

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 7 C	5/03	(2006.01)	C 0 7 C	5/03		4 G 1 6 9
B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/02	3 0 1 Z	4 H 0 0 6
B 0 1 J	37/04	(2006.01)	B 0 1 J	37/04	1 0 1	4 H 0 3 9
B 0 1 J	23/44	(2006.01)	B 0 1 J	23/44	Z	
C 0 7 C	9/06	(2006.01)	C 0 7 C	9/06		

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2012-232942(P2012-232942)  
 (22)出願日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(71)出願人 000195661  
 住友精化株式会社  
 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1  
 (74)代理人 100086380  
 弁理士 吉田 稔  
 (74)代理人 100103078  
 弁理士 田中 達也  
 (74)代理人 100115369  
 弁理士 仙波 司  
 (74)代理人 100130650  
 弁理士 鈴木 泰光  
 (74)代理人 100135389  
 弁理士 臼井 尚  
 (74)代理人 100161274  
 弁理士 土居 史明

最終頁に続く

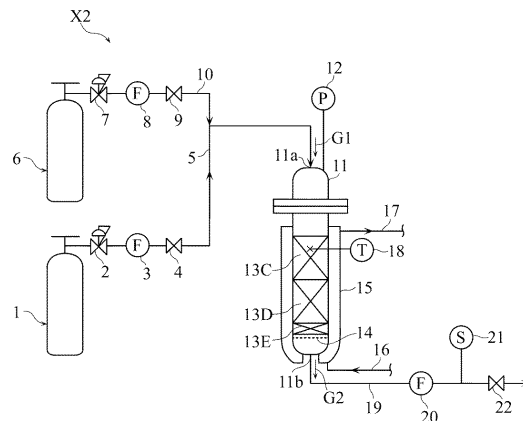
(54) 【発明の名称】パラフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高濃度のオレフィンを水素で還元してパラフィンを製造するに際し、実質的に完全にパラフィン化する。

【解決手段】 気相状態にあるオレフィンおよび水素から触媒槽 1 1 内において還元触媒の存在下にて進行する還元反応によりパラフィンを製造する方法であって、触媒槽 1 1 内に充填された上記還元触媒は、触媒活性を有する触媒粒子が触媒活性を有しない希釈媒体によって希釈されたものを含む複数の触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E によって構成されており、複数の触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E は、触媒槽 1 1 の上流側から下流側に向かって上記希釈媒体の混合比率が段階的に低下するように配置されている。

【選択図】 図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

気相状態にあるオレフィンおよび水素から触媒槽内において還元触媒の存在下にて進行する還元反応によりパラフィンを製造する方法であって、

上記触媒槽内に充填された上記還元触媒は、触媒活性を有する触媒粒子が触媒活性を有しない希釈媒体によって希釈されたものを含む複数の触媒領域によって構成されており、

上記複数の触媒領域は、上記触媒槽におけるガスの流れの上流側から下流側に向かって上記希釈媒体の混合比率が段階的に低下するように配置されていることを特徴とする、パラフィンの製造方法。

## 【請求項 2】

上記希釈媒体は、無機物充填材からなる、請求項 1 に記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 3】

上記複数の触媒領域は、上記触媒槽内の最も上流側に位置し、上記無機物充填材の混合比率が 90 ~ 99 体積% の範囲にある第 1 の触媒領域を含む、請求項 2 に記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 4】

上記複数の触媒領域は、上記第 1 の触媒領域に対して下流側に位置し、上記無機物充填材の混合比率が 80 ~ 90 体積% の範囲にある第 2 の触媒領域を含む、請求項 3 に記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 5】

上記複数の触媒領域は、上記触媒槽内の最も下流側に位置し、上記無機物充填材を含有しない第 3 の触媒領域を含む、請求項 3 または 4 に記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 6】

上記触媒粒子は、触媒活性物質が担体に担持されたものを含む、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 7】

上記触媒活性物質は、パラジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、およびニッケルから選択される少なくとも 1 種を含む金属からなる、請求項 6 に記載のパラフィンの製造方法。

## 【請求項 8】

上記オレフィンの炭素数が 2 ~ 4 であり、上記パラフィンの炭素数が 2 ~ 4 である、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のパラフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エチレンやプロピレンなどのオレフィンからエタンおよびプロパンなどのパラフィンを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

パラフィン（飽和鎖式炭化水素）のうちエタンやプロパンは石油を分留することで得られるが、需要分野として、エタンはエチレンやクロロエチレンの原料や、極低温の冷却材として使用されている。また、プロパンは LPG としてガス燃料としての需要が多いが、最近では半導体などの電子材料分野でも使用されるようになり、かかる用途については、特に高純度なプロパンが要求されるようになってきている。例えば、高純度プロパン中の他の炭化水素の不純物濃度については、各々 1 ppm 未満であることが求められている。

## 【0003】

高純度なエタンやプロパンなどのパラフィンを製造することは原油をクラッキングし、分留をおこなう段階で精密な蒸留をおこなえば可能ではあるが、精密な蒸留条件の設定が必要であり、コストの高騰化を招く。一方、エタンはエチレンやクロロエチレンなどの石油製品の原料として、プロパンはガス燃料として主に使用されており、このような用途で

10

20

30

40

50

は高純度なエタンやプロパンは必要とされない。したがって、需要量が少ない高純度パラフィンのために、工業製品として精油所でそのような採算性のない精製は行われていない。

【 0 0 0 4 】

高純度化の原料として用いるプロパンを主成分とする原料ガスには、不純物として例えばメタン、エタン、プロピレン、イソブタンやノルマルブタンなどが含まれるが、これら不純物を除去することで高純度化を図る方法が提案されている（例えば、特許文献 1 , 2 参照）。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 には炭素数 2 から 6 のパラフィン（プロパンを含む）および炭素数 2 から 6 のオレフィン（プロピレンを含む）を含む原料からパラフィン（プロパンを含む）を精製するための方法が提案され、銀イオン吸収液にオレフィンを優先的に吸収させつつ、当該吸収液に吸収されなかったパラフィンを回収して精製する技術が提案されている。特許文献 1 の方法では、吸収操作をおこなうことでプロパン以外の不純物を除去しており、不純物と一緒にプロパンの一部が失われるため、プロパンを高い回収率で回収することはできていない。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 には液相のプロピレンに水素を添加して反応操作でプロパンを製造する技術が提案されており回収率の低下は起こらない。しかし、発熱反応により温度が上昇するため、高濃度のプロピレンでは反応操作ができず 2 5 % 濃度が限界となっている。また、ニッケル触媒を充填した触媒槽が 2 槽用いられているが、そのうち 1 槽は触媒交換用かもしくは再生用の予備器である。プロピレンのプロパン化反応は 1 種類の触媒で実施されており、反応のさせ方や触媒の充填方法にはなんら特別な工夫がなされていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 再表 W O 2 0 1 0 / 0 7 4 0 1 9 号 公 報

【 特許文献 2 】 U S 3 5 0 9 2 2 6 A 明 細 書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような事情の下で考え出されたものであり、高濃度のオレフィンを水素で還元してパラフィンを製造するに際し、実質的に完全にパラフィン化することが可能な方法を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明によって提供されるパラフィンの製造方法は、気相状態にあるオレフィンおよび水素から触媒槽内において還元触媒の存在下にて進行する還元反応によりパラフィンを製造する方法であって、上記触媒槽内に充填された上記還元触媒は、触媒活性を有する触媒粒子が触媒活性を有しない希釈媒体によって希釈されたものを含む複数の触媒領域によって構成されており、上記複数の触媒領域は、上記触媒槽におけるガスの流れの上流側から下流側に向かって上記無機物充填材の混合比率が段階的に低下するように配置されていることを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

オレフィンを水素で還元反応を行うと発熱反応であるため温度上昇がおこる。例えばエチレンの場合とプロピレンの場合、その反応は発熱反応で次のようになる。



【 0 0 1 1 】

したがって、液相の純オレフィンでこの反応をおこなうとするとオレフィンの分子同士

10

20

30

40

50

が接近しているため、オレフィンの単位体積あたりの発熱量が大きくなり、発熱反応が速い速度でおこり冷却速度が追い付かなくなる。その結果、従来技術では特許文献2のように原料である液相オレフィンとしては25%濃度が限界であった。この問題を解決するため、本発明では気相で反応させることにより分子間距離をあけさせて、オレフィンの単位体積あたりの反応量を減らし、発熱量を減らした。例えばプロピレンの1モルあたりの質量は分子量から42.08gであり、分子数はアボガドロ数で $6 \times 10^{23}$ 個となる。液体の比重は $0.6139 \text{ g/cm}^3$ であるので液相での分子1個が占める空間は $11.42 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ となる。これに対して気相の場合1気圧、0で1モルが占める体積は22.4Lであるから分子1個が占める空間は $3.733 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ である。したがって液相から気相となると分子間距離は分子1個が占める空間が約330倍の大きさとなっているので分子間距離は6.9倍長くなっていると言える。したがって、プロピレンの還元反応は発熱反応であり、分子間距離が長い方が熱の放散や伝熱による除熱が容易になるため、当該還元反応は気相でおこなう方がよい。

## 【 0 0 1 2 】

本方法では、触媒粒子を希釈媒体で希釈混合し、当該希釈媒体の混合比率がガスの流れの上流側から下流側に向かって段階的に低下するように複数の触媒領域が配置されている。これにより、触媒領域において還元反応により発生した熱が、希釈媒体に伝達され、分散して外部から除熱されやすい。その一方、希釈媒体の混合比率が触媒槽の上流側から下流側に向かって低下させられているため、触媒の活性点の数が下流側に向かって増加している。このため、触媒槽内を通流するオレフィンが未反応のまますり抜けることは防止され、純度の高いパラフィンが得られる。

## 【 0 0 1 3 】

好ましい実施の形態においては、上記希釈媒体は、無機物充填材からなる。

## 【 0 0 1 4 】

好ましい実施の形態においては、上記複数の触媒領域は、上記触媒槽内の最も上流側に位置し、上記無機物充填材の混合比率が90~99体積%の範囲にある第1の触媒領域を含む。

## 【 0 0 1 5 】

好ましい実施の形態においては、上記複数の触媒領域は、上記第1の触媒領域に対して下流側に位置し、上記無機物充填材の混合比率が80~90体積%の範囲にある第2の触媒領域を含む。

## 【 0 0 1 6 】

好ましい実施の形態においては、上記複数の触媒領域は、上記触媒槽内の最も下流側に位置し、上記無機物充填材を含有しない第3の触媒領域を含む。

## 【 0 0 1 7 】

好ましい実施の形態においては、上記触媒槽への導入ガスにおける水素量とオレフィン量の割合は、水素量/オレフィン量(モル比)が1.1以上であり、より好ましくは1.3以上である。

## 【 0 0 1 8 】

好ましい実施の形態においては、上記触媒粒子は、触媒活性物質が担体に担持されたものを含む。

## 【 0 0 1 9 】

好ましい実施の形態においては、上記触媒活性物質は、パラジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、およびニッケルから選択される少なくとも1種を含む金属からなる。

## 【 0 0 2 0 】

好ましい実施の形態においては、上記オレフィンの炭素数が2~4であり、上記パラフィンの炭素数が2~4である。

## 【 0 0 2 1 】

触媒槽に充填される触媒領域は、例えばアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )やシリカ( $\text{SiO}_2$ )を主成分とするアルミナボールやセラミックボールなどの無機物充填材を用いて触媒粒子を

混合希釈した構成を採用することができる。例えば触媒槽の上流側には体積基準で充填量の99%に相当する無機物充填材を、中間部には体積基準で充填量の90%に相当する無機物充填材を充填し、下流側には無機物充填材を充填せずに触媒粒子だけで反応をおこなわせると、反応熱をうまく分散させながら、還元反応を進行させることができる。あるいは触媒粒子をアルミナボールやセラミックボールで混合希釈する代わりに、触媒粒子を触媒活性物質(金属)が担体に担持された構成とし、触媒槽の上流側から下流側に向かって担持される金属の量を0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%と段階的に増加させても、アルミナボールやセラミックボールで混合希釈した場合と同様の効果が得られる。このように、無機物充填材を用いたり、触媒粒子における金属担持量を減らすことは、発熱反応により生じた熱を触媒槽内部で放散させ、更には触媒槽の外部に向けて伝熱させ、除熱することに優れた効果をもたらすことを本発明者は見出した。 10

#### 【0022】

触媒反応は、まず触媒粒子表面の活性点にオレフィンが吸着することから始まるが、無機物充填材で混合希釈したり、あるいは担体により担持している金属量を減らすと、活性点と活性点の距離が長くなる。その結果、活性点でオレフィンと水素が反応しても発生した反応熱が分散される。

#### 【0023】

また、無機物充填材としては、アルミナボールやセラミックボールなどのセラミックス材料に限定されず、鉄やステンレスなどからなる金属ボールを用いてもよい。

#### 【0024】

オレフィンの水素による還元反応は、水素を理論当量より多く添加することでより進みやすくなる。したがって、触媒槽に導入されるガスにおける水素量/オレフィン量のモル比を1.1以上とすることにより、還元反応を促進させることができる。 20

#### 【0025】

水素量が添加するオレフィン量に対して多いと、得られたパラフィン中に過剰な水素が多く残ることになる。それは還元反応の終了したパラフィンを冷却液化すると気相に水素が残るので、当該水素を排出すれば高純度のパラフィンが液相で得られる。また、パラフィンを優先的に吸着する吸着剤が充填された吸着塔を用いて行う圧力変動吸着式ガス分離法(PSA法)により気相のままガス分離操作を行えば、水素が非吸着ガスとして放出され、パラフィンを脱着回収すれば高純度で分離回収できる。排出された水素は回収して反応器の原料系に戻せば、水素の再利用を図ることができる。 30

#### 【0026】

還元反応を行う際に反応温度が高すぎたり、添加する水素量が少ないと、オレフィンの分解が起こりメタンやエタンが不純物として生成するので、反応温度は100以下、好ましくは50以下で行う。このために、例えば触媒槽を外部からチラー水などを用いて強制的に冷却する。温度が低すぎると、オレフィンが液化して還元反応が進みにくくなるので、操作圧力が0.3MPaGのときではエチレンでは-76.3以上、プロピレンでは-12.0以上にすることが必要がある。還元反応時の圧力は通常0.0~0.5MPaGであり、圧力を高くすると還元反応は促進される方向にはなるが、反応熱により反応温度が上昇する。また、還元反応の際に圧力を高くすることは、オレフィンが液化して液相反応となるので、好ましくない。 40

#### 【0027】

また、還元反応をおこなわせるとき、単位断面積当りの処理ガス量が多いほど発熱量が増加して、不純物であるメタンやエタンへの分解反応が進みやすくなり、不純物の濃度が高まることになる。このため、ガス流速や空間速度は、適度に小さい方が好ましい結果が得られる。例えば標準状態基準での空間速度SVは希釈媒体を含めて1000/h以下であり、好ましくは500/h以下である。一方、空間速度が大きすぎるとオレフィンが十分にパラフィンに反応変化しなくなり未反応のオレフィンが残るようになる。

#### 【0028】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によっ 50

て、より明らかとなるう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 9 】

【図 1】本発明に係るパラフィンの製造方法を実行するのに用いることができるパラフィン製造装置の第 1 実施形態を示す概略構成図である。

【図 2】本発明に係るパラフィンの製造方法を実行するのに用いることができるパラフィン製造装置の第 2 実施形態を示す概略構成図である。

【図 3】プロパンの製造例を示す表である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明の好ましい実施の形態として、オレフィンおよび水素から還元反応によりパラフィンを製造する方法について、図面を参照して具体的に説明する。

【 0 0 3 1 】

図 1 は、本発明に係るパラフィンの製造方法を実行するのに用いることができるパラフィン製造装置の第 1 実施形態を示す概略構成図である。本実施形態のパラフィン製造装置 X 1 は、気相状態にあるオレフィンおよび水素から本発明に係るパラフィンの製造方法によってパラフィンを製造可能に構成されたものであり、水素シリンダー 1 と、オレフィンシリンダー 6 と、ライン 5, 10, 19 と、触媒槽 11 と、を備えている。なお、本実施形態では、オレフィンがプロピレンであり、製造されるパラフィンがプロパンである場合を例示して説明する。

【 0 0 3 2 】

水素シリンダー 1 は、ライン 5 に水素を供給するためのものであり、高圧条件で高純度水素ガスが封入されている。

【 0 0 3 3 】

ライン 5 は、水素シリンダー 1 から供給される水素、および後述のライン 10 を介して添加されるプロピレンを流すラインである。ライン 5 には、減圧弁 2、流量計 3、および弁 4 が設けられている。ライン 5 の端部は、後述のガス導入口 11a に接続されている。

【 0 0 3 4 】

オレフィンシリンダー 6 は、ライン 10 に原料オレフィンガスを供給するためのものであり、高圧条件で原料オレフィンガスが封入されている。ライン 10 には、減圧弁 7、流量計 8、および弁 9 が設けられている。

【 0 0 3 5 】

触媒槽 11 は、オレフィン（プロピレン）および水素から還元触媒の存在下にて進行する還元反応によりパラフィン（プロパン）を生成するためのものである。触媒槽 11 は、密閉された円筒管状構造とされており、一端部にはガス導入口 11a が設けられ、他端部にはガス導出口 11b が設けられている。触媒槽 11 の内部には、還元触媒が充填されている。この還元触媒は、オレフィンの水素による還元反応を促進するためのものである。

【 0 0 3 6 】

還元触媒は、触媒活性を有する触媒粒子が希釈媒体によって希釈されたものを含んで構成されている。本実施形態において、触媒粒子は、触媒活性物質が担体によって担持されたものであり、この触媒粒子が例えばアルミナボールなどの無機物充填材によって希釈されている。上記触媒活性物質は、パラジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、およびニッケルから選択される少なくとも 1 種を含む金属からなり、例えばパラジウムからなる。上記触媒粒子におけるパラジウム（触媒活性物質）の含有比率は、例えば 0.1 ~ 1.0 wt % である。ここで、無機物充填材は本発明でいう希釈媒体に相当する。

【 0 0 3 7 】

触媒槽 11 内に充填された還元触媒は、複数（本実施形態では 2 つ）の触媒領域 13A, 13B を含んで構成されている。触媒領域 13A, 13B における希釈媒体（無機物充填材）の混合比率は、触媒槽 11 におけるガスの流れの上流側から下流側に向けて段階的に低下させられている。本実施形態においては、上流側に位置する触媒領域 13A につい

10

20

30

40

50

ては、無機物充填材の混合比率が90～99体積%とされており、下流側に位置する触媒領域13Bについては、無機物充填材を含有しておらず(即ち、無機物充填材の混合比率が0体積%)、上記触媒粒子のみからなる。触媒槽11内の還元触媒(触媒領域13A, 13B)は、ロストル14によって支持されている。

【0038】

触媒槽11の外部には、ジャケット15が設けられている。ジャケット15は、触媒槽11の内部温度を調整するためのものであり、触媒槽11の外周を取り巻くように構成されている。ジャケット15の一端部付近にはライン16が接続されており、ジャケット15の他端部付近にはライン17が接続されている。ジャケット15には、ライン16を介して温度調整媒体(冷却媒体)としてのチラー水が供給される。当該チラー水はジャケット15内を通流し、ライン17に排出される。触媒槽11には、当該触媒槽11の内部温度を測定するための温度計18が取り付けられている。温度計18は、触媒領域13Aの上流側端から30～40mmの位置において径方向の中心付近に差し込まれている。また、触媒槽11の上部には、内部圧力を測定するための圧力計12が取り付けられている。

【0039】

ライン19は、その端部が触媒槽11のガス導出口11bに接続されており、触媒槽11内を通過したガスを流すラインである。ライン19には、流量計20、サンプリングノズル21、および弁22が設けられている。

【0040】

次に、上記構成のパラフィン製造装置X1を用いて、オレフィン(プロピレン)および水素からパラフィン(プロパン)を製造する方法の具体例について説明する。

【0041】

まず、水素シリンダー1内の水素ガス(住友精化(株)製, EGグレード)が、例えば標準状態にて104.3NL/hの流量でライン5に供給される。ライン5中の水素ガスは、減圧弁2にて0.3MPaGまで減圧調整されたのち流量計3で監視されながら弁4を通過し、ガス導入口11aを介して触媒槽11に導入される。

【0042】

一方、オレフィンシリンダー6から原料オレフィンガスとしてのプロピレンガス(三井化学(株)製)がライン10に供給される。当該プロピレンガスは、プロピレンが99.5モル%で不純物としてのプロパンを0.5モル%含有しており、標準状態にて69.5NL/hの流量で供給される。ライン10中のプロピレンガスは、減圧弁7にて0.3MPaGまで減圧調整されたのち流量計8で監視されながら弁9を通過し、ライン5に添加される。ライン5において合流したプロピレンガスは、ガス導入口11aを介して触媒槽11に導入される。

【0043】

触媒槽11は、内径が30.7mmであり、触媒領域13A, 13Bの全充填高さが800mmである。触媒領域13Aにおいては、0.5wt%のパラジウムが担体であるアルミナ( $Al_2O_3$ )に担持された粒径3mmの触媒粒子(日揮触媒化成(株)製, N1182AZ)が0.003Lと粒径3mmのアルミナボール(住友化学(株)製, HD-2)が0.293L混合され、合計0.296Lが充填されており、その充填高さは400mmである。ここで、触媒領域13Aにおけるアルミナボール(無機物充填材)の混合比率は99体積%である。触媒領域13Bにおいては、触媒領域13Aと同じ触媒粒子のみ0.296Lが充填されており、その充填高さは400mmである。

【0044】

触媒槽11に導入されるガスG1(水素ガスおよびプロピレンガス)について、水素とプロピレンの混合比率(モル比)は、水素ガス/プロピレンガスが104.3/69.5=1.5であり、プロピレンに対して水素が過剰となっている。触媒槽11への導入ガスG1は、触媒領域13A, 13Bを通過してガス導出口11bに導かれる。ここで、触媒領域13A, 13Bを通過する水素ガスおよびプロピレンガスの空間速度SVは、標準状態基準で(104.3+69.5)/(0.296×2)=294/hとなる。

## 【 0 0 4 5 】

触媒領域 1 3 A , 1 3 B においては、還元触媒の作用により、発熱反応である還元反応が進行する。即ち、プロピレンの水素による還元反応により、プロパンが生成する。当該還元反応においては、段落 0 0 1 0 に記載された化学式から理解されるように、消費されるプロピレンのモル数、消費される水素のモル数、および生成するプロパンのモル数は等しい。ここで、ジャケット 1 5 には、ライン 1 6 を通じて 2 5 のチラー水が供給され、触媒槽 1 1 を外部から冷却している。温度計 1 8 によって触媒領域 1 3 A の反応温度を測定すると、6 0 であった。

## 【 0 0 4 6 】

触媒領域 1 3 A , 1 3 B でのプロピレン（オレフィン）の水素による還元反応において、触媒活性物質が希釈媒体によって希釈されているため、還元反応に伴う発熱による局所的な過度の温度上昇は防止される。また、ジャケット 1 5 への冷却媒体の通流により、触媒槽 1 1 の内部温度の上昇が抑制される。このことは、高温状態にて起こるオレフィンの分解による不純物の生成を防止し、還元反応を促進するのに資する。そして、触媒領域 1 3 A , 1 3 B では導入ガス G 1 中のプロピレンの実質的にすべてが還元反応によりプロパンとなる。

## 【 0 0 4 7 】

触媒領域 1 3 A , 1 3 B における還元反応の結果、ガス導出口 1 1 b から導出されるガス G 2 は、水素ガス量が 3 4 . 8 N L / h ( 1 0 4 . 3 - 6 9 . 5 = 3 4 . 8 ) 、プロパンガス量が 6 9 . 5 N L / h 、合計で 1 0 4 . 3 N L / h となる。当該ガス G 2 は、ライン 1 9 を通じて取り出される。

## 【 0 0 4 8 】

ライン 1 9 を流れるガス G 2 ( 以下、適宜「製造ガス」という ) における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が 0 . 9 p p m 、メタン濃度が 0 . 8 p p m 、エタン濃度が 0 . 5 p p m であった。この測定結果を、図 3 の表に実施例 1 として示した。

## 【 0 0 4 9 】

そして、ライン 1 9 中の製造ガスは、例えば P S A 法によるガス分離操作が実行可能に構成された P S A ガス分離装置 ( 図示略 ) に送り出される。当該装置において水素が除去され、高純度プロパンが製品ガスとして取得される。

## 【 0 0 5 0 】

本実施形態のパラフィン（プロパン）の製造においては、気相状態にあるオレフィンおよび水素から還元反応を行うことにより、オレフィン（プロピレン）の単位体積あたりの反応量を減らし、還元反応にともなう発熱量を減少させることができる。オレフィン（プロピレン）の還元反応を行う際に反応温度が高すぎると、オレフィンの分解が起こりメタンやエタンなどの不純物が生成するところ、原料として気相状態のオレフィンガスを用いることにより、高濃度の原料オレフィンガスを反応させても、極端な温度上昇が回避され、当該原料オレフィンガスを実質的に完全にパラフィン化することが可能となる。

## 【 0 0 5 1 】

オレフィン（プロピレン）の水素による還元反応は、水素を理論当量より多く添加することでより進みやすくなる。したがって、触媒槽 1 1 に導入されるガスにおける水素量 / オレフィン量（モル比）を 1 . 1 以上とすることにより、還元反応を促進させることができる。

## 【 0 0 5 2 】

触媒槽 1 1 は、外部に設けられたジャケット 1 5 に通流されるチラー水により冷却される。これにより、触媒槽 1 1 内での還元反応により発生した熱を外部に効率よく逃がすことができ、適切な反応温度のもとで還元反応を行わせることができる。

## 【 0 0 5 3 】

触媒槽 1 1 に充填された還元触媒（触媒領域 1 3 A , 1 3 B ）は、触媒活性物質（触媒

10

20

30

40

50



粒子)が希釈媒体(無機物充填材)によって希釈されたものを含んでおり、無機物充填材の混合比率は、触媒槽11の上流側から下流側に向かって段階的に低下させられている。このような構成によれば、還元反応で発生した熱が無機物充填材に伝達され、分散して外部から除熱されやすい。その一方、無機物充填材の混合比率が触媒槽の上流側から下流側に向かって低下させられているため、触媒活性物質の活性点の数が下流側に向かって増加している。このため、触媒槽11内を通流するオレフィンが未反応のまますり抜けることは防止され、純度の高いパラフィンが得られる。

**【 0 0 5 4 】**

図2は、本発明に係るパラフィンの製造方法を実行するのに用いることができるパラフィン製造装置の第2実施形態を示す概略構成図である。本実施形態のパラフィン製造装置X2は、装置構成については図1に示したパラフィン製造装置X1と同様であるが、触媒槽内に配置される触媒領域の数が異なる点において、上記第1実施形態のパラフィン製造装置X1と相違する。なお、図2において、上記実施形態と同一または類似の要素には上記実施形態と同一の符号を付しており、適宜説明を省略する。

10

**【 0 0 5 5 】**

本実施形態では、触媒槽11に充填される還元触媒は、3つの触媒領域13C, 13D, 13Eを含んで構成されている。最も上流側に位置する触媒領域13Cについては、無機物充填材の混合比率が90~99体積%とされており、中間に位置する触媒領域13Dについては、無機物充填材の混合比率が80~90体積%とされており、最も下流側に位置する触媒領域13Eについては、無機物充填材を含有しておらず(即ち、無機物充填材

20

**【 0 0 5 6 】**

次に、上記構成のパラフィン製造装置X2を用いて、オレフィン(プロピレン)および水素からパラフィン(プロパン)を製造する方法の具体例について説明する。

**【 0 0 5 7 】**

まず、水素シリンダー1内の水素ガス(上記第1実施形態と同じ)が、例えば標準状態量にて104.3NL/hの流量でライン5に供給される。ライン5中の水素ガスは、減圧弁2にて0.3MPaGまで減圧調整されたのち流量計3で監視されながら弁4を通過し、ガス導入口11aを介して触媒槽11に導入される。

**【 0 0 5 8 】**

一方、オレフィンシリンダー6から原料オレフィンガスとしてのプロピレンガス(上記第1実施形態と同じ)がライン10に供給される。当該プロピレンガスは、標準状態にて69.5NL/hの流量で供給される。ライン10中のプロピレンガスは、減圧弁7にて0.3MPaGまで減圧調整されたのち流量計8で監視されながら弁9を通過し、ライン5に添加される。ライン5において合流したプロピレンガスは、ガス導入口11aを介して触媒槽11に導入される。

30

**【 0 0 5 9 】**

触媒槽11内の触媒領域13C, 13D, 13Eは、全充填高さが900mmである。触媒領域13Cにおいては、0.5wt%のパラジウムが担体であるアルミナに担持された粒径3mmの触媒粒子(上記第1実施形態と同じ)が0.003Lと粒径3mmのアルミナボール(上記第1実施形態と同じ)が0.293L混合され、合計0.296Lが充填されており、その充填高さは400mmである。触媒領域13Cにおけるアルミナボール(無機物充填材)の混合比率は99体積%である。触媒領域13Dにおいては、触媒領域13Cと同じ触媒粒子が0.03Lと粒径3mmのアルミナボール0.266Lが混合され、合計0.296Lが充填されており、その充填高さは400mmである。触媒領域13Dにおけるアルミナボールの混合比率は90体積%である。触媒領域13Eにおいては、触媒領域13Dと同じ触媒粒子のみが0.074L充填されており、その充填高さは100mmである。

40

**【 0 0 6 0 】**

触媒槽11に導入されるガスG1(水素ガスおよびプロピレンガス)について、水素と

50

プロピレンの混合比率（モル比）は、水素ガス／プロピレンガスが  $104.3 / 69.5 = 1.5$  であり、プロピレンに対して水素が過剰となっている。触媒槽 11 への導入ガス G1 は、触媒領域 13C, 13D, 13E を通過してガス導出口 11b に導かれる。ここで、触媒領域 13C, 13D, 13E を通過する水素ガスおよびプロピレンガスの空間速度 SV は、標準状態基準で  $(104.3 + 69.5) / (0.296 \times 2 + 0.074) = 261 / \text{h}$  となる。

【 0061 】

触媒領域 13C, 13D, 13E においては、還元触媒の作用により、発熱反応である還元反応が進行する。即ち、プロピレンの水素による還元反応により、プロパンが生成する。ジャケット 15 には、ライン 16 を通じて 25 のチラー水が供給され、触媒槽 11 を外部から冷却している。温度計 18 によって触媒領域 13C の反応温度を測定すると、60 であった。そして、触媒領域 13C, 13D, 13E では導入ガス G1 中のプロピレンの実質的にすべてが還元反応によりプロパンとなる。

【 0062 】

触媒領域 13C, 13D, 13E における還元反応の結果、ガス導出口 11b から導出されるガス G2 は、水素ガス量が  $34.8 \text{ NL/h}$ 、プロパンガス量が  $69.5 \text{ NL/h}$ 、合計で  $104.3 \text{ NL/h}$  となる。当該ガス G2 は、ライン 19 を通じて取り出される。

【 0063 】

ライン 19 を流れるガス G2（製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 21 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が  $0.5 \text{ ppm}$ 、メタン濃度が  $0.7 \text{ ppm}$ 、エタン濃度が  $0.5 \text{ ppm}$  であった。この測定結果を、図 3 の表に実施例 2 として示した。

【 0064 】

本製造例では、上記実施例 1 での触媒粒子のみからなる触媒領域 13B に代えて、中間部に位置し、無機物充填材の混合比率が 90 体積% の触媒領域 13D と、下流側に位置し、触媒粒子のみからなる触媒領域 13E とを有する。即ち、無機物充填材の混合比率が 90 体積% に希釈された触媒領域 13D が追加されている。このように段階的に希釈された触媒領域 13D を設けることにより、還元反応時の反応温度の上昇を抑制し、メタン濃度や残留プロピレン濃度が減少したと考えられる。

【 0065 】

次に、図 2 に示されたパラフィン製造装置 X2 を用い、触媒槽 11 に充填される触媒については実施例 2 の 3 つの触媒領域 13C, 13D, 13E と同じ態様とし、チラー水による触媒槽 11 の冷却条件、および触媒槽 11 に導入されるガス G1 の供給態様を変更してプロパンの製造を行い、その結果を図 3 の表に実施例 3 として示した。本実施例 3 では、触媒槽 11 に導入されるガス G1 について、水素ガスが標準状態にて  $104.3 \text{ NL/h}$  の流量とされ、プロピレンガスが標準状態にて  $80.2 \text{ NL/h}$  の流量とされる。導入ガス G1 における水素とプロピレンの混合比率（モル比）は、水素ガス／プロピレンガスが  $104.3 / 80.2 = 1.3$  である。また、本実施例 3 においては、ジャケット 15 に供給されるチラー水の温度を 5 まで下げた。温度計 18 によって測定された触媒領域 13C の反応温度は、46 であった。

【 0066 】

触媒領域 13C, 13D, 13E における還元反応の結果、ガス導出口 11b から導出されるガス G2（製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 21 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が  $0.2 \text{ ppm}$ 、メタン濃度が  $0.6 \text{ ppm}$ 、エタン濃度が  $0.3 \text{ ppm}$  であった。本実施例 3 において、触媒領域 13C, 13D, 13E では導入ガス G1 中のプロピレンの実質的にすべてが還元反応によりプロパンとなった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

次に、図 2 に示されたパラフィン製造装置 X 2 を用い、触媒槽 1 1 に充填される触媒、およびチラー水による触媒槽 1 1 の冷却条件については上記実施例 3 と同じとし、触媒槽 1 1 に導入されるガス G 1 の水素ガス / プロピレンガスのモル比を 1 . 5 、 2 . 0 と順に増加させてプロパンの製造を行い、その結果を図 3 の表に実施例 4 、 5 として示した。

## 【 0 0 6 8 】

実施例 4 では、触媒槽 1 1 に導入されるガス G 1 について、水素ガスが標準状態にて 1 0 4 . 3 N L / h の流量とされ、プロピレンガスが標準状態にて 6 9 . 5 N L / h の流量とされる。導入ガス G 1 における水素とプロピレンの混合比率（モル比）は、水素ガス / プロピレンガスが  $1 0 4 . 3 / 6 9 . 5 = 1 . 5$  である。また、実施例 4 においては、ジャケット 1 5 に供給されるチラー水の温度は 5 であり、温度計 1 8 によって測定された触媒領域 1 3 C の反応温度は、4 1 であった。

10

## 【 0 0 6 9 】

触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E における還元反応の結果、ガス導出口 1 1 b から導出されるガス G 2 （製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が 0 . 2 p p m 、メタン濃度が 0 . 3 p p m 、エタン濃度が 0 . 2 p p m であった。実施例 4 において、触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E では導入ガス G 1 中のプロピレンの実質的にすべてが還元反応によりプロパンとなった。

20

## 【 0 0 7 0 】

実施例 5 では、触媒槽 1 1 に導入されるガス G 1 について、水素ガスが標準状態にて 1 0 4 . 3 N L / h の流量とされ、プロピレンガスが標準状態にて 5 2 . 1 N L / h の流量とされる。導入ガス G 1 における水素とプロピレンの混合比率（モル比）は、水素ガス / プロピレンガスが  $1 0 4 . 3 / 5 2 . 1 = 2 . 0$  である。また、実施例 5 においては、ジャケット 1 5 に供給されるチラー水の温度は 5 であり、温度計 1 8 によって測定された触媒領域 1 3 C の反応温度は、3 9 であった。

## 【 0 0 7 1 】

触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E における還元反応の結果、ガス導出口 1 1 b から導出されるガス G 2 （製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が 0 . 5 p p m 、メタン濃度が 0 . 1 p p m 、エタン濃度が 0 . 1 p p m であった。実施例 5 において、触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E では導入ガス G 1 中のプロピレンの実質的にすべてが還元反応によりプロパンとなった。

30

## 【 0 0 7 2 】

次に、触媒槽に充填される還元触媒を単一の触媒領域により構成して、プロパンの製造を行い、その結果を図 3 の表に比較例 1 、 2 として示した。比較例 1 、 2 においてプロパンの製造に用いる製造装置は、上述のパラフィン製造装置 X 1 と同じ装置構成のものを採用した。

40

## 【 0 0 7 3 】

比較例 1 において、触媒槽 1 1 内に充填された単一の触媒領域は、0 . 5 w t % のパラジウムが担体であるアルミナに担持された粒径 3 m m の触媒粒子（上記第 1 実施形態と同じ）が 0 . 0 8 9 L と粒径 3 m m のアルミナボール（上記第 1 実施形態と同じ）が 0 . 5 0 2 L 混合され、合計 0 . 5 9 2 L が充填されており、その充填高さは 8 0 0 m m である。当該触媒領域におけるアルミナボール（無機物充填材）の混合比率は 8 5 体積 % である。

## 【 0 0 7 4 】

比較例 1 では、触媒槽 1 1 に導入されるガス G 1 について、水素ガスが標準状態にて 1 0 4 . 3 N L / h の流量とされ、プロピレンガスが標準状態にて 6 9 . 5 N L / h の流量

50

とされる。導入ガス G 1 における水素とプロピレンの混合比率（モル比）は、水素ガス / プロピレンガスが  $104.3 / 69.5 = 1.5$  である。また、比較例 1 においては、ジャケット 1 5 に供給されるチラー水の温度は 25 であり、温度計 1 8 によって測定された触媒領域の反応温度は、320 であった。

【 0 0 7 5 】

触媒領域における還元反応の結果、ガス導出口 1 1 b から導出されるガス G 2（製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレンは 20, 500 ppm 検出され、メタン濃度が 876 ppm、エタン濃度が 643 ppm であった。比較例 1 では、水素ガス / プロピレンガスのモル比が 1.1 以上であり、水素量は十分であった。しかしながら、無機物充填材（希釈媒体）の混合比率が 85 体積% では希釈の程度が不十分でチラー水だけでは十分に冷却できず、反応温度が過度に上昇し、その結果プロピレンの一部がメタンとエタンに分解され、不純物としてのメタンおよびエタンが比較的の高い濃度に達したものと考えられる。

10

【 0 0 7 6 】

そこで、比較例 2 においては、比較例 1 と比べて、無機物充填材の希釈混合比率を高めた。触媒槽 1 1 内に充填された単一の触媒領域は、0.5 wt% のパラジウムが担体であるアルミナに担持された粒径 3 mm の触媒粒子（上記比較例 1 と同じ）が 0.006 L と粒径 3 mm のアルミナボール（上記比較例 1 と同じ）が 0.586 L 混合され、合計 0.592 L が充填されており、その充填高さは 800 mm である。当該触媒領域におけるアルミナボール（無機物充填材）の混合比率は 99 体積% である。

20

【 0 0 7 7 】

比較例 2 では、チラー水による触媒槽 1 1 の冷却条件、および触媒槽 1 1 に導入されるガス G 1 の供給態様については、上記比較例 1 と同様とした。導入ガス G 1 における水素とプロピレンの混合比率（モル比）は 1.5 である。また、比較例 2 においては、ジャケット 1 5 に供給されるチラー水の温度は 25 であり、温度計 1 8 によって測定された触媒領域の反応温度は、60 であった。

【 0 0 7 8 】

触媒領域における還元反応の結果、ガス導出口 1 1 b から導出されるガス G 2（製造ガス）における残留プロピレン濃度、および不純物であるメタンやエタンの濃度について、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、残留プロピレン濃度が 20, 760 ppm、メタン濃度が 0.4 ppm、エタン濃度が 0.2 ppm であった。比較例 2 では、比較例 1 と比べて、実質的な触媒の充填量が減少したために反応温度が低下して 60 まで下がったが、触媒領域における活性点が減りすぎたため未反応のプロピレンが残存したものと考えられる。

30

【 0 0 7 9 】

次に、オレフィンがエチレンの場合のパラフィン製造方法について説明する。オレフィンがエチレンの場合では、例えば図 2 に示したパラフィン製造装置 X 2 を用いて、エチレンおよび水素からエタンを製造することができる。オレフィンシリンダー 6 から、エチレンが 99.4 モル% で不純物としてエタンが 0.6 モル% の粗エチレンガス（日本ファインガス（株）製）を標準状態にて 69.5 NL / h の流量でライン 1 0 に供給する。このとき、水素ガス / エチレンガスのモル比が 1.5 となるように、水素ガスは 104.3 NL / h の流量で供給される。触媒槽 1 1 において、最も上流側の触媒領域 1 3 C には 0.5 wt% のロジウムがアルミナ（ $Al_2O_3$ ）に担持された粒径 3 mm の触媒粒子（アルドリッチ社製）を 0.003 L、粒径 3 mm のアルミナボールを 0.293 L 混合充填し、その充填高さは 400 mm である。触媒領域 1 3 C におけるアルミナボール（無機物充填材）の混合比率は 99 体積% である。中間の触媒領域 1 3 D には触媒領域 1 3 C と同じ触媒粒子が 0.030 L、触媒領域 1 3 C と同じアルミナボールが 0.266 L 混合され、合計 0.296 L が充填され、その充填高さは 400 mm である。触媒領域 1 3 D におけるアルミナボールの混合比率は 90 体積% である。最も下流側の触媒領域 1 3 E には触媒領

40

50

域 1 3 C と同じ触媒粒子のみが 0 . 0 7 4 L 充填され、その高さは 1 0 0 m m である。したがって、触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E の 3 層で合計 9 0 0 m m の充填高さで充填される。触媒槽 1 1 ( 触媒領域 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E ) においてエチレンの水素による還元反応が進行し、外部よりジャケット 1 5 に 1 0 のチラー水を流しながら触媒槽 1 1 の上流側反応温度が約 5 0 となるように冷却制御した。触媒槽 1 1 のガス導出口 1 1 b から導出される製造ガスにおける残留エチレン濃度を、サンプリングノズル 2 1 から製造ガスをガスクロマトグラフィーに導入し測定したところ、0 . 5 p p m となり、実質的にすべてエタンに還元されていた。

【 0 0 8 0 】

以上、本発明の具体的な実施形態を説明したが、本発明の範囲は上記した実施形態に限定されるものではない。本発明に係るパラフィンの製造方法の具体的な構成は、発明の思想から逸脱しない範囲で種々に変更が可能である。

10

【 0 0 8 1 】

触媒活性物質を希釈媒体によって希釈する態様として、上記実施形態では、触媒活性物質 ( パラジウムやロジウム ) を担体により担持した触媒粒子を、無機物充填材 ( アルミナボール ) によって希釈し、当該無機物充填材の混合比率を段階的に異ならせる場合を例に挙げて説明したが、これに限定されない。触媒活性物質の希釈方法としては、例えば、無機物充填材を用いずに、担体に担持される触媒活性物質の比率を 0 . 1 w t % , 0 . 3 w t % , 0 . 5 w t % などと段階的に増加させてもよく、この方法でも無機物充填材を用いて希釈する方法と同様の効果が得られる。また、触媒活性物質としては、パラジウムやロジウムに代えて、白金、ルテニウム、およびニッケルから選ばれる少なくとも 1 種を含む金属を用いてもよい。触媒活性物質は、アルミナなどの担体に担持された態様に限定されず、単独で用いてもよい。無機物充填材としては、アルミナボールなどのセラミックス材料に限定されず、鉄やステンレスなどからなる金属ボールを用いてもよい。

20

【 0 0 8 2 】

原料ガスとしてのオレフィン、上記したプロピレンやエチレンに限定されず、例えば常温 ( 2 0 前後 ) にて気相状態にあるブテンを用いてもよい。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 3 】

X 1 , X 2      パラフィン製造装置

30

1            水素シリンダー

2 , 7        減圧弁

3 , 8 , 2 0    流量計

4 , 9 , 2 2    弁

5 , 1 0 , 1 6 , 1 7 , 1 9    ライン

6            オレフィンシリンダー

1 1          触媒槽

1 2          圧力計

1 3 A , 1 3 B , 1 3 C , 1 3 D , 1 3 E      触媒領域

1 4          ロストル

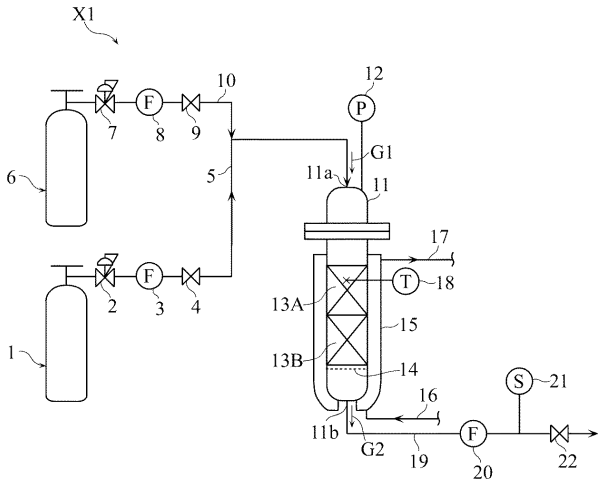
40

1 5          ジャケット

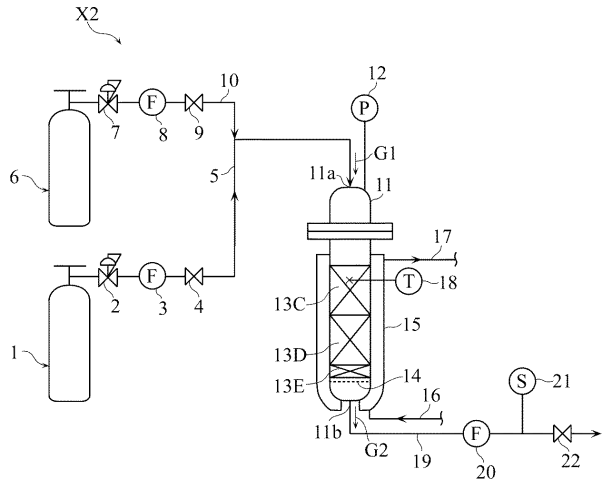
1 8          温度計

2 1          サンプリングノズル

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

	無機物充填材の 希釈混合態様	水素/プロピレン モル比	反応圧力	チラー水 温度	触媒領域 上流側 反応温度	製造ガス	
						メタン濃度	エタン濃度
実施例1	99%希釈+ 触媒粒子のみ (2種積層)	1.5	0.3MPaG	25℃	60℃	0.8ppm	0.5ppm
実施例2	99%希釈+90%希釈+ 触媒粒子のみ (3種積層)	1.5	0.3MPaG	25℃	60℃	0.7ppm	0.5ppm
実施例3	99%希釈+90%希釈+ 触媒粒子のみ (3種積層)	1.3	0.3MPaG	5℃	46℃	0.6ppm	0.3ppm
実施例4	99%希釈+90%希釈+ 触媒粒子のみ (3種積層)	1.5	0.3MPaG	5℃	41℃	0.3ppm	0.2ppm
実施例5	99%希釈+90%希釈+ 触媒粒子のみ (3種積層)	2.0	0.3MPaG	5℃	39℃	0.1ppm	0.1ppm
比較例1	85%希釈 (1種)	1.5	0.3MPaG	25℃	320℃	876ppm	643ppm
比較例2	99%希釈 (1種)	1.5	0.3MPaG	25℃	60℃	0.4ppm	0.2ppm

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 7 C	9/08	(2006.01)	C 0 7 C	9/08		
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0	

(74)代理人 100168099

弁理士 鈴木 伸太郎

(74)代理人 100168044

弁理士 小淵 景太

(72)発明者 桑名 晃裕

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内

(72)発明者 春名 一生

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内

(72)発明者 坂本 純一

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA01B BC16B BC68A BC70A BC71A BC72A BC72B BC75A CB02  
 CB62 DA06 EB18Y EC28 EC29 EE06 FC08  
 4H006 AA02 AC11 BA25 BA55 BC32 BE20  
 4H039 CA12 CB10