

② 公開特許公報 (A)

昭57—12882

⑤ Int. Cl.³
C 02 F 1/44
// C 07 C 2/00

識別記号
CDV

庁内整理番号
7305—4D
7248—4H

④ 公開 昭和57年(1982)1月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 芳香族炭化水素混合物合成で副生する水の回収法

① 特 願 昭55—85916

② 出 願 昭55(1980)6月26日

⑦ 発 明 者 西本是彦
広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑧ 発 明 者 横山成男
広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑦ 発 明 者 生塩博幸
広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑧ 発 明 者 大島道雄
広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑨ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

⑩ 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族炭化水素混合物合成で副生する水の回収法

2. 特許請求の範囲

メタノールを原料として芳香族炭化水素混合物を合成する反応器出口ガスを冷却凝縮し、該凝縮水を油相と水相に分離し、(該水相を必要に応じてアルカリ添加により中和した後)蒸留し、水より低沸点成分は前記反応器へ循環し、残留液は戸過後、前記でアルカリ添加しなかつた場合にのみアルカリ添加により中和し、逆浸透法により純水を得ることを特徴とする芳香族炭化水素混合物合成で副生する水の回収法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノールを原料として触媒反応により芳香族炭化水素混合物(以下、ガソリンと略す)を得る際に同時に副生する水の有効利用法に関する。

近年、石油事情の悪化に伴い、代替燃料等の研究が盛んになつて来たが、その一環として、

合成ガスあるいはメタノールからガソリンを合成するプロセスが開発されている。前記プロセスは、触媒としてB1-AL系触媒を用い、例えばメタノールを原料とする場合、温度300℃以上で、その99%程度が反応し、ガソリンに転換するものである。本プロセスによりガソリンが合成されれば、石油の供給面に寄与するが、本反応によつてメタノール1モルについて水1モルが生成される。この生成した水は、ガソリンと混合しているが、冷却することによつて二相に分かれ、分離されるが、従来分離された水の処理は工場の冷却水に使用されるか又は廃棄されているにすぎない。

前記の反応によつて副生する水は、若干のギ酸、ガソリン分、未反応メタノール等を含んでおり、しかも環境水に比べ高温であり、直接廃棄することは公害上の問題がある。

一方、副生水の生成量は、例えばメタノール10000パーレル/日のプラントの場合、約900T/Hであり、プラントの規模の増大と

ともにその量は、歴大なものとなる。

また該副生水は、前記の若干の不純物を含むが、その他の重金属等の有害成分や、N等の分離困難な塩等は含んでいない。

本発明は以上の諸点に鑑み、大量に副生水を有効に利用すべく、ガソリン合成プロセスの特長を生かして、該副生水から純水を製造する方法を提供するものである。

即ち、本発明者等はガソリンの生成反応は、前述のように300℃以上で進行し、メタノール1モルについて10 Kcalもの発熱を伴うため、この熱を利用すると同時に、エネルギー的に有利である逆浸透膜を用いれば、極めて経済的に純水を得ることができ、これにより資源である水の有効活用を計ることができるという知見に基づいて本発明に到達した。

本発明方法は、メタノールを原料として芳香族炭化水素混合物を合成する反応器出口ガスを冷却凝縮し、該凝縮水を油相と水相に分離し、該水相を必要に応じてアルカリ添加により中和

(3)

した後蒸留し、水より低沸点成分は前記反応器へ循環し、残留液は逡巡後、前記でアルカリ添加しなかつた場合にのみアルカリ添加により中和し、逆浸透法により純水を得ることを特徴とするものである。

本発明で採用する逆浸透法は、海水の淡水化に始まつて以来、次々とその応用分野を広げつつある分離プロセスであり、今や、工業廃水の三次処理に利用されるまでに発展してきた技術である。工業廃水や生下水を直接処理するのは現状ではまだ無理と考えられるが、前記のガソリン生成プロセスの生成水は、不純物を含むものの工業廃水はもちろん海水よりも清浄であり、逆浸透法で充分処理可能であることを確認した。また、純水製造方法としては、蒸発法、冷凍法等も考えられるが、分離エネルギーの点で逆浸透法が最も有利である。例えば、海水から毎分1Lの淡水を得る場合、所要の分離エネルギーは、おおよそ第1表に示す通りとなり逆浸透法の所要エネルギーが最も少なくて済むことがわ

(4)

かる。

第 1 表

分離法	分離エネルギー [Kcal/L]
蒸発法	540
冷凍法	80
逆浸透法	1

上記の逆浸透法を本発明に利用するには、生成水を逆浸透装置に導入する前に、固形物の除去、メタノールおよびアセトンの除去、ギ酸の中和、温度調整、pH調整等の前処理を行なうことが必要である。

次に、図面により本発明を具体的に説明する。

第1図は、本発明の実施の態様の一例を示したものである。

第1図において、1はメタノールからガソリンを生成する反応装置であり、メタノールの99%以上が反応する。反応により生成したガスは約350℃の高温であり、冷却器2で冷却

(5)

され、凝縮液となつて、分離器3に入る。液化した反応生成ガスは、分離器3でガス状ハイドロカーボン(微量のCO, CO₂, H₂を含む)、ガソリン留分(C₅⁺ハイドロカーボン)、水に分離し、分離器3から水が分離回収される。分離された生成水はライン4からアルカリを注入し、生成水中に含まれるギ酸を中和した後、蒸留塔5に送られる。蒸留塔5の塔頂から水より沸点の低いメタノール、ジメチルエーテル、アセトン、アルデヒド類等が得られ、その濃縮液は反応塔1の入口に循環される。一方、塔底からは約70℃のギ酸-アルカリ中和液が得られ、一部リポイラー6を通り蒸留塔5塔底に循環され、残りはフィルター8を通り、逆浸透装置9に送られる。逆浸透装置9では、さらには滅菌処理(塩素注入)、精密逡巡、温度調節(約25℃) pH調節(約6)、インヒビター注入等の前処理をしたのち、逆浸透膜を通り、約25℃の純水が得られる。ギ酸中和塩の濃縮液は一部逆浸透装置入口に循環したのち、さらに高濃度に濃

(6)

縮（蒸発）して、焼却廃棄する等の処置を行なう。

蒸留塔5の前で、アルカリを注入しギ酸を中和するのは、逆浸透法でギ酸を除去するためには、不可欠であるとともに、ギ酸による材料腐食を防止するためでもあり、生成水中のギ酸濃度が低い場合には逆浸透装置9入口でアルカリを注入してもよい。

また蒸留塔5塔頂からのメタノール濃縮液は、還流比を適当に選ぶことによつてメタノール濃度を調節し約10%程度のメタノール溶液として反応器1入口に循環し、原料メタノールの損失を防止する。

なお蒸留塔5への熱の供給、即ちリボイラー6への熱の供給は冷却器2で発生したスチームの1部でまかなうことができる。

実施例

試作したシリカ-アルミナ触媒（シリカ-アルミナ比40）150gに水約16%を含む粗メタノール2.8 L/min を接触させ、温度310

(7)

上記水相生成物を約70~75℃で蒸留し、罐出液中のギ酸をカセイソーダで中和した後、逆浸透膜（セルローズ）を透過させた結果、第4表に示す透過水が得られた。

第4表 (単位 ppm)

メタノール	0
ギ酸ソーダ	6.3
アセトン	0
ガソリン留分	1>
Na ₂ CO ₃	200
水	残

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の1実施態様例を示すフローシートである。

図中、1は反応器、2は冷却器、3は分離器、4はアルカリ供給ライン、5は蒸留塔、6はリボイラー、7はコンデンサー、8はフィルタ、9は逆浸透装置である。

(9)

~340℃で反応させた結果、第2表の生成物が得られた。

第2表

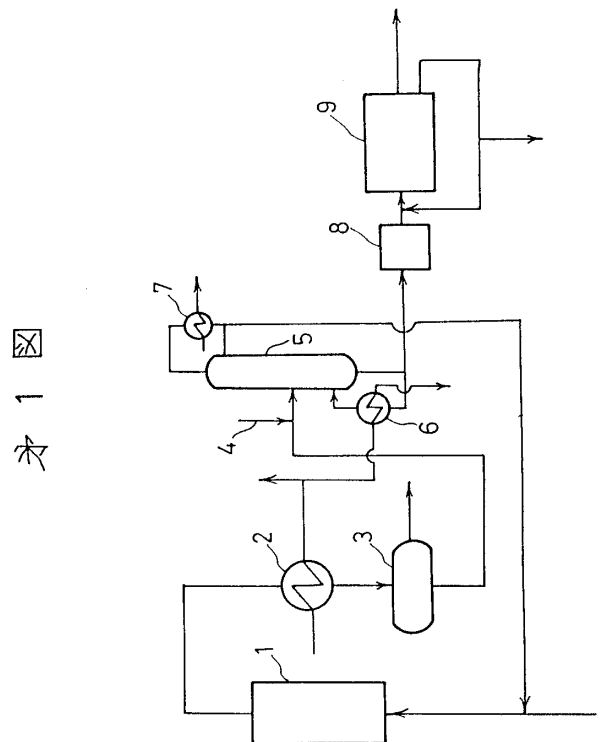
生成物		wt% (生成物に対して)
気状生成物		22
液状生成物	有機相	32
	水相	46

第2表の液状生成物中の水相の組成は、第3表に示す通りであつた。

第3表

成分	wt%
水	97.2
メタノール	2.0
ギ酸	0.3
アセトン	0.3
ガソリン留分	0.1
CO ₂	0.1
計	100

(8)



第1頁の続き

②発明者 武井彰
広島市西区観音新町4丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内