

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142433号

(P5142433)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013. 2. 13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 2/28 (2006. 01)	C O 7 C 2/28
C O 7 C 2/10 (2006. 01)	C O 7 C 2/10
C O 7 C 2/12 (2006. 01)	C O 7 C 2/12
C O 7 C 11/02 (2006. 01)	C O 7 C 11/02
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-258720 (P2001-258720)	(73) 特許権者	507391775
(22) 出願日	平成13年8月28日 (2001. 8. 28)		イネオス ユーローブ リミテッド
(65) 公開番号	特開2002-87996 (P2002-87996A)		イギリス エスオー43 7エフジー ハ
(43) 公開日	平成14年3月27日 (2002. 3. 27)		ンプシャー リンドハースト チャペル
審査請求日	平成20年8月13日 (2008. 8. 13)		レーン ホークスリース
(31) 優先権主張番号	10042280. 2	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成12年8月29日 (2000. 8. 29)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100084009
(31) 優先権主張番号	10103834. 8		弁理士 小川 信夫
(32) 優先日	平成13年1月29日 (2001. 1. 29)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 i-ブテン含有C₄流からのDIBの選択的製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) C₄ラフィネートIを貴金属触媒での第1水添異性化(A)にかけ、これを30～90℃、5～30バール、1～30h⁻¹のLHSVにて行うと共に液体C₄ラフィネートIの1リットル当たり3～20標準リットルの気体水素を用い、この量はC₄ラフィネートI中に残存する高不飽和化合物を水素化するのに要する水素の量より大であり；

(b) 工程(a)からの水添異性化生成物を分別カラム(B)にて分別蒸留し、これを5～25バールおよびこの圧力下で確立された温度にて行うと共に2-ブテンおよびn-ブテンを底部生成物(4)として取り出し、かつi-ブテンおよびi-ブタンを頂部(8)にて取り出し；

(d) 工程(b)におけるカラムの頂部からの生成物を凝縮させ、2つの部分に分割すると共に第1部分を貴金属触媒で第3水添異性化(D)にかけ、この水添異性化を30～90℃、5～30バール、1～30h⁻¹のLHSVにて行うと共に凝縮液1リットル当たり0.3～2.0標準リットルの気体水素を用い、工程(a)および(d)における水添異性化条件は同一もしくは異なるものとし、工程(d)からの水添異性化生成物を工程(b)の分別カラムに循環させ；

(e) 工程(b)におけるカラムの頂部からの凝縮生成物の第2部分を反応カラムに導入し、ここでC₄炭化水素を50～100℃で気化させると共に酸性不均質触媒上に通過させることを特徴とするi-ブテン含有C₄ラフィネートIからのジイソブチレン(DIB)の製造方法。

【請求項 2】

(a) C₄ラフィネート I を貴金属触媒での第 1 水添異性化 (A) にかけて、これを 30～90℃、5～30 バール、1～30 h⁻¹の LHSV にて行うと共に液体 C₄ラフィネート I の 1 リットル 当たり 3～20 標準リットルの気体水素を用い、この量は C₄ラフィネート I における高不飽和化合物を水素化するのに要する水素の量より大であり；

(b) 工程 (a) からの水添異性化生成物を分別カラム (B) にて分別蒸留し、これを 5～25 バールおよびこの圧力下で確立された温度にて行うと共に 2-ブテンおよび n-ブテンを底部生成物 (4) として取り出し、かつ i-ブテンおよび i-ブタンを頂部 (8) にて取り出し；

(c) 側流 (5、7) をこの分別カラム (B) から取り出して貴金属触媒で第 2 水添異性化 (C) にかけて、この水添異性化を 30～90℃、5～30 バール、1～30 h⁻¹の LHSV にて行うと共に C₄ラフィネート I の 1 リットル 当たり 3～20 標準リットルの気体水素を用い、かつ工程 (a) および (c) における水添異性化条件は同一もしくは異なるものとし、工程 (c) からの水添異性化生成物を、工程 (b) の分別カラムに循環させ；

(d) 工程 (b) におけるカラムの頂部からの生成物を凝縮させ、2つの部分に分割すると共に第 1 部分を貴金属触媒で第 3 水添異性化 (D) にかけて、この水添異性化を 30～90℃、5～30 バール、1～30 h⁻¹の LHSV にて行うと共に凝縮液 1 リットル 当たり 0.3～2.0 標準リットルの気体水素を用い、工程 (a) および (d) における水添異性化条件は同一もしくは異なるものとし、工程 (d) からの水添異性化生成物を工程 (b) の分別カラムに循環させ；

(e) 工程 (b) におけるカラムの頂部からの凝縮生成物の第 2 部分を反応カラムに導入し、ここで C₄炭化水素を 50～100℃で気化させると共に酸性不均質触媒上に通過させることを特徴とする i-ブテン含有 C₄ラフィネート I からのジイソブチレン (DIB) の製造方法。

【請求項 3】

工程 (a)、(c) および／または (d) を 50～60℃の温度にて行う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 (a)、(c) および／または (d) を 10～20 バールの圧力にて行うことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (a) および／または (d) を 5～30 h⁻¹の LHSV にて行うことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) を 8～12 バールにて行うことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 7】

分別カラム (B) からの側流をカラムの中間のレベルにて入口 (3) の上方で取り出し、水添異性化生成物を分別カラムに取出点より上方にて循環させることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (d) からの水添異性化生成物を工程 (b) の分別カラムにその上側 1/3 (upper third) に循環させることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (e) にて i-ブテンを触媒で 40～100℃にて二量化させることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (e) を 3～30 バールにて行うことを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 11】

工程 (e) を $5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ の LHSV にて行うことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (e) における触媒をカラム充填物に存在させることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

不活性 C_4 -炭化水素を工程 (e) における反応カラム (E) の頂部に凝縮させ、この凝縮液の 1 部をカラムに循環させて反応熱を除去しうると共に他の部分を取り出しうること特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 14】

工程 (e) にて二量化生成物を反応カラム (E) の底部 (13) にて取り出すことを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

工程 (e) における二量化につき使用される触媒が不均質、無機もしくは有機の触媒であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

工程 (e) における二量化につき使用される触媒が、酸性ゼオライト、シリカゲル、酸性 Al_2O_3 、酸性シート状シリカ、骨格シリケート、酸ドープ支持材料またはゲル状もしくは多孔質の H^+ 型における陽イオン交換体であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のい

20

【請求項 17】

工程 (e) を $5 \sim 20$ バールにて行うことを特徴とする請求項 9 ～ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は C_4 ラフィネート I に存在する i -ブテンの選択的二量化方法に関するものであり、ラフィネート I の第 1 水添異性化、カラムでの蒸留による 2-ブテンおよび n -ブタンのその後の除去、およびカラム頂部からの i -ブテン含有生成物の部分の選択的二量化からなる各工程を含む。

30

【0002】

【従来の技術】

i -ブテンのダイマーは 2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテンおよび 2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテンである。これらはそれぞれまだ二重結合を有し、オキシ法に移送し或いはエステル化にかけて、たとえばジイソブチレン (DIB) からイソノニルアルコールおよび/次いでジノニルフタレートを生成させることができ、或いは DIB の直接的エステル化の場合はジオクチルフタレートを生成させてターモプラスチック用の可塑剤として使用する。さらにトリイソブテンを処理してドデシルメルカプタン、すなわちゴム補助剤を生成させることもできる。最後に DIB または水素化によりそこから得られたオクタンを自動車燃料に添加することも挙げられる。

40

【0003】

i -ブテンを多くの求電性触媒にてオリゴマー化させうることも既に知られている [オラー、モラウア、ハイドロカーボン・ケミストリー、ウィリー、1995]。たとえば酸性イオン交換体もしくはペンタシルゼオライトを用いるプロセスが記載されている。これら方法の欠点は DIB の低選択率である。何故なら、これらプロセスは常に主生成物だけでなく i -ブテンの高級オリゴマー、すなわちトリイソブテン (C_{12})、テトライソブテン (C_{16})、ペンタイソブテン (C_{20}) などをも生成し、その性質はオリゴマー化の程度が増大するにつれて一層減少するからである。この種のプロセスに続き生成化合物の分離を行わねばならない。

50

【0004】

供給流が *i*-ブテンだけでなく 1-ブテンもしくは 2-ブテンをも含有すれば、DIB に対する選択率がさらに減少する。何故なら、C₈ 生成物が *i*-ブテンおよび 1-ブテンもしくは 2-ブテン（コダイマーとして知られる）から高変換率にて同時生成されるからである。

【0005】

DIB の沸点に近接するその沸点に基づき、これらは合理的コストで分離除去することができず、従ってプロセスの損失源となる。

【0006】

この理由から、DIB に対する極めて高い選択率を有するプロセスが探求される。選択率を増大させる 1 つの方法は、US 5 877 372 号に開示されたようなオクタンおよび酸素化合物による *i*-ブテンの高希釈である。しかしながら、未反応 *i*-ブテンおよび不活性物質は、このプロセス中で分離させかつ循環させねばならない。

10

【0007】

他のルートが EP 0 008 860 A1 号に記載されており、ここでは触媒を蒸留カラムにおけるワイヤメッシュポケットに装備する。この方法においては、約 50 % の *i*-ブテン含有量と 25 % の 1-ブテン含有量とを有するラフィネート I を低圧力にて処理する。これにも拘わらず、分離が実質的に不可能であるコダイマーが主たる副生物となる。さらに、低 *i*-ブテン変換率および／従って *i*-ブテン損失をこの方法では許容せねばならない。

20

【0008】

EP 0 850 904 A1 号は、水添異性化反応器を各種の蒸留カラムに適当に連結させることによる C₄ ラフィネート I における *i*-ブテンからの 1-ブテンおよび 2-ブテンの分離を記載している。しかしながら、その目的は極めて純粋な *i*-ブテン流を単離することである。

【0009】

DE 196 46 405 A1 号は 1-／2-ブテン含有 C₄ 流からの *i*-ブテンの選択的オリゴマー化を記載しており、特に面倒な 1-ブテンを水添異性化により 2-ブテンまで変換させると共に 2-ブテンを蒸留により *i*-ブテンから分離する。得られた *i*-ブタン／*i*-ブテン流を、反応器にて不均質酸触媒でオリゴマー化させる。除去困難であるコダイマーは実質的に生成せずに C₁₂-オリゴマーが主たる生成物を構成する。

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

この背景に鑑み本発明の課題は、DIB を高変換率および高選択率にて *i*-ブテンと 1-／2-ブテンとブタンとからなる流れから製造しうよう公知方法を改良することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、請求項 1 に記載の特徴を有する方法により解決される。

【0012】

40

i-ブテン含有 C₄ ラフィネート I からのジイソブチレン（DIB）の製造方法は、

（a） C₄ ラフィネート I を貴金属触媒にて第 1 水添異性化にかけ、これを 30～90 °C（好ましくは 50～60 °C）、5～30 バール（好ましくは 10～20 バール）、1～30 h⁻¹（好ましくは 5～30 h⁻¹）の LHSV にて行うと共に、C₄ ラフィネート I における高不飽和化合物の水素化に要する水素の量よりも多い液体 C₄ ラフィネート I の 1 リットル当たり 3～20 標準リットルの気体水素を使用し；

（b） 工程（a）からの水添異性化生成物を分別カラムにて分別蒸留し、これを 5～25 バール（好ましくは 8～12 バール）およびこの圧力下に確立される温度にて行い、2-ブテンおよび *n*-ブタンを底部生成物として取り出すと共に *i*-ブテンおよび *i*-ブタンを頂部にて取り出し；

50

(c) 必要に応じ、この分別カラムから側流を入口の上方（好ましくはカラムの中間レベルにて）抜き取って、これを貴金属触媒にて第2水添異性化にかけ、この水添異性化を30～90℃（好ましくは50～60℃）5～30バール（好ましくは10～20バール）、1～30h⁻¹のLHSVにて行うと共にC₄ラフィネートIの1リットル当たり3～20標準リットルの気体水素を使用し、工程（a）および（c）における水添異性化条件を同一または異なるものとし、水添異性化生成物を工程（b）で使用された分別カラムに好ましくは取出点より上方にて循環させ；

(d) 工程（b）におけるカラムの頂部からの生成物を凝縮させ、これを2つの部分に分割すると共に第1部分を貴金属触媒での第3水添異性化にかけ、この水添異性化を30～90℃（好ましくは50～60℃）、5～30バール（好ましくは10～20バール）、1～30h⁻¹（好ましくは5～30h⁻¹）のLHSVにて行うと共に凝縮液1リットル当たり0.3～20標準リットルの気体水素を用い、工程（a）および（d）における水添異性化条件を同一もしくは異なるものとし、工程（d）からの水添異性化生成物を工程（b）の分別カラムに好ましくはその上側1/3（upper third）循環させ；

(e) 工程（b）におけるカラムの頂部から凝縮生成物の第2部分を反応カラムに導入し、ここでC₄炭化水素を好ましくは50～100℃にて気化させると共に酸性不均質触媒上に流してi-ブテンを二量化させ、二量化を40～100℃、3～30バール（好ましくは5～20バール）および5～50h⁻¹のLHSVにて行う

各工程からなっている。触媒は特殊なカラム充填物（たとえば供給流からのDIBの分離を可能にするタイプMONTZマルチパックIの市販充填物）に存在させることができる。かくして不活性C₄炭化水素は反応カラムの頂部にて凝縮することができ、この凝縮液の1部をカラムに循環させて反応熱を除去しうると共に、他の部分を抜き取って二量化生成物（すなわちC₈-炭化水素）を反応カラムの底部で抜き取ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の方法においてC₄流はかくして1-ブテンおよび2-ブテンが主として除去され、次いで反応カラムに装着された酸性触媒で二量化される。この反応カラムへの供給流はi-ブテンの他にブタンをも含有し、固定床における反応温度を反応熱の除去により調節自在にする。本発明の方法は、特に工程（c）（適宜）および（e）にて、DE 196 46 405 A1号から公知の方法とは相違する。

【0014】

i-ブテン含有C₄混合物としては、クラッカー生成物の粗製C₄蒸留フラクションからそこに存在する1, 3-ブタジエンを抽出により除去すると共にこれを経済的に用いることにより得られるC₄ラフィネートIを使用することができる。この抽出は他の高不飽和炭化水素、たとえばビニルアセチレン、1, 2-ブタジエンおよび他のアセチレン化合物をも粗製C₄蒸留フラクションから除去する。抽出後に得られたC₄ラフィネートIはまだ少量の高不飽和化合物を含有する。C₄ラフィネートIの主たる成分はn-ブタン、i-ブタン、1-ブテン、2-ブテン（cisおよびtrans）、並びにi-ブテンである。C₃-およびC₅-炭化水素も少量にて存在することができる。

【0015】

本発明による方法の反応工程（a）としての第1水添水素化は30～90℃、好ましくは30～80℃、特に好ましくは40～60℃の温度および5～30バール、好ましくは10～20バールの圧力にて行われる。1～30h⁻¹、好ましくは5～30h⁻¹、特に好ましくは5～12h⁻¹のLHSV（液体空時速度）が用いられる。気体水素の添加量は上記高不飽和化合物を除去せねばならず、さらに水添異性化用に存在させねばならない。高不飽和炭化水素の部分水素化は、既にC₄ラフィネートIに存在するモノ不飽和炭化水素を生成する。高不飽和炭化水素条件を除去するのに必要な水素の量は、これらが供給物に存在する比率に依存し、当業者に知られた分析方法により容易に決定することができる。この量より多く必要とされる水素の追加量は液体ラフィネートIの1リットル当たり

2～15標準リットル、好ましくは3～10標準リットルの気体水素である。

【0016】

水添水素化につきC₄ラフィネートIは液体状態である。これを頂部から細流(trickle)方式にて下方へ触媒上に流すことができ、或いは触媒含有反応器を底部から上方向へ液浸(flooded)フラッド方式にて供給する。気体水素は、C₄ラフィネートIに対し並流または向流にて搬送することができる。好ましくは反応器は液浸方式で操作され、水素は好ましくは並流にて通過させる。

【0017】

水添異性化には全ての貴金属水素化触媒が適している。可能な貴金属はRu、Rh、Pd、Ir、Pt、好ましくはRu、Pd、Pt、特に好ましくはPdである。貴金属を施し
10
うる支持体材料としては各種の改変物におけるAl₂O₃、SiO₂、炭素、珪藻土、BaSO₄および他の塩類を使用することができる。硫黄化合物の添加により上記タイプの貴金属の活性を調整することが有用であると判明した。

【0018】

本発明による方法の反応工程(b)においては、i-ブテンおよび2-ブテンを主成分としてまだ含む工程(a)からの水添異性化生成物を分別蒸留する。これは5～25バールの圧力および蒸留条件下に確立された温度にて行う。典型的には11バールの特に好適な
20
カラム圧力にて、カラムの頂部で確立される温度は73℃であり、カラムの底部で確立される温度は78℃である。本発明による方法の反応工程(a)、(b)、(c)および(d)は同じ圧力で行われ、温度を各要件に各場合に適合させることも好適である。

【0019】

水添異性化生成物を蒸留カラムに供給する箇所の上方にて生成物の副流を好ましくはカラムから取り出し、工程(c)で側流反応器における第2水添異性化にかける。第1水添異性化工程におけると同様に、1～30h⁻¹、特に好ましくは5～25h⁻¹のLHSV
30
を使用するのが好適である。液体を頂部から下方向へ反応器に通過させることができ、或いは好ましくは第2水添異性化工程にて底部から上方向へ通過させることもでき、同様に水素を並流もしくは向流にて搬送することもできる。導入する水素の量は、ジエン化合物がもはや第2反応器に予想しなくてもよいため、第1水添反応器におけるよりも低くすることができる。生成物を取出点より直ぐ上にてカラムに戻す。第2水添異性化工程にて生成された2-ブテンはカラムの底部に移動する。この第2水添異性化に対する生成物の取り出しおよび再導入は、好ましくは工程(b)にて記載した蒸留カラムの高さの半分に
40

【0020】

反応工程(b)から得られた底部生成物は主としてn-ブタンと2-ブテンとの混合物である。2-ブテンの量は、最初にC₄ラフィネートIに存在した2-ブテンおよび1-ブテンの水添水素化により生成された2-ブテンで構成される。

【0021】

本発明による方法の蒸留工程(b)の頂部にて取り出された生成物は主としてi-ブテンとi-ブタンと少量の1-ブテンとで構成される。これを凝縮させ、次いで2つの部分に分割する。第1部分は、第1および第2水添異性化につき特定した条件下で同様に行われ
40
る第3水添異性化に反応工程(d)にて供給される。

【0022】

分別カラムの頂部から凝縮した生成物の2つの副流の比は、10～50容量部(好ましくは25～35容量部)が工程(e)に記載した二量化に第2部分として供給される1容量部に対し第3水添異性化(d)に第1部分として供給されるよう設定される。この第2部分は分別カラムからの底部生成物と一緒に第1水添異性化に供給されるC₄ラフィネートIの全容積に相当するので、本発明の方法を流過する材料の流量はこれに第2および第3水添異性化反応器および分別カラムに対する循環量を加算し、後者は二量化に供給される副流の10～50倍に上記のように相当する。

【0023】

本発明の方法による反応工程（e）にて、カラム頂部からの凝縮生成物の第2部分は反応カラムにおける二量化に供給される。二量化用の触媒としては不均質、無機もしくは有機触媒を使用し、たとえば酸性ゼオライト、シリカゲル、並びに酸性 Al_2O_3 、酸性シート状シリケートおよび骨格シリケート、酸ドープ支持材料またはゲル状もしくは多孔質の H^+ 型における陽イオン交換体を使用する。触媒は充填物に存在させ、 C_4 フラクションをガス状にて触媒充填物に $40\sim 100^\circ\text{C}$ の温度にて通過させる。 i -ブテンは触媒で二量化し、不活性ブタンがカラムの頂部で凝縮すると共に帰還物として戻される。不活性 C_4 炭化水素を含むこの帰還物は触媒上の温度を不活性ブタンの気化により除去される反応熱により一定に保つ。

【0024】

二量化すべき i -ブテンの含有量を特徴とする液体 C_4 ラフィネートIを、貴金属水素化触媒の固定床が設けられた第1水添異性化反応器Aにライン1を介し供給する。所要量の H_2 をライン2を介し C_4 ラフィネートIに混入する。反応器Aは液浸状態であり、反応混合物を底部から上方向へ通過させる。反応器Aを離れる第1水添異性体をライン3を介し蒸留カラムB（分別カラム）に搬送し、そこから実質的に n -ブタンと2-ブテンとからなる混合物を底部生成物4として取り出す。

【0025】

主として n -ブタンと i -ブテンと2-ブテンとさらに幾分かの1-ブテンとからなるカラムBからの副流をライン5を介して取り出し、ライン6を介し H_2 と混合し、反応器Cで再び水添異性化する。反応器Cからの生成物流をライン7を介しカラムBに戻す。取出ライン5は好ましくはカラムBの中間に位置し、戻しライン7は好ましくは取出ライン5の直ぐ上にてカラムに突入する。

【0026】

ライン8を介し反応器Bの頂部から取り出された生成物は主として i -ブテンとブタンとを少量の1-ブテンおよび2-ブテンと一緒に含む。この流れを2つの部分に分割し、第1部分をライン9を介し反応器D内の第3水添異性化に供給する。 H_2 をライン10を介し添加する。この第3水添異性化の生成物をライン11を介し反応器DからカラムBまで戻す。

【0027】

カラム頂部からの流れの第2部分をライン12を介しカラムEまで搬送し、ここで二量化を行う。ライン9を介し搬送される比率は、ライン12を介し搬送される比率より常に大である。酸性触媒をライン12がカラムEに突入する箇所より上方の充填物に存在させる。DIBおよび副生物をライン13を介しカラムEの底部にて取り出し、蒸留により分離することができる。不活性 C_4 炭化水素をカラムの頂部にて凝縮させ（ライン14）、さらに主たる部分をライン15を介し反応熱を除去すべく戻す。過剰の不活性物質をライン16を介し放出することができる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【0029】

実施例1a：1-ブテンから2-ブテンへの水添異性化

図1における反応器Aのように図1に示した更なる装置に接続された水添異性化反応器を、200標準l/hの水素を用いて 70°C で24時間にわたり活性化させた。次いで15標準l/hの水素と1300g/hの供給物とを用いて 55°C で操作した。表1に示す結果が得られた：

【0030】

【表1】

10

20

30

40

第1水添異性化の結果

	供給物 (容量%)	生成物 (容量%)
i-ブタン	1. 6	1. 7
n-ブタン	9. 0	11. 0
i-ブテン	45. 6	44. 8
1-ブテン	25. 7	2. 9
2-ブテン (c i s、 t r a n s)	17. 6	39. 3
1, 3-ブタジエン	0. 2	0
合計C ₅₊	0. 2	0. 2

【0031】

実施例1b：蒸留

長さ4mおよび内径50mmを有する蒸留カラムに6mmのワイヤメッシュリング（理論プレート数：48）を充填し、これを反応器Bのように図1に示した更なる装置に接続し、これに1297g/hの水添異性化ラフィネートIを連続供給した。11バールの圧力、68.5℃の頂部温度、および77.8℃の底部温度にて頂部からの374g/hの生成物、9650g/hの帰還物および923g/hの底部生成物が得られた。

【0032】

実施例1c/d：水添異性化

反応器B中への生成物入口の上方にて副流をカラムから取り出し、反応器Cのように図1に示した更なる装置に接続された第2水添異性化反応器に通過させた。実施例1bからの帰還物を、カラムBに戻す前に、反応器Dのように図1に示した更なる装置に接続された更なる水添異性化反応器に通過させた。次の反応条件を設定した：

【0033】

反応器C：1.425リットルの触媒、アルミナ上のPd（予備触媒反応）、実施例1aにおけるように活性化、4400g/hの供給、LHSV：5h⁻¹、温度：55℃、圧力：11バール、35リットル/hのH₂。

【0034】

反応器D：0.715リットルの触媒、9650g/hの供給、LHSV：22h⁻¹、温度：52℃、圧力：11バール、15リットル/hのH₂。頂部からの生成物は実施例1eにおける供給物の組成に対応した。

【0035】

実施例1e：本発明によるC₄流におけるi-ブテンの二量化

図1における反応器Eのように図1に示した更なる装置に接続された反応カラムを次の条件下で操作して表2に示した結果を得た：

【0036】

使用した触媒はH⁺型における100gの陽イオン交換体とした。

【0037】

実験1（E1）においては本発明による300gの水添異性化物を、図1に示したようにライン12を介し60分間かけて供給した。使用した本発明による水添異性化物は表2に示した組成を有した（全ての数値は重量%である）：

【0038】

比較のため、本発明によらない（比較）同量の水添異性化物を水添異性化なしに反応させた。この供給流は表2に示す組成を有した（全ての数値は重量％である）：

【0039】

実験E1および比較実験においては、圧力を10バールとし、触媒上の温度を65～80℃とした。

【0040】

実験E2においては、表2に示した組成を有する本発明による250gの水添異性化物を図1におけるライン12を介して供給した。実験E2につき、圧力を6.5バールとし、触媒上の温度を50℃とした。

【0041】

【表2】

	E1	E2	比較
i-ブタン	19.5	13.3	2.0
n-ブタン	2.2	0.7	10.2
i-ブテン	77.3	85.5	45.4
1-ブテン	0.1	0.1	25.5
2-ブテン (cis、 trans)	0.6	0.3	16.5
ハイボイラー (High boilers)	—	—	0.1
ブタジエン	—	—	0.1

【0042】

【表3】

10

20

30

二量化の結果

	E 1	E 2	比較
i - ブテンの変換率 (%)	9 8 . 3	9 6 . 2	7 5 . 5
生成物分布 / 残留 C ₄ (重量%)	2 1 . 9	1 4 . 0	5 5 . 8
残留 C ₄ の i - ブテン含有量 (重量%)	6 . 0	2 3 . 3	2 0 . 0
生成物の D I B 含有量 (重量%)	6 4 . 8	7 5 . 6	3 6 . 0
生成物のコダイマー含有量 (重量%)	0 . 4	0 . 2	4 . 6
生成物の C ₁₂ 含有量 (重量%)	1 2 . 4	9 . 0	2 . 1
生成物の C ₁₆ 含有量 (重量%)	0 . 5	1 . 0	0 . 4

10

【図面の簡単な説明】

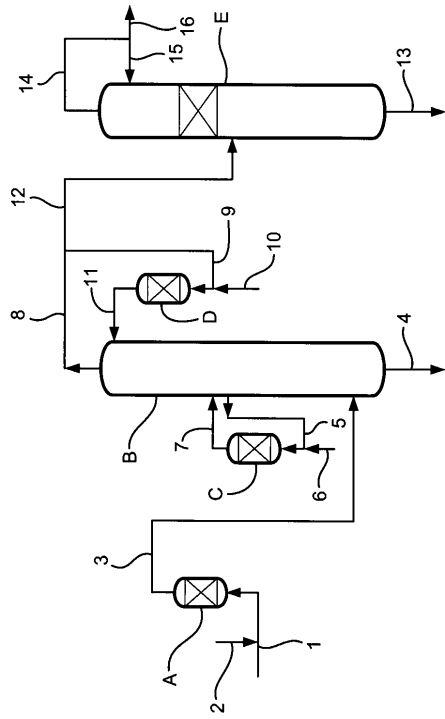
20

【図 1】例としての本発明の方法を実施するための装置の略図である。

【符号の説明】

- 4 底部生成物
 5 取出ライン
 6、7、8、9、10 および 11 ライン
 A、B、C および D 反応器

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 アレクサンダー ガメルスバッハ
ドイツ連邦共和国、4 1 4 6 4 ノイス、ケルナーシュトラッセ 5 7
- (72)発明者 アクセル ゴールト
ドイツ連邦共和国、5 1 0 6 1 ケルン、モーゲングラバーン 3
- (72)発明者 ヨアヒム グループ
ドイツ連邦共和国、4 1 5 3 9 ドーマゲン、シュテッティナー シュトラッセ 1 9
- (72)発明者 シュテファン カミンスキー
ドイツ連邦共和国、4 1 5 3 9 ドーマゲン、ゲーテシュトラッセ 6 9
- (72)発明者 ハンスーヨアヒム クラマー
ドイツ連邦共和国、4 1 5 3 9 ドーマゲン、ローベルトーコッホーシュトラッセ 1 9

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 米国特許第0 5 7 8 9 6 4 3 (US, A)
特開昭6 1 - 1 8 3 2 3 1 (JP, A)
特表2 0 0 1 - 5 2 4 4 5 8 (JP, A)
特開平1 0 - 1 8 2 5 0 7 (JP, A)
米国特許第0 4 2 4 2 5 3 0 (US, A)
特表2 0 0 4 - 5 0 5 0 0 8 (JP, A)
特表2 0 0 4 - 5 0 4 2 8 1 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/28
C07C 2/10
C07C 2/12
C07C 11/02
C07B 61/00