

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4833070号
(P4833070)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int.Cl.

F I

C10L	3/12	(2006.01)	C10L	3/00	P
C10G	3/00	(2006.01)	C10G	3/00	B
C07C	1/24	(2006.01)	C07C	1/24	
C07C	9/08	(2006.01)	C07C	9/08	
C07C	9/10	(2006.01)	C07C	9/10	

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-531658 (P2006-531658)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月9日(2005.8.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/014589
 (87) 国際公開番号 W02006/016587
 (87) 国際公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)
 審査請求日 平成20年8月5日(2008.8.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-234518 (P2004-234518)
 (32) 優先日 平成16年8月11日(2004.8.11)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 503065494
 日本ガス合成株式会社
 東京都港区西新橋一丁目12番10号
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100129610
 弁理士 小野 暁子
 (72) 発明者 藤元 薫
 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号
 北九州市立大学内
 (72) 発明者 朝見 賢二
 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号
 北九州市立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液化石油ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスとを分離するCO分離工程と、

(iii) CO分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素を含む水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) 触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、CO分離工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガスを製造するメタノール・ジメチルエーテル製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とを反応させることにより、メタノール・ジメチルエーテル製造工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工程と、

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主

10

20

成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離するH₂O分離工程と、

(vii) H₂O分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。

【請求項2】

(i) 含炭素原料と、H₂O、O₂およびCO₂からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むメタノール合成用ガスとを分離するCO分離工程と、

10

(iii) CO分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) メタノール製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、CO分離工程において得られたメタノール合成用ガスから、メタノール含有ガスを製造するメタノール製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノールと水素とを反応させることにより、メタノール製造工程において得られたメタノール含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工程と、

20

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離するH₂O分離工程と、

(vii) H₂O分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。

【請求項3】

前記メタノール合成用ガス中の水素の含有量が、一酸化炭素1モルに対して1.5~2.5モルである請求項2に記載の液化石油ガスの製造方法。

30

【請求項4】

低級パラフィン製造工程において、水素の含有量がメタノール1モルに対して1~3モルになるように、前記メタノール含有ガスと前記水素含有ガスとを混合する請求項2に記載の液化石油ガスの製造方法。

【請求項5】

(i) 含炭素原料と、H₂O、O₂およびCO₂からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むジメチルエーテル合成用ガスとを分離するCO分離工程と、

40

(iii) CO分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) ジメチルエーテル製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、CO分離工程において得られたジメチルエーテル合成用ガスから、ジメチルエーテル含有ガスを製造するジメチルエーテル製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、ジメチルエーテルと水素とを反応させることにより、ジメチルエーテル製造工程において得られたジメチルエーテル含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工

50

程と、

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離する H_2O 分離工程と、

(vii) H_2O 分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法。

【請求項 6】

前記ジメチルエーテル合成用ガス中の水素の含有量が、一酸化炭素 1 モルに対して 0.5 ~ 1.5 モルである請求項 5 に記載の液化石油ガスの製造方法。

10

【請求項 7】

低級パラフィン製造工程において、水素の含有量がジメチルエーテル 1 モルに対して 2 ~ 5 モルになるように、前記ジメチルエーテル含有ガスと前記水素含有ガスとを混合する請求項 5 に記載の液化石油ガスの製造方法。

【請求項 8】

合成ガス製造工程において、石炭のガス化またはバイオマスのガス化により合成ガスを製造する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液化石油ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石炭等の含炭素原料から、合成ガス、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを経由して、主成分がプロパンまたはブタンである液化石油ガスを製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液化石油ガス (LPG) は、常温常圧下ではガス状を呈する石油系もしくは天然ガス系炭化水素を圧縮し、あるいは同時に冷却して液状にしたものをいい、その主成分はプロパンまたはブタンである。液体の状態では貯蔵および輸送が可能な LPG は可搬性に優れ、供給にパイプラインを必要とする天然ガスとは違い、ポンペに充填した状態でどのような場所にも供給することができるという特徴がある。そのため、プロパンを主成分とする LPG、すなわちプロパンガスが、家庭用・業務用の燃料として広く用いられている。現在、日本国内においても、プロパンガスは約 2,500 万世帯 (全世帯の 50% 以上) に供給されている。また、LPG は、家庭用・業務用燃料以外にも、カセットコンロ、使い捨てライター等の移動体用の燃料 (主に、ブタンガス)、工業用燃料、自動車用燃料としても使用されている。

30

【0003】

従来、LPG は、1) 湿性天然ガスから回収する方法、2) 原油のスタビライズ (蒸気圧調整) 工程から回収する方法、3) 石油精製工程などで生成されるものを分離・抽出する方法などにより生産されている。

【0004】

LPG、特に家庭用・業務用の燃料として用いられるプロパンガスは将来的にも需要が見込め、工業的に実施可能な、新規な製造方法を確立できれば非常に有用である。

40

【0005】

LPG の製造方法として、特許文献 1 には、Cu-Zn 系、Cr-Zn 系、Pd 系等のメタノール合成触媒、具体的には、 $CuO-ZnO-Al_2O_3$ 触媒、Pd/SiO₂ 触媒と、平均孔径が略 10 (1nm) 以上のゼオライト、具体的には Y 型ゼオライトよりなるメタノール転化触媒とを物理的に混合した混合触媒の存在下で、水素および一酸化炭素よりなる合成ガスを反応させて、液化石油ガス、あるいは、これに近い組成の炭化水素混合物を製造する方法が開示されている。

【0006】

50

また、LPGの製造方法として、非特許文献1には、メタノール合成用触媒である4wt%Pd/SiO₂、Cu-Zn-Al混合酸化物[Cu:Zn:Al=40:23:37(原子比)]またはCu系低圧メタノール合成用触媒(商品名: BASF S3-85)と、450で1時間水蒸気処理した、SiO₂/Al₂O₃=7.6の高シリカY型ゼオライトとから成るハイブリッド触媒を用い、合成ガスからメタノール、ジメチルエーテルを経由してC₂~C₄のパラフィンを選択率69~85%で製造する方法が開示されている。

【0007】

一方、非特許文献2には、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つを原料としてLPGを製造する方法が開示されている。具体的には、微加圧下、反応温度603K(330)で、メタノール:H₂:N₂=1:1:1の原料ガスをメタノール基準のLHSVが20h⁻¹で、前段がZSM-5であり、後段がPt-Cである2層の触媒層(ZSM-5/Pt-C Series)、または、ZSM-5とPt-Cとからなる混合触媒層(ZSM-5/Pt-C Pellet-mixture)に流通させ、LPG合成反応を行っている。

【特許文献1】特開昭61-23688号公報

【非特許文献1】“Selective Synthesis of LPG from Synthesis Gas”, Kaoru Fujimoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, p. 3059-3060 (1985)

【非特許文献2】“Methanol/Dimethyl Ether Conversion on Zeolite Catalysts for Indirect Synthesis of LPG from Natural Gas”, Yingjie Jin et al., 第92回触媒討論会 討論会A予稿集, p. 322, 2003年9月18日

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、石炭などの含炭素原料から、合成ガス、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを経由して、主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を経済的に製造することができる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、

(i) 含炭素原料と、H₂O、O₂およびCO₂からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスとを分離するCO分離工程と、

(iii) CO分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素を含む水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) 触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、CO分離工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガスを製造するメタノール・ジメチルエーテル製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とを反応させることにより、メタノール・ジメチルエーテル製造工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工程と、

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離する H_2O 分離工程と、

(vii) H_2O 分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

【0010】

また、本発明によれば、

(i) 含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むメタノール合成用ガスとを分離する CO 分離工程と、

(iii) CO 分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) メタノール製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、 CO 分離工程において得られたメタノール合成用ガスから、メタノール含有ガスを製造するメタノール製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノールと水素とを反応させることにより、メタノール製造工程において得られたメタノール含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工程と、

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離する H_2O 分離工程と、

(vii) H_2O 分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程と

を有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、

(i) 含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する合成ガス製造工程と、

(ii) 合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むジメチルエーテル合成用ガスとを分離する CO 分離工程と、

(iii) CO 分離工程において分離された一酸化炭素含有ガスと、リサイクル工程からリサイクルされた水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスを製造するシフト反応工程と、

(iv) ジメチルエーテル製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、 CO 分離工程において得られたジメチルエーテル合成用ガスから、ジメチルエーテル含有ガスを製造するジメチルエーテル製造工程と、

(v) 液化石油ガス製造用触媒の存在下、ジメチルエーテルと水素とを反応させることにより、ジメチルエーテル製造工程において得られたジメチルエーテル含有ガスと、シフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する低級パラフィン製造工程と、

(vi) 低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスと、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスとを分離する H_2O 分離工程と、

(vii) H₂O分離工程において分離された水含有ガスを、シフト反応工程にリサイクルするリサイクル工程とを有することを特徴とする液化石油ガスの製造方法が提供される。

【0012】

ここで、合成ガスとは、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスを指し、水素および一酸化炭素からなる混合ガスに限られない。合成ガスは、例えば、二酸化炭素、水、メタン、エタン、エチレンなどを含む混合ガスであってもよい。

【発明の効果】

【0013】

メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とを反応させることにより、主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を製造することができる。反応原料であるメタノール及びジメチルエーテルは、何れも、水素と一酸化炭素とを含む混合ガスである合成ガスから製造することができ、また、合成ガスは、天然ガス、石炭、バイオマスなどの含炭素原料と、H₂O、O₂およびCO₂からなる群より選択される少なくとも一種とを反応させることによって製造することができる。

10

【0014】

従って、天然ガス、石炭、バイオマスなどの含炭素原料から、合成ガス、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを経由して、LPGを製造することが可能である。

【0015】

本発明によれば、石炭やバイオマスなどの含炭素原料から、LPGをより経済的に製造することができる。

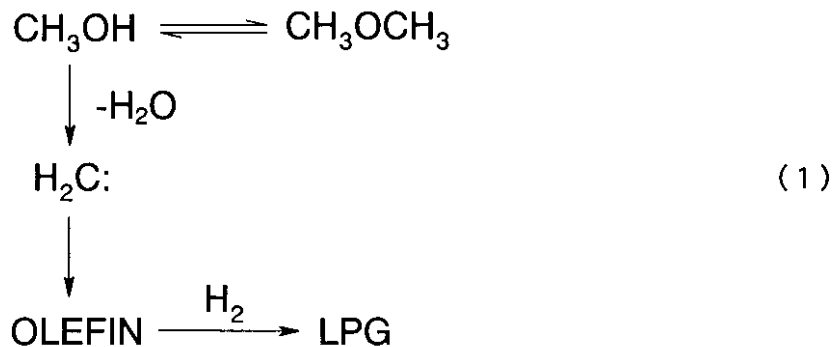
20

【0016】

本発明においては、下記式(1)に従って、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とから、主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわちLPGが合成されると考えられる。

【0017】

【化1】



30

本発明においては、まず、メタノールの脱水によってカルベン(H₂C:)が生成する。そして、このカルベンの重合によって、主成分がプロピレンまたはブテンであるオレフィンが生成する。また、このオレフィンの生成過程においては、メタノールの脱水2量によるジメチルエーテルの生成、ジメチルエーテルの水和によるメタノールの生成などの反応も起こる。そして、生成したオレフィンが水素化され、主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン、すなわちLPGが合成されると考えられる。

40

【0018】

上記式(1)に示されるように、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とからLPGを合成する反応においては、水が副生する。

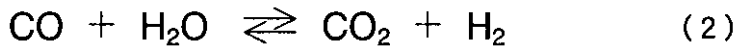
【0019】

一方で、水は、下記式(2)に示されるように、一酸化炭素と反応させて、水素を生成させることができる。下記式(2)に示す反応は、シフト反応と言われるものである。

50

【 0 0 2 0 】

【 化 2 】



このシフト反応により得られる、水素を含む反応生成ガス（水素含有ガス）は、通常、水素以外に、一酸化炭素および／または二酸化炭素を含む。

【 0 0 2 1 】

本発明においては、安価で、埋蔵量が豊富な石炭や、バイオマス等から製造される、水素に対する一酸化炭素の含有比率（ CO / H_2 ）が比較的高い合成ガスから一酸化炭素を分離し、これとLPG合成反応において副生する水とから、シフト反応により、水素を含む水素含有ガスを製造し、得られた水素含有ガスをLPG合成反応の水素源として使用する。これにより、メタノールおよび／またはジメチルエーテル合成、LPG合成の原料ガス組成を最適化し、合成ガス中の余剰の一酸化炭素およびLPG合成反応の副生物である水を有効利用でき、その結果、LPGをより経済的に製造することができる。

10

【 0 0 2 2 】

ところで、LPGの製造方法としては、ゼオライト触媒を用いて、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つから主成分がプロピレンまたはブテンであるオレフィン類を製造し、次いで、オレフィン水素化触媒を用いて、得られたオレフィン類を水素化して主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン、すなわちLPGを製造する方法も考えられる。

20

【 0 0 2 3 】

しかし、上記の二段階で反応させるLPGの製造方法においては、原料ガス（反応器に送入されるガス）として一酸化炭素および／または二酸化炭素を含むものは好ましくない。原料ガスが一酸化炭素および／または二酸化炭素を含む場合、二段目のオレフィンの水素化工程において、一酸化炭素、二酸化炭素が触媒被毒物質になることがあり、また、水素化によるメタンの生成が起こることがある。そのため、メタノールおよび／またはジメチルエーテルからのオレフィンの合成反応とオレフィンのパラフィンへの水素化反応とを分け、二段階で反応させる上記の方法においては、上記式（2）に示すシフト反応により得られる水素含有ガスをLPG合成反応の水素源として使用することはできない。

30

【 0 0 2 4 】

それに対して、メタノールおよび／またはジメチルエーテルから一段階でLPGを合成する本発明のLPGの製造方法においては、LPG合成の原料ガスが一酸化炭素および／または二酸化炭素を含んでいてもLPG合成に何ら影響がなかった。本発明のLPGの製造方法においては、上記式（2）に示すシフト反応により得られる水素含有ガスをLPG合成反応の水素源として使用することができる。

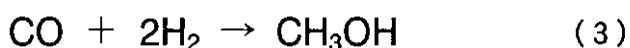
【 0 0 2 5 】

さらに、下記式（3）のように、メタノール製造のための化学量論から言えば、合成ガスの組成は H_2 / CO （モル比）= 2 が好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】



主としてメタノールを経由してLPGを合成する場合、本発明においては、好ましくは、一酸化炭素と水素とを $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ （モル比）で含む合成ガスをメタノール合成反応の原料として使用する。これにより、より効率的に、より経済的にメタノールを製造することができ、その結果、より経済的にLPGを製造することができ

50

る。

【0027】

また、下記式(4)のように、ジメチルエーテル製造のための化学量論から言えば、合成ガスの組成は H_2 / CO (モル比) = 1 が好ましい。

【0028】

【化4】



10

主としてジメチルエーテルを経由してLPGを合成する場合、本発明においては、好ましくは、一酸化炭素と水素とを $CO : H_2 = 1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ (モル比) で含む合成ガスをジメチルエーテル合成反応の原料として使用する。これにより、より効率的に、より経済的にジメチルエーテルを製造することができ、その結果、より経済的にLPGを製造することができる。

【0029】

また、主としてメタノールを経由してLPGを合成する場合、本発明においては、好ましくは、メタノールと水素とを $CH_3OH : H_2 = 1 : 1 \sim 1 : 3$ (モル比) で含む原料ガスをLPG合成反応の原料として使用する。原料ガスの組成を上記の範囲にすることにより、より効率的に、より経済的にLPGを製造することができる。

20

【0030】

また、主としてジメチルエーテルを経由してLPGを合成する場合、本発明においては、好ましくは、ジメチルエーテルと水素とを $CH_3OCH_3 : H_2 = 1 : 2 \sim 1 : 5$ (モル比) で含む原料ガスをLPG合成反応の原料として使用する。原料ガスの組成を上記の範囲にすることにより、より効率的に、より経済的にLPGを製造することができる。

【0031】

このように、本発明によれば、石炭やバイオマスなどの含炭素原料から、合成ガス、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを経由して、主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素、すなわち液化石油ガス(LPG)を経済的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0032】

【図1】本発明のLPGの製造方法を実施するのに好適なLPG製造装置の一例について、主要な構成を示すプロセスフロー図である。

【符号の説明】

【0033】

- 11 ガス化反応器
 - 12 第1の分離器
 - 13 シフト反応器
 - 13 a シフト触媒
 - 14 メタノール・ジメチルエーテル製造用反応器
 - 14 a メタノール・ジメチルエーテル製造用触媒
 - 15 液化石油ガス製造用反応器
 - 15 a 液化石油ガス製造用触媒
 - 16 第2の分離器
- 101、102、103、104、105、106、107、108、109 ライン

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

図面を参照しながら、本発明のLPGの製造方法の一実施形態について説明する。

【0035】

図1に、本発明のLPGの製造方法を実施するのに好適なLPG製造装置の一例を示す

50

。

【 0 0 3 6 】

まず、含炭素原料として石炭が、ライン 1 0 1 を経て、ガス化反応器 1 1 に供給される。また、図示しないが、酸素および水蒸気がライン 1 0 1 に供給される。ガス化反応器 1 1 は、改質のために必要な熱を供給するための加熱手段（不図示）を備える。このガス化反応器 1 1 内において、石炭が部分酸化され、水素および一酸化炭素を含む合成ガスが得られる。

【 0 0 3 7 】

このようにして得られた合成ガスは、ライン 1 0 2 を経て、第 1 の分離器 1 2 に供給される。この分離器 1 2 内において、合成ガスは、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを合成するのに好適な組成を有するメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスとに分離される。

10

【 0 0 3 8 】

分離された一酸化炭素含有ガスは、ライン 1 0 3 を経て、シフト反応器 1 3 に供給される。また、リサイクルされる水含有ガスが、第 2 の分離器 1 6 からライン 1 0 9 を経て、シフト反応器 1 3 に供給される。反応器 1 3 内には、シフト触媒 1 3 a が備えられている。この反応器 1 3 内において、シフト触媒の存在下、一酸化炭素含有ガスと水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスが製造される。

【 0 0 3 9 】

一方、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスは、ライン 1 0 5 を経て、メタノール・ジメチルエーテル製造用反応器 1 4 に供給される。反応器 1 4 内には、メタノール・ジメチルエーテル製造用触媒（メタノール製造用触媒またはジメチルエーテル製造用触媒）1 4 a が備えられている。この反応器 1 4 内において、メタノール・ジメチルエーテル製造用触媒の存在下、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガスが製造される。

20

【 0 0 4 0 】

製造されたメタノール・ジメチルエーテル含有ガスは、必要に応じて気液分離などにより水分などが除去された後、ライン 1 0 6 を経て、液化石油ガス製造用反応器 1 5 に供給される。また、水素含有ガスが、シフト反応器 1 3 からライン 1 0 4 を経て、液化石油ガス製造用反応器 1 5 に供給される。反応器 1 5 内には、液化石油ガス製造用触媒 1 5 a が備えられている。この反応器 1 5 内において、液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノール・ジメチルエーテル含有ガスと水素含有ガスとから、主成分がプロパンまたはブタンである炭化水素ガス（低級パラフィン含有ガス）が製造される。この低級パラフィン含有ガスは、炭化水素以外に、水を含む。

30

【 0 0 4 1 】

製造された低級パラフィン含有ガスは、ライン 1 0 7 を経て、第 2 の分離器 1 6 に供給される。この分離器 1 6 内において、低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスが分離される。

【 0 0 4 2 】

分離された水含有ガスは、ライン 1 0 9 により、シフト反応器 1 3 にリサイクルされる

40

。

【 0 0 4 3 】

一方、水含有ガスが分離された低級パラフィン含有ガスは、必要に応じて、水素等の低沸点成分および高沸点成分などを除去した後、加圧・冷却され、ライン 1 0 8 から製品となる L P G が得られる。

【 0 0 4 4 】

なお、図示しないが、L P G 製造装置には、昇圧機、熱交換器、バルブ、計装制御装置などが必要に応じて設けられる。

【 0 0 4 5 】

〔合成ガス製造工程〕

50

合成ガス製造工程では、含炭素原料と、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種とから、合成ガスを製造する。ここで製造される合成ガスは、後述のメタノール・ジメチルエーテル製造工程において原料ガスとして使用するメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスよりも、水素に対する一酸化炭素の含有比率 (CO/H_2) が高いものである。

【0046】

含炭素原料としては、炭素を含む物質であって、 H_2O 、 O_2 および CO_2 からなる群より選択される少なくとも一種と反応して H_2 および CO を生成可能なものを用いることができる。含炭素原料としては、合成ガスの原料として公知のものを用いることができ、例えば、メタンやエタン等の低級炭化水素など、また、天然ガス、ナフサ、石炭、バイオマスなどを用いることができる。

10

【0047】

本発明では、通常、合成ガス製造工程、メタノール・ジメチルエーテル製造工程、液化石油ガス製造工程において触媒を用いるため、含炭素原料(天然ガス、ナフサ、石炭など)としては、硫黄や硫黄化合物などの触媒被毒物質の含有量が少ないものが好ましい。また、含炭素原料に触媒被毒物質が含まれる場合には、必要に応じて、合成ガス製造工程に先立ち脱硫など、触媒被毒物質を除去する工程を行うことができる。

【0048】

合成ガスは、必要に応じて合成ガス製造用触媒(改質触媒)を用い、上記のような含炭素原料と、 CO_2 、 H_2O および O_2 からなる群より選択される少なくとも一種とを反応させることにより製造される。本発明においては、水素に対する一酸化炭素の含有比率 (CO/H_2) が比較的高い合成ガスを製造することが好ましい点から、石炭のガス化、バイオマスのガス化などにより合成ガスを製造することが好ましい。

20

【0049】

石炭のガス化、または、バイオマスのガス化による合成ガスの製造は、公知の方法に従って行うことができる。

【0050】

合成ガスは、例えば、次のような方法によって、石炭のガス化により製造することができる。

【0051】

まず、石炭を粉碎して微粉とし、水と混ぜて石炭・水スラリーとする。そして、これを反応器(ガス化反応器)に供給する。微粉炭を高圧の窒素に混合して反応器に供給することもできる。また、酸素も反応器に供給される。酸素(O)に対する炭素(C)のモル比は、例えば、0.8~1とすることができる。そして、石炭・水スラリーと酸素とを1000以上の高温、2MPa以上の高圧で反応させ、例えば、反応器の出口における圧力が2~8MPa、温度が1000~1500で合成ガスを生成させる。反応温度、圧力、酸素の使用量、水の使用量などの反応条件は、原料炭の性状などに応じて適宜決めることができる。

30

【0052】

また、石炭粉末を燃焼により部分酸化させてコークを形成し、高温下でコークに水蒸気を接触反応させて合成ガスを生成させることもできる。

40

【0053】

生成した合成ガスは、必要に応じて、吸収分離などの公知の方法により、石炭に由来する硫黄分(硫黄や硫黄化合物)などの触媒被毒物質を除去する。また、必要に応じて、固体微粒子を分離・濾過する。

【0054】

また、合成ガスは、例えば、次のような方法によって、バイオマスのガス化により製造することができる。

【0055】

まず、燃焼用バイオマスと酸素とが燃焼チャンバーに供給され、燃焼チャンバー内にお

50

いて、燃焼用バイオマスが着火され、燃焼する。この時、燃焼チャンバーに水蒸気を供給することもできる。燃焼用バイオマスの燃焼により生成する燃焼ガスは、所定の温度（例えば、800～1100）、所定の熱量を保ちながら、ガス化チャンバーに供給される。燃焼ガスの供給量と圧力とは、ガス化用バイオマスの性状などに応じて適宜決めることができる。一方、ガス化チャンバーにはガス化用バイオマスが供給される。このガス化チャンバー内において、ガス化用バイオマスは、水蒸気含有燃焼ガスにより、流動化しながらガス化（熱分解）され、合成ガスが生成する。ガス化チャンバー内の温度は、例えば、700～1000とすることができる。

【0056】

〔CO分離工程〕

CO分離工程では、上記の合成ガス製造工程において得られた合成ガスから、一酸化炭素を主成分とする一酸化炭素含有ガスと、一酸化炭素と水素とを含むメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスとを分離する。

【0057】

一酸化炭素含有ガスの分離前、あるいは、一酸化炭素含有ガスの分離後に、必要に応じて、合成ガス、あるいは、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから、その他の成分を分離してもよい。また、合成ガスから分離した一酸化炭素含有ガスから、必要に応じて、一酸化炭素以外の成分をさらに分離してもよい。

【0058】

なお、一酸化炭素含有ガスは、二酸化炭素、水、水素など、一酸化炭素以外の成分を含むものであってもよい。

【0059】

一酸化炭素含有ガスの分離は、例えば、架橋ポリジメチルシロキサン膜、多孔性ポリスルホン膜、ポリグルタル酸膜などの有機分離膜や、パラジウム、タンタル、ニオブ、バナジウム等の金属膜またはこれらを主成分とする合金の膜を用いる膜分離など、公知の方法によって行うことができる。

【0060】

なお、分離条件は、公知の方法に従って適宜決めることができる。

【0061】

後述のメタノール・ジメチルエーテル製造工程において主としてメタノールを製造する場合、CO分離工程から得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス（メタノール合成用ガス）の組成は、好ましくは、 $CO : H_2 = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ （モル比）である。得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、1.8以上が好ましく、1.9以上がより好ましい。また、得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、2.3以下が好ましく、2.2以下がより好ましい。

【0062】

得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスの組成を上記の範囲にすることにより、メタノール・ジメチルエーテル製造工程（メタノール製造工程）において、より効率的に、より経済的にメタノールを製造することができ、その結果、より経済的にLPGを製造することができる。

【0063】

後述のメタノール・ジメチルエーテル製造工程において主としてジメチルエーテルを製造する場合、CO分離工程から得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス（ジメチルエーテル合成用ガス）の組成は、好ましくは、 $CO : H_2 = 1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$ （モル比）である。得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましい。また、得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、1.2以下が好ましく、1.1

10

20

30

40

50

以下がより好ましい。

【0064】

得られるメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスの組成を上記の範囲にすることにより、メタノール・ジメチルエーテル製造工程（ジメチルエーテル製造工程）において、より効率的に、より経済的にジメチルエーテルを製造することができ、その結果、より経済的にLPGを製造することができる。

【0065】

〔シフト反応工程〕

シフト反応工程では、上記のCO分離工程において合成ガスから分離された一酸化炭素含有ガスと、後述のH₂O分離工程において低級パラフィン含有ガスから分離された水含有ガスとから、シフト反応により、水素含有ガスを製造する。

10

【0066】

シフト反応工程では、後述の低級パラフィン製造工程においてLPG合成反応（メタノールおよび/またはジメチルエーテルと水素とからプロパン、ブタンなどの低級パラフィンを合成する反応）に必要とされる、あるいは、LPG合成反応に好適な量の水素が得られればよい。上記のCO分離工程において分離された一酸化炭素含有ガス、および/または、後述のH₂O分離工程において分離された水含有ガスは、全量を使用する必要はなく、一部を系外に抜き出したり、合成ガス製造工程にリサイクルしたりすることもできる。

【0067】

一酸化炭素含有ガスに対する水含有ガスの使用量は、一酸化炭素含有ガスの組成および水含有ガスの組成などに応じて適宜決めることができる。

20

【0068】

シフト反応（ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ）は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、次のような方法によって、一酸化炭素と水とを反応させることにより、一酸化炭素含有ガスと水含有ガスとから水素含有ガスを製造することができる。

【0069】

シフト反応は、シフト触媒の存在下、反応温度200～700程度、反応圧力が常圧～10MPa程度、SV300～4000h⁻¹程度で行う。

【0070】

シフト触媒としては、例えば、Fe₂O₃系触媒、CuO/ZnO系触媒、貴金属系触媒などが挙げられる。これらのシフト触媒は、担体に触媒金属を担持させたものであり、担体としては、マグネシア、マグネシア-酸化カルシウム-シリカ、マグネシア-シリカ等の塩基性担体、アルミナ等の中性担体、アルミナ-シリカ、シリカ等の酸性担体などが挙げられる。触媒金属としては、Fe、Cu、Zn、Pt、Auなどが挙げられる。触媒金属の担持量は、例えば、全触媒に対して0.1～20%程度とすることができる。Fe₂O₃系触媒の場合、K₂O等のアルカリ金属酸化物や、酸化クロムを含有することができる。

30

【0071】

反応温度は、使用するシフト触媒の種類によって異なるが、通常、200～700程度であり、K₂O添加Fe₂O₃系触媒の場合、500～700程度が好ましく、CuO/ZnO系触媒の場合、200～500程度が好ましい。

40

【0072】

シフト反応における水の使用量は、例えば、一酸化炭素1モルに対して1～5モル程度とすることができる。

【0073】

シフト反応は、一段で行うこともでき、また、二段に分け、高温シフト反応と低温シフト反応とを組み合わせることもできる。

【0074】

なお、シフト反応により得られる水素含有ガスは、通常、水素以外に、二酸化炭素や、一酸化炭素、水を含む。水素含有ガスは、必要に応じて、これらの水素以外の成分を分離

50

してもよい。なお、前述の通り、本発明においては、低級パラフィン製造工程で反応器に送入されるガスが一酸化炭素および/または二酸化炭素を含んでいてもLPG合成反応に何ら影響がない。この点からは、水素含有ガスから一酸化炭素および/または二酸化炭素を分離する必要はない。

【0075】

〔メタノール・ジメチルエーテル製造工程〕

メタノール・ジメチルエーテル製造工程では、触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、上記のCO分離工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガスを製造する。この工程では、まず、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから主としてメタノールを含む反応生成ガスを製造し、次いで、この反応生成ガスを原料ガスとして、例えば、リン酸アルミニウムなどの固体酸触媒を用い、メタノールの脱水反応により主としてジメチルエーテルを含む反応生成ガスを製造することもできる。

10

【0076】

本発明においては、この工程でメタノールとジメチルエーテルとを等量程度含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガスを製造することもできるが、多くの場合、メタノール、ジメチルエーテルの何れかが反応生成ガスの主成分となる。

【0077】

次に、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから主としてメタノールを製造する場合の本工程（メタノール製造工程と言う。）と、メタノール・ジメチルエーテル合成用ガスから主としてジメチルエーテルを製造する場合の本工程（ジメチルエーテル製造工程と言う。）とについて説明する。

20

【0078】

〔メタノール製造工程〕

メタノール製造工程では、メタノール製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、上記のCO分離工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス（メタノール合成用ガスと言う。）から、メタノールを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガス（メタノール含有ガスと言う。）を製造する。

【0079】

このメタノール製造工程では、公知の方法に従って、メタノールの合成反応を行うことができる。例えば、次のような方法によって、メタノール製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、メタノール含有ガスを製造することができる。

30

【0080】

メタノール合成は、気相反応、または、メタノール製造用触媒を不活性溶媒中に分散させた液相反応などで行うことができる。液相反応（スラリー方式）の場合、溶媒としては石油系溶媒などが挙げられ、メタノール製造用触媒の使用量は、例えば、25～50重量%程度とすることができる。

【0081】

固定床接触合成反応器としては、例えば、クエンチ型反応器、多管型反応器、多段型反応器、多段冷却ラジアルフロー方式の反応器、二重管熱交換方式の反応器、冷却コイル内蔵方式の反応器、混合流方式の反応器などを用いることができる。

40

【0082】

メタノール製造用触媒としては、公知のメタノール合成触媒、具体的には、酸化銅 - 酸化亜鉛、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化クロムなどのCu - Zn系触媒や、酸化亜鉛 - 酸化クロム、酸化亜鉛 - 酸化クロム - アルミナなどのZn - Cr系触媒、Cu - ZnO系触媒などが挙げられる。また、比較的高濃度の二酸化炭素雰囲気中で高い耐久性を有するメタノール合成触媒として、Cu、Zn、Al、GaおよびM（アルカリ土類金属元素および希土類元素より選択される少なくとも一種の元素）を、Cu : Zn : Al : Ga : M = 100 : 10 ~ 200 : 1 ~ 20 : 1 ~ 2

50

0 : 0 . 1 ~ 2 0 (原子比) で含有する酸化物が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

メタノール製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で必要により他の添加成分を含有していてもよい。

【 0 0 8 4 】

反応器に送入されるガスは、一酸化炭素と水素とを $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ (モル比) で含むことが好ましい。反応器に送入されるガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率 (H_2 / CO ; モル基準) は、1.8 以上がより好ましく、1.9 以上が特に好ましい。また、反応器に送入されるガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率 (H_2 / CO ; モル基準) は、2.3 以下がより好ましく、2.2 以下が特に好ましい。

10

【 0 0 8 5 】

なお、反応器に送入されるガスは、一酸化炭素および水素以外の成分を含むものであってもよい。反応器に送入されるガスが二酸化炭素を含むことが好ましい場合もあり、例えば、反応器に送入されるガス中の二酸化炭素の含有量を 0.1 ~ 15 モル% とすることができる。

【 0 0 8 6 】

メタノール製造用触媒として Cu - Zn 系触媒を用いる場合、反応温度は 200 ~ 300 程度とすることができる。また、反応圧力は 1 ~ 10 MPa 程度とすることができる。

【 0 0 8 7 】

メタノール製造用触媒として Zn - Cr 系触媒を用いる場合、反応温度は 250 ~ 400 程度とすることができる。また、反応圧力は 10 ~ 60 MPa 程度とすることができる。

20

【 0 0 8 8 】

反応温度、反応圧力などの反応条件は、上記の範囲に限定されるものではなく、用いる触媒の種類などに応じて適宜決めることができる。

【 0 0 8 9 】

このようにして得られるメタノール含有ガスには、通常、メタノール以外に、未反応の原料である一酸化炭素および水素、二酸化炭素、水、ジメチルエーテルなどが含まれる。メタノール含有ガスから、メタノール、ジメチルエーテル以外の成分を分離することもできる。なお、前述の通り、本発明においては、低級パラフィン製造工程で反応器に送入されるガスが一酸化炭素および/または二酸化炭素を含んでいても LPG 合成反応に何ら影響がない。この点からは、メタノール含有ガスから一酸化炭素および/または二酸化炭素を分離する必要はない。

30

【 0 0 9 0 】

〔ジメチルエーテル製造工程〕

ジメチルエーテル製造工程では、ジメチルエーテル製造用触媒の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、上記の CO 分離工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル合成用ガス (ジメチルエーテル合成用ガスと言う。) から、ジメチルエーテルを含むメタノール・ジメチルエーテル含有ガス (ジメチルエーテル含有ガスと言う。) を製造する。

40

【 0 0 9 1 】

ジメチルエーテル製造工程で反応器に送入されるガスは、CO 分離工程において合成ガスから一酸化炭素以外の所定の成分を分離したものであってもよい。通常、合成ガスから、一酸化炭素以外に、冷却しての気液分離などの公知の方法によって水分を分離し、次に、冷却しての気液分離、アミン等による吸収分離などの公知の方法によって二酸化炭素を分離した後、反応器に送入される。

【 0 0 9 2 】

このジメチルエーテル製造工程では、公知の方法に従って、ジメチルエーテルの合成反応を行うことができる。例えば、次のような方法によって、ジメチルエーテル製造用触媒

50

の存在下、一酸化炭素と水素とを反応させることにより、ジメチルエーテル含有ガスを製造することができる。

【0093】

ジメチルエーテルの合成反応は、固定床式、流動床式、スラリー床式など、各種の反応器形式で実施することができるが、通常、スラリー床式で実施することが好ましい。スラリー床式の場合、反応器内の温度がより均一になり、また、副生物の生成量もより少なくなる。

【0094】

ジメチルエーテル製造用触媒としては、例えば、1種以上のメタノール合成触媒成分と1種以上のメタノール脱水触媒成分とを含有する触媒や、1種以上のメタノール合成触媒成分と1種以上のメタノール脱水触媒成分と1種以上の水性ガスシフト触媒成分とを含有する触媒が挙げられる。

10

【0095】

ここで、メタノール合成触媒成分とは、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の反応において触媒作用を示すものを指す。また、メタノール脱水触媒成分とは、 $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応において触媒作用を示すものを指す。また、水性ガスシフト触媒成分とは、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の反応において触媒作用を示すものを指す。

【0096】

メタノール合成触媒成分としては、公知のメタノール合成触媒、具体的には、酸化銅 - 酸化亜鉛、酸化銅 - 酸化クロム、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化クロム、酸化銅 - 酸化亜鉛 - アルミナ、酸化亜鉛 - 酸化クロム - アルミナなどが挙げられる。酸化銅 - 酸化亜鉛あるいは酸化銅 - 酸化亜鉛 - アルミナの場合、酸化銅に対する酸化亜鉛の含有比率（酸化亜鉛 / 酸化銅；質量基準）は0.05 ~ 20程度であり、0.1 ~ 5程度がより好ましく、また、酸化銅に対するアルミナの含有比率（アルミナ / 酸化銅；質量基準）は0 ~ 2程度であり、0 ~ 1程度がより好ましい。酸化亜鉛 - 酸化クロムあるいは酸化亜鉛 - 酸化クロム - アルミナの場合、酸化亜鉛に対する酸化クロムの含有比率（酸化クロム / 酸化亜鉛；質量基準）は0.1 ~ 10程度であり、0.5 ~ 5程度がより好ましく、また、酸化亜鉛に対するアルミナの含有比率（アルミナ / 酸化亜鉛；質量基準）は0 ~ 2程度であり、0 ~ 1程度がより好ましい。

20

【0097】

メタノール合成触媒成分は、通常、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の反応において触媒作用を示し、水性ガスシフト触媒成分を兼ねることができる。

30

【0098】

メタノール脱水触媒成分としては、例えば、酸塩基触媒である - アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ゼオライトなどが挙げられる。ゼオライトの金属酸化物成分としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の酸化物、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物などが挙げられる。

【0099】

水性ガスシフト触媒成分としては、例えば、酸化銅 - 酸化亜鉛、酸化鉄 - 酸化クロムなどが挙げられる。酸化銅 - 酸化亜鉛の場合、酸化亜鉛に対する酸化銅の含有比率（酸化銅 / 酸化亜鉛；質量基準）は0.1 ~ 20程度であり、0.5 ~ 10程度がより好ましい。酸化鉄 - 酸化クロムの場合、酸化鉄に対する酸化クロムの含有比率（酸化クロム / 酸化鉄；質量基準）は0.1 ~ 20程度であり、0.5 ~ 10程度がより好ましい。また、メタノール脱水触媒成分を兼ねた水性ガスシフト触媒成分として、例えば、銅（酸化銅を含む） - アルミナなどが挙げられる。

40

【0100】

メタノール合成触媒成分とメタノール脱水触媒成分と水性ガスシフト触媒成分との含有比率は特に限定されず、各触媒成分の種類や反応条件などに応じて適宜決めることができる。通常、メタノール合成触媒成分に対するメタノール脱水触媒成分の含有比率（メタノール脱水触媒成分 / メタノール合成触媒成分；質量基準）は、0.1 ~ 5程度であり、0

50

． 2 ~ 2 程度がより好ましい。また、メタノール合成触媒成分に対する水性ガス触媒成分の含有比率（水性ガス触媒成分 / メタノール合成触媒成分；質量基準）は、0 . 2 ~ 5 程度であり、0 . 5 ~ 3 程度がより好ましい。メタノール合成触媒成分が水性ガスシフト触媒成分を兼ねる場合には、上記のメタノール合成触媒成分の含有量と上記の水性ガスシフト触媒成分の含有量とを合算した量をメタノール合成触媒成分の含有量とすることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

ジメチルエーテル製造用触媒としては、メタノール合成触媒成分と、メタノール脱水触媒成分と、必要に応じて水性ガスシフト触媒成分とを混合したものが好ましい。これらの触媒成分を均一に混合した後、必要に応じて成形してもよく、また、成形後に再度粉碎してもよい。触媒成分を均一に混合した後、加圧密着させ、その後、再度粉碎した触媒を用いることにより、さらに優れた触媒性能が得られることもある。

10

【 0 1 0 2 】

スラリー床式反応器を用いる場合、メタノール合成触媒成分の平均粒径、メタノール脱水触媒成分の平均粒径、および、水性ガスシフト触媒成分の平均粒径は 3 0 0 μm 以下が好ましく、1 ~ 2 0 0 μm がより好ましく、1 0 ~ 1 5 0 μm が特に好ましい。

【 0 1 0 3 】

ジメチルエーテル製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で必要により他の添加成分を含有していてもよい。

【 0 1 0 4 】

ジメチルエーテル製造工程では、上記のような触媒を用いて一酸化炭素と水素とを反応させ、ジメチルエーテルを製造する。

20

【 0 1 0 5 】

前述の通り、反応は、スラリー床式反応器を用いて行うことが好ましい。

【 0 1 0 6 】

スラリー床式反応器を用いる場合、ジメチルエーテル製造用触媒は、溶媒である媒体油に分散させてスラリー化した状態で使用する。

【 0 1 0 7 】

媒体油としては、反応条件下において液体状態を安定に維持できることが必要であり、例えば、脂肪族、芳香族または脂環族の炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、および、これらのハロゲン化物などが挙げられる。媒体油は、一種を用いても、二種以上を混合して用いてもよい。媒体油としては、炭化水素を主成分とするものが好ましい。また、媒体油として、硫黄分を除去した軽油、減圧軽油、水素化処理したコールタールの高沸点留分、フィッシャー・トロプシュ合成油、高沸点食用油なども用いることができる。

30

【 0 1 0 8 】

ジメチルエーテル製造用触媒の使用量は、用いる溶媒（媒体油）の種類、反応条件などに応じて適宜決めることができるが、通常、溶媒に対して 1 ~ 5 0 重量 % 程度が好ましい。ジメチルエーテル製造用触媒の使用量は、溶媒に対して 5 重量 % 以上がより好ましく、1 0 重量 % 以上が特に好ましい。また、ジメチルエーテル製造用触媒の使用量は、溶媒に対して 4 0 重量 % 以下がより好ましい。

40

【 0 1 0 9 】

反応器に送入されるガスは、一酸化炭素と水素とを $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0 . 5 \sim 1 : 1 . 5$ （モル比）で含むことが好ましい。反応器に送入されるガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、0 . 8 以上がより好ましく、0 . 9 以上が特に好ましい。また、反応器に送入されるガス中の一酸化炭素に対する水素の含有比率（ H_2 / CO ；モル基準）は、1 . 2 以下がより好ましく、1 . 1 以下が特に好ましい。

【 0 1 1 0 】

なお、反応器に送入されるガスは、一酸化炭素および水素以外の成分を含むものであってもよい。

50

【0111】

スラリー床式反応器を用いる場合、反応温度は150～400 が好ましく、200以上がより好ましく、また、350 以下がより好ましい。反応温度を上記の範囲にすることにより、一酸化炭素の転化率がより高くなる。

【0112】

反応圧力は1～30 MPaが好ましく、2 MPa以上がより好ましく、また、8 MPa以下がより好ましい。反応圧力を1 MPa以上にすることにより、一酸化炭素の転化率がより高くなる。一方、経済性の点から、反応圧力を30 MPa以下にすることが好ましい。

【0113】

空間速度（触媒1 kg当たりの標準状態における原料ガスの供給速度）は、100～50000 L/kg・hが好ましく、500 L/kg・h以上がより好ましく、また、30000 L/kg・h以下がより好ましい。空間速度を50000 L/kg・h以下にすることにより、一酸化炭素の転化率がより高くなる。一方、経済性の点から、空間速度を1000 L/kg・h以上にすることが好ましい。

【0114】

このようにして得られるジメチルエーテル含有ガスには、通常、ジメチルエーテル以外に、未反応の原料である一酸化炭素および水素、二酸化炭素、水、メタノールなどが含まれる。ジメチルエーテル含有ガスから、メタノール、ジメチルエーテル以外の成分を分離することもできる。なお、前述の通り、本発明においては、低級パラフィン製造工程で反応器に送入されるガスが一酸化炭素および/または二酸化炭素を含んでいてもLPG合成反応に何ら影響がない。この点からは、ジメチルエーテル含有ガスから一酸化炭素および/または二酸化炭素を分離する必要はない。

【0115】

〔低級パラフィン製造工程〕

低級パラフィン製造工程では、液化石油ガス製造用触媒の存在下、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とを反応させることにより、上記のメタノール・ジメチルエーテル製造工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル含有ガスと、上記のシフト反応工程において得られた水素含有ガスとから、水を含み、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである低級パラフィン含有ガスを製造する。

【0116】

液化石油ガス製造用触媒としては、例えば、オレフィン水素化触媒成分をゼオライトに担持したもののや、1種以上のメタノール合成触媒成分と1種以上のゼオライト触媒成分とを含有する触媒、具体的には、Cu-Zn系メタノール合成触媒とUSY型ゼオライトとを、Cu-Zn系メタノール合成触媒：USY型ゼオライト＝1：5～2：1（質量比）で含有する触媒、Cu-Zn系メタノール合成触媒と -ゼオライトとを、Cu-Zn系メタノール合成触媒： -ゼオライト＝1：5～2：1（質量比）で含有する触媒、Pd系メタノール合成触媒と -ゼオライトとを、Pd系メタノール合成触媒： -ゼオライト＝1：5～2.5：1（質量比）で含有する触媒などが挙げられる。また、担持Fe, Co, Ni等の水素化触媒とUSY型ゼオライトとを含有する触媒、担持Fe, Co, Ni等の水素化触媒と -ゼオライトとを含有する触媒なども挙げられる。

【0117】

ここで、オレフィン水素化触媒成分とは、オレフィンのパラフィンへの水素化反応において触媒作用を示すものを指す。また、ここで、ゼオライトは、メタノールの炭化水素への縮合反応および/またはジメチルエーテルの炭化水素への縮合反応において触媒作用を示すものである。

【0118】

また、ここで、メタノール合成触媒成分とは、CO + 2H₂ → CH₃OHの反応において触媒作用を示すものを指す。また、ゼオライト触媒成分とは、メタノールの炭化水素への縮合反応および/またはジメチルエーテルの炭化水素への縮合反応において触媒作用を

10

20

30

40

50

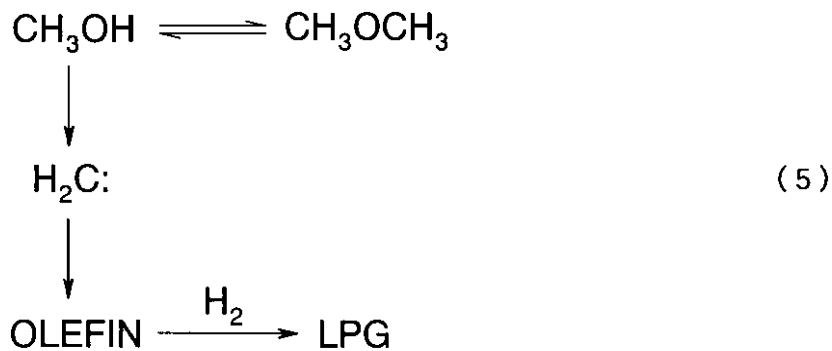
示すゼオライトを指す。メタノール合成触媒成分とゼオライト触媒成分とを含有する上記の触媒においては、メタノール合成触媒成分がオレフィン水素化触媒成分としての機能を有している。

【0119】

この低級パラフィン製造工程においては、下記式(5)に従って、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とから、主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン(LPG)が合成されると考えられる。

【0120】

【化5】



10

20

本発明においては、ゼオライト触媒成分の細孔内の空間場に配座する酸点と塩基点との協奏作用により、メタノールの脱水によってカルベン($\text{H}_2\text{C:}$)が生成する。そして、このカルベンの重合によって、主成分がプロピレンまたはブテンであるオレフィンが生成する。より詳細には、2量体としてエチレンが、3量体として、あるいは、エチレンとの反応によってプロピレンが、4量体として、あるいは、プロピレンとの反応によって、あるいは、エチレンの2量化によってブテンが生成すると考えられる。

【0121】

また、このオレフィンの生成過程においては、メタノールの脱水2量化によるジメチルエーテルの生成、ジメチルエーテルの水和によるメタノールの生成などの反応も起こると考えられる。

30

【0122】

そして、オレフィン水素化触媒成分の作用により、生成したオレフィンが水素化され、主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン、すなわちLPGが合成される。

【0123】

上記の触媒において、Cu-Zn系メタノール合成触媒としては、公知のものいずれをも使用することができ、市販品を使用することもできる。また、Pd系メタノール合成触媒としては、例えば、シリカ等の担体にPdを0.1~10重量%担持したもの、シリカ等の担体にPdを0.1~10重量%、Ca等のアルカリ金属、アルカリ土類金属およびランタノイド金属からなる群より選択される少なくとも一種を5重量%以下(0重量%を除く)担持したものが挙げられる。

40

【0124】

なお、液化石油ガス製造用触媒は、一種を用いても、二種以上を併用してもよい。また、液化石油ガス製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で、他の添加成分を含有していてもよい。例えば、石英砂などで上記の触媒を希釈して用いることができる。

【0125】

また、反応を固定床で行う場合、液化石油ガス製造用触媒を含有する触媒層は、原料ガスの流通方向に対してその組成を変化させることもできる。例えば、触媒層は、原料ガスの流通方向に対して、前段にゼオライト触媒成分を多く含有し、後段にオレフィン水素化触媒成分としての機能を有するメタノール合成触媒成分を多く含有する構成にすることが

50

できる。

【0126】

液化石油ガス製造用触媒としては、中でも、オレフィン水素化触媒成分をゼオライトに担持したものが好ましい。

【0127】

オレフィン水素化触媒成分としては、オレフィンのパラフィンへの水素化反応において触媒作用を示すものであれば特に限定されない。オレフィン水素化触媒成分として、具体的には、Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ir, Ptなどが挙げられる。オレフィン水素化触媒成分は、一種であっても、二種以上であってもよい。

【0128】

オレフィン水素化触媒成分としては、中でも、Pd, Ptが好ましく、Pdがより好ましい。オレフィン水素化触媒成分としてPdおよび/またはPtを用いることにより、高いプロパンおよびブタンの収率を保ちながら、一酸化炭素および二酸化炭素の副生をより十分に抑制することができる。

【0129】

なお、Pd, Ptは金属の形で含まれていなくてもよく、例えば、酸化物、硝酸塩、塩化物などの形で含まれていてもよい。その場合、より高い触媒活性が得られる点から、反応前に、例えば、水素還元処理などを行うことによって、Pd, Ptを金属パラジウム、金属白金に転化させることが好ましい。

【0130】

なお、Pd, Ptを活性化するための還元処理の処理条件は、担持したパラジウム化合物および/または白金化合物の種類などに応じて適宜決めることができる。

【0131】

また、触媒活性の点から、Pd, Pt等のオレフィン水素化触媒成分はゼオライトに高分散担持されていることが好ましい。

【0132】

オレフィン水素化触媒成分をゼオライトに担持した液化石油ガス製造用触媒のオレフィン水素化触媒成分の担持量は、合計で、0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.05重量%以上が特に好ましい。また、オレフィン水素化触媒成分をゼオライトに担持した液化石油ガス製造用触媒のオレフィン水素化触媒成分の担持量は、分散性と経済性との点から、合計で、5重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましく、0.7重量%以下が特に好ましい。液化石油ガス製造用触媒のオレフィン水素化触媒成分の担持量を上記の範囲にすることにより、より高転化率、高選択率、高収率でプロパンおよび/またはブタンを製造することができる。

【0133】

オレフィン水素化触媒成分の担持量を0.005重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上、特に好ましくは0.05重量%以上にするにより、メタノールおよび/またはジメチルエーテルをより選択的にプロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスに転化させることができる。一方、オレフィン水素化触媒成分の担持量を5重量%以下、より好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.7重量%以下にするにより、より高い触媒活性が得られる。

【0134】

オレフィン水素化触媒成分を担持するゼオライトとしては、メタノールの炭化水素への縮合反応および/またはジメチルエーテルの炭化水素への縮合反応において触媒作用を示すゼオライトであれば特に限定されず、いずれも使用することができ、また、市販されているものを使用することもできる。ゼオライトとしては、例えば、ZSM-5、 β -ゼオライト、USY型ゼオライトなどが挙げられる。ゼオライトは、一種を用いても、二種以上を併用してもよい。

【0135】

オレフィン水素化触媒成分を担持するゼオライトとしては、適当な酸強度、酸量（酸濃

10

20

30

40

50

度)および細孔径を有するゼオライトを使用することが重要である。また、ゼオライトの Si / Al 比(原子比)も重要である。さらに、細孔構造、結晶サイズや、その他の要素も重要であると思われる。

【0136】

オレフィン水素化触媒成分を担持するゼオライトとしては、中でも、ZSM-5が好ましい。ZSM-5を用いることにより、より高い触媒活性、より高いプロパンおよびブタンの収率が得られ、しかも、一酸化炭素および二酸化炭素の副生をより十分に抑制することができる。

【0137】

オレフィン水素化触媒成分を担持するZSM-5としては、高シリカZSM-5が好ましく、具体的にはSi / Al比(原子比)が20~100のZSM-5が好ましい。Si / Al比(原子比)が20~100のZSM-5を用いることにより、より高い触媒活性、より高いプロパンおよびブタンの収率が得られ、しかも、一酸化炭素および二酸化炭素の副生をより十分に抑制することができる。ZSM-5のSi / Al比(原子比)は、70以下がより好ましく、60以下が特に好ましい。

10

【0138】

本発明において用いる液化石油ガス製造用触媒としては、ZSM-5にPdおよび/またはPtを担持したものが特に好ましく、ZSM-5にPdを担持したものがさらに好ましい。

【0139】

この液化石油ガス製造用触媒において、Pdおよび/またはPtの担持量は、合計で、0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上がより好ましく、0.05重量%以上が特に好ましい。また、Pdおよび/またはPtの担持量は、合計で、5重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましく、0.7重量%以下が特に好ましい。

20

【0140】

なお、上記の液化石油ガス製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で、オレフィン水素化触媒成分以外の成分をゼオライトに担持したものであってもよい。

【0141】

オレフィン水素化触媒成分をゼオライトに担持した液化石油ガス製造用触媒は、イオン交換法、含浸法など公知の方法で調製することができる。イオン交換法で調製した液化石油ガス製造用触媒は、含浸法で調製した液化石油ガス製造用触媒と比べて、触媒活性がより高い場合があり、より低い反応温度でLPG合成反応を行うことができ、より高い炭化水素の選択性、さらには、より高いプロパンおよびブタンの選択性が得られる場合がある。

30

【0142】

オレフィン水素化触媒成分を担持したゼオライトは、必要により粉碎、成形して用いる。触媒の成形方法としては特に限定されないが、乾式の方法が好ましく、例えば、押出成形法、打錠成形法などが挙げられる。

【0143】

液化石油ガス製造用触媒は、その所望の効果を損なわない範囲内で必要により他の添加成分を含有していてもよい。

40

【0144】

低級パラフィン製造工程では、上記のような液化石油ガス製造用触媒一種以上を用いて、メタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素とを反応させ、主成分がプロパンまたはブタンであるパラフィン類、好ましくは主成分がプロパンであるパラフィン類を製造する。

【0145】

反応原料としては、メタノールまたはジメチルエーテルを単独で用いることもでき、また、メタノールとジメチルエーテルとの混合物を用いることもできる。反応原料としてメタノールとジメチルエーテルとの混合物を用いる場合、メタノールとジメチルエーテルと

50

の含有比率は特に限定されず、適宜決めることができる。

【0146】

反応は、固定床でも、流動床でも、移動床でも行うことができる。原料ガス組成、反応温度、反応圧力、触媒との接触時間などの反応条件は、用いる触媒の種類などに応じて適宜決めることができるが、例えば、以下のような条件でLPG合成反応を行うことができる。

【0147】

反応器に送入されるガスは、上記のメタノール・ジメチルエーテル製造工程において得られたメタノール・ジメチルエーテル含有ガスと、上記のシフト反応工程において得られた水素含有ガスとを含む。

10

【0148】

反応原料がメタノールである場合、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、水素化率と触媒劣化抑制との点から、メタノール1モルに対して1モル以上が好ましく、1.2モル以上がより好ましい。また、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、生産性と経済性との点から、メタノール1モルに対して3モル以下が好ましく、2モル以下がより好ましい。

【0149】

反応原料がジメチルエーテルである場合、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、水素化率と触媒劣化抑制との点から、ジメチルエーテル1モルに対して2モル以上が好ましく、2.5モル以上がより好ましい。また、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、生産性と経済性との点から、ジメチルエーテル1モルに対して5モル以下が好ましく、4モル以下がより好ましい。

20

【0150】

反応原料がメタノールとジメチルエーテルとの混合物である場合、反応器に送入されるガス中の水素の濃度は、上記の反応原料がメタノールである場合の好ましい範囲と反応原料がジメチルエーテルである場合の好ましい範囲と同様の範囲が好ましく、メタノールとジメチルエーテルとの含有比率に応じてこれらの好ましい範囲を算出することができる。

【0151】

反応器に送入されるガスは、反応原料であるメタノール及びジメチルエーテルの少なくとも1つと水素以外に、例えば、水、不活性ガスなどを含むものであってもよい。また、反応器に送入されるガスは、一酸化炭素および/または二酸化炭素を含むものであってもよい。

30

【0152】

なお、メタノール・ジメチルエーテル含有ガスと水素含有ガスとは、混合して反応器に供給してもよく、また、別々に反応器に供給してもよい。

【0153】

反応温度は、より高い触媒活性が得られる点から、300以上が好ましく、320以上がより好ましい。また、反応温度は、より高い炭化水素の選択性、さらには、より高いプロパンおよびブタンを選択性が得られる点と、触媒寿命の点とから、470以下が好ましく、450以下がより好ましく、400以下が特に好ましい。

40

【0154】

反応圧力は、より高い活性が得られる点と、装置の操作性の点とから、0.1MPa以上が好ましく、0.15MPa以上がより好ましい。また、反応圧力は、経済性および安全性の点から、3MPa以下が好ましく、2.5MPa以下がより好ましく、2MPa未満が特に好ましく、1.5MPa以下がさらに好ましい。また、反応圧力を2.5MPa以下、より好ましくは1.5MPa以下にすることにより、一酸化炭素および二酸化炭素の副生をより十分に抑制することができる。

【0155】

さらに、本発明によれば、より低圧下でLPGを製造することができる。具体的には、1MPa未満、さらには0.6MPa以下の圧力下で、メタノール及びジメチルエーテル

50

の少なくとも1つと水素とからLPGを合成することができる。

【0156】

ガス空間速度は、経済性の点から、 1500 hr^{-1} 以上が好ましく、 1800 hr^{-1} 以上がより好ましい。また、ガス空間速度は、より高い活性が得られ、また、より高いプロパンおよびブタンの選択性が得られる点から、 60000 hr^{-1} 以下が好ましく、 30000 hr^{-1} 以下がより好ましい。

【0157】

反応器に送入されるガスは、分割して反応器に送入し、それにより反応温度を制御することもできる。

【0158】

反応は固定床、流動床、移動床などで行うことができるが、反応温度の制御と触媒の再生方法との両面から選定することが好ましい。例えば、固定床としては、内部多段クエンチ方式などのクエンチ型反応器、多管型反応器、複数の熱交換器を内包するなどの多段型反応器、多段冷却ラジアルフロー方式や二重管熱交換方式や冷却コイル内蔵式や混合流方式などその他の反応器などを用いることができる。

【0159】

液化石油ガス製造用触媒は、温度制御を目的として、シリカ、アルミナなど、あるいは、不活性で安定な熱伝導体で希釈して用いることもできる。また、液化石油ガス製造用触媒は、温度制御を目的として、熱交換器表面に塗布して用いることもできる。

【0160】

このようにして得られる反応生成ガス（低級パラフィン含有ガス）は、含まれる炭化水素の主成分がプロパンまたはブタンである。液化特性の点から、低級パラフィン含有ガス中のプロパンおよびブタンの合計含有量は多いほど好ましい。さらに、得られる低級パラフィン含有ガスは、燃焼性および蒸気圧特性の点から、ブタンよりプロパンが多いことが好ましい。

【0161】

得られる低級パラフィン含有ガスは、パラフィン類以外に、水分を含む。また、得られる低級パラフィン含有ガスには、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素や、未反応の原料である水素、メタノール、ジメチルエーテル、副生物であるエタン、メタン、高沸点パラフィン（ペンタン、ヘキサン等）などが含まれることもある。

【0162】

〔H₂O分離工程〕

H₂O分離工程では、上記の低級パラフィン製造工程において得られた低級パラフィン含有ガスから、水を主成分とする水含有ガスを分離し、また、必要に応じて、その他の成分をも分離して、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガス（LPG）を得る。液化石油ガスを得るために、必要に応じて加圧および/または冷却を行ってもよい。

【0163】

水含有ガスの分離は、例えば、液液分離、冷却しての気液分離など、公知の方法によって行うことができる。

【0164】

なお、分離条件は、公知の方法に従って適宜決めることができる。

【0165】

水含有ガスは、水以外の成分を含むものであってもよい。また、低級パラフィン含有ガスから分離した水含有ガスから、必要に応じて、水以外の成分をさらに分離してもよい。

【0166】

低級パラフィン製造工程において得られる低級パラフィン含有ガスには、通常、プロパン、ブタンおよび水分以外に、プロパンの沸点より低い沸点または昇華点を持つ物質である低沸点成分、ブタンの沸点より高い沸点を持つ物質である高沸点成分が含まれる。低沸点成分としては、例えば、未反応の原料である水素、副生物であるエタン、メタンや、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。高沸点成分としては、例えば、副生物である高

10

20

30

40

50

沸点パラフィン（ペンタン、ヘキサン等）などが挙げられる。

【0167】

そのため、水含有ガスの分離前、あるいは、水含有ガスの分離後に、得られた低級パラフィン含有ガスから、必要に応じて、低沸点成分および高沸点成分などを分離し、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガス（LPG）を得る。

【0168】

低沸点成分の分離、高沸点成分の分離は、公知の方法によって行うことができる。

【0169】

低沸点成分の分離は、例えば、気液分離、吸収分離、蒸留などによって行うことができる。より具体的には、加圧常温での気液分離や吸収分離、冷却しての気液分離や吸収分離、あるいは、その組み合わせによって行うことができる。また、膜分離や吸着分離によって行うこともでき、これらと気液分離、吸収分離、蒸留との組み合わせによって行うこともできる。低沸点成分の分離には、製油所で通常用いられているガス回収プロセス（「石油精製プロセス」石油学会／編、講談社サイエンティフィック、1998年、p.28～p.32記載）を適用することができる。

10

【0170】

低沸点成分の分離方法としては、プロパンまたはブタンを主成分とする液化石油ガスを、ブタンより沸点の高い高沸点パラフィンガス、あるいは、ガソリンなどの吸収液に吸収させる吸収プロセスが好ましい。

【0171】

高沸点成分の分離は、例えば、気液分離、吸収分離、蒸留などによって行うことができる。

20

【0172】

なお、分離条件は、公知の方法に従って適宜決めることができる。

【0173】

民生用としては、使用時の安全性の点から、例えば、分離によってLPG中の低沸点成分の含有量を5モル%以下（0モル%も含む）とすることが好ましい。

【0174】

また、必要に応じて、未反応の原料であるメタノールおよび／またはジメチルエーテルなども公知の方法によって分離する。

30

【0175】

また、液化石油ガスを得るために、必要に応じて加圧および／または冷却を行ってもよい。

【0176】

ここで分離された成分は、系外に抜き出すこともできるし、また、上記の何れかの工程にリサイクルすることもできる。例えば、ここで分離された一酸化炭素、水素は、メタノール・ジメチルエーテル製造工程の原料としてリサイクルすることができる。また、ここで分離されたメタノール、ジメチルエーテル、水素は、低級パラフィン製造工程の原料としてリサイクルすることができる。

【0177】

分離された成分をリサイクルするためには、適宜リサイクルラインに昇圧手段を設ける等、公知の技術を採用することができる。

40

【0178】

このようにして製造されるLPG中のプロパンおよびブタンの合計含有量は、炭素量基準で90%以上、さらには95%以上（100%も含む）とすることができる。また、製造されるLPG中のプロパンの含有量は、炭素量基準で50%以上、さらには60%以上、さらには65%以上（100%も含む）とすることができる。本発明によれば、家庭用・業務用の燃料として広く用いられているプロパンガスに適した組成を有するLPGを製造することができる。

【0179】

50

フロントページの続き

- (72)発明者 浅岡 佐知夫
福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号 北九州市立大学内
- (72)発明者 黎 暁紅
福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号 北九州市立大学内

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平07-062356(JP,A)
特開平10-195459(JP,A)
特開平11-257093(JP,A)
特開2002-226870(JP,A)
国際公開第03/106393(WO,A1)
特開2006-021100(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C10L 3/12
 - CA(STN)
 - JSTPlus(JDreamII)
 - Science Direct