

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4749577号
(P4749577)

(45) 発行日 平成23年8月17日 (2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日 (2011.5.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 6/04 (2006.01)

C O 7 C 6/04

C O 7 C 5/13 (2006.01)

C O 7 C 5/13

C O 7 C 7/04 (2006.01)

C O 7 C 7/04

C O 7 C 7/10 (2006.01)

C O 7 C 7/10

C O 7 C 7/13 (2006.01)

C O 7 C 7/13

請求項の数 11 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-72595 (P2001-72595)
 (22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)
 (65) 公開番号 特開2001-302562 (P2001-302562A)
 (43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)
 審査請求日 平成19年12月27日 (2007.12.27)
 (31) 優先権主張番号 10013253.7
 (32) 優先日 平成12年3月17日 (2000.3.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ペーター、シュヴァブ
 ドイツ、67098、バート、デュルクハイム、クレーヘーレンヴェーク、23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロペンおよびヘキセンの弾力的な製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン性 C_4 - 炭化水素を含むラフィネート II 供給流からプロペンおよびヘキセンを製造する方法であって、以下の工程；

a) 供給流に存在するブテンを、少なくとも 1 種の周期表の第 V I b 族、第 V I I b 族または第 V I I I 族の遷移金属の化合物を含むメタセシス触媒の存在下にエテンと反応させるメタセシス反応により、ブテンに対して 0.05 から 0.6 モル等量のエテンを用いて、エテン、プロペン、ブテン、2 - ペンテン、3 - ヘキセン、およびブタンを含む混合物を得る工程、

b) この方法により得られる生成物の最初の分別蒸留により、 $C_2 \sim C_3$ オレフィンを含む低沸点留分 A および $C_4 \sim C_6$ オレフィンおよびブタンを含む高沸点留分を得る工程、

c) 次いで b) により得られる低沸点留分 A を、分解処理工程に供給するか、又は分別蒸留することにより、エテン含有留分およびプロペン含有留分を得る工程 (但し、前記エテン含有留分は、工程 a) へ戻され、そして、前記プロペン含有留分は、生成物として排出される。)、

d) 次いで、b) により得られた高沸点留分の分別蒸留により、ブテンおよびブタンを含む低沸点留分 B、ペンテン含有の中沸点留分 C およびヘキセン含有の高沸点留分 D を得る工程、

e) 留分 B および C が完全にまたは部分的に工程 a) に戻され、留分 D が生成物として排出される工程、

10

20

を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

工程 d) が、分離壁塔で行なわれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 d) で、b) で得られた高沸点留分が最初に分別蒸留され、ブテンとブタンとを含む低沸点留分 B および 2 - ペンテンと 3 - ヘキセンとを含む高沸点留分を与え、次いで高沸点留分が分別蒸留されて留分 C および D を与える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

メタセシス反応が、無機担体に施された周期表第 V I b 族、第 V I I b 族および第 V I I I 族の金属の遷移金属化合物からなる群より選択される不均一メタセシス触媒の存在下で行なわれる、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 5】

使用されるメタセシス触媒が、 γ - 酸化アルミニウム上のまたは $Al_2O_3 / B_2O_3 / SiO_2$ 混合担体上の酸化レニウムである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

水蒸気分解装置または製油所 C_4 流からプロペンおよびヘキセンを製造する方法であって、以下の副工程；

(1) 適宜、ブタジエン選択的な溶媒によるブタジエンの抽出と、次いで / または粗製 C_4 留分に存在するブタジエンおよびアセチレン性化合物の選択的水素化によるブタジエンおよびアセチレン性化合物の除去により、n - ブテンおよびイソブテンを含み、および実質的にブタジエンとアセチレン性化合物を含まない反応生成物を得る工程、

20

(2) 前の工程で得られる反応生成物を、酸触媒の存在下にアルコールと反応させ、エーテルを生成させてイソブテンを除去し、エーテル化と同時にまたはその後に行なうことのできるエーテルおよびアルコールの除去により、n - ブテンと、場合により酸素含有の不純物とを含む反応生成物を得、生成したエーテルを排出または再解離させて純粋なイソブテンを得てもよく、エーテル化工程に次いでイソブテンを除去するための蒸留工程を行なってもよく、所望であれば、導入された C_3 、i - C_4 および C_5 炭化水素が、エーテルの処理の間に蒸留により分離してもよい工程、

(3) 適宜選択された吸着材料を通して前の工程の生成物から酸素含有の不純物を除去する工程、

30

(4) 請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載された、得られたラフィネート I I 流のメタセシス反応の工程、

の各工程を含む方法。

【請求項 7】

粗製 C_4 留分に存在するブタジエンおよびアセチレン性不純物の選択的水素化を行なう工程を、液相の粗製 C_4 留分を担体上のニッケル、パラジウムおよびプラチナからなる群より選択された少なくとも 1 種の金属を含む触媒と、20 から 200 で、 1×10^5 から 50×10^5 Pa の圧力、1 時間あたりの触媒 $1 m^3$ に対する新供給材料が 0.5 から $30 m^3$ の LHSV、新供給材料にたいする再循環供給の比が 0 から 30、ジオレフィンに対する水素のモル比が 0.5 から 50 で接触させることにより 2 段階で行い、イソブテンとは別に、n - ブテン類の、1 - ブテンおよび 2 - ブテンをモル比で 2 : 1 から 1 : 10 含み、実質的にジオレフィンとアセチレン性化合物を含まない反応生成物を得ることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

粗製 C_4 留分からのブタジエン抽出の副工程が、アセトン、フルフラール、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドおよび N - メチルピロリドンからなる群より選択されたブタジエン選択的溶媒を用いて行なわれ、次いで、選択的水素化 / 異性化の後、n - ブテン類の 1 - ブテンおよび 2 - ブテンが、モル比で 2 : 1 から 1 : 10 で存在する反応生成物を得ることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

50

イソブテンのエーテル化の副工程が、３段階反応器カスケード中酸イオン交換体の存在下で、メタノールまたはイソブタノールを用いて行なわれ、反応混合物が、頂上から下へ、満たされた固定層触媒を通して流れ、反応器の入り口温度が０から６０であり、出口温度が２５から８５であり、圧力が 2×10^5 から 50×10^5 Paであり、イソブタノールのイソブテンに対する比が０．８から２．０であり、全転化率が、平衡転化率に対応することを特徴とする、請求項６から８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１０】

イソブテン除去の副工程が、酸性無機担体上の、周期表第ⅤⅠｂ族の遷移金属の酸化物を含む不均一触媒からなる群より選択される触媒の存在下でイソブテンのオリゴマー化またはポリマー化により行なわれ、残留イソブテンの含量が１５％未満である流れを製造するために上記ブタジエンの抽出および／または選択的水素化の段階の後に得られる反応生成物から開始されることを特徴とする請求項６から８のいずれか１項に記載の方法。

10

【請求項１１】

供給材料の精製の副工程が、高い表面積をもった酸化アルミニウム、シリカゲル、アルミノシリケート、またはモレキュラーシーブを含む少なくとも１個の防護床を使用して行なわれる、請求項６から１０のいずれか１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、オレフィン性 C_4 炭化水素を、例えば水蒸気分解装置またはＦＣＣプラントで、メタセシス反応によりプロペンおよびヘキセンへ変換する方法に関する。

20

【０００２】

水蒸気分解装置は、エテン、プロペン、 C_4 オレフィンおよび高級炭化水素のような、基本的な石油化学製品のおもな供給源である。分解工程では分解を行なうために充分であるが、分解化合物が更に反応は可能できないような短時間に、高温での大量のエネルギーの移動が必要とされる。このため、エテンとプロペンの収率は、以下の条件により実質的に決定される。

【０００３】

- ・使用される炭化水素のタイプ（ナフサ、エタン、ＬＰＧ、軽油その他）
- ・分解温度
- ・滞留時間
- ・各々の炭化水素の分圧

30

【０００４】

エテンとプロペンの最も高い収率が、８００から８５０の温度範囲、滞留時間０．２から０．５秒の分解により達成される。この範囲での主生成物は常にエテンであり、 C_3 ／ C_2 生成物の比は、約０．５から０．７であり、これは分解条件を変化させることによってわずかに上昇させることができる。プロペンの世界的需要は、エテンの需要よりもさらに速く上昇している。この結果、プロペンの収率を最適化するためにとりわけ分解工程で生成した高級炭化水素（例えば C_4 ）を下流側で利用する方法の重要性が増してきている。適当な方法は、オレフィンのメタセシスである。

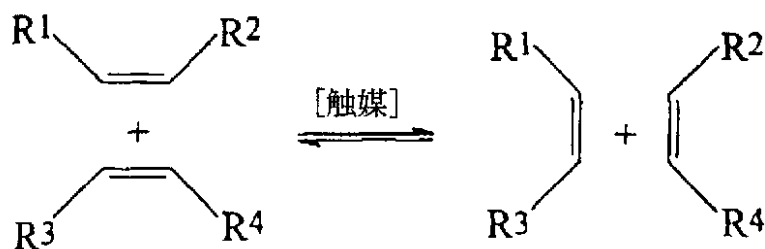
【０００５】

オレフィンメタセシス（不均化）はその最も単純な形態において可逆的であり、次式による $C-C$ 二重結合の破壊と再形成による、金属触媒を用いたオレフィンのトランスアルキリデン化である。

40

【０００６】

【化１】



【 0 0 0 7 】

10

非環状オレフィンのメタセシスの特定の場合には、オレフィンが、異なったモル質量を持つ2種のオレフィンの混合物へ変換される、自己メタセシス（例えば、プロペンからエテン+2-ブテンへ）と、2種の異なったオレフィンの反応（プロペン+1-ブテンからエテン+2-ペンテンへ）である交差メタセシスまたは共メタセシスとの間で区別がされる。反応種のうち1種がエテンである場合、これは一般にエテン分解と呼ばれる。

【 0 0 0 8 】

適当なメタセシス触媒は、原則として、均一または不均一の遷移金属化合物であり、特に均一および不均一触媒組成物である周期表第V族から第VIII族の遷移金属の元素の化合物である。

【 0 0 0 9 】

20

C₄流から開始される種々のメタセシス工程も文献に記載されている。

【 0 0 1 0 】

US 5 0 5 7 6 3 8 は、1-ヘキセンの合成方法に関し、以下の工程を含む。

【 0 0 1 1 】

- a) 1-ブテンのメタセシスを行なって3-ヘキセンおよびエテンを得る工程、
- b) 工程a)で得られた反応混合物から3-ヘキセンを分離する工程、
- c) 3-ヘキセンと、反応性水素を含み、好ましくは水またはカルボン酸から誘導された求電子剤と反応する工程であって、酸条件下、求電子成分がC=C結合へ付加する(例えば水和)工程、
- d) 工程c)で得られた生成物の分解工程、例えば脱水によって、1-ヘキセンが、経済的に許容可能な量で存在する、n-ヘキセンの混合物を製造する工程。

30

【 0 0 1 2 】

EP - A - 0 7 4 2 1 9 5 は、C₄またはC₅留分をエーテルおよびプロピレンへ変換する方法に関する。この方法では、C₄留分から出発し、ジオレフィンおよびアセチレン性不純物は最初に選択的に水素化され、水素化は、1-ブテンの2-ブテンへの異性化と関連する。この方法では、2-ブテンの収率は最大とも言われている。水素化の後の2-ブテンの1-ブテンに対する比は、約9:1である。これに次いで、得られたイソオレフィンのエーテル化を行い、C₄留分からエーテルを分離する。それから酸素を含む不純物を分離する。得られた生成物は、アルカンに加えて2-ブテンを主として含んでいるが、プロピレンを生成物として含む反応生成物を得るために、メタセシス触媒の存在下でエチレンと反応させる。メタセシスは、担体上の酸化レニウムを含む触媒の存在下で行なわれる。

40

【 0 0 1 3 】

DE - A - 1 9 8 1 3 7 2 0 は、C₄流からプロペンを製造する方法に関する。ここでは、ブタジエンとイソブテンは最初にC₄流から取り除かれる。それから酸素を含有する不純物は分離され、ブテンの2段階メタセシスが行なわれる。1-ブテンおよび2-ブテンは、プロピレンと2-ペンテンへ変換される。得られた2-ペンテンは、それからさらに、加えられたエチレンと反応し、プロピレンと1-ブテンを生成する。

【 0 0 1 4 】

DE - A - 1 9 9 3 2 0 6 0 は、優先日は早い、公報の発行が前ではない文献であるが

50

、同文献は、1 - ブテン、2 - ブテンおよびイソブテンを含む供給流の反応によって、 $C_2 - C_6$ オレフィンの混合物を得る、 $C_5 - C_6$ - オレフィンの製造方法に関する。この方法では、プロペンは特に、ブテンから得られる。さらに、ヘキセンとメチルペンテンは生成物として排出される。メタセシス中にエテンは加えない。所望であれば、メタセシスで形成されたエテンは反応器に戻される。

【0015】

エテンおよびプロペンの世界市場価格は、変化しやすい。加えて、可塑剤アルコールまたは界面活性剤アルコールのための、高価でない代替りの原料として使用されるペンテン、ヘキセンオレフィン留分に需要がある。世界市場の価格の変動に対して対応可能とするためには、生成物の範囲をエテンとプロペンの間の価格の相違に適切に適合させるようにする、弾力的な（融通のきく）プロペンとヘキセンの製造方法が必要である。例えば、少量から大量にいたるエテンを使用して、弾力的にペンテンおよびヘキセンオレフィン留分、更にはプロペンを得なければならない。

10

【0016】

本発明の目的は、低価格のオレフィンを含む C_4 炭化水素混合物から、プロペンとヘキサンを得る弾力的に制御可能な触媒的方法を提供することにある。得られた生成物、特にプロペンおよびヘキセンの相対的な量が影響される、非常に弾力的なエテンの添加が行なわれることが必要である。このように、水蒸気分解装置副生成物の付加価値が向上すると共に、生成物も、大きな付加価値を得ることが可能となる。

20

【0017】

本発明者らは、この目的が、オレフィン性 C_4 - 炭化水素を含むラフィネートII供給流からプロペンおよびヘキセンを製造する方法であって、以下の工程；

a) 供給流に存在するブテンを、少なくとも1種の周期表の第VIIb族、第VIIb族または第VII族の遷移金属の化合物を含むメタセシス触媒の存在下にエテンと反応させるメタセシス反応により、ブテンに対して0.05から0.6モル等量のエテンを用いて、エテン、プロペン、ブテン、2 - ペンテン、3 - ヘキセン、およびブタンを含む混合物を得る工程

b) この方法により得られる生成物の最初の分別蒸留により、 $C_2 \sim C_3$ オレフィンを含む低沸点留分Aおよび $C_4 \sim C_6$ オレフィンおよびブタンを含む高沸点留分を得る工程、

c) 次いでb)により得られる低沸点留分Aの分別蒸留により、エテン含有留分およびプロペン含有留分を、工程a)へ戻されるエテン含有留分および生成物として排出されるプロペン含有留分とともに得る工程、

30

d) 次いで、b)により得られた高沸点留分の分別蒸留により、ブテンおよびブタンを含む低沸点留分B、ペンテン含有の中沸点留分Cおよびヘキセン含有の高沸点留分Dを得る工程、

e) 留分BおよびCが完全にまたは部分的に工程a)に戻され、留分Dが生成物として排出される工程

を含む製造方法により達成できることを見出した。

【0018】

個々の流れと留分は、上述の化合物を主成分として含むか、または上述の化合物のみからなる。流れまたは化合物のみから成る場合、比較的少量の他の炭化水素の存在は、除外されない。

40

【0019】

この方法では、単一段階の反応操作において、 C_4 オレフィン、好ましくはn - ブテンおよびブタンを含む留分は、メタセシス反応により様々な量のエテンと、均一性好ましくは不均一性メタセシス触媒により反応し、（不活性）ブタン、未反応の1 - ブテン、2 - ブテンおよびメタセシス生成物エテン、プロペン、2 - ペンテン、および3 - ヘキセンを与える。所望とする生成物プロペンと3 - ヘキセンは排出され、残る生成物と未反応の化合物は完全にまたは部分的にメタセシスへ再循環される。それらは好ましくは実質的に完全に再循環され、少量のみが蓄積を避けるために排出される。理想的には、蓄積がなく、3

50

- ヘキセンおよびプロペン以外のすべての化合物がメタセシスへ戻される。

【0020】

本発明によれば、 C_4 供給流中のブテンに対して、0.05 から 0.6 好ましくは 0.1 から 0.5 モル等量のエテンが使用される。このように、先行技術と比較して少量のエテンのみが使用される。例えば、EP-A-0742195 では、ブテンに対して少なくとも 1 モル等量のエテンが使用される。エテンは過剰量使用することが好ましい。

【0021】

追加のエテンが導入されないならば、反応生成物に対して多くて約 1.5 % のみのエテンしか工程内に生成しないであろう。このエテンは再循環される。優先日は早いですが、公報の発行が前ではない DE-A-19932060 と対照的に、比較的大量のエテンが、本発明により使用され、明らかにプロペンの公知の製造方法よりも少ない量が使用される。

10

【0022】

加えて、反応器出口に存在する C_4 生成物と C_5 生成物の可能な最大量は、本発明では再循環される。これは、特に未反応の 1 - ブテンおよび 2 - ブテンと、生成した 2 - ペンテンの再循環に適合する。

【0023】

少量のイソブテンが C_4 供給流に未だ存在する場合、少量の分枝の炭化水素が生成され得る。

【0024】

メタセシス生成物のなかで追加に生成可能な分枝の C_5 および C_6 炭化水素の量は、 C_4 供給材料中のイソブテンの含量に依存し、好ましくはできるだけ少量に保たれる (< 3 %)。

20

【0025】

本発明の方法を、さらに詳細に複数の変法で説明するために、メタセシス反応器で起こった反応を、3 つの重要な個々の反応にさらに分けて記載する。

【0026】

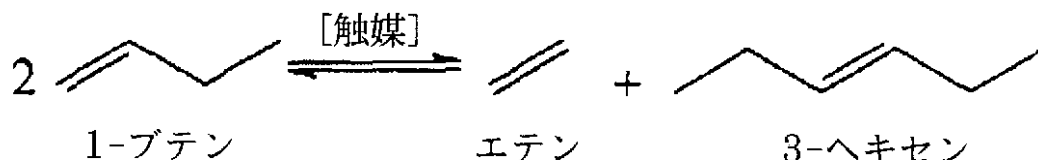
【化 2】

1. 1-ブテンと2-ブテンの交差メタセシス



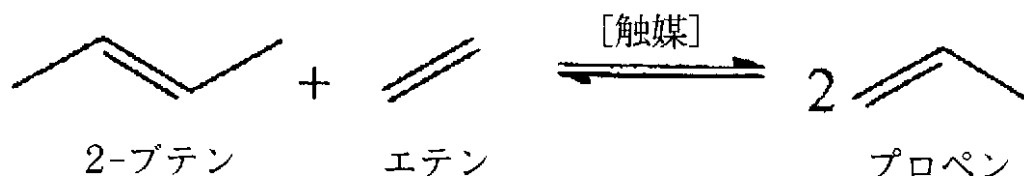
10

2. 1-ブテンの自己メタセシス



20

3. 2-ブテンのエテノリシス



【0027】

標的生成物のプロペンおよび3-ヘキセン（用語3-ヘキセンは形成された異性体のいずれをも含む）の各々の要求によって、工程の外部の物質収支は、エテンの様々な使用により、およびある副流の再循環による平衡の移動によって目的とする経路は影響を受ける。このように、例えば、3-ヘキセンの収率は、1-ブテンと2-ブテンとの交差メタセシスにより増加し、2-ペンテンのメタセシス工程への再循環により抑制され、そのため1-ブテンがここでは、全く消費されないか、または非常に少量が消費される。優先的に、付随的に進行する3-ヘキセンを与える1-ブテンの自己メタセシスは、エテンを生成し、エテンは次に2-ブテンと反応し、所望とする生成物プロペンを与える。

30

【0028】

1-ブテンおよび2-ブテンを含むオレフィン混合物と、あるいはイソブテンは、とりわけさまざまな分解工程、例えば水蒸気分解や、流動接触分解などのC₄留分として得られる。代わりとして、ブタンの脱水素化またはエテンの二量化により得られたブテン混合物を使用することができる。C₄留分中に存在するブタンは、不活性物としてふるまう。ジエン、アルキンまたはエニンは、本発明のメタセシス工程に先立って、抽出や選択的水素化等の慣用の方法を使用して除去される。

40

【0029】

本発明に使用されるC₄留分のブテン含量は、1から100質量%、好ましくは60から90質量%である。ここでは、ブテン含量は1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンに基づく。

【0030】

C₄留分は、水蒸気分解または流動接触分解、またはブタンの脱水素化で得られたものを

50

使用することが好ましい。

【0031】

ラフィネートIIは、好ましくは C_4 留分として使用され、 C_4 留分は、メタセシス反応に先立って、妨害する不純物を適当な吸着防護床(guard bed)、好ましくは、大きい表面積の酸化アルミニウム、またはモレキュラーシーブによる適当な処理により取り除かれる。

【0032】

工程b)で得られ、 $C_2 - C_3$ オレフィンを含む低沸点の留分Aは、分別蒸留されて、エテン含有留分と、プロペン含有留分を与える。エテン含有留分は、それから工程a)即ちメタセシスに戻され、プロペン含有留分は、生成物として排出される。

10

【0033】

工程d)において、低沸点留分B、中間の沸点の留分C、および高沸点留分Dの分離を、例えば分離壁塔(dividing wall column)により行なうことができ、ここでは低沸点留分Bが塔頂から得られ、中沸点留分Cは中間の出口から得られ、高沸点留分Dが塔底から得られる。

【0034】

しかし、さらに簡易に、弾力的に制御された方法で得られる異なった生成物の量を操作することができるようにするため、b)で得られる高沸点留分を2段階で分留することが有利である。b)で得られる高沸点留分は、好ましくは最初に分別蒸留を行い、ブテンおよびブタンを含む低沸点の留分Bと、2-ペンテンおよび3-ヘキセンを含む高沸点留分を得る。高沸点留分はそれから分別蒸留を行い、留分CおよびDを得る。2つの態様は、図1と図2に更に詳細に説明がされている。

20

【0035】

メタセシス反応は好ましくは、無機担体に担持されている異性化活性を全く持っていないかまたは非常にわずかに持っていない、周期表第VIIb族、第VIIIb族または第VIII族の金属の、遷移金属化合物からなる群より選択され、不均一のメタセシス触媒の存在下で行なわれる。

【0036】

好ましいメタセシス触媒は担体上、好ましくは - アルミニウムオキシドまたは Al_2O_3 / B_2O_3 / SiO_2 の混合担体上の酸化レニウムである。

30

【0037】

特に酸化レニウムの含量が1から20%、好ましくは3から15%、特に好ましくは6から12%(質量%)である Re_2O_7 / - Al_2O_3 が触媒として使用される。

【0038】

メタセシスが、液相で行なわれる場合、0から150、特に好ましくは20から80、 2×10^5 から 200×10^5 Pa、好ましくは、 5×10^5 から 30×10^5 Pa の圧力で行なうことが好ましい。

【0039】

メタセシスが、気相で行なわれる場合、温度は、好ましくは20から300、特に好ましくは50から200で行なう。この場合、圧力は好ましくは、 1×10^5 から 20×10^5 Pa、特に好ましくは 1×10^5 から 5×10^5 Paである。

40

【0040】

水蒸気分解副生成物に対する付加価値の改善に取り組む状況において、追加の目的は、 C_4 留分の利用のための弾力的に制御される工程の順序を開発することである。目的は、 C_4 オレフィンを高価なオレフィン留分へ変換し、このように追加の価値を得ることである。供給原料として、水蒸気分解またはFCCプラントからの粗製 C_4 留分が有用である。

【0041】

この目的は、本発明の水蒸気分解装置または製油所 C_4 流からの C_5 / C_6 - オレフィンおよびプロペンの製造方法により達成され、その方法は以下の副工程を含む。

【0042】

50

(1) 適宜、ブタジエン選択的な溶媒によるブタジエンの抽出と、次いでノまたは粗製C₄留分に存在するブタジエンおよびアセチレン性化合物の選択的水素化によるブタジエンおよびアセチレン性化合物の除去により、n-ブテンおよびイソブテンを含み、および実質的にブタジエンとアセチレン性化合物を含まない反応生成物を得る工程、

(2) 前の工程で得られる反応生成物を、酸触媒の存在下にアルコールと反応させ、エーテルを生成させてイソブテンを除去し、エーテル化と同時にまたはその後に行なうことのできるエーテルおよびアルコールの除去により、n-ブテンと、場合により酸素含有の不純物とを含む反応生成物を得、生成したエーテルを排出または再解離させて純粋なイソブテンを得てもよく、エーテル化工程に次いでイソブテンを除去するための蒸留工程を行なってもよく、所望であれば、導入されたC₃、i-C₄およびC₅炭化水素が、エーテルの処理の間に蒸留により分離してもよい工程、

(3) 適宜選択された吸着材料を通して前の工程の生成物から酸素含有の不純物を除去する工程、

(4) 請求項1から5のいずれか1項に記載された、得られたラフィネートII流のメタセシス反応の各工程。

【0043】

粗製C₄留分に存在するブタジエンおよびアセチレン性不純物の選択的水素化の副工程は、液相の粗製C₄留分を担体上のニッケル、パラジウム、およびプラチナからなる群より選択された少なくとも1種の金属を含む触媒、好ましくは酸化アルミニウム上のPdと接触させて、20から200、 1×10^5 から 50×10^5 Paで、体積流量が、1時間あたりで1 m³の触媒あたりの新しい供給0.5から30 m³、再循環の新しい供給に対しての比は0から30、水素のジオレフィンに対してのモル比は0.5から50で、2段階で行なうことが好ましく、イソブテンは別として、n-ブテンの1-ブテンおよび2-ブテンがモル比2:1から1:10、好ましくは2:1から1:3であり、実質的にジオレフィンおよびアセチレン性化合物が存在しない、反応生成物を得る。

【0044】

粗製C₄留分からのブタジエンの抽出の副工程は、極性非プロトン性溶媒、例えばアセトン、フルフラール、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群より選択されたブタジエン選択性の溶媒を使用することが好ましく、次いで選択的水素化ノ異性化のあと、n-ブテンの1-ブテンおよび2-ブテンがモル比2:1から1:10、好ましくは2:1から1:3で存在する、反応生成物を得る。

【0045】

イソブテンのエーテル化の副工程は、好ましくは、3段階の反応器カスケードで、メタノールまたはイソブタノール、好ましくはイソブタノールを使用し、酸イオン交換体の存在下で行なうことが好ましく、エーテル化される流れは、頂上から下へ、固定層触媒を通して流れ、反応器の入り口温度は0から60、好ましくは10から50、出口温度は25から85、好ましくは35から75、圧力は 2×10^5 から 50×10^5 Pa、好ましくは 3×10^5 から 20×10^5 Paであり、イソブタノールのイソブテンに対する比は、0.8から2.0、好ましくは1.0から1.5であり、全転化率は平衡転化率に対応する。

【0046】

イソブテンの除去の副工程は、均一または不均一のブレンステッド酸またはルイス酸からなる群より選択される触媒の存在下で、イソブテンのオリゴマー化またはポリマー化により行なうことが好ましく、ブタジエンの抽出およびノまたは選択的水素化の上述の段階の後に得られる反応生成物から出発することが好ましい。

【0047】

[粗製C₄留分の選択的水素化]

アルキン、アルキネン、アルカジエンは、重合する傾向や、遷移金属と錯体を形成するというはっきりとした傾向によって、多くの工業的合成において、望まれない物質である。

10

20

30

40

50

このように、これらは、時々これらの反応で使用される触媒に対して非常に強い悪影響を持つ。

【 0 0 4 8 】

水蒸気分解装置からの C_4 流は、多様な不飽和化合物、例えば 1, 3 - ブタジエン、1 - ブチン (エチルアセチレン) およびブテニン (ビニルアセチレン) 等を高い比率で含んでいる。下流の処理によれば、多様な不飽和化合物が抽出されているか (ブタジエン抽出) または、選択的水素化をされているかのどちらかである。前者の場合には、多様な不飽和化合物の残量は、一般に 0.05 から 0.3 質量% であり、後者の場合には、一般に 0.1 から 4.0 質量% である。多様な不飽和化合物の残量は、次の工程を同様に妨害するために、選択的水素化による次の還元では、10 ppm 未満の濃度であることが必要である。望みのブテンを可能な限り最も高い比率で得るために、ブタンへの過水素化はできるだけ低く保つことが必要である。

10

【 0 0 4 9 】

記載された適当な水素化触媒は以下のものである。

・ J. P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien および G. Leger, Hydrocarbon Processing, 1985 年 3 月, 51 - 59 頁

C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_5+ 炭化水素流の選択的水素化のための二金属性触媒が記載されている。二金属性触媒は、第 V I I I 族および第 I B 族の金属を含み、とくに、担持された、純粋な Pd 触媒と比較して選択性が向上をしていることを示している。

【 0 0 5 0 】

20

・ D E - A - 2 0 5 9 9 7 8

液相中の不飽和炭化水素の Pd / アルミナ触媒による選択的水素化。触媒の製造のために、BET 表面積 $120 m^2 / g$ を持つアルミナ担体を最初に 110 から 300 で蒸気処理を行い、次いで 500 から 1200 で焼する。最後に、Pd 化合物を付着させ、触媒を 300 から 600 で焼する。

【 0 0 5 1 】

・ E P - A - 0 5 6 4 3 2 8 および E P - A - 0 5 6 4 3 2 9

とりわけ Pd および In、または Ga を含む担体上の触媒。触媒の組み合わせにより、CO を添加せずに高活性、高選択性で 사용할ことができる。

【 0 0 5 2 】

30

・ E P - A - 0 0 8 9 2 5 2

担持された Pd、Au 触媒。触媒の製造は以下の工程を含む。

- 無機質担体に Pd 化合物を含浸。
- O_2 を含むガス下で焼。
- 還元剤による処理。
- ハロゲン化 Au 化合物による含浸。
- 還元剤による処理。
- 塩基性化合物によるハロゲンの洗い出し。
- O_2 を含むガス下で焼。

【 0 0 5 3 】

40

・ U S 5 4 7 5 1 7 3

無機担体上の、Pd、Ag、フッ化アルカリ金属を含む触媒。この触媒の利点：KF の添加により、ブタジエンの転化率の上昇と、ブテンへの良好な選択性が得られる (即ち、n - ブタンへの過水素化の減少)

【 0 0 5 4 】

・ E P - A - 0 6 5 3 2 4 3

この触媒の活性成分は、メソ細孔およびマクロ細孔に主として存在する。加えて、触媒は大きな細孔容積と、低いタップ密度 (tapped density) を有する。このように、実施例 1 の触媒は、タップ密度 $383 g / l$ および細孔容積 $1.17 ml / g$ を有する。

【 0 0 5 5 】

50

・ E P - A - 0 2 1 1 3 8 1

無機担体上の、第 V I I I 族金属（好ましくは P t）、および P b、S n および Z n からなる群より選択された少なくとも 1 種の金属を含む触媒。好ましい触媒は P t / Z n A l₂ O₄ からなる。特定された促進剤 P b、S n および Z n は、p t 触媒の選択性を上昇させる。

【 0 0 5 6 】

・ E P - A - 0 7 2 2 7 7 6

無機担体（A l₂ O₃、T i O₂、および / または Z r O₂）上の P d、少なくとも 1 種のフッ化アルカリ金属、任意で A g を含む触媒。触媒の組み合わせは、硫黄化合物の存在下での選択的水素化を可能にする。

【 0 0 5 7 】

・ E P - A - 0 5 7 6 8 2 8

明確な特徴を示す X 線回折パターンを有する、A l₂ O₃ 担体上の貴金属および / または貴金属酸化物を基礎とする触媒。担体は、n - A l₂ O₃ および / または - A l₂ O₃ を含む。特定された担体により、触媒は高い初期の選択性を有し、そのため不飽和化合物の選択的水素化にすぐに使用することができる。

【 0 0 5 8 】

・ J P 0 1 1 1 0 5 9 4

担持された P d 触媒。

さらに電子供与体が付加的に使用される。これは、例えば N a、K、A g、C u、G a、I n、C r、M o または L a 等の、触媒上に堆積した金属か、または炭化水素の供給原料に対する添加、例えばアルコール、エーテル、または N - 含有化合物のどちらかからなる。記載された方法により、1 - ブテンの異性化における還元を達成することができる。

【 0 0 5 9 】

・ D E - A - 3 1 1 9 8 5 0

表面積が 1 0 ~ 2 0 0 m² / g または 1 0 0 m² / g 以下である S i O₂ または A l₂ O₃ 担体と、活性成分として P d および A g を含む触媒。触媒は、低いブタジエン炭化水素流の水素化のために最初に使用される。

【 0 0 6 0 】

・ E P - A - 0 7 8 0 1 5 5

A l₂ O₃ 担体上の P d および第 I B 族の金属を含む触媒であり、少なくとも 8 0 % の P d および 8 0 % の第 I B 族の金属が、r₁（ペレットの半径）および 0 . 8 - r₁ の間の外殻に存在する。

【 0 0 6 1 】

[変法：粗製 C₄ 留分からのブタジエンの抽出]

ブタジエンの単離の好ましい方法は、抽出蒸留の物理的原理に基づいている。選択的な有機溶媒の添加は、混合物中の特定の成分、この場合はブタジエンの揮発性を小さくする。この理由により、特定の成分は溶媒と共に蒸留カラムの底に残り、一方、蒸留では以前は分離することができなかった付随する物質は、塔頂より除くことができる。抽出蒸留に使用される溶媒は、主にアセトン、フルフラール、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド（D M F）および N - メチルピロリドン（N M P）である。抽出蒸留は、アルキン、例えばメチルアセチレン、エチルアセチレン、ビニルアセチレン、およびメチルアレンを比較的高い比率で含む、ブタジエンの豊富な C₄ 分解留分にとって特に有用である。

【 0 0 6 2 】

粗製の C₄ 留分からの溶媒抽出の、単純化した原理を以下に記載する。完全に蒸発させた C₄ 留分を抽出カラムへその下端から供給する。溶媒（D M F、N M P）は、塔頂から、ガス混合物とは逆の方向に流れ、下向きに流れる過程でより可溶性の大きいブタジエンと、少量のブテンを運ぶようになる。抽出カラムの下端では、単離された純粋なブタジエンの一部が、ほとんどのブテンを放散させるために供給される。ブテンは、分離カラムの塔

10

20

30

40

50

頂に残される。脱ガス装置と呼ばれるカラムでは、ブタジエンは沸騰させることにより溶媒から分離され、次いで最後の蒸留が行なわれる。

【 0 0 6 3 】

ブタジエンの抽出蒸留からの反応生成物は、通常ブタジエンの残量が 1 0 p p m 未満まで減少するように、2 段階目の選択的水素化へ供給される。

【 0 0 6 4 】

ブタジエンを除いたあとに残る C₄ 流は、C₄ ラフィネートまたはラフィネート I として参照され、主としてイソブテン、1 - ブテン、2 - ブテンおよび n - ブタンとイソブタン成分を含む。

【 0 0 6 5 】

[ラフィネート I からのイソブテンの分離]

次の C₄ 流の分留においてイソブテンを次に単離することが好ましい。これは、イソブテンが、他の C₄ 成分と、その分枝と、高い反応性の点で異なるからである。形状選択性モレキュラーシーブを用いることによりイソブテンが、純度 9 9 % で単離でき、更に n - ブテンおよびブタンが高沸点炭化水素により取り除かれるという分離の可能性は別として、イソブテンが 1 - ブテンおよびイソブタンと共に塔頂で分離され、2 - ブテンと n - ブタンが、イソブテンと 1 - ブテン残量と共に塔底に残ることにより、この分離は最初に脱イソブテン装置を用いた蒸留により行なわれる。またはイソブテンとアルコールの、酸イオン交換体を用いた反応により抽出により行なわれる。メタノール (M T B E) またはイソブタノール (I B T B E) がこの目的のために好ましい。

【 0 0 6 6 】

M T B E のメタノールとイソブテンからの製造は、3 0 から 1 0 0 で、酸イオン交換体を用いて、液相でわずかの圧力をかけて行なわれる。製造はほとんど完全なイソブテンの転化率 (> 9 9 %) を達成するために、2 個の反応器で行なうか、または 2 段階軸反応器 (two-stage shaft reactor) で行なう。メタノールと M T B E の間の圧力依存性共沸混合物の形成は、純粋な M T B E の単離のために多段階加圧蒸留を必要とし、または純粋な M T B E の単離は、吸着樹脂へのメタノールの吸着を用いた比較的新しい技術により達成される。C₄ 留分のすべての他の成分は変化せずに残っている。少率のジオレフィンおよびアセチレン類は、ポリマーの生成のためにイオン交換体の寿命を縮めてしまう可能性があるため、ジオレフィンおよびアセチレン類のみが少量の水素の存在下で水素化される、2 官能性 P D - 含有イオン交換体を使用することが好ましい。イソブテンのエーテル化はこれに影響されない。

【 0 0 6 7 】

M T B E は、最初にガソリンのオクタン価を高めるために使用される。代わりに、M T B E および I B T B E は酸性酸化物により、1 5 0 から 3 0 0 で気相中で再解離して、純粋なイソブテンを与える。

【 0 0 6 8 】

ラフィネート I からイソブテンを分離する次の可能な方法は、オリゴブテン / ポリイソブテンの直接合成である。この方法では、均一または不均一酸触媒、例えば二酸化チタン上の三酸化タングステンを用いた反応により、イソブテンの転化率 9 5 % 以上、含まれる残余のイソブテンが最大 5 % である出口流を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

[吸着材料を用いたラフィネート I I の精製]

続くメタセシス工程で使用される触媒の作用寿命を伸ばすため、触媒毒、例えば水、酸素含有化合物、硫黄および硫黄含有化合物、または有機ハロゲン化物などを除去する防護床の使用が上述したように必要である。

【 0 0 7 0 】

吸着および吸着精製の方法は、例えば、W. Kast, Adsorption aus der Gasphase, VCH, Weinheim(1988)に記載されている。ゼオライト吸着剤については、D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York(1974)に記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

特に、液相の $C_3 - C_{15}$ 炭化水素からのアセトアルデヒドの除去を、E P - A - 0 5 8 2 9 0 1 に記載のように行なうことができる。

【 0 0 7 2 】

[粗製 C_4 留分の選択的水素化]

水蒸気分解装置または製油所からの粗製 C_4 留分中に存在するブタジエン (1 , 2 - および 1 , 3 - ブタジエン) およびアルキンまたはアルケニンは、最初に 2 段階の工程で、選択的に水素化される。1つの態様では、製油所からの C_4 流れは直接選択的水素化の 2 番目の工程へ供給することができる。

【 0 0 7 3 】

水素化の最初の段階は、担体として酸化アルミニウムを使用した 0 . 1 から 0 . 5 質量 % のパラジウムを含む触媒により行なうことが好ましい。反応は、気 / 液相で、液体回路 (liquid circuit) を伴う、固定層 (下降流様式) で行なわれる。水素化は、40 から 80 で、 1.0×10^5 から 3.0×10^5 Pa の圧力、水素のブタジエンに対するモル比が 1.0 から 5.0 であり、L H S V が 1 時間あたりおよび触媒の $1 m^3$ あたり $1.5 m^3$ までの新供給材料で、再循環の新供給材料に対する比が 5 から 20 で行なわれる。

【 0 0 7 4 】

水素化の 2 番目の工程は、担体として酸化アルミニウムを使用した 0 . 1 から 0 . 5 質量 % のパラジウムを含む触媒により行なうことが好ましい。反応は、気 / 液相で、液体回路 (liquid circuit) を伴う、固定層 (下降流様式) で行なわれる。水素化は、50 から 90 で、 1.0×10^5 から 3.0×10^5 Pa の圧力、水素のブタジエンに対するモル比が 1 . 0 から 10 であり、L H S V が 1 時間あたりおよび触媒の $1 m^3$ あたり 5 から $2.0 m^3$ の新しい供給で、再循環の新供給材料に対する比が 0 から 15 で行なわれる。

【 0 0 7 5 】

この方法により得られる反応生成物は、ラフィネート I として参照され、イソブテンに加えて、1 - ブテンおよび 2 - ブテンをモル比で 2 : 1 から 1 : 10、好ましくは 2 : 1 から 1 : 3 を含む。

【 0 0 7 6 】

[変法 : 粗製 C_4 留分から抽出によるブタジエンの分離]

粗製 C_4 留分からブタジエンの抽出を、N - メチルピロリドンを用いた B A S F の技術により行なう。

【 0 0 7 7 】

本発明の 1 つの態様では、抽出からの生成物を、ブタジエンの残量を取り除くために上記の選択的水素化の 2 番目の工程へ供給する。この選択的水素化工程では、所望とする 1 - ブテンの 2 - ブテンに対する比が定められている。

【 0 0 7 8 】

[アルコールを用いたエーテル化によるイソブテンの分離]

エーテル化段階において、イソブテンはアルコール、好ましくはイソブタノールと、酸触媒、好ましくは酸イオン交換体により反応し、エーテル、好ましくはイソブチル tert - ブチルエーテルを形成する。本発明の 1 つの態様では、反応は、反応混合物が、頂上から下向きに固定層触媒を満たしつつ流れる、3 段階反応器カスケードにより行なわれる。最初の反応器では、入り口温度が 0 から 60 、好ましくは 10 から 50 、出口温度が、25 から 85 、好ましくは 35 から 75 であり、圧力が、 2×10^5 から 5.0×10^5 Pa、好ましくは 3×10^5 から 2.0×10^5 Pa である。イソブタノールのイソブテンに対する比は 0 . 8 から 2 . 0、好ましくは、1 . 0 から 1 . 5 であり、転化率は 70 % から 90 % である。

【 0 0 7 9 】

2 番目の反応器では、入り口温度が 0 から 60 、好ましくは 10 から 50 、出口温度が、25 から 85 、好ましくは 35 から 75 であり、圧力が、 2×10^5 から 5.0×10^5 Pa、好ましくは 3×10^5 から 2.0×10^5 Pa である。2 段階の総転化率は 8

10

20

30

40

50

5 から 99 %、好ましくは 90 から 97 % に上昇する。

【 0080 】

3 番目の最大の反応器では、平衡転化率が入り口温度と出口温度を 0 から 60 、好ましくは 10 から 50 に等しくして達成される。

【 0081 】

エーテル化と形成されたエーテルの分離に続いてエーテルの開裂が行なわれる。吸熱反応が、酸触媒、好ましくは不均一酸触媒、例えば SiO_2 担体上のリン酸を用いて、入り口温度が 150 から 300 、好ましくは 200 から 250 で、出口温度が 100 から 250 、好ましくは 130 から 220 で行なわれる。

【 0082 】

FCC プラントからの C_4 留分が使用された場合、約 1 質量 % のプロパン、約 30 から 40 質量 % のイソブテンおよび、約 3 から 10 質量 % の C_5 炭化水素が導入されることを予測しなければならない。これは、次の工程の順序に悪影響を与える可能性がある。そのため、エーテルの処理を行い、上述した成分、蒸留による分離を行なうことができる。

【 0083 】

この方法で得られた反応生成物は、ラフィネート II と呼ばれ、イソブタンの残量を 0.1 から 3 質量 % 有している。

【 0084 】

大量のイソブテンが生成物に存在している場合、例えば FCC プラントからの C_4 留分が使用された場合または、イソブテンが酸触媒による重合でポリイソブテン（部分的転化）として取り除かれた場合、本発明の態様であるラフィネート流は、次の工程に先立って蒸留による処理を行なう。

【 0085 】

[ラフィネート II 流の吸着材料を用いた精製]

エーテル化 / 重合（または蒸留）の後に得られたラフィネート II 流を、高い表面積を持つ酸化アルミニウム、シリカゲル、アルミノシリケートまたはモレキュラーシーブを含んだ防護床で少なくとも 1 回以上精製する。防護床は、 C_4 流を乾燥し、次のメタセシス工程で触媒毒として働く可能性のある物質を取り除く。好ましい吸着材料は、Selectoxorb CD および CDO および 3 オングストロームおよび NaX モレキュラーシーブ（13X）である。精製は、乾燥塔中で、すべての成分が液相として存在するような温度と圧力を選択して行なう。所望なら、続くメタセシス工程のために、供給を余熱することが有用である。

【 0086 】

残るラフィネート II 流は、実質的に水、酸素含有化合物、有機ハロゲン化合物および硫黄化合物を含んでいない。

【 0087 】

エーテル化工程が、MTBE の製造のために、メタノールを使用して行なわれる場合、2 番目の成分としてジメチルエーテルの形成のために、複数の精製工程の結合や、それら工程を直列に連結することが必要になる。

【 0088 】

プロペンと 3 - ヘキセンの収率を最大にするために、本発明の方法は、図 1 および図 2 の単純化したフローダイアグラムによって説明される下記の変法を用いて行なわれることが好ましい。明確化のため、 C_4 供給材料中に有意な量のイソブテンを含まない反応をそれぞれ示す。図中、

Et = エテン

C_2 = エテン

C_3 = プロペン

C_4 = 1 - および 2 - ブテン

C_4 = n - および i - ブタン

C_5 = 2 - ペンテン

10

20

30

40

50

$C_6 =$ = 3 - ヘキセン
 $C_4 - Re$ = C_4 再循環物質
 $n - Bu$ = n - ブテン
 $C_2 - Re$ = C_2 再循環物質
 $C_5 - Re$ = C_5 再循環物質
 を表す。

【0089】

図1に単純化された形で示されるフローダイアグラムは、現在の技術の状態によれば、好ましくは合成/再発生のスイングモード (swing mode) で操作される2個の反応器Rを含み、 C_4 浄化流と純粋な C_3 、 C_5 および/または C_6 オレフィン流の排出を可能とする3段階蒸留の順序を好ましくは含む、反応装置を包含する。

10

【0090】

新しいラフィネートIIを新しいエチレンおよび再循環流 $C_2 =$ 、 $C_4 =$ / $C_4 =$ およびあるいは $C_5 =$ と共に、好ましくは固定層として操作される反応器Rに供給する。この反応器からの生成物流は、 $C_2 - C_6$ オレフィンおよびブタンを含み、蒸留D1で分留し、エチレンおよびプロピレンを含む低沸点留分を得、分解処理順序に供給されるか、好ましくは、次の蒸留カラムD3で分留され純粋なエチレンとプロピレン成分および、 C_4 オレフィンおよびブタン、そして形成された2 - ペンテンおよび3 - ヘキセンを含む高沸点留分が得られる。エチレンはD3の塔頂から取り除かれ、少なくとも部分的にメタセシス反応器に再循環される。カラムD1の底部留分は、次の、側面除去カラム (side-offtake column) または分離壁塔 (dividing wall column) として配列されてもよい、カラムD2で分留され、 C_4 オレフィンおよびブタンを含む低沸点留分を得、これは全部または部分的にメタセシス工程に再循環され、中間の沸点留分は、好ましくは2 - ペンテンからなり、全部または部分的にメタセシス工程に再循環され、所望の生成物留分は、好ましくは少なくとも99%の高い純度の3 - ヘキセンからなり、好ましくは排出される。

20

【0091】

本発明の方法で特定された態様は、結合されて反応蒸留単位を形成する反応器単位Rと蒸留カラムD1を提供する。

【0092】

図2で単純化された形態で示される、方法のフローダイアグラムは、現在の技術の状態によれば、好ましくは合成/再発生のスイングモードで操作される2個の反応器を含み、 C_4 浄化流および純粋な C_3 、 C_5 およびまたは C_6 オレフィン流を排出することを可能とする、4段階蒸留順序を含む、反応器単位を包含する。

30

【0093】

新しいラフィネートIIは新しいエチレンおよび再循環流 $C_2 =$ 、 $C_4 =$ / $C_4 =$ およびあるいは $C_5 =$ とともに反応器Rに供給され、好ましくは固定層として操作される。この反応器からの生成物流は、 $C_2 - C_6$ オレフィンおよびブタンを含み、蒸留D1で分留し、エチレンとプロピレンを含む低沸点留分を与え、エチレンとプロピレンは、分解の処理順序へ供給されるか、好ましくは、さらに蒸留カラムD4で分留して、純粋なエチレンおよびプロピレン成分を与え、および C_4 オレフィンとブタンおよび形成された2 - ペンテンおよび3 - ヘキセンを含む高沸点留分を与える。D4の塔頂で取り除かれたエチレンは、少なくとも部分的にメタセシス反応器へ再循環される。カラムD1からの底部留分は、さらにカラムD2で分留され、 $C_4 -$ オレフィンおよびブタンを含む低沸点留分を与える。低沸点留分は、全部または部分的にメタセシス工程へ再循環され、2 - ペンテンおよび3 - ヘキセンを含む高沸点留分は、カラムD3で分留され、純粋な2 - ペンテンを塔頂生成物として与える。これは、全部または部分的にメタセシス反応器へ再循環され、 C_6 の所望の生成物留分は、少なくとも99%のヘキセンを含み、排出される。

40

【0094】

触媒としては、文献により公知の不均一レニウム触媒が好ましく、例えば、 $- Al_2 O_3$ または混合担体、例えば $SiO_2 / Al_2 O_3$ 、 $B_2 O_3 / SiO_2 / Al_2 O_3$ また

50

は異なった金属含量を持つ $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 上の Re_2O_7 が挙げられる。酸化レニウムの含量は、選択された担体とは関係なく、1 から 20 %、好ましくは 3 から 10 % である。

【0095】

触媒は、新しくか焼された形態で使用され、さらに活性化（例えばアルキル化剤）の必要がない。不活性化した触媒は、温度が 400 より上で、空気の流れ中で炭素残渣を何度も焼き去り、不活性ガスの雰囲気下で冷却することにより再生することができる。

【0096】

不均一触媒の比較は、 $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が非常に穏やかな反応条件（ $T = 20 - 80$ ）でさえ活性であり、一方 $\text{MO}_3 / \text{SiO}_2$ （ $M = \text{Mo}, \text{W}$ ）が温度が 100 ~ 150 より高い場合に限り活性があり、そのため $\text{C} = \text{C}$ 二重結合の異性化が 2 番目の反応でおこる可能性があることを示している。

【0097】

さらに以下の物質を挙げることができる。

・ $\text{WO}_3 / \text{SiO}_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ と SiO_2 から製造される。J. Mol. Catal. 1995, 95, 75-83

・ 3 成分系 $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OR})_2]_n$ 、 SnEt_4 および AlCl_3 から成る。J. Mol. Catal. 1991, 64, 171-178 および J. Mol. Catal. 1989, 57, 207-220・高い活性の前触媒からのニトロモリブデン（VI）錯体。J. Organomet. Chem. 1982, 229, $\text{C}_{19} - \text{C}_2$

・ 不均一の、 SiO_2 に担持された MoO_3 および WO_3 触媒。J. Chem. Soc., Faraday Trans. / 1982, 78, 2583-2592

・ 担持された Mo 触媒。J. Chem. Soc., Faraday Trans. / 1981, 77, 1763-1777

・ 活性タングステン触媒の前駆体。J. Am. Chem. Soc. 1980, 102(21), 6572-6574

・ アセトニトリル（ペンタカルボニル）タングステン。J. Catal. 1975, 38, 482-484

・ 触媒前駆体としてのトリクロロ（ニトロシル）モリブデン（II）。Z. Chem. 1974, 14, 284-285

・ $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3 / \text{EtAlCl}_2$ 。J. Catal. 1974, 34, 196-202

・ $\text{WCl}_6 / n - \text{BuLi}$ 。J. Catal. 1973, 28, 300-303

・ $\text{WCl}_6 / n - \text{BuLi}$ 。J. Catal. 1972, 26, 455-458

FR 2 72 6563 : $\text{O}_3\text{ReO}[\text{Al}(\text{OR})(\text{L})\text{xO}]_n\text{ReO}_3$ 、 $\text{R} = \text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 炭化水素、 $n = 1 - 10$ 、 $x = 0$ または 1、 $\text{L} =$ 溶媒

EP - A - 1 91 0675、EP - A - 1 290 474、BE 899 897 : タングステン、2 位置換フェノキシド基、ハロゲン、アルキルまたはカルペン基を含む 4 個の他の配位子を含む触媒組成物。

【0098】

FR 2 499 083 : タングステン、モリブデンまたはレニウムのルイス酸とのオキシ遷移金属錯体を含む触媒組成物。

【0099】

US 4 060 468 : タングステン塩、酸素含有の芳香族化合物、例えば 2, 6 - ジクロロフェノール、および所望なら酸素分子を含む触媒組成物。

【0100】

BE 776 564 : 遷移金属の塩、有機金属化合物およびアミンを含む触媒組成物。

【0101】

使用される触媒、特に担持された触媒のサイクルタイムを向上させるため、供給を吸着床（防護床）により精製することが推奨される。防護床は、 C_4 流を乾燥し、次のメタセシス工程の触媒毒として働く可能性のある物質を除去する。好ましい吸着剤として、 Selexsorb CD および CDO 、および 3 オンゲストロームおよび NaX モレキュラーシーブ（13X）が挙げられる。精製は、好ましくはすべての成分が液相として存在するように温度と圧力を選択して、乾燥塔で行なわれる。所望なら、精製工程では、次のメタセ

10

20

30

40

50

シス工程のために供給を余熱することが行なわれる。複数の精製工程を結合するか、直列に連結することが有利である。

【0102】

メタセシス工程の圧力と温度は、すべての成分が液相として存在するように選択される(通常0から150、好ましくは、20から80; 圧力は 2×10^5 から 200×10^5 Pa)。変法として、特に供給流が比較的高いイソブテン含量を有する場合に、反応を気相で行なうか、および/またはより低い活性をもつ触媒を使用することが有利である。

【0103】

反応は一般に、1秒から1時間後、好ましくは30秒から30分後に完結する。反応は、加圧ガス器、流管、反応蒸留装置などの反応器中、好ましくは流管中で、連続的または回

10

【0104】

実施例

[実施例1]

粗製C₄留分の2段階選択的水素化の連続実験

第1段階

43.7%のブタジエン(ブテニンおよびブチンを含む)、14.3%の1-ブテン、7.8%の2-ブテンおよび7.2%のn-ブタンの構成を持つ粗製C₄留分を、175標準状態L/時間の水素と、0.3% Pd/AI₂O₃不均一触媒を用いて、連続的に操作された管型反応器で、粗製C₄留分の新しい供給流が1kg/時間、8.2kg/時間の循環、LHSVが9.0/時間および反応器の入り口温度20で反応させた。ブタジエンの転化率95.2%、全ブテンの選択性99.6%および1-ブテンの選択性56.5%がこれらの条件下の選択的水素化の第一段階で達成された。

20

【0105】

第2段階

第一段階の選択的水素化からの典型的な反応生成物は、0.53%のブタジエン(ブテニンおよびブチンを含む)、27.09%の1-ブテン、14.6%の2-ブテンおよび11.0%のn-ブタンを含み、20標準状態L/時間または10標準状態L/時間の水素と、0.3% Pd/AI₂O₃不均一触媒(HO-13L)を用いて、連続的に操作された管型反応器で、第一段階からの反応生成物の新しい供給流が1.7kg/時間、3.0kg/時間の循環、LHSVが15/時間および反応器の入り口温度が60、反応器の出口温度が70または67で反応させる。ブタジエン転化率99.8%または98.5%において、これらの条件は、残留ブタジエン含量が10ppmまたは8ppmであり、n-ブタンの形成が2.7%または1.3%および2-ブテンの1-ブテンに対する異性体比が3.4または1.5であるラフィネートI流を与える。

30

【0106】

[実施例2]

イソブタノールとのエーテル化によるイソブテンの分離の連続実験

3段階反応器カスケードで、ラフィネートIおよびイソブタノールを頂上から下へ、酸イオン交換体の固定層を満たしつつ通過させる。供給中のイソブタノールのイソブテンに対する比は1.2に設定される。反応器の入り口温度は40であり、反応器の出口温度は65であり、反応圧力は 8×10^5 Paである。第一段階の後に測定されたイソブテンの転化率は85%である。第2段階の、類似の寸法の反応器では、転化率は95%に上昇し、反応器の入り口温度は40、出口温度は50、反応圧力は 8×10^5 Paである。第3段階の、著しく大きな反応器では、平衡転化が達成され、反応器の入り口温度と出口温度が各々40であり、反応圧力は 8×10^5 Paである。蒸留によりイソブチルtert-ブチルエーテルを除去した後の、これらの条件下で残るラフィネート流は、0.7%のイソブテンの残量を有する。

40

【0107】

[実施例3]

50

a) プロピレンの最適化を目的とし、エチレンの添加を伴うラフィネート I I の単段階メタセシスの連続的実験

モレキュラーシーブ 13X を含む吸着床を用いて、供給の精製をした後、 $10.44 \text{ kg} / \text{時間}$ の、 18.9% の 1 - ブテン、 66.1% の 2 - ブテンおよび 15.0% のブタンを含む C_4 留分と $2.75 \text{ kg} / \text{時間}$ のエチレンと共に、不均一 $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を含む管型反応器を通して、液相で 50°C 、 $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下連続的に通過させる。反応生成物は、滞留時間 5 分間の後、3 段階蒸留の順序で分留される。低沸点 C_2 / C_3 相が最初のカラムの頂上から取り除かれ、第 2 段階で純度の高い蒸留が行なわれる。これは $9.62 \text{ kg} / \text{時間}$ の PG プロピレンを与える。このカラムの頂上で得られたエチレンの全ては、メタセシス工程へ戻される。第 1 段階のカラムからの、 $C_4 - C_6$ オレフィンおよびブタンを含む底部留分は、ほとんどの低沸点 C_4 留分が塔頂から分離されメタセシス反応へ戻される、第 3 段階のカラムへ供給される。中間の沸点の留分として取り去られ、 98.5% の cis/trans - 2 - ペンテンを含む C_5 オレフィン留分の大部分は、メタセシス反応器へ戻される。このカラムの底部から得られた $1.38 \text{ kg} / \text{時間}$ の高沸点留分は、 99.5% の cis/trans - 3 - ヘキセンを含んでいた。

【0108】

$2.19 \text{ kg} / \text{時間}$ の C_4 浄化流で決定された総ブテンの転化率は、 93.1% およびエチレン転化率は $> 99\%$ であった。

【0109】

b) 減少したエチレンの使用における、プロピレンおよび 3 - ヘキセンを与えるラフィネート I I の単段階メタセシスの連続的実験

モレキュラーシーブ 13X を含む吸着床を用いた供給の精製の後に、 $10.44 \text{ kg} / \text{時間}$ の、 37.8% の 1 - ブテン、 47.2% の 2 - ブテンおよび 15.0% のブタンを含む C_4 留分を、 $1.38 \text{ kg} / \text{時間}$ のエチレンと共に、不均一 $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を含む管型反応器を通して、液相で 50°C 、 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下連続的に通過させる。反応生成物は、滞留時間 5 分間の後、3 段階蒸留の順序で分留される。低沸点 C_2 / C_3 相が最初のカラムの頂上から取り除かれ、第 2 段階で純度の高い蒸留が行なわれる。これは $6.88 \text{ kg} / \text{時間}$ の PG プロピレンを与える。このカラムの頂上で得られたエチレン留分の全ては、メタセシス工程へ戻される。第 1 段階のカラムからの、 $C_4 - C_6$ オレフィンおよびブタンを含む底部留分は、ほとんどの低沸点 C_4 留分が塔頂から分離され、メタセシス反応に戻される第 3 段階のカラムへ供給される。中間の沸点の留分として取り去られ、 98.5% の cis/trans - 2 - ペンテンを含む C_5 オレフィン留分の大部分は、メタセシス反応器へ戻される。このカラムの底部から得られた $2.75 \text{ kg} / \text{時間}$ の高沸点留分は、 99.6% の cis/trans - 3 - ヘキセンを含んでいた。

【0110】

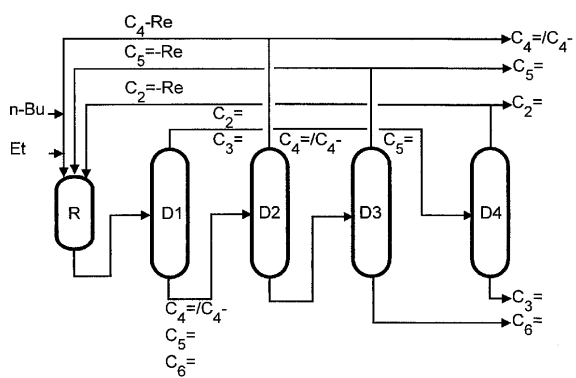
$2.20 \text{ kg} / \text{時間}$ の C_4 浄化流で決定された全ブテンの転化率は、 93.0% およびエチレン転化率は $> 99\%$ であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】反応装置を含んだ本発明の方法のフローダイアグラムである。

【図 2】反応装置を含んだ本発明の方法のフローダイアグラムである。

【圖 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	11/04	(2006.01)	C 0 7 C 11/04
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C 11/06
C 0 7 C	11/16	(2006.01)	C 0 7 C 11/16
C 0 7 C	41/06	(2006.01)	C 0 7 C 41/06
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ラルフ、シュルツ
ドイツ、6 7 3 4 6、シュパイア、マウルプロナー、ホーフ、3 5

(72)発明者 ズルフィア、フーバー
ドイツ、6 4 6 7 3、ツヴィンゲンベルク、ユンゲンハイマー、シュトラッセ、1 2 ゲー

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 6 3 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 8 6 4 5 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 8 2 5 0 6 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 1 7 3 4 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 0 9 0 1 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 7 2 6 1 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 6/02
C07C 11/06
C07C 11/107
C07C 7/04
C07C 7/10
C07C 7/163
C07C 7/152
C07C 7/177
C07C 2/10