

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6685299号
(P6685299)

(45) 発行日 令和2年4月22日 (2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月2日 (2020.4.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	7/04	(2006.01)	C O 7 C	7/04
C O 7 C	11/167	(2006.01)	C O 7 C	11/167
C O 7 C	5/48	(2006.01)	C O 7 C	5/48
C O 7 C	7/11	(2006.01)	C O 7 C	7/11
C O 7 C	7/08	(2006.01)	C O 7 C	7/08

請求項の数 8 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-525811 (P2017-525811)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月9日 (2015.11.9)
 (65) 公表番号 特表2017-533931 (P2017-533931A)
 (43) 公表日 平成29年11月16日 (2017.11.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/076018
 (87) 国際公開番号 W02016/075065
 (87) 国際公開日 平成28年5月19日 (2016.5.19)
 審査請求日 平成30年11月6日 (2018.11.6)
 (31) 優先権主張番号 14193247.5
 (32) 優先日 平成26年11月14日 (2014.11.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(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 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール
 -ボッシュ・シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n-ブテン類の脱水素化によって、ブタンおよび2-ブテンを含む物質流を提供しながら1, 3-ブタジエンを製造するための方法

(57) 【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-ブテン、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-ブテンを含むC₄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、C₄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、C₄炭化水素を含有した吸収剤流からC₄炭化水素を脱着し、ここで、C

炭化水素流 e 1 を得る工程、

F) C₄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 - ブテンを含む物質流 f 2 とに分離する工程

を含む、n - ブテン類から 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 - ブテンの少なくとも 90 % を反応させ、かつ

工程 F) で、ブタンおよび 2 - ブテンを含む生成流 f 2 を得て、

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

G 1) 2 - ブ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 - ブ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 - ブ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 - ブテンの C₈ - オリゴマーおよび C₁₂ - 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 - ブテンオリゴマーを、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 - ブテン類、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、流動接触分解 (FCC) プラントの C₄ 生成物留分からの n - ブテン類を脱

10

20

30

40

50

水素化することによって、ブタンおよび 2 - ブテンを含む物質流を提供しながら 1 , 3 - ブタジエンを製造するための方法に関する。

【 0 0 0 2 】

ブタジエンは、重要な基礎化学物質であり、例えば合成ゴム（ブタジエンホモポリマー、スチレン・ブタジエンゴムもしくはニトリルゴム）の製造に、または熱可塑性ターポリマー（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー）の製造に使用される。ブタジエンは、スルホラン、クロロブレンおよび 1 , 4 - ヘキサメチレンジアミン（ 1 , 4 - ジクロロブテンおよびアジピン酸ニトリル経由）にも変換される。ブタジエンの二量化によって、さらにビニルシクロヘキセンを得ることも可能であり、これを脱水素化してエチルベンゼンまたはスチレンにすることができる。

10

【 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_5 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（*Schaefer*）」）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、スチームクラッカー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、スチームクラッカーからのブタジエンのみによってまかなえない。

20

【 0 0 0 4 】

したがって、ブタジエンを、例えば n - ブテン類の脱水素化によって計画的に製造するための方法、ならびにそのような方法と、ブタジエンの全収率を最大化するための典型的なクラッキング法との組み合わせが、ますます重要になっている。

【 0 0 0 5 】

したがって、例えば n - ブテン類の脱水素化によるブタジエンの製造方法は、国際公開第 2 0 1 3 / 1 0 6 0 3 9 号（W02013/106039）に記載されている。一般に、そのような非酸化的方法の欠点は、熱力学的平衡の状態によって著しく制限される転化率である。しばしば、平衡を移動するために、または触媒安定性を維持するために、大量の蒸気も不可欠である。

30

【 0 0 0 6 】

1 , 3 - ブタジエンは、n - ブテン類（1 - ブテンおよび / または 2 - ブテン）の酸化的脱水素化によって得ることもできる。ブテンを酸化的脱水素化してブタジエンにするための方法は、基本的に公知である。

【 0 0 0 7 】

例えば、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 3 0 1 3 7 号明細書（US2012/0130137A1）は、モリブデン、ピスマスおよび一般にさらなる金属の酸化物を含む触媒を使用するそのような方法を記載している。酸化的脱水素化のためのそのような触媒の持続的な活性には、過剰な還元およびそれに伴う触媒の性能損失を避けるために、臨界最小限の酸素分圧がガス雰囲気において必要である。この理由から、一般に、オキシ脱水素化反応器（ODH 反応器）において化学量論的な酸素投入量、または完全な酸素の反応で作業することもできない。例えば、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 3 0 1 3 7 号明細書（US2012/0130137A1）は、出口ガス中の 2 . 5 体積 % から 8 体積 % までの酸素含有率を記載している。

40

【 0 0 0 8 】

n - ブテン類を酸化的脱水素化して 1 , 3 - ブタジエンにするための方法を経済的に導入する場合の実質的な障害は、プロセス技術的に労力がかかることであり、このことは、結果的に、そのようにして製造される 1 , 3 - ブタジエンのための過度に高い特別なブラ

50

ント費用および運転費用をもたらす。1, 3 - ブタジエンは、抽出を用いてスチームクラッカーのC₄カットからはるかに好都合に製造することができる。

【0009】

国際公開第2013/098760号(WO2013/098760)は、以下の工程を含む、スチームクラッカーで生じるC₄ラフィネートからのブタジエンの抽出可能な量を増加させるための方法を記載している：

a) 抽出装置において、ブタン、ブテンおよび1, 3 - ブタジエンを含む混合物から、抽出蒸留を用いて1, 3 - ブタジエンを分離し、ここで、ブタンおよびブテンを含むいわゆるラフィネート生成物を得る工程、

b) ラフィネート生成物を、脱水素化装置において、脱水素化触媒および不活性の希釈ガスの存在下に脱水素化して、1, 3 - ブタジエンを含む流出流を得る工程、

c) 1, 3 - ブタジエンを含む流出流を、凝縮不可能な成分の分離後に、直接抽出装置に返送する工程。

【0010】

国際公開第2013/098760号(WO2013/098760)に記載された方法の欠点は、特に、抽出段階を離れるラフィネート生成物の品質が、脱水素化段階からの1, 3 - ブタジエンを含む流出流の抽出段階への返送によって変化することであり、相応して、脱水素化段階では1, 3 - ブタジエンに好適に変換しない成分の割合が増加することである。酸素の存在下での酸化的脱水素化法(ODH)の多くでは、実質的に直鎖ブテンのみが1, 3 - ブタジエンに変換される一方、n - ブタンおよびイソブタンは、ほとんど不活性に挙動し、イソブテンは、きわめて非選択的に触媒性能への悪影響を伴って変換されて、イソブテンから生じる副生成物、例えばメタクロレインは、後処理工程において妨害を及ぼしうる。

【0011】

国際公開第2014/160825号(WO2014/160825A1)は、国際公開第2013/098760号(WO2013/098760)の方法にきわめて類似した、以下の工程を含むスチームクラッカーで生じるC₄ラフィネートからのブタジエンの抽出可能な量の増加方法を記載している：

a) ブタン、ブテンおよび1, 3 - ブタジエンを含む混合物から、抽出装置での抽出蒸留を用いて1, 3 - ブタジエンを分離し、ここで、ブタンおよびブテンを含む第一のC₄流を得る工程(ラフィネート生成物)、

b) 第一のC₄流からイソブテンを分離し、ここで、第二のC₄流を得る工程、

c) 第二のC₄流を脱水素化装置で脱水素化して、1, 3 - ブタジエンを含む流出流を得る工程、

d) 1, 3 - ブタジエンを含む流出流を抽出装置に導入するか、もしくは、1, 3 - ブタジエンを含む流出流を、a)に記載の抽出装置に返送する工程。

【0012】

ここで、イソブテンの分離は、イソブテンの大部分を出発ガス流aから分離することを意味する。一般的に、イソブテンの60%超、好ましくは80%超、特に好ましくは90%超、殊に好ましくは95%超が分離される。その場合、物質流b中のイソブテンのn - ブテン類に対する比率は、一般的に0.2未満、好ましくは0.1未満、殊に好ましくは0.05未満である。

【0013】

国際公開第2014/160825号(WO2014/160825A1)に記載の方法は、実質的に、国際公開第2013/098760号(WO2013/098760)に記載の方法と比べて、脱水素化装置の出口流が、抽出装置に返送される前に複数の段階で費用をかけて処理されることが異なる。特に、脱水素化装置でほぼ不活性に挙動するブタンは、返送前に分離される。精製は、エネルギーまたは投資のための高い費用を伴う。

【0014】

韓国公開特許第20130046259号公報(KR20130046259A1)は、オレフィン -

10

20

30

40

50

メタセシス反応からのラフィネート3と呼ばれる流を入口流として、n-ブテン類の酸化的脱水素化による1,3-ブタジエンの製造に使用するためのプロセスを記載している。1つの実施形態では、ナフサクラッカー（ナフサ供給物を用いるスチームクラッカー）で得られる粗C₄留分は、まず抽出段階に運ばれる。ここで、ブタジエンが分離されて、いわゆるラフィネート1が得られる。さらなる方法段階において、ラフィネート1からイソブテンが分離されて、いわゆるラフィネート2が得られる。このラフィネート2は、続いて、さらなる方法段階（メタセシス反応）に供給され、ここで、含まれているn-ブテン類の一部が、エチレンの添加下に反応してプロピレンになる。最後に、メタセシス反応を離れるブタンが豊富なC₄流（ラフィネート3）は、残っているn-ブテン類を使用するために、酸化的脱水素化のためのさらなる方法段階に供給される。酸化的脱水素化を離れる混合生成物は、詳細に記載されていないいくつかの方法段階で分離される。

10

【0015】

ここで、特に、ブタジエンならびにブタンおよびさらなる化合物を含む流が得られる。その方法は、ブタジエンの製造には不都合である、それというのは、n-ブテン類が比較的少ない流（ラフィネート3）が使用される一方、他方では、ブタジエンの分離のためにきわめて大規模な後処理が不可欠であるからである。このことは、高い特別な投資費用をもたらす。

【0016】

ブテンを酸化的脱水素化して1,3-ブタジエンにすることの基本的な問題は、転化率の増加に伴って、一般的に、1,3-ブタジエンの選択性がいっそう低下することである。50%超、特にしかし80%超、特に90%超の高い転化率の場合、炭素酸化物、有機酸素化物も、またコークス様の成分の形成も過度に著しく増加し、このことによって、出発物質の損失による費用の増加、しかしまた運転または後処理における問題の増加をもたらさう。一般的に、出発流中には、複数のブテン異性体が同時に存在しており、ここで、多くの触媒系の場合、1-ブテンは、2-ブテンよりも反応性が高いため、1-ブテンは、2-ブテンよりも早く反応する。2-ブテンの高い転化率に必要な反応条件は、相応して、1-ブテンから比較的迅速に形成されたブタジエンの、不所望な副生成物への後続化学反応を促進する。この問題に対しては、すでにさまざまな解決法が提案された。

20

【0017】

例えば、米国特許出願公開第2013/0281748号明細書（US2013/0281748A1）は、1,3-ブタジエンの収率を最大化するための方法を記載しており、ここで、1-ブテンおよび2-ブテンは、異なる活性触媒を利用して、互いに並列に、互いに別個に、それぞれ個別の反応器内で反応して1,3-ブタジエンになる。しかし、この方法は、異性体の分離および倍の数の反応器を必要とする。したがって、反応は、高い投資費用によって困難になる。

30

【0018】

国際公開第2014/160825号（WO2014/160825A1）には、すでにこれより上に挙げた方法の別法が記載されており、ここで、用いられるC₄流は、1-ブテンおよびイソブタンが豊富な流と、2-ブテンおよびn-ブタンが豊富な流とに分離される。1-ブテンおよびイソブタンが豊富な流は、他の利用に使用できる。その一方で、2-ブテンおよびn-ブタンが豊富な流は、酸化的脱水素化に供給される。酸化的脱水素化からの出口流は、さまざまな後処理段階を介して抽出装置に供給される。この方法の1つの別法では、2-ブテンの部分変換のみが達成されて、出口流中の未反応の2-ブテンは、1,3-ブタジエンの分離後、酸化的脱水素化に返送される。その一方で、分離された1,3-ブタジエンは、複数の後処理段階を介して、最初に使用されたC₄流が取り出されたクラッカーの抽出装置に返送される。この複雑な方法およびその別法は、複数の欠点を含んでいる。したがって、この方法は、ブタジエンの製造に不都合である、それというのは、使用される物質流が、主に、ほぼ不活性に挙動するブタンおよび反応性の低い2-ブテンからなるからである。反応性の低い2-ブテンの部分変換を含む方法の別法では、未反応の2-ブテンの分離および返送は、確かに工業的に実現可能であるが、エネルギーまたは投資

40

50

に高い費用も伴う。同時に、1, 3 - ブタジエンの分離のためにきわめて大規模な後処理が不可欠である。1 - ブテンおよびイソブタンからあらかじめ分離した流の加工の方策としては、ポリエチレンの生成が提案される。しかし、ポリエチレンの生成の場合、1 - ブテンは、コモノマーとしてしか使用されず、これは、さらにイソブタンから分離される必要がある。生じる、分離された流の有利な加工方策は、国際公開第2014/160825号(WO2014/160825A1)には記載されていない。

【0019】

米国特許第4504692号明細書(US4504692)は、イソブテンが除去されたC₄流からのブテンを酸化的脱水素化するためのプロセスを記載しており、ここで、未反応のn - ブテン類は、脱水素化に返送され、その代わりにブタンが分離されるため、実質的にブタジエンを含むか、もしくは実質的にブタンを含む2つの出口流が得られる。しかし、ブタンおよびブテンのそのような分離は、装置およびエネルギーに関して費用がかかる。

10

【0020】

一般的に、部分流の分離を含む方法では、生じる流の可能な限り有益な利用の問題が生じる。同じことは、部分転化を含む方法に当てはまり、これらの方法では、ブテンの費用のかかる返送なしで済まされる。ここで、1, 3 - ブタジエンの分離後に生じる、ブテンを含むC₄流の可能な限り有益な利用が切望される。

【0021】

したがって、本発明の課題は、1, 3 - ブタジエンを含む物質流の他に、可能な限り有益に加工されるブテンを含む物質流を提供し、この物質流を可能な限り有益に加工して、全体的に可能な限り少ない投資費用またはエネルギー費用によって、方法の経済的側面を可能な限り有利にする方法を提供することでもあった。

20

【0022】

国際公開第2004/039757号(WO2004/039757)は、ブテンオリゴマーを製造するための方法を記載している。ここで、ブタジエンが除去された、ブテンおよびブタンを含むFCCプラントからのC₄炭化水素流が使用される。脱水素化は、記載されていない。

【0023】

国際公開第2006/089956号(WO2006/089956)は、C₄炭化水素出発流のオレフィン - メタセシス反応によって、エテンまたはプロペンを製造するための方法を記載している。C₄出発流は、抽出蒸留によって事実上ブタジエンを除去することによって、FCCプラントからのC₄炭化水素流から得ることができ、ここで、1 - ブテンを0質量%から5質量%まで含むラフィネートIが得られる。しかし、ブタジエンをあらかじめ富化せずに、ブタジエンを分離するための抽出蒸留は、FCCプラントからの一般的な流の場合(ブタジエン1質量%未満)、利益性が悪い。

30

【0024】

米国特許第5324419号明細書(US5324419)は、C₄カット中のブタジエン収率を最小化するためのFCCプラントの運転方法を記載している、それというのは、FCCプラントのC₄生成物カット中のブタジエンの含有量は、一般に、経済的に有意義に抽出できるには過度に少ないからである。しかし、ブタジエンは、大多数の後続工程において妨害を及ぼすため、ブタジエンは、定期的に選択的水素化によって除去される。そのために水素が消費されるため、FCCプラントにおけるブタジエン形成を可能な限り少なく維持することが有意義でありうる。

40

【0025】

米国特許出願公開第2009/0030251号明細書(US2009/0030251A1)は、クラッカーの飽和オレフィン系C₄副生成物からアルキレートを製造するための方法を記載している。C₄炭化水素出発流は、本来、FCCプラントに由来するものであってよく、ここで、流は、水素化によって1, 3 - ブタジエンが実質的に除去され、2 - ブテンの1 - ブテンに対する比は、1 - ブテンを異性化して2 - ブテンにすることによって高められる。

【0026】

50

製油所において重要なイソブタンおよびn-ブテン類をアルキル化するための方法は、Corma and Martinez (Catal. Rev. - Sci. Eng., 35(4), 483~570, 1993) ならびにAlbright (Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 1409~1413) によって記載されている。ここで、特に硫酸を触媒として使用する場合、2-ブテンの使用時に、1-ブテンに比べてより好適な生成組成物が得られることが明らかである。

【0027】

中国特許第101492334号明細書(CN101492334B)は、オレフィン-メタセシス反応によってC₄炭化水素出発流からプロピレンを製造するための方法を記載している。C₄炭化水素出発流は、本来、FCCプラントに由来するものであってよく、ここで、流は、水素化によって1, 3-ブタジエンが実質的に除去され、2-ブテンの1-ブテンに対する比は、1-ブテンを異性体化して2-ブテンにすることによって高められる。さらに、イソブテンは、蒸留分離される。

10

【0028】

中国特許第101492335号明細書(CN101492335B)は、オレフィン-メタセシス反応によってC₄炭化水素出発流からプロピレンを製造するための方法を記載している。C₄炭化水素出発流は、本来、FCCプラントに由来するものであってよく、ここで、流は、抽出蒸留によってブタジエンが除去され、2-ブテンの1-ブテンに対する比は、異性体化によって高められる。しかし、ブタジエンをあらかじめ富化しない、一般的なFCCプラント流(ブタジエン1質量%未満)からブタジエンを分離するための抽出蒸留は、費用がかかり、経済的にあまり魅力的ではない。

20

【0029】

つまり、本発明の課題は、FCCプラントからのn-ブテン類を脱水素化することによって1, 3-ブタジエンを製造するための方法であって、脱水素化の出発ガス流中に含まれる炭化水素が最適に物質利用される、全体的に有利な方法を提供することである。

【0030】

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、

30

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d1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d2とを得る工程、

40

E a) ガス流d2から、1, 3-ブタジエン、ブタンおよび2-ブテンを含むC₄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e2として分離し、ここで、C₄炭化水素を含有した吸収剤流とガス流e2とを得る工程、そして

E b) 続いて、C₄炭化水素を含有した吸収剤流からC₄炭化水素を脱着し、ここで、C₄炭化水素流e1を得る工程、

F) C₄炭化水素流e1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

50

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 - ブテンを含む物質流 f 2 とに分離する工程

を含む、n - ブテン類から 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 - ブテンの少なくとも 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 - ブ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。

【0031】

好ましい実施形態では、工程 F) で得られたブタンおよび 2 - ブテンを含む物質流 f 2 を、工程 G 1)、G 2) または G 3) :

G 1) 2 - ブ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 - ブ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 - ブ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。

【0032】

得られた物質流 f 2 は、考えられる工程 G 1)、G 2) または G 3) のいずれの場合でも、場合によって前処理されていてもよい。例えば、場合によって、なおも少量で含まれているブタジエンを、例えば選択的水素化によって取り除くことができる。

【0033】

本発明によれば、イソブテンが除去された、ブタンおよび n - ブテン類 (1 - ブテンおよび 2 - ブテン) および任意の少量の 1, 3 - ブタジエンを含む FCC プラントからの C₄炭化水素流は、脱水素化段階に供給される。

【0034】

脱水素化段階の生成混合ガスから分離された C₄カット (主にブタン、1, 3 - ブタジエンおよび 2 - ブテン) 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 - ブテン (シス - 2 - ブテンおよびトランス - 2 - ブテン) 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 - ブテンは事実上、定量的に反応するが、未反応の 2 - ブテンは、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 - ブテンと比べて 2 - ブ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 (Acetaldehyde)、酢酸、アクロレイン、アクリル酸、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸、メタクロレイン、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。

【0035】

したがって、本発明による方法によって、以下の利点の実現される。

(i) FCC プラントに由来する C₄炭化水素混合物の一部を精製して 1, 3 - ブタジエンにする、

(ii) 脱水素化段階は、比較的低いブテン転化率および比較的高い選択性を有する範囲内で操作することができ、ここで、ブタジエンの他に、実質的に 2 - ブテンおよびブタ

10

20

30

40

50

ンを含むさらなる出口流が提供され、この出口流は、特に含まれている 2 - ブテンに関しても、これらを分離するか、脱水素化する必要なしに、きわめて有益に利用することができる、

(i i i) 抽出蒸留による 1 , 3 - ブタジエンの分離後に残っている C_4 炭化水素流 f 2 は、2 - ブテンおよびブタンが豊富であり、1 - ブテンが乏しい。この流は、有益な利用、特に、以下

- a . 2 - ブ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反応
- b . エチレンとのオレフィン - メタセシス反応によってプロピレンにする反応、
- c . オリゴマー化によって、ブテン - オリゴマー、特に C_8 - オレフィンおよび C_{12} - オレフィンにする反応（これらは、任意に再度 FCC プラントに返送されてよい）

のさらなる反応に好適である。

【 0 0 3 6 】

段階 A) では、FCC プラントからの n - ブテン類およびイソブテン、ならびに場合によって少量の 1 , 3 - ブタジエンを含む出発ガス流 a が準備される。好ましい別法では、場合によって存在しているわずかな含分の 1 , 3 - ブタジエン、および場合によってわずかな含分で存在しているジエンまたはアルキンも、選択的脱水素化によって除去される。

【 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 1 0 体積 % から 2 0 体積 % までの 1 - ブテン、1 0 体積 % から 3 0 体積 % までの 2 - ブテン（シス - 2 - ブテンおよびトランス - 2 - ブテン）、約 1 5 体積 % から 2 5 体積 % までのイソブテン、5 体積 % から 1 5 体積 % までの n - ブタンおよび 2 5 体積 % から 4 0 体積 % までのイソブタンを含む。

【 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 C_4 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

【 0 0 3 9 】

FCC プラントからの C_4 生成留分は、1 , 3 - ブタジエンの含分が少ないこと、および 1 - ブテン、2 - ブテンならびにブタンの含分が多いことを特徴としている。それに対して、ナフサスチームクラッカーの C_4 生成留分は、一般的に 1 , 3 - ブタジエン（約 5 0 体積 % まで）を多く含有しているが、その代わりに、イソブタンをわずかな量でしか含んでいない。

【 0 0 4 0 】

公知の FCC プロセス (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Oil Refining, 3.2. Catalytic Cracking 参照) では、相応の炭化水素は、気化されて、短接触時間反応器（いわゆる「ライザー」）内で、気相にて、粉末状の不均一系触媒と

450 から500 までの温度で接触する。一般的に、FCC装置には、約200 g / mol から約600 g / mol までの平均モル質量および約340 から約560 までの沸点範囲を有する留分が供給される。したがって、重質軽油、真空軽油（VGO）、「脱アスファルト油」（DAO）またはフルフラール抽出物が好適であると思われる。触媒粒子は、炭化水素流によって、ライザーに沿って運ばれて、その後、FCCプラントのサイクロン部に到達する。そこで、粉末状の触媒は、プロセスの気体状生成流から分離されて、FCCプラントの再生部に供給される。

【0041】

さまざまな生成流が、FCCプロセスの粗生成流から複数の後処理工程において得られる。生成物分離の主要部において、まずスラリー油および重油（英語 fuel oil）10、ならびに高沸点副生成物、例えば重質ナフサおよび軽質サイクル油が、蒸留塔内で粗生成流から分離される。次に、残っている生成流は、凝縮部（英語 GCU = Gas concentration unit）に移されて、その中でFCC粗ガソリン（英語 Overhead liquid）が液状化される。この流は、液化石油ガス分離において、最終的に、FCCガソリン（英語 cracked naphtha）と、液化石油ガス留分（LPG = liquified petroleum gas）と、残っているFCC残留ガス（fuel gas）とに分離される。液化石油ガス留分は、ここで関心が持たれているC₄炭化水素ならびにC₃炭化水素を含む。後者は、たいてい、さらなるプラント部、いわゆるプロピレン回収部（Propylene recovery unit）20において、C₄留分と分離され、これによって、最終的に、FCC-C₄留分が得られる。

【0042】

一般に、FCCプロセスのための触媒としては、合成結晶ゼオライトが用いられ、その酸中心で出発物質の炭化水素分子が接触分解される。

【0043】

工程B)では、出発ガス流aからイソブテンが分離され、ここで、ブタンおよびn-ブテン類を含む物質流bが得られる。一般的に、分離は、イソブテンの誘導体化、および後続の、熱分離法による誘導体の分離によって行われる。好ましくは、イソブテンは、メタノールで誘導体化されてメチル-tert-ブチルエーテル（MTBE）にされるか、またはエタノールで誘導体化されてエチル-tert-ブチルエーテル（ETBE）にされ30、続いて、誘導体が蒸留分離される。そのような方法は、当業者に根本的に公知であり、例えば米国特許第7,932,428号明細書（US7,932,428B2）に記載されている。誘導体化、例えばエーテル化によってMTBEまたはETBEにする誘導体化、および誘導体の蒸留分離は、例えば共通の方法工程において、反応蒸留塔で実施されてよい。

【0044】

工程C)では、ブタンおよびn-ブテン類を含む物質流bと、場合によって酸素含有ガスと、場合によって水蒸気とは、少なくとも1つの脱水素化帯域に供給され、n-ブテン類が脱水素化されて1,3-ブタジエンにされ、ここで、1,3-ブタジエン、ブタン、未反応のn-ブテン類、特に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が得られる40。工程C)は、物質流b中に含まれている1-ブテンの少なくとも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%が反応するように実施される。

【0045】

工程C)は、非酸化的脱水素化として実施されてよい。この場合、ブタンおよびn-ブテン類を含む物質流bと水蒸気は、少なくとも1つの脱水素化帯域に供給され、n-ブテン類が脱水素化されて1,3-ブタジエンにされ、ここで、1,3-ブタジエン、未反応のn-ブテン類、特に2-ブテン、水蒸気、低沸点炭化水素および高沸点副成分を含む生成ガス流cが得られる。

【0046】

好ましくは、工程C)は、酸化的脱水素化（オキシ脱水素化、ODH）として実施され50

る。この場合、ブタンおよび n - ブテン類を含む物質流 b と酸素含有ガスは、少なくとも 1 つの脱水素化帯域に供給され、 n - ブテン類が脱水素化されて 1, 3 - ブタジエンにされ、ここで、1, 3 - ブタジエン、ブタン、未反応の n - ブテン類、特に 2 - ブテン、水蒸気、酸素、低沸点炭化水素、高沸点副成分、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生成ガス流 c が得られる。

【0047】

一般的に、オキシ脱水素化に好適な触媒は、 $Mo - Bi - O$ を含む多金属酸化物系を基礎にしており、この系は、一般に、さらに鉄を含む。一般的に、触媒系は、さらなる追加的な成分、例えばカリウム、セシウム、マグネシウム、ジルコニウム、クロム、ニッケル、コバルト、カドミウム、スズ、鉛、ゲルマニウム、ランタン、マンガン、タングステン、リン、セリウム、アルミニウムまたはケイ素も含む。鉄含有フェライトも触媒として提案された。

10

【0048】

好ましい実施形態では、多金属酸化物は、コバルトおよび / またはニッケルを含む。別の好ましい実施形態では、多金属酸化物は、クロムを含む。別の好ましい実施形態では、多金属酸化物は、マンガンを含む。

【0049】

$Mo - Bi - Fe - O$ を含む多金属酸化物の例は、 $Mo - Bi - Fe - Cr - O$ を含む多金属酸化物または $Mo - Bi - Fe - Zr - O$ を含む多金属酸化物である。好ましい系は、例えば以下

20

【数 1】

米国特許第 4,547,615 号明細書 (US 4,547,615)

$(Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8ZrCr_3K_{0.2}O_x$ および $Mo_{12}BiFe_{0.1}Ni_8AlCr_3K_{0.2}O_x)$ 、

米国特許第 4,424,141 号明細書 (US 4,424,141)

$(Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}P_{0.5}K_{0.1}O_x + SiO_2)$ 、

西独国特許出願公開第 25 30 959 号明細書 (DE-A 25 30 959)

$(Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Cr_{0.5}K_{0.1}O_x$ 、 $Mo_{13.75}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Ge_{0.5}K_{0.8}O_x$ 、

$Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Mn_{0.5}K_{0.1}O_x$ および $Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}La_{0.5}K_{0.1}O_x)$ 、

米国特許第 3,911,039 号明細書 (US 3,911,039)

30

$(Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}Sn_{0.5}K_{0.1}O_x)$ 、

西独国特許出願公開第 25 30 959 号明細書 (DE-A 25 30 959) および

西独国特許出願公開第 24 47 825 号明細書 (DE-A 24 47 825)

$(Mo_{12}BiFe_3Co_{4.5}Ni_{2.5}W_{0.5}K_{0.1}O_x)$

に記載されている。

【0050】

好適な多金属酸化物およびそれらの製造は、さらに以下

【数 2】

40

米国特許第 4,423,281 号明細書 (US 4,423,281)

$(Mo_{12}BiNi_8Pb_{0.5}Cr_3K_{0.2}O_x$ および $Mo_{12}BiNi_7Al_3Cr_{0.5}K_{0.5}O_x)$ 、

米国特許第 4,336,409 号明細書 (US 4,336,409)

$(Mo_{12}BiNi_6Cd_2Cr_3P_{0.5}O_x)$ 、

西独国特許出願公開第 26 00 128 号明細書 (DE-A 26 00 128)

$(Mo_{12}BiNi_{0.5}Cr_3P_{0.5}Mg_{7.5}K_{0.1}O_x + SiO_2)$ および

西独国特許出願公開第 24 40 329 号明細書 (DE-A 24 40 329)

$(Mo_{12}BiCo_{4.5}Ni_{2.5}Cr_3P_{0.5}K_{0.1}O_x)$

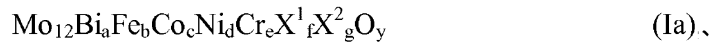
50

に記載されている。

【 0 0 5 1 】

特に好ましい触媒活性の、モリブデンおよび少なくとも 1 つの別の金属を含む多金属酸化物は、一般式 (I a) を有するものである：

【 化 1 】



式中

$\text{X}^1 = \text{Si}, \text{Mn}$ および / または Al 、

$\text{X}^2 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ および / または Rb 、

$0.2 \leq a \leq 1$ 、

$0.5 \leq b \leq 10$ 、

$0 \leq c \leq 10$ 、

$0 \leq d \leq 10$ 、

$2 \leq c + d \leq 10$

$0 \leq e \leq 2$ 、

$0 \leq f \leq 10$

$0 \leq g \leq 0.5$

$y =$ 電荷的中性の前提条件下で、(I a) の酸素とは異なる元素の価数および頻度により定められる数。

【 0 0 5 2 】

触媒活性の酸化物材料が、2つの金属 Co および Ni のうち Co のみを有する触媒 ($d = 0$) が好ましい。好ましくは、 X^1 は Si および / または Mn であり、 X^2 は、好ましくは、 K 、 Na および / または Cs であり、特に好ましくは、 X^2 は K である。ほとんど Cr (VI) を含まない触媒が特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

例えば、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 3 0 1 3 7 号明細書 (US2012/0130137A1) に記載の、ビスマスおよびモリブデンの酸化物を含む触媒を使用する酸化的脱水素化が実施されるのが殊に好ましい。酸化的脱水素化は、特に、2 - ブテンの部分反応の他に、1 - ブテンの事実上完全な反応を調節するのに好適である。 C_4 ガス流のための考えられる供給源としては、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 3 0 1 3 7 号明細書 (US2012/0130137A1) では、特に FCC クラッカーが挙げられている。

【 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 . 5 5 から 1 0 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。

【 0 0 5 5 】

一般的に、オキシ脱水素化の反応温度は、反応管の周りに存在している熱交換剤によって制御される。そのような液状の熱交換剤としては、例えば塩または塩混合物、例えば硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウムおよび / または硝酸ナトリウムの溶融物、ならびに金属、例えばナトリウム、水銀および種々の金属の合金の溶融物が挙げられる。しかし、イオン液体または熱媒油も使用可能である。熱交換剤の温度は、220 から 490 の間、好ましくは 300 から 450 の間、特に好ましくは 350 から 420 の間である。

【 0 0 5 6 】

進行する反応が発熱性であるため、反応器内部の特定区間の温度は、反応の間、熱交換

剤の温度より高いことがあり、いわゆるホットスポットが生じる。ホットスポットの位置および高さは、反応条件によって定められるが、それらは、触媒層の希釈比によってか、または混合ガスの流量によって制御することもできる。一般的に、ホットスポットの温度と熱交換剤の温度との差は、1 から 150 の間、好ましくは 10 から 100 の間、より好ましくは 20 から 80 の間である。一般的に、触媒床の端部の温度は、熱交換剤の温度を 0 から 100 の間、好ましくは 0.1 から 50 の間、特に好ましくは 1 から 25 の間上回っている。

【0057】

オキシ脱水素化は、先行技術から公知のあらゆる固定床反応器、例えば箱形炉、固定床管型反応器または多管式反応器、またはプレート式熱交換器反応器で実施されてよい。多管式反応器が好ましい。

10

【0058】

個々の管にサーモスリーブが設けられる場合、これらの管にわたる圧力損失は、圧力損失が、その他の管の圧力損失に充分相当するように調節されるのが好ましい。

【0059】

好ましくは、酸化的脱水素化は、固定床管型反応器または固定床多管式反応器で実施される。一般に、反応管は、(多管式反応器の別の構成要素と同様に)鋼製である。反応管の壁厚は、一般的に 1 mm から 3 mm までである。一般に、その内径は、(一様に) 10 mm から 50 mm までか、または 15 mm から 40 mm まで、しばしば 20 mm から 30 mm までである。一般に、多管式反応器内に収納される反応管の数は、少なくとも 100 0 個、または 300 0 個、または 500 0 個に達し、好ましくは少なくとも 100 0 0 個に達する。しばしば、多管式反応器内に収納される反応管の数は、150 0 0 個から 30 0 0 0 個まで、もしくは 40 0 0 0 個まで、または 50 0 0 0 個までである。反応管の長さは、通常の場合、数メートルに及び、1 m から 8 m まで、しばしば 2 m から 7 m まで、多くの場合 2.5 m から 6 m までの範囲の反応管の長さが一般的である。

20

【0060】

さらに、ODH 反応器に組み込まれた触媒層は、個々の層、または 2 つの層、またはより多くの層からなっておりよい。これらの層は、触媒のみからなるか、または出口ガスもしくは反応の生成ガスの成分と反応しない材料で希釈されていてよい。さらに、触媒層は、全活性材料 (V o l l m a t e r i a l) および / または担持されたシェル型触媒からなっておりよい。

30

【0061】

多くの触媒系の場合、1 - ブテンは、2 - ブテンより反応性が高いため、1 - ブテンは、反応器内で所定の条件下で、2 - ブテンが完全に反応する前に反応し終えるのが好ましい。したがって、ブテンの全転化率は、所定の反応条件下で、1 - ブテンの 2 - ブテンに対する正確な比にも依存する。工業的方法におけるブテンの全転化率は、当業者によって、特定の触媒および場合によって相応のモデル化を用いる実験による結果に基づいて調節されてよい。特定の目標転化率は、さまざまな調整値、例えば塩浴温度、反応管の直径および長さ、ならびに触媒床の長さもしくは容積、場合によって触媒の不活性材料による希釈または反応器の供給流による負荷などによって調節することができる。全ブテンの転化率が、ブテン中の 1 - ブテンの割合を少なくとも 48 % ポイント上回る場合、通常、1 - ブテンの事実上完全な反応 (98 % 超) が前提とされる。制御のために、反応器出口流の相応の分析が用いられてもよい。

40

【0062】

一般的に、酸化的脱水素化を離れる生成ガス流 c は、ブタジエンの他に、さらにブタンおよび未反応の n - ブテン類、酸素ならびに水蒸気を含む。本発明によれば、1 - ブテンはほぼ完全に反応し、2 - ブテンは、不完全にしか反応しない。一般的に、さらなる成分として、流 c は、一酸化炭素、二酸化炭素、不活性ガス (主に窒素)、場合により低沸点炭化水素、例えばメタン、エタン、エテン、プロパンおよびプロペン、ブタンおよびイソブタン、ならびに酸素含有炭化水素、いわゆる酸素化物を含む。酸素化物は、例えばホル

50

ムアルデヒド、フラン、酢酸、無水マレイン酸、ギ酸、メタクロレイン、メタクリル酸、クロトンアルデヒド、クロトン酸、プロピオン酸、アクリル酸、メチルビニルケトン、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プチルアルデヒドであってよい。

【0063】

一般的に、生成ガス流 c は、さらに、オキシ脱水素化の装入混合ガス（流 b）中に含まれる 1 - ブテンを最大 10 %、好ましくは最大 5 %、特に 1 % 未満含む。一般的に、生成ガス流 c は、さらに、オキシ脱水素化の装入混合ガス（流 b）中に含まれる 2 - ブテンを少なくとも 10 %、好ましくは少なくとも 15 % 含む。工程 D）では、生成ガス流 c は、冷却および圧縮され、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 - ブテン類、水蒸気、酸素、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 とが得られる。

10

【0064】

一般的に、工程 D）は、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）残っている生成ガス流 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 - ブテン類、水蒸気、酸素、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 とを得る工程を含む。

20

【0065】

一般的に、冷却段階 D a）では、水性冷却媒体または有機溶媒が使用される。

【0066】

好ましくは、冷却段階 D a）では、有機溶媒が使用される。一般的に、これらは、O D H 反応器に後接続されたプラント部分において、堆積および閉塞をもたらしうる高沸点副生成物に対して、水またはアルカリ性水溶液よりきわめてはるかに高い溶解力を有している。冷却媒体として使用されるのが好ましい有機溶媒は、芳香族炭化水素、例えばトルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、トリイソプロピルベンゼンおよびメシチレンまたはそれらの混合物である。メシチレンが特に好ましい。

30

【0067】

以下の実施形態は、本発明による方法の好ましい別法、もしくは特に好ましい別法である：

段階 D a）は、段階 D a 1）から D a n）までの多段階で実施され、好ましくは 2 つの段階 D a 1）および D a 2）の 2 段階で実施される。この場合、特に好ましくは、溶媒の少なくとも一部は、冷媒として第二の段階 D a 2）を通過後、第一の段階 D a 1）に供給される。

【0068】

一般的に、段階 D b）は、少なくとも 1 つの圧縮段階 D b a）および少なくとも 1 つの冷却段階 D b b）を含む。好ましくは、少なくとも 1 つの冷却段階 D b b）において、圧縮段階 D b a）で圧縮されたガスは冷媒と接触する。特に好ましくは、冷却段階 D b b）の冷媒は、段階 D a）で冷媒として使用されるものと同一の有機溶媒を含む。特に好ましい別法では、この冷媒の少なくとも一部は、少なくとも 1 つの冷却段階 D b b）を通過後、冷媒として段階 D a）に供給される。

40

【0069】

好ましくは、段階 D b）は、複数の圧縮段階 D b a 1）から D b a n）まで、および冷却段階 D b b 1）から D b b n）までを含み、例えば 4 つの圧縮段階 D b a 1）から D b a 4）まで、および 4 つの冷却段階 D b b 1）から D b b 4）までを含む。

【0070】

50

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 C₄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、C₄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、C₄炭化水素を含有した吸収剤流から C₄炭化水素が脱着され、ここで、C₄炭化水素流 e 1 が得られる。

【0071】

一般的に、酸素含有ガス流 e 2 は、パージガス流の分離後、循環流として酸化的脱水素化に返送される。一般的に、パージ流は、オフガス処理に供給され、例えばフレアで、触媒による二次燃焼によってか、またはプロセスバーナー内で燃焼されてよい。

10

【0072】

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 - ブテン類およびブタンを含む C₄炭化水素を高沸点吸収剤に吸収させ、ここで、C₄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 C₄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) C₄炭化水素を含有した吸収剤流から C₄炭化水素を脱着して、ここで、実質的に C₄炭化水素からなり、酸素を 100 ppm 未満含む C₄炭化水素流 f 1 を得る工程。

20

【0073】

1つの実施形態では、工程 E a) で使用される高沸点吸収剤は、芳香族炭化水素溶媒であり、特に好ましくは、工程 D a) で使用される芳香族炭化水素溶媒は、特にメシチレンである。ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼンおよびトリイソプロピルベンゼンが使用されてもよい。

【0074】

吸収段階は、当業者に公知の、任意の好適な吸収塔で実施されてよい。吸収は、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、吸収は、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、吸収は向流で実施される。好適な吸収塔は、例えばバブルキャップトレイ、遠心トレイおよび/またはシーブトレイを備える棚段塔、規則充填物、例えば 100 m²/m³ から 1000 m²/m³ までの比表面積を有するシートメタル充填物、例えば Mellapak (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 (Rieseltuerme) および噴霧塔、グラファイトブロック吸収装置 (Graphitblockabsorber)、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、ディスククラバー、クロススプレスクラバー (Kreuzschleierwaescher) および回転スクラバーも考慮される。

30

【0075】

1つの実施形態では、1, 3 - ブタジエン、ブタン、n - ブテン類および低沸点かつ凝縮不可能なガス成分を含むガス流 d 2 が、吸収塔の下部領域に供給される。吸収塔の上部領域には、高沸点吸収剤が送り込まれる。

40

【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 C₄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、比較的極性の有機溶媒であり、例えば、脂肪族 C₈ ~ C₁₈ - 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 C₁ ~ C₈ - アルカノー

50

ルとのエステル、ならびにいわゆる熱媒油、例えば**ピフェニル**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、**ピフェニル**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**D i p h y l**（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。

【0077】

好ましい実施形態では、吸収段階E a 1)において、冷却段階D a)で使用されるもの
と同一の溶媒が使用される。

【0078】

好ましい吸収剤は、少なくとも1000ppm（活性酸素mg/溶媒kg）の有機過酸
化物に対する溶解力を有する溶媒である。芳香族炭化水素が好ましく、トルエン、o-キ
シレン、p-キシレンおよびメシチレンまたはそれらの混合物が特に好ましい。ジエチル
ベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼンおよびトリイソプロピルベンゼ
ンが使用されてもよい。

【0079】

吸収塔の頂部では、ガス流e 2が抜き出され、このガス流は、実質的に酸素、低沸点炭
化水素（メタン、エタン、エテン、プロパン、プロペン）、任意にC₄炭化水素（ブタン
、ブテン、1,3-ブタジエン）、任意に不活性ガス、任意に炭素酸化物、および任意に
さらに水蒸気を含む。

【0080】

吸収塔の底部では、さらなる塔において、ガスでパージすることによって、吸収剤中に
溶解した酸素の残分を排出することができる。残留酸素含有量は、脱着塔を離れる、ブタ
ン、ブテンならびに1,3-ブタジエンを含む流が、酸素を最大で100ppmしか含ま
ないほどに少ないことが望ましい。酸素含有量の制限によって、過酸化物および嵩張った
ポリマー（「ポップコーン」）の形成が回避される。

【0081】

工程E b)における酸素のストリップング除去は、任意の好適な、当業者に公知の塔で
実施されてよい。ストリップングは、凝縮不可能なガス、好ましくは吸収剤流中に吸収不
可能なガス、または吸収剤流中に吸収されにくいガス、例えばメタンを、負荷された吸収
溶液に単に通すことによって行うことができる。ストリップング除去されたC₄炭化水素
は、ガス流をこの吸収塔に返送することによって、塔の上部で吸収液に逆洗される。これ
は、ストリップング塔の配管によって行われてもよく、ストリップング塔を吸収塔の下部
に直接取り付けることによって行われてもよい。ストリップング塔部および吸収塔部にお
ける圧力が同じであるため、この直接連結を行うことができる。好適なストリップング塔
は、例えばバルブキャップトレイ、遠心トレイおよび/またはシーブトレイを備える棚段
塔、規則充填物、例えば100m²/m³から1000m²/m³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）250Y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、かん液塔および噴霧塔、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および回転スクラバーも考慮される。好適なガ
スは、例えば窒素またはメタンである。

【0082】

工程F)では、C₄炭化水素流e 1は、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-ブ
テンを含む物質流f 2とに分離される。

【0083】

抽出蒸留は、例えば「E r d o e l u n d K o h l e - E r d g a s - P e t r o
c h e m i e」、volume 34(8)、343~346ページ、または「U l l m
a n n s E n z y k l o p a e d i e d e r T e c h n i s c h e n C h e m i
e」、volume 9、4th edition 1975、1~18ページに記載の
通りに実施されてよい。そのためには、C₄生成ガス流は、抽出剤、好ましくはN-メチ

10

20

30

40

50

ルピロリドン (NMP) / 水混合物と抽出帯域で接触する。一般的に、抽出帯域は、棚段、不規則充填物または規則充填物を内部構造体として含む洗浄塔の形態をとっている。一般的に、この洗浄塔は、30段から70段までの理論段数を有し、それによって十分に良好な分離作用が達成される。好ましくは、洗浄塔は、塔頂部に逆流洗浄帯域を有している。この逆流洗浄帯域は、気相中に存在している抽出剤を、液状の炭化水素還流を使用して回収するために用いられ、そのために、塔頂留分は、あらかじめ凝縮される。一般的に、抽出帯域の供給流中の抽出剤のC₄生成ガス流に対する質量比は、10:1から20:1までである。抽出蒸留は、好ましくは100 から250 までの範囲の底部温度、特に110 から210 までの範囲の温度、10 から100 までの範囲の頂部温度、特に20 から70 までの範囲の頂部温度、および1 barから15 barまでの範囲の圧力、特に3 barから8 barまでの範囲の圧力で運転される。抽出蒸留塔は、好ましくは5段から70段までの理論段数を有している。

10

【0084】

一般的に、ブタンおよび2-ブテンを含む物質流f₂は、主にブタン(イソブタンまたはn-ブタン)を含む。一般に、含まれているn-ブテン類は、特に、先行する脱水素化がオキシ脱水素化として実施された場合、主に、ほんのわずかな量の1-ブテンを含むシス-2-ブテンまたはトランス-2-ブテンである。つまり、流f₂は、ブタンの含分が明らかに多いこと、および1-ブテンと比べて2-ブテンの含分が明らかに多いことが本発明による方法の流bと異なる。一般に、流f₂中に残っているn-ブテン類は、きわめて圧倒的に2-ブテンである。場合によって、流b中になおも存在している、完全に分離されなかった比較的少量のイソブテンは、オキシ脱水素化において、ほぼ非選択的に反応する。

20

【0085】

一般的に、物質流f₂は、4 barから6 barまでの圧力レベルで生じる。この圧力レベルは、H₂SO₄触媒によるアルキル化によってイソオクタンにする場合、一般的な圧力に相当する。HF触媒によるアルキル化の場合、8 barから20 barまでの圧力レベルが、通常である。

【0086】

一般的に、抽出蒸留塔の底部で得られた物質流f₁は、抽出剤、1,3-ブタジエン、およびわずかな含分の2-ブテンおよびブタンを含む。

30

【0087】

流f₂は、本発明によれば、工程G1)、G2)またはG3):

G1) 2-ブ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、

G2) 2-ブ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、

G3) 2-ブ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する。

【0088】

アルキル化段階G1)に、流f₂および場合によってさらなるブタンが供給される。一般的に、アルキル化は、40 から120 までの温度、および3.5 barから42 barまでの圧力で実施される。好適なアルキル化触媒は、硫酸およびフッ化水素酸ならびに固体酸、例えば塩素化酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩およびアルミノリン酸塩を含む。

40

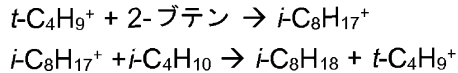
【0089】

イソオクタン(いわゆるアルキレートガソリン)からの混合物が得られる。

【0090】

基礎をなす化学物質は、2つの部分反応方程式を使って簡易的に説明することができる:

【化 2】



【0091】

所望の生成物、高度に分岐したトリメチルペンタンは、2 - ブテンの反応において大いに好都合であるが、その一方、1 - ブテンとの反応では、低度に分岐したジメチルヘキサンが明らかに比較的大量に形成される。したがって、入口流において、1 - ブテンと比べて2 - ブテンを富化することが切望される。

【0092】

メタセシス反応段階 G 2) では、流 f 2 およびエテンが供給され、ここで、流 f 2 中に含まれる2ブテン(シス - 2 - ブテンおよびトランス - 2 - ブテン)1モルあたり0.5モルから2モルまで、好ましくは0.9モルから1.2モルまでのエテンが使用される。流 f 2 は、メタセシス反応段階への供給前に、任意に、選択的水素化によって、場合によって残っている1, 3 - ブタジエンまたはその他のジオレフィンまたはアルキンの残留量が除去されてよい。

【0093】

メタセシス反応の場合、根本的にさまざまな触媒種類、例えば：a) 0 から150までの範囲の温度、好ましくは35 から110までの範囲の温度で操作されるレニウム含有触媒、およびb) 気相中で200 から600まで、好ましくは220 から450までの温度で操作されるタングステンを含み、レニウムを含まない触媒が考慮される。

【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75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12質量%の間のレニウム含有量を有し、純粋なガンマ - Al_2O_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 $0.3\text{ ml}/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $0.4\text{ ml}/\text{g}$ 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号明細書(DE-A-102004009804)、独国特許出願公開第102004009805号明細書(DE-A-102004009805)、または独国特許出願公開第102004009803号明細書(DE-A-102004009803)に記載されている。

【0095】

タングステンを含み、レニウムを含まない好適な触媒は、好ましくは、少なくとも3質量%の少なくとも部分的に酸化物形態のタングステンを、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ゼオライトまたは好ましくは SiO_2 の群から選択される担体上に含むものである。触媒は、好ましくは、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積および少なくとも $0.3\text{ ml}/\text{g}$ 、特に好ましくは少なくとも $0.5\text{ ml}/\text{g}$ の細孔容積を有する。活性もしくは異性体化活性は、好適なドーブによって変化させることができ、例えばアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 によるドーブによって変化させるか、またはAg、Sb、Mn、W、Mo、ZnおよびSiからなる群からの化合物または元素によるドーブによって変化させることができる。

【0096】

メタセシス反応触媒のあらゆる種類は、定期的に酸化再生されなければならないことは当業者に公知である。そのためには、固定床と少なくとも2つの反応器とを備え、2つの反応器のうちの少なくとも1つの反応器が常に再生モードである構造が選択されるか、または代替的に、非活性化された触媒が排出されて、外部で再生される移動床法が行われて

10

20

30

40

50

よい。

【0097】

一般的に、メタセシス反応段階で形成された炭化水素流は、一般的に公知の蒸留法によって、場合によって複数の段階で分離される。

【0098】

流 f 2 は、オリゴマー化段階 G 3) に供給される。好ましくは、2 - ブテンは、オリゴマー化されてオクテンおよびドデセンになる。ここで、一般的に、ニッケル触媒が使用される。

【0099】

オクテンもしくはドデセンは、有益な中間生成物であり、これらは、特に、ヒドロホルミル化および後続の水素化によって反応して、ノナノールもしくはトリデカノールにすることができる。

【0100】

Ni 触媒としては、特に、独国特許出願公開第 4 3 3 9 7 1 3 号明細書 (DE4339713) および国際公開第 0 1 / 3 7 9 8 9 号 (WO01/37989) およびその中に先行技術として引用された文献箇所に記載の通り、公知の通り、わずかなオリゴマー分岐をもたらすニッケルを含む触媒が使用される。活性成分として硫黄も Ni も含む触媒が特に好ましい。

【0101】

S : Ni の比が異なる触媒が組み合わせられるのが殊に好ましい。有利には、前方の反応段階では、S : Ni の比率が 0 . 5 モル未満 / 1 モルである触媒、好ましくは国際公開第 0 1 / 3 7 9 8 9 号 (WO01/37989) または独国特許出願公開第 4 3 3 9 7 1 3 号明細書 (DE4339713) に記載の触媒が使用され、後方の反応段階では、S : Ni の比率が 0 . 5 モル超 / 1 モルである触媒、好ましくは S : Ni の比率が 0 . 8 超、特に好ましくは 1 . 0 である、欧州特許出願公開第 2 7 2 9 7 0 号明細書 (EP272970)、米国特許第 3 9 5 9 4 0 0 号明細書 (US3959400)、仏国特許出願公開第 2 6 4 1 4 7 7 号明細書 (FR2641477) または米国特許第 4 5 1 1 7 5 0 号明細書 (US4511750) に記載の触媒が使用される。

【0102】

上述の触媒は、例えば、国際公開第 9 9 / 2 5 6 6 8 号 (WO99/25668) および国際公開第 0 1 / 7 2 6 7 0 号 (WO01/72670) に記載されている方法で使用され、これに関してこれらを明確に参照する。

【0103】

Ni 触媒が、反応器内で複数の固定床に配置されている場合、供給物は分配されて、複数の箇所、例えば反応混合物の流れ方向の第一の固定床の前で、および / または個々の Ni 触媒固定床の間で、反応器に導入されてよい。例えば、反応器カスケードを使用する場合、供給物をすべてカスケードの第一反応器に供給することが可能であるか、または供給物を、複数の配管を介してカスケードの個々の反応器に、単一反応器の場合に記載の通り分配することが可能である。

【0104】

一般に、オリゴマー化反応は、30 から 280 まで、好ましくは 30 から 190 まで、特に 40 から 130 までの温度、および一般に 1 bar から 300 bar まで、好ましくは 5 bar から 100 bar まで、特に 10 bar から 50 bar までの圧力で行われる。ここで、圧力は、目的に応じて、供給物が、調節された温度で超臨界状態で、特に液状で存在するように選択される。

【0105】

一般に、反応器は、Ni 触媒が装入される円筒状反応器であり、代替的に、複数の、好ましくは 2 つから 3 つまでの、直列に接続されたそのような反応器からのカスケードが使用されてよい。

【0106】

反応器内または反応器カスケードの個々の反応器において、Ni 触媒は、ただ 1 つの Ni 触媒固定床に配置されているか、または複数の Ni 触媒固定床に配置されていてよい。

10

20

30

40

50

さらに、カスケードの個々の反応器で、さまざまなNi触媒を使用することが可能である。さらに、反応器カスケードの個々の反応器において、圧力および/または温度に関するさまざまな反応条件は、上述の圧力領域および温度領域の範囲内で調節されてよい。

【0107】

ここで、前方の反応段階は、全オレフィン転化率50%超、好ましくは70%超、特に好ましくは90%超で運転されるのが望ましい一方、後方の反応段階が残留転化率(Residual Conversion)を保証するため、結果的に、総じて91%超、好ましくは95%超、特に好ましくは97%超の全オレフィン転化率になる。このことは、基本的に、前方の反応段階の触媒のみの使用下にも可能であるが、本発明と比べて、比較的速い触媒非活性化をもたらす高い反応温度を必要とするか、または方法の経済性が問題になりうる大きい触媒容積を必要とする。

10

【0108】

ここで、前方および後方の反応段階は、国際公開第99/25668号(WO99/25668)および国際公開第01/72670号(WO01/72670)に記載の通り、それぞれ1つまたは複数の直列接続された反応器からなっている。

【0109】

続いて、得られた2-ブテン-オリゴマーは、FCCプラントに返送されてよく、ここで、クラッキングおよび異性体化反応によって、特に、再び1-ブテンが生成される。したがって、全体的に、1,3-ブタジエンの高められた収率になる。

【0110】

利用されていないn-ブタンは、販売することができる。

20

【0111】

一般的に、脱水素化段階において比較的不活性であるブタンは、物質流f2中で、例えば後続のアルキル化に有利な2-ブテンと比べて過剰に存在している。場合によって、反応相手の好ましい比を得るために、さらにイソブタンが供給されてよい。ここで、追加的に供給されたイソブタンは、反応し終わっていないイソブタンを返送することによって提供されてもよい。

【0112】

さらなる工程H)では、1,3-ブタジエンおよび選択溶媒を含む物質流f1が蒸留されて、選択溶媒を含む物質流h1と、1,3-ブタジエンを含む生成ガス流h2とに分離される。

30

【0113】

蒸留塔の底部では、抽出剤を含む物質流h1が生じ、ここで、抽出剤流h1の組成は、実質的に、それぞれの抽出段階への添加時の抽出剤の組成に相当する。抽出剤を含む物質流h1は、抽出蒸留段階F)に返送されてよい。

【0114】

一般的に、抽出剤流h1の一部、一般的に溶剤循環流の流全体の0.01%から0.5%までが抽出剤の精製段階に供給される。そのためには、溶剤は、脱着塔の底部から連続的または不連続的に抜き出されて、連続的または不連続的に留去されてよい。蒸留は、不連続的に行われるのが好ましい。溶剤の凝縮後、溶剤は、抽出蒸留に返送されてよい。

40

【0115】

1,3-ブタジエンは、脱着塔において頂部を介してか、または側方流中で得ることができる。1,3-ブタジエンが、側方抜出部を介して(例えば、Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012のButadieneの章、いわゆるBASF法の図3に記載の通り)得られる場合、そのようにして抜き出された抽出溶液は、脱着帯域に運ばれ、ここで、抽出溶液から、1,3-ブタジエンが、再度脱着されて逆洗される。脱着帯域は、例えば、2段から30段まで、好ましくは5段から20段までの理論段および場合によって、例えば4段の理論段を備える逆流洗浄帯域を有する洗浄塔の形態で仕上げられていてよい。この逆流洗浄帯域は、気相中に含まれる抽出剤を液状の炭化水素還流を使用して回収するために用いられ、そ

50

のために、頂部留分はあらかじめ凝縮される。内部構造体としては、規則充填物、棚段または不規則充填物が企図されている。蒸留は、好ましくは100 から300 までの範囲の底部温度、特に150 から200 までの範囲の底部温度、および0 から70 までの範囲の頂部温度、特に10 から50 までの範囲の頂部温度で実施される。ここで、蒸留塔内の圧力は、好ましくは1 barから10 barまでの範囲にある。一般的に、脱着帯域では、抽出帯域と比べて減少した圧力および/または高められた温度が存在している。

【0116】

一般的に、塔頂部で得られた有価生成物流は、1, 3 - ブタジエンを90体積%から100体積%まで、2 - ブテンを0体積%から10体積%まで、n - ブタンおよびイソブタンを0体積%から10体積%まで含む。ブタジエンのさらなる精製のために、先行技術によるさらなる蒸留が実施されてよい。

【0117】

1, 3 - ブタジエンを含む物質流h2中には、さらなる不純物、例えばプロピン(メチルアセチレン)、1, 2 - ブタジエン、C₅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h2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、例えばプロピンは、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C₅炭化水素は、底部流中に残留している。物質流h2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、C₅炭化水素、1, 2 - ブタジエンまたはプロピンは、物質流b1によって物質流h2に到達する。物質流b1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f1に連行され、この物質流f1によって、場合によって物質流h2にまで到達することがある。物質流f1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)、Ea)およびEb)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e1中の酸素化物が、実質的に物質流f1と分離されて、物質流f2に到達するように設計される。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】本発明による方法の1つの実施形態を示す概略図

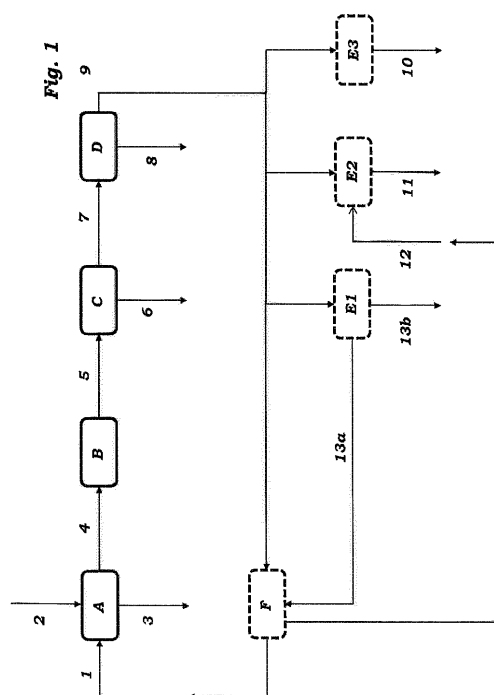
【符号の説明】

【0119】

- A イソブテンの分離のための段階
- B 脱水素化段階
- C 吸収段階および脱着段階
- D 抽出蒸留段階
- E1 オリゴマー化のための装置
- E2 メタセシス反応およびプロピレンの形成のための装置
- E3 アルキル化
- F FCCプラントのライザー、任意に、出発流1の生成のために用いられるFCCプラントのライザー
- 1 1, 3 - ブタジエン、1 - ブテン、シス - 2 - ブテンおよびトランス - 2 - ブテン、イソブテン、イソブタン、n - ブタンを含むFCCプラントからのC₄生成留分
- 2 メタノールまたはエタノール
- 3 イソブテン誘導体、例えばメチル - tert - ブチルエーテルまたはエチル - tert - ブチルエーテルを含む流
- 4 1 - ブテン、2 - ブテン、イソブタン、n - ブタンを含む流

- 10

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 7 C	2/56	(2006.01)	C 0 7 C	2/56
C 0 7 C	9/16	(2006.01)	C 0 7 C	9/16
C 0 7 C	6/04	(2006.01)	C 0 7 C	6/04
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C	11/06
C 0 7 C	2/02	(2006.01)	C 0 7 C	2/02
C 0 7 C	11/02	(2006.01)	C 0 7 C	11/02

(73)特許権者 519288685

リンデ・アクツィエンゲゼルシャフト

L i n d e A k t i e n g e s e l l s c h a f t

ドイツ・80331・ミュンヘン・クロースターホーフシュトラッセ・1

K l o s t e r h o f s t r a s s e 1 , 8 0 3 3 1 M u e n c h e n , G e r m a n y

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ヤン ウンゲレンク

ドイツ連邦共和国 ノイホーフェン アイヒェルガーテン 20

(72)発明者 フィリップ グリューネ

ドイツ連邦共和国 マンハイム イフラントシュトラッセ 3

(72)発明者 クリスティアン ヴァルスドルフ

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヴィッテルスバッハシュトラッセ 61

(72)発明者 ヤン パブロ ヨッシュ

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ハンス・ガイガー - シュトラッセ 50

(72)発明者 ミハエル ベンダー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヒュッテンミュラーシュトラッセ 3

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0163292(US, A1)

特表2013-502414(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 7 / 0 4

C 0 7 C 2 / 0 2

C 0 7 C 2 / 5 6

C 0 7 C 5 / 4 8

C 0 7 C 6 / 0 4

C 0 7 C 7 / 0 8

C 0 7 C 7 / 1 1

C 0 7 C 9 / 1 6

C 0 7 C	1 1 / 0 6
C 0 7 C	1 1 / 1 6 7
C 0 7 C	1 1 / 0 2