱による接触反応を行い、水素、一酸化炭素および二酸化炭素を有効成分とする合成ガスを製造する工程と、(2)内部に伝熱管を有する流動層触媒反応器を用いて、60～120気圧でメタノール合成反応を行うと共に、反応熱を該伝熱管を介して飽和水に伝達して40～60気圧の高圧蒸気を発生させる工程を有し、工程(2)で得られた高圧蒸気から動力を回収することを特徴とするメタノールの製造法。

【請求項2】工程(1)において間接加熱による接触反応により10～25気圧 850～900℃の合成ガスを得る請求項1のメタノールの製造法。

【請求項3】工程(1)において間接加熱による接触反応により30～45気圧 750～800℃の一次改質ガスを得た後、酸素ガスを加えて部分酸化反応を行い、更に断熱接触反応によって930～1000℃の二次改質ガスを得る請求項1のメタノールの製造法。

【請求項4】工程(1)において間接加熱による接触反応により60～120気圧 700～800℃の一次改質ガスを得た後、酸素ガスを加えて部分酸化反応を行い、更に断熱接触反応によって980～1080℃の二次改質ガスを得、該二次改質ガスを間接加熱による接触反応の熱源に用いる請求項1のメタノールの製造法。

【請求項5】高圧蒸気から回収した動力を合成ガス圧縮機、合成ガス循環機又は原料炭化水素ガス圧縮機に用いる請求項1のメタノールの製造法。

【請求項6】高圧蒸気をガスタービンエンジンに導入して動力を回収する請求項1のメタノールの製造法。

【請求項7】高圧蒸気から回収した動力を酸素製造のために用いる請求項2又は請求項3のメタノールの製造法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭化水素からのメタノール製造法に関し、詳しくは流動層触媒反応器を用いてメタノールを合成する炭化水素からのメタノールの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】メタノールは低公害で輸送が容易な安価な燃料として大量に使用するために、5000T/D 或いは10000T/D以上の能力を持つ超大型装置の開発が要請されている。近年、このような燃料用メタノールを製造するための超大型装置への対応としての流動層触媒反応器の開発が行われている。たとえば特開昭60-84142号、特開昭60-122040号および特開昭60-106534号にはメタノール合成用流動層触媒の製造法が記載されており、また特開昭63-211246号には流動層触媒を用いてメタノール合成を行う場合の触媒および反応の条件が記載されている。

【0003】このような大型のメタノール製造装置の開

発において最も問題となるのは炭化水素より合成ガスを製造するためのガス改質装置の大型化であり、従来の水蒸気改質装置では改質炉で反応管を外熱する方式であるため、メタノール製造装置は1500～2000T/Dが大型化の限界となっている。大型装置におけるガス改質装置として、水蒸気改質と部分酸化を組み合わせる方式が最近注目されている。これは炭化水素と水蒸気を混合して一次改質反応を行った後、酸素を加えて部分酸化と二次改質反応を行い、得られた高温のガスを一次改質反応の加熱源とするものである。この方式は他から熱を供給することなく反応管を外熱する改質炉を用いる必要が無いこと、従って高圧の合成ガスを得ることができるので合成ガスの圧縮機を用いて昇圧せずに合成反応を直接行うこともできること等の利点があり、高圧下で改質反応が行われるので装置の大型化が容易である。このように一次改質反応と二次改質反応を行う自己熱交換型反応器については、特開昭60-186401号、特開平1-261201号、特開平2-18303号等に具体的な構造が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】大型のメタノール製造装置の開発におけるエネルギー効率の向上が求められており、ガス改質装置においては上記の如く一次改質反応と二次改質反応を行う自己熱交換型反応器の開発が進められているが、メタノール合成装置では従来、固定触媒反応器において反応熱を有効に回収してプロセスで使用する方法的な開発が行われている。しかしながら固定触媒反応器では反応部と熱回収部の温度差が有することから反応熱の回収に限界があり、また反応器における反応率を高めることが困難である。従って反応器からの反応ガスからメタノールを分離した後、大量のガスを反応器に循環せねばならず、その圧縮動力を要すると共に反応器が大きくなることからメタノール合成装置の大型化が限定されることになる。本発明の目的は、高いエネルギー効率を有し、より大型化することができるメタノールの製造法を開発することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の如き課題を有するメタノールの製造法について鋭意検討した結果、メタノール合成装置において流動層触媒反応器を用いることにより、反応熱が高圧蒸気としてより効率良く回収され、これをプロセスにおいて有効に使用することにより、高いエネルギー効率を有し、より大型化できるメタノールの製造法が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、炭化水素からメタノールを製造する方法において、(1)炭化水素と水蒸気の混合ガスを間接加熱して接触反応を行い、水素、一酸化炭素および二酸化炭素を有効成分とする合成ガスを製造する工程と、(2)内部に伝熱管を有する流動

層触媒反応器を用いて、60～120 気圧でメタノール合成反応を行うと共に、反応熱を該伝熱管を介して飽和水に伝達して40～60気圧の高圧水蒸気を発生させる工程を有し、工程(2) で得られた高圧蒸気から動力を回収することを特徴とするメタノールの製造法である。

【0007】流動層触媒反応器は従来の固定触媒層反応器と比較して、①反応ガスの伝熱効率が高いので、より高圧の水蒸気が多く回収できること、②触媒層内の温度分布が均一であるため高い反応率が得られ反応ガスの循環量が削減されること、③副反応生成量が減少し蒸留精製が容易となること、及び④触媒層における圧損失が小さいこと等の特性があるが、本発明の方法は、流動層触媒反応器を用いることにより熱回収の高度化とプロセスの消費エネルギーが削減が図られることを利用して、メタノール製造装置全体のエネルギー効率を高めるものである。本発明における合成ガス発生装置には、特に前述の一次改質反応と二次改質反応を行う自己熱交換型反応器を用いることにより、更に高いエネルギー効率を有した大型メタノール製造装置を得ることができる。以下、本発明の方法について詳細に説明する。

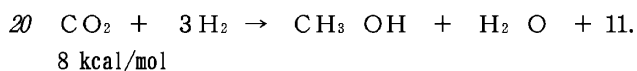
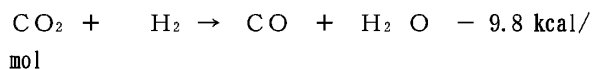
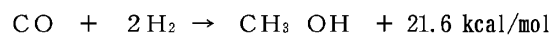
【0008】工程(1) における原料の炭化水素には通常メタンを主成分とする天然ガスが用いられるが、立地条件によりLPGやナフサ等も用いられる。また原料の原単位を改善するために炭化水素と共に合成系よりのパージガスを混合することが行われる。水蒸気改質触媒には通常ニッケル系触媒が用いられるが、改質触媒の活性低下を避けるために原料の炭化水素は予め脱硫しておく必要がある。炭化水素とスチームの混合ガスのスチーム/カーボン比が通常 2.0～3.5 程度となるように水蒸気を使用され、400～550℃に予熱して反応器に供給される。

【0009】水蒸気改質反応は炭化水素と水蒸気の混合ガスを間接加熱して接触反応を行い、700～900℃の改質ガスが得られる。この高温の改質ガスは種々の熱回収が行われた後、冷却されて水素、一酸化炭素および炭酸ガスを有効成分とする合成ガスとなる。なお後述するように間接加熱して接触反応を行った後、酸素を加えて部分酸化を行い、更に改質触媒を用いて二次改質反応を行うことも行われる。一次改質反応のみの場合の改質ガス温度は 850～900℃であり、目的とする反応率を得るために圧力は10～25気圧程度が限界となるが、部分酸化と二次改質反応を行う場合には 930～1000℃の二次改質ガスが得られるので一次改質ガス温度を 750～800℃とし、圧力を30～45気圧程度に上げることができる。また上記の如く二次改質ガスを一次改質反応の熱源に用いる場合には酸素量を増加して 980～1080℃の二次改質ガスを得るようにすれば、一次改質ガスの温度を 700～800℃、圧力を60～120 気圧として、合成ガス圧縮機を使用しないプロセスとすることができる。

【0010】すなわち一次改質ガスを部分酸化した後二

次改質反応を行う場合には、ガス改質装置の圧力を上げることができ、合成ガス圧縮機の動力が削減されるので、メタノールプロセスのエネルギー効率を高めることができ、またガス改質装置が高圧化により小型化されるので大型メタノール装置に有利となるが、酸素ガスが必要なので別に酸素分離装置が必要となる。また二次改質ガスを一次改質反応の熱源に用いるようにすれば、一次改質反応管内と加熱ガスの圧力差が小さくなるので熱交換式の反応器を用いることができ、外熱式の改質炉が不要となるので、更にガス改質装置が高圧化できるようになると共に大型化への対応が容易となる。ガス改質装置の圧力をメタノール合成装置の圧力と同等とすれば合成ガス圧縮機を無くすることができる。

【0011】工程(2) では流動層触媒反応器が用いられ、水素、一酸化炭素および炭酸ガスから次の反応式によるメタノール合成反応が行われる。



メタノール合成反応には通常、銅系触媒が用いられ、温度 200～300℃、圧力60～120 気圧で反応が行われる。メタノール合成反応のための流動触媒には通常、シリカ、アルミナ、ジルコニウム等の強固な担体に触媒成分を担持した触媒が用いられ、触媒の粒子径は 1～250 μm である。

【0012】メタノール合成反応は内部に伝熱管を有する流動層触媒反応器を用られ、反応熱は該伝熱管を介して飽和水に伝達して40～60気圧、好ましくは45～55気圧の高圧蒸気が回収される。得られた高圧蒸気は工程(1)の原料水蒸気に用いられる場合もあるが、この蒸気より合成ガス圧縮機、合成ガス循環機又は原料炭化水素ガス圧縮機等の動力源として用いることによりメタノール製造装置のエネルギー効率を高めることができる。またメタノール合成装置のパージガス等を用いてガスタービンによる動力回収が行われるが、このガスタービンの燃焼室に燃料と共に高圧水蒸気を導入することにより、水蒸気から動力が回収されると共に排気中の NOx が低下する。

【0013】なお部分酸化を行う場合の酸素分離装置は一般に深冷分離法やPSA法が用いられ、部分酸化に用いる酸素ガスは通常、純度 98%以上である。流動層触媒反応器より回収された高圧蒸気は酸素分離のための空気圧縮機や深冷分離の冷凍機の動力源としても用いられ、上記の如きガスタービンを用いることができる。また部分酸化を行う場合にその酸素ガスと共に原料炭化水素の一部を混入して部分酸化を行うことができ、更に原料水蒸気の一部を混入することもできる。このように部分酸化時に原料炭化水素と原料水蒸気の一部を混入すること

により、一次改質反応管における負荷が削減される。

【0014】次に図面を用いて本発明の実施態様を説明する。上記の如く本発明における工程(1)のガス改質装置は(a)一次改質のみの場合、(b)一次改質ガスを部分酸化して更に二次改質を行う場合、(c)高温の二次改質ガスを一次改質反応の熱源に用い、改質圧力を更に高くする場合があります、各々の場合について説明する。

【0015】図1は(a)のガス改質装置が一次改質のみの場合の一例の系統図であり、一般的な水蒸気改質装置と合成ガス圧縮機および流動層触媒反応器を組み合わせたメタノール製造装置である。原料炭化水素は脱硫処理後、流路1より導入され、流路2からの原料水蒸気と混合される。該混合ガスは流路3を経て混合ガス加熱器4で400~550℃に加熱され、流路5を経て一次改質反応管6へ導入される。一次改質反応管にはNi系触媒が充填されており、一次改質炉7において流路8からの燃料の燃焼より一次改質反応管6を加熱し、水蒸気改質反応が行われる。改質炉7の燃焼廃ガス対流部9には混合ガス加熱器4の他に高圧蒸気加熱器I10等が設置されて熱回収が行われ、燃焼廃ガスは最終的に150~170℃となつて大気に放出される。

【0016】一次改質反応管6を出るガスは、圧力10~25気圧、温度850~900℃であり、原料炭化水素の約90%以上が改質され、メタノール合成に必要な H_2 、CO、 CO_2 と未反応の水蒸気が含まれおり、流路11から合成ガス圧縮機の吸入12に至る間に、高圧蒸気加熱器II13等の幾つかの熱回収と冷却が行われ、凝縮水が分離されて30~40℃で合成ガス圧縮機14に導入される。この合成ガス圧縮機14では合成ガスを60~120気圧に圧縮し、流路15を経て合成系に送られる。この合成ガスは流路16よりの循環ガスと合流して流路17を経て、合成ガス加熱器18で180~230℃に加熱されてメタノール合成反応器19に導入される。該反応器19には流動触媒が充填されており、240~280℃でメタノール合成反応が行われる。

【0017】メタノール合成反応器内には多数の伝熱管20が設置されており、流路21からのボイラ水が加熱されて沸騰し、流路22を経て気水分離器23において高圧蒸気とボイラ水が分離される。また気水分離器23には流路24から高圧蒸気発生量に見合うボイラ給水が供給される。該反応器19には流動触媒が充填されて高い伝熱効率が得られることから、40~60気圧程度の高圧蒸気が回収される。

【0018】メタノール合成反応器19からの反応ガスは流路26と流路27の間で合成ガス加熱器18等の幾つかの熱回収と冷却が行われ、メタノール分離器28で粗メタノールが分離されて流路29から蒸留工程に送られる。メタノール分離器28からの未反応ガスは循環ガスとして流路30および流路31を経て合成循環ガス圧縮機32に導入される。なお一部の未反応ガスはパージガスとして流路33から拔出されて、主に改質炉の燃料として流路8に混合さ

れる。合成循環ガス圧縮機32では4~6気圧程度昇圧されて流路16を経て合成ガスと合流される。

【0019】メタノール合成反応器から回収された高圧蒸気は流路34からA点において分割されて一部は流路35を経て原料水蒸気に使用される(なお点線は回収された高圧蒸気の流路を示す)。また他の回収高圧蒸気は流路36および流路37を経て高圧蒸気加熱器I10および高圧蒸気加熱器II13に送られて過熱蒸気となり、流路38と流路39が集合したB点を経て流路40より合成ガス圧縮機タービン41を駆動し、また流路42より合成循環ガス圧縮機タービン43を駆動する。なお各タービンの排気は流路44および流路45を経て冷却・凝縮系に送られる。

【0020】図2は(b)一次改質ガスを部分酸化して更に二次改質を行う場合の一例を示す系統図であり、一次改質反応管6を出るまでのフローは図1と同様である。但し(b)の場合は一次改質反応の後に部分酸化と二次改質反応が行われることから高い圧力でガス改質が行われるようになり、一次改質反応管6からの反応ガスは圧力30~45気圧、温度750~800℃である。従って一次改質反応管6からの反応ガスの改質率は30~50%となり、流路46より二次改質炉47に導入される。

【0021】部分酸化に用いられる酸素ガスは酸素分離装置48において製造される。この酸素ガスは流路49より二次改質反応器47に導入され、部分酸化が行われた後、改質触媒により二次改質反応が行われる。二次改質後のフローは図1の流路11以降のフローと同様である。但し(b)の場合は改質圧力が高くなるので、合成ガス圧縮機14の所要動力が削減され、またガス改質装置が小型化されるので大型装置に有利となる。メタノール合成反応器から回収された高圧蒸気は流路50から空気分離装置48における空気圧縮機や冷凍機等の動力源にも用いられる。

【0022】図3は(c)高温の二次改質ガスを一次改質反応の熱源に用い、改質圧力を更に高くする場合一例を示す系統図である。この場合には改質圧力を60~120気圧と高くするので、原料炭化水素は流路1より先ず原料炭化水素圧縮機51に導入して昇圧した後、流路52を経て、流路2からの原料水蒸気と混合される。該混合ガスは流路3を経て混合ガス加熱器4で400~550℃に加熱され、流路5を経て一次改質反応器53へ導入される。一次改質反応器は多数の反応管を有し図1および図2と同等なNi系触媒が充填されている。この反応管は外部より高温の二次改質ガスにより加熱され、温度700~800℃となり、炭化水素の約25~35%が改質される。

【0023】得られた一次改質ガスは流路54より二次改質反応器47に導入される。部分酸化に用いられる酸素ガスは酸素分離装置48において製造され、流路49より二次改質反応器47に導入され、部分酸化が行われた後、改質触媒により二次改質反応が行われる。二次改質触媒層からの反応ガスの温度は980~1080℃であり、炭化水素の約90%以上が改質される。得られた高温の二次改質ガス

は流路55から一次改質反応器53へ導入され内部反応管を加熱する。前述の如く部分酸化に用いられる酸素ガスに原料炭化水素の一部を混入すれば一次改質反応器の負荷が削減される。また一次改質反応器53と二次改質反応器47は一体化することもでき、種々の構造が提案されている。二次改質ガスは一次改質反応器内の反応管を加熱した後、流路56から流路57の間において図1と同様に熱回収と冷却が行われ、凝縮水が分離された後、合成ガス圧縮機を用いずに合成循環ガス圧縮機32に導入される。流路17以降のメタノール合成装置のフローは図1と同様である。

【0024】図3においてはメタノール合成装置のパージガスを流路58から抽出し、流路59を経てガスタービンエンジン60に導入して動力回収を行う場合である。ガスタービンエンジン60にはパージガスと共に他の燃料が流路61から供給され、更に流路62からはメタノール合成器で回収された高圧蒸気も供給される。このようにガスタービンエンジン60に燃料と共に高圧水蒸気を導入することにより、水蒸気から動力が回収されると共に排気中のNO_xが低下する効果が得られる。なおこのガスタービンは空気圧縮機62に直結されており、流路63よりの空気は圧縮されて流路64を経て酸素分離装置48に導入される。高圧蒸気の加熱は図1および図2で示したものの他に、ガスタービンの排気ダクト65に設置した高圧蒸気加熱器III 66においても行われ、流路67からメタノール反応器よりの高圧蒸気が供給される。また過熱高圧蒸気は流路

原料炭化水素	分流① (流路1)	分流②	組成
CH ₄	3380.6 kg-mol/h	2253.5 kg-mol/h	78.67 mol%
C ₂ H ₆	277.4	184.9	6.45
C ₃ H ₈	107.4	71.9	2.51
C ₄ H ₁₀	49.3	32.9	1.15
C ₅ H ₁₂	16.8	11.2	0.39
C ₆ H ₁₄	5.9	3.9	0.14
CO	26.9	18.0	0.63
CO ₂	66.6	44.5	1.55
H ₂	343.6	229.0	8.00
N ₂	18.4	12.2	0.43
H ₂ O	0.1	0.1	0.00
CH ₃ OH	3.6	2.4	0.08
合計	4297.0	2864.5	100.00
原料水蒸気 (流路2)	13726.1 kg-mol/h		
酸素ガス (流路49)			
O ₂		3068.4 kg-mol/h	99.50 mol%
N ₂		15.4	0.50
合計		3083.8	100.00

【0028】二次改質出口 (流路55) の温度は約1030℃であり、一次改質反応器における熱交換後 (流路56) は約 570℃であった。その流量と組成は次の通りである。

68から原料炭化水素圧縮機タービン69にも送られ、動力回収が行われる。

【0025】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。上記の如く本発明の概略フローとしては図1～3が考えられるが、プロセスの熱効率と大型化の面で図3のフローが最も有利と見られることから、図3のフローにおけるプロセス計算結果の一例を実施例に示す。

【0026】図3において流路1 より原料炭化水素を25気圧26℃で供給し、原料炭化水素圧縮機51で87気圧に昇圧した。なおフローには示されていないが、メタノール合成装置のパージガスの一部を脱硫のために原料炭化水素に混合した。この原料炭化水素を二つに分流し、分流①は流路2 からの原料水蒸気と共に一次改質反応器53に、分流②は流路49からの酸素ガスと共に二次改質反応器47に導入した。流路2 からの原料水蒸気は85気圧 400℃であり、分流①の原料炭化水素との混合ガスを混合ガス加熱器4 で 500℃に加熱して一次改質反応器53に導入した。また酸素ガスは86気圧、 250℃で分流②の原料炭化水素と共に二次改質反応器47に導入した。各フローの流量と組成は次の通りである。なお、以下の表中のCH₃ OHはジメチルエーテル等の副成物を含む数値である。

【0027】

【化1】

9

10

【化2】 二次改質出口ガス (流路55)		
CH ₄	767.3 kg-mol/h	2.22 mol%
CO ₂	1943.7	5.61
CO	5070.2	14.65
H ₂	15613.2	45.11
N ₂	46.0	0.13
H ₂ O	11172.3	32.28
合計	34612.7	100.00

【0029】この合成ガスの熱回収と冷却を行い凝縮水を分離した後、メタノール合成装置のパージガスをPSA分離して得られた水素ガス 458.1 kg-mol/h と流路31からの合成循環ガスを混合して75.5気圧で合成循環ガス*

入口ガス (流路17)

	kg-mol/h	mol%
CH ₄	29325.1	25.93
CO ₂	8760.3	7.74
CO	8806.3	7.79
H ₂	63774.6	56.39
N ₂	1888.0	1.67
H ₂ O	41.7	0.04
CH ₃ OH	497.0	0.44
合計	113093.0	100.00

【0031】メタノール合成反応器の出口反応ガスは熱回収と冷却を行い、メタノール分離器28において40℃で凝縮した粗メタノールを分離した。分離されたガスと粗*

分離ガス (流路30)

	kg-mol/h	mol%
CH ₄	29243.4	32.03
CO ₂	6980.2	7.64
CO	3825.9	4.19
H ₂	48848.5	53.49
N ₂	1886.5	2.07
H ₂ O	20.3	0.02
CH ₃ OH	509.0	0.56
合計	91313.8	100.00

【0032】この分離ガスの一部 (2140.8 kg-mol/h)はパージガスとして流路58より拔出し原料炭化水素の脱硫、PSA装置および動力回収用ガスタービンに使用した。メタノール合成反応器より回収された 185.2 T/Hの高圧蒸気の内、19.2 T/Hは上記パージガスおよび他の燃料を用いた出力 21000 KW/H のガスタービンエンジンの燃焼室に導入して NOxの低下と動力回収を行った。残る 166 T/Hの高圧蒸気は、高圧蒸気加熱器 I 10、高圧蒸気加熱器 II 13および高圧蒸気加熱器 III 66において 350℃に加熱し、原料炭化水素圧縮機タービン69において 43.5 T/H(出力 8370 KW/H)、合成循環ガス圧縮機タービン43において43.6 T/H(出力 8390 KW/H)及び酸素分離装置48で 78.9 T/H 使用した。なお各タービンの背圧は絶対圧 0.135気圧とした。

【0033】

*圧縮機32に導入した。該圧縮機により昇圧されたガスは、合成ガス加熱器18を経て 198℃、80気圧でメタノール合成反応器19に導入した。メタノール合成反応器では流動触媒によるメタノール合成反応が行われ、47気圧の飽和水蒸気(260℃) 185.2 T/H を発生した。メタノール合成反応器の出口反応ガスは圧力78気圧、温度 264℃であり、メタノール合成反応器の入口および出口ガス量とその組成は次の通りである。

【0030】

【化3】

出口ガス (流路26)

	kg-mol/h	mol%
CH ₄	29325.1	29.37
CO ₂	7115.5	7.12
CO	3831.0	3.84
H ₂	48889.1	48.96
N ₂	1888.0	1.89
H ₂ O	1699.9	1.70
CH ₃ OH	7103.9	7.12
合計	99852.5	100.00

※メタノールの量と組成は次の通りである。

【化4】

粗メタノール (流路29)

	kg-mol/h	mol%
CH ₄	81.7	0.96
CO ₂	135.2	1.58
CO	5.1	0.06
H ₂	40.7	0.48
N ₂	1.8	0.02
H ₂ O	1679.4	19.67
CH ₃ OH	6585.3	77.23
合計	8539.2	100.00

【発明の効果】流動層触媒反応器は、①反応器内の伝熱管に対しガスの接触のみでなく、触媒粒子自身の接触が寄与するので伝熱効率が高いこと、②触媒層における熱拡散が良いので反応温度が均一であり、局所的な温度上昇部が無いので、反応率を高めることができ、活性成分(CO, CO₂)の濃度を高めることができるから、循環ガス量を減少できること、③均一な温度分布と高い伝熱効率から回収する高圧蒸気の圧力を高めることができること、④反応器における圧力損失が固定触媒層の多管式反応器と比較して著しく小さいこと、⑤反応温度が均一であり、局所的な温度上昇部が無いことから副反応生成量が削減され、蒸留精製工程における熱効率を高めることができること等の利点がある。

【0034】従って本発明の方法により流動層触媒反応器を使用することにより、より高圧の水蒸気を得られて

11

圧縮機等における蒸気タービンの効率を高めることができること、合成循環ガス圧縮機の動力が削減されること、および精製蒸留工程における熱効率の向上等があり、メタノール製造装置におけるエネルギー効率をより高めることができる。またメタノール製造装置の大型化にも有利である。本発明の方法は、特に一次改質ガスを部分酸化して更に二次改質を行い、この高温の二次改質ガスを一次改質反応の熱源に用いるガス改質装置と組み合わせることにより、より高いエネルギー効率で大型のメタノール製造装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 系統図図1は、本発明においてガス改質装置が一次改質のみの場合の一例を示す。

【図2】 系統図図2は、本発明において一次改質ガスを部分酸化して更に二次改質を行う場合の一例を示す。

【図3】 系統図図3は、本発明において一次改質ガスを部分酸化して更に二次改質を行い、得られた高温の二次

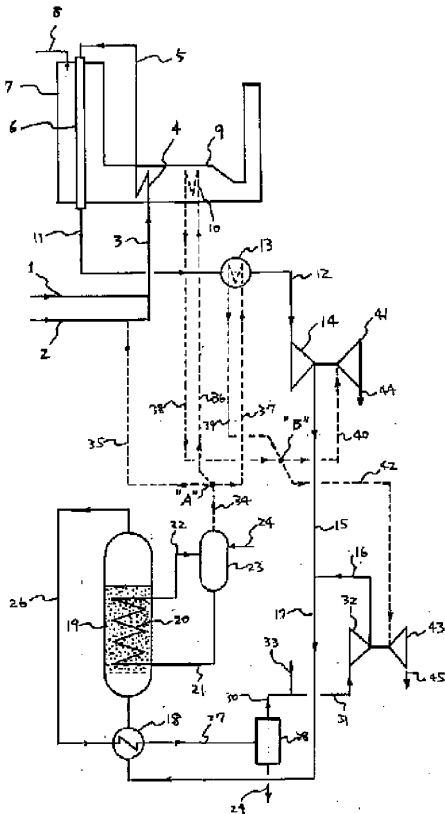
12

改質ガスを一次改質反応の熱源に用いる場合一例を示す。

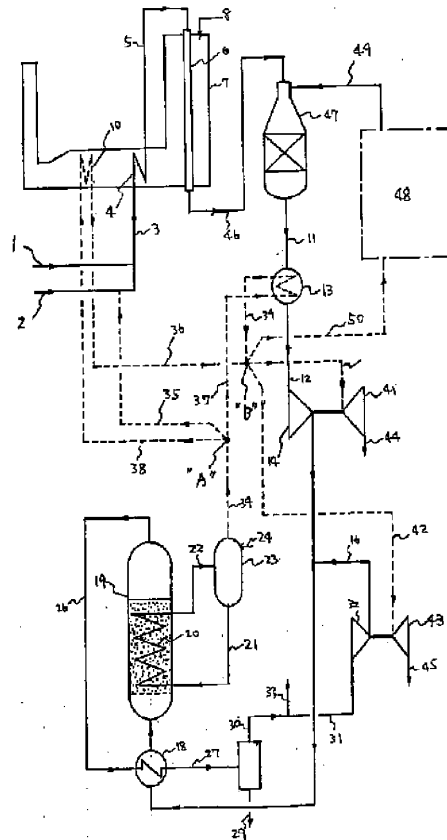
【符号の説明】

- 1 原料炭化水素流路
- 2 原料水蒸气流路
- 6 一次改質反応管
- 14 合成ガス圧縮機
- 19 メタノール合成反応器（流動層触媒反応器）
- 23 気水分離器
- 10 28 メタノール分離器
- 32 合成循環ガス圧縮機
- 47 二次改質反応器
- 48 酸素分離器
- 51 原料炭化水素圧縮機
- 53 一次改質反応器
- 60 ガスタービンエンジン

【図1】



【図2】



【図3】

