

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2013年8月8日(08.08.2013)

(10) 国際公開番号

WO 2013/114667 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 5/03 (2006.01) C07C 9/08 (2006.01)
 C07C 7/144 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
 C07C 9/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/074561

(22) 国際出願日:

2012年9月25日(25.09.2012)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2012-022352 2012年2月3日(03.02.2012) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 桑名 晃裕(KUWANA, Akihiro); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 坂本 純一(SAKAMOTO, Jun-ichi); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 畑 啓之(HATA, Hiroyuki); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 西教 圭一郎(SAIKYO, Keiichiro); 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町1丁目8番15号 野村不動産大阪ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

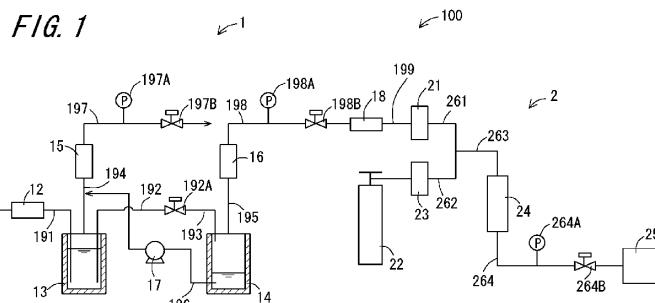
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PARAFFIN PRODUCTION METHOD AND PARAFFIN PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: パラフィンの製造方法およびパラフィン製造装置

[図1]



(57) **Abstract:** Provided are a paraffin production method and a paraffin production device with which highly pure paraffin can be efficiently produced without troublesome operations such as distillation. A paraffin production device (100) includes a separation/recovery unit (1), and a hydrogenation unit (2). The separation/recovery unit (1) has a separator including silver ions. In the separation/recovery unit (1), a source gas including olefin as a main constituent thereof is brought into contact with the separator to separate impurities and recover olefin from the source gas. The hydrogenation unit (2) obtains highly pure paraffin by bringing the highly pure olefin obtained by the separation/recovery unit (1) into contact with hydrogen in the presence of a catalyst to induce a hydrogenation reaction.

(57) **要約:** 蒸留のような煩雑な操作を行うことなく、効率よく高純度のパラフィンを製造することができるパラフィンの製造方法、およびパラフィン製造装置が提供される。パラフィン製造装置(100)は、分離回収部(1)と水添部(2)とを含む。分離回収部(1)は、銀イオンを含む分離体を有し、オレフィンを主成分として含有する原料ガスを、分離体と接触させることによって、原料ガスから不純物を分離してオレフィンを回収する。水添部(2)は、分離回収部(1)で得られた高純度オレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによって高純度のパラフィンを得る。

WO 2013/114667 A1

WO 2013/114667 A1



添付公開書類:

- 國際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/114667

1

PCT/JP2012/074561

明 細 書

発明の名称：パラフィンの製造方法およびパラフィン製造装置 技術分野

[0001] 本発明は、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およびパラフィン製造装置に関する。

背景技術

[0002] 低級オレフィンの一例であるプロピレンは、ポリプロピレン、アクリロニトリルなどの合成樹脂製品、合成ゴム製品の原料として知られているが、近年、半導体電子材料分野での利用が広まっている。かかる用途については、プロピレンはより高純度であることが要求される。

[0003] 高純度化の原料として用いるプロピレ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、プロパン、イソブタン、ノルマルブタンなどが含まれている。この原料ガスからプロピレンガスを精製する方法としては、例えば、膜分離、吸着分離、吸収分離など種々の方法が知られている。その中で、銀イオンへのオレフィン類の吸着特性を利用した、膜分離、吸着分離、吸収分離の方法が知られている。

[0004] 特許文献 1 には、銀イオンを用いた膜分離の方法によって、オレフィンを分離精製する技術が記載されている。特許文献 1 に記載の技術によれば、銀イオンをドープした分離膜を用いることによって、不純物としてパラフィンを含有するオレフィン原料から、オレフィンを分離精製している。

[0005] 特許文献 2 には、銀イオンを用いた吸着分離の方法によって、オレフィンを分離精製する技術が記載されている。特許文献 2 に記載の技術によれば、アルミナ上に銀イオンを担持した吸着剤を用いることによって、不純物としてパラフィンを含有するオレフィン原料から、オレフィンを分離精製している。

[0006] 特許文献 3 には、銀イオンを用いた吸収分離の方法によって、オレフィンを分離精製する技術が記載されている。特許文献 3 に記載の技術によれば、

WO 2013/114667

2

PCT/JP2012/074561

銀イオンを含有した吸収液を用いることによって、不純物としてパラフィンを含有するオレフィン原料から、オレフィンを分離精製している。

- [0007] また、銀イオンを用いて分離精製したオレフィン中に含まれる主な不純物はパラフィンであり、オレフィンの高純度化により得られる高純度オレフィン中に残存してくる不純物も主にパラフィンであることがわかっている。例えば、特許文献3に記載の方法で精製されたプロピレン中の主な不純物はプロパン（100モル ppm程度）であり、99.99モル%程度の高純度のプロピレンが得られる。
- [0008] 一方、低級パラフィンの一例であるプロパンは、次世代パワーデバイス材料であるSiCの原料用途など、半導体電子材料分野で利用され、水素希釈のプロパンガス、およびプロパンの純ガスで用いられる。かかる用途については、プロパンはより高純度であることが要求される。
- [0009] 高純度プロパン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、エタン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタンが高濃度含まれている。この原料ガスからプロパンを精製する方法としては、例えば、蒸留や、上述のオレフィン精製と同様に膜分離、吸着分離、吸収分離の方法が挙げられる。例えば、特許文献4には、プロピレンとプロパンとを蒸留法によって分離することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2001-321643号公報
特許文献2：U.S.6,468,329 B2号
特許文献3：特表WO2009/110492号公報
特許文献4：特開2002-356448号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献4に記載の技術のように、蒸留法によって、例えばプロピレンと

プロパンとを分離する場合、それらの沸点が近いため（沸点差4.9°C）、その分離に多段階で蒸留を繰り返す必要がある。したがって、大規模な設備と精密な蒸留条件の設定が必要であり、実用化するうえで多大な障壁となっている。炭素数が同一のオレフィンとパラフィンとを、蒸留法によって分離する場合についても同様の問題が生じる。

- [0012] また、特許文献1～3に記載の技術のような、銀イオンを用いた膜分離、吸着分離、吸収分離による方法は、オレフィンとパラフィンとその他の不純物とを含む原料ガス中から、オレフィンを分離精製する方法としては優れている。しかしながら、銀イオンを用いた膜分離、吸着分離、吸収分離による方法は、原料ガスからパラフィンを分離精製する場合には、原料ガスから分離したパラフィン中にオレフィン以外のその他の不純物が残存しやすく、パラフィンを高純度で精製するには課題が多い。例えば、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタンを含む原料ガス中から、銀イオンを用いた分離によってプロパンを精製する場合、プロピレンを分離除去することができるものの、メタン、エタン、イソブタン、ノルマルブタンは残存してしまう問題がある。
- [0013] したがって本発明の目的は、蒸留のような煩雑な操作を行うことなく、効率よく高純度のパラフィンを製造することができるパラフィンの製造方法、およびパラフィン製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者は、銀イオンと接触させることによってパラフィンと分離された、高純度のオレフィン中に含まれる僅かではあるが主な不純物が、取得目的とするパラフィンであることに着目した。そして、本発明者は、前記高純度のオレフィンを水添反応させることによって、不純物のパラフィンの除去精製が不要であり、高収率で、かつ高純度のパラフィンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0015] 本発明は、オレフィンを主成分として含有する原料オレフィンを、銀イオンを含む分離体と接触させることによって、原料オレフィンから不純物を分

離してオレフィンを回収する分離回収工程と、

前記分離回収工程において回収されたオレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによってパラフィンを得る水添工程と、を含むことを特徴とするパラフィンの製造方法である。

[0016] また本発明のパラフィンの製造方法において、前記分離体は、銀イオンがドープされた分離膜、銀イオンが担持された吸着剤、および銀イオンを含有する吸収液から選ばれることが好ましい。

[0017] また本発明のパラフィンの製造方法において、前記吸収液は、硝酸銀水溶液であることが好ましい。

[0018] また本発明のパラフィンの製造方法において、前記触媒は、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ばれる少なくとも1種を含む触媒であることが好ましい。

[0019] また本発明のパラフィンの製造方法において、前記原料オレフィンに含まれるオレフィンが、炭素数2または3のオレフィンであることが好ましい。

[0020] また本発明のパラフィンの製造方法は、前記分離回収工程の前工程としての前水添工程であって、原料オレフィンを触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによって、原料オレフィンに含まれるアセチレンをエチレンにする前水添工程をさらに含むことが好ましい。

[0021] また本発明は、銀イオンを含む分離体を有する分離回収部であって、オレフィンを主成分として含有する原料オレフィンを、前記分離体と接触させることによって、原料オレフィンから不純物を分離してオレフィンを回収する分離回収部と、

前記分離回収部で回収されたオレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによってパラフィンを得る水添部と、を含むことを特徴とするパラフィン製造装置である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、パラフィンの製造方法は、分離回収工程と水添工程とを

WO 2013/114667

5

PCT/JP2012/074561

含む。分離回収工程では、不純物としてパラフィンを含有する原料オレフィンを、銀イオンを含む分離体と接触させる。原料オレフィンの主成分であるオレフィンは、分離体に含まれる銀イオンと接触することによって錯体を形成する。これによって錯体を形成しないパラフィンを、原料オレフィンから分離でき、オレフィンを高純度品として回収することができる。水添工程では、分離回収工程において得られた高純度オレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させる。このように、高純度オレフィンを水添反応させることによって、高純度のパラフィンを得ることができる。

- [0023] また本発明によれば、分離回収工程において用いる分離体は、銀イオンがドープされた分離膜、銀イオンが担持された吸着剤、および銀イオンを含有する吸収液から選ばれる。このような分離体を用いることによって、原料オレフィンからオレフィンを効率よく分離回収することができる。
- [0024] また本発明によれば、分離体としての吸収液は、硝酸銀水溶液である。硝酸銀水溶液と接触した原料オレフィンの主成分であるオレフィンは、銀イオンと錯体を効率よく形成する。そのため、原料オレフィンの主成分であるオレフィンと、他のパラフィンなどの含有物との、硝酸銀水溶液に対する溶解度の差が大きくなり、硝酸銀水溶液に対して溶解度の高い錯体を形成するオレフィンをより効果的に分離回収することができる。これによって、分離回収工程において高純度のオレフィンを得ることができ、それに伴って水添工程において高純度のパラフィンを得ることができる。
- [0025] また本発明によれば、水添工程においてオレフィンの水添反応に用いられる触媒が、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ばれる少なくとも1種を含む触媒である。このような触媒の存在下でオレフィンの水添反応を行うことによって、水添反応の効率を向上することができ、高純度のパラフィンの生産性を向上することができる。
- [0026] また本発明によれば、原料オレフィンの主成分であるオレフィンが、炭素数2または3のオレフィン、すなわち、エチレンおよびプロピレンである。このようなエチレンおよびプロピレンを水添工程において水添反応させるこ

とによって、パラフィンとしてエタンおよびプロパンを製造することができる。

- [0027] また本発明によれば、パラフィンの製造方法は、分離回収工程の前工程としての前水添工程をさらに含む。この前水添工程では、原料オレフィンを触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによって、原料オレフィンに含有されるアセチレンをオレフィンであるエチレンに変質させる。このように、分離回収工程の前に、原料オレフィンに含有されるアセチレンを予めオレフィンに変質させることによって、分離回収工程において高純度のオレフィンを得ることができる。
- [0028] また本発明によれば、パラフィン製造装置は、分離回収部と水添部とを含む。分離回収部は、銀イオンを含む分離体を有する。原料オレフィンの主成分であるオレフィンは、分離体に含まれる銀イオンと接触することによって錯体を形成し、錯体を形成しないパラフィンとはこれによって原料オレフィンからパラフィンを分離でき、オレフィンを高純度で回収することができる。水添部は、分離回収部で回収された高純度オレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させる。このように、高純度オレフィンを水添反応させることによって、高純度のパラフィンを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0029] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

[図1]本発明の第1実施形態に係るパラフィン製造装置100の構成を示す図である。

[図2]本発明の第2実施形態に係るパラフィン製造装置300の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0030] 以下、図面を参考にして本発明の好適な実施形態を詳細に説明する。

図1は、本発明の第1実施形態に係るパラフィン製造装置100の構成を示す図である。パラフィン製造装置100は、分離回収部1と水添部2とを

含んで構成される。また、パラフィン製造装置 100 は、本発明に係るパラフィンの製造方法を実現し、分離回収部 1 が分離回収工程を実行し、水添部 2 が水添工程を実行する。

- [0031] 分離回収部 1 は、オレフィンを主成分として含有する原料オレフィン（以下、「原料ガス」という）を、銀イオンを含む分離体と接触させることによって、原料ガスから不純物を分離してオレフィンを回収する。前記分離体としては、銀イオンがドープされた分離膜、銀イオンが担持された吸着剤、および銀イオンを含有する吸収液を挙げることができる。以下では、分離体として銀イオンを含有する吸収液を用いた場合を例として説明する。
- [0032] 分離回収部 1 は、原料シリンド 11、吸収塔 13、放散塔 14、第 1 ミスト除去器 15、第 2 ミスト除去器 16、および脱水塔 18 を含んで構成される。
- [0033] 原料シリンド 11 は、オレフィンを主成分として含有する原料ガスが充填されたシリンドであり、高圧条件で原料ガスが封入されている。
- [0034] 原料ガス中の主成分であるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、シクロプロペン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、シクロブテン、1-メチルシクロプロペン、2-メチルシクロプロパン、メチリデンシクロプロパン、イソブチレン、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、シクロペンテン、2-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、1,4-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロペンテン、メチレンシクロブタン、ビニルシクロプロパン、3-メチル-1,2-ブタジエン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、4-メチル-2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン

WO 2013/114667

8

PCT/JP2012/074561

、2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-ペントジエン、2-メチル-1, 4-ペントジエン、3-メチル-1, 3-ペントジエン、4-メチル-1, 3-ペントジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、シクロヘキセン、1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、1-メチル-1-シクロペンテン、3-メチル-1, 3-ペントジエン、3-メチル-1, 4-ペントジエン、メチレンシクロペンタンなどが挙げられる。

[0035] 本発明は、前記のオレフィンのうち、炭素数2または3のオレフィン（エチレン、プロピレンなど）を主成分として含有する原料ガスを用いた場合に特に効果的である。炭素数2または3のオレフィンを主成分として含有する原料ガスを用いた場合、本実施形態のパラフィン製造装置100は、炭素数2または3のパラフィンを製造することになる。

[0036] 原料シリンド11から導出された原料ガスは、吸収塔13に連続的に導入される。原料シリンド11と吸収塔13との間には、第1流量調整器12が設けられた原料ガス導入管191が接続されている。原料シリンド11から導出された原料ガスは、第1流量調整器12で所定の流量に制御されて原料ガス導入管191内を流過して、吸収塔13に導入される。吸収塔13に導入される原料ガスの流量は、例えば、吸収塔13の塔断面積1m²あたり1～100L/secであり、実験室規模であれば40～4000mL/minである。

[0037] なお、原料シリンド11と吸収塔13との間に、前水添部（不図示）を配置するようにしてもよい。この前水添部は、本発明のパラフィンの製造方法における前水添工程を実行する。前水添部は、原料シリンド11から導出された原料ガスを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによって、原料ガスに含有されるアセチレンをオレフィンであるエチレンに変質させる。このように、吸収塔13に導入される前に、原料ガスに含有されるアセチレンを予めオレフィンに変質させることによって、分離回収部1において高純度のオレフィンを得ることができる。また、原料ガスに含有されるアセチレンを予めオレフィンに変質させることによって、吸収塔13内におい

WO 2013/114667

9

PCT/JP2012/074561

て貯留される銀イオンを含む吸収液中に、爆発性の銀アセチリドが蓄積されるのを防止することができる。

- [0038] 前水添部による、アセチレンを選択的に水素添加してエタンまで変質しないようにエチレンに変質させる水添方法としては、例えば特公平3-63431号公報に記載の選択的水素添加用触媒（Pd/AI₂O₃触媒）を用いる方法を挙げることができる。
- [0039] 吸収塔13は、中空筒状に形成された密閉容器であり、その内部空間には銀イオン含有溶液からなる吸収液が貯留されている。この吸収液は、例えば、所定の濃度に調製された硝酸銀水溶液である。原料ガス導入管191の一端部は、吸収塔13の下部において吸収液中で開放している。原料シリンダ11から導出されて原料ガス導入管191内を吸収塔13に向けて流過する原料ガスは、原料ガス導入管191の前記一端部から吸収液中に流れ込む。このようにして、原料ガスが、銀イオンを含有する吸収液と接触することになる。吸収液と接触した原料ガスは、吸収液に吸収される。原料ガス中の主成分であるオレフィンの吸収液に対する溶解度は、原料ガス中の不純物（例えばパラフィン）の吸収液に対する溶解度に比べて相当に大きいので、オレフィンが優先的に吸収液に吸収される。
- [0040] 吸収塔13内の吸収液（例えば硝酸銀水溶液）については、濃度が高いほうが単位体積・単位時間あたりのオレフィンの吸収量が多くなるので好ましい。実用上の観点から、オレフィンがプロピレンの場合、硝酸銀水溶液の濃度は、例えば1～6mol/Lの範囲とされ、より好ましくは3～5mol/Lとされる。硝酸銀水溶液の温度については、低温であるほうがオレフィンの吸収量が多くなるので有利であり、例えば0～60°Cの範囲とされ、より好ましくは0～40°Cとされる。吸収塔13の内部圧力については、一定範囲では高圧であるほうがオレフィンの吸収量が多くなるので好ましい。実用上の観点から、吸収塔13の内部圧力は、例えば0.1～0.8MPa（ゲージ圧：以下「(G)」と表記する）とされる。
- [0041] また、吸収塔13には、第1吸収液導出管192と第1ガス導出管194

WO 2013/114667

10

PCT/JP2012/074561

とが接続されている。第1吸收液導出管192は、その一端部が吸收塔13の下部において吸收液中で開放しており、吸收塔13内の吸收液（原料ガスが吸収された吸收液、以下「原料ガス吸収液」という）を塔外へ導出するための配管である。この第1吸收液導出管192は、その他端部が吸收液導入管193と接続されている。吸收塔13から導出されて第1吸收液導出管192内を流過する原料ガス吸収液は、流量制御バルブ192Aによって所定の流量に調整されて、吸收液導入管193を介して後述する放散塔14に導入される。

- [0042] 第1ガス導出管194は、吸收塔13の上部に接続されており、吸收塔13内に貯留される吸收液に吸収されなかったガス（非吸収ガス）を塔外へ導出するための配管である。この第1ガス導出管194は、その一端部が吸收塔13の上部に接続され、他端部が後述する第1ミスト除去器15に接続されている。吸收塔13から導出されて第1ガス導出管194内を流過する非吸収ガスは、第1ミスト除去器15に導入される。
- [0043] 上記のように構成される吸收塔13としては、例えば、公知の気泡塔、充填塔、濡れ壁塔、スプレー塔、スクラバー、棚段塔などを採用することができる。また、吸收塔13には、吸收塔13内に貯留される吸收液を所望の温度に維持するための温度調整装置が取付けられている。この温度調整装置は、例えば、気体または液体からなる温調媒体を、吸收塔13の周囲に設けられたジャケットに通流させる。
- [0044] 吸收塔13から導出された原料ガス吸収液は、吸收塔13の内部圧力と放散塔14の内部圧力との圧力差によって、吸收液導入管193を介して放散塔14に導入される。なお、前記圧力差が小さい場合には、ポンプを用いて原料ガス吸収液を移送するようにしてもよい。放散塔14に導入される原料ガス吸収液の流量は、流量制御バルブ192Aによって調整され、例えば、放散塔14の塔断面積1m²あたり0.1～10L/secであり、実験室規模であれば5～500mL/minである。
- [0045] 放散塔14は、中空筒状に形成された密閉容器であり、その内部空間には

WO 2013/114667

11

PCT/JP2012/074561

所定量の原料ガス吸収液を収容可能である。この放散塔14は、その内部空間に収容された原料ガス吸収液に含まれるガス成分を放散させる。当該ガス成分を効率よく放散させる観点から、放散塔14の内部温度は吸収塔13に比べて高くされていることが好ましく、内部圧力は吸収塔13に比べて低くされていることが好ましい。放散塔14内の原料ガス吸収液の温度は、オレフィンがプロピレンの場合、例えば10～70℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。放散塔14の内部圧力は、オレフィンがプロピレンの場合、例えば-0.09～0.3MPa(G)が好ましく、0～0.3MPa(G)がより好ましい。

- [0046] また、放散塔14には、第2ガス導出管195と第2吸収液導出管196とが接続されている。第2ガス導出管195は、放散塔14の上部に接続されており、原料ガス吸収液から放散されたガス成分（以下、「放散ガス」という）を塔外へ導出するための配管である。この第2ガス導出管195は、その一端部が放散塔14の上部に接続され、他端部が後述する第2ミスト除去器16に接続されている。放散塔14から導出されて第2ガス導出管195内を流過する放散ガスは、第2ミスト除去器16に導入される。
- [0047] 第2吸収液導出管196は、その一端部が放散塔14の下部において原料ガス吸収液中で開放しており、放散塔14内の原料ガス吸収液（ガス成分が放散された吸収液、以下「ガス成分放散吸収液」という）を塔外へ導出するための配管である。この第2吸収液導出管196は、その他端部がポンプ17を介して吸収塔13の第1ガス導出管194の中間部分に接続されている。放散塔14から導出されて第2吸収液導出管196内を流過するガス成分放散吸収液は、ポンプ17によって送液されて、第1ガス導出管194を介して吸収塔13内に戻される。
- [0048] 上記のように構成される放散塔14としては、原料ガス吸収液が液分散させられる構成のものが好適であり、例えば、公知の充填塔、スプレー塔などを採用することができる。また、放散塔14には、放散塔14内に収容される原料ガス吸収液を所望の温度に維持するための温度調整装置が取付けられ

WO 2013/114667

12

PCT/JP2012/074561

ている。

- [0049] 吸収塔13から導出されて第1ガス導出管194内を流過する非吸収ガスは、第1ミスト除去器15に導入される。第1ミスト除去器15は、吸収塔13から導出される非吸収ガスに含まれるミストを分離する。第1ミスト除去器15には、当該第1ミスト除去器15を通過したガスを装置外部に導くためのガス排出管197が接続されている。ガス排出管197には、第1圧力計197Aおよび第1背圧弁197Bが設けられている。第1背圧弁197Bは、吸収塔13の内部が所定の圧力となるように開度が制御される。
- [0050] 放散塔14から導出されて第2ガス導出管195内を流過する放散ガスは、第2ミスト除去器16に導入される。第2ミスト除去器16に導入される放散ガスは、吸収塔13において原料ガス中のオレフィンが優先的に吸収された原料ガス吸收液から放散したものであるので、原料ガスよりもオレフィン濃度が高まっている。第2ミスト除去器16は、放散塔14から導出される放散ガスに含まれるミストを分離する。第2ミスト除去器16には、当該第2ミスト除去器16を通過したガスを脱水塔18に導くための第3ガス導出管198が接続されている。第3ガス導出管198には、第2圧力計198Aおよび第2背圧弁198Bが設けられている。第2背圧弁198Bは、放散塔14の内部が所定の圧力となるように開度が制御される。
- [0051] 脱水塔18は、第2ミスト除去器16から導出された、放散ガスからミストが除去されたガス（原料ガスよりもオレフィン濃度が高濃度化されたガス、以下「高濃度オレフィンガス」という）に含まれる水分を除去する。脱水塔18には、水分を吸着する吸着剤が充填されている。このような吸着剤としては、シリカゲル、アルミナ、およびゼオライトなどを挙げることができ、ゼオライトとしては、モレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4A、およびモレキュラーシーブ13Xなどを挙げることができる。脱水塔18において水分が吸着除去された高濃度オレフィンガスは、後述する水添部2に供給されるものであり、原料ガスに含有されていた不純物が低濃度化され、かつオレフィンが高濃度化された高純度オレフィンとなる。このような高

WO 2013/114667

13

PCT/JP2012/074561

純度オレフィンは、脱水塔18に接続される精製オレフィン導出管199を介して水添部2に導入される。

- [0052] 以上のような、原料シリンダ11、吸収塔13、放散塔14、第1ミスト除去器15、第2ミスト除去器16、および脱水塔18を含んで構成される分離回収部1によれば、吸収塔13内では、原料シリンダ11から原料ガス導入管191を介して原料ガスが導入されると、当該原料ガスが吸収液と接触し、順次吸収液に吸収される。吸収液に対するオレフィンの溶解度が、原料ガス中の不純物の溶解度に比べて相当に大きいので、原料ガス中の主成分であるオレフィンが優先的に吸収液に吸収される。そのため、原料ガスが吸収液中を吸収されながら上昇するにつれて、当該ガス中においてはオレフィン濃度が低下する一方、不純物濃度は上昇する。
- [0053] その一方、吸収塔13内の吸収液については、吸収塔13内で原料ガスを吸収した吸収液（原料ガス吸収液）が、吸収塔13の下部から第1吸収液導出管192を介して所定流量で吸収塔13外へ流出しつつ、放散塔14内でガス成分を放散した吸収液（ガス成分放散吸収液）が、ポンプ17によって送液されて、第1ガス導出管194を介して吸収塔13の上部から吸収塔13内に戻される。これによって、吸収塔13内の吸収液においては、下向きの流れが生じている。したがって、原料ガス導入管191から吸収塔13内に導入された原料ガスは、吸収塔13内で下向きに流れる吸収液と向流接触し、当該接触により吸収液に吸収された非吸収ガスが吸収塔13の上部空間へ吹き抜ける。当該非吸収ガスは、第1ガス導出管194を介して第1ミスト除去器15に送られ、液体成分が分離除去された上で、ガス排出管197を介して系外へオフガスとして排出される。一方、第1ミスト除去器15によって分離された液体成分は、液滴となって第1ガス導出管194を通じて落下し、吸収塔13内に戻される。
- [0054] このようにして、吸収塔13では、連続的に供給される原料ガスが吸収液と接触することにより当該原料ガス中のオレフィンが優先的に吸収液に吸収される一方、非吸収ガスが塔外へ排出される。

WO 2013/114667

14

PCT/JP2012/074561

- [0055] 放散塔14内では、吸收塔13から導出された原料ガス吸収液中のガス成分が放散される。原料ガス吸収液から放散された放散ガスは、第2ガス導出管195を介して第2ミスト除去器16に送られ、液成分が除去された上で、第3ガス導出管198を介して脱水塔18に送られて水分が吸着除去されて、高純度オレフィンとして水添部2に供給される。
- [0056] 放散塔14内において、ガス成分が放散した吸収液は、第2吸収液導出管196を通じてポンプ17によって第1ガス導出管194へと送出され、その後、吸收塔13内に落下する。このとき、ポンプ17によって送出される吸収液の流量は、吸收塔13から放散塔14へ流入する吸収液の流量と同程度とされている。これにより、吸收塔13内の吸収液と放散塔14内の吸収液とは、相互にバランスして循環する。
- [0057] このようにして、放散塔14では、所定流量で流入し続ける吸収液のガス成分が放散するとともに放散ガスが塔外に導出されて、脱水塔18を介して高純度オレフィンとして水添部2に供給されることになる。
- [0058] 水添部2は、分離回収部1から導出された高純度オレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させ、高純度のパラフィンを得る手段である。水添部2は、水素シリンダ22、水添反応器24、および回収容器25を含んで構成される。
- [0059] 分離回収部1の脱水塔18から導出されて精製オレフィン導出管199内を流過する高純度オレフィンは、第2流量調整器21によって所定の流量に調整されて、精製オレフィン供給管261内を流過し、混合配管263を介して後述する水添反応器24に連続的に導入される。水添反応器24に導入される高純度オレフィンは、空間速度SVが、10～10000/hになるよう調整されることが好ましく、200～10000/hに調整されることが特に好ましい。
- [0060] 水素シリンダ22は、水素ガスが充填されたシリンダであり、高圧条件下で水素ガスが封入されている。水素ガスの純度は、99～99.9999モル%であり、好ましくは99.9999モル%である。高純度オレフィン

WO 2013/114667

15

PCT/JP2012/074561

の水添反応に用いる水素ガスの純度が低いと、得られるパラフィンと水素との混合ガス中において、その他の不純物濃度が高くなる。水素シリンダ22から導出された水素ガスは、第3流量調整器23によって所定の流量に調整されて、水素供給管262内を流過し、混合配管263を介して水添反応器24に連続的に導入される。水添反応器24に導入される水素ガスの流量は、空間速度SVが、10～10000／hになるように調整されることが好ましく、200～10000／hに調整されることが特に好ましい。

- [0061] 精製オレフィン供給管261内を流過する高純度オレフィンと、水素供給管262内を流過する水素ガスとは、混合配管263内で混合されて水添反応器24に導入される。
- [0062] 水添反応器24は、中空筒状に形成された密閉容器であり、その内部空間に触媒が充填されている。また、水添反応器24には、水添反応器24内を所望の温度に維持するための温度調整装置が取付けられている。水添反応器24内では、分離回収部1によって精製された高純度オレフィンが触媒存在下で水素ガスと接触して水添反応が行われて、高純度のパラフィンを生成する。
- [0063] 例えば、原料シリンダ11から導出される原料ガスが、プロピレンを主成分とするガスである場合、その原料ガスには、不純物として、酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、イソブタン、ノルマルブタン、1,3-ブタジエンなどが含まれている。このような、プロピレンを主成分とする原料ガス（以下、「粗プロピレン」という）を、分離回収部1で精製することなく、水添部2に直接導入して水添反応を行い、プロピレンの水添物であるプロパンを生成する場合、粗プロピレンに含まれる不純物に由来の、下記式（1）のシフト反応、下記式（2）の酸化反応、下記式（3）、（4）の水添反応などの副反応が起こる可能性がある。

[化1]



WO 2013/114667

16

PCT/JP2012/074561

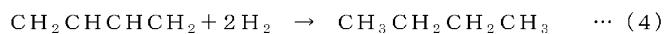
[化2]



[化3]



[化4]



- [0064] 式（1）のシフト反応が起こった場合、所望の生成物であるプロパン（C₃H₈）以外の不純物が増えてしまう。式（2）の酸化反応が起こった場合、所望の生成物であるプロパン（C₃H₈）の収率が低下したり、その他の不純物が増えてしまう。式（3），（4）の水添反応が起こった場合、所望の生成物であるプロパン（C₃H₈）以外の不純物パラフィンが増えてしまう。
- [0065] すなわち、原料シリンド11から導出される原料ガスを、分離回収部1で精製することなく、水添部2に直接導入して水添反応を行った場合には、原料ガス中に含まれる不純物に由来する副反応の影響によって、高純度のパラフィンを生成することができない。
- [0066] これに対して、本実施形態のパラフィン製造装置100では、分離回収部1によって精製された高純度オレフィンを、水添反応器24内で水添反応させる。分離回収部1によって精製された高純度オレフィン（オレフィンがプロピレンの場合）の不純物濃度は、例えば、酸素が1モル ppm以下、窒素が5モル ppm以下、二酸化炭素が1モル ppm以下、プロパンが100モル ppm以下である。
- [0067] 本実施形態では、上記のような、不純物濃度が極めて低い高純度オレフィンを、水添反応器24内で水添反応させて、不純物に由来する副反応の影響を抑制することができ、これによって高純度のパラフィンを生成することができる。
- [0068] 水添反応器24内に充填される触媒としては、還元触媒であれば特に限定されるものではないが、例えば、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、

WO 2013/114667

17

PCT/JP2012/074561

白金 (P t) 、ルテニウム (R u) 、およびニッケル (N i) から選ばれる少なくとも 1 種を含む触媒であることが好ましく、パラジウム (P d) を含む触媒であることが特に好ましい。このような触媒の存在下で高純度オレフィンの水添反応を行うことによって、水添反応の効率を向上することができ、高純度のパラフィンの生産性を向上することができる。

- [0069] なお、アルミナボールやセラミックボールなどと触媒とを混合した状態で、水添反応器 24 内に充填するようにしてもよい。これによって、水添反応器 24 内での水添反応に伴う発熱を抑制することができるので、反応温度を一定に保持することができる。
- [0070] また、水添反応器 24 内において、高純度オレフィンおよび水素ガスの空間速度 S V は、10～100000/h であることが好ましく、200～10000/h であることが特に好ましい。空間速度 S V が小さすぎる場合、使用する触媒量が多くなりコストが高くなる。空間速度 S V が大きすぎる場合、オレフィンがパラフィンに変質するように十分な水添が行われないおそれがある。
- [0071] また、水添反応器 24 内において、高純度オレフィンと水素ガスとのモル比は、高純度オレフィン／水素 = 1/1～1/100 であることが好ましく、1/1、1～1/10 であることが特に好ましい。高純度オレフィンに対する水素のモル比が小さすぎる場合、オレフィンがパラフィンに変質させる水添が十分に行われないおそれがある。高純度オレフィンに対する水素のモル比が大きすぎる場合、生成されるパラフィン中に未反応の水素ガスが多く残り過ぎてしまう。
- [0072] また、水添反応器 24 内の温度は、0～700°C であることが好ましく、50～200°C であることが特に好ましい。温度が低すぎる場合、触媒を用いる水添反応が進みにくくなる。また、温度が高すぎる場合、水添反応時の温度を一定に保持するための設備コストがかかるばかりではなく、オレフィンの分解が起こるおそれがある。
- [0073] また、水添反応器 24 内の圧力は、0.0～2.0 MPa (G) であるこ

WO 2013/114667

18

PCT/JP2012/074561

とが好ましく、0.0～0.5 MPa (G) であることが特に好ましい。水添反応は、一般的に高圧条件下で促進される傾向であるが、圧力が高すぎる場合には、反応熱が多く発生し反応温度を安定させるための障害となる。また、圧力が高すぎる場合、高圧用コンプレッサーなどの設備が必要になり、コストが高くなる問題がある。

- [0074] 本実施形態の水添反応器24では、分離回収部1により精製された高純度オレフィンを、触媒存在下で水素ガスと接触させて水添反応を行うことによって、高純度パラフィンを生成することができる。
- [0075] 水添反応器24内において高純度オレフィンの水添反応によって生成された高純度パラフィンは、水素ガスとともに、精製パラフィン導出管264を介して回収容器25に送出されて、回収容器25内に収容される。この回収容器25内に収容された高純度パラフィンは、水素との混合物である。また、精製パラフィン導出管264には、第3圧力計264Aおよび第3背圧弁264Bが設けられている。第3背圧弁264Bは、水添反応器24の内部が所定の圧力となるように開度が制御される。
- [0076] 以上のように、本実施形態のパラフィン製造装置100では、分離回収部1によって精製された高純度オレフィンを、水添部2によって触媒存在下で水素ガスと接触させて水添反応を行うことによって、蒸留のような煩雑な操作を行うことなく、効率よく高純度のパラフィンを得ることができる。
- [0077] 図2は、本発明の第2実施形態に係るパラフィン製造装置300の構成を示す図である。本実施形態のパラフィン製造装置300は、前述のパラフィン製造装置100に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。パラフィン製造装置300では、水添部301の構成が、前述のパラフィン製造装置100の水添部2と異なる。このパラフィン製造装置300は、パラフィン製造装置100と同様に分離回収部1を備えるけれども、図2では分離回収部1を省略している。
- [0078] パラフィン製造装置300の水添部301は、水素分離装置302をさらに備えること以外は、パラフィン製造装置100の水添部2と同様である。

WO 2013/114667

19

PCT/JP2012/074561

- [0079] 水素分離装置302は、水添反応器24から導出される、高純度パラフィンと水素との混合物から水素を分離除去するための装置である。また、水素分離装置302は、水素以外にも窒素、酸素などの低沸点ガスも除去できる。このような水素分離装置302としては、混合物を分縮することで混合物から水素を分離除去するコンデンサー、または、水素分離膜を用いることで混合物から水素を分離除去する水素分離膜装置などを挙げることができる。
- [0080] 水素分離装置302によって水素が分離除去された高純度パラフィンは、水素分離装置302の下部から精製パラフィン導出管303を介して回収容器25に送出されて、回収容器25内に収容される。
- [0081] また、水素分離装置302には、水素導出管304が接続されている。水素導出管304は、水素分離装置302の上部に接続されており、高純度パラフィンと水素との混合物から分離された水素ガスを、装置外へ導出するための配管である。水素導出管304は、その一端部が水素分離装置302の上部に接続され、他端部が、水添反応器24に高純度オレフィンを導入するための精製オレフィン供給管261の中間部分に接続されている。
- [0082] 水素分離装置302から導出されて水素導出管304内を流過する水素ガスは、精製オレフィン供給管261を介して水添反応器24内に戻されて、水添反応器24内での水添反応の水素源として用いることができる。なお、混合物から分離された水素ガスは、上記のように水添反応器24内に戻すようになぜず、系外に排気するようにしてもよい。

実施例

- [0083] 以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。
- [0084] (実施例1)
＜高純度オレフィンの製造＞
原料ガスとして、プロピレンを主成分とする粗プロピレン（プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%、三井化学社製）を用いた。
この粗プロピレンを、吸収液として硝酸銀水溶液を用いた図1に示す分離回

WO 2013/114667

20

PCT/JP2012/074561

収部1に、流量663mL/m inで供給して精製した。具体的には、気泡塔からなる吸収塔13および放散塔14として、それぞれ、ステンレス製の円筒管（内径54.9mm×高さ500mm、容積1185mL）を用いた。吸収塔13には、5mol/Lの硝酸銀水溶液を735mL（吸収液の液面高さ310mm）貯留させ、放散塔14には、同濃度の硝酸銀水溶液を355mL（吸収液の液面高さ150mm）貯留させた。

[0085] 吸収塔13における条件としては、内部圧力を0.5MPa(G)とし、内部温度を25°Cとした。放散塔14における条件としては、内部圧力を0.1MPa(G)とし、内部温度を25°Cとした。吸収塔13および放散塔14に貯留された硝酸銀水溶液は、流量が25mL/m inとなるように循環させた。放散塔14では、放散ガス（精製プロピレンガス）が637mL/m inで導出され、回収率は96.1モル%であった。また、吸収塔13では、非吸収ガスが26mL/m inで排出され、排出率は3.9モル%であった。

[0086] 分離回収部1で得られたプロピレンガスの純度をガスクロマトグラフィー(FID)により分析したところ、純度99.99モル%であり、主な不純物であるプロパンの不純物濃度は56モルppmであった。

[0087] <パラフィンの生成>

分離回収部1で得られた高純度プロピレンガスを、図1に示す水添部2の水添反応器24に、流量40mL/m inで供給した。また、純度99.999モル%の水素ガスを、水素シリンド22から水添反応器24に、流量60mL/m inで供給した。水添反応器24として、ステンレス製の円筒管（内径12.4mm×高さ50mm）を用いた。水添反応器24には、Pd(0.5重量%)/Al₂O₃触媒(N1182AZ、日揮触媒化成製)を6mL充填した。水添反応器24における水添反応条件としては、内部圧力を0.1MPa(G)とし、内部温度を150°Cとした。

[0088] 水添反応器24から導出された生成ガスは、プロパンガスと水素ガスとの混合ガス（プロパン/水素のモル比=2/1）であり、その生成ガスにおける

WO 2013/114667

21

PCT/JP2012/074561

る主な不純物であるプロピレンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー（FID）により分析したところ、1モルppm以下であった。

[0089] 以上のように、実施例1では、プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%の粗プロピレンを原料として、プロピレン濃度1モルppm以下の高純度プロパンが得られた。

[0090] (実施例2)

<高純度オレフィンの製造>

原料ガスとして、エチレンを主成分とする粗エチレン（エチレン濃度99.4モル%、エタン濃度0.6モル%、日本ファインガス社製）を用いた。この粗エチレンを、吸収液として硝酸銀水溶液を用いた図1に示す分離回収部1に、流量800mL/minで供給して精製した。吸収塔13には、3moli/Lの硝酸銀水溶液を237mL（吸収液の液面高さ100mm）貯留させ、放散塔14には、同濃度の硝酸銀水溶液を355mL（吸収液の液面高さ150mm）貯留させた。

[0091] 吸収塔13における条件としては、内部圧力を0.5MPa(G)とし、内部温度を25°Cとした。放散塔14における条件としては、内部圧力を0.1MPa(G)とし、内部温度を40°Cとした。吸収塔13および放散塔14に貯留された硝酸銀水溶液は、流量が25mL/minとなるように循環させた。放散塔14では、放散ガス（精製エチレンガス）が760mL/minで導出され、回収率は95.0モル%であった。また、吸収塔13では、非吸収ガスが40mL/minで排出され、排出率は5.0モル%であった。

[0092] 分離回収部1で得られたエチレンガスの純度をガスクロマトグラフィー（FID）により分析したところ、純度99.99モル%であり、主な不純物であるエタンの不純物濃度は33モルppmであった。

[0093] <パラフィンの生成>

分離回収部1で得られた高純度エチレンガスを、図1に示す水添部2の水添反応器24に、流量40mL/minで供給した。また、純度99.99

WO 2013/114667

22

PCT/JP2012/074561

9.9モル%の水素ガスを、水素シリンダ22から水添反応器24に、流量60mL/minで供給した。水添反応器24には、Rh(0.5重量%)/Al₂O₃触媒(アルドリッチ社製)を12mL充填した。水添反応器24における水添反応条件としては、内部圧力を0.1MPa(G)とし、内部温度を130℃とした。

- [0094] 水添反応器24から導出された生成ガスは、エタンガスと水素ガスとの混合ガス(エタン/水素のモル比=2/1)であり、その生成ガスにおける主な不純物であるエチレンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー(FID)により分析したところ、1モルppm以下であった。
- [0095] 以上のように、実施例2では、エチレン濃度99.4モル%、エタン濃度0.6モル%の粗エチレンを原料として、エチレン濃度1モルppm以下の高純度エタンが得られた。

[0096] (実施例3)

<高純度オレフィンの製造>

分離回収部の分離体として、銀イオンがドープされた分離膜を用いた。この分離膜は、具体的には、スルホン酸型パーフルオロ系カチオン交換膜を銀イオンで交換したものである。スルホン酸型パーフルオロ系カチオン交換膜を、濃度1mol/Lの硝酸銀水溶液中に24時間以上浸漬し、対イオンを交換した。膜表面に付着している溶液を排除した後、25℃で24時間自然乾燥して銀イオン交換したスルホン酸型パーフルオロ系カチオン膜を作製した。この銀イオン交換膜を用いて、膜分離を行った。膜分離装置は、広く知られた一般的な装置を用いた。

- [0097] 原料ガスとして、プロピレンを主成分とする粗プロピレン(プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%、三井化学社製)を用いた。膜分離による粗プロピレンの精製は、並流で行った。粗プロピレンを、流量200mL/minで連続的に銀イオン交換膜に流し、膜の内外の差圧を0.4MPaに保持して膜分離装置を稼働させた。
- [0098] 膜分離装置により得られたプロピレンガスにおける主な不純物であるプロ

WO 2013/114667

23

PCT/JP2012/074561

パンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー（FID）により分析したところ、800モルppmであった。また、銀イオン交換膜の分離係数 α は5.8であった。

[0099] <パラフィンの生成>

膜分離装置により得られた高純度プロピレンガスを、図1に示す水添部2の水添反応器24に、流量40mL/m inで供給した。また、純度99.999モル%の水素ガスを、水素シリンダ22から水添反応器24に、流量60mL/m inで供給した。水添反応器24として、ステンレス製の円筒管（内径12.4mm×高さ50mm）を用いた。水添反応器24には、Pd（0.5重量%）/Al₂O₃触媒（N1182AZ、日揮触媒化成製）を6mL充填した。水添反応器24における水添反応条件としては、内部圧力を0.0MPa(G)とし、内部温度を170°Cとした。

[0100] 水添反応器24から導出された生成ガスは、プロパンガスと水素ガスとの混合ガス（プロパン/水素のモル比=2/1）であり、その生成ガスにおける主な不純物であるプロピレンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー（FID）により分析したところ、1モルppm以下であった。

[0101] 以上のように、実施例3では、プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%の粗プロピレンを原料として、プロピレン濃度1モルppm以下の高純度プロパンが得られた。

[0102] (実施例4)

<高純度オレフィンの製造>

分離回収部の分離体として、銀イオンが担持された吸着剤を用いた。この吸着剤は、具体的には、硝酸銀をY型ゼオライト（320HOA、東ソー社製）に24重量%含浸させた吸着剤である。この吸着剤を吸着塔（20A×300mm）に充填した装置を分離回収部とした。

[0103] 原料ガスとして、プロピレンを主成分とする粗プロピレン（プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%、三井化学社製）を用いた。吸着分離操作は次のように行った。吸着工程では、粗プロピレンを吸着塔に

WO 2013/114667

24

PCT/JP2012/074561

供給して破過させた後、さらに15分間150mL/m inで通気した。その後、吸着塔から導出されたプロピレンガスを減圧(～10mmHg)下で回収した。

[0104] 吸着分離操作により得られたプロピレンガスにおける主な不純物であるプロパンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー(FID)により分析したところ、110モルppmであった。

[0105] <パラフィンの生成>

吸着分離操作により得られた高純度プロピレンガスを、図1に示す水添部2の水添反応器24に、流量40mL/m inで供給した。また、純度99.9999モル%の水素ガスを、水素シリンド22から水添反応器24に、流量60mL/m inで供給した。水添反応器24として、ステンレス製の円筒管(内径12.4mm×高さ100mm)を用いた。水添反応器24には、Rh(0.5重量%)/Al₂O₃触媒(アルドリッヂ社製)6mLと直径2mmのアルミナボール(HD-2、住友化学製)6mLとの混合物を充填した。水添反応器24における水添反応条件としては、内部圧力を0.2MPa(G)とし、内部温度を200°Cとした。

[0106] 水添反応器24から導出された生成ガスは、プロパンガスと水素ガスとの混合ガス(プロパン/水素のモル比=2/1)であり、その生成ガスにおける主な不純物であるプロピレンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー(FID)により分析したところ、1モルppm以下であった。

[0107] 以上のように、実施例4では、プロピレン濃度99.5モル%、プロパン濃度0.5モル%の粗プロピレンを原料として、プロピレン濃度1モルppm以下の高純度プロパンが得られた。

[0108] (実施例5)

<高純度オレフィンの製造>

原料シリンド11と分離回収部1との間に、前水添部を配置したパラフィン製造装置を用いた。前水添部は、不純物として5モルppmのアセチレンを含有する粗エチレン(エチレン濃度99.4モル%、エタン濃度0.6モ

WO 2013/114667

25

PCT/JP2012/074561

ル%）を、選択的水添反応させた。前水添部としては、具体的には、ステンレス製の円筒管（内径 12.4 mm × 高さ 50 mm）に Pd（0.5 重量%）／Al₂O₃触媒（N1182AZ、日揮触媒化成製）を 6 mL 充填したものを用いた。

- [0109] この前水添部に、粗エチレンガスを流量 40 mL/min で供給し、純度 99.9999 モル% の水素ガスを流量 60 mL/min で供給した。前水添部における水添反応条件としては、内部圧力を 0.0 MPa (G) とし、内部温度を 100°C とした。前水添部から導出された生成ガス（エチレンガス）は、アセチレンが検出されなかった。
- [0110] 以上のようにしてアセチレンを除去したエチレンガスを、吸収液として硝酸銀水溶液を用いた図 1 に示す分離回収部 1 に、流量 800 mL/min で供給して精製した。吸収塔 13 には、3 mol/L の硝酸銀水溶液を 237 mL（吸収液の液面高さ 100 mm）貯留させ、放散塔 14 には、同濃度の硝酸銀水溶液を 355 mL（吸収液の液面高さ 150 mm）貯留させた。
- [0111] 吸収塔 13 における条件としては、内部圧力を 0.5 MPa (G) とし、内部温度を 25°C とした。放散塔 14 における条件としては、内部圧力を 0.1 MPa (G) とし、内部温度を 40°C とした。吸収塔 13 および放散塔 14 に貯留された硝酸銀水溶液は、流量が 25 mL/min となるように循環させた。放散塔 14 では、放散ガス（精製エチレンガス）が 760 mL/min で導出され、回収率は 95.0 モル% であった。また、吸収塔 13 では、非吸収ガスが 40 mL/min で排出され、排出率は 5.0 モル% であった。
- [0112] 分離回収部 1 で得られたエチレンガスの純度をガスクロマトグラフィー (FID) により分析したところ、純度 99.99 モル% であり、主な不純物であるエタンの不純物濃度は 33 モル ppm であった。
- [0113] <パラフィンの生成>
分離回収部 1 で得られた高純度エチレンガスを、図 1 に示す水添部 2 の水添反応器 24 に、流量 40 mL/min で供給した。また、純度 99.99

WO 2013/114667

26

PCT/JP2012/074561

9.9モル%の水素ガスを、水素シリンダ22から水添反応器24に、流量60mL/minで供給した。水添反応器24には、Rh(0.5重量%)/Al₂O₃触媒(アルドリッチ社製)を12mL充填した。水添反応器24における水添反応条件としては、内部圧力を0.1MPa(G)とし、内部温度を130°Cとした。

- [0114] 水添反応器24から導出された生成ガスは、エタンガスと水素ガスとの混合ガス(エタン/水素のモル比=2/1)であり、その生成ガスにおける主な不純物であるエチレンの不純物濃度は、ガスクロマトグラフィー(FID)により分析したところ、1モルppm以下であった。
- [0115] 以上のように、実施例5では、エチレン濃度99.4モル%、エタン濃度0.6モル%の粗エチレンを原料として、エチレン濃度1モルppm以下の高純度エタンが得られた。
- [0116] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

符号の説明

- [0117]
 - 1 分離回収部
 - 2, 301 水添部
 - 11 原料シリンダ
 - 12 第1流量調整器
 - 13 吸收塔
 - 14 放散塔
 - 15 第1ミスト除去器
 - 16 第2ミスト除去器
 - 17 ポンプ
 - 18 脱水塔

WO 2013/114667

27

PCT/JP2012/074561

- 2 1 第2流量調整器
- 2 2 水素シリンド
- 2 3 第3流量調整器
- 2 4 水添反応器
- 2 5 回収容器
- 1 0 0, 3 0 0 パラフィン製造装置
- 3 0 2 水素分離装置

請求の範囲

- [請求項1] オレフィンを主成分として含有する原料オレフィンを、銀イオンを含む分離体と接触させることによって、原料オレフィンから不純物を分離してオレフィンを回収する分離回収工程と、
前記分離回収工程において回収されたオレフィンを、触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによってパラフィンを得る水添工程と、を含むことを特徴とするパラフィンの製造方法。
- [請求項2] 前記分離体は、銀イオンがドープされた分離膜、銀イオンが担持された吸着剤、および銀イオンを含有する吸収液から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のパラフィンの製造方法。
- [請求項3] 前記吸収液は、硝酸銀水溶液であることを特徴とする請求項2に記載のパラフィンの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒は、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ばれる少なくとも1種を含む触媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載のパラフィンの製造方法。
- [請求項5] 前記原料オレフィンに含有されるオレフィンが、炭素数2または3のオレフィンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載のパラフィンの製造方法。
- [請求項6] 前記分離回収工程の前工程としての前水添工程であって、原料オレフィンを触媒存在下で水素と接触させて水添反応させることによって、原料オレフィンに含有されるアセチレンをエチレンにする前水添工程をさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載のパラフィンの製造方法。
- [請求項7] 銀イオンを含む分離体を有する分離回収部であって、オレフィンを主成分として含有する原料オレフィンを、前記分離体と接触させることによって、原料オレフィンから不純物を分離してオレフィンを回収する分離回収部と、
前記分離回収部で回収されたオレフィンを、触媒存在下で水素と接

WO 2013/114667

29

PCT/JP2012/074561

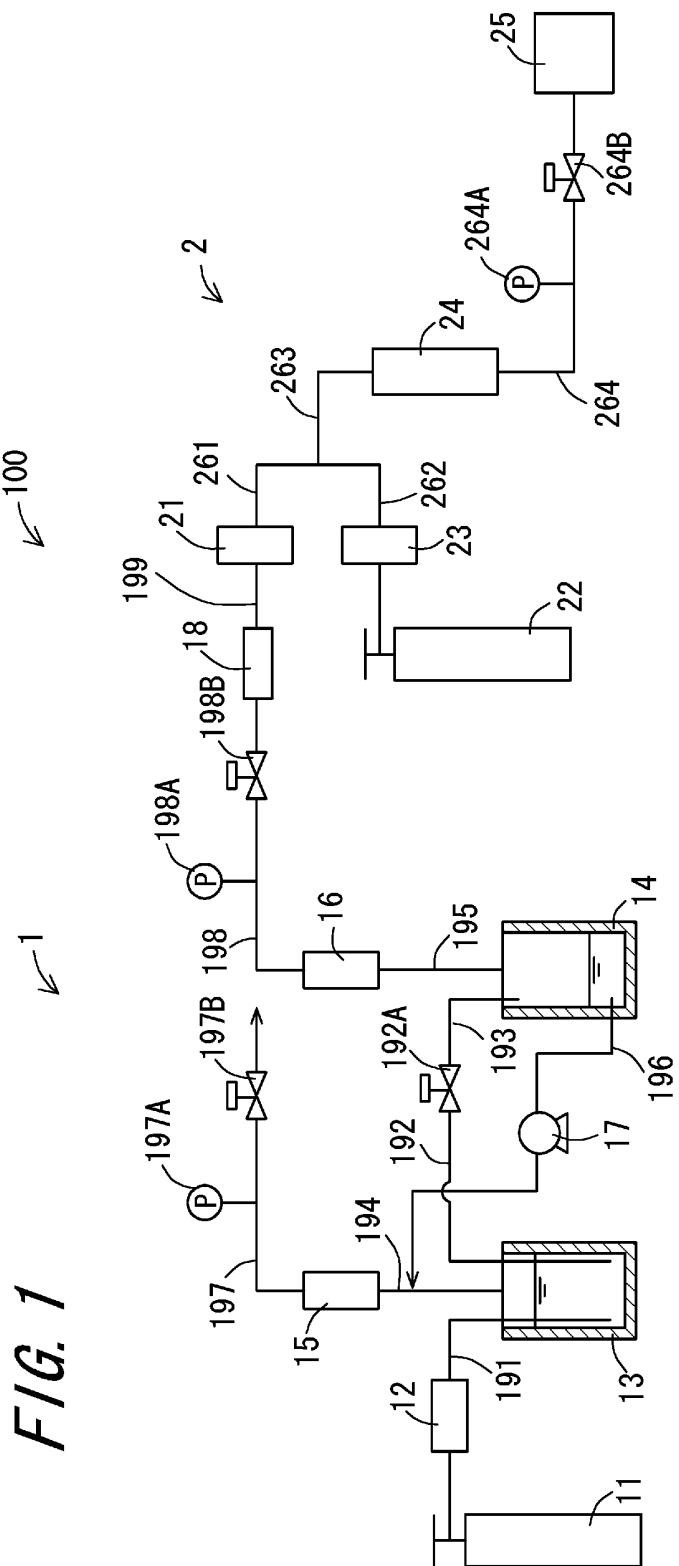
触させて水添反応させることによってパラフィンを得る水添部と、を
含むことを特徴とするパラフィン製造装置。

1/2

WO 2013/114667

PCT/JP2012/074561

[図1]



2/2

WO 2013/114667

PCT/JP2012/074561

[図2]

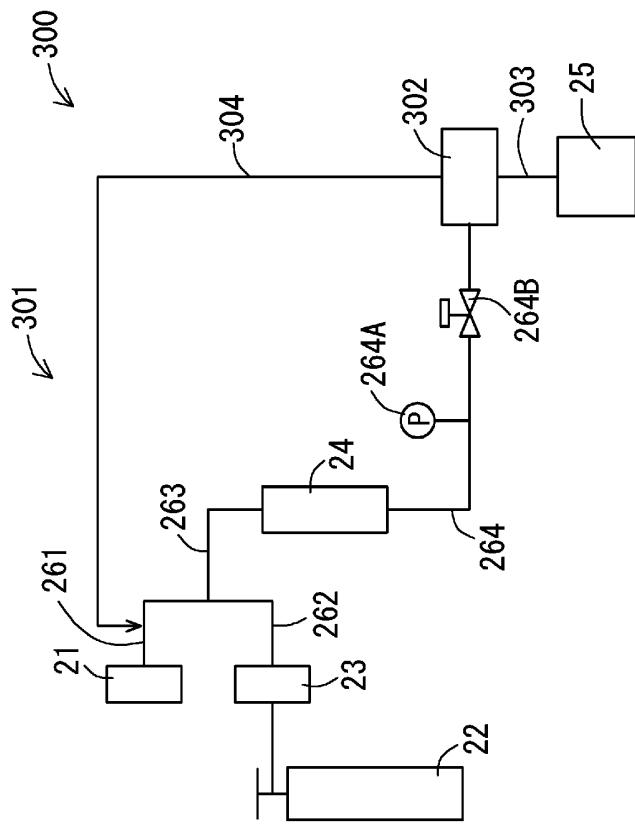


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C5/03(2006.01)i, C07C7/144(2006.01)i, C07C9/06(2006.01)i, C07C9/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C5/03, C07C7/144, C07C9/06, C07C9/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-179801 A (Japan Gas Synthesize, Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), paragraphs [0022] to [0024], [0119] to [0128] & US 2007/0004954 A1 & WO 2004/074411 A1	1-7
Y	WO 2010/119820 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; examples (Family: none)	1-7
Y	WO 2009/110492 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 11 September 2009 (11.09.2009), claims; paragraphs [0002], [0003]; examples (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 27 November, 2012 (27.11.12)

Date of mailing of the international search report
 18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/074561
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/0005118 A1 (CHO, S.), 17 January 2002 (17.01.2002), paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2007-21473 A (Korea Institute of Science and Technology), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; paragraphs [0003], [0004]; examples & US 2007/0012189 A1 & EP 1743691 A1	1-7
Y	JP 3-63431 B2 (Mitsubishi Kasei Corp.), 01 October 1991 (01.10.1991), claims; examples (Family: none)	6
A	WO 2010/074019 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0001] to [0004] & EP 2383246 A1	1-7

国際調査報告	国際出願番号 P C T / J P 2 0 1 2 / 0 7 4 5 6 1														
<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. C07C5/03(2006.01)i, C07C7/144(2006.01)i, C07C9/06(2006.01)i, C07C9/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. C07C5/03, C07C7/144, C07C9/06, C07C9/08, C07B61/00</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">日本国実用新案公報</td> <td style="width: 25%;">1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 1 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 1 2 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年				
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年														
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年														
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>Cplus(STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width: 15%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-179801 A (日本ガス合成株式会社) 2009.08.13, 段落【0022】～【0024】、【0119】～【0128】 & US 2007/0004954 A1 & WO 2004/074411 A1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2010/119820 A1 (住友精化株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2009/110492 A1 (住友精化株式会社) 2009.09.11, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0003】、実施例 (ファミリーなし)</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2009-179801 A (日本ガス合成株式会社) 2009.08.13, 段落【0022】～【0024】、【0119】～【0128】 & US 2007/0004954 A1 & WO 2004/074411 A1	1-7	Y	WO 2010/119820 A1 (住友精化株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7	Y	WO 2009/110492 A1 (住友精化株式会社) 2009.09.11, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0003】、実施例 (ファミリーなし)	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
Y	JP 2009-179801 A (日本ガス合成株式会社) 2009.08.13, 段落【0022】～【0024】、【0119】～【0128】 & US 2007/0004954 A1 & WO 2004/074411 A1	1-7													
Y	WO 2010/119820 A1 (住友精化株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7													
Y	WO 2009/110492 A1 (住友精化株式会社) 2009.09.11, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0003】、実施例 (ファミリーなし)	1-7													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>2 7 . 1 1 . 2 0 1 2</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>1 8 . 1 2 . 2 0 1 2</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（I S A / J P）</p> <p>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>品川 陽子</p> <p>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3</p> <table border="1" style="float: right; margin-top: -20px;"> <tr> <td>4 H</td> <td>3 5 5 4</td> </tr> </table>		4 H	3 5 5 4										
4 H	3 5 5 4														

国際調査報告		国際出願番号 P C T / J P 2 0 1 2 / 0 7 4 5 6 1
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	US 2002/0005118 A1 (CHO, S.) 2002.01.17, 段落【0 0 0 4】、実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2007-21473 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2007.02.01, 特許請求の範囲、段落【0 0 0 3】、【0 0 0 4】、実施例 & US 2007/0012189 A1 & EP 1743691 A1	1-7
Y	JP 3-63431 B2 (三菱化成株式会社) 1991.10.01, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	6
A	WO 2010/074019 A1 (住友精化株式会社) 2010.07.01, 特許請求の範囲、段落【0 0 0 1】～【0 0 0 4】 & EP 2383246 A1	1-7