



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044698
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/12 (2006.01) C07C 7/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 2/12 (2013.01)
C07C 7/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0129541
(22) 출원일자 2019년10월18일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
18201566.9 2018년10월19일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
(72) 발명자
슈토흐니올, 귀도
독일 45721 할테른 암 제 장크트-잉베르트-슈트라쎄 1아
살렌베르크, 외르크
독일 46286 도르스텐 오펜발트슈트라쎄 10
파이츠, 슈테판
독일 45739 외르-에르켄슈비크 올가-에크스타인-슈트라쎄 19
(74) 대리인
양영준

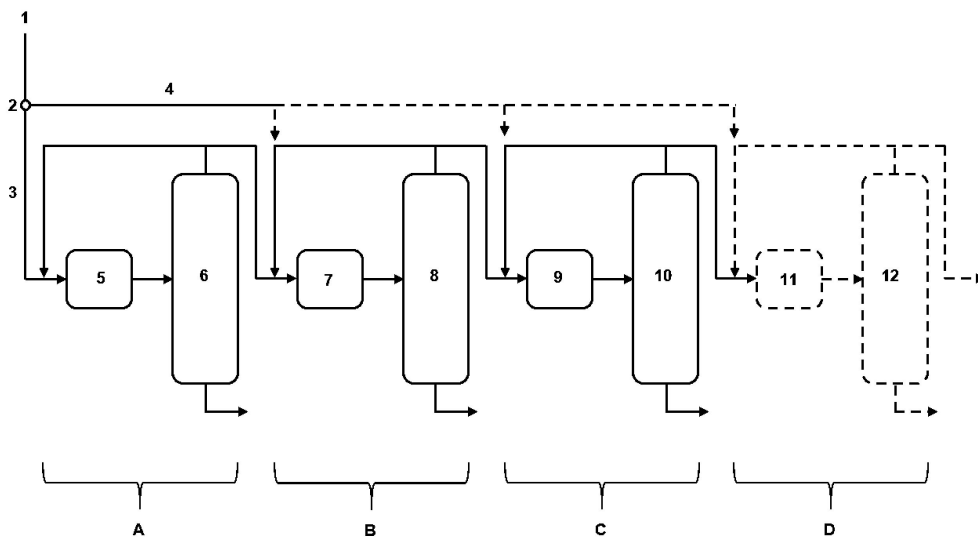
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 감소된 올레핀 함량을 갖는 스트림을 사용한 올레핀의 올리고머화 방법

(57) 요약

본 발명은, 출발 혼합물 및 반응 스테이지로부터의 각각의 산출물을 분리하고 상이한 반응 스테이지로 공급하는 것인, 여러 반응 스테이지에서의 C2- 내지 C8-올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류
Y02P 20/582 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) C2- 내지 C8-올레핀을 포함하는 출발 혼합물을 제공하고, 출발 혼합물을 2개의 공급 스트림으로 분할하는 단계이며, 여기서 1개의 공급 스트림은 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되고, 제2 공급 스트림은 하류 반응 스테이지 중 적어도 1개의 공급 스트림으로서 공급되며, 여기서 공급 스트림 중의 올레핀 함량은 50 중량% 미만인 단계;

(b) 제1 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 하류 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제2 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계;

(c) 제2 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제2 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계;

(d) 제3 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계

를 포함하며, 여기서 최종 반응 스테이지에서의 반응기(들)는 단열 작동되지만, 이전 반응 스테이지에서의 반응기는 냉매를 사용하여 냉각되고;

알루미늄노실리케이트 지지체 물질 상의 니켈 화합물을 포함하고 그의 전체 조성물 중에 0.5 중량% 미만의 이산화티타늄 및 이산화지르코늄을 포함하는 올리고머화 촉매가 개개의 반응 스테이지의 반응기에서 사용되는 것인,

각각 적어도 1개의 반응기 및 적어도 1개의 증류 컬럼을 포함하는, 직렬 연결된 적어도 3개의 반응 스테이지에서의 C2- 내지 C8-올레핀의 올리고머화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 반응 스테이지에서의 반응기(들)에 대한 100% 냉각력에 기초하여, 후속 반응 스테이지의 반응기(들)에서의 냉각력이 100% 미만이며 최종 반응 스테이지에서만 0%인 올리고머화 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 냉매에 의해 흡수된 열이 개개의 반응 스테이지로의 공급 스트림 중 1개 이상을 가열하는 데 사용되는 것인 올리고머화 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 개개의 반응 스테이지로의 가열된 공급 스트림이 > 50°C의 온도를 갖는 것인 올리고머화 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 존재하는 반응 스테이지 각각에서의 올리고머화가 50 내지 200°C, 바람직하게는 60 내지 180°C 범위, 특히 바람직하게는 60 내지 130°C 범위의 온도에서 수행되는 것인 올리고머화 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 존재하는 반응 스테이지 각각의 올리고머화에서의 압력이 10 내지 70 bar, 바람직하게는 20 내지 55 bar인 올리고머화 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 개개의 반응 스테이지의 반응기에서 올리고머화 촉매가 15 내지 40 중량% NiO, 5 내지 30 중량% Al₂O₃, 55 내지 80 중량% SiO₂ 및 0.01 내지 2.5 중량%의 알칼리 금속 산화물의 조성을 갖는 것인 올리고머화 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 4개의 반응 스테이지, 및 제1항에 기초하여, 변형된 단계 (d) 및 추가의 단계 (e)를 갖는 올리고머화 방법:

(d) 제3 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계; 및

(e) 제4 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계.

청구항 9

제8항에 있어서, 5개의 반응 스테이지, 및 제8항에 기초하여, 변형된 단계 (e) 및 추가의 단계 (f)를 갖는 올리고머화 방법:

(e) 제4 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제5 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계; 및

(f) 제5 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제5 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 최종 반응 스테이지, 즉 제3, 제4 또는 제5 반응 스테이지의 증류 컬럼의 오버헤드 생성물이 부분적으로 또는 완전히 이 반응 스테이지에서의 반응기로 재순환되고/거나 부분적으로 또는 완전히 공정으로부터 배출되는 것인 올리고머화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 출발 혼합물 및 반응 스테이지로부터의 각각의 산출물을 분리하고 상이한 반응 스테이지로 공급하는 것인, 여러 반응 스테이지에서의 C2- 내지 C8-올레핀의 올리고머화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 올리고머화는 일반적으로, 불포화 탄화수소가 그들 자체와 반응하여 상응하는 장쇄 탄화수소, 소위 올리고머를 형성하는 것을 의미한다고 이해된다. 따라서, 예를 들어, 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 (헥센)은 3개의 탄소 원자를 갖는 2개의 올레핀의 올리고머화에 의해 형성될 수 있다. 2개의 분자의 서로와의 올리고머화는 또한 이량체화로서 언급된다.

[0003] 생성된 올리고머는, 예를 들어, 알데히드, 카르복실산 및 알콜 제조에 사용되는 중간체이다. 올레핀의 올리고머화는 용해된 촉매를 사용하여 균질 상에서 또는 고체 촉매 상에서 불균질하게, 또는 이상 촉매 시스템으로 큰 산업적 규모로 수행된다.

[0004] 올레핀의 올리고머화 방법은 선행 기술에 충분히 널리 공지되어 있고, 산업적 규모로 사용된다. 생산량은 독일

에서만 연간 수천 킬로톤에 달한다. 최고 가능한 전환 및 올리고머화 방법의 가능한 한 연속적 작업을 보장하기 위해, 산업적 플랜트는 통상적으로 단지 1개가 아니라 직렬 연결된 적어도 2개의 반응 스테이지를 포함한다. 그 결과, 올리고머화 방법이 1개의 반응 스테이지의 고장의 경우에도 작동 중으로 유지될 수 있다.

[0005] 올리고머화 방법을 위한 올레핀의 공급원은 일반적으로 스팀 분해기(cracker)이고, 여기서 단쇄 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 뿐만 아니라 부타디엔- 및 부텐-함유 C4-분획 (소위 분해물 C4)가 나프타로부터 얻어질 수 있고, 이어서 이것이 이소부텐으로부터 분리되고 이어서 올리고머화 방법으로 공급될 수 있다. 이것 이래로, 스팀 분해기에 대한 원료로서의 나프타로부터 셰일 가스로부터의 보다 저렴한 에탄으로의 전환은 얻어지는 스트림 중의 올레핀의 비율을 감소시킨다.

[0006] 그러나, 보다 낮은 올레핀 농도는 추가 가공처리에 대한 경제적 및 기술적 문제를 나타낼 수 있다. 기존의 플랜트는 통상적으로, 이들의 원래의 구성으로 인해, 낮은 올레핀 농도에서도, 적절히 높은 농도를 보장할 수 있도록 디자인되지 않는다. 추가로, 통합된 증류 컬럼은, 알칸과 같은, 올리고머화되지 않는 불활성 분획의 비율이 지나치게 높은 경우, 이들의 수력학적 한계에 도달할 수 있다. 높은 불활성 분획은 또한, 이들 불활성 분획이 전체 공정에 불리한 에너지 효과를 주기 때문에, 부정적인 비용 기여를 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 상기 언급된 문제를 갖지 않는 올레핀의 올리고머화 방법을 제공하는 것이었다. 본 발명의 기본적 목적은 청구항 1에 따른 올리고머화 방법에 의해 달성된다. 바람직한 구성은 종속항에서 특정된다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 방법은,

[0009] (a) C2- 내지 C8-올레핀을 포함하는 출발 혼합물을 제공하고, 출발 혼합물을 2개의 공급 스트림으로 분할하는 단계이며, 여기서 1개의 공급 스트림은 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되고, 제2 공급 스트림은 하류 반응 스테이지 중 적어도 1개의 공급 스트림으로서 공급되며, 여기서 공급 스트림 중의 올레핀 함량은 50 중량% 미만인 단계;

[0010] (b) 제1 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 하류 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제2 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계;

[0011] (c) 제2 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제2 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계;

[0012] (d) 제3 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계

[0013] 를 포함하며, 여기서 최종 반응 스테이지에서의 반응기(들)는 단일 작동되는 것인, 각각 적어도 1개의 반응기 및 적어도 1개의 증류 컬럼을 포함하는, 직렬 연결된 적어도 3개의 반응 스테이지에서의 C2- 내지 C8-올레핀의 올리고머화 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 상응하는 실시양태를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명과 관련하여, 용어 "반응 스테이지"는 1개 이상의 반응기(들) 및 반응기 하류의 1개 이상의 증류 컬럼(들)을 포함하는 플랜트 섹션을 의미한다. 바람직한 실시양태에서는, 반응 스테이지 당 단지 1개의 증류 컬럼

이 존재한다. 증류 컬럼에서, 특히 생성된 올리고머가, 예를 들어, 알칸 및 미반응 올레핀을 포함하는 반응기로부터의 나머지 산출물 스트림으로부터 분리된다. 예를 들어, 공급물에 대한 예열기, 열 교환기 또는 유사물 등의, 반응 스테이지에 혼입될 수 있는 전형적인 공정-엔지니어링 유닛은 여기서 별도로 열거되지 않지만 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 친숙한 것이다.

- [0016] 스트림 분포의 조합을 나타내는 기재된 절차 사용시에는, 특히 이후 반응 스테이지 중 1개로의 공급 스트림 중의 올레핀 함량이 비교적 낮은 경우, 종래 절차에 비해, 다양한 유형의 반응기 작동 및 최적화된 공정 체제, 존재하는 올레핀의 현저히 더 효율적인 활용이 달성될 수 있다. 이전 반응 스테이지(들)에서의 올레핀의 소비로 인해 이후 반응 스테이지 중 1개로의 공급 스트림 중의 올레핀 함량이 지나치게 낮은 경우에는, 전환 및 공간-시간 수율이 악화된다. 이러한 유형의 경제적으로 문제가 되는 공정 체제는 본 발명에 따른 방법에 의해 방지될 수 있다.
- [0017] 그러나, 본 발명에 따른 방법은 단계 (a)에서 제공되는 출발 혼합물의 분할 뿐만 아니라 최종 반응 스테이지에서 반응기(들)의 단일 작동 모드를 제공한다. "단일 작동"이라는 표현은, 최종 반응 스테이지에서의 반응기(들)가 능동적으로 냉각되지 않음을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 대신에, 올리고머화 동안 방출된 열이 반응기로부터 생성물 스트림과 함께 전달되고, 여기서는 하류 증류 컬럼에서 증발을 위해 보다 낮은 에너지가 요구되고, 따라서 증류가 에너지 절약 하에 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 방법은 적어도 3개의 반응 스테이지를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 올리고머화 방법은 최대 5개의 반응 스테이지를 포함한다. 4 또는 5개의 반응 스테이지를 갖는 공정 체제가 바람직하다. 이들 반응 스테이지 각각은, 서로 독립적으로 1개 이상의 반응기 및 반응기로부터의 나머지 산출물 스트림으로부터 형성된 올리고머를 분리하기 위한 1개 이상의 하류 증류 컬럼을 포함한다. 그러나, 반응 스테이지 중 1개는 2개 이상의 반응기를 포함하지만, 이전 또는 후속 반응 스테이지에서는 단지 1개의 반응기가 존재하는 것도 고려할 수 있다.
- [0019] 4개의 반응 스테이지가 존재하는 경우, 변형된 단계 (d) 및 추가의 단계 (e)를 갖는 상기에 언급된 본 발명에 따른 방법이 하기와 같이 수행되고, 여기서 단계 (a) 내지 (c)는 기재된 바와 같이 변하지 않고 유지된다:
- [0020] (d) 제3 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제3 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계; 및
- [0021] (e) 제4 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계.
- [0022] 5개의 반응 스테이지가 존재하는 경우, 변형된 단계 (e) 및 추가의 단계 (f)를 갖는 상기에 언급된 4개의 반응 스테이지를 갖는 본 발명에 따른 방법이 하기와 같이 수행되고, 여기서 단계 (a) 내지 (d)는 기재된 바와 같이 변하지 않고 유지된다:
- [0023] (e) 제4 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제4 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계이며, 여기서 증류 컬럼에서 형성된 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 제5 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 공급되는 것인 단계; 및
- [0024] (f) 제5 반응 스테이지: 적어도 1개의 반응기에서 제5 반응 스테이지로의 공급 스트림 중의 올레핀을 올리고머화 촉매를 사용하여 올리고머화시키고, 증류 컬럼에서 이 경우에 형성된 올리고머를 저부 생성물로서 분리하는 단계.
- [0025] 본 발명에 따른 방법은 광범위하게 하기와 같이 수행될 수 있다: 출발점은 C2- 내지 C8-올레핀을 포함하는 출발 혼합물의 제공이다. 출발 혼합물은 제1 반응 스테이지로의 공급 전에 2개의 공급 스트림으로 분할된다. 분열은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방식으로, 예를 들어 주요 파이프라인 (제1 공급 스트림에 대한 것)으로부터 전환되는 파이프라인에 의해 수행될 수 있다. 스트림은, 예를 들어, 질량 조절기에 의해 분리될 수 있다. 1개의 (제1) 공급 스트림은 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 통과되지만, 다른 (제2) 공급 스트림은, 공급 스트림 중의 올레핀 함량에 따라, 하류 반응 스테이지 중 1개로 통과된다. 하류 반응 스테이지, 즉 제2 및 추가의 반응 스테이지로의 공급 스트림은, 적어도 부분적으로 각각의 이전 반응 스테이지

의 증류 컬럼의 오버헤드 생성물로부터 공급된다. 후속 반응 스테이지 중 1개의 공급 스트림 중의 올레핀 함량이 50 중량% 미만인 경우, 공급 스트림 중의 올레핀의 비율을 증가시키기 위해 제2 공급 스트림의 적어도 일부가 추가로 계량 투입된다.

- [0026] 개개의 반응 스테이지에서, 각각의 공급 스트림은 적어도 1개의 반응기에서 본 발명에 따라 올리고머화되고, 얻어진 올리고머화물은 각 경우에 증류 컬럼으로 통과되고, 여기서 형성된 올리고머가, 오버헤드 생성물로서의 적어도 알칸 및 미반응 올레핀을 포함하는, 반응기의 나머지 산출물 스트림으로부터 저부 생성물로서 분리된다. 이어서, 반응 스테이지에 따라, 오버헤드 생성물은 적어도 부분적으로 각각의 다음 반응 스테이지로의 공급 스트림으로서 통과되고, 임의로 부분적으로 각각의 반응 스테이지의 반응기로 재순환된다. 최종 반응 스테이지, 즉 제3, 제4, 제5 또는 후속 반응 스테이지에서, 증류 컬럼의 오버헤드 생성물은 부분적으로는 동일한 반응 스테이지에서의 반응기로 재순환되고 부분적으로는 공정으로부터 배출될 수 있다. 최종 반응 스테이지의 증류 컬럼의 오버헤드 생성물이 여기에 개시된 공정으로부터 배출되는 경우, 이는 추가의 공정 (예를 들어, 히드로포르밀화, 아세틸렌 제조에서 광 아크에 대한 C-공급원)을 위한 원료로서, 연소 기체로서 또는 알칸으로의 완전 수소화 후 추진제 기체로서, 쿨링 가스 등으로서 제공될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 올레핀은 C2- 내지 C8-올레핀, 바람직하게는 C2- 내지 C6-올레핀, 보다 바람직하게는 C3- 내지 C5-올레핀, 또는 이를 기체로 하는 올레핀 혼합물을 포함하고, 이는 또한, 유사 알칸의 비율을 함유할 수 있다. 적합한 올레핀은, 특히, α -올레핀, n-올레핀 및 시클로알켄, 바람직하게는 n-올레핀이다. 바람직한 실시양태에서, 올레핀은 n-부텐이다.
- [0028] 올레핀은 전형적으로 순수 형태의 반응물로서 사용되지 않고, 이용가능한 기술-등급 혼합물로 사용된다. 따라서, 본 발명에서 추가로 사용되는 용어 출발 혼합물은, 올리고머화가 경제적으로 수행될 수 있게 하는 양으로 올리고머화되는 관련 올레핀을 함유하는 임의의 유형의 혼합물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명에 따라 사용되는 출발 혼합물은 바람직하게는 실용상 추가의 불포화 화합물 및 다중불포화 화합물, 예컨대 디엔 또는 아세틸렌 유도체를 함유하지 않는다. 올레핀 비율에 기초하여 5 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만의 분지화된 올레핀을 함유하는 출발 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 프로필렌은 나프타 분해에 의해 큰 산업적 규모로 제조되며, 쉽게 이용가능한 상품 화학물질이다. C5-올레핀은 정제기 또는 분해기로부터의 경질 석유 분획 중에 존재한다. 선형 C4-올레핀을 함유하는 기술적 혼합물은 정제기로부터의 경질 석유 분획, FC 분해기 또는 스팀 분해기로부터의 C4-분획, 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 합성으로부터의 혼합물, 부탄의 탈수소화로부터의 혼합물, 및 복분해에 의해 형성된 또는 다른 산업적 공정으로부터의 혼합물이다. 본 발명에 따른 방법에 적합한 선형 부텐의 혼합물은 예를 들어 스팀 분해기의 C4-분획으로부터 수득가능하다. 여기서 부타디엔은 제1 단계에서 제거된다. 이는 부타디엔의 추출 (증류)에 의해 또는 그의 선택적 수소화에 의해 달성된다. 두 경우 모두, 실질적으로 부타디엔-무함유 C4-컷, 소위 라피네이트 I이 얻어진다. 제2 단계에서는, 메탄올과의 반응에 의한 MTBE의 생성에 의해, C₄-스트림으로부터 이소부텐이 제거된다. 이제 이소부텐-무함유 및 부타디엔-무함유 C4-컷, 소위 라피네이트 II는 선형 부텐 및 임의의 부탄을 함유한다. 얻어진 1-부텐의 적어도 일부가 그로부터 제거되면, 소위 라피네이트 III이 얻어진다.
- [0030] 본 발명에 따른 방법에서 바람직한 실시양태에서는, C4-올레핀-함유 스트림이 출발 혼합물로서 공급된다. 적합한 올레핀 혼합물은 특히 라피네이트 I 및 라피네이트 II 및 라피네이트 III이다.
- [0031] 올리고머화에 적합한, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 모든 반응기, 예를 들어 관형 반응기, 관다발 반응기, 침강기-상승기 반응기, 슬러리 반응기가 각각의 반응 스테이지에 대한 반응기로서 사용될 수 있다. 관형 반응기 및/또는 관다발 반응기가 바람직하다. 반응 스테이지가 2개 이상 반응기를 갖는 경우, 반응기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 반응 스테이지에서 반응기는 또한 그의 구조 및 그의 구성이 달라질 수 있다. 반응 스테이지에서 제1 반응기는, 예를 들어, 동일한 반응 스테이지에서의 후속 반응기보다 큰 부피를 가질 수 있다. 또한, 개개의 반응 스테이지에서의 반응기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한 여기서 개개의 반응 스테이지에서의 반응기는 그의 구조 및 그의 구성이 상이할 수 있다. 제1 반응 스테이지에서의 반응기는, 예를 들어, 하류 반응 스테이지에서의 1개의 또는 모든 반응기보다 큰 부피를 가질 수 있다.
- [0032] 개개의 반응 스테이지의 1개의 반응기 또는 반응기들은 각 경우에 올리고머화의 수행을 위한 올리고머화 촉매, 특히 불균질 올리고머화 촉매를 함유한다. 이 경우 올리고머화 촉매는 특히 과립, 압출물의 형태 또는 정제 형태이다.
- [0033] (불균질) 올리고머화 촉매는 알루미늄실리케이트 지지체 물질 상의 니켈 화합물, 바람직하게는 산화니켈을 포함

하지만, 올리고머화 촉매의 총 조성물에 기초하여 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 이산화티타늄 및 이산화지르코늄을 포함한다. 지지체 물질은 비정질, 메소다공성 알루미노실리케이트, 결정질, 마이크로다공성 알루미노실리케이트 또는 비정질 및 결정질 상을 갖는 알루미노실리케이트일 수 있다. 본 발명과 관련하여, "비정질"은, 결정질 고체와 달리, 고체가 결정 구조를 갖지 않는다는, 즉 장범위 규칙성(long-range order)을 갖지 않는다는 사실에 기인하는 고체의 특성을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0034] 본 발명에 따라 추가로 바람직하게는, 올리고머화 촉매는 15 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량% NiO, 5 중량% 내지 30 중량% Al₂O₃, 55 중량% 내지 80 중량% SiO₂ 및 0.01 중량% 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2 중량%의 알칼리 금속 산화물, 바람직하게는 산화나트륨의 조성을 갖는다. 수치는 100 중량%의 총 조성물에 기초한 것이다. 올리고머화 촉매는 이산화티타늄 및 이산화지르코늄을 실질적으로 갖지 않고, 올리고머화 촉매는 그의 총 조성물 중에 특히 0.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 이산화티타늄 및 이산화지르코늄을 포함한다.

[0035] 올리고머화 촉매는 바람직하게는 150 내지 700 m²/g, 보다 바람직하게는 190 내지 600 m²/g, 특히 바람직하게는 220 내지 550 m²/g의 비표면적 (BET에 따라 계산됨)을 갖는다. BET 표면적은 DIN ISO 9277 (2014-01 버전)에 따라 질소 물리흡착에 의해 측정된다.

[0036] 반응 스테이지에서의 개개의 반응기 내에 존재하는 올리고머화 촉매는 각 경우에 서로 독립적으로 상기 언급된 물질로부터 선택될 수 있다. 여기서 반응기 내의 개개의 올리고머화 촉매는 항상 정확히 동일하지는 않고, 가능하게는 단지 제한된 정도로, 조성이 서로 상이하다. 이는 또한, 본 발명에 따른 방법의 최초 개시의 시점에 각각의 반응기가 완전히 동일한 촉매 조성물을 함유하는 경우에도, 이 조성물은 수년 동안에 걸쳐 폭넓게 다양한 영향 (재생 촉매는 새로 제조된 촉매와 상이하게 거동함, 작동 동안 마모, 상이한 에이징 속도 및/또는 피독 등)에 의해 작동 동안 시간에 따라 변한다는 사실에 기인한다.

[0037] 올리고머화 촉매는 공지된 함침 방법에 의해 제조될 수 있고, 여기서는 지지체 물질을 전이 금속 화합물, 특히 니켈 화합물의 용액으로 충전시키고, 이어서 소성시키거나, 공침전시킨다 (여기서는 전체 촉매 조성물을 단일의 주로 수용액으로부터 침전시킴). 올리고머화 촉매는 또한 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 친숙한 다른 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0038] 올리고머화는 50 내지 200°C, 바람직하게는 60 내지 180°C 범위, 바람직하게는 60 내지 130°C 범위의 온도에서 존재하는 반응 스테이지 각각에서 수행될 수 있다. 각각의 반응 스테이지의 압력은 10 내지 70 bar, 바람직하게는 20 내지 55 bar일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 올리고머화는 각각의 반응 스테이지에서 액체 상으로 수행된다. 올리고머화가 액체 상으로 수행되어야 하는 경우, 파라미터 압력 및 온도는 이를 위해 반응물 스트림 (사용된 올레핀 또는 올레핀 혼합물)이 액체 상으로 존재하도록 선택되어야 한다.

[0039] 중량-기준 공간 속도 (단위 시간 당 단위 촉매 질량 당 반응물 질량; 중량 시간 당 공간 속도 (WHSV))는 촉매 1 g 및 1 h 당 반응물 1 g (= 1 h⁻¹) 내지 190 h⁻¹, 바람직하게는 2 h⁻¹ 내지 35 h⁻¹, 특히 바람직하게는 3 h⁻¹ 내지 25 h⁻¹의 범위이다.

[0040] 특히 알루미노실리케이트 지지체 상의 니켈 화합물, 바람직하게는 산화니켈을 포함하는 촉매 사용시, 전환된 반응물에 기초한, 올리고머화 후 이량체화 정도 (또한 "이량체화에 기초한 백분율 선택도"로서 언급됨)는, 적어도 60%, 보다 바람직하게는 적어도 75%, 특히 바람직하게는 적어도 80%이다.

[0041] 올레핀의 올리고머화는 발열 반응, 즉 열이 방출되는 반응이다. 올리고머화 온도를 요망되는 범위에서 유지하기 위해, 반응기를 냉각시켜 방출된 열의 일부 또는 전부를 제거할 수 있다. 방출된 열을 후속 공정에 활용하기 위해, 최종 반응 스테이지의 경우에서와 같이, 냉각이 부분적으로 완전히 생략될 수 있다. 올리고머화 동안 방출된 열은 생성물 스트림의 산출물에 의해 반응기로부터 제거되고, 이는 증류에서 요망되는 분리 효과를 달성하기 위해 보다 낮은 에너지가 제공되어야 하는 정도로 증류 컬럼에서 사용된다.

[0042] 바람직한 실시양태에서, 최종 반응 스테이지의 경우를 제외하고 이전 반응 스테이지에서의 모든 반응기는 냉각된다. 이 경우, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 냉매, 예를 들어 냉각수가 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 냉각에도 불구하고 반응기에서의 온도 증가는 5 K를 초과하지 않아야 한다. 이는 반응기의 등은 작동 방식에 상응한다. 제1 반응 스테이지에서의 반응기(들)에 대한 100% 냉각력에 기초하여, 후속 반응 스테이지의 반응기(들)에서의 냉각력은 100% 미만이지만 최종 반응 스테이지에서 제외하고는 0%가 아니다.

[0043] 특히 바람직한 실시양태에서, 3개의 반응 스테이지의 존재 하에, 제1 반응 스테이지의 반응기(들)의 냉각력은 100%이고, 제2 반응 스테이지의 반응기(들)에 대해서는 10 내지 60%이고, 여기서 제3 및 최종 반응 스테이지의 반응기는 단열 작동된다. 추가로 특히 바람직한 실시양태에서, 4개의 반응 스테이지의 존재 하에, 제1 반응 스테이지의 반응기(들)의 냉각력은 100%이고, 제2 반응 스테이지의 반응기(들)에 대해서는 40 내지 60%이고, 제3 반응 스테이지의 반응기(들)에 대해서는 10 내지 30%이고, 여기서 제4 및 최종 반응 스테이지의 반응기는 단열 작동된다.

[0044] 단열 작동되는 반응 스테이지에 선행하는 반응 스테이지에서의 냉각 동안 냉매에 의해 흡수되는 열은, 바람직한 실시양태에서, 개개의 반응 스테이지로의 1개 이상의 공급 스트림, 바람직하게는 모든 공급 스트림을, 바람직하게는 온도 $T > 50^{\circ}\text{C}$ 로 가열하는 데 사용될 수 있다. 이는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방식으로, 특히 열 교환기 사용에 의해 수행될 수 있다. 따라서, 반응 동안 형성되고 냉각 동안 냉매에 의해 흡수된 열은 여전히 추가의 공정에 사용될 수 있고, 이는 경제적 및 생태학적 관점에서 유리하다.

[0045] 형성된 올리고머화 생성물 또는 이량체의 선형성은 ISO 지수에 의해 기재되고, 이는 이량체 내의 메틸 분지의 평균 수에 대한 값을 나타낸다. 예를 들어 (반응물로서 부텐의 경우), C8 분획의 ISO 지수에 대해 n-옥텐은 0을, 메틸헥센은 1을, 또한 디메틸헥센은 2를 기여한다. ISO 지수가 낮을수록, 각각의 분획에서 분자의 구성이 보다 선형이다. ISO 지수는 하기 일반식에 따라 계산되고, 여기서 개개의 이량체 분획의 비율은 총 이량체 분획에 대한 것이다:

$$\frac{(\text{단일 분지화된 이량체 (중량\%)}) + 2 \times (\text{이중 분지화된 이량체 (중량\%)})}{100}$$

[0046]

[0047] 따라서, 1.0의 ISO 지수를 갖는 이량체 혼합물은 이량체 분자 당 정확히 1개의 메틸 분지 평균을 갖는다.

[0048] 본 발명에 따른 올리고머화 방법으로부터의 생성물의 ISO 지수는 바람직하게는 0.8 내지 1.2, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.15이다.

[0049] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 올리고머는 특히 알데히드, 알콜 및 카르복실산의 제조에 활용된다. 따라서, 예를 들어, 선형 부텐의 이량체화는 히드로포르밀화에 의해 노난알 혼합물을 제공한다. 이는 산화에 의해 상응하는 카르복실산을 또는 수소화에 의해 상응하는 C9-알콜 혼합물을 제공한다. C9 산 혼합물은 윤활제 또는 건조제의 제조에 사용될 수 있다. C9-알콜 혼합물은 가소제, 특히 디노닐 프탈레이트, 또는 DINCH의 제조를 위한 전구체이다.

[0050] 도 1은 본 발명에 상응하는 실시양태를 나타낸다. 출발 스트림(1)을 먼저 지점(2)에서 제1 반응 스테이지로의 공급 스트림(3) 및 50% 미만의 올레핀 함량을 갖는 하류 반응 스테이지 중 적어도 1개로의 공급 스트림(4)으로 분할한다. 이어서, 공급 스트림(3)은 제1 반응 스테이지(A)의 반응기(5)로 공급되고, 반응기로부터 얻어진 올리고머화물은 증류 컬럼(6)으로 공급되며, 여기서 형성된 올리고머는 저부 생성물로서 분리된다. 오버헤드 생성물은 부분적으로는 다시 반응기(5)로, 또한 부분적으로는 다음 제2 반응 스테이지(B)로 공급된다. 임의로, 즉, 제2 스테이지에서의 올레핀 함량이 이미 공급물 중 50% 미만인 경우, 출발 스트림으로부터 분리된 공급 스트림(4)이 이미 제2 반응 스테이지(B)로 계량 투입될 수 있다. 여기서는, 먼저 반응기(7)에서 올리고머화가 수행된다. 얻어진 올리고머화물은 증류 컬럼(8)에 도착하고, 여기서 제2 반응 스테이지(B)의 반응기(7)에서 형성된 올리고머는 저부를 통해 분리된다. 오버헤드 생성물은 부분적으로는 반응기(7)로, 또한 부분적으로는 제3 반응 스테이지(C)로 공급된다. 여기서는, 공급 스트림이 반응기(9)에서 올리고머화되고, 증류 컬럼(10)에서 저부 생성물로서 올리고머가 분리된다. 오버헤드 생성물의 일부는 반응기(9)로 재순환된다. 출발 스트림으로부터 분리된 공급 스트림(4)은 추가로 여기서 재순환되는 오버헤드 생성물에 공급될 수 있다 (파선 화살표). 제4 반응 스테이지(D)는 임의적이고, 따라서 파선으로 나타나 있다. 임의적인 제4 반응 스테이지는 마찬가지로 반응기(11) 및 증류 컬럼(12)을 포함한다. 4개의 반응 스테이지를 사용하는 실시양태에서, 공급 스트림은 제3 및/또는 제4 반응 스테이지로 공급될 수 있다. 5개의 반응 스테이지를 사용하는 실시양태는 도 1에 나타내지 않았지만, 나타낸 셋업은 이에 따라 단지 반응 스테이지(D) 후에 추가의 반응 스테이지를 포함할 것이다.

도면
도면1

