

## ⑱ 公開特許公報 (A)

昭57-12092

⑲ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 10 G 3/00

識別記号

府内整理番号  
6794-4H⑳ 公開 昭和57年(1982)1月21日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

㉔ 芳香族炭化水素混合物合成の副生水の回収方法

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

㉕ 特願 昭55-85915

㉖ 発明者 武井彰

㉗ 出願 昭55(1980)6月26日

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

㉘ 発明者 西本是彦

㉙ 発明者 奈良昭雄

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

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号三菱重工業株式会社内

㉚ 発明者 横山成男

㉛ 出願人 三菱重工業株式会社

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

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉜ 発明者 生塩博幸

㉝ 復代理人 弁理士 内田明 外1名

## 明細書

1. 発明の名称 芳香族炭化水素混合物合成の副生水の回収方法

## 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装置出口ガスを冷却凝縮し、該凝縮液を油相と水相に分離し、該水相をアルカリ添加により中和した後蒸留塔またはフラッシュ塔に供給し、該塔の塔頂から得られる未反応メタノールは前記反応装置に循環させ、塔底から得られる前記中和物を含む液は更に別の蒸留塔またはフラッシュ塔に供給し、該塔の塔頂から清浄水を回収することを特徴とする芳香族炭化水素混合物合成の副生水の回収方法。

## 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、本反応ではメタノール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、従来は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バーレル/日のプラントの場合、約

900 T/H であり、プラントの規模の増大とともにその量は、龐大なものとなる。

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、大量に副生する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10Kcalの発熱を伴なうものであり、この熱を利用して、前記の副生水を蒸留すれば、純水が得られることを確認し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装置出口ガスを冷却凝縮し、該凝縮液を油相と水相に分離し、該水相をアルカリ添加により中和した後蒸留塔またはフラッシャー塔に供給し、該塔の塔頂から

(3)

ある。蒸留塔4では、塔頂からメタノール、ホルムアルデヒド、ジメチルエーテルの濃縮液が得られ、塔底から上記の中和物、例えばアルカリとして苛性ソーダを用いた場合には、ギ酸ソーダ溶液が得られる。塔頂液は還流比を適当に選ぶことによつてメタノールの濃度を調整し、約10%程度のメタノール液にてガソリン生成反応器に循環し、メタノールの損失を防ぐ。塔底液は更に第2段目の蒸留塔8に供給し、塔頂から清浄水を塔底から上記の中和物、例えばギ酸ソーダを主体とする濃厚液を取出す。

一方、蒸留塔4、8への熱の供給、即ち、リボイラ5、9への熱の供給は、冷却器2で発生させたスチームを用いて行い、他の工程からスチームを供給する必要はない。

以上のように、本発明法によれば、ガソリン生成反応の副生水を純水として回収することができ、多方面への有効利用が考えられ、省資源に多大に貢献することができる。

#### 実施例

(5)

得られる未反応メタノールは前記反応装置に循環させ、塔底から得られる前記中和物を含む液は更に別の蒸留塔またはフラッシャー塔に供給し、該塔の塔頂から清浄水を回収することを特徴とするものである。

本発明を更に詳細に説明するため、以下、実施の態様を図に従つて説明する。

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。反応ガスは約350℃の高温であり、冷却器2で冷却、凝縮液となつて分離器3に入る。液化した反応ガスは該分離器3で水、ガソリン、ガスに分離し、該分離器3の底から水が分離される。この分離水は、前記の不純物を含んでおり、メタノールの分離のための蒸留塔4に供給される前にライン7からアルカリを供給し中和しておく。これは主としてギ酸による材料腐食を防止するためのもので

(4)

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2.8L/minを接触させ、温度310~340℃で反応させた結果、第1表の生成物が得られた。

第1表

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

第1表の液状生成物中の水相の組成は、第2表の通りであつた。

第2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 <sub>2</sub>	0.1
計	100

(6)

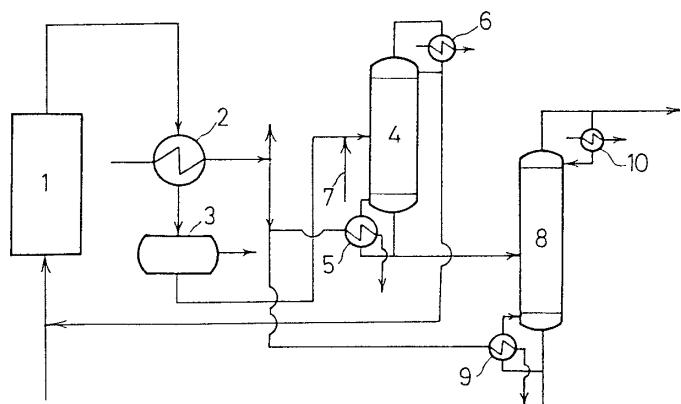
第2表に示す水相物質を蒸留装置を用いて純水を作成した所、第3表に示す組成の純水を得た。

第3表

(単位ppm)

メタノール	0
ギ酸ソーダ	10<
アセトン	0
ガソリン分	1<
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100<
水	残

第1図



## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

図中、1はガソリン合成反応器、2は反応ガス冷却器、3は分離器、4は蒸留塔またはフラッシュ塔、5はリボイラ、6はコンデンサ、7はアルカリ供給ライン、8は蒸留塔またはフラッシュ塔、9はリボイラ、10はコンデンサである。