

明 細 書

発明の名称： プロピレンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非特許文献1には、エタノールを原料としてプロピレンを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Iwamoto, M. et al., Pulse and IR study on the reaction pathways for the conversion of ethanol to propene over scandium-loaded indium oxide catalysts, ACS Catal., 4(10), 3463-3469, 2014

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上述のような従来技術は、プロピレンの炭素ベースでの収率が低いという問題がある。

[0005] 本発明の一態様は、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができるプロピレンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法は、エタノール及びアセトンを含むフレッシュ原料とアセトンを含むリサイクル原料とを反応器に供給して反応させて粗生成物を得る反応工程と、前記粗生成物を、プロピレンを含む気相と、アセトンを含む液相とに分離する気液分離工程と、前記気相からプロピレンを回収するプロピレン回収工程と、前記液相から前記リサイクル原料を回収するリサイクル工程と、を含む。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法のプロセスを示す概略図である。

[図2]実施例1のプロセスシュミレーションで使用了プロセスフロー図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法について、図1を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法に用いる装置の一例を示す概略図である。本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法は、エタノール及びアセトンを含むフレッシュ原料と、アセトンを含むリサイクル原料とを反応器に供給して反応させて粗生成物を得る反応工程と、前記粗生成物を、プロピレンを含む気相と、アセトンを含む液相とに分離する気液分離工程と、前記気相からプロピレンを回収するプロピレン回収工程と、前記液相から前記リサイクル原料を回収するリサイクル工程と、を含んでいる。リサイクル工程で回収したリサイクル原料は反応工程に供給される。

[0010] (反応工程)

反応工程は、エタノール及びアセトンを含むフレッシュ原料と、アセトンを含むリサイクル原料とを反応器に供給して反応させて粗生成物を得る工程である。反応工程は、例えば、図1における反応器で行われ、フレッシュ原料及びリサイクル原料が反応器に供給される。

[0011] 本明細書中において、「フレッシュ原料」とは、反応系の外部から新たに反応器に供給される原料を意図する。フレッシュ原料は、購入したものでもよいし、本反応系とは別の反応系から回収したものであってもよい。フレッシュ原料は、バイオマス原料であってもよい。また、後述する「リサイクル原料」とは、気液分離工程において分離された液相から回収される、少なく

ともアセトンを含む原料を意図する。また、「原料」とは、フレッシュ原料と、反応器に供給されるその他の成分（リサイクル原料を含む）との混合物を意図する。エタノールは、特に限定されないが、例えば、バイオマス由来のエタノール、酸化炭素及び水素を原料として製造されたエタノール、及び後述するプロピレン回収工程において分離される水素と二酸化炭素とを含む廃ガスを原料として製造されたエタノールを用いることができる。これらのエタノールは1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0012] エタノールの原料の酸化炭素としては、例えば、バイオマスを分解して製造された酸化炭素、化石原料から製造された酸化炭素、化石資源をエネルギーとして利用する過程で発生する酸化炭素、鉄鋼や化学製品の製造過程で発生する酸化炭素、プラスチックを原料として製造された酸化炭素、及び空気中から回収した二酸化炭素を用いることができる。これらの酸化炭素は1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。エタノールの原料の水素としては、例えば、化石原料由来の水素、及び／又は水の電気分解によって製造された水素を用いることができる。アセトンは、特に限定されないが、例えば、発酵により得られたアセトン、及び／又は芳香族過酸化物を原料として製造されたアセトンを用いることができる。なお、フレッシュ原料及びリサイクル原料には、エタノール及びアセトン以外に、イソプロパノール、アセトアルデヒドなどの含酸素炭化水素、及び水からなる群より選択される少なくとも1種が含まれていてもよい。フレッシュ原料にイソプロパノール及びアセトアルデヒドなどの含酸素炭化水素が含まれる場合は、特に限定されないが、発酵で得られたイソプロパノール及びアセトアルデヒドなどの含酸素炭化水素、あるいは化石原料由来のイソプロパノール及びアセトアルデヒドなどの含酸素炭化水素を用いることができる。

[0013] 反応工程において、反応器に供給するフレッシュ原料に含まれるエタノールに対する前記フレッシュ原料に含まれるアセトンのモル比は、0.010以上であることが好ましく、0.25以上であることがより好ましく、0.

30以上であることがさらに好ましい。また、当該モル比は、1.70以下であることが好ましく、1.60以下であることがより好ましく、1.50以下であることがさらに好ましい。当該モル比がこのような範囲であることにより、プロピレンの炭素ベースでの収率をより高めることができる。ここで、プロピレンの炭素ベースでの収率は、反応器に供給するフレッシュ原料に含まれるエタノール、アセトン、イソプロパノール、及びアセトアルデヒドなどの含酸素炭化水素に含まれる炭素の合計のモル数に対する、プロピレン回収工程で回収したプロピレンに含まれる炭素のモル数の割合である。

[0014] 反応器に供給するフレッシュ原料及びリサイクル原料に含まれる合計のエタノールに対する合計のアセトンのモル比は、0.010以上であることが好ましく、0.25以上であることがより好ましく、0.30以上であることがさらに好ましい。また、当該モル比は、1.7以下であることが好ましく、1.60以下であることがより好ましく、1.50以下であることがさらに好ましい。

[0015] 反応工程で得られる粗生成物には、少なくともプロピレン及びアセトンが含まれており、さらにエタノール及び／又はイソプロパノールが含まれていてもよい。反応工程で得られる粗生成物には、アセトンよりも低沸点である軽沸成分（例えばアセトアルデヒド等）が含まれていてもよい。

[0016] 反応器出口の粗生成物中の炭素ベースのプロピレンの濃度は、プロピレンの炭素ベースでの収率を高める観点から、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。ここで、炭素ベースのプロピレン濃度は、反応器出口の、粗生成物から反応器に供給された不活性成分を除いた生成ガスに含まれる炭素のモル数の合計に対する、反応器出口のプロピレンに含まれる炭素のモル数の割合である。

[0017] 反応器出口の粗生成物中の炭素ベースのアセトンの濃度は、プロピレンの炭素ベースでの収率を高める観点から、1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましく、10%以上であることがさらに好ましい。

。ここで、炭素ベースのアセトンの濃度は、反応器出口の、粗生成物から反応器に供給された不活性成分を除いた生成ガスに含まれる炭素のモル数の合計に対する、反応器出口のアセトンに含まれる炭素のモル数の割合である。

[0018] 反応工程において、反応器に水も供給することが好ましい。反応工程において、エタノールが脱水反応を起こすと副生成物であるエチレンを生成してしまうことがあるが、反応器に水を供給することにより、副生成物であるエチレンの生成を低減することができる。その結果、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができる。反応器に供給する水の量は、エタノールとアセトンとの合計量100モル%に対して、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることがさらに好ましい。

[0019] 反応工程において、エタノールとアセトンとをガス化して反応器に供給し触媒と接触させることが好ましい。触媒は、エタノールとアセトンとからプロピレンを製造するための触媒であればよい。例えば、酸化ジルコニウムである成分(A)50質量%以上100質量%未満と、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、セリウム、チタン、バナジウム、クロム、銅、銀、金、ガリウム、ゲルマニウム、及びスズからなる群から選択される少なくとも1種の元素である成分(B)0質量%超50質量%以下とを含む(ただし、成分(A)と成分(B)との合計の質量を100質量%とする。)触媒を用いることができる。

[0020] 成分(B)である元素の形態は、当該元素の単体であってもよく、当該元素の酸化物であってもよい。当該元素が酸化物の形態である場合には、成分(B)の質量は、酸化物に含まれる当該元素の質量であり、酸素の質量は含まない。成分(B)は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、バナジウム、クロム、銅、銀、金、ガリウム、ゲルマニウム、及びスズからなる群から選択される少なくとも1種の元素であってもよい。

[0021] 原料と触媒とは反応器中で接触させても、原料と触媒とを接触させてから反応器に供給しても良い。原料は液体であっても良いし、気体であっても良い。原料と触媒との接触方法の例としては、原料を加熱してガス化し、触媒があらかじめ充填されている反応器に当該ガス化した原料を供給する方法が挙げられる。

[0022] 反応器は、原料と触媒とを接触させることができるものであればよい。反応器としては、例えば、固定床反応器、流動床反応器、及びバッチ式反応器等が挙げられる。また、反応熱の観点から、反応器は、断熱反応器であっても、等温反応器であっても、熱交換反応器であってもよい。

[0023] 反応温度は、 270°C ～ 700°C であることが好ましく、 300°C ～ 650°C であることが好ましく、 350°C ～ 550°C であることがさらに好ましい。

[0024] 反応圧力は、 10 kPa ～ 100000 kPa であることが好ましく、 100 kPa ～ 1000 kPa であることがより好ましい。

[0025] 本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法は、反応工程に供給されるガス組成を安定させ、反応器の運転条件を安定させる観点から、反応工程で得た粗生成物から水を分離する脱水工程をさらに含んでいることが好ましい。脱水工程では、フレッシュ原料に含まれるアセトンのモル数に対して水を10%以上除去することが好ましく、30%以上除去することがより好ましい。

[0026] (気液分離工程)

気液分離工程は、反応工程で得られた粗生成物を、プロピレンを含む気相と、アセトンを含む液相とに分離する工程である。気液分離工程は、例えば、図1における気液分離器で行われ、反応器で得られた粗生成物が気液分離器に供給される。

[0027] 気液分離工程では、粗生成物に含まれる大部分のプロピレンを気相に、大部分のアセトンを液相に分離することができる方法であればよい。そのため、気相には少量のアセトンが含まれていてもよい。また液相には、アセトン

のみならず、エタノールが含まれていてもよく、さらにアセトンよりも低沸点である軽沸成分（例えば、プロピレンなどの溶解ガス成分、及びアセトアルデヒド等）、が含まれていてもよい。

[0028] 粗生成物を、プロピレンを含む気相と、アセトンを含む液相とに分離する方法は特に限定されないが、例えば、加圧あるいは冷却により分離する方法が挙げられる。冷却により分離する場合は、冷却温度を、系内の圧力に応じて、例えば、アセトンの50%以上が液相に存在し、プロピレンの50%以上が気相に存在する温度において実施することができる。

[0029] (プロピレン回収工程)

プロピレン回収工程は、気液分離工程において分離された気相から、プロピレン（製品プロピレンという）を回収する工程である。プロピレン回収工程においては、以下の(i)～(iii)のいずれかによってプロピレンを回収できればよい。

[0030] (i) 気相を、そのまま製品プロピレンとして回収する。

[0031] (ii) 気相を昇圧して、プロピレンを含む凝縮成分を製品プロピレンとして回収する。

[0032] (iii) (ii) で得た凝縮成分を蒸留して製品プロピレンを回収する。

[0033] (ii) は、例えば、図1における昇圧器で行われ、気液分離器において分離された気相が昇圧器に供給される。(iii) は、例えば、図1におけるプロピレン蒸留塔において行われ、(ii) で得た凝縮成分がプロピレン蒸留塔に供給され、プロピレン蒸留塔において凝縮成分を蒸留して製品プロピレンと、廃油とに分離する。回収するプロピレンの精製度を高める観点から、(ii) 及び (iii) の少なくとも一方の方法によりプロピレンを精製して回収することが好ましく、(iii) の方法によりプロピレンを精製して回収することがより好ましい。

[0034] (ii) における圧力は、特に限定されないが、プロピレンが凝集する圧力であれば良い。圧力が低ければ圧縮に要する電力等が少なく、圧力が高め

ればプロピレンの凝縮量が増加するため、装置毎に適切な圧力を選択することが好ましい。

[0035] (iii)における蒸留は、特に限定されないが、既存のナフサクラッカー、プロパン脱水素、及び接触分解プロセスなどにおけるプロピレンの蒸留技術を使用することができる。

[0036] 凝縮成分は、アセトアルデヒド及びアセトンなどの含酸素炭化水素を含んでいてもよい。プロピレン回収工程においては、アセトアルデヒド及びアセトンなどの含酸素炭化水素を含む凝縮成分がさらに回収されることが好ましい。回収された当該液相は、反応工程、気液分離工程、及びリサイクル工程からなる群より選択される少なくとも1つの工程に供給されることが好ましい。このように、リサイクル原料に含まれるアセトアルデヒド及びアセトンなどの含酸素炭化水素だけでなく、凝縮成分に含まれるアセトアルデヒド及びアセトンなどの含酸素炭化水素もリサイクルすることにより、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができる。また、プロピレン回収工程では、(iii)において得られた凝縮成分を蒸留後に残った残留物である、アセトアルデヒド及びアセトンなどの含酸素炭化水素を含む液相がさらに回収される。当該液相は、反応工程、気液分離工程、及びリサイクル工程からなる群より選択される少なくとも1つの工程に供給されてもよい。

[0037] プロピレン回収工程で得られるプロピレンの炭素ベースでの収率は、30モル%が好ましく、45モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましく、55モル%以上であることがよりさらに好ましい。プロピレン回収工程において得られるプロピレンの炭素ベースでの収率の上限は高ければ高いほどよいが、例えば92モル%以下、85モル%以下、80モル%以下、又は75モル%以下であり得る。

[0038] また、(ii)において昇圧後に残った残留物である、気相から水素(H_2)と二酸化炭素(CO_2)を、それぞれ回収してもよい。例えば、圧力スイング吸着(Pressure Swing Adsorption: PSA)装置により、水素(H_2)と、二酸化炭素(CO_2)とを含む廃ガスとを分離し、製品として当該水素を回

収してもよい。

[0039] 回収したプロピレンは、ポリプロピレン、プロピレンオキサイド、芳香族炭化水素、及び芳香族アルコール等の原料として用いることができ、これらの製造方法も本発明の範囲内に含まれる。

[0040] (リサイクル工程)

リサイクル工程は、気液分離工程において分離した液相からアセトンを含むリサイクル原料を回収する工程である。リサイクル工程において回収されたリサイクル原料は、反応工程に供給される。液相からリサイクル原料を回収する方法としては、例えば、液相を蒸留してリサイクル原料を回収する方法が挙げられる。リサイクル原料には、さらにエタノール、アセトアルデヒド、イソプロパノールなどの含酸素炭化水素が含まれていてもよく、エタノール及び／又はイソプロパノールを含むことが好ましい。リサイクル工程は、例えば、図1におけるリサイクル原料蒸留塔において行われ、気液分離器において分離された液相がリサイクル原料蒸留塔に供給され、リサイクル原料蒸留塔において回収されたリサイクル原料が反応器に供給され、リサイクル原料蒸留塔から水が排出される。このように、アセトンを含むリサイクル原料を反応工程に供給してリサイクルすることにより、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができる。

[0041] リサイクル原料蒸留塔の蒸留条件は、特に限定されず、リサイクル原料蒸留塔の蒸留は、任意の条件において実施することができる。

[0042] リサイクル原料を反応工程に供給する方法は特に限定されず、フレッシュ原料と予め混合して反応器に供給してもよいし、反応器に対してフレッシュ原料とリサイクル原料とを別々に供給してもよい。

[0043] また、本発明の一態様に係るプロピレンの製造方法は、液相からアセトンよりも低沸点である軽沸成分を回収し、当該軽沸成分を反応工程、気液分離工程、及び前記リサイクル工程からなる群より選択される少なくとも1つの工程に供給する工程をさらに含むことが好ましい。軽沸成分には、例えば、アセトアルデヒド等が含まれる。このように、アセトンを含むリサイクル原

料だけでなく、軽沸成分もリサイクルすることにより、プロピレンの炭素ベースでの収率を高めることができる。

- [0044] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲において種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

- [0045] [シミュレーション例1]

以下の工程(1)～(4)を含むプロピレンの製造方法をシミュレーションし、収率の理論値を算出した。

- [0046] (1) 反応工程

フレッシュ原料として、液体エタノール及び液体アセトン、液体エタノール1モル当たり液体アセトンが0.5モル、及びリサイクル原料として前記液体エタノール1モル当たり0.7モルのアセトンをガス化して反応器に供給する。反応器は、酸化ジルコニウムである成分(A)を1質量部、カルシウムである成分(B)を0.009質量部含む触媒が充填された反応器を用いる。反応器に供給されたエタノール及びアセトンを触媒に接触させる。

- [0047] (2) 気液分離工程

反応器出口から回収した粗生成物を冷却し、高沸点成分を凝縮させ、アセトンを含む液相とプロピレンを含む気相とに分離する。

- [0048] (3) プロピレン回収工程

気液分離工程において分離した気相を抜き出し、プロピレンを回収する。

- [0049] (4) リサイクル工程

気液分離工程において分離した液相から水の一部を分離し、フレッシュ原料中のエタノール1モル当たり0.7モルのアセトンを含むリサイクル原料を反応器に供給する。

- [0050] (収率の理論値の算出)

定常状態における反応器出口の粗生成物中の炭素ベースのプロピレン濃度

は、35%であると想定した。

[0051] 以下の式(1)より、上述のように想定したフレッシュ原料中のエタノールとアセトンとのモル比、フレッシュ原料中のエタノールに対するリサイクル原料中のアセトンのモル比、及び粗生成物中のプロピレン濃度に基づき、収率の理論値を算出した。

[0052]
$$Y = X / 100 \times (F_e + F_a + R_a) / (F_e + F_a) \times 100 \quad \dots$$

式(1)

Y：プロピレンの収率

X：反応器出口の粗生成物中の炭素ベースのプロピレン濃度

F_e：フレッシュ原料に含まれるエタノールの炭素のモル数

F_a：フレッシュ原料に含まれるアセトンの炭素のモル数

R_a：リサイクル原料に含まれる含酸素炭化水素としてのアセトンの炭素のモル数

式(1)は、フレッシュ原料及びリサイクル原料のロスがないことを前提とした収率の理論値である。すなわち、反応器に供給する全炭素のモル数(F_e + F_a + R_a)が、反応器出口の全炭素のモル数と一致する場合の収率を算出した。

[0053] 収率の理論値を算出したところ、以下の式(11)に示すように、56%となることが想定された。

[0054]
$$56 = 0.35 \times \{1 \times 2 + (0.7 + 0.5) \times 3\} / (1 \times 2 + 0.5 \times 3) \times 100 \quad \dots \text{式(11)}$$

〔シミュレーション比較例1〕

上記シミュレーション例1の工程(1)を含み、工程(2)～(4)を含まず、工程(1)内の液体アセトンについて、液体エタノール1モル当たり1.2モルをフレッシュ原料として供給する場合、反応器出口の粗生成物中の炭素ベースのプロピレン濃度は、35%である。すなわち、収率の理論値は35%となることが想定された。

[0055] 〔調製例1〕

酸化ジルコニウム（第一希元素製、RC-100）を0.3～0.6 mmに整粒した。整粒後の酸化ジルコニウム5.00 gに対し、酢酸カルシウム1水和物0.0889 g及びミリポア水1.11 gからなる溶液1.20 gを少量ずつ浸透させながら添加し、ポアフィリング体を得た。このポアフィリング体を120℃の空气中に3時間保持し、次いで500℃の空气中に2時間保持することにより、触媒Aを得た。

[0056] 〔実施例1（ワンパス実験）〕

1.25 gの触媒Aを石英製の反応管に充填した。エタノール／アセトン／水／窒素のモル比が8／4／74／14である混合ガスを、96 ml／分の速度で当該反応管へ供給し、0.2 MPa-G、450℃の条件において反応を行なった。反応を開始してから1.5時間後に反応管のガス排出口から排出されたガス及び液を採取し、ガスクロマトグラフィーによって分析し、生成物組成を求めた。生成物組成は、（生成物中の炭素モル数）／（反応に供した原料化合物中の炭素モル数）×100（％）において表され、プロピレンは26.1％、エチレンは11.5％、CO₂は9.3％、アセトンは29.0％、IPAは1.8％となった。その他の成分として、ガスクロマトグラフィー上で上記化合物以外のピークとして現れる成分を1-ペンテンとした場合、その他成分の生成物組成は1.5％となった。

[0057] 〔実施例1（シミュレーション）〕

以下を設定した上で、リサイクル有りのマテリアルバランス、及びリサイクル無しのマテリアルバランスをプロセスシミュレーションにより取得した。

- ・プロセスフローは図2に示すように、反応工程、気液分離工程、アセトン（ACT）回収工程、圧縮工程、CO₂分離・水分離工程、脱C2工程、及び脱C3工程を含むフローとした。

- ・アセトン回収工程（リサイクル原料回収工程）はアセトンを含む水相のフラッシュ蒸留とした。

- ・反応工程出口のマテリアルバランスは、実施例1のガスクロマトグラフの

結果から算出されるマテリアルバランスを参照した。炭素成分のバランスについては、ヘキサンが生成していると仮定し、バランスを合わせた。

・水素バランスおよび酸素バランスについては、水および水素が生成していると仮定した。

[0058] シミュレーション結果を表 1 に示した。反応器入口 G 1、反応器出口 G 2 における結果については、ワンパス実験結果の供給原料、及び反応器出口のマテリアルバランスに合わせた。脱 C 3 工程後の G 3 およびアセトン回収後（リサイクル原料回収後）の G 4 における結果は、シミュレーション結果である。

[0059] シミュレーションの結果、定常状態においては、気液分離を経たアセトン水溶液の回収リサイクル分を反応工程に戻すことにより、フレッシュ原料のアセトンを削減することができることが明らかになった。アセトンリサイクル有りでは、プロピレン収率は 35.9%となる。

[0060] [比較例 1]

シミュレーションの結果、気液分離を経たアセトン水溶液の回収分をリサイクルしない場合には、フレッシュ原料のアセトンを削減する事ができないことが明らかになった。アセトンリサイクル無しでは、プロピレン収率は 25.7%となる。

[表1]

	(kg/h)	G1	G2	G3	G4
エタノール		514.52	10.29	0.00	9.26
プロピレン		0.00	141.47	141.11	0.36
エチレン		0.00	62.33	0.00	0.11
メタン		0.00	3.72	0.00	0.00
二酸化炭素		0.00	158.16	0.00	1.91
アセトン		324.33	216.96	0.00	214.93
イソプロパノール		0.00	13.93	0.00	13.93
1-ペンテン		0.00	20.06	1.08	0.39
ヘキサン		0.00	99.90	0.00	0.39
H2		0.00	15.20	0.00	0.01
H2O		1861.14	1957.96	0.00	33.46

産業上の利用可能性

[0061] 本発明は、プロピレンの製造方法に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エタノール及びアセトンを含むフレッシュ原料とアセトンを含むリサイクル原料とを反応器に供給して反応させて粗生成物を得る反応工程と、
- 前記粗生成物を、プロピレンを含む気相と、アセトンを含む液相とに分離する気液分離工程と、
- 前記気相からプロピレンを回収するプロピレン回収工程と、
- 前記液相から前記リサイクル原料を回収するリサイクル工程と、を含むプロピレンの製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程において、前記反応器に供給する前記フレッシュ原料に含まれるエタノールに対する前記フレッシュ原料に含まれるアセトンのモル比は、0.010～1.7である、請求項1に記載のプロピレンの製造方法。
- [請求項3] 前記液相からアセトンよりも低沸点である軽沸成分を回収し、当該軽沸成分を前記反応工程、前記気液分離工程、及び前記リサイクル工程からなる群より選択される少なくとも1つの工程に供給する工程をさらに含む、請求項1又は2に記載のプロピレンの製造方法。
- [請求項4] 前記プロピレン回収工程において、アセトンを含む凝縮成分をさらに回収し、当該凝縮成分を前記反応工程、前記気液分離工程、及び前記リサイクル工程からなる群より選択される少なくとも1つの工程に供給する工程を含む、請求項1又は2に記載のプロピレンの製造方法。
- 。
- [請求項5] 前記リサイクル原料は、エタノール及び／又はイソプロパノールを含む、請求項1から4の何れか1項に記載のプロピレンの製造方法。
- [請求項6] 前記反応工程で得た前記粗生成物から水を分離する脱水工程をさらに含む、請求項1から5の何れか1項に記載のプロピレンの製造方法。
- 。
- [請求項7] 前記反応工程において、前記反応器に水も供給する、請求項1から

6の何れか1項に記載のプロピレンの製造方法。

[請求項8]

前記反応工程において、前記反応器に供給する水は、前記反応器に供給するエタノールとアセトンとの合計量100モル%に対し、10モル%以上である、請求項7に記載のプロピレンの製造方法。