

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6095809号

(P6095809)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017. 3. 15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017. 2. 24)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 7 C 2/10 (2006. 01)	C 0 7 C 2/10
C 0 7 C 11/02 (2006. 01)	C 0 7 C 11/02
C 0 7 C 11/08 (2006. 01)	C 0 7 C 11/08
C 0 7 C 7/04 (2006. 01)	C 0 7 C 7/04
C 0 7 B 61/00 (2006. 01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-8043 (P2016-8043)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成28年1月19日 (2016. 1. 19)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2016-132671 (P2016-132671A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成28年7月25日 (2016. 7. 25)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
審査請求日	平成28年1月19日 (2016. 1. 19)		ウザー シュトラーセ 1-11
(31) 優先権主張番号	15151621.8		Rellinghauser Stras
(32) 優先日	平成27年1月19日 (2015. 1. 19)		se 1-11, D-45128 Es
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		sen, Germany
		(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	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エテンからブテン及びオクテンを組み合わせて製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程 a) ～ i) を有する、エテンからブテン及びオクテンを組み合わせて製造する方法：

a) 沸点又は沸点範囲が、ブテンの沸点を上回り、かつオクテンの沸点を下回る溶剤を用意する工程、前記溶剤は不活性溶剤であるか、又はヘキセン単独であるか、又はペンタン、若しくはヘキサン、若しくはヘプタンと混合されたヘキセンであるか、又はペンタン、ヘキサン、ヘプタンの混合物であり、

b) 少なくとも前記溶剤と、前記溶剤に溶解されたエテンとを含有する、第一の出発混合物を用意する工程、

c) 少なくともヘキセン、前記溶剤、並びに前記溶剤に、かつ／又はヘキセンに溶解されたエテンを含有する、第二の出発混合物を用意する工程、

d) 前記第一の出発混合物を第一の合成に、及び前記第二の出発混合物を第二の合成に移す工程、ここで前記第一の合成と前記第二の合成は、空間的に相互に分離されており、

e) 前記第一の合成において、前記第一の出発混合物中に含有されるエテンの少なくとも一部を、第一の不均一系触媒の存在下、及び前記溶剤の存在下でオリゴマー化して、少なくとも前記溶剤、ブテン、及びヘキセンを含有する第一の反応混合物を得る工程、

f) ブテンを含有する低沸点フラクションを、前記第一の反応混合物から、及び／又は前記第一の反応混合物をベースとする物質流から分離する工程、

g) ヘキセン及び前記溶剤を含有する中沸点フラクションを、前記第一の反応混合物から

、及び／又は前記第一の反応混合物をベースとする物質流から分離する工程、

h) 中沸点フラクションの少なくとも一部を、前記第二の出発混合物を用意する際に使用する工程、

i) 前記第二の合成で、前記第二の出発混合物中に含有されるエテンの少なくとも一部を、前記第二の出発混合物中に含有されるヘキセンの少なくとも一部と、第二の不均一系触媒の存在下、及び前記溶剤の存在下で反応させて、少なくともオクテン及び前記溶剤を含有する第二の反応混合物を得る工程。

【請求項 2】

前記第一の反応混合物中、及び／又は前記第二の反応混合物中に含有されるエテンを分離し、前記第一の出発混合物及び／又は前記第二の出発混合物を用意するために使用する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記第二の反応混合物中に含有されるブテンを、前記第一の反応混合物中に含有されるブテンと一緒に後処理する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第二の反応混合物中に含有されるヘキセンを分離し、かつ少なくとも部分的に前記第二の合成に返送する、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】

前記溶剤が、炭素原子を 5 個若しくは 6 個若しくは 7 個有する炭化水素であるか、又はこのような複数の炭化水素の混合物である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記第一の出発混合物におけるエテンの割合が 1 ～ 50 質量％であり、前記第一の合成を温度 20℃ ～ 150℃、圧力： $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ～ $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ で行い、ここで前記第一の出発混合物におけるエテンの割合、及び前記第一の合成の反応条件を、前記溶剤が液相で存在するように選択す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】

前記第一の出発混合物におけるエテンの割合、及び前記第一の合成の反応条件を、前記第一の合成においてエテンが、液相に存在する液状溶剤に完全に溶解しているように選択することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記第一の出発混合物におけるエテンの割合、及び前記第一の合成の反応条件を、前記第一の合成において、エテンが部分的に気相に存在し、かつ部分的に液相に存在する溶剤中に溶解されているように選択することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第二の出発混合物におけるエテンの割合が、0.1 ～ 30 質量％であり、前記第二の合成は、温度 20℃ ～ 150℃、及び圧力 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ～ $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ で行い、ここで前記第二の出発混合物におけるエテンの割合、及び前記第二の合成の反応条件は、ヘキセン及び前記溶剤が液相で存在し、エテンがこれらのヘキセン及び前記溶剤中に完全に溶解されているように選択することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記第二の出発混合物が、エテンよりも多くの質量割合でヘキセンを含有することを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第二の出発混合物におけるエテンの割合が、30 質量％未満であることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第一の不均一系触媒及び／又は前記第二の不均一系触媒として固体を使用し、該固

50

体は少なくとも2種の成分を含有し、ここで第一の成分はNi、Cr、Fe、Tiから選択される元素を少なくとも1種含有し、該元素は金属、及び／又は酸化物、及び／又は水素化物の形で存在し、かつ第二の成分は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 から選択される金属酸化物を少なくとも1種含有することを特徴とする、請求項1から11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】

本発明は、エテンからブテンとオクテンを組み合わせて製造する方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

炭化水素は、炭素と水素のみから成る化合物である。アルケン（同義語：オレフィン）は、分子中にC=C二重結合を有する炭化水素である。これに対してアルカン（同義語：パラフィン）は、単結合のみを有する炭化水素である。このためこうした炭化水素は、飽和しているとも言われる。

【0003】

有機化学において炭化水素はしばしば、各物質群に C_n という接頭辞を置くことにより、一分子当たりの炭素原子の数に従って命名される。ここでnは、分子内における炭素原子の数をそれぞれ表す。よって C_4 オレフィンとは、炭素原子を四個有するアルケンの物質群であると理解される。これに相応して C_8 オレフィンは、一分子当たり炭素原子を8個有する。以下で接頭辞 C_{n+} を使用する場合、一分子当たりn個より多い炭素原子を有する物質群について述べる。よって C_{4+} オレフィンは、炭素原子を少なくとも5個有する。

20

【0004】

最も単純なオレフィンは、エテン（エチレン）である。これは炭素原子を2個有する。エテンは、重要な基礎化学物質であるため、大量に製造される。エテンの製造はたいてい、ナフサの蒸気分解によって行われる。エテンはさらに、天然ガスの構成要素でもあるエタンの脱水素によって得ることもできる。従来とは異なる天然ガス供給源の開発が増加しており、また石油産出量が減少しているため、天然ガス系エテンの割合は、著しく増加している。

【0005】

30

C_4 オレフィンに属するのは、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、及びイソブテンという4つの異性体である。ここで1-ブテン、及び2種類の2-ブテンは、直鎖状ブテンの群に属し、その一方、イソブテンは分枝鎖状オレフィンである。直鎖状の C_4 オレフィンである1-ブテン、シス-2-ブテン、及びトランス-2-ブテンは、文献ではしばしば「n-ブテン」とまとめられる。熱力学的な状況に応じて、4種の異性体 C_4 オレフィンはたいてい、一緒に現れる。このためここで「ブテン」という用語を用いる際には、単数と複数とを区別しないこととする。ここで特に断り無く「ブテン」と言及する場合、これは炭素原子を4個有する直鎖状のアルケン（若しくはn-ブテン）、又は炭素原子を4個有する様々な異性体のアルケンを含有する混合物である。ブテンの化学的及び物理的特性についての最近の概要、またその技術的な後処理と使用は、以下の文献に記載されている。

40

・F. Geilen、G. Stochniol、S. Peitz、及びE. Schulte-Koerne著、Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2013年)。

【0006】

ブテンは主に今日、水蒸気クラッキングにおける石油フラクションのクラッキングの際に、又は流動接触分解（FCC）において発生し、多様な工業化学物質を製造するための中間体として使用される。

【0007】

以下で「ヘキセン」とは、炭素原子を6個有するオレフィンであると理解されるか、又は複数の異なる C_6 オレフィンを含有する混合物である。このため「ヘキセン」という用

50

語については、単数と複数の区別をしない。つまり、 C_6 オレフィンに属するのは、以下の18種の異性体である：1-ヘキセン、(E)-2-ヘキセン、(Z)-2-ヘキセン、(E)-3-ヘキセン、(Z)-3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、(R)-3-メチル-1-ペンテン、(S)-3-メチル-1-ペンテン、(E)-3-メチル-2-ペンテン、(Z)-3-メチル-2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、(E)-4-メチル-2-ペンテン、(Z)-4-メチル-2-ペンテン、(3S)-2,3-ジメチル-1-ブテン、(3R)-2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、及び3,3-ジメチル-1-ブテン。

【0008】

しかしながら工業的な興味の対象となるのは、プラスチック製造の際にモノマーとして、又はコモノマーとして使用される1-ヘキセンと4-メチル-1-ペンテンのみである。この目的のために、エテンから、又は C_3 オレフィンからのオリゴマー化でプロパンが製造される。オリゴマー化については、後に詳しく説明する。

10

【0009】

オクテンとは、炭素原子を8個有するオレフィンであると理解されるか、又は複数の異なる C_8 オレフィンを含む混合物であると理解される。 C_8 オレフィンには多くの異性体が属し、これらは列挙するにはあまりにも広範すぎる。工業的に重要な C_8 オレフィンの代表例は、1-オクテンであり、これはエテンのオリゴマー化によって製造され、ポリエチレン中でコモノマーとして使用される。

【0010】

20

オクテンを製造するための別の方法は、 n -ブテンの二量化である。この際に生じる、炭素原子を8個有するオレフィンの混合物はジブテンと呼ばれ、これはつまり、ここで用いる用語の意味合いでは特別なオクテンである。ジブテンの特殊性は、他のオクテン混合物とは異なる異性体分布にある。

【0011】

それぞれの n -ブテン分子をオリゴマー化でどのように結合させるかによって、分岐度が異なるオリゴマー物質が得られる。分岐度は異性体指数によって記載されるが、この指数は異性体混合物において、 C_8 分子1個あたりのメチレン基の平均数を示すものである。ジブテンについての異性体指数は、以下のように規定される：

異性体指数 = (メチルヘブテンの質量割合 + 2 × ジメチルヘキセンの質量割合) / 100

30

よって C_8 オレフィンからの生成物混合体の異性体指数には、 n -オクテンは0、メチルヘブテンは1、そしてジメチルヘキセンは2が貢献する。異性体指数が低ければ低いほど、混合物内部の分子は、分枝鎖が少ない構成となる。

【0012】

分岐度が低いことは、オレフィン混合物を可塑剤製造のための出発物質として使用すべき場合には、常に重要である。学術的な調査により、ヒドロホルミル化、水素化、及びエステル化によってさらに加工されて可塑剤になるオレフィン混合物の分岐度は、可塑剤の特性と品質にとって決定的であることが実証されている。

【0013】

40

価値の高い可塑剤のための出発物質として使用できるようにするために C_8 オレフィン混合物が達成しなければならない異性体指数は、可塑剤の顧客のそれぞれの要求次第であり、時代とともに変化する。現在ではたいてい、異性体指数として1.1未満が要求される。

【0014】

既に何回か言及したオリゴマー化とは、炭化水素それ自体の反応であると理解され、この際に相応する直鎖状の炭化水素が生じる。炭素原子を2～8個有するオレフィンは、非常に良好にオリゴマー化可能である。

【0015】

そこで例えば、炭素原子を3個有する2個のオレフィンをオリゴマー化することにより

50

、炭素原子を6個有するオレフィン（ヘキセン）が合成できる。2個の分子を相互にオリゴマー化させることは、二量化とも言われる。これに対して、炭素原子を3個有する3個のオレフィンを相互に結合させると（三量化）、9個の炭素原子を有するオレフィンが生じる。n-ブテンをオリゴマー化させると実質的には、炭素原子を8個有するオレフィン（より正確に言えばジブテン）、炭素原子を12個有するオレフィン（C₁₂オレフィン、「トリブテン」）、また比較的少量で、炭素原子を12個超有するオレフィン（C₁₂₊オレフィン）が生じる。

【0016】

n-ブテンをオリゴマー化することによりジブテンを製造するため、工業的に習慣化された方法は、OCTOL（登録商標）法である。その詳細な説明については例えば、以下の非特許文献に見られる：

- ・B. Scholz著、「The HUELS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins」、DGMK-Tagung in Karlsruhe, Erdoel, Erdgas, Kohle, 1989年4月、p.21及び22に開示、
- ・R.H. Friedlander、D.J. Ward、F. Obenaus、F. Nierlich、J. Neumeister著、「Make plasticizer olefins via n-butene dimerization, Hydrocarbon Processing」、1986年2月、p.31～33、
- ・F. Nierlich著、「Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing」、1992年2月、p.45～46。

【0017】

特許文献では例えば、独国特許出願公開第10 2008 007081号明細書（DE 102008007081A1）が、OCTOL（登録商標）法に基づくオリゴマー化を記載している。欧州特許出願公開第1029839号明細書（EP1029839A1）は、OCTOL法で生成したC₈オレフィンの分別蒸留に関する。

【0018】

完全な不均一系触媒によるOCTOL法は、可塑剤の製造に非常に好適な、分枝度が低いジブテンをもたらす。不均一系触媒とは、触媒が固体として、液状又は気体状の反応混合物中に存在することを意味する。よってこの触媒は、液状の反応体が、その周囲を巡り、反応器内に残存する。

【0019】

コオリゴマー化とは、複数の基材が1つの反応槽で同時にオリゴマー化することと理解される。そこで欧州特許第2582648号明細書（EP2582648B1）は、ブテンとオクテンをコオリゴマー化させて、ドデセン（C₁₂オレフィン）を得ることを記載している。あらゆるオリゴマー化と同様に、コオリゴマー化においてどのオレフィンがどれと反応しているか、正確には分かっていない：そこで欧州特許第2582648号明細書（EP2582648B1）の例ではドデセンが、3種のブテンから、また1種のブテンと1種のオクテンから生じる。化学的な観点からは各オリゴマー化をコオリゴマー化と理解できる。しかしながらこれに対して技術的な観点からは、コオリゴマー化が存在するのは、炭素原子数が異なる少なくとも2種のオレフィンが共通の反応器に導入される場合のみである。つまり概念の選択上、出発材料の制御可能な供給に帰するものであり、統計的に起こる反応に帰するものではない。

【0020】

国際公開第2005/123884号（WO2005/123884）は、エチレンの四量化と三量化によって、1-オクテンと1-ヘキセンとを組み合わせることを開示している。このために、共通の反応槽に2つの異なる均一系触媒が備えられている。つまり、第一の触媒は四量化のためのものであり、第二の触媒は三量化のためのものである。使用される均一系触媒は反応混合物中に溶解しているため、これらの触媒は適切な方法によって再生して触媒活性を得るか、又は完全に分離しなければならない。均一系触媒の再生は、工業的にはコストが大きく、著しい装置コストと結びついており、このことは非常に高価な触媒の場合のみ、有用であると思われる。均一系オリゴマー化触媒の完全な分離はたいて

い、水又はアルカリ性水溶液による冷却によって行われる。これにより水性の、しばしばクロムを含有する塩溶液が大量に生じ、これは適切に廃棄する必要がある。さらに、オリゴマー化のために新たな触媒溶液を使用するためには、比較的高いコストが生じる。

【0021】

この方法はさらにまた、可塑剤用の出発生成物として使用するためのC₈オレフィンを製造するためには適していない。確かに、四量化と三量化を組み合わせれば、C₈オレフィンが最大52質量%得られるが、しかしながら分枝度についての正確な記載はない。この方法はその他の点においてまた、モノマーである1-オクテンの製造に最適化されているが、C₈オレフィンはいずれにせよ、可塑剤の製造にはあまり適していない。よってC₈アルケンが、可塑剤の製造に適した出発生成物として評価されている異性体指数に達しているのか、明らかではない。さらに、均一に溶解された触媒は、これを使用する場合には、必ず分離することになるだろう。というのも、その後のヒドロホルミル化は同様に均一系触媒で行われ、系に入り込んだ異種の触媒による妨害作用に対して敏感に反応するからである。

10

【0022】

同じことが国際公開第2005/123633号(WO2005/123633)に開示された、シクロヘキサンの存在下で行われるエチレンのオリゴマー化法にも該当する。ここでシクロヘキサンは溶剤として用いられ、使用される均一系触媒若しくはその活性化剤の不活性化を減少させるのが望ましい。

【0023】

20

同じことが米国特許出願公開第2013/0066128号明細書(US2013/0066128 A1)にも該当するが、この出願は、n-ヘプタン中でエテンを均質にオリゴマー化する方法に関する。

【0024】

触媒を分離するという問題は、触媒が固体として存在し、反応器内に残存する不均一系触媒による方法には存在しない。エチレンのオリゴマー化は、米国特許第8637722号明細書(US8637722B2)に記載されている。ただしこの方法は気相で行われるため、反応体を室温で利用する際には不利である。加えて、ブテンとオクテンをさらに加工するための確立された方法工程は液相で行われるため、このような気相法は既存の技術とは容易に適合することができない。気相で得られるブテンとオクテンを液化するためには、さらなるエネルギーが必要となる。

30

【0025】

国際公開第2010/117539号(WO2010/117539A1)に記載された、FCCガスで希釈されたエチレンを、ゼオライトニッケル触媒を用いてオリゴマー化する気相法もまた、C₄/C₈を利用するため、確立された製造ラインに容易に組み込むことができない。

【0026】

不均一系と均一系のオリゴマー化の混合形態は、米国特許出願公開第2013/0158321号明細書(US2013/0158321A1)に記載されている。ここでは、エテンをまず均一系で二量化してブテンにし、続いてこれをオクテン中で不均一系接触反応によって固体のニッケルと接触させて反応させる。これら2つの反応段階は液相中で、ヘキサンの存在下で行われる。第一段階の反応排出物は塩基で中和し、蒸留によって均一系触媒(トリエチルアルミニウム)から取り除かなければならない。これは工業的に実施すると、非常にコストがかかる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0027】

【特許文献1】独国特許出願公開第10 2008 007081号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1029839号明細書

【特許文献3】欧州特許第2582648号明細書

【特許文献4】国際公開第2005/123884号

50

【特許文献5】国際公開第2005/123633号

【特許文献6】米国特許出願公開第2013/0066128号明細書

【特許文献7】米国特許第8637722号明細書

【特許文献8】国際公開第2010/117539号

【特許文献9】米国特許出願公開第2013/0158321明細書

【非特許文献】

【0028】

【非特許文献1】F. Geilen、G. Stochiol、S. Peitz、及びE. Schulte-Koerne著、Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、2013年

【非特許文献2】B. Scholz著、「The HUELS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins」、DGMK-Tagung in Karlsruhe, Erdöl, Erdgas, Kohle, 1989年4月、p.21及び22

【非特許文献3】R.H. Friedlander、D.J. Ward、F. Obenaus、F. Nierlich、J. Neumeister著、「Make plasticizer olefins via n-butene dimerization, Hydrocarbon Processing」1986年2月、p.31~33、

【非特許文献4】F. Nierlich著、「Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing」、1992年2月、p.45~46。

【0029】

従来技術の観点から本発明の課題は、エテンからブテンとオクテンを組み合わせて製造する方法であって、直鎖性が高い（すなわち分枝度が低い、異性体指数が小さい）C₈オレフィンが優先的に得られる方法を提供することである。この方法はまた、1-ブテンの収率が高いことが望ましい。この所望の異性体は、個別に市販できるからである。この方法は、完全に不均一系触媒反応で行うことができることが望ましく、というのも、これによってコストのかかる触媒分離を行う必要がなくなり、後続の均一触媒系工程における不純物が回避されるからである。最後にこの方法は、ブテンとオクテンを活用するために確立された技術と適合性であるために、できるだけ液相で行うことができることが望ましい。

【0030】

上記課題は、2種類の反応（つまり第一の合成はC₂からC₄への優先的な反応、そして第二の合成はC₂及びC₆からC₈への反応）を同時に行うことによって解決される。2種類の反応は空間的に相互に分離して、またこれに相応して様々な反応器で、又は少なくとも別の、空間的に分離された反応器の領域で行われる。

【0031】

本発明の特別な実施態様は、2種類の合成を不活性溶剤の存在下で行うことにある。つまり溶剤によって、ブテン及び／又はオクテンの方向への反応の選択性に影響を与えることができる。特に第二の合成において、溶剤中、又はヘキセン中でのエテン濃度を適切に調整することにより、C₂+C₆からの反応を、C₂+C₂の反応に比して優位にすることができる。

【0032】

使用する不活性溶剤は、2つの前提を満たさなければならない：

まず、不活性でなければならない。これはつまり、方法に存在する条件（反応及び蒸留塔における圧力／温度）が、化学的な反応に関与しないことを意味する。溶剤は特にエテンと反応しないことが望ましい。つまり溶剤は、方法中で消費されない。このことはもちろん、溶剤が何らかの形でどこかで反応することを排除するものではない。しかしながらこれらの反応は、所望の反応に比して、ほとんど問題にならないほどゆっくりと進むことが望ましい。いずれにしても緩慢な反応は、溶剤の老化と考えてよい。

【0033】

第二に溶剤は、ブテンの沸点とオクテンの沸点との間にある沸点を有することが望ましい。つまりこのような溶剤は、方法においてブテンの中でも最も沸点が高いものよりも高い温度で沸騰することが望ましい。しかしながらこの溶剤の沸点は、方法に存在するオク

10

20

30

40

50

テンの中でも最も沸点が低いものよりも低い。溶剤が単一の沸点を有さずに、沸点範囲を有する場合には（例えば、溶剤が混合物であり、純粋な物質ではないため）、溶剤の沸点範囲は、ブテンとオクテンの間にあることが望ましい。ここで比較する沸点は、同じ圧力における沸騰温度と理解される。

【0034】

両方の前提（沸点位置、不活性）を満たす溶剤は例えば、 C_6 アルカンのn-ヘキサンである。

【0035】

この沸点位置を有する溶剤を用いる利点は、ブテン塔の塔底を介して簡単に分離できることであり、これに対して例えばこれより沸点が低い溶剤は、塔頂からの分離が必要となるため、比較的大きなエネルギー消費を伴う。溶剤の一部は、方法内で副生成物として最終的にヘキセンを形成するため、特に生産する必要はない。溶剤の沸点位置は実質的に、副生成物であるヘキセンの沸点に相当するため、副生成物は溶剤とともに、中沸点成分として第一の反応混合物から分離し、第二の反応に移すことができる。

【0036】

しかしながら不活性溶剤を用いても、第一の合成において所望のブテンの他に、さらにヘキセン、オクテン、及び高級オリゴマーが形成されることは妨げられない。

【0037】

本発明による方法のさらなる利点は、第一の合成で C_2 の三量化により形成されたヘキセンを、第二の合成のための出発物質として使用することである。ここでヘキセンをエテンと反応させてオクテン（第二の目的生成物）にする。こうして第一の合成の本来望ましくない副生成物（ヘキセン）を、目的生成物のオクテンを形成するために、さらに活用する。加えて、ヘキセンは循環させて、エテンのための溶剤として利用する。これによって、2種類の合成を液相で行うことができ、不均一系触媒反応を行うことができる。このことは、ここで紹介した製造工程のさらなる重要な態様である。

【0038】

本発明の対象は具体的には、以下の工程a)～i)を有する、エテンからブテン及びオクテンを組み合わせて製造するための方法である：

a) 沸点又は沸点範囲が、ブテンの沸点を上回り、かつオクテンの沸点を下回る溶剤を用意する工程、前記溶剤は不活性溶剤であるか、又はヘキセン単独であるか、又はヘキセンと、ペンタン、若しくはヘキサン、若しくはヘプタンとの混合物であるか、又はペンタン、ヘキサン、ヘプタンの混合物であり、

b) 少なくとも前記溶剤と、前記溶剤に溶解されたエテンとを含有する、第一の出発混合物を用意する工程、

c) 少なくともヘキセン、前記溶剤、並びに前記溶剤に、かつ／又はヘキセンに溶解されたエテンを含有する、第二の出発混合物を用意する工程、

d) 前記第一の出発混合物を第一の合成に、前記第二の出発混合物を第二の合成に移す工程、ここで前記第一の合成と前記第二の合成は、空間的に相互に分離されており、

e) 前記第一の合成において、前記第一の出発混合物中に含有されるエテンの少なくとも一部を、第一の不均一系触媒の存在下、及び前記溶剤の存在下でオリゴマー化して、少なくとも前記溶剤、ブテン、及びヘキセンを含有する第一の反応混合物を得る工程、

f) ブテンを含有する低沸点フラクションを、前記第一の反応混合物から、及び／又は前記第一の反応混合物をベースとする物質流から分離する工程、

g) ヘキセン及び前記溶剤を含有する中沸点フラクションを、前記第一の反応混合物から、及び／又は前記第一の反応混合物をベースとする物質流から分離する工程、

h) 中沸点フラクションの少なくとも一部を、前記第二の出発混合物を用意する際に使用する工程、

i) 前記第二の合成で、前記第二の出発混合物中に含有されるエテンの少なくとも一部を、前記第二の出発混合物中に含有されるヘキセンの少なくとも一部と、第二の不均一系触媒の存在下、及び前記溶剤の存在下で反応させて、少なくともオクテン及び前記溶剤を

10

20

30

40

50

有する第二の反応混合物を得る工程。

【0039】

エテンは反応性が非常に高いため、第一及び第二の合成において完全に反応させることができる。ただし、第一及び／又は第二の反応は、エテンが完全に反応する前に中断して、第一の反応混合物及び／又は第二の反応混合物中で消費されなかったエテンが残留することが推奨される。消費されなかったエテンは、各反応混合物から分離でき、第一及び／又は第二の出発混合物を用意するために再度活用できる。

【0040】

エテンの不完全な転化率の原因は、エテンがある程度消費されると直ちに、触媒によって1-アルケンの異性化が迅速に開始されることにある。異性化は部分的に、既に事前に進行するが、ここではエテンから形成されるブテンが、エテンと触媒活性中心を巡って競合する。つまり反応の中断によって、エテンが完全に消費される前に、比較的高い1-ブテン含分が達成される。

10

【0041】

本発明によれば第一の合成は、1-ブテンの製造に最適化されている。加えて、オクテン製造のために特定される第二の合成において、C2がC4へと二量化することは避けられない。副生成物として第二の合成で形成され、これにより第二の反応混合物中に含有されるブテンは、第一の反応混合物中に含有されるブテンで後処理することが推奨される。これらの措置によって、蒸留塔が節約できる。確かに、共同で利用する塔は、比較的大きな寸法を有さなければならないが、維持費用とエネルギーコストが少なくて済むため、その稼働はより有利となる。

20

【0042】

第一の反応混合物中に含有されるブテンと溶剤の分離は、慣用の蒸留塔設備によって行い、これらの蒸留塔がフラクションを順次、炭素原子数に基づいて分離する。或いは、側方抜き出し塔によって蒸留による後処理を行うことができる。蒸留による分離は、第一の反応混合物から、又は第一の反応混合物をベースとする物質流から直接行う。これは後者の場合、さらなる方法内の物質流と、第一の反応混合物との混合物であるか、又はこの反応混合物から既にフラクション（例えばC2）を分離した後の、第一の反応混合物の残部である。

【0043】

30

ヘキセンを第二の合成で完全に反応させることは不可能ではない。その理由は、ヘキセンは出発原料としてのみならず、一部は、エテンを液相に保つため、エテンのための溶剤として利用するからである。従って、第二の合成ではヘキセンが供給過剰となり、このため未反応のヘキセンが、第二の反応混合物中に見られる。本発明によるヘキセンを用いた溶剤の循環法の態様によれば、ヘキセンを第二の反応混合物から分離し、少なくとも部分的に、第二の合成に返送する。ヘキセンと溶剤を第二の反応混合物から分離するために、第二の反応混合物を第一の反応混合物と混ぜることによって第二の反応混合物からヘキセンと溶剤のフラクションを分離することが、第一の混合物からのヘキセンと溶剤との分離と一緒に行われ、これによってまた、塔を節約するという相乗効果が達成される。

【0044】

40

一方では、エテンはできるだけ溶剤中に溶解して存在することが重要である。溶解していないエテンから得られる気相は、不均一系触媒反応による2つの合成における工程強度を引き下げるからである。液状の溶剤中に存在するエチレンの気泡は、出発混合物の体積を増加させ、これによってまた、より多くの触媒と反応器の体積が必要となる。触媒床における流体力学もまた、溶解していないエテンによって、制御しづらくなる。さらに、希釈されていない気体状のエテンが触媒と直接接触することにより、著しく発熱性の、顕著な重合につながる。このため、触媒はできる限り常に液体で濡らされているのが望ましい。

【0045】

その一方で、高い線速度を、液体負荷が十分に高いバブリング相（パルスフローレジ-

50

ム)と組み合わせて、乱流液体流の領域で処理することにより、水素化による経験で知られているように(例えば欧州特許出願公開第0319208号明細書(EP 0319208A1)参照)、液相を迅速に事後飽和させることができる。

【0046】

このため代替的には、液相負荷量を十分に高くして、反応をバブリング相において行う可能性が存在する。これはつまり、反応器の入口において気相のエテンの一部を用いて、つまり液状のC5~C7溶剤中、エテンの気泡として行うということであり、これはその後の反応経過において液相の迅速な事後飽和に役立つ。

【0047】

本発明による方法の第一の目的生成物は1-ブテンである。これは全てのブテンの中で、最も反応性と直鎖性が高いため、求められている合成構成要素であり、できるだけ純粋な異性体の形で得ることが望ましい。これは、分離されたブテン中に含有される2-ブテンから蒸留により分離することによって、分離されたブテン中に含有される1-ブテンが得られる蒸留によって可能である。蒸留による異性体の分離は、沸点位置のため、経済的である。この際に、1-ブテンは塔頂を介して排出され、その一方でシス-2-ブテン、及びトランス-2-ブテンは塔底に残留する。

【0048】

これらの分離は、蒸留塔の塔底液から2-ブテンを連続的に抜き出すことによって行う。ここで得られるあまり魅力的ではない2種類の2-ブテンは、異性化によって価値を高めることができ、分離されたブテンに含有される2-ブテンは、少なくとも部分的に異性して1-ブテンにすることによって、1-ブテンが得られる蒸留へ返送される異性体を得られる。この関連で異性化とは、1-ブテン、シス-2-ブテン、及びトランス-2-ブテンの混合物における熱力学的な平衡状態が、1-ブテンに有利な方にシフトすることである。2-ブテンから1-ブテンへの異性化は例えば、欧州特許出願公開第0718036号明細書(EP0718036A1)に記載されている。つまり、この異性化によって1-ブテンの収率を上昇させることができた。さらに、この異性化によってエネルギーを節約することができる。というのも、1-ブテンが塔底に残留してもよいから、塔頂で1-ブテンが得られる蒸留を、それほど厳密に稼働させる必要がないからである。異性化はその他の点では、1-ブテンが得られる蒸留の塔底で、2-ブテンを工程から排出するのであれば、それほど寸法が大きくなってもよい。

【0049】

1-ブテンを分離するために、蒸留塔の塔底から2-ブテンを活用するための第二の可能性は、酸化脱水素を行ってブタジエンにすることである。ブタジエンへの反応は、完全に行う必要は無い。ブタジエン、正確には1,3-ブタジエンは、合成ゴムを製造するために大量に使用されるため、よく市販される。酸化脱水素の前にはさらに、2-ブテンを1-ブテンにする異性体化を行うことができる。優先的な異性化の後、n-ブテンの酸化脱水素によりブタジエンを製造するために必要な技術は、本出願の時点では未公開の独国特許出願第102013226370号明細書(102013226370.8)に詳細に記載されている。

【0050】

最後に2-ブテンを、1-ブテンを分離するために規定された塔の塔底から、さらに少なくとも部分的にオクテンに反応させることができ、第一の反応混合物とともに後処理可能な第三の反応混合物が得られる。この反応自体は、OCTOL(登録商標)法に従って行えるオリゴマー化であるが、OCTOL(登録商標)法でなくてもよい。しかしながら、価値の高いジブテンが得られるため、OCTOL(登録商標)法が好ましい。このようにして第三の合成から得られるオリゴマーの後処理は、C₂オリゴマー化のオリゴマーとともに行う。そうすれば塔が節約されるからである。

【0051】

第一の合成は、温度20℃~150℃、圧力1×10⁵Pa~50×10⁵Paで行うのが望ましく、ここで工程条件は、溶剤が液状で存在するように選択する。

【0052】

第一の出発混合物におけるエテンの割合は好ましくは、1～50質量%である。工程強度が興味の対象であれば、第一の出発混合物におけるエテンの割合、及び第一の合成の反応条件は、第一の合成において溶剤が液相で存在するよう、相互に調整できる。

【0053】

エテンは、溶剤に完全に溶解されていてよく、これにより反応は完全に液相で行われる。溶剤中のエテン濃度、及び反応条件は、エテンが常に溶解されて残るように選択することができる。

【0054】

或いは反応はまた、バブリング相で行うこともできる。これはつまり、溶剤は確かに、その中にエテンを溶かした液状で存在するが、エテンの一部はまた気相で存在し、これにより気液反応が行われるということである。溶剤中のエテン濃度、及び反応条件は、エテンが一部溶解され、一部は気相に存在するように選択することができる。

【0055】

第一の合成は好適には、転化率50～100%、 C_4 への選択性50～95%、及び C_8 への選択性0～20%で行う。

【0056】

第二の合成でも反応条件を、ヘキセン、またいくらかのさらなる溶剤が、液相で存在するように選択する。第二の出発混合物におけるエテンの好ましい割合は、0.1～30質量%であり、第二の合成は、温度20～150℃、圧力 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ～ $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ で行うのが望ましい。第二の合成は好適には、転化率90～100%、 C_4 への選択性0～70%、及び C_8 への選択性20～80%で行う。

【0057】

基本的に、第二の出発混合物は、エテンよりもヘキセンをより多くの質量割合で含有し、ヘキセンが供給過剰になる。

【0058】

第二の出発混合物におけるエテンの割合は好ましくは、30質量%未満、極めて特に好適には20質量%未満である。 C_2 に比べて C_6 が過剰なことにより、 C_6 と C_2 との反応が、 C_2 と C_2 との反応よりも優先される。

【0059】

液相及び／又はバブリング相において2つの反応を行うことができるよう、これら2つの反応は反応条件において液状の溶剤中で行う。

【0060】

溶剤は好適には、5個、6個、又は7個の炭素原子を有する炭化水素少なくとも1種である。炭素原子を7個超有する炭化水素は使用できない。これは塔底に残り、特に有価生成物のオクテンから分離しなければならないからである。5個未満の炭素原子を有する炭化水素は、同様に溶剤としてあまり適切でない。これらは塔頂を介した蒸留で放出されるため、必要となるエネルギーコストがより多くなるからである。よって沸点位置が、第一の目的生成物である1-ブテンと、第二の目的生成物である1-オクテンとの間にある溶剤を使用すべきである。これらは、5個、6個、及び7個の炭素原子を有する炭化水素である。炭素原子の数が同じ、又は異なる様々な炭化水素の混合物も使用できる。これによって通常、溶剤として使用する混合物は、単一の沸点を有することなく、2種の目的生成物の間の尺度に相当する沸点範囲を有することになる。沸点の比較は、同じ圧力で沸騰温度を比べたものとして理解される。

【0061】

好適には、相応する C_5 ～ C_7 アルカンを溶剤として使用する。つまりアルkanは飽和化合物であるため、アルケンよりもさらに反応性が低く、このため2つの反応で不活性である。これらのアルkanは反応において変化しないため、工程技術的には容易に、2つの反応を通じて循環を維持できる。このため溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、又はヘプタンを、単独で、又は相互に混合して使用する。また、環状アルkanのシクロペンタン、

シクロヘキサン、及びシクロヘプタンも使用できる。

【0062】

相応して、2種の出発混合物がそれぞれ炭素原子を5個、6個、又は7個有するアルカンを少なくとも1種含有するように、2種の出発混合物をそれぞれ用意する。

【0063】

C₅、C₆、C₇アルカンに加えて、C₆オレフィンのヘキセンを溶剤として使用することができる。というのも、所望の沸点位置を有するからである。2つの反応にわたり合計して、反応した量とちょうどおなじ量のヘキセンが形成されるのであれば、循環は安定する。それぞれの収支では、各反応が非常に良好に反応するにも拘わらず、合計収支において、ヘキセンはほぼ不活性である。ヘキセン収支が平衡でないのであれば、ヘキセンを外部から供給するか、又は外部へと排出できる。このような場合には、過剰となったヘキセンの製造量が排出され、かつヘキセンの製造量が不足する場合にはここからヘキセンを取り出すことができる、ヘキセンのための緩衝用貯蔵部を設けることが推奨される。

10

【0064】

よって溶剤としては、ヘキセンを単独で、又はペンタン若しくはヘキサン若しくはヘプタンとの混合物で、又はこれらのC₅～C₇アルカンの混合物を使用できる。溶剤としてヘキセンを単独で使用することは、反応性の溶剤を用いる本発明の特別な態様である。これに対してC₅～C₇オレフィンは、溶剤として適していない。これらは反応において不活性ではないため、不所望の副生成物を形成し、これらの副生成物は再度コストを掛けて分離しなければならないからである。

20

【0065】

最適な溶剤としては、ヘキサンとヘキセンの混合物が有利であることが実証されている。つまりヘキサンの存在下では、第一の反応においてヘキセンがそれほど消費されないため、溶剤の循環が維持できる。純粋なヘキセンは濃度が高すぎると反応性が高まり、それ自体が著しくC₈₊へと反応し、ひいては装入した以上のC₆が消費される。ヘキサンとヘキセンの正確な量比は、ヘキセン及びエテンをオクテンにする転化率の観点（第二の反応）で算出すべきであり、実質的には、使用する触媒の量に依存する。

【0066】

工業的に稼働されるオクテン製造と比べて、ここで提案する方法の特別な利点は、反応器内に残り、生成物中には残らない不均一系触媒を使用することにある。よってこのような触媒は固体であり、好適には固定床として各反応器に組み込まれた固体である。第一及び第二の合成を実施するために、同一、又は異なる触媒が備えられていてよい。第一及び第二の触媒はつまり、同一でなくてよく、また同一である必要はない。これら2種の触媒はまた、空間的に相互に分離して配置することができ、最良の場合には異なる反応容器に、また同じ反応容器において少なくとも異なる層として配置できる。

30

【0067】

第一及び第二の不均一触媒として適しているのは具体的に、少なくとも2種の成分を含有する固体であり、ここで第一の成分は、Ni、Cr、Fe、Tiから選択される元素を少なくとも1種含有し、これらは金属、及び／又は酸化物、及び／又は水素化物の形態で存在し、ここで第二の成分は、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂から選択される金属酸化物を少なくとも1種含有する。

40

【0068】

特に好適には、第一の成分としてニッケルを、そして第二の成分としてシリカを含有する触媒を使用する。このような触媒は、米国特許第2581228号明細書（US2581228）に記載されている。

【0069】

連結工程を示すレイアウトとしてあり得るものの例（C₂オリゴマー化、また溶剤としてのヘキサンの存在下におけるエチレンとヘキセンとの反応を含む）は、図面を用いて詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

50

【0070】

【図1】本発明による方法の基本思想を示す。

【図2】異性化を行う変法を示す。

【図3】酸化脱水素による変法を示す。

【図4】 C_4 オリゴマー化を行う変法を示す。

【実施例】

【0071】

全ての図面は概略的なものであり、本発明による方法を行うための、対応する装置の重要な構成要素を示しているに過ぎない。

【0072】

図1は、基本原理を示す。並行して稼働される2つの合成1、2があり、これらの合成は空間的に分離された反応器内で行われる。第一の合成1は、エテンのオリゴマー化である。これは主にブテンを製造するために用いる。第二の合成2は、エテンとヘキセンからオクテンを製造するために用いられる。

【0073】

2つの合成1、2に必要なエテンC2は、ここには図示されていない1種以上の供給源に由来する。液状又は気体状で流れてくるエテンC2の純度は、99.9%超である。付随物質としては、酸素10mm未満、一酸化炭素5ppm未満、二酸化炭素10ppm未満、及びその他の炭化水素1000ppm未満が存在していてよい。これより高い純度は必要ではない。というのも、最も頻度の高い不純物は不活性のアルカン（例えばエタン又はメタン）だからであり、これらは反応自体を阻害せず、その割合が比較的高くても、沸点範囲と圧力範囲をわずかに変化させるにすぎないからである。

【0074】

各合成1、2にはそれぞれ、混合機3、4が配置されている。第一の混合機3は、第一の合成1に、第一の出発混合物C2、C6、SOLVを供給するために用いる。第一の出発混合物は、その中に完全に溶解されたエテンC2を有する、液状のヘキセン／ヘキサン混合物C6、SOLVである。ヘキセン／ヘキサンの混合物C6、SOLVは、C6還流に由来し、エテンC2は一部が供給源に、そして一部がエテン還流に由来する。第一の出発混合物の組成は、第一の混合機3において、第一の合成における反応条件で液状であり、エテンがヘキサン／ヘキセン混合物中に完全に溶解しているように調整する。

【0075】

第一の合成1では、エテンを第一の不均一系触媒の存在下およびヘキセンとヘキサンの存在下でオリゴマー化する。この際にブテンC4、ヘキセンC6、オクテンC8、及び高級オレフィンC8+が生じる。エテンC2の一部は反応しない。ヘキセンC6が反応するかどうかは不明である。確認はできないものの、ヘキセンが反応していることはあり得る。エテンの三量化により、同時に新たなヘキセンが形成されるからである。ただし、方法の実施上は、第一の合成に関する物質収支において、ヘキセンが排出物中で増加することは意図されていない。つまり、第一の合成1では、反応したのと正味で同じ量のヘキセンが形成される。つまり第一の反応排出物C2、C4、C6、C8、C8+、SOLVは全体で、反応していないエテン、選択的に形成されたブテン、当初からの又は新たに形成されたヘキセン、形成されたオクテン、及び形成された高級オレフィンを含む。ヘキサンSOLVは反応において不活性であるため、第一の反応混合物中にも見られる。

【0076】

第一の反応混合物C2、C4、C6、C8、C8+、SOLVは、一連の3つの塔5、6、7で蒸留により後処理される。最初の塔5は、エテンC2を塔頂から分離し、これにより炭素原子を2個超有するオレフィンC2+は塔底に残る。第一の塔5の塔頂を介して抜き出されるエテンC2は、エテン還流として第一の混合機3に返送する。

【0077】

第二の塔6は、塔頂を介して第一の反応混合物に由来するブテンC4を低沸点フラクションとして分離する。低沸点フラクションは基本的に1-ブテン1B、及びシス／トラ

10

20

30

40

50

ンスー2ーブテン 2Bを含有する。炭素原子を4個超有するオレフィンC4+は、第二の塔6の塔底から、第三の塔7へと送られる。ここで塔頂を介してヘキセンC6、及びヘキサンSOLVが中沸点フラクションとして分離され、これによりオクテンC8、及び高級オレフィンC8+が塔底に残る。

【0078】

第三の塔7でヘキセンC6及び溶剤であるヘキサンSOLVから分離された中沸点フラクションは、中沸点還流液を第一の混合機3と第二の混合機4に分ける分配器8へと再循環させる。

【0079】

第二の混合機4では、ヘキセンC6、及びヘキサンSOLVから再循環された中沸点成分中に、新たなエテンC2を溶解させ、これにより第二の出発混合物C2、C6、SOLVが生じる。新たなエテンのために、第一の塔5又は第二の合成2の後方に配置されたエテン塔の還流エテンが存在していてよいが、これは図1に示した実施態様とは異なる。

10

【0080】

第二の出発混合物C2、C6の組成は、第二の混合機4中、第二の合成2における反応条件で液状であり、かつエテンがヘキセン／ヘキサン混合物中に完全に溶解しているように調整する。

【0081】

第二の合成では不均一系触媒により、エテンC2、及びヘキセンC6、及びオクテンC8を反応させる。不活性のヘキサンが溶剤SOLVとして存在することにより、反応がオクテンの方向へと最適化される。それでも第二の合成2では、さらに副反応が起こる。ここではブテンC4、及び高級オレフィンC8+が形成されるからである。その他に第二の合成では、エテンの四量化によりオクテンが生じることも考えられる。

20

【0082】

第二の合成2は、第一の合成1において形成される量のヘキセンが、第二の合成2で再び消費されるように行う。これによって、装置内におけるヘキセンの蓄積が回避される。第二の合成において、オクテンへと反応することができるヘキセンの量が、第一の合成で形成される量に比べて充分でない場合、プラントがオーバーフローしないよう、ヘキセンを系から排出しなければならない。この排出は例えば、第三の塔7の塔頂から行うことができる。しかしながらこれは求められていないため、図1にも示されていない。

30

【0083】

新たに形成されるよりも多くのヘキセンがC8とC8+に反応することは、溶剤循環の維持において問題につながり得るので、不活性溶剤（例えばヘキサン）を添加して回避しなければならない。不活性溶剤は、ヘキセンとは異なり、方法内では形成されず、開始前に外部から充填しなければならない。不活性溶剤が老化したら（理想的な不活性の状態でなくなったら）、これは時折交換しなければならない。

【0084】

第二の合成から排出される第二の反応混合物C2、C4、C6、C8、C8+、SOLVは、第一の反応混合物と同じオレフィンを含有するが、その組成は異なる。不活性溶剤のヘキサンSOLVは、同様に含有されている。第二の合成2は重点的にオクテンを形成するため、第二の反応混合物のC₈含分は、第一の反応混合物における含分よりも高い。第一の反応混合物はまた、C₄含分が高い。

40

【0085】

第二の反応混合物は組成が質的に同じであるため、第一の反応混合物とともに後処理することができる。これは第一の反応混合物とともに直接、一連の塔5、6、7に入れることができる。

【0086】

ただし、第二の反応混合物を事前におおまかに、低沸点成分及び中沸点成分C2、C4、C6から成るフラクションと、高沸点フラクションC8、C8+へと蒸留で分離することも有用であり、このために第四の塔9が備えられている。第二の合成2は、より多くの

50

オクテンと高級オレフィンを生産するので、高沸点フラクションC 8、C 8 +は明らかに、低沸点フラクション及び中沸点フラクションC 2、C 4、C 6よりも多い。このため、第四の塔9は、比較的少ないエネルギー消費で稼働させることができる。第二の合成の高沸点成分C 8、C 8 +は、一連の塔5、6、7によって完全に排出しなければならないわけではなく、3つの塔5、6、7はまた、それほど寸法を大きくする必要はない。

【0087】

第四の塔に由来する低沸点フラクションと中沸点フラクションC 2、C 4、C 6と、第一の反応混合物C 2、C 4、C 6、C 8、C 8 +、S O L Vとの一体化は、第一の塔5に配置された第三の混合機10で行う。

【0088】

第四の塔9からの高沸点フラクションC 8、C 8 +は質的に、第三の塔7からの塔底物に相当する。このため、第四の混合機11における2つの流れを一体化することができ、第五の塔12で一緒に蒸留で分離することができる。第五の塔の塔頂から、オクテンC 8が第二の目的生成物として抜き出され、塔底には、不可避の副生成物として分離・活用される高級オレフィンC 8 +が残る。

【0089】

第一の目的生成物であるブテンC 4に戻ると、これは第二の塔6の塔頂で低沸点フラクションとして生じる。

【0090】

ここで得られるブテンC 4は、純粋な異性体ではなく、むしろ1-ブテン、及びシス-2-ブテン、及びトランス-2-ブテンの異性体混合物1B、2Bである。よって第二の塔の塔頂生成物は直鎖状n-ブテンである。このブテンは好都合なことに、分枝鎖状イソブテンを含有しない。というのも、分枝鎖状イソブテンは第一の合成において形成されないからである。このためコストが掛かるイソブテンの分離（C₄流からn-ブテンを得る場合に必要となる）は、このエテンを用いる方法では省略できる。

【0091】

このブテン混合物C 4を第二の塔6の塔頂から、1-ブテンの方向にさらに後処理することによって、工程の経済性を上昇させることができる。このために、図2、3、及び4でそれぞれ提案がなされている。

【0092】

これら3つの変法に共通する特徴は、1-ブテン 1B、及び2-ブテン 2Bを蒸留により分離するために規定される第六の塔13である。1-ブテン 1Bは、シス-2-ブテン、及びトランス-2-ブテンよりも沸点が低いため、第六の塔13の塔頂から高純度で取り出すことができる。

【0093】

第六の蒸留塔13の塔底で2-ブテン 2Bを使用するためには、3つの可能性がある。

【0094】

第一の変法では、図2に記載したように、2-ブテンを異性化14に供し、2-ブテンの一部を反応させて1-ブテンにする。異性化14の後に再度、1-ブテンと2-ブテンとの異性体混合物1B、2Bが存在し、これを第二の塔6の塔頂生成物と混合して、第六の塔13に再度供給する。熱力学的な理由で、2-ブテンの異性化は、不完全なことがある。このため、2-ブテン 2Bを常に第六の塔13の塔底から排出する必要がある。

【0095】

或いは、第六の塔13の塔底からの2-ブテン 2Bを、酸化脱水素15に供することができる。これは、図3に示されている。酸化脱水素15では、2-ブテンを反応させて1, 3-ブタジエン（BD：2-ブテンよりも付加価値の高い化学物質）にする。酸化脱水素はまた、2-ブテンから1-ブテンへの異性化に先行してもよい。1-ブテンは、2-ブテンよりも迅速に反応して、ブタジエンになるからである。任意の異性化は、図3には示されていない。

10

20

30

40

50

【0096】

最後に図4によれば、第六の塔13の塔底からの2-ブテン2Bを、第三の合成16に供給し、ここで2-ブテンが少なくとも部分的にオリゴマー化されてオクテンになる。これは好ましくはOCTOL（登録商標）法で行い、ジブテン以外にさらに、炭素原子を12個以上有するオレフィンC12、C12+が形成される。このようにして得られる第三の反応混合物C4、C8、C12、C12+は、第六の混合機17で第一の塔5の塔底液C2+と混合され、第二の塔6に供給される。こうして第三の反応混合物の後処理は、第一及び第二の反応混合物とともに行う。

【0097】

図2、3、及び4に示した、ブテン含有低沸点フラクションC4を後処理するための3つの変法は、これらが溶剤SOLVを消費しないという点で共通である。これらは確かにブテンよりも沸点が高いため、塔頂でブテンが低沸点フラクションC4として分離される蒸留塔6の塔底に残留するからである。こうして、塔6のためのエネルギー必要量が低減し、その一方でC4後処理は不活性材料によって負荷されないため、装置をより小さく構成することができる。

【0098】

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

例1：

・1-ブテンに焦点を合わせた、n-ヘキサン中でのエテンのオリゴマー化（第一の反応）

ニッケル／シリカアルミナをベースとする不均一系触媒（米国特許第2581228号明細書：US 2581228参照）を15.5g、外部からオイルにより温度調節される管型反応器（長さ1m、内径6mm）に充填した。続いて、エテン17質量%、n-ヘキサン77質量%、及び内部標準のn-ヘプタン6質量%から成る混合物を、総流量100g/hで、温度70℃で送り込んだ（WHSV=6.4/h）。圧力は、30barで一定に維持した。60時間後に、転化率がそれ以上変わらない状態に達した。その結果が、表1にまとめられている。さらに分析するため、生成物フラクションを水素化ガスクロマトグラフィーに注入した。水素化されたC8フラクションの組成は、表1に同様にまとめられている。

【0099】

例2

・1-ブテンに焦点を合わせた、n-ヘキセン中でのエテンのオリゴマー化（第一の反応）

例1と同様に、同種の触媒15.5gを、外部からオイルにより温度調節される管型反応器（長さ1m、内径6mm）に充填した。続いて、エテン20質量%、n-ヘキセン73質量%、及び内部標準のn-ヘプタン7質量%から成る混合物を、総流量105g/hで、温度70℃で送り込んだ（WHSV=6.8/h）。圧力は、30barで一定に維持した。73時間後に、転化率がそれ以上変わらない状態に達した。その結果と、水素化C8フラクションの組成が、表1にまとめられている。

【0100】

例3

・1-ブテンに焦点を合わせた、n-ヘキセン／n-ヘキサンの混合物中でのエテンのオリゴマー化（第一の反応）

例1と同様に、同種の触媒4.1gを、外部からオイルにより温度調節される管型反応器（長さ1m、内径6mm）に充填した。続いて、エテン17質量%、n-ヘキセン45質量%、及びn-ヘキサン38質量%から成る混合物を、総流量100g/hで、温度70℃で送り込んだ（WHSV=24.2/h）。圧力は、30barで一定に維持した。72時間後に、転化率がそれ以上変わらない状態に達した。その結果と、水素化C8フラクションの組成が、表1にまとめられている。

【0101】

例4

・オクテンに焦点を合わせた、*n*-ヘキセン/*n*-ヘキサンの混合物中でのエテンのオリゴマー化（第二の反応）

例3と同様に、触媒15.5gを用いて、エテン5質量%、*n*-ヘキセン53質量%、*n*-ヘキサン30質量%、及び内部標準の*n*-ヘプタン12質量%から成る混合物を、総流量100g/hで、温度70℃で送り込んだ（WHSV=6.4/h）。圧力は、30barで一定に維持した。72時間後に、転化率がそれ以上変わらない状態に達した。その結果と、水素化C8フラクションの組成が、表1にまとめられている。

【表1】

例	転化率	C4	C6	C8	C8+	1-ブテン	2-ブテン	Sel. nO	Sel. MH	Sel. DMH
1	99%	68%	21%	8%	3%	19%	81%	41%	51%	7% ^a
2	98%	58%	8% ^e	25%	9%	45%	55%	30%	68%	2% ^b
3	92%	71%	-2% ^e	23%	8%	33%	67%	30%	68%	2% ^c
4	99%	51%	15% ^e	29%	7%	31%	69%	31%	66%	1% ^d

表1：例1～4の結果

【0102】

表1において、注a～dはC8混合物の異性体指数であり、aは0.65、b及びcは0.72であり、dは0.68である。注e：C6は、新たに形成されたヘキセンから消費されたヘキセンを引くことにより得られる。

【0103】

「Sel」という略号は選択性を、「nO」は*n*-オクテンを、「MH」はメチルヘキセンを、DMHはジメチルヘキセンを表す。

【0104】

結論

純粋な*n*-ヘキサン（例1）注での反応は、高いC4選択性と、低いC8選択性をもたらす。同時に、1-ブテンはこの条件では異性化及び／又はさらなる反応が顕著になるため、1-ブテン選択性は、比較的低くなる。加えて、非常に多くのC6が形成されることが注目に値する。これは、純粋な*n*-ヘキセン中の反応条件（例2）により、またC8へのさらなる反応により、大部分を活用することができるものの、同時にC4選択性は低下し、C8+割合はC6オリゴマー化によって上昇する。

【0105】

n-ヘキサんで希釈することにより、*n*-ヘキセンの反応性を低下させることができるので、C6の消費量が適切に制御され、ひいては循環をより良好に維持することができる。この場合、C8及びC8+の形成は若干少ない。さらに、滞留時間を短縮させることにより（WHSVが6ではなく2.4）、C4選択性と1-ブテン選択性を上昇させることができる（例3）。ヘキセンとヘキサンが同じ比率の場合、エテンの含分が少なくなると（例4、例3と比較して）、特に合成2の意味合いにおいて、C4の形成は減少し（71%に対して51%）C8の形成は強化される（23%に対して29%）。

【0106】

あらゆる場合においてC8混合物は、現在達成可能なブテンのオリゴマー化経路よりも明らかに有利な異性体指数を有する（0.9超に対して0.65～0.72）。

【0107】

まとめると、合成1において同一の反応条件では*n*-ヘキセンと*n*-ヘキサんで希釈した場合（例3）、新たに形成されるよりもやや多くヘキセンが消費され、その一方で合成2（例4）では消費されるよりも多くのヘキセンが形成される。よって合計収支では、この場合には一定のパージC6流が生じ、これは循環から取り除かなければならない。この

10

20

30

40

50

場合、合成 1（例 3）では、所望のとおり好ましい 1-ブテンが形成され、合成 2（例 4）では比較的多くの C 8 が製造される。

【0108】

最後に、本発明の重要な態様と利点をまとめる。

【0109】

ここで提案した不均一系触媒を用いる方法は、エテンからブテンとオクテンを組み合わせて製造するために用いられる。この方法は、2種類の反応（つまり第一の合成は C₂ から C₄へ優先的に、そして第二の合成は C₂ 及び C₆ から C₈へ）を同時に行う工程を有する。これら 2つの反応は、空間的に相互に分離して行う。2つの合成は不活性溶剤の存在下で行い、その沸点位置は、ブテンとオクテンの間にある。第一の合成では、第一の目的生成物であるブテンに加えて、さらにヘキセンとオクテンが形成される。第一の合成において C₂三量化で形成されたヘキセンは、第二の合成のための原料として使用する。ここでヘキセンをエテンと反応させてオクテン（第二の目的生成物）にする。こうして第一の合成の本来望ましくない副生成物（ヘキセン）を、オクテン形成のために、さらに使用する。最後に、溶剤を循環させる。これによって、2種類の合成を液相で行うことができ、反応の選択性を制御することができる。溶剤の沸点位置は実質的に、副生成物のヘキセンの沸点位置に相当するため、副生成物は溶剤とともに、中沸点成分として第一の反応混合物から分離し、第二の反応に移すことができる。

【符号の説明】

【0110】

1 第一の合成、 2 第二の合成、 3 第一の混合機、 4 第二の混合機、 5 第一の塔、 6 第二の塔、 7 第三の塔、 8 分配器、 9 第四の塔、 10 第三の混合機、 11 第四の混合機、 12 第五の塔、 13 第六の塔、 14 異性化、 15 酸化脱水素、 16 第三の合成、 17 第六の混合機、 C 2 エテン、 C 4 ブテン、 C 6 ヘキセン、 C 8 オクテン、 C 8 + 高級オレフィン、 C 2、C 6、S O L V 第一又は第二の出発混合物、 C 2、C 4、C 6、C 8、C 8 +、S O L V 第一又は第二の反応排出物、 C 2 + 第一の塔の塔底液、 C 4 + 第二の塔の塔底液、 C 6、S O L V 中沸点フラクション、又は第三の塔の塔頂流、 C 8、C 8 + 高沸点フラクション、又は第三の塔の塔底液、 C 2、C 4、C 6、S O L V 低沸点フラクション、及び中沸点フラクション、 1 B 1-ブテン、 2 B 2-ブテン（シス及びトランス）、 1 B、2 B 異性体混合物、 B D ブタジエン、 C 4、C 8、C 1 2、C 1 2 + 第三の反応混合物、 S O L V 溶剤（ヘキサン）。

フロントページの続き

- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 ギド シュトホニオル
ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ザンクトーイングバートーシュトラッセ 1アー
- (72)発明者 ヘレーネ レーカー
ドイツ連邦共和国 ドルトムント ペアゼベッカー シュトラッセ 41
- (72)発明者 シュテファン パイツ
ドイツ連邦共和国 オーアーエアケンシュヴィック オルガーエックシュタインーシュトラッセ
19
- (72)発明者 ディートリヒ マシュマイアー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴィッキングシュトラッセ 5 アー
- (72)発明者 イェルク シャレンベーク
ドイツ連邦共和国 ドアステン オーデンヴァルトシュトラッセ 10
- (72)発明者 ホアストーヴェアナー ツァントホフ
ドイツ連邦共和国 ミュールハイム・アン・デア・ルーア ルクセンブルガー アレー 93
- (72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 リューディングハウゼン アム ドアン 11

審査官 三上 晶子

- (56)参考文献 特開2013-136576 (JP, A)
特表2008-533030 (JP, A)
特表2004-523503 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 1/00-409/44
C07B 31/00- 61/00
CAplus/REGISTRY (STN)