

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4214474号
(P4214474)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int.Cl.		F I
C O 7 C	4/04	(2006.01)
C O 7 C	4/06	(2006.01)
	C O 7 C	4/04
	C O 7 C	4/06

請求項の数 44 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-574595 (P2003-574595)	(73) 特許権者	391011227
(86) (22) 出願日	平成15年3月7日(2003.3.7)		エービービー ルマス グローバル イン
(65) 公表番号	特表2005-519131 (P2005-519131A)		コーポレイテッド
(43) 公表日	平成17年6月30日(2005.6.30)		ABB LUMMUS CREST IN
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/006968		CORPORATED
(87) 国際公開番号	W02003/076371		アメリカ合衆国 ニュージャージー 07
(87) 国際公開日	平成15年9月18日(2003.9.18)		003-3096 ブルームフィールド
審査請求日	平成16年11月2日(2004.11.2)		ブロード ストリート 1515
(31) 優先権主張番号	10/093,322	(74) 代理人	100077861
(32) 優先日	平成14年3月7日(2002.3.7)		弁理士 朝倉 勝三
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ガートサイド ロバート ジュー
			アメリカ合衆国 ニュージャージー 07
			109 サミット コロニアル・ロード
			167

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C4 オレフィン流からプロピレン及びヘキセンを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1-ブテン及び2-ブテンの両方を含有するn-ブテンフィードをプロピレンに変換する方法であって、

(a) 前記n-ブテンフィード及び2-ペンテンフィードをオートメタセシス反応器に送って、メタセシス触媒と接触させ、これによって、前記1-ブテン及び2-ブテンを反応させて、プロピレン及び2-ペンテンを生成すると共に、前記2-ペンテン流を1-ブテンと反応させて、さらなるプロピレン及び3-ヘキセンを生成し；

(b) 前記オートメタセシス反応器からの流出物を、プロピレン生成物流、未反応n-ブテン流、2-ペンテン流及び生成物の3-ヘキセン流に分離し；及び

(c) 前記の分離された2-ペンテン流の少なくとも一部を、前記2-ペンテンフィードとして前記オートメタセシス反応器に再循環する

ことを包含し、n-ブテンフィードが熱分解クラッキングプロセスから得られたものであり、分離された2-ペンテン流の一部のみを再循環して、非再循環部分を残す方法において、さらに、前記2-ペンテン流の非再循環部分及び前記生成物の3-ヘキセン流の少なくとも一部を水素化し、ついで、これらの水素化された流を熱分解クラッキングプロセスに再循環することを包含することを特徴とする、n-ブテンフィードの変換法。

【請求項 2】

メタセシス触媒が、VIB族及びVIIB族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項1記載の方法。

10

20

【請求項 3】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

さらに、3-ヘキセン流の少なくとも一部を異性化温度に加熱し、加熱した3-ヘキセンを異性化触媒と接触させて、3-ヘキセンを異性化して、1-ヘキセン、2-ヘキセン及び3-ヘキセンの混合物を生成し、この1-ヘキセンを生成物として分離すると共に、2-ヘキセン及び3-ヘキセンを再循環して、異性化触媒と接触させることを包含する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

メタセシス触媒が、VIB族及びVIIB族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

異性化触媒が、基本的な金属酸化物である、請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

異性化触媒が、MgO及びCaO及びこれらの混合物から選ばれるものである、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 7 記載の方法。

【請求項 14】

メタセシスの温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

異性化の温度が 300 - 450 の範囲であり、異性化の圧力が 5 - 20 気圧の範囲である、請求項 7 記載の方法。

【請求項 16】

異性化の圧力が、3 - 10 気圧の範囲である、請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

メタセシス触媒が、VIB族及びVIIB族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項 11 記載の方法。

【請求項 18】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 17 記載の方法。

【請求項 20】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 17 記載の方法。

【請求項 21】

温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

さらに、生成物の 3-ヘキセン流の少なくとも一部を、メタセシス条件下、エチレンと反応させると共に、3-ヘキセンの異性化を制限して、1-ブテンを含有する反応生成物を生成し、この反応生成物を分離し、1-ブテンを1-ブテン流として回収することを包含する、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 23】

メタセシス触媒が、VIB族及びVIIB族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 23 記載の方法。

20

【請求項 26】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 23 記載の方法。

【請求項 27】

温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 26 記載の方法。

【請求項 28】

反応生成物の分離を、分割壁カラムにおいて行なう、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 29】

n-ブテンフィードが、ブタジエン及びイソブチレンを含有する熱分解クラッキングプロセス流出物から得られたものであり、前記熱分解クラッキングプロセス流出物を、ブタジエン及びイソブチレンを除去するため、触媒蒸留及びヒドロ異性化によって処理する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 30】

1-ブテン生成物も得る請求項 1 記載の方法であって、さらに、1-ブテン及び2-ブテンを含有するn-ブテンフィードを、異性化触媒の存在下で異性化して、前記2-ブテンの一部を1-ブテンに変換し、前記異性化からの流出物を分留して、1-分留生成物塔頂生成物及び2-ブテン富有塔底生成物流を回収し、前記2-ブテン富有塔底生成物流の少なくとも一部を、n-ブテンフィードとして、オートメタセシス反応器に供給することを包含する、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 31】

メタセシス触媒が、VIB族及びVIIB族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 31 記載の方法。

【請求項 33】

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 31 記

50

載の方法。

【請求項 3 4】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 3 1 記載の方法。

【請求項 3 5】

温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 3 4 記載の方法。

【請求項 3 6】

異性化触媒が、基本的な金属酸化物である、請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 7】

異性化触媒が、MgO 及び CaO 及びこれらの混合物から選ばれるものである、請求項 3 2 記載の方法。

【請求項 3 8】

1-ブテン及び 2-ブテンの両方を含有する n-ブテンフィードをプロピレンに変換する方法であって、

(a) 前記 n-ブテンフィード及び 2-ペンテンフィードをオートメタセシス反応器に送って、メタセシス触媒と接触させ、これによって、前記 1-ブテン及び 2-ブテンを反応させて、プロピレン及び 2-ペンテンを生成すると共に、前記 2-ペンテン流を 1-ブテンと反応させて、さらなるプロピレン及び 3-ヘキセンを生成し；

(b) 前記オートメタセシス反応器からの流出物を、プロピレン生成物流、未反応 n-ブテン流、2-ペンテン流及び生成物の 3-ヘキセン流に分離し；

(c) 前記の分離された 2-ペンテン流の少なくとも一部を、前記 2-ペンテンフィードとして前記オートメタセシス反応器に再循環し；

(d) 前記生成物の 3-ヘキセン流の少なくとも一部を、メタセシス条件下においてエチレンと反応させると共に、3-ヘキセン流の異性化を制限して、1-ブテンを含有する反応生成物を生成し；及び

(e) 前記 1-ブテンを含有する反応生成物を分離し、1-ブテンを 1-ブテン流として回収する

ことを包含することを特徴とする、n-ブテンフィードの変換法。

【請求項 3 9】

メタセシス触媒が、VIB 族及び VIIB 族金属の酸化物から選ばれるものである、請求項 3 8 記載の方法。

【請求項 4 0】

触媒が、シリカ、アルミナ、ジルコニア及びゼオライトから選ばれる支持体に担持されたものである、請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 1】

触媒が、シリカ支持体に担持された酸化タングステンでなるものである、請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 2】

メタセシス反応を、温度 50 - 450 及び圧力 2 - 40 気圧にて行なう、請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 3】

温度が 300 - 400 の範囲であり、圧力が 5 - 15 気圧の範囲である、請求項 4 2 記載の方法。

【請求項 4 4】

反応生成物の分離を、分割壁カラムにおいて行なう、請求項 3 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水蒸気クラッキング又は流動触媒クラッキングの如きクラッキングプロセス

10

20

30

40

50

からの $C_3 - C_6$ 炭化水素カットを処理して、主として、オートメタセシスを介して、 C_4 及び C_5 オレフィンプロピレンに変換する方法に係る。

【背景技術】

【0002】

代表的なオレフィンプラントでは、メタン及び水素を除去するためのフロントエンド脱メチル装置、続いて、エタン、エチレン及び C_2 アセチレンを除去するための脱エタン装置が存在する。この脱エタン塔からの塔底生成物は、炭素数が 3 - 6 である化合物の混合物となる。この混合物は、代表的には分留によって、異なった炭素数に分別される。

【0003】

生成物をして、 C_3 カット（主としてプロピレン）が取出され、最終的に、ポリプロピレンの生産又は酸化プロピレン、クメン、又はアクリロニトリルの如き化合物の合成に使用される。メチルアセチレン - プロパジエン不純物（MAPD）は、分留又は水素化によって除去されなければならない。これらの高度に不飽和の C_3 化合物のいくつかは、最終的にはプロピレンとなり、これによって、収率が上昇するため、水素化が好適である。

【0004】

C_4 アセチレン、ブタジエン、イソ及び直鎖ブテン、及びイソ及び直鎖ブタンでなる C_4 カットは多くの方法で処理される。代表的な水蒸気分解装置 C_4 カットは、下記の成分を含有する（質量％）。

C_4 アセチレン	極微量
ブタジエン	33%
1-ブテン	15%
2-ブテン	9%
イソブテン	30%
イソ及び直鎖ブタン	13%

従来、流れの生成物のいくらかを分離し、残余を熱分解のためのオレフィンユニットに再循環するか、又はオレフィン製品としてオフサイトに送ることが一般的である。 C_4 アセチレンは、初めに、選択水素化によって、続いて、ブタジエン抽出によって除去される。別法として、 C_4 アセチレンをブタジエンと共に水素化して、ブテンを生成する。イソブテンは、分留によって、メタノールを使用するメチル第3級ブチルエーテルへの反応によって、又は触媒 C_4 二量化装置におけるそれ自体及び直鎖ブテンとの反応によって除去される。流れを再循環して分解する場合には、ブテンは、さらにブタンに水素化される。別の処理法がメタセシスである。いくつかのユニットにおいて一般的に実施されているように、従来のメタセシスは、直鎖ブテンをエチレンと反応させて、プロピレンを生成する反応を含む。イソブテンは、代表的には、エチレンによるメタセシスの前に除去される。イソブテンは、メタセシス条件下では、エチレン又は 2-ブテンと反応しない。このようにして、イソブテンは、 C_4 フラクションが、より高い変換を達成するために再循環されるにつれて、流れ内に蓄積される。しかし、イソブチレンは、生成物のプロピレンと反応して、エチレン及び 2-メチル-2-ブテンを生成する。多くのケースにおいて、これはプロピレンの生産を低減するため、望ましくない。代表的には、ブタジエンの直鎖ブテンへの水素化の後、この流れの 50% 以上は直鎖状のオレフィンである。

【0005】

主として 1-ブテン及び 2-ブテンを含有するイソブテン分留からの塔底生成物は過剰のエチレンと混合され、メタセシス又はオレフィン変換反応工程を通過される。この変換反応工程において、主反応は、



である。この反応からの未変換ブテンは、ブテンのプロピレンへの高いネット変換率を得るために再循環される。

【0006】

エチレン/ブテンの代表的なモル比の値は、エチレンによるメタセシスに関して、1.5 以上である。過剰のエチレンは、ブテンがそれら自体と反応する可能性を低減し、これ

10

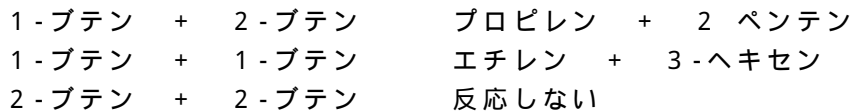
20

30

40

50

によって、プロピレン生成に関する選択率を低減する。最大プロピレンのために要求される理論的最少エチレンは、1 モル/モル(2-ブテン)である。高濃度のエチレンは、オートメタセシスによるブテンのそれ自体による非選択的(プロピレンに関して)反応を最少とする。これらの反応を下記に示す。



理解されるように、ブテン 1 モルがプロピレン 1 モルを生成し、エチレン 1 モルが他の 1 モルのプロピレンを生成する代わりに、これらのオートメタセシス反応では、ブテン 2 モルがプロピレン 1 モル未満を生成する。プロピレンへの選択率が低いにもかかわらず、これは、エチレンが歴史的にプロピレンよりも高価であるため、原料及び製品の相対的価値に依存して経済的に望ましいルートである。しかし、メタセシス反応が、共 - 原料として、エチレンを使用する場合には、C₅ 及び C₆ 直鎖オレフィンの生成物が低減することに注意する必要がある。

【0007】

水蒸気分解装置からの C₅ 及びより重質の流れは、代表的には、ガソリンの生産に使用されるが、しばしば、C₅ 化合物は分離され、クラッキングヒーターに再循環される。代表的な水蒸気分解装置 C₅ 流は、下記の成分を含有する(質量%)。

ペンタン	40 %
1-ペンテン	5 %
2-ペンテン	5 %
イソペンテン	7 %
シクロペンテン	3 %
シクロペンタジエン	18 %
n-ペンタジエン	8 %
イソブレン	14 %

この C₅ 流は、C₄ 流よりもかなり少ない量の直鎖成分を含有する。n-ペンタジエンの水素化の後、この流れのわずか約 20 % が直鎖オレフィンである。n-ペンテンをメタセシスによって処理する場合には、反応は、



である。C₅ 流及び C₆ 流は、従来は、分留塔から塔底生成物としてガソリンに送られていた。いくつかのケースでは、水素化の後、C₅ 流は分留によって分離され、クラッキングヒーターに再循環されている。C₅ 分離後の C₆ + 流は、非芳香族化合物に加えて、ベンゼンの如き高オクタン価芳香族化合物を含有しているため、代表的には、ガソリンブレンディングに送られる。

【0008】

メタセシス反応に関して、触媒は、代表的には、アルミナ又はシリカ担体に支持された VIB 族又は VIIB 族金属の酸化物である。いくつかのケースでは、この酸化物は、MgO の如き二重結合異性化触媒と物理的に混合される。反応器では、2-ブテン及びエチレンが、プロピレンにメタセシスされる。1-ブテンはエチレンとは反応しない。組合された異性化触媒活性は、1-ブテンが 2-ブテンに異性化されることを可能にし、2-ブテンは、ついで、エチレンと反応される。プロピレン、未反応エチレン及びブテン及び少量の C₅ 及びより重質の生成物を含有する流出物を、初めに、未反応エチレンを除去するために脱エチレン装置を通過させ、ついで、脱プロピレン装置に送り、ここで、生成物のプロピレンをオーバーヘッドとして除去する。塔底生成物を脱ブチレン装置に送り、ここで、未反応 C₄ を回収して、再循環する。あるいは、C₄ 流出物を上記の脱プロピレン装置から塔底生成物として取出して、再循環し、C₅ 及びより重質のネット塔底生成物をガソリンブレンディングに送る。

【0009】

一般的に記載した上記のものの如きブテンをプロピレンとする従来のメタセシス法では、いくつかの問題点又は欠点がある。第1に、反応がエチレンを使用して行われるが、この反応は、高価なオレフィンカットを使用するだけでなく、高エネルギー冷却システムを使用して、過剰量を回収することを要求し、ついで、再循環のため圧縮が必要である。第2に、フィードを調製するため、ブタジエン用の別個の固定床水素化ユニットが存在することである。ブタジエンの水素化工程では、高い2-ブテン濃度が望まれる場合、1-ブテンの2-ブテンへのヒドロ異性化を最大にするため、さらに水素化が特定される。1-ブテンはエチレンとは反応せず、従って、1-ブテンを、反応床自体内において、MgOの如き二重結合異性化触媒によって2-ブテンに異性化しなければならないため、高い2-ブテン濃度が望ましい。選択的ブタジエン水素化ユニットでの1-ブテンの2-ブテンへの異性化では、添加した水素によるブテン/パラフィンの実質的なロス(10+%)あり、これは、メタセシス変換工程に関するかなりのフィードロスに相当する。さらに、イソブテンの除去工程に関して分留が利用される場合には、1-ブテンは、非常に高価な分留塔の使用なしでは、イソブテンから分離することは困難であるため、ブテンのさらなるロスがある。

【0010】

米国特許出願第09/769,871号(2001年1月25日出願)には、クラッキングプロセスからの $C_3 - C_6$ カットを処理して、エチレンとの反応のためメタセシス反応プロセスへ供給されるフィード用の本質的に純粋な2-ブテン流を生成する改良された方法が開示されている。この改良法は、触媒ヒドロ異性化脱イソブチレン塔の使用を含む。この特許出願では、メタセシスは、プロピレンを生成する2-ブテン及びエチレンの代表的な反応である。

【0011】

反応体として過剰なエチレンを使用する場合には、プロピレンの収率は比較的高いが、仮にブテンのエチレンへの選択率が劇的に減少する場合であっても、増加する他の生成物が有利に使用される限り、例えば、エチレンの供給が多くない及び/又はエチレンが高価である場合のように、エチレンを使用することなくクラッキングカットからプロピレンを生成することが望ましい。

【0012】

本発明の背景の一部として、いくつかの先行特許が関連する。Schwabらの米国特許第6,166,279号は、2工程法を使用する分解 C_4 流からプロピレンを生成する方法を開示している。第1の工程は、1-ブテンを2-ブテンと反応させてプロピレン及び2-ペンテンを生成する反応を使用する。他の反応工程において、2-ペンテンをエチレンと反応させて、さらにプロピレン及び1-ブテンを生成する。ついで、生成された1-ブテンを、第3の反応工程において異性化し、1及び2-ブテンの異性化混合物として第1の反応器に再循環する。純粋に理論的基礎に基づくと、反応は：

工程1： 1-ブテン + 2-ブテン プロピレン + 2-ペンテン

工程2： 2-ペンテン + エチレン プロピレン + 1-ブテン

である。

【0013】

これら2工程のネットの反応は：

2-ブテン + エチレン 2 プロピレン

である。

【0014】

これは、基本のメタセシス反応と同一である。好適なフィード混合物は、1-ブテン及び2-ブテンの混合物(1-ブテンが過剰である)である。これは、フィードストックの選択によって及び工程2において生成される1-ブテンを再循環することによって達成される。これらの条件下では、1-ブテンの2分子間のいくつかの反応は、エチレン及び3-ヘキセンの生成を生ずる。ブテンからのエチレンの生成は、ネットの反応の全体的選択率をシフトさせ、新鮮なフィードに対して、単位プロピレン当たり少ないエチレン及び多いブテンを必要とするようにする。

【 0 0 1 5 】

米国特許出願公開US2001/0003140 A1号は、上記の第2工程、すなわち、プロピレン及び1-ブテンを生成する2-ペンテンとエチレンとの反応を別個に開示している。同様に、米国特許第5,698,760号は、メタセシス条件下において、混合ペンテン流をエチレンと反応させて、ブテン及びプロピレンを生成する方法を開示している。米国特許第6,159,433号及び米国特許第6,075,173号は、ブテン流でなる水蒸気分解装置からのC₄をエチレンと反応させて主としてプロピレンを生成する方法を開示している。

【 0 0 1 6 】

米国特許第5,043,520号は、C₂-C₁₀₀のオレフィンを、物理的に酸性ゼオライト二重結合異性化触媒と混合したメタセシス触媒と接触させる方法を開示している。物理的に混合した二重結合異性化触媒を使用する概念はよく知られている。Symposium on Hydrocarbon Chemistry, Division of Petroleum Chemistry, September, 1972, American Chemical Society meetingの予講集において、Phillips PetroleumのR.L. Banksは、「多くの用途に関して、主な不均化反応生成物への高い選択率が望ましく、これは、触媒の二重結合異性化活性を低減することによって達成される。しかし、例えば、プロピレンから洗剤範囲の直鎖オレフィンを処理することのような、ある種の用途に関しては、高い二重結合活性は必須である；プロピレンの不均化から生成された2-ブテンの如き対称オレフィンは不均化せず、二重結合の位置のシフトは、不均化反応に先立って行われなければならない。システムにおける酸タイプの二重結合異性化触媒の配合は、骨格の異性化及び二量化をも促進し、分枝化合物を生成する。酸化マグネシウムは、二量化異性化用の非常に選択的な触媒でもあり、酸化タンゲステン触媒に匹敵する。」と述べている。

【 0 0 1 7 】

-オレフィンは、ポリエチレン及びポリプロピレンの両方の生産における重要な共単量体である。米国特許出願第09/863,973号には、触媒の製法及び内部オレフィンの-オレフィンへの異性化法が開示されている。1実施例では、イソブテン除去後の1-ブテン及び2-ブテンでなる混合n-ブテン流を、組合せ異性化/分留工程を通過させて、分留塔から塔頂生成物として本質的に純粋な1-ブテンを生成し、及び本質的に純粋な2-ブテンである塔底流を生成する。2-ブテンは、生成物に送られるか、又は1-ブテンをさらに生成するために異性化工程に再循環される。同様に、3-ヘキセンは、1-ヘキセンを生成するために、異性化及び分留される。

【 0 0 1 8 】

近似した沸点を有するオレフィン異性体の分離は、全く困難である。これは、通常、多くの分留ステージ及び極めて高い還流比を使用する超精留塔において行われる。さらに、高温であっても、-オレフィンの平衡濃度は、他の異性体と比べて低い。混合C₄流について、反応温度343 (650 °F)において、平衡時の1-ブテン含量は22%であり、残余は2-ブテンである。ヘキセン流については、343における1-ヘキセンの濃度は8%であり、残余は2及び3-ヘキセンである。異性化し、ついで、混合オレフィン流を分留して、高純度-オレフィンを回収する方法において、異性体間の相対的な揮発性は非常に近似しており、高い還流比及び多数の分離ステージを必要とする。また、低濃度でフィード混合物を使用する場合には、異性化セクションを通して高度のリサイクルが必要であり、塔のコスト及びエネルギーの要求量をさらに増大させる。-オレフィンを製造するために、大規模な再循環及び超精留を回避する別のルートが実施できれば、かなりの経済的な利益がある。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 9 】

本発明の目的は、水蒸気又は他のクラッキングプロセスからのC₄カットからプロピレンを生成するためのオレフィンの改良された変換法を提供することにある。本発明は、メタセシス触媒の存在下における混合直鎖ブテンのオートメタセシスを含み、C₄メタセシスユニットへのフィードミックスにおけるエチレンの存在を必要とすることなく、特異的

に行われる。2-ブテンフィードのいくつかのフラクションは1-ブテンに異性化され、生成された1-ブテン+フィード中の1-ブテンは、迅速に2-ブテンと反応して、プロピレン及び2-ペンテンを生成する。反応器へのフィードは、未反応のブテンと共に、反応器において生成された2-ペンテンのリサイクルを含み、同時に、さらなるプロピレン及びヘキセンを生成する。1具体例では、反応において生成した3-ヘキセンのいくつか又は全部を異性化して、1-ヘキセンを生成している。他の具体例では、主メタセシス反応において生成した3-ヘキセンのいくつかの部分をエチレンと反応させて、超精留を必要としない1-ブテンを生成している。他の具体例では、3-ヘキセン生成物を水素化し、クラッキングヒーターに再循環している。

【0020】

さらに他の具体例では、水蒸気分解装置からのC₄からのメタセシス反応用フィードの調製は、2-ブテン含量を最少とし、同時に、C₄流中のイソブチレンを除去するため、触媒蒸留水素化を使用するシステムを包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、本質的に純粋な直鎖ブテン流のオートメタセシスを含む。直鎖ブテン流は、各種の割合で1-及び2-ブテンを含むが、イソブテンを含む他のオレフィンに有意の量で含有しないという意味において、本質的に純粋である。しかし、直鎖ブテン流は、メタセシス反応において不活性であるパラフィン成分を含有できる。この流れは、メタセシス反応において生成された再循環ペンテンと混合される。方法のオートメタセシス部分については、後に詳述するが、プロピレン及び2-ペンテンを生成する1-ブテンと2-ブテンとの迅速な反応、2-ブテンのいくつかのフラクションの1-ブテンへの同時異性化及びさらなるプロピレン及びヘキセンを生成する再循環ペンテンの反応を包含する。この好適な具体例を図1に示す。

【0022】

フィードストック10は、本質的に純粋なブテンのミックスである。これは、1-ブテン及び2-ブテンの各種の混合物であり、C₄パラフィンを含有できるが、イソブテンの量は、フィード混合物の10%を越えてはならず、好ましくはフィード混合物の5%を越えてはならず、最も好ましくは、フィード混合物の2%を越えてはならない。このフィード10を、直鎖ペンテンのリサイクル14と共に、未反応の直鎖ブテンのリサイクル12と混合し、メタセシス反応器16に供給する。この反応器16は、2-40気圧、好ましくは5-15気圧の圧力で稼動する。この反応器内に収容される触媒は、担体に担持されたVIB族及びVIIB族金属の酸化物を含む各種の公知のメタセシス触媒である。触媒担体は各種のものであり、アルミナ、シリカ、その混合物、ジルコニア、及びゼオライトを含む。メタセシス触媒に加えて、反応器16における触媒は、酸化マグネシウム又は酸化カルシウムの如き二量化異性化触媒を含む。反応は、温度50-450、好ましくは300-400

において行われる。反応器16からの流出物18は、エチレン、プロピレン、未反応ブテン、ペンテン（主として2-ペンテン）、ヘキセン、及び少量の重質成分の混合物でなる。フィード内のイソオレフィンの範囲を限定することによって、流出物中における分枝オレフィンの量は最少化にされる。

【0023】

反応器16からの流出物18を、分離システム20に送る。この分離システムは蒸留装置からなり、流出物を、当分野においてよく知られている技術によって炭素数グループに分離する。分離システムの生成物は、存在しうるエチレンを含むエチレン流22、プロピレン流24、ヘキセン流26、反応器16に再循環されるブテン流12、及び同じく反応器16に再循環されるペンテン流14である。反応器の過重負荷を避けるため、リサイクル流12及び14のリサイクル量及びパラフィン含量を制御するためにパージ流28及び30を使用する。C₄パージ流28は、代表的には、水素化され、図5に関連して後述するように、クラッキングヒーターに再循環される。

【0024】

従来技術の方法では、回収されたペンテン流 14 は、生成物としてガソリンに送られるか、又はエチレンと反応されて、反応：



を介してさらなるプロピレン及び1-ブテンを生成する。

【0025】

しかし、フィードストックとしてエチレンを最少化又は排除することが望まれる場合には、ペンテンとエチレンとの反応は考慮されない。さらに、生成したペンテンをエチレンと反応させることは、さらなる処理工程を付加することになる。本発明の方法では、ペンテンを、主メタセシス反応器 16 に再循環する。反応器では、生成した2-ペンテンと1-ブテンとの反応が、式：



に従って生ずる。反応器 16 の触媒系内に異性化活性が存在するため、2-ペンテンのいるらかは1-ペンテンに異性化され、1-ペンテンは、式：



に従って2-ブテンと反応される。

【0026】

エチレンフィードが存在しないメタセシス反応器へのペンテン流の再循環によって、いくつかの大きな利点が生ずる：

a. プロピレンへの選択率が劇的に増大する。反応：



を介するブテンの反応によって、反応したブテン2モル当たりプロピレン1モルが生成し、プロピレンへの選択率は37質量%である。リサイクルペンテンを添加すること、従って、反応：



を加えることによって、全体のネット反応は、



となる。この反応は、プロピレンへの選択率50質量%を有する。

b. 生成物のヘキセンは、ポリエチレン生産（ α -オレフィンへの異性化の後）のための共単量体として、ペンテンよりも貴重である。

c. 生成物のヘキセンは、ペンテン又はブテンよりも単位燃料当たり多量のエチレン及びプロピレンを生成するため、ペンテンよりも貴重な熱分解フィードでもある。

d. C_5 化合物を処理することによってプロピレン選択率を増大させることが試みられているいくつかの方法におけるように、第2の反応工程（ペンテン及びエチレンの反応）は必要ではない。

【0027】

下記の表は、主反応において生成したペンテンの再循環と結び付く選択率におけるシフトの例を示す。これらのケースの全てに関する反応は、シリカに担持した WO_3 でなるが、二重結合異性化触媒をメタセシス触媒と混合していない触媒を使用している。WHSVは12（ブテンの質量/ WO_3 の質量・時間⁻¹）であり、温度は343℃、圧力は5 bargである。

【0028】

10

20

30

40

【表 1】

ラ ン	125	148	119	150
フ ィ ード (モ ル %)				
1 - ブ テ ン	25	28	98	93
2 - ブ テ ン	75	50	0	0
イ ソ ブ テ ン	0	0	2	2
2 - ペ ン テ ン	0	20	0	5
n-ブテンの変化率(モル%)	35	48	44	45
選 択 率 (モル%)				
エ チ レ ン	3	4	41	41
プ ロ ピ レ ン	48	51	7	9
2 - ペ ン テ ン	44	29	8	0.6
3 - ヘ キ セ ン	5	15	43	48
重 質 物 質			1	1.4

【 0 0 2 9 】

ラン125は、多量の2-ブテンを含有するフィードである。ペンテンリサイクルと反応せない場合には、変化率は35%であり、反応：



によって、プロピレン及びペンテンがほぼ等モル生成される。ラン148は、この成分のリサイクルをシミュレートするため、2-ブテンのいくらかを2-ペンテンと交換している。理解されるように、生成されるネットのペンテンは34%減少し(44から29に)、プロピレンは3%増加し、変化率も35から48%に増加し、これにより、プロピレン及びヘキセンの収率が高くなる。

【 0 0 3 0 】

ラン119は、本質的に純粋な1-ブテンフィードでなるC₄フィードを表す。同じ操作条件下において、変化率は約45%である。しかし、フィード中の1-ブテン濃度が高いこと及びメタセシス触媒に特別な異性化触媒が混合されていないことを反映して、プロピレンの選択率(7%)及びペンテンの選択率(8%)は低い。ラン150では、1-ブテンのいくらかを2-ペンテンと交換している。2-ペンテンの量は、ラン119の反応において生成した2-ペンテンよりもわずかに少ない。変化率は、実質的に同じのままである。ペンテンのリサイクルは2つの状況を生ずる。2-ペンテンと1-ブテンとの反応を反映して、プロピレン及びヘキセンの両方の選択率が増加する。第2に、フィード中に2-ペンテンを存在させることによって、1-ブテンと2-ブテン(メタセシス触媒自体の上での1-ブテンの異性化によって生成される)との平衡反応が抑制される。このように、ネットでは、最終生成物としては、ペンテンは生成されない。任意には、後述する図5に示すように、2-ペンテンのいくらかを水素化し、クラッキングヒーターに再循環することができる。C₄オレフィンのメタセシスからのC₅化合物は直鎖であり、このように、熱分解に対する良好な能力を有する。分解装置から直接送られるC₅化合物は、限られた直鎖ペンテンを含有するのみであり、代表的には、80%以上がイソペンテン及びシクロC₅化合物である。

【 0 0 3 1 】

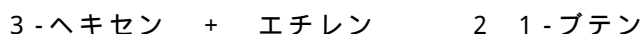
図2に示す本発明の具体例では、分離工程20を出たヘキセン生成物26の一部又は全部を異性化反応システムに送り、ここで、1-ヘキセンを生成する。1-ヘキセンはポリエチレン生成用の貴重な共単量体である。流出物26は、主として、1-ブテンと2-ペンテンとのプロピレン及び3-ヘキセンを生成する反応又は1-ブテン同士のエチレン及び3-ヘキセンを生成する反応によって生ずる3-ヘキセンである。流26は、3-ヘキセンの一部が32において生成物として分けられ、残部34は異性化工程に送られる。流34はリサイクル36と混合され、熱交換器38及び予熱器40に送られ、ここで、温度が、分留温度の約38から300-450の範囲、好ましくは約345に上昇される。圧力は1-20気圧、好ましくは3-10気圧である。異性化反応器42は、MgO又はCaOの如き基本的な金属酸化物又はその混合物、好ましくは、前述の米国特許出願第09/863,973号に記載されているような高純度の基本的な金属酸化物でなる二重結合異性化触媒を収容する。これらの高温条件下では、3-ヘキセンは、1-、2-及び3-ヘキセンの混合物に異性化され、熱交換器38を通して分留塔44に送られる。塔44の塔頂生成物46は、高純度の1-ヘキセン流生成物である。塔44の塔底生成物36は、混合した2-及び3-ヘキセン流であり、貴重な1-ヘキセンへさらに変換するため異性化工程に再循環される。主メタセシス反応において、いくらかの重質化合物が生成され、つづいて、異性化反応工程42において、重質化合物がさらに生成される。これらは、パージ流48として除去される。

【0032】

図3に示す本発明の具体例は、プロピレン、1-ブテン及び1-ヘキセンの同時生産のためのものである。1-ブテン及び1-ヘキセンは、いずれも、直鎖低密度ポリエチレン生産の重要な共単量体であるため、しばしば、共に生産することが望まれる。この具体例では、混合n-ブテンフィード50のいくらかの部分を52及び54において加熱し、56において異性化して、2-ブテンの一部を1-ブテンに変換する。ついで、異性化流出物を58において超精留して、1-ブテン塔頂生成物60及び2-ブテン富有流62（塔底生成物として）に分離する。C₄オレフィン流として望まれる1-ブテン生成物60の程度に応じて、新鮮なフィードのいくらかを64においてバイパスする及び/又は2-ブテン富有塔底生成物流62の一部を66において異性化工程56に再循環し、さらに1-ブテンを生成するように反応させる。2-ブテン富有流の残部68を、プロピレン24及び1-ヘキセンの生成のため、この図3に示すように、かつ図2に関連して説明したように、本発明のメタセシスプロセスに送る。再度、C₄流12、C₅流14及びC₆流26を、28、30及び32において除去する。

【0033】

図4は、プロピレン、1-ブテン及び1-ヘキセンの同時生産のための別の手段を示す。混合ブテンフィード10を、図1に示すように本発明のプロセスに送る。図3における場合と同じ総混合C₄流量をプロセスに送るとすると、C₄化合物を分離して1-ブテンを生成することがないため、メタセシス反応器16にはより多い流量が送られる。C₄流量がより多い結果として、一般的な分離器20から、より多量のC₆生成物流26が生成される。生成されたヘキセンは、主に3-ヘキセンである。この図4に示す具体例では、3-ヘキセン26の一部34を異性化/超精留システムに送って、まさに図2に関連して記載したように、高純度の1-ヘキセンを生成する。塔44からの塔底生成物36（混合2-及び3-ヘキセンである）の少なくとも一部を、70において、異性化/超精留システムに再循環する。残部を48において除去する。3-ヘキセン流26の一部72を別のメタセシス反応器に送り、ここで、第1反応工程16において生成されたエチレン76と接触させる。74におけるメタセシス反応は、次のとおりである。



【0034】

第1メタセシス反応器16におけるエチレン生成の程度は、フィード混合物及びこの第1メタセシス反応器内の異性化活性の程度に左右される。必要であれば、さらにエチレン78を添加できる。74におけるこのメタセシス反応は、低異性化活性を有する触媒系を使用し、副反応を最少にするに適した条件下で行われる。

【 0 0 3 5 】

メタセシス反応 7 4 からの流出物 8 0 は、少量の未反応エチレン、プロピレン、2-ブテン、ペンテン及び未反応ヘキセンと共に、主として1-ブテンを含有する。塔 8 4 からの塔頂生成物 8 2 においてエチレン及びC₃化合物を除去し、一方、塔底生成物 8 6 は、C₄+成分を含有する。ついで、塔底生成物を塔 8 8 において分離して、C₄塔頂生成物 9 0 及びC₅+塔底生成物 9 2 を生成する。C₄塔頂生成物 9 0 を、塔 9 4 において、比較的純粋な1-ブテン塔頂生成物 9 6 及び2-ブテン及び少量のブタンを含有する塔底生成物 9 8 に分離する。必要であれば、2-ブテンをプロセスに再循環できる。高純度の1-ブテン流 9 6 は、重合反応器フィードについての純度要求に適合するものである。塔底生成物 9 2 を、塔100において、C₅塔頂生成物及びC₆塔底生成物に分離して、プロセスに再循環することもできる。C₄流における適度に低い1-ブテン濃度に代わり、流 9 0 は実質的に純粋な1-ブテンであるため、高価な異性化及び超精留システムに関する資本及びエネルギーの両面でのコストが低減される。

10

【 0 0 3 6 】

さらに、より多量のC₄オレフィン流をメタセシスに送り、その結果、3-ヘキセンのメタセシスにおいて少量のエチレンを使用するプロセスでは、フィードが、1-ブテンを生成するために異性化に送る部分及びプロピレン及びヘキセンを生成するためにメタセシスに送る他の部分に分けられるプロセスに比べて、実質的により多量のプロピレンが生成される。後者を下記の実施例において説明する。

【 0 0 3 7 】

20

混合ブテンフィードストックを、図 3 のプロセス又は図 4 のプロセスに供給する。これらの場合の物質収支を下記に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

図 3 のケース

	メタセシスへの フィード	C ₄ 異性化への フィード	総フィード
フィード (モル/時間)			
1-ブテン	670	331	1001
2-ブテン	518	37	555
総ブテン	1189	367	1556
エチレン	0	0	
総オレフィン	1189	367	1556
不活性物質	554	105	659
総フィード (モル/時間)	1743	472	2215

生成物 (モル/時間)	
エチレン	16
プロピレン	509
1-ブテン	356
1-ヘキセン	239
パージ中のオレフィン	436
不活性物質	659

【表 3】

図 4 の ケース

	メタセシスへの フィード	C ₄ 異性化への フィード	総フィード
フィード (モル/時間)			
1-ブテン	1001	0	1001
2-ブテン	555	0	555
総ブテン	1556	0	1556
エチレン	260	0	260
総オレフィン	1816		1816
不活性物質	659	0	659
総フィード (モル/時間)	2475	0	2475

生成物 (モル/時間)	
エチレン	19
プロピレン	1044
1-ブテン	357
1-ヘキセン	238
パージ中のオレフィン	158
不活性物質	659

生成物オレフィンの選択率% (除去されたパージオレフィン)				
	エチレン	プロピレン	1-ブテン	1-ヘキセン
図 3	1.4	45.4	31.8	21.3
図 4	1.1	63.0	21.5	14.4

【0040】

この比較の基礎は、同量のC₄オレフィンを原料とする直鎖低密度ポリエチレン生産用の1-ブテン及び1-ヘキセン共単量体の等モル生産にある。図3のケースに関して、フィードストックオレフィン(C₄化合物)の約45%がプロピレンとなる。C₄オレフィンのパージは比較的多い(436モル/時間又はフィード中の総C₄オレフィンの28%)。このオレフィンの多量パージは、一部は、C₄のみの流におけるC₄パラフィンからのC₄オレフィンを分離することが困難であることによるものである。

【0041】

図4のケースに関して、フィードストックオレフィン(C₂及びC₄)の約63%がプロピレンとなる。従来のメタセシスにおけるケースのように、エチレンはブテンとは反応されないが、生成物の3-ヘキセンと反応することに注目する必要がある。後者のケース

では、フィード中の C_4 オレフィンのより多くの量が反応され、これは、より高い効率の処理ケースを代表するものである。比較は、端的に述べれば、下記のとおりある。

【0042】

エチレン260モル/時間を供給することによって、ブテン278モルがさらに反応する（パージにおける C_4 オレフィンのロスが少ない）。この結果、プロピレン535モル/時間が増加する。このように、エチレンが存在しない C_4 オレフィンのメタセシス後のエチレンと3-ヘキセンとの間のメタセシス反応を使用することによって、フィード中の C_4 オレフィンの使用は増大され、プロピレンが99%の選択率で生成され、ブテン及びブタンの高い資本コスト及びエネルギーコストの超精留が回避される。

【0043】

図4に示すフロースキームのオプションとして、塔84及び88の代わりに、分割壁蒸留塔を使用することもできる。

【0044】

混合ブテンを反応させ、生成物として、エチレン、プロピレン及び3-ヘキセンを生成するために図1の方法を使用する。さらなる具体例を図5に示す。この具体例では、3-ヘキセン流26、 C_4 パージ流28及び C_5 パージ流30が水素132と合わされ、134において水素化される。ついで、水素化流出物136を再循環し、主クラッキング装置フィード140と共に、クラッキングヒーター138に供給する。クラッキングヒーター138からの生成物142を、144において処理して、 H_2 、 CH_4 、 C_2 及び C_3 化合物を、 C_5 化合物、 C_6 化合物及び重質物と共に除去する。 C_4 化合物146を水素148と合わせ、150において、ブタジエンを水素化する。ついで、152において、イソブチレンを除去する。クラッキングヒーターからの流出物142を処理するための好適な方法は、図6と合わせて後述する。処理されたフィードは、実質的に純粋な直鎖ブテン流であり、メタセシスプロセスへのフィード10を構成する。下記の表は、直鎖 C_4 、 C_5 及び C_6 パラフィン流の熱分解からの収率パターンを示す。パラフィンの収率は、水蒸気分解装置（ C_4 化合物）又はメタセシスによって生成されたオレフィンが、リサイクルに先立って水素化されることを前提とするものである。また、リストされた総 $C_2/C_3/C_4$ オレフィンは、1,3-ブタジエンを含む。

【0045】

【表4】

熱分解収率（質量%）

	n-C ₄ S	n-C ₅ S	n-C ₆ S
CH ₄	18.3	15.91	12.81
C ₂ H ₄	44.86	47.61	44.46
C ₃ H ₆	15.7	17.54	18.07
1,3 C ₄ H ₆	3.43	4.85	4.97
ブテン	2.12	2.95	4.05
ブタン	5	0.02	0.02
総 C ₂ /C ₃ /C ₄	66.11	72.95	71.55
オレフィン			
オレフィン/CH ₄	3.61	4.59	5.59

【0046】

理解されるように、 C_5 及び C_6 パラフィンから生成される総オレフィンは、 C_4 パラフィンから生成されるオレフィンよりも高級である。フィードストックパフォーマンスの一般的な尺度は、貴重な生成物であるオレフィン/一般的に燃料として使用されるメタンの比である。理解されるように、 C_6 流は、貴重な生成物/燃料のより大きい比の値を生

ずる点で良好なフィードストックである。クラッキング装置から直接送られる C_5 及び C_6 流は、シクロオレフィン及びパラフィン（両方の流）及びさらにベンゼン（ C_6 流）を含有するため、メタセシスからの C_5 及び C_6 フィードストックほど好ましいものではないことに気づくことは重要である。これらは、エチレン及びプロピレンのポテンシャルを低減する。メタセシスからの C_5 及び C_6 流は直鎖であり、水素化されると優秀なフィードストックとなる。

【0047】

直鎖 C_4 流を、メタセシスを介して処理し、過剰の C_5 及び C_6 流をリサイクルクラッキングするとのオプションは、メタセシス反応を介してプロピレンが生成されることを考慮すると、明らかに多量のオレフィンを生成する。これは、下記の例によって説明される。 C_4 オレフィンミックス100ポンドでなるフィードを水素化し、リサイクルクラッキングする。生成物は、エチレン47.3ポンド及びプロピレン16.5ポンドを含む。前述の表からのテストラン148は、2-ブテン/1-ブテンの2/1混合物でなる新鮮な直鎖ブテンフィードを有する。リサイクルペンテンを含有すると、同じ C_4 化合物100ポンドは、エチレン2ポンド同じプロピレン38ポンドを生成する。 C_5 及び C_6 オレフィン流を水素化し、リサイクルクラッキングすると、かなり多くの量のエチレン及びプロピレンを生成する。メタセシス及びクラッキングの組合わせは、 C_4 オレフィンの水素化及びリサイクルクラッキングよりも明らかに良好である。

【0048】

【表5】

収 率 (フィードの 質量%として)	C_4 オレフィンの熱分解(n-ブタンとして)	C_4 オレフィンのメタセシス	C_4 オレフィン+ C_5/C_6 オレフィンの熱分解によるもののメタセシス(パラフィンとして)
エチレン	47.3	2	2 + 27.4 = 29.4
プロピレン	16.5	38	38 + 10.5 = 48.5
ペンテン	0	36.3	0
ヘキセン	0	22.7	0
その他	36.3	1	22.1
総 C_2/C_3 オレフィン	63.8	40	77.9

【0049】

本発明の方法は、水蒸気又は流動床触媒クラッキングの如きクラッキングプロセスからの C_3 - C_6 炭化水素カットから得られる混合n-ブテンを使用するものである。図6に、前記の混合n-ブテンフィードを得られる C_3 - C_6 カットを処理するためのシステムの好適な例を示す。このシステムにおいて、 C_3 - C_6 フィード混合物102は、 C_5 及び C_6 成分と共に、主として、プロパン、プロピレン、ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブタジエン及びアセチレン炭化水素を含有する。この混合物102を、水素104と共に、水素化触媒及び蒸留内部を含む触媒蒸留カラム106に供給する。このカラム106は脱ペンタン装置として稼動されるが、ブテン及びプロピレンの少ない水素化ロスでアセチレン及びジエン成分を実質的に水素化するため、好ましくは、脱ブタン装置として稼動される。ネットのオーバーヘッド106は、非常に少量のアセチレン及びジエンを含有しており、オレフィンのパラフィンへのロスは最少化される。実質的に全てのメチルアセチレン、プロパジエン、ビニルアセチレン、エチルアセチレン及びブタジエンが、その対応するオレフィンに水素化される。塔頂生成物108は、プロパン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブチレン及び C_5 成分のいくらかを含有する。塔底生成物110は、基本的に、残

りのC₅及び重質成分を含有し、これらは、所望のより、さらに処理される。塔頂生成物106を脱プロパン塔112に供給し、ここで、プロパン及びプロピレンを、114において塔頂生成物として除去して、プロパン及びプロピレンの分離及び回収のために送る。塔底生成物116は、ブテンを含むC₄及び重質成分を含有する。塔106から持ち込まれた残余のメチルアセチレン及びプロパジエンを、この塔112において水素化する。

【0050】

塔112からの塔底生成物116は、カラム106が脱ブタン装置である場合には、C₄化合物であり、カラム106がペンタン装置である場合は、C₄及びC₅のミックスである。少量の水素118及びこの混合流116を触媒カラム120に供給して、カラム106からの塔頂生成物中
10
に通じ抜けてきた残留ブタジエンを水素化して、選択率を高い値に維持する。低い水素レベル及び低活性触媒は、アセチレン及びジエンのみを水素化するためには選択的である。

【0051】

カラム120からの塔底生成物122は、残留C₅及び重質成分を含有する。これは、それらのプロセスへの戻りを防止し、メタセシスユニットへの究極フィードにおけるC₅含量を制御し、触媒オンストリーム時間を増大する。これらの塔を組合せることによって、メタセシスにおいて処理することが困難であるシクロペンテンの如き重質C₅化合物が排除される。軽質のC₅成分のいくらかは塔頂を通過することができる。その程度は、メタセシスフィードにおいて望まれるイソC₅化合物の程度（究極的に生成物の純度に影響を及ぼす）に左右される。非常に制御された量の水素を使用して、カラム106において水素化の
20
大部分を行い、カラム112及び120において清浄化を行うことができることにより、ブタジエンのブテンへの選択率を高い値に維持でき、ブタンへのロス回避できる。

【0052】

カラム120からの塔頂生成物124はC₄成分であり、主として、イソブテン、1-ブテン及び2-ブテンの混合物である。この混合物124を、蒸留トレイ又はパッキングと交互になった精留セクション内のフィードより上に配置された触媒床を有する触媒分留カラム126に供給する。蒸留トレイ又はパッキングも、このカラム126のストリップングセクション内に配置されている。このカラム126は、ヒドロ異性化塔及び脱イソブチレン装置である。カラム120の上流で添加された水素又は新たに添加された水素は、第1にブタジエンを水素化する。残りの水素は、ヒドロ異性化用の共フィードとして機能する。さらに水素化
30
することを目的とするものではなく、必要な水素の最少量が選択される。正確な量は、運ばれてくるブタジエンの量及びカラム120及び126における触媒の正確な選択に左右される。カラム126の利点は、1-ブテンが、所望の程度で2-ブテンに異性化できることにある。1-ブテンを2-ブテンに反応させることによって、塔頂生成物128における1-ブテンのロスを最少にし、メタセシス反応器へのフィード用の塔底生成物130におけるブテンを最大にすることができる。

【0053】

カラム126の機能の1つは、128においてイソブテン塔頂生成物を除去して、イソブテンが低い1-ブテン含量を有するようにすることにある。1-ブテンは、2-ブテンよりも低い温度で沸騰し、これにより、分留カラム126では上昇する傾向にある。イソブテンは混合物の最も低い沸点の成分であり、塔頂に行く傾向にある。2-ブテンは、混合物から分
40
別され、塔底生成物130として除去される。1-ブテンは、水素化触媒を接触し、極めて少量の水素の存在下で精留セクションを通過して上昇し、少なくともいくらかの1-ブテンが2-ブテンに異性化され、ついで、カラムを下方に移動する。カラム内を上方に移動するにつれて、1-ブテンの蒸留分別は揮発性のために増大するが、続いて、1-ブテンは2-ブテンに異性化される。分別により1-ブテン濃度が増大するにつれて、1-ブテンの異性化のための平衡推進力が増大し、塔の底部に向かって移動するにつれて、生成物の2-ブテンは、平衡領域から連続して除去される。ネットの結果として、1-ブテンの大部分が2-ブテンへと異性化される。これは、塔頂生成物128における1-ブテンのロスを低減するものである。上記の方法は、フィードを処理して、実質的に純粋なメタセシスフィードを得るために適しているが、他の方法を使用することもできる。1例として、イソブチレ
50

ンを、メタノールと反応させてMTBEを生成することによって除去することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】本発明による方法のフローダイアグラムである。

【図2】方法の1具体例を示すフローダイアグラムである。

【図3】フィードストックの異性化を介する1-ブテンの共生産を伴う方法の他の具体例を示すフローダイアグラムである。

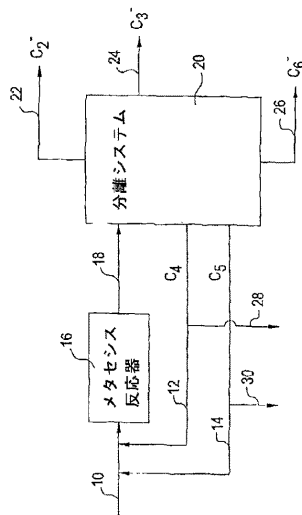
【図4】高純度1-ブテンの生産のための反応手段を伴う方法の具体例のフローダイアグラムである。

【図5】 C_5 及び C_6 流を水素化し、クラッキングプロセスに再循環する図1に示す方法の具体例のフローダイアグラムである。

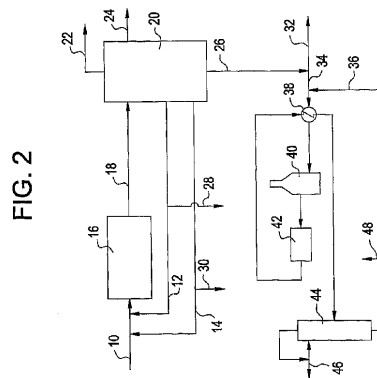
10

【図6】2-ブテンのオートメタセシスによってプロピレンを生産するために $C_3 - C_6$ カットを処理する本発明による方法のフローダイアグラムである。

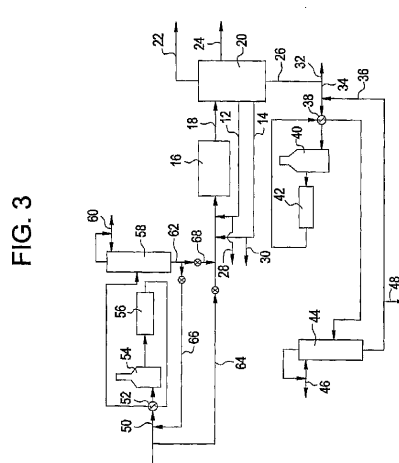
【図1】



【図2】

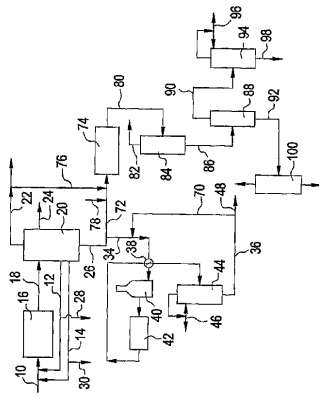


【図3】

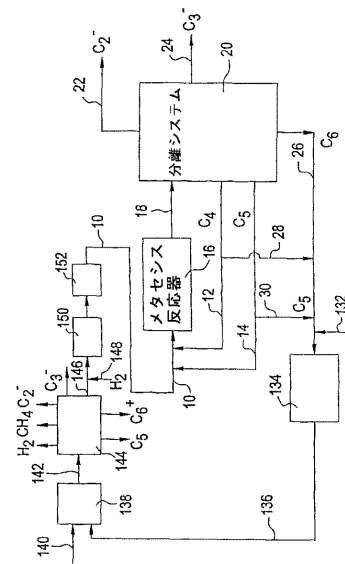


【図 4】

FIG. 4

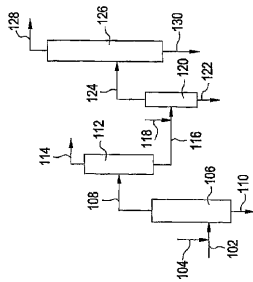


【図 5】



【図 6】

FIG. 6



フロントページの続き

- (72)発明者 グリーン マービン アイ
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07470 ウェイン ケンブリッジ・ブレイス 19
- (72)発明者 ジョーンズ クインシー ジェー
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07109 ベルビル モンゴメリー・ストリート 9 ア
パートメント エー - 18

審査官 吉住 和之

- (56)参考文献 特開2001-72612(JP, A)
特開平11-286459(JP, A)
特開平11-217340(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 4/04
C07C 4/06
CA(STN)
REGISTRY(STN)