

明 細 書

発明の名称： 化学反応方法、化学反応装置および製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、原料ガスから生成物を得るための化学反応を、触媒を用いて気相で進行させる化学反応装置および化学反応方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1では、水素と、一酸化炭素あるいは二酸化炭素とを主成分とする原料ガスを触媒の存在下にて反応させてメタノールを合成する方法および当該方法のための装置が開示されている。当該方法では、冷却面で液化させたメタノールを反応系外に抜き出し、平衡転化率を超えてメタノールへの反応を進行させている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2005-298413号公報（2005年10月27日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載のような反応装置を用いた反応方法を含む、触媒を用いた気相で進行させる反応方法において、反応系における圧力、温度、および触媒量と原料供給速度との比（ W/F ）などの条件パラメータを変更することが生成物の反応収率に寄与することは、公知である。

[0005] 本発明の一態様は、反応装置の内部構造を変更することにより、当該条件パラメータを変更しなくとも、生成物の収率を向上させる化学反応方法および化学反応装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る化学反応方法は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行

が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応方法であって、前記反応を促進する触媒を含む触媒層と、前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応で生じた反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面と、前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応ガスの透過が可能な透過壁とを備え、前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面との間の距離と、当該距離を有する前記冷却面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定の方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上である化学反応装置を使用し、前記触媒層に前記原料ガスを供給することにより化学反応を進行させ、前記冷却面および前記空間内において、前記化学反応で生じた生成物の一部を凝縮させる。

[0007] 本発明の一態様に係る化学反応装置は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応装置であって、前記原料ガスが供給され、前記反応を促進する触媒を含む触媒層と、前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面と、前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な透過壁と、を備え、前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面の外表面との間の距離と、当該距離を有する前記外表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定の方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値は、 500 mm^2 以上であり、前記冷却面表面および前記空間内において、生成物の一部を凝縮させる。

[0008] 本発明の一態様に係る化学反応装置は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管を少なくとも1つ含む反応容器を備え、少なくとも1つの前記反応管のそれぞれは、前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な内筒と、前記内筒が内部に設けられた外筒と、前記内筒の内部に設けられ、所定の方向に延びる冷却管と、前記内筒と

前記外筒との間に設けられた触媒層とを備え、前記触媒層の前記内筒と接する面と、前記冷却管の外表面との間の距離と、当該距離を有する前記外表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定方向における前記冷却管の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上であり、前記冷却管の外表面の温度は、前記反応ガスの露点以下の温度に維持されており、前記冷却管と前記内筒との間に形成された空間内で生成物の一部を凝縮させる。

[0009] 本発明の一態様に係る化学反応装置は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管を少なくとも1つ含む反応容器を備え、少なくとも1つの前記反応管のそれぞれは、前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な内筒と、前記内筒が内部に設けられ、所定方向に延びる外筒と、前記内筒の内部に設けられる触媒層とを備え、前記触媒層の前記内筒と接する面と、前記外筒の内表面との間の距離と、当該距離を有する前記内表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定方向における前記内表面の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上であり、前記外筒の内表面の温度は、前記反応ガスの露点以下の温度に維持されており、前記外筒と前記内筒との間に形成された空間内で生成物の一部を凝縮させる。

[0010] 本発明の一態様に係るメタノールの製造方法は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させるメタノールの製造方法であって、前記原料ガスとして酸化炭素および水素を含み、メタノール合成用触媒を含む触媒層と、前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応で生じた反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定方向に延びる冷却面と、前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応ガスの透過が可能な透過壁とを備え、前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面との間の距離と、当該距離を有する前記冷却面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定

の方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上である化学反応装置を使用し、前記触媒層に前記原料ガスを供給することにより化学反応を進行させ、前記冷却面および前記空間内において、前記化学反応で生じた反応ガスの一部を凝縮させる。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる反応装置の内部構造を変更することにより、生成物の収率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態1に係る反応装置の断面図である。
[図2]実施形態1に係る反応装置の部分的な概略断面図である。
[図3]実施形態2に係る反応装置の断面図である。
[図4]実施形態2に係る反応装置が備える反応管の断面図である。
[図5]実施形態3に係る反応装置の断面図である。
[図6]実施形態3に係る反応装置が備える反応管の断面図である。
[図7]比較例および実施例1～5についての、距離Lと高さHとの関係図を示すグラフである。
[図8]比較例および実施例1～5の距離Lと高さHとの積の積算値と、メタノール生成率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] [実施形態1]

(反応装置100の構成)

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。図1は、実施形態1に係る反応装置100（化学反応装置）を底面に垂直な平面で切断したときの断面図である。反応装置100は、原料ガス31の主成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応装置である。なお、図面中のX軸、Y軸およびZ軸は、それぞれの図面における3次元空間における方向を

規定している。本明細書中における「高さ」は図面のZ軸方向における長さに対応している。以下、本明細書において、X軸、Y軸およびZ軸はそれぞれ同じ方向を表す。

[0014] 反応装置100では、生成物を凝縮させ、反応容器内から回収することで、化学平衡を生成物側にシフトさせ、反応を進めることが可能となる。特に、反応装置100は、原料ガス31に酸化炭素および水素を含み、上記生成物にメタノールを含む、下記式(1)～(3)に示す化学反応を行う装置として好適に利用できる。

[0015] $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} \quad \dots (1)$

$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \quad \dots (2)$

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad \dots (3)$

上記式(1)～(3)に示す化学反応によりメタノールを生成する場合、メタノール合成用触媒(下記に詳述する触媒30)として、銅および亜鉛を含む触媒を使用することができる。当該化学反応において用いられる酸化炭素としては、例えば、二酸化炭素および一酸化炭素が挙げられる。当該化学反応において、二酸化炭素および一酸化炭素の少なくとも1種と、水素とを含むガスを原料ガスとして用いることができる。

[0016] 上述のメタノール合成反応の他、ジメチルエーテルまたはアンモニアを生成物として生じる反応を行うために反応装置100を用いることもできる。

[0017] 反応装置100は、図1に示すように、反応容器1と、第1熱交換部22と、第1熱交換部22に接する触媒層3と、透過壁40と、透過壁40と空間4を隔てて配置される第2熱交換部52とを備えている。透過壁40は、触媒層3の、第1熱交換部22が位置する側とは反対側に設けられている。反応容器1は、例えば、耐圧性を有するステンレス製の金属製の容器である。

[0018] 第1熱交換部22は、反応容器1の内側壁面と第1熱交換壁20とによって構成され、触媒層3側に伝熱面23を有する熱交換器である。第1熱交換部22の内部には、第1熱媒21を流通させる第1熱媒領域2が形成されて

いる。第1熱交換部22には、第1熱媒21を第1熱媒領域2に供給するための第1熱媒供給口25、および第1熱媒21を第1熱媒領域2から排出するための第1熱媒回収口26が形成されている。第1熱交換壁20は、流体が通過できない部材からなり、第1熱交換壁20の伝熱面23は、第1熱交換面として作用する。図1では、第1熱交換壁20は、板状の部材として示されているが、その形状は板状に限定されない。第1熱交換壁20は、その表面が波状などに成形されていてもよい。また、第1熱交換部22の形状も図1の形状に限定されず、多管式、スパイラル形状など、熱交換の効率を向上させるような多様な形状を採用することができる。

[0019] 第1熱交換部22は、第1熱媒21を第1熱媒領域2に流通させることによって、伝熱面23を反応ガス32の露点より高い温度に維持することができる。触媒層3内で起こる反応が発熱反応の場合、第1熱媒21は、反応によって生じる反応熱を冷却するための熱媒として作用する。触媒層3内で起こる反応が吸熱反応の場合、第1熱媒は、触媒層3の温度を、反応ガス32の露点以上に維持するために、触媒層3に熱を加えるための熱媒として作用する。

[0020] ここで、「反応ガス32の露点」とは、反応ガス32が触媒層3内に存在する温度、圧力において、気相での反応が化学平衡に達した状況で反応ガス32を冷却した際、凝縮が開始する温度を意味する。

[0021] 反応ガス32の露点は、気相組成と圧力を与えれば、気液平衡モデルを用いて適切な気液平衡計算を行うことにより、凝縮液組成と同時に求めることができる。圧力が1MPaを超える高圧の場合は、気液平衡モデルとして、例えばPeng-Robinson式、Redlich-Kwong-Soave式などの拡張された3次状態方程式を用いることができる。

[0022] 伝熱面23の温度は、触媒層3全体が反応ガス32の露点より高い温度に維持されるような温度であることがより好ましい。伝熱面23を備えることにより、反応装置100は、触媒層3の温度を反応に適した温度に維持することができ、反応の効率を向上させることができる。第1熱媒21としては

、生成物がメタノールである場合、例えば、 $220 \sim 265^{\circ}\text{C}$ の高圧ボイラ水（例えば、 $2.2\text{ MPa G} \sim 5.0\text{ MPa G}$ の飽和水）、溶融金属塩（例えば、亜硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの混合物）、熱媒油を利用することができる。なお、本明細書において、「 $A \sim B$ 」とは、 A 以上 B 以下であることを示している。

[0023] 第2熱交換部52は、反応容器1の内側壁面と第2熱交換壁50とによって構成される熱交換器である。第2熱交換部52の内部には、第2熱媒51を流通させる第2熱媒領域5が形成されている。第2熱交換部52には、第2熱媒領域5に第2熱媒51を供給するための第2熱媒供給口55、および第2熱媒領域5から第2熱媒51を排出するための第2熱媒回収口56が形成されている。第2熱交換壁50は、流体が通過できない部材からなる。第2熱交換部52は、空間4側に冷却面53を有している。冷却面53は、Z軸方向に延びており、反応ガス32の露点以下の温度を維持することにより、空間4内の反応ガス32を冷却し、冷却面53表面および空間4内で生成物を凝縮させる。図1では、第2熱交換壁50は、板状の部材として示されているが、その形状は板状に限定されない。つまり、冷却面53が波状などに成形されていてもよい。また、第2熱交換部52の形状も図1の形状に限定されず、多管式、スパイラル形状など、熱交換の効率を向上させるような多様な形状を採用することができる。

[0024] 第2熱交換部52は、第2熱媒51を第2熱媒領域5に流通させることによって、冷却面53の温度を反応ガス32の露点以下に維持することができる。第2熱媒51としては、生成物がメタノールである場合、例えば、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の低圧ボイラ水（例えば、 $-0.05 \sim 0.4\text{ MPa G}$ の飽和水）、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の冷却水（例えば、メタノール水、エチレングリコール水）、工業用水、アンモニア水溶液、ペンタン等の炭化水素化合物、 $1, 1, 1, 3, 3$ -ペンタフルオロプロパン等のフロン化合物、を利用することができる。

[0025] より詳細には、触媒30により触媒される反応が、反応ガス32の露点よ

り80℃以上高い温度で行われる発熱反応の場合、第1熱媒21の温度は、触媒層3の平均温度より5～30℃低く、第2熱媒51の温度は、反応ガス32の露点より20℃以上低いことが好ましい。ここで、第1熱媒、第2熱媒の温度とは、それぞれの供給口における温度と回収口における温度との平均を意味する。

[0026] なお、第1熱媒供給口25および第1熱媒回収口26、並びに第2熱媒供給口55および第2熱媒回収口56は、図1において、反応容器1の下部と上部とに形成されている。しかしながら、これらの位置は、用いる熱媒の圧力により、適切な位置に、適切な仕様で設けることができることを理解されたい。また、第1熱媒21および第2熱媒51の供給温度および供給圧力は、反応容器1内で実施される反応の温度および反応ガス32の露点に応じて、適切な値に設定され得る。

[0027] 触媒層3には、反応に適切な触媒30が充填されている。触媒層3は、触媒30を含み、原料ガス31と触媒30とが接触し、反応が進行する領域である。触媒30として、例えば、銅および酸化亜鉛を主成分とする触媒を用いることができる。触媒層3と、反応容器1との間の空間には、充填物300が充填されていてもよい。また、触媒層3の底部には、触媒30を支持するために、多孔部材からなる支持板（図示せず）を備えていてもよい。

[0028] 図2は、実施形態1に係る反応装置100を底面に垂直な平面で切断したときの断面図を部分的に拡大した図である。図2は、冷却面53のZ軸方向において、複数の凸部が形成されている場合の例を示している。触媒層3は、図2に示すように、距離 L_x ($x=1, 2, \dots$) を有する冷却面53に対応する高さ H_x ($x=1, 2, \dots$) を有している。距離 L_x は、触媒層3の透過壁40と接する面と、冷却面53との間の距離である。具体的には、距離 L_1 に対応する高さ H_1 、距離 L_2 に対応する高さ H_2 ・・・距離 L_n に対応する高さ H_n を有する。この場合、触媒層3の高さ H は、各高さ H_x の総和 ($H_1 + H_2 + \dots + H_n$) で表すことができる。なお、触媒層3の透過壁40と接する面および冷却面53が、Z軸方向において平面である場合、距離 L_x は、冷

却面 5 3 の全体に亘って同じ距離である。そのため、この場合の所定の位置における距離は、単に距離 L として表すことができる。

[0029] 図 2 に示すように触媒層 3 が連続していない複数の触媒層の集合として構成されている場合、触媒層 3 の高さ H は、各高さ H_x の総和 ($H_1 + H_2 + \dots + H_n$) で表すことができる。

[0030] 触媒 3 0 の充填具合により、触媒層 3 の上端面または下端面が平坦でない場合、または上端面と下端面とが平行でない場合がある。このような場合、本明細書において、触媒層 3 の高さ H は、透過壁 4 0 との接触面における触媒層 3 の高さを意味する。触媒層 3 の、透過壁 4 0 と接する面が平面でない場合も、冷却面 5 3 に上記凸部が形成されている場合と同様に距離 L_x および高さ H_x を規定する。

[0031] 反応装置 1 基あたりの処理量の観点から、高さ H_x の総和は、1, 0 0 0 mm 以上が好ましい。また、経済的な観点から、高さ H_x の総和は、2 0, 0 0 0 mm 以下であることが好ましい。

[0032] 透過壁 4 0 は、触媒層 3 と空間 4 との境界に設けられ、反応ガス 3 2 を透過し得る部材である。透過壁 4 0 は、例えば、ステンレス製の金属部材で構成される。透過壁 4 0 は、反応ガス 3 2 が通過可能であり、触媒 3 0 が通過できない部材が利用され、例えば、適切な孔サイズの金属メッシュなどが用いられる。反応ガス 3 2 は、未反応の原料ガスと未凝縮の反応生成物ガスとを含んでいる。

[0033] 空間 4 は、透過壁 4 0 と冷却面 5 3 との間に形成された空間である。空間 4 の下部には、冷却面 5 3 および／または冷却面 5 3 近傍で凝縮し、液化した生成物を貯留することのできる凝縮液貯留部 4 7 が形成されており、凝縮液貯留部 4 7 の底部に設けられた凝縮液回収口 4 6 を通して、凝縮液 4 1 が回収される。

[0034] ここで、触媒層 3 の透過壁 4 0 と接する面と、冷却面 5 3 との間の距離 L_x は、0. 5 mm 以上 5 0 0 mm 以下であることが好ましい。当該距離 L_x の範囲は、触媒層 3 と対向する冷却面 5 3 の部分領域を足し合わせた場合に、当

該足し合わせた全領域の鉛直方向の長さの80%以上の領域において実現されていることが好ましく、95%以上の領域において実現されていることがより好ましい。距離 L_x は、凝縮した液滴が重力で落下するためのスペースを確保する観点から、0.5 mm以上が望ましい。また、距離 L_x が0.5 mmよりも小さい場合、触媒層3内にて生成物の凝縮が生じる可能性がある。一方、距離 L_x が500 mmよりも大きくなると、反応容器1のサイズが増大することによる様々なコストが増大し、経済面で不都合が生じる可能性がある。よって、距離 L_x は、0.5 mm以上500 mm以下であることが好ましい。

[0035] (積算値について)

本実施形態の反応装置100は、触媒層3の透過壁40と接する面と、冷却面53との間の距離 L_x と、距離 L_x を有する冷却面に対応する触媒層3の高さ H_x との積を、Z軸方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm²以上である。

[0036] 本発明において、所定方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm²であるとは、少なくとも所定の1ヵ所において、Z軸方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm²以上を満たしていればよいことを意味する。X軸方向の所定位置によって当該積算値の値が異なる場合は、X軸方向の50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは100%の領域において、Z軸方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm²であり得る。

[0037] 反応装置100は、X軸方向の少なくとも所定の1ヵ所において、Z軸方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm²以上を満たす。これにより、X軸方向の100%の領域において当該積算値が500 mm²未満である反応装置と比較した場合、条件パラメータが同じであっても生成物の反応収率を向上させることができる。当該条件パラメータとは、反応系における圧力、温度、および触媒量と原料供給速度の比(W

／F)を含む。

[0038] 生成物を凝縮させ、反応容器内から回収することで、化学平衡を生成物側にシフトさせる上記反応では、触媒層3内で生じる反応の反応速度、生成物が冷却面53に向かって拡散する拡散速度、冷却面53における凝縮速度のいずれかが全体の反応速度を支配する。距離 L_x を大きくすることは、化学平衡を生成物側へシフトさせる推進力を低減させると考えられるため、距離 L_x を大きくする変更は一般的にはなされない。しかしながら、本発明者らは、反応装置100の内部構造を、上記積算値が 500 mm^2 以上となる構造とすることにより、逆に生成物の反応収率を向上させることができることを見出した。

[0039] 一方、上述のように、経済的な観点から、距離 L_x は 500 mm 以下であることが好ましく、高さ H_x の総和は $20,000\text{ mm}$ 以下であることが好ましいため、上記積算値は、 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下であることが好ましい。上記積算値が 500 mm^2 以上 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下の構成を有することにより、反応装置100および反応装置100を用いた化学反応方法は、生成物の反応収率を向上させることができる。また、経済的な観点からも好ましい反応装置100および化学反応方法を提供することができる。

[0040] (反応の流れ)

原料ガス31は、触媒層3の上部に設けられた原料ガス入口35から供給され、触媒層3に充填されている触媒30と接触することにより反応が進行する。反応により生成した反応ガス32は、透過壁40を通過して空間4に進み、冷却面53で反応ガス32の露点以下に冷却されることにより、生成物が凝縮される。凝縮し、液化した生成物は、凝縮液貯留部47に落下し、凝縮液回収口46を介して、凝縮液41として回収される。

[0041] 触媒層3側から透過壁40を通過する反応ガス32には、未反応の原料ガスも含まれる。しかしながら、未反応の原料ガスに含まれる主成分は、冷却面53では凝縮されない。また、空間4の下部に凝縮液貯留部47が設けら

れていることにより、未反応の原料ガスは凝縮液回収口46から凝縮液41と共に排気されることなく、再び触媒層3に戻る。

[0042] ここで、空間4を通して触媒層3の出口に向かう未反応の原料ガスの比率が過大にならないよう、透過壁40を通過するガス流量を適正範囲に保つことが好ましい。上記ガス流量を適正範囲に保つために、例えば、透過壁40を形成する多孔部材の開孔率を調整してもよい。または、上記ガス流量を適正範囲に保つために、空間4内にガス流れの抵抗となる部材を挿入してもよい。

[0043] 触媒層3で反応しなかった原料を含む反応ガス32は、反応ガス回収口36から回収される。

[0044] (反応熱および凝縮熱の回収)

第1熱媒21は、例えば、2.2～5.0MPaGのボイラ水として第1熱媒供給口25から供給される。発熱反応の場合、触媒層3で生じた反応熱は、第1熱交換壁20を介して熱交換し、第1熱媒21に回収される。第1熱媒21は、第1熱媒回収口26を通り、高圧スチーム分離ドラム(図示せず)に回収される。その後、気液分離されて得られる高圧蒸気は、例えば、原料を圧縮するための動力源として利用される。

[0045] 第2熱媒51は、例えば、0.05MPaGのボイラ水として第2熱媒供給口55から供給される。第2熱媒51は、空間4内の反応ガス32の温度を冷却面53の表面で露点以下まで低下させるために、第2熱交換壁50を介して熱交換することで、反応ガス32の熱を第2熱媒51に回収する。第2熱媒51は、第2熱媒回収口56を通り、低圧スチーム分離ドラム(図示せず)に回収される。その後、気液分離されて得られる低圧蒸気は、例えば、生成物の精製工程における熱源などとして利用される。

[0046] (実施形態1の効果)

以上のように、実施形態1の反応装置100は、原料ガス31中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料-生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応装置である。また、

実施形態1の化学反応方法は、反応装置100を使用した方法である。反応装置100は、原料ガス31が供給され、上記反応を促進する触媒30を含む触媒層3と、触媒層3と空間4を隔てて配置され、反応ガス32の露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面53と、触媒層3と空間4との境界に設けられ、上記反応で生じた反応ガス32の透過が可能な透過壁40と、を備える。触媒層3の透過壁40と接する面と、冷却面53との間の距離 L_x と、距離 L_x を有する冷却面53に対応する触媒層の高さ H_x との積を、高さ方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値は、 500 mm^2 以上である。反応装置100は、冷却面53表面および空間4内において、生成物の一部を凝縮させる。

[0047] 反応装置100および反応装置100を用いた化学反応方法によれば、生成物を凝縮液41として反応容器1内から回収することにより、気相での反応の進行が化学平衡により制約される反応系において、平衡転化率を超えて反応を進行させることができる。

[0048] また、反応装置100は、X軸方向の少なくとも所定の1ヵ所において、Z軸方向における冷却面53の一端から他端にわたって積算した積算値が 500 mm^2 以上を満たしている。これにより、反応装置100および反応装置100を用いた化学反応方法は、X軸方向の100%の領域において上記積算値が 500 mm^2 未満である反応装置と同じ条件パラメータを用いた場合であっても、生成物の反応収率を向上させることができる。

[0049] 反応装置100および反応装置100を用いた化学反応方法において、原料ガス31として酸化炭素および水素を含み、触媒30としてメタノール合成用触媒を用いる、メタノールの製造方法によれば、メタノールの反応収率を向上させることができる。

[0050] 〔実施形態2〕

本発明の他の実施形態について以下に説明する。なお、説明の便宜上、実施形態1にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0051] 図3は、実施形態2に係る反応装置100Aを底面に垂直な平面で切断したときの断面図である。図4は、反応装置100Aに含まれる反応管10Aを、反応管10Aの長軸に対して垂直な平面で切断したときの断面図である。反応装置100Aの基本的な原理は、反応装置100の当該原理と同じである。反応装置100Aでは円筒形状の反応管を用いている点において、反応装置100と異なっている。

[0052] 反応装置100Aは、反応装置100と同様に、原料ガス31に酸化炭素および水素を含み、生成物にメタノールを含む化学反応を行う装置として好適に利用できる。その他、ジメチルエーテルまたはアンモニアを生成物として生じる反応を行うために反応装置100Aを用いることもできる。

[0053] 原料ガス31において、以下に例示する不純物は、メタノール生成に過大な影響を及ぼさない程度にまで低減することが好ましい。硫黄化合物および硫黄元素（例えば、硫化水素、硫化カルボニル、二硫化炭素、酸化硫黄、チオフェン、チオシアン酸メチル）、ハロゲン化合物およびハロゲン元素（例えば、塩化水素、塩化炭化水素）、金属カルボニル（例えば、Feカルボニル、Niカルボニル）、金属化合物（例えば、バナジウム、アルカリ金属を含む金属化合物）、窒素化合物（例えば、アンモニア、アミン、酸化窒素、ニトリル、シアン化水素）、液体状および固体状物質（例えば、タール、カーボンブラック、煤、灰分、金属微粉）、および不飽和炭化水素。なお、触媒30としては、反応を促進させる触媒であれば特に限定されないが、CuやZnを含む触媒であってもよく、更にAl、Mg、Cr、Mn、V、Ti、Zr、Ta、Mo、W、Si、希土類、Gaなどを含む触媒であっても良い。

[0054] （反応装置100A）

図3に示されるように、反応装置100Aは、反応容器1Aの内部にZ軸方向に延びる複数の反応管10Aを備えている。反応容器1Aの内部に設けられる反応管10Aの数は、特に限定されず、1つ以上であればよい。反応の効率を考慮すると、反応管10Aの数は、複数であることが好ましい。複

数の反応管 10A の上側には、各反応管 10A に供給される原料ガス 31 が
充満する原料ガス供給部 37A が形成されている。複数の反応管 10A の下
側には、反応管 10A の内部で凝縮した液体および、触媒層 3A を通過した
ガスを貯留する貯留部 48A が形成されている。貯留部 48A の下側には、
後述する第 2 熱交換部 52A（冷却管）から排出された第 2 熱媒 51 を貯留
する第 2 熱媒回収部 58A が形成されている。さらにその下側には、第 2 熱
交換部 52A に供給される第 2 熱媒 51 を貯留する第 2 熱媒供給部 57A が
形成されている。上記各部は、金属板、例えば、ステンレス製の板で反応容
器 1A の内部空間を区切ることによって形成されている。

[0055] 反応管 10A は、当該反応管 10A の上部に位置する金属板 11A および
反応管 10A 下部に位置する金属板 12A に対して開口しており、反応管 1
0A の外筒 20A と、金属板 11A・12A とは溶接により接合されている
。

[0056] 図 2 および図 4 に示されるように、反応管 10A は、外側から順に、外筒
20A と、外筒 20A の内側壁面に接する筒状の触媒層 3A と、触媒層 3A
の内側に設けられる内筒 40A と、第 2 熱交換部 52A（冷却管）とを備え
ている。第 2 熱交換部 52A は、内筒 40A と空間 4A（第 1 空間）を隔て
て配置されている。

[0057] 第 1 熱交換部 22A は、反応容器 1A の内側壁面の一部と、外筒 20A の
外側壁面と、金属板 11A・12A とによって構成され、触媒層 3A 側に伝
熱面 23A を有する熱交換器である。第 1 熱交換部 22A の内部には、複数
の反応管 10A に共通の第 1 熱媒領域 2A が形成されている。第 1 熱媒領域
2A には、第 1 熱媒 21（熱媒）が流通される。第 1 熱媒 21 は、外筒 20
A を反応ガス 32 の露点より高い温度に維持するための熱媒である。外筒 2
0A は、流体が通過できない部材からなり、外筒 20A の伝熱面 23A は、
第 1 熱交換面として作用する。

[0058] 反応容器 1A の側壁には、第 1 熱媒 21 を第 1 熱媒領域 2A に供給するた
めの第 1 熱媒供給口 25A および第 1 熱媒 21 を第 1 熱媒領域 2A から排出

するための第1熱媒回収口26Aが形成されている。第1熱交換部22Aは、第1熱媒21を第1熱媒領域2Aに流通させることによって、伝熱面23Aを反応ガス32の露点より高い温度に維持することができる。伝熱面23Aを備えることにより、反応装置100Aは、触媒層3Aの温度を反応に適した温度に維持することができ、反応の効率を向上させることができる。

[0059] 第2熱交換部52Aは、図3および図4に示すように、第2熱交換壁50Aと内管59Aとを備えている。第2熱交換壁50Aと内管59Aとの間には、第2熱媒領域5Aが形成されている。第2熱媒領域5Aは、第2熱媒51が流通する領域である。第2熱交換部52Aは、2重管構造を有している。第2熱媒供給部57A内の第2熱媒51は、内管59Aを通して第2熱交換部52A内に供給される。一方、内管の外側壁面と第2熱交換壁50Aの内側壁面との間の流路は、第2熱媒回収部58Aの内部に連通している。第2熱媒供給部57Aから出て内管内の上端に達した第2熱媒51は、上記流路を通過し、第2熱媒回収部58Aの上側壁面に形成された流出口54Aを通して、第2熱媒回収部58Aに排出される。

[0060] 第2熱交換壁50Aは、流体が通過できない部材からなり、第2熱交換壁50Aの冷却面53A（冷却管の外表面）は、第2熱交換面として作用する。第2熱交換部52Aは、第2熱媒51を第2熱媒領域5Aに流通させることによって、第2熱交換壁50Aおよび冷却面53Aの温度を反応ガス32の露点以下に維持することができる。

[0061] 触媒層3Aには、反応に適切な触媒30が充填されている。反応管10Aの上端は、触媒層3Aの上端以外の範囲が金属製のキャップによって覆われており、ガスの流通が不可能なように形成されている。触媒層3Aの上方には開口部38Aが形成されており、開口部38Aを通して、原料ガス31が触媒層3Aに供給される。触媒層3Aの上端と、開口部38Aは、同一面上になくてもよく、触媒層3Aの上端と開口部38Aとの間に、充填物300Aが充填されていてもよい。触媒層3Aの下方には、開口部39Aが形成されている。触媒層3Aの下端と、開口部39Aは、同一面上になくてもよく

、触媒層 3 A の下端と開口部 3 9 A との間に、充填物 3 0 0 A が充填されていてもよい。触媒層 3 A の下端には、例えば、金属メッシュからなる支持部材が設けられており、当該支持部材は、触媒 3 0 の落下を防ぐ役割を果たしている。

[0062] 触媒層 3 A は、Z 軸方向に延びており、距離 L_A を有する冷却面 5 3 A に対応する高さ H_A を有している。距離 L_A は、触媒層 3 A の内筒 4 0 A と接する面と、冷却面 5 3 A との間の距離である。冷却面 5 3 A が Z 軸方向において凹凸のない曲面である場合、触媒層 3 A の上端から下端までの長さは、単に高さ H_A で表すことができる。一方、冷却面 5 3 A において、Z 軸方向に凹凸がある場合など、距離 L_A が一定でない場合、触媒層 3 A は、各距離 L_x にそれぞれ対応する高さ H_x を有する。具体的には、距離 L_1 に対応する高さ H_1 、距離 L_2 に対応する高さ H_2 、 $\dots$ 距離 L_n に対応する高さ H_n を有する。そしてこの場合、触媒層 3 の上端から下端までの長さは、各高さ H_x の総和 ($H_1 + H_2 + \dots + H_n$) で表すことができる。

[0063] 距離 L_x は、0.5 mm 以上 500 mm 以下であることが好ましい。当該距離 L_x の範囲は、触媒層 3 A と対向する冷却面 5 3 A の部分領域を足し合わせた場合に、当該足し合わせた全領域の鉛直方向の長さの 80% 以上の領域において実現されていることが好ましく、95% 以上の領域において実現されていることがより好ましい。

[0064] 高さ H_x の総和は、1,000 mm 以上、20,000 mm 以下であることが好ましい。当該総和が 1,000 mm より小さい場合、反応装置 100 A 内の触媒充填量を十分に確保するためには、反応管 10 A の本数を増加させる必要がある。反応管 10 A の本数の増加は、製造コストの増加などにつながるため、経済的な観点から上記総和は、1,000 mm 以上であることが好ましい。上記総和が 20,000 mm よりも大きい場合、非常に長い反応管 10 A および高さの高い反応装置 100 A を製造する必要がある。このような反応管 10 A および反応装置 100 A は、製造コストの増加などにつながるため、経済的な観点から、上記総和は、20,000 mm 以下であるこ

とが好ましい。

[0065] 内筒40Aは、ガスが透過できる多孔部材からなり、触媒層3A内で生じた生成物および未反応原料を含むガスを、第2熱交換部52A側に透過させることができる。

[0066] 空間4Aは、内筒40Aと第2熱交換壁50Aとの間に形成された空間である。本実施形態では、空間4Aの鉛直下側に凝縮液流通管（連通管）42Aが設けられている。凝縮液流通管42Aは、空間4Aを鉛直下側に延長するように構成され、液体の透過できない部材からなる。より詳細には、凝縮液流通管42Aは、空間4Aと連続する空間（第2空間）6Aを第2熱交換部52Aの表面との間に形成する。

[0067] 反応管10Aの下側には、空間4A内で生じた凝縮液41および、触媒層3Aを通過したガスを、空間4Aの鉛直下側で貯留する貯留部48Aが形成されている。凝縮液流通管42Aは、貯留部48Aの内部に設けられており、凝縮液流通管42Aの下端は、貯留部48Aの底部（凝縮液貯留部47Aと称する）に貯留された凝縮液41内に浸漬するように位置決めされている。

[0068] また、貯留部48Aの内部における上側の空間（ガス回収領域49Aと称する）には、触媒層3Aを通過した、未凝縮ガス32Aが貯留される。未凝縮ガス32Aは、反応ガス32が凝縮することなく触媒層3Aを通過し、ガス回収領域49A（貯留部48A）を経て凝縮液貯留部（液体貯留部）47Aと接触した後に排出されるガスである。貯留部48Aは、ガス回収領域49Aに貯留された、未凝縮ガス32Aを排気する未凝縮ガス回収口36A（排気部）を備えている。未凝縮ガス回収口36Aは、凝縮液流通管42Aの下端よりも鉛直上側の位置に設けられている。

[0069] 空間4A内で凝縮された生成物である凝縮液41は、凝縮液流通管42Aの内部を通り、凝縮液貯留部47Aに排出される。凝縮液貯留部47Aの凝縮液41は、貯留部48Aの底部付近に設けられた凝縮液回収口46Aを通して回収される。ここで、凝縮液回収口46Aから反応ガス32が回収され

ないように、凝縮液回収口46Aからの流体の排出制御が行われる。

[0070] (積算値について)

本実施形態の反応装置100Aは、距離 L_x と、高さ H_x との積を、高さ方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が、500 mm^2 以上である。反応装置100Aが複数の反応管10Aを含む多管型の反応器である場合、各反応管10Aについて、上記積算値が500 mm^2 以上である。

[0071] 本発明において、所定方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm^2 であるとは、少なくとも所定の1ヵ所において、Z軸方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm^2 以上を満たしていればよいことを意味する。X軸方向の所定の位置によって当該積算値の値が異なる場合は、X軸方向の50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは100%の領域において、Z軸方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm^2 であり得る。なお、本実施形態におけるX軸方向は、円筒形状を有する冷却面53Aの周方向を意味している。

[0072] 本発明者らは、円筒形状を有する冷却面53Aの周方向の少なくとも所定の1ヵ所において、Z軸方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が500 mm^2 以上を満たすことにより、円筒形状を有する冷却面53Aの周方向100%の領域において上記積算値が500 mm^2 未満である反応装置と比較した場合、条件パラメータが同じであっても生成物の反応収率を向上させることができることを実験的に見出した。当該条件パラメータとは、反応系における圧力、温度、および触媒量と原料供給速度の比(W/F)を含む。

[0073] 従来の反応装置を上記積算値が500 mm^2 以上となるように内部構造を変更する場合、当該変更は、例えば、外筒20Aの直径を変更せずに、内筒40Aの直径を大きくすることにより実現することができる。まず、触媒30の充填量および触媒層3Aにおける触媒30の密度(触媒30の希釈倍率)

が同じである場合を考える。この場合、反応管10Aにおいて、内筒40Aの直径を大きくすると、触媒層3Aの高さ H_x の総和も高くなる。これにより、上記積算値が 500 mm^2 以上である反応装置100Aを実現することができる。この変更は、換言すると、触媒層3Aと内筒40Aとの接触部分の面積を大きくする変更である。

[0074] 生成物を凝縮させ、反応容器内から回収することで、化学平衡を生成物側にシフトさせる上記反応では、触媒層3内で生じる反応の反応速度、生成物が冷却面53に向かって拡散する拡散速度、冷却面53における凝縮速度のいずれかが全体の反応速度を支配する。全体の反応速度が拡散速度律速である場合には、距離 L_x を大きくすることは、化学平衡を生成物側へシフトさせる推進力を低減し、全体の反応速度を低下させると考えられるため、距離 L_x を大きくする変更は一般的にはなされない。しかしながら、本発明者らは、反応装置100Aの内部構造を、上記積算値が 500 mm^2 以上となる構造とすることにより、逆に生成物の反応収率を向上させることができることを実験的に見出した。

[0075] また、上記積算値が 500 mm^2 以上となるような内部構造の変更は、高さ H_x の総和を高くすることによっても実現することができる。例えば、触媒層3A内の触媒30を希釈することにより、高さ H_x の総和を高くしてもよい。上記積算値をさらに増加させるために、内筒40Aの直径を大きくし、かつ触媒30を希釈してもよい。

[0076] 一方、上述のように、経済的な観点から、距離 L_x は 500 mm 以下であることが好ましく、高さ H_x の総和は $20,000\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。そのため、上記積算値は、 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0077] (反応の流れ)

原料ガス31は、原料ガス入口35Aから供給され、開口部38Aを通して、反応管10A内の触媒層3Aに供給される。触媒層3A内で原料ガス31と触媒30とが接触することにより反応が進行する。反応により生成した

反応ガス 3 2 は、内筒 4 0 A を通過して空間 4 A に進み、冷却面 5 3 A で反応ガス 3 2 の露点以下に冷却されることにより、生成物が凝縮される。凝縮し、液化した生成物は、空間 4 A および凝縮液流通管 4 2 A を通り、凝縮液貯留部 4 7 A に落下する。凝縮液貯留部 4 7 A に貯留された凝縮液 4 1 は、凝縮液回収口 4 6 A を介して、回収される。

[0078] 触媒層 3 A 側から内筒 4 0 A を通過する反応ガス 3 2 には、未反応の原料ガスも含まれる。しかしながら、未反応の原料ガスに含まれる主成分は、冷却面 5 3 A では凝縮されない。また、凝縮液流通管 4 2 A の下端は、凝縮液貯留部 4 7 A に貯留された凝縮液 4 1 内に浸漬していることにより、凝縮液流通管 4 2 A の内部を移動する未反応の原料ガスは、凝縮液 4 1 の液面によってその進行を妨げられ、再び触媒層 3 A に戻る。ガス回収領域 4 9 A には、原料ガス 3 1 の注入により所定の圧力がかかっており、凝縮液貯留部 4 7 A における凝縮液 4 1 の液面にも当該圧力がかかっている。そのため、当該液面により、未反応の原料ガスが触媒層 3 A に戻らずに凝縮液流通管 4 2 A の下端から排気されることが妨げられる。ここで、凝縮液貯留部 4 7 A の液高さ h_A は以下の関係を満たす範囲に維持されることが望ましい。

[0079]
$$h_A = \alpha \Delta P / \rho g$$

1. $0 < \alpha < 10$

h_A : 貯留部液高さ[m]、

ΔP : 触媒層を通過する反応ガスの圧力損失[Pa]

ρ : 凝縮液の密度[kg/m³]

g : 重力加速度 (= 9.8 [m/s²])、

α : 係数 [-]

h_A が過小の場合、反応ガスの一部が空間 4 A および凝縮液貯留部 4 7 A を通って凝縮液回収口 4 6 A から凝縮液とともに流出し、触媒 3 0 との接触効率が低下する可能性がある。 h_A が過大の場合、反応容器の高さが大きくなるとともに、空間 4 A の圧力が触媒層 3 A の圧力より大きくなり、触媒層 3 A から空間 4 A への生成物の移動を妨げる可能性がある。

[0080] 触媒層 3 A で反応しなかった原料を含む未凝縮ガス 3 2 A は、ガス回収領域 4 9 A に回収され、貯留部 4 8 A の上部に形成された未凝縮ガス回収口 3 6 A から回収される。

[0081] (反応熱および凝縮熱の回収)

第 1 熱媒 2 1 は、第 1 熱媒供給口 2 5 A から第 1 熱交換部 2 2 A に供給される。触媒層 3 A で生じた反応熱は、外筒 2 0 A を介して熱交換され、第 1 熱媒 2 1 に回収される。第 1 熱媒 2 1 は、第 1 熱媒回収口 2 6 A を通り、高圧スチーム分離ドラム (図示せず) に回収される。その後、気液分離されて得られる高圧蒸気は、例えば、原料を圧縮するための動力源として利用される。

[0082] 第 2 熱媒 5 1 は、第 2 熱媒供給口 5 5 A から第 2 熱媒供給部 5 7 A に供給された後、第 2 熱交換部 5 2 A に供給される。第 2 熱媒 5 1 は、第 2 熱交換壁 5 0 A を介して熱交換することで空間 4 A 内の反応ガス 3 2 の温度を冷却面 5 3 A で露点以下まで低下させ、反応ガス 3 2 の熱を回収する。第 2 熱媒 5 1 は、第 2 熱媒回収口 5 6 A を通り、低圧スチーム分離ドラム (図示せず) に回収される。その後、気液分離されて得られる低圧蒸気は、例えば、生成物の精製工程における熱源などとして利用される。

[0083] (実施形態 2 の効果)

以上のように、反応装置 1 0 0 A は、原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管 1 0 A を少なくとも 1 つ含む反応容器 1 A を備えている。少なくとも 1 つの反応管 1 0 A のそれぞれは、Z 軸方向に延びており、上記反応で生じた反応ガス 3 2 の透過が可能な内筒 4 0 A と、内筒 4 0 A が内部に設けられた外筒 2 0 A と、内筒 4 0 A の内部に設けられた第 2 熱交換部 5 2 A (冷却管) と、内筒 4 0 A と外筒 2 0 A との間に設けられた触媒層 3 A とを備える。触媒層 3 A の内筒 4 0 A と接する面と、冷却面 5 3 との間の距離 L_x と、距離 L_x を有する冷却面 5 3 に対応する触媒層 3 A の高さ H_x との積を、高さ方向における冷却面 5 3 の一

端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上である。冷却面53の温度は、反応ガス32の露点以下の温度に維持されており、第2熱交換部52Aと内筒40Aとの間に形成された空間4A内で生成物の一部を凝縮させる。

[0084] 上記のように構成した反応装置100Aおよび反応装置100Aを用いた化学反応方法によれば、生成物を凝縮液41として反応装置100A内から回収することにより、平衡転化率を超えて反応を進行させることができる。

[0085] また、反応装置100Aは、円筒形状を有する冷却面53Aの周方向の少なくとも所定の一定所において、Z軸方向における冷却面53Aの一端から他端にわたって積算した積算値が 500 mm^2 以上を満たしている。これにより、反応装置100Aおよび反応装置100Aを用いた化学反応方法は、円筒形状を有する冷却面53Aの周方向100%の領域において上記積算値が 500 mm^2 未満である反応装置と比較して、生成物の反応収率を向上させることができる。

[0086] 〔実施形態3〕

本発明の他の実施形態について以下に説明する。実施形態2は、図3から分かるように、凝縮熱を回収するための第2熱媒51と比較して、反応熱を回収するための第1熱媒21を大量に利用することができる。つまり、実施形態2の反応装置100Aは、反応熱の除去が重要な反応系において、有利な構成である。

[0087] 一方、以下に詳述する実施形態3の反応装置100Bは、凝縮熱の除去が重要な反応系において有利な構成である。反応装置100Bの基本的な原理は、反応装置100Aの当該原理と同じである。

[0088] 反応装置100Bも反応装置100と同様に、原料ガス31に酸化炭素および水素を含み、生成物にメタノールを含む化学反応を行う装置として好適に利用できる。その他、ジメチルエーテルまたはアンモニアを生成物として生じる反応を行うために反応装置100Bを用いることもできる。

[0089] 図5は、反応装置100Bを底面に垂直な平面で切断したときの断面図で

ある。図6は、反応装置100Bに含まれる反応管10Bを、反応管10Bの長軸に対して垂直な平行な平面で切断したときの断面図である。

[0090] (反応装置100B)

図5および図6に示されるように、反応装置100Bは、反応容器1Bの内部に複数の反応管10Bを備えている。反応容器1Bの内部に設けられる反応管10Bの数は、特に限定されず、1つ以上であればよい。反応の効率を考慮すると、反応管10Bの数は、複数であることが好ましい。複数の反応管10Bの上側には、各反応管10Bに供給される原料ガス31が充填する原料ガス供給部37Bが形成されている。複数の反応管10Bの下側には、反応管10Bの内部で凝縮した液体を貯留するための凝縮液貯留部47B(液体貯留部)が形成されている。凝縮液貯留部47Bの下側には、触媒層3Bを通過したガスを貯留するガス回収部48Bが形成されている。ガス回収部48Bの下側には、後述する第1熱交換部22Bから排出された第1熱媒21を貯留する第1熱媒回収部28Bが形成されている。さらにその下側には、第1熱交換部22Bに供給される第1熱媒21を貯留する第1熱媒供給部27Bが形成されている。上記各部は、金属板、例えば、ステンレス製の板で反応容器1Bの内部空間を区切ることによって形成されている。

[0091] 反応管10Bは、外側から順に、外筒50Bと、外筒50Bの内側壁面と空間4B(第1空間)を隔てて配置される内筒40Bと、内筒40Bの内側壁面に接する筒状の触媒層3Bと、触媒層3Bの内部に設けられた第1熱交換部22B(熱源)とを備える。触媒層3Bは、触媒層3Aと同様の材質および構造を有している。内筒40Bは、反応ガス32の透過が可能な筒であり、内筒40Aと同様の材質および構造を有している。

[0092] 第2熱交換部52Bは、反応容器1Aの内側壁面の一部と、外筒50Bの外側壁面と、金属板11B・12Bとによって構成される熱交換器である。第2熱交換部52Bの内部には、複数の反応管10Bに共通の第2熱媒領域5Bが形成されている。第2熱媒領域5Bには、第2熱媒51が流通される。外筒50Bは、流体が通過できない部材からなり、外筒50Bの冷却面5

3 B（外筒 5 0 B の内表面）は、第 2 熱交換面として作用する。

[0093] 反応容器 1 B の側壁には、第 2 熱媒 5 1 を第 2 熱媒領域 5 B に供給するための第 2 熱媒供給口 5 5 B および第 2 熱媒 5 1 を第 2 熱媒領域 5 B から排出するための第 2 熱媒回収口 5 6 B が形成されている。第 2 熱交換部 5 2 B は、第 2 熱媒 5 1 を第 2 熱媒領域 5 B に流通させることによって、外筒 5 0 B および冷却面 5 3 B を反応ガス 3 2 の露点以下の温度に維持することができる。

[0094] 第 1 熱交換部 2 2 B は、図 5 および図 6 に示すように、第 1 熱交換壁 2 0 B と内管 2 9 B とを備え、触媒層 3 B 側に伝熱面 2 3 B を有する熱交換器である。第 1 熱交換壁 2 0 B と内管 2 9 B との間には、第 1 熱媒領域 2 B が形成されている。第 1 熱媒領域 2 B は、第 1 熱媒 2 1 が流通する領域である。

[0095] 第 1 熱交換部 2 2 B は、2 重管構造を有している。第 1 熱媒供給部 2 7 B 内の第 1 熱媒 2 1 は、内管 2 9 B を通して第 1 熱交換部 2 2 B 内に供給される。一方、内管 2 9 B の外側壁面と第 1 熱交換壁 2 0 B の内側壁面との間の流路は、第 1 熱媒回収部 2 8 B の内部に連通している。内管 2 9 B 内を通過した第 1 熱媒 2 1 は、上記流路を通過し、第 1 熱媒回収部 2 8 B の上側壁面に形成された流出口 2 4 B を通して、第 1 熱媒回収部 2 8 B に排出される。

[0096] 触媒層 3 B は、Z 軸方向に延びており、距離 L_B を有する冷却面 5 3 B に対応する高さ H_B を有している。距離 L_B は、触媒層 3 B の内筒 4 0 B と接する面と、冷却面 5 3 B との間の距離である。距離 L_B 、距離 L_X 、高さ H_B 、および触媒層 3 B の上端から下端までの長さ（高さ H_X の総和）については、実施形態 2 と同様である。距離 L_X は、0.5 mm 以上 500 mm 以下であることが好ましい。当該距離 L_X の範囲は、触媒層 3 B と対向する冷却面 5 3 B の部分領域を足し合わせた場合に、当該足し合わせた全領域の鉛直方向の長さの 80% 以上の領域において実現されていることが好ましく、95% 以上の領域において実現されていることがより好ましい。

[0097] 空間 4 B は、内筒 4 0 B と外筒 5 0 B との間に形成された空間である。本実施形態では、空間 4 B の鉛直下側に凝縮液貯留部 4 7 B が設けられている

。また、凝縮液流通管42B（延長管）が、凝縮液貯留部47Bの内部に、外筒50Bを鉛直下側に延長するよう設けられている。凝縮液流通管42Bの下端は、凝縮液貯留部47Bに貯留された凝縮液41内に浸漬するように位置決めされている。凝縮液流通管42Bは、空間4Bと連続する空間（第2空間）6Bを凝縮液貯留部47Bの内部に形成する。

[0098] 空間4B内で凝縮した液体（凝縮液41）は、凝縮液流通管42B内側の空間6Bを通り、凝縮液貯留部47Bに貯留される。凝縮液貯留部47Bに貯留された凝縮液41は、凝縮液回収口46Bを通して回収される。ここで、凝縮液回収口46Bから反応ガス32が回収されないように、凝縮液回収口46Bからの流体の排出制御が行われる。

[0099] 触媒層3Bの鉛直下側には、触媒層3Bを通過したガスが流入するガス回収部48B（ガス貯留部）が設けられている。ガス回収部48Bは、未凝縮ガス回収口36B（排気部）を備えている。

[0100] このように、凝縮液貯留部47Bとガス回収部48Bとは、別々の空間を形成している。凝縮液貯留部47Bは、気体に関しては閉空間を形成しているため、空間4Bを下降した原料ガス31は、行き場を失い、触媒層3Bへ逆戻りすることになる。そのため、原料ガス31が空間4Bを通過してそのまま外部に排出される可能性を低減できる。

[0101] 第1熱交換部22Bは、ガス回収部48Bを貫いており、第1熱交換部22Bの内管29Bの下端は、第1熱媒供給部27Bの内部空間に対して開口している。内管29Bの外側壁面と第1熱交換壁20Bの内側壁面との間の流路は、第1熱媒回収部28Bの内部に連通している。第1熱媒供給部27Bから出て内管29B内の上端に達した第1熱媒21は、上記流路を通過し、第1熱媒回収部28Bの上側壁面に形成された流出口24Bを通して、第1熱媒回収部28Bに排出される。

[0102] （積算値について）

本実施形態の反応装置100Bは、距離 L_x 、高さ H_x との積を、高さ方向における冷却面53Bの一端から他端にわたって積算した積算値が500m

m^2 以上である。反応装置100Bが複数の反応管10Bを含む多管型の反応器である場合、各反応管10Bについて、上記積算値が 500mm^2 以上である。

[0103] 本発明において、所定方向における冷却面53Bの一端から他端にわたって積算した積算値が 500mm^2 であるとは、少なくとも所定の一カ所において、Z軸方向における冷却面53Bの一端から他端にわたって積算した積算値が 500mm^2 以上を満たしていればよいことを意味する。X軸方向の所定の位置によって当該積算値の値が異なる場合は、X軸方向の50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは100%の領域において、Z軸方向における冷却面53Bの一端から他端にわたって積算した積算値が 500mm^2 であり得る。なお、本実施形態におけるX軸方向は、円筒形状を有する冷却面53Bの周方向を意味している。

[0104] 従来の反応装置を、上記積算値が 500mm^2 以上となるように内部構造を変更する場合、当該変更は、例えば、内筒40Bの直径を小さくすることにより実現することができる。まず、触媒30の充填量および触媒層3Bにおける触媒30の密度（触媒30の希釈倍率）が同じである場合を考える。この場合、反応管10Bにおいて、内筒40Bの直径を小さくすると、触媒層3Bの高さ H_x の総和も高くなる。これにより、上記積算値が 500mm^2 以上である反応装置100Bを実現することができる。この変更は、換言すると、触媒層3Bと内筒40Bとの接触部分の面積を大きくする変更である。

[0105] また、上記積算値が 500mm^2 以上となるような内部構造の変更は、例えば、触媒層3B内の触媒30を希釈することによっても実現することができる。上記積算値をさらに増加させるために、内筒40Aの直径を大きくし、かつ触媒30を希釈してもよい。

[0106] 一方、上述のように、経済的な観点から、距離 L_x は 500mm 以下であることが好ましく、高さ H_x の総和は $20,000\text{mm}$ 以下であることが好ましい。そのため、上記積算値は、 $10,000,000\text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。

[0107] (反応の流れ)

原料ガス 3 1 は、原料ガス入口 3 5 B から供給され、開口部 3 8 B を通して、反応管 1 0 B 内の触媒層 3 B に供給される。触媒層 3 B 内で原料ガス 3 1 と触媒 3 0 とが接触することにより反応が進行する。反応により生成した反応ガス 3 2 は、内筒 4 0 B を通過して空間 4 B に進み、外筒 5 0 B の内側壁面（第 2 熱交換面）で反応ガス 3 2 の露点以下に冷却されることにより、生成物が凝縮される。凝縮し、液化した生成物は、空間 4 B を通り、凝縮液貯留部 4 7 B に落下する。凝縮液貯留部 4 7 B に貯留された凝縮液 4 1 は、凝縮液回収口 4 6 B を介して、回収される。

[0108] 触媒層 3 B 側から外筒 5 0 B に向かって内筒 4 0 B を通過する反応ガス 3 2 には、未反応の原料ガスも含まれる。しかしながら、未反応の原料ガスに含まれる主成分は、外筒 5 0 B では凝縮されない。また、凝縮液貯留部 4 7 B は、気体に関しては閉空間を形成しているため、空間 4 B を下降した未反応の原料ガスは、行き場を失い、凝縮液 4 1 の液面によってその進行を妨げられ、再び触媒層 3 B に戻る。ここで、凝縮液貯留部 4 7 B の液高さ h_B は以下の関係を満たす範囲に維持されることが望ましい。

[0109]
$$h_B = \alpha \Delta P / \rho g$$

1. $0 < \alpha < 10$

h_B : 貯留部液高さ[m]、

ΔP : 触媒層を通過する反応ガスの圧力損失[Pa]

ρ : 凝縮液の密度[kg/m³]

g : 重力加速度 (= 9.8 [m/s²])、

α : 係数 [-]

h_B が過小の場合、反応ガス 3 2 の一部が空間 4 B および凝縮液貯留部 4 7 B を通って凝縮液回収口 4 6 B から凝縮液とともに流出し、触媒 3 0 との接触効率が低下する可能性がある。 h_B が過大の場合、反応容器の高さが大きくなるとともに、空間 4 B の圧力が触媒層 3 B の圧力より大きくなり、触媒層 3 B から空間 4 B への生成物の物質移動を妨げる可能性がある。

[0110] 触媒層 3 B 内で反応せずに触媒層 3 B を降下した原料を含む未凝縮ガス 3 2 B は、ガス回収部 4 8 B に回収され、ガス回収部 4 8 B に形成された未凝縮ガス回収口 3 6 B から回収される。

[0111] (反応熱および凝縮熱の回収)

第 1 熱媒 2 1 は、第 1 熱媒供給口 2 5 B から第 1 熱媒供給部 2 7 B に供給された後、第 1 熱交換部 2 2 B に供給される。触媒層 3 B で生じた反応熱は、第 1 熱交換壁 2 0 B を介して熱交換され、第 1 熱媒 2 1 に回収される。第 1 熱媒 2 1 は、第 1 熱媒回収口 2 6 B を通り、高圧スチーム分離ドラム (図示せず) に回収される。その後、気液分離されて得られる高圧蒸気は、例えば、原料を圧縮するための動力源として利用される。

[0112] 第 2 熱媒 5 1 は、第 2 熱媒供給口 5 5 B から第 2 熱交換部 5 2 B に供給される。第 2 熱媒 5 1 は、外筒 5 0 B を介して熱交換することで、空間 4 B 内の反応ガス 3 2 の温度を露点以下まで低下させ、反応ガス 3 2 の熱を回収する。第 2 熱媒 5 1 は、第 2 熱媒回収口 5 6 B を通り、低圧スチーム分離ドラム (図示せず) に回収される。その後、気液分離されて得られる低圧蒸気は、例えば、生成物の精製工程における熱源などとして利用される。

[0113] (実施形態 3 の効果)

以上のように、反応装置 1 0 0 B は、原料ガス 3 1 中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管 1 0 B を少なくとも 1 つ含む反応容器 1 B を備えている。少なくとも 1 つの反応管 1 0 B のそれぞれは、Z 軸方向に延びており、上記反応で生じた反応ガス 3 2 の透過が可能な内筒 4 0 B と、内筒 4 0 B が内部に設けられた外筒 5 0 B と、内筒 4 0 B の内部に設けられる触媒層 3 B とを備える。触媒層 3 B の内筒 4 0 B と接する面と、冷却面 5 3 B との間の距離 L_x と、距離 L_x を有する冷却面 5 3 B に対応する触媒層 3 B の高さ H_x との積を、Z 軸方向における冷却面 5 3 B の一端から他端にわたって積算した積算値は、 500 mm^2 以上である。外筒 5 0 B の冷却面 5 3 B の温度は、反応ガス 3 2 の露点以下の温度に維持さ

れており、外筒50Bと内筒40Bとの間に形成された空間4内で生成物の一部を凝縮させる。

[0114] 上記のように構成した反応装置100Bおよび反応装置100Bを用いた化学反応方法によれば、生成物を凝縮液41として反応装置100B内から回収することにより、平衡転化率を超えて反応を進行させることができる。

[0115] また、反応装置100Bは、円筒形状を有する冷却面53Bの周方向における少なくとも所定の一ヵ所において、Z軸方向における冷却面53Bの一端から他端にわたって積算した積算値が500mm²以上を満たしている。これにより、反応装置100Bおよび反応装置100Bを用いた化学反応方法は、円筒形状を有する冷却面53Bの周方向100%の領域において上記積算値が500mm²未満である反応装置と同じ条件パラメータを用いた場合であっても、生成物の反応収率を向上させることができる。

[0116] (比較例および実施例1～5)

(実証試験)

本実証試験では、上記積算値とメタノールの生成率との関係を調べるべく、実施形態2に記載の反応装置100Aを用いて、メタノールの合成反応を実施した。円筒形状を有する冷却面の周方向100%の領域において上記積算値が500mm²未満である内部構成で実施した例を比較例とする。表1は、比較例および実施例1～5の内部構成の条件、ならびに得られた結果を示している。図7は、比較例および実施例1～5についての、距離L_Aと高さH_Aとの関係図を示すグラフである。図8は、比較例および実施例1～5の上記積算値と、メタノール生成率との関係を示すグラフである。本実証試験において比較例および実施例1～5間で統一した条件パラメータは、以下のとおりである。

[0117] 原料流量・・・115 [Ncc/min]

原料ガス組成：H₂ 72%、CO₂ 24%、N₂ 4%

触媒：Alfa Aesarより購入した「Copper based methanol synthesis catalyst」

触媒充填量・・・122 [g]

触媒量と原料供給速度の比 (W/F)・・・412 [g/(mol/h)]

圧力・・・0.85 [MPaG]

反応温度・・・240 [°C]

冷却水温度・・・-10 [°C]

比較例および各実施例の条件を、以下の表1に示す。

[表1]

	比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	○	▲	◆	●	■	△
L [mm]	6.0	6.0	10.0	6.0	8.0	10.0
H [mm]	80	103	103	208	208	208
触媒希釈倍率[倍]	1.0	1.3	1.0	2.6	2.3	2.0
積算値 [mm²]	480	618	1,030	1,248	1,664	2,080
メタノール生成率[%]	30.4	44.5	47.5	58.0	59.0	64.5

実施例1および3は、比較例に対し、触媒30を希釈することにより、高さHを大きくすることで、上記積算値を増加させた例である。実施例2は、実施例1に対し、距離Lを大きくすることで、上記積算値を増加させた例である。実施例4および5は、実施例1に対し、距離Lを大きくするとともに、触媒30を希釈することにより高さHを大きくすることで、上記積算値をさらに増加させた例である。

[0118] 図8に示すように、円筒形状を有する冷却面の周方向100%の領域において上記積算値が500mm²未満である比較例と比較して、上記積算値が500mm²以上である実施例はいずれもメタノール生成率が向上していることがわかる。また、図7より、上記積算値の値が高いほど、メタノール生成率が向上していることがわかる。

[0119] すなわち、条件パラメータが同一であっても、上記積算値を500mm²以

上となるように内部構造を変更することにより、生成物の収率を向上させることができることが実証された。

[0120] (その他の実施例)

以下の実施例 6 および実施例 7 は、条件パラメータが上記実施例 1 ～ 5 とは異なるが、本発明の範囲内の実施例である。実施例 6 および実施例 7 は、上記積算値が、実施例 1 ～ 5 よりも大きい例である。

[0121] (実施例 6)

実施例 6 の条件パラメータは、以下の通りである。原料流量：1, 000 [Ncc/min]、原料ガス組成： H_2 71%、 CO_2 25%、 N_2 4%、触媒：Alfa Aesarより購入した「Copper based methanol synthesis catalyst」、触媒充填量：1746 [g]、触媒希釈率：1.0 [倍]、触媒量と原料供給速度の比 (W/F)：679 [g/(mol/h)]、圧力：0.85 [MPaG]、反応温度：200 [°C]、冷却水温度：-10 [°C]、距離 L ：7.8 [mm]、高さ H ：1,500 [mm]、積算値：11,700 [mm²]。実施例 6 におけるメタノール生成率は 87.3%であった。

[0122] (実施例 7)

実施例 7 の条件パラメータは、以下の通りである。原料流量 1, 000 [Ncc/min]、原料ガス組成： H_2 71%、 CO_2 25%、 N_2 4%、触媒：Alfa Aesarより購入した「Copper based methanol synthesis catalyst」、触媒充填量：2580 [g]、触媒希釈率：1.0 [倍]、触媒量と原料供給速度の比 (W/F)：1003 [g/(mol/h)]、圧力：0.85 [MPaG]、反応温度：200 [°C]、冷却水温度：-10 [°C]、距離 L ：3.8 [mm]、高さ H ：1,500 [mm]、積算値：5,700 [mm²]。実施例 7 におけるメタノール生成率は 88.1%であった。

符号の説明

- [0123] 1、1A、1B・・・反応容器
3、3A、3B・・・触媒層
4、4A、4B・・・空間

10A、10B・・・反応管
20A・・・外筒
23、23A、23B・・・伝熱面
30・・・触媒
31・・・原料ガス
32・・・反応ガス
40・・・透過壁
40A、40B・・・内筒
50B・・・外筒
53、53A、53B 冷却面
100、100A、100B・・・反応装置
300、300A、300B・・・充填物

請求の範囲

- [請求項1] 原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応方法であって、
- 前記反応を促進する触媒を含む触媒層と、
- 前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応で生じた反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面と、
- 前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応ガスの透過が可能な透過壁とを備え、
- 前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面との間の距離と、当該距離を有する前記冷却面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定の方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上である化学反応装置を使用し、
- 前記触媒層に前記原料ガスを供給することにより化学反応を進行させ、
- 前記冷却面および前記空間内において、前記化学反応で生じた生成物の一部を凝縮させる、化学反応方法。
- [請求項2] 前記原料ガスは、酸化炭素および水素を含み、前記生成物は、メタノールを含む、請求項1に記載の化学反応方法。
- [請求項3] 前記積算値は、 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下である、請求項1または2に記載の化学反応方法。
- [請求項4] 原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させる化学反応装置であって、
- 前記原料ガスが供給され、前記反応を促進する触媒を含む触媒層と、
- 、
- 前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面と、

前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な透過壁と、を備え、

前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面の外表面との間の距離と、当該距離を有する前記外表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値は、 500 mm^2 以上であり、

前記冷却面表面および前記空間内において、生成物の一部を凝縮させる、化学反応装置。

[請求項5] 前記原料ガスは、酸化炭素および水素を含み、前記生成物は、メタノールを含む、請求項4に記載の化学反応装置。

[請求項6] 前記積算値は、 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下である、請求項4または5に記載の化学反応装置。

[請求項7] 前記透過壁とは前記触媒を挟んで反対側に、前記冷却面よりも高い温度に維持される伝熱面を備える、請求項4から6のいずれか1項に記載の化学反応装置。

[請求項8] 前記距離は、 0.5 mm 以上 500 mm 以下であり、前記触媒層の高さは、 $1,000\text{ mm}$ 以上 $20,000\text{ mm}$ 以下である、請求項5から7のいずれか1項に記載の化学反応装置。

[請求項9] 原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管を少なくとも1つ含む反応容器を備え、

少なくとも1つの前記反応管のそれぞれは、

前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な内筒と、

前記内筒が内部に設けられた外筒と、

前記内筒の内部に設けられ、所定方向に延びる冷却管と、

前記内筒と前記外筒との間に設けられた触媒層とを備え、

前記触媒層の前記内筒と接する面と、前記冷却管の外表面との間の

距離と、当該距離を有する前記外表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定方向における前記冷却管の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上であり、

前記冷却管の外表面の温度は、前記反応ガスの露点以下の温度に維持されており、

前記冷却管と前記内筒との間に形成された空間内で生成物の一部を凝縮させる、化学反応装置。

[請求項10] 前記積算値は、 $10,000,000\text{ mm}^2$ 以下である、請求項9に記載の化学反応装置。

[請求項11] 前記反応容器内壁と、前記反応管外壁とで規定される空間に熱媒を備える、請求項9または10に記載の化学反応装置。

[請求項12] 前記距離は、 0.5 mm 以上 500 mm 以下であり、前記触媒層の高さは、 $1,000\text{ mm}$ 以上 $20,000\text{ mm}$ 以下である、請求項9から11のいずれか1項に記載の化学反応装置。

[請求項13] 原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を内部で進行させる多重構造の反応管を少なくとも1つ含む反応容器を備え、

少なくとも1つの前記反応管のそれぞれは、

前記反応で生じた反応ガスの透過が可能な内筒と、

前記内筒が内部に設けられ、所定方向に延びる外筒と、

前記内筒の内部に設けられる触媒層とを備え、

前記触媒層の前記内筒と接する面と、前記外筒の内表面との間の距離と、当該距離を有する前記内表面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定方向における前記内表面の一端から他端にわたって積算した積算値が、 500 mm^2 以上であり、

前記外筒の内表面の温度は、前記反応ガスの露点以下の温度に維持されており、

前記外筒と前記内筒との間に形成された空間内で生成物の一部を凝縮させる、化学反応装置。

[請求項14] 前記積算値は、10,000,000mm²以下である、請求項13に記載の化学反応装置。

[請求項15] 前記触媒層の内部に、熱源をさらに備える、請求項13または14に記載の化学反応装置。

[請求項16] 前記距離は、0.5mm以上500mm以下であり、前記触媒層の高さは、1,000mm以上20,000mm以下である、請求項13から15のいずれか1項に記載の化学反応装置。

[請求項17] 原料ガス中の成分よりも沸点の高い成分を生成物に含み、気相での反応の進行が原料－生成物間の化学平衡により制約される反応を進行させるメタノールの製造方法であって、
前記原料ガスとして酸化炭素および水素を含み、
メタノール合成用触媒を含む触媒層と、
前記触媒層と空間を隔てて配置され、前記反応で生じた反応ガスの露点以下の温度に維持され、所定の方向に延びる冷却面と、
前記触媒層と前記空間との境界に設けられ、前記反応ガスの透過が可能な透過壁とを備え、
前記触媒層の前記透過壁と接する面と、前記冷却面との間の距離と、当該距離を有する前記冷却面に対応する前記触媒層の高さとの積を、前記所定の方向における前記冷却面の一端から他端にわたって積算した積算値が、500mm²以上である化学反応装置を使用し、
前記触媒層に前記原料ガスを供給することにより化学反応を進行させ、
前記冷却面および前記空間内において、前記化学反応で生じた反応ガスの一部を凝縮させる、メタノールの製造方法。