

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-30902

(P2010-30902A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C</b> 1/24 (2006.01)	C07C 1/24	4H006
<b>C07C</b> 11/04 (2006.01)	C07C 11/04	4H039
<b>C07B</b> 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2006-313770 (P2006-313770)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年11月21日(2006.11.21)	(72) 発明者	梅野 道明 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	高井 敏浩 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC13 BA09 BA30 4H039 CA21 CE90 CG10

(54) 【発明の名称】 エチレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】エタノールの脱水反応によりエチレンを製造するに際し、高転化率で高純度のエチレンを高収率で製造する。

【解決手段】原料として供給するエタノール中の水分を0.1wt%以上とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エタノールの脱水反応によるエチレンの製造方法において、供給する含水エタノール中の水分が0.1wt%以上であることを特徴とするエチレンの製造方法。

## 【請求項 2】

脱水反応の温度が250以上であることを特徴とする請求項1記載のエチレンの製造方法。

## 【請求項 3】

含水エタノールがバイオマス由来のエタノールであることを特徴とする請求項1記載のエチレンの製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エタノールの脱水反応により高転化率で高純度のエチレンを製造する方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

エチレンは、さまざまな低分子化合物や高分子化合物の原料として有用な化合物である。特に、種々ポリマーの原料としてナフサクラッカー由来のものが用いられている。一方で、従来から石油資源減少が叫ばれており、また、近年においては環境問題の観点から、石炭、天然ガス又はバイオマス由来の原料からのエチレンの製造が種々検討されている。

20

## 【0003】

そのなかで、メタノールやエタノールなどの低級アルコール又はジメチルエーテルなどの低級脂肪族エーテルの脱水反応によるエチレンの製造方法は、比較的簡便で有用な製造方法として期待されている。

## 【0004】

しかしながら、単にアルコールの脱水反応といえども、高転化率、高収率でエチレンを製造することは、非常に難しい技術である。特許文献1及び特許文献2は、アルコールの脱水反応により低級オレフィンを製造する方法に関する特許(出願)であるが、実施例では原料アルコールとしてメタノールを使用しており、得られるオレフィンもエチレン含量がそれほど高くはない。また、特許文献3は、エタノールの脱水反応によるエチレンの製造方法に関する特許出願であるが、転化率は比較的高いものの、他のオレフィンの生成量は決して少ないとは言えず、従って収率も満足のいくものではなかった。

30

【特許文献1】特開昭58-146516号公報

【特許文献2】USP5914433号公報

【特許文献3】特開平1-233236号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、エタノールを原料として、高転化率で高純度のエチレンを高収率で製造する方法を見出すことを目的とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、原料エタノールに含まれる水分量を調節することにより、高純度のエチレンを高転化率、高収率で得られることを見出した。

## 【0007】

即ち、本発明は以下のとおりである。

[1] エタノールの脱水反応によるエチレンの製造方法において、供給する含水エタノール中の水分が0.1wt%以上であることを特徴とするエチレンの製造方法、

50

[ 2 ] 脱水反応の温度が 2 5 0 以上であること特徴とする [ 1 ] のエチレンの製造方法、及び、

[ 3 ] 含水エタノールがバイオマス由来のエタノールであることを特徴とする [ 1 ] のエチレンの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明の方法によれば、エタノールの脱水反応でも、高純度のエチレンを高転化率、高収率で製造することができ、プロセス上および経済上著しく優位に高品質のエチレンを生産することが出来る。また、原料エタノールとしてバイオマス由来のものを用いれば、環境中の二酸化炭素収支上極めて有用であり、その誘導体又は重合体としても地球環境への寄与は絶大である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

以下に本発明を詳しく説明する。

【 0 0 1 0 】

本発明において原料となるエタノールは、ナフサ由来の合成エタノール、バイオマス由来の発酵エタノール等いずれのエタノールでもよい。

【 0 0 1 1 】

バイオマス由来の発酵エタノールとは、植物より得られる炭素源を含む培養液にエタノールを生産する微生物またはその破砕物由来産物を接触させ、生産した後、精製されたエタノールを指す。培養液からのエタノールの精製は、蒸留、膜分離、抽出等、従来知られている技術が適用可能であるが、ベンゼン、シクロヘキサン等を添加し、共沸させるか、または膜分離等により水分を除去する等の方法が挙げられる。

20

【 0 0 1 2 】

本発明のエチレンを得るために、この段階でさらに高度な精製（例えば、エタノール中の不純物総量が 1 p p m 以下）を行うことは、工業的には効率がよいと言えないが、これを否定するものではない。

【 0 0 1 3 】

エタノールの脱水反応によりエチレンを得る際には通常触媒が用いられるが、この触媒は、特に限定はなく公知の触媒を用いることができる。プロセス上有利なのは、触媒と生成物の分離が容易な固定床流通反応であり、たとえば アルミナなどが望ましいが他の公知の触媒でもかまわない。

30

【 0 0 1 4 】

この脱水反応は吸熱反応であるため、通常加熱条件で行う。商業的に有用な反応速度で反応が進行すればとくに限定はないが、1 0 0 以上、好ましくは 2 5 0 以上、より好ましくは 3 0 0 以上の温度が適当である。上限も特に限定はないが、エネルギー収支及び設備上 5 0 0 以下、好ましくは 4 0 0 以下である。

【 0 0 1 5 】

反応圧力も特に制限はないが、後続の気液分離を容易にするため常圧以上の圧力が好ましい。工業的には触媒の分離の容易な固定床流通反応が好適であるが、液相懸濁床、流動床などでも差し支えない。

40

【 0 0 1 6 】

本発明において、最も重要なのは、原料として供給するエタノール中に含まれる水分量である。一般的に、脱水反応を行う場合には、水の除去効率を考えると水が無いほうが好ましい。しかしながら、固体触媒を用いたエタノールの脱水反応の場合、水が存在しないと他のオレフィン、特にブテンの生成量が増加する傾向にあることが判明した。恐らく、少量の水が存在しないと脱水後のエチレン二量化を押し返すことができなためと推察している。許容される水の含有量の下限は、少なくとも 0 . 1 % 以上、好ましくは 0 . 5 % 以上必要である。上限は特に限定されないが、物質収支上及び熱収支上、5 0 重量 % 以下、好ましくは 3 0 % 以下、より好ましくは 2 0 % 以下である。

50

## 【0017】

このようにしてエタノールの脱水反応を行うことによりエチレン、水および少量の未反応エタノールの混合部が得られるが、常温において約5MPa以下ではエチレンは気体であるため、これら混合部から気液分離により水やエタノールを除きエチレンを得ることができる。この方法は公知の方法で行えばよい。

## 【0018】

気液分離により得られたエチレンはさらに蒸留され、このときの操作圧力が常圧以上であること以外、蒸留方法・操作温度・滞留時間など特に制約はない。

## 【0019】

原料がバイオマス由来のエタノールの場合、得られたエチレンには、エタノール発酵工程で混入した不純物であるケトン、アルデヒド、エステルなどのカルボニル化合物及びその分解物である炭酸ガスや、酵素の分解物・きょう雑物であるアミン、アミノ酸など含窒素化合物及びその分解物であるアンモニアなどが極微量含まれる。エチレンの用途によっては、これら極微量の不純物が問題となるおそれがあるので、精製により除去しても良い。精製は、公知のいかなる方法でもよいが、好適な精製操作として吸着精製法をあげることができる。用いる吸着剤は特に限定されないが、高表面積の材料が好ましく、吸着剤の種類としては、バイオマス由来のエタノールの脱水反応により得られるエチレン中の不純物の種類・量に応じて選択される。

10

## 【0020】

なお、エチレン中の不純物の精製方法として苛性水処理を併用しても差し支えない。苛性水処理をする場合は、吸着精製前に行うことが望ましい。その場合、苛性処理後、吸着精製前に水分除去処理を施す必要がある。

20

## 【0021】

本発明の方法で得られたエチレン、またはエチレンを原料として製造されたポリプロピレン等のポリマーがバイオマス原料を利用していることは、質量数14の炭素の含有量及び質量数12または質量数13の炭素の含有量を測定することにより判別することができる。

## 【0022】

具体的には、ASTM(米国標準検査法) D6866 04 (Standard Test Method for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis)に記載されているように、サンプルを燃焼してCO<sub>2</sub>とし、正確に定量したCO<sub>2</sub>ガスをAMS(Accelerated Mass Spectrometry)装置に入れて質量数14、及び質量数12または質量数13の炭素量を計測し、大気中や石油化学品中に存在する質量数14の炭素の存在率と比較することにより判別できる。

30

## 【0023】

また、サンプルを燃焼し、得られたCO<sub>2</sub>をCO<sub>2</sub>吸収剤で吸収するか、ベンゼンに変換し、液体シンチレーションカウンターにより質量数14の炭素量を測定し、石油由来のものと比較することにより判別することもできる。

40

## 【実施例】

## 【0024】

以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

## 【0025】

## [実施例1]

内径が3.8mm(3/16inch)、長さ200mmのステンレス製縦型反応器の中程に市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を粉碎して250~500μmに整粒した粒状物100mgを充填した。反応器内の空気をアルゴンで置換した後、反応器を加熱した。

50

反応器が360 に達したところで、反応器の上部から水8%を含む工業用エタノールを0.15ml/hrの割合で供給した。

反応の進行にともない、水を主成分とする液状生成物と、エチレンが主成分であるガス生成物が得られた。反応を一週間続け、得られた液状生成物とガス生成物をそれぞれガスクロマトグラフィーによって分析した結果を表1に示す。

【0026】

[実施例2]

原料として水8%を含む蒸留精製されたバイオマス由来のエタノールを用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0027】

[比較例1]

原料として試薬エタノール(Aldrich社製：水分0.1wt%未満)を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【表1】

	転化率(%)	収率(wt%)				
		エチレン	プロピレン	ブテン	エタン	ジエチルエーテル
実施例1	99.95	98.8	0.09	0.8	0.3	0.01
実施例2	99.8	99.7	0.09	0.9	0.3	0.03
比較例1	99.96	95.6	0.04	3.9	0.3	0.02

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明の製造方法は、高転化率で高純度のエチレンを高収率で製造することができるため、プロセス上及び経済上非常に有用である。また、エチレン純度が高いため、低級オレフィンの需給バランスを調整するうえで特に有用である。さらに、原料としてバイオマス由来のエタノールを使用することは、環境中の二酸化炭素収支上極めて有用であり、その誘導体又は重合体としても地球環境への寄与は絶大である。

10

20

30