

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】令和2年2月27日(2020.2.27)

【公表番号】特表2017-533931(P2017-533931A)

【公表日】平成29年11月16日(2017.11.16)

【年通号数】公開・登録公報2017-044

【出願番号】特願2017-525811(P2017-525811)

【国際特許分類】

C 07 C	5/48	(2006.01)
C 07 C	11/167	(2006.01)
C 07 C	9/16	(2006.01)
C 07 C	2/56	(2006.01)
C 07 C	11/06	(2006.01)
C 07 C	6/04	(2006.01)
C 07 C	11/02	(2006.01)
C 07 C	2/02	(2006.01)
C 07 C	7/08	(2006.01)
C 07 C	7/11	(2006.01)
C 07 C	7/04	(2006.01)

【F I】

C 07 C	5/48
C 07 C	11/167
C 07 C	9/16
C 07 C	2/56
C 07 C	11/06
C 07 C	6/04
C 07 C	11/02
C 07 C	2/02
C 07 C	7/08
C 07 C	7/11
C 07 C	7/04

【誤訳訂正書】

【提出日】令和2年1月15日(2020.1.15)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程：

A) 流動接触分解プラントからのブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテンおよび場合によって1,3-ブタジエンを含む出発ガス流aを準備する工程、

B) 出発ガス流aからイソブテンを分離し、ここで、ブタン、1-ブテン、2-ブテンおよび場合によって1,3-ブタジエンを含む物質流bを得る工程、

C) ブタン、1-ブテンおよび2-ブテンを含む物質流bと、任意に酸素含有ガスと、任意に水蒸気とを少なくとも1つの脱水素化帯域に供給し、1-ブテンおよび2-ブテンを脱水素化して1,3-ブタジエンにし、ここで、1,3-ブタジエン、ブタン、2-ブ

テン、水蒸気、低沸点炭化水素、高沸点副成分、任意に酸素、任意に炭素酸化物および任意に不活性ガスを含む生成ガス流 c を得る工程、

D ) 生成ガス流 c を冷却および圧縮し、ここで、少なくとも 1 つの水性の凝縮液流 d 1 と、1 , 3 - ブタジエン、ブタン、2 - プテン、水蒸気、低沸点炭化水素、任意に酸素、任意に炭素酸化物および任意に不活性ガスを含むガス流 d 2 とを得る工程、

E a ) ガス流 d 2 から、1 , 3 - ブタジエン、ブタンおよび 2 - プテンを含む C<sub>4</sub> 炭化水素を吸収剤に吸収させることによって、低沸点炭化水素、任意に酸素、任意に炭素酸化物、および任意に不活性ガスを含む凝縮不可能かつ低沸点のガス成分をガス流 e 2 として分離し、ここで、C<sub>4</sub> 炭化水素を含有した吸収剤流とガス流 e 2 とを得る工程、

E b ) 続いて、C<sub>4</sub> 炭化水素を含有した吸収剤流から C<sub>4</sub> 炭化水素を脱着し、ここで、C<sub>4</sub> 炭化水素流 e 1 を得る工程、

F ) C<sub>4</sub> 炭化水素流 e 1 を、1 , 3 - ブタジエンのための選択溶媒を用いる抽出蒸留によって、1 , 3 - ブタジエンおよび選択溶媒を含む物質流 f 1 と、ブタンおよび 2 - プテンを含む物質流 f 2 とに分離する工程

を含む、n - プテン類から 1 , 3 - ブタジエンを製造するための方法において、

工程 C ) で、流 b 中に含まれる 1 - プテンの少なくとも 90 % を反応させ、かつ

工程 F ) で、ブタンおよび 2 - プテンを含む生成流 f 2 を得て、

工程 F ) で得られたブタンおよび 2 - プテンを含む物質流 f 2 を、工程 G 1 ) 、 G 2 ) または G 3 ) :

G 1 ) 2 - プテンのブタンによるアルキル化によってイソオクタンにする工程、

G 2 ) 2 - プテンとエテンとのオレフィン - メタセシス反応によってプロペンにする工程、

G 3 ) 2 - プテンをオリゴマー化する工程

の 1 つまたは複数の工程にしたがってさらに反応させる

ことを特徴とする前記方法。

#### 【請求項 2】

工程 C ) の脱水素化を、酸化的脱水素化として実施することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 3】

工程 G 3 ) において、2 - プテンの C<sub>8</sub> - オリゴマーおよび C<sub>12</sub> - オリゴマーを製造することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

#### 【請求項 4】

工程 G 3 ) で得られた 2 - プテンオリゴマーを、流動接触分解プラントに供給することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 5】

工程 D ) が、以下の工程：

D a ) 生成ガス流 c を、冷却媒体と接触させることによって冷却して、高沸点副成分の少なくとも一部を凝縮する工程、

D b ) 残りの生成ガス流 c を少なくとも 1 つの圧縮段階で圧縮し、ここで、少なくとも 1 つの水性の凝縮液流 d 1 と、1 , 3 - ブタジエン、ブタン、n - プテン類、水蒸気、低沸点炭化水素、任意に酸素、任意に炭素酸化物、および任意に不活性ガスを含むガス流 d 2 とを得る工程

を含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 6】

工程 E a ) で使用される吸収剤は、芳香族炭化水素溶媒であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 7】

工程 F ) で使用される、1 , 3 - ブタジエンのための選択溶媒は、N - メチルピロリドンを含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 8】

### 以下の工程

H ) 段階 F ) からの 1 , 3 - ブタジエンおよび選択溶媒を含む物質流 f 1 を蒸留して、選択溶媒を含む物質流 h 1 と、 1 , 3 - ブタジエンを含む生成ガス流 h 2 とに分離する工程

を含むことを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 0 3

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 0 3】

1 , 3 - ブタジエンは、飽和炭化水素の熱分解によって製造することができる。通常の方法は、ナフサのスチームクラッキングであり、ここで、メタン、エタン、エテン、アセチレン、プロパン、プロペン、プロピレン、アレン、ブタン、ブテン、ブタジエン、ブチン、メチルアレン、C<sub>5</sub>炭化水素および高級炭化水素からの炭化水素混合物が得られる。スチームクラッカーの生成物中のブタジエンの割合は、クラッキング段階の運転条件（「苛酷性 (Schaerfe)」）に依存するが、特に供給流の組成にも依存する。例えば、供給物としてナフサを使用する場合の 1 , 3 - ブタジエンの収率は、低沸点炭化水素を使用する場合より高い傾向がある一方、供給物としてエタンを使用する場合、クラッキングプロセスにおいて、経済的に重要な量のブタジエンは得られない。したがって、スチームクラッckerの原料供給の変化またはブタジエンのますます高まる需要によって、局所的、地域的または世界的なブタジエンの供給不足が起こり得て、ここで、必要量は、スチームクラッckerからのブタジエンのみによってまかなえない。

#### 【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 3 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 3 0】

本課題は、以下の工程：

A ) FCC プラントからのブタン、1 - ブテン、2 - ブテンおよびイソブテン、ならびに任意に 1 , 3 - ブタジエンを含む出発ガス流 a を準備する工程、本方法の好ましい別法では、選択的水素化のための装置、例えばアルキンをオレフィンに変換させるため、またはジオレフィンをオレフィンに変換するために用いられる選択的水素化のための装置によって準備が行われてよい、

B ) 出発ガス流 a からイソブテンを分離し、ここで、ブタン、1 - ブテンおよび 2 - ブテンならびに任意に 1 , 3 - ブタジエンを含む物質流 b を得る工程、

C ) ブタン、1 - ブテンおよび 2 - ブテンを含む物質流 b と、任意に酸素含有ガスと、任意に水蒸気とを、少なくとも 1 つの脱水素化帯域に供給し、1 - ブテンおよび 2 - ブテンを脱水素化して 1 , 3 - ブタジエンにし、ここで、1 , 3 - ブタジエン、ブタン、2 - ブテン、水蒸気、酸素（任意）、低沸点炭化水素、高沸点副成分、炭素酸化物（任意）および不活性ガス（任意）を含む生成ガス流 c を得る工程、

D ) 生成ガス流 c を冷却および圧縮し、ここで、少なくとも 1 つの水性の凝縮液流 d 1 と、1 , 3 - ブタジエン、ブタン、2 - ブテン、水蒸気、酸素（任意）、低沸点炭化水素、炭素酸化物（任意）および不活性ガス（任意）を含むガス流 d 2 とを得る工程、

E a ) ガス流 d 2 から、1 , 3 - ブタジエン、ブタンおよび 2 - ブテンを含む C<sub>4</sub>炭化水素を吸収剤に吸収させることによって、低沸点炭化水素、酸素（任意）、炭素酸化物（任意）、および不活性ガス（任意）を含む凝縮不可能かつ低沸点のガス成分をガス流 e 2 として分離し、ここで、C<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流とガス流 e 2 とを得る工程、そして

E b ) 続いて、 $C_4$ 炭化水素を含有した吸収剤流から $C_4$ 炭化水素を脱着し、ここで、 $C_4$ 炭化水素流 e 1 を得る工程、

F )  $C_4$ 炭化水素流 e 1 を、1 , 3 - ブタジエンのための選択溶媒を用いる抽出蒸留によって、1 , 3 - ブタジエンおよび選択溶媒を含む物質流 f 1 と、ブタンおよび2 - プテンを含む物質流 f 2 とに分離する工程

を含む、n - プテン類から1 , 3 - ブタジエンを製造するための方法において、

工程 C ) で、流 b 中に含まれる1 - プテンの少なくとも90 %、好ましくは少なくとも95 %、特に好ましくは少なくとも99 %を反応させ、かつ

工程 F ) で、ブタンおよび2 - プテンを含む生成流を提供することを特徴とする方法によって解決される。

#### 【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 3 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 3 4】

脱水素化段階の生成混合ガスから分離された $C_4$ カット（主にブタン、1 , 3 - ブタジエンおよび2 - プテン）は、ブタジエン抽出に供給され、その結果、残りの流は、実質的にブタン（n - ブタンおよびイソブタン）ならびに2 - プテン（シス - 2 - プテンおよびトランス - 2 - プテン）を含む。ここで、脱水素化段階は、特に酸化的脱水素化の場合、1 - プテンは事実上、定量的に反応するが、未反応の2 - プテンは、脱水素化の生成ガス流中に残るように実施されてよい。本発明による方法の段階 C ) 、 D ) 、 E ) および F ) は、一般的な製油所の基礎構造において、1 - プテンと比べて2 - プテンを富化するための水素異性化装置、および酸素化物の除去のための装置に代わりうる。水素化装置は、脱水素化のための好適な出発ガス流を準備するために、例えばアセチレン、アルキンまたは1 , 2 - ブタジエンを除去するために備えられてよい。ブタンは、脱水素化段階ではほぼ不活性に挙動する。酸素化物、例えばホルムアルデヒド、ギ酸、アセトアルデヒド（Acetyldehyde）、酢酸、アクリロレン、アクリル酸、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸、メタクロレン、メタクリル酸、クロトンアルデヒド、クロトン酸、メチルビニルケトン、フラン、無水マレイン酸、スチレン、ベンズアルデヒド、安息香酸、無水フタル酸、フルオレノン、アントラキノンおよびブチルアルデヒドは、本発明による方法において、特に段階 D ) 、 E ) および F ) で分離される。酸素化物に対する分離性能が充分ではないか、またはさらなる方法、特に工程 G 1 ) 、 G 2 ) および G 3 ) の場合にさらに高い分離性能が有利であることが望ましい場合、好ましい別法では、物質流 f 2 中の酸素化物の濃度をさらに下げるさらなるプロセス工程が、段階 C ) または後々の段階の後で実施されてよい。

#### 【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 3 7

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 3 7】

一般的に、出発ガス流 a として準備される FCC プラントからの $C_4$ 生成留分は、「クラッキング苛酷性」に応じて、約0 . 2 体積%から1 . 0 体積%までの1 , 3 - ブタジエン、約10 体積%から20 体積%までの1 - プテン、10 体積%から30 体積%までの2 - プテン（シス - 2 - プテンおよびトランス - 2 - プテン）、約15 体積%から25 体積%までのイソブテン、5 体積%から15 体積%までのn - ブタンおよび25 体積%から40 体積%までのイソブタンを含む。

#### 【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0 0 3 8

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 3 8】

【表 1】

第1表 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published Online: 31 JAN 2014 Buteneによる中程度の「クラッキング苛酷性」でのFCCプラントのC4生成留分の成分の一般的な組成(質量%)

成分	FCC	スチームクラッカー
イソブタン	37	2
n-ブタン	13	6
イソブテン	15	26
1-ブテン	12	14
トランス-2-ブテン	12	5
シス-2-ブテン	11	4
1,3-ブタジエン	< 0.5	43

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 5 4

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 5 4】

n - ブテン類の高い全転化率で酸化的脱水素化(ODH)を実施するためには、酸素のn - ブテン類に対するモル比率が少なくとも0 . 5である混合ガスが好ましい。酸素のn - ブテン類に対する比率が0 . 55から10までである場合に行われるのが好ましい。この値を調節するために、出口ガスは、酸素または酸素含有ガス、および場合によってさらなる不活性ガス、メタンまたは水蒸気と混合されてよい。得られた酸素含有混合ガスは、次に、オキシ脱水素化に供給される。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 7 0

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 7 0】

続いて、吸収工程E a )では、ガス流d 2から、1 , 3 - ブタジエン、ブタンおよびn - ブテン類を含むC<sub>4</sub>炭化水素を吸収剤に吸収させることによって、低沸点炭化水素、場合によって酸素、場合によって炭素酸化物、および場合によって不活性ガスを含む凝縮不可能かつ低沸点ガス成分が、ガス流e 2として分離され、ここで、C<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流とガス流e 2とが得られ、それに続く脱着工程E b )で、C<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流からC<sub>4</sub>炭化水素が脱着され、ここで、C<sub>4</sub>炭化水素流e 1が得られる。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 7 2

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 7 2】

ガス流e 2は、オフガス処理に供給されてもよい。好ましくは、工程E a )は、工程E a 1 )、E a 2 )およびE b )を含む：

E a 1 ) 1 , 3 - ブタジエン、n - プテン類およびブタンを含むC<sub>4</sub>炭化水素を高沸点吸収剤に吸収させ、ここで、C<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流と、ガス流f 2とを得る工程、

E a 2 ) 工程E a 1 ) からのC<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流から、凝縮不可能なガス流によるストリッピングによって酸素を除去する工程、

E b ) C<sub>4</sub>炭化水素を含有した吸収剤流からC<sub>4</sub>炭化水素を脱着して、ここで、実質的にC<sub>4</sub>炭化水素からなり、酸素を100 ppm未満含むC<sub>4</sub>炭化水素流f 1を得る工程。

#### 【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0074

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0074】

吸收段階は、当業者に公知の、任意の好適な吸收塔で実施されてよい。吸收は、生成ガス流d 2を吸収剤に単に通すことによって行われてよい。しかし、吸收は、塔または回転式吸収装置で行われてもよい。ここで、並流、向流または十字流で実施されてよい。好ましくは、吸收は向流で実施される。好適な吸收塔は、例えばバブルキャップトレイ、遠心トレイおよび/またはシープトレイを備える棚段塔、規則充填物、例えば100 m<sup>2</sup> / m<sup>3</sup>から1000 m<sup>2</sup> / m<sup>3</sup>までの比表面積を有するシートメタル充填物、例えばM e l l a p a k (登録商標) 250 Yを備える塔、および不規則充填物を備える塔である。しかし、かん液塔(Riesel tuerme)および噴霧塔、グラファイトブロック吸収装置(Graphit blockabsorber)、表面吸収装置、例えば厚膜吸収装置および薄膜吸収装置(Dickschicht und Duennschichtabsorber)、ならびに回転塔、ディスクスクラバー、クロススプレースクラバー(Kreuzschleierwaescher)および回転スクラバーも考慮される。

#### 【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0076

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0076】

一般的に、吸収段階で使用される不活性の吸収剤は、高沸点の非極性溶媒であり、分離されるC<sub>4</sub>炭化水素混合物は、この溶媒中で、その他の分離されるガス成分より明らかに高い溶解度を有している。好適な吸収剤は、比較的非極性の有機溶媒であり、例えば、脂肪族C<sub>8</sub> ~ C<sub>18</sub>-アルカン、または芳香族炭化水素、例えば、パラフィン蒸留からの中油留分、トルエン、または嵩高い基を有するエーテル、またはこれらの溶媒の混合物であり、ここで、これらの溶媒に、極性溶媒、例えば1,2-ジメチルフタレートが加えられていてよい。好適な吸収剤は、さらに安息香酸およびフタル酸と直鎖C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>-アルカノールとのエステル、ならびにいわゆる熱媒油、例えばビフェニルおよびジフェニルエーテル、そのクロロ誘導体ならびにトリアリールアルケンである。好適な吸収剤は、ビフェニルおよびジフェニルエーテルからなる混合物(好ましくは共沸組成物として)、例えば市販のDiphyl (登録商標)である。しばしば、この溶媒混合物は、ジメチルフタレートを0.1質量%から25質量%までの量で含む。

#### 【誤訳訂正12】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0094

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0094】

レニウム含有触媒は、好ましくは、少なくとも1質量%の酸化物形態のレニウムを、少

なくとも 7.5 質量 % が高表面酸化アルミニウム、殊に好ましくはガンマ - 酸化アルミニウムからなる担体上に含むものである。5 質量 % から 1.2 質量 % の間のレニウム含有量を有し、純粹なガンマ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持されている触媒が特に好ましい。触媒は、活性を高めるために、さらにドーパント、例えば Nb、Ta、Zr、Ti、Fe、Mn、Si、Mo、W の酸化物、リン酸塩または硫酸塩を含んでもよい。触媒は、少なくとも  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有し、少なくとも  $0.3 \text{ ml/g}$ 、好ましくは少なくとも  $0.4 \text{ ml/g}$  の細孔容積を有している。好適なレニウム含有触媒は、例えば独国特許出願公開第 102004009804、独国特許出願公開第 102004009805、または独国特許出願公開第 102004009803に記載されている。

【誤訳訂正 13】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0117

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0117】

1, 3 - ブタジエンを含む物質流 h 2 中には、さらなる不純物、例えばプロピル（メチルアセチレン）、1, 2 - ブタジエン、C<sub>5</sub>炭化水素または場合によって少量の酸素化物が含まれていることがある。本方法の 1 つの実施形態では、1 つまたは複数のさらなる工程において、物質流 h 2 から高沸点物が除去される。これは、例えば 2 段階の蒸留によって行われる。第一の蒸留では、高沸点物、例えばプロピルは、頂部を介して分離することができる。先行する塔の底部流の第二の蒸留では、1, 3 - ブタジエンが頂部を介して分離される一方、高沸点物、例えば 1, 2 - ブタジエンまたは C<sub>5</sub>炭化水素は、底部流中に残留している。物質流 h 2 中の不純物のスペクトルは、種々のパラメーターに依存する。一般的に、C<sub>5</sub>炭化水素、1, 2 - ブタジエンまたはプロピルは、物質流 b 1 によって物質流 h 2 に到達する。物質流 b 1 中の不純物のスペクトルは、使用されるクラッカー供給物の組成およびクラッキング苛酷性にも依存する。酸素化物は、場合によって、脱水素化段階から物質流 f 1 に連行され、この物質流 f 1 によって、場合によって物質流 h 2 にまで到達することがある。物質流 f 1 中の不純物のスペクトルは、脱水素化段階における方法条件、ならびに方法段階 D )、E a ) および E b ) の分離性能にも依存する。一般的に、方法段階 E ) は、場合によってなおも存在している物質流 e 1 中の酸素化物が、実質的に物質流 f 1 と分離されて、物質流 f 2 に到達するように設計される。