(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4834658号
(P4834658)

(45)発行日　平成23年12月14日(2011.12.14)　(24)登録日　平成23年9月30日(2011.9.30)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 7/167	(2006.01)	C07C	7/167
C07C 11/167	(2006.01)	C07C	11/167
C10G 7/00	(2006.01)	C10G	7/00
C10G 45/32	(2006.01)	C10G	45/32

請求項の数 8　(全 18 頁)

(21)出願番号	特願2007-506800 (P2007-506800)
(86)(22)出願日	平成17年3月22日 (2005.3.22)
(65)公表番号	特表2007-532709 (P2007-532709A)
(43)公表日	平成19年11月15日 (2007.11.15)
(86)国際出願番号	PCT/FR2005/000698
(87)国際公開番号	WO2005/108529
(87)国際公開日	平成17年11月17日 (2005.11.17)
審査請求日	平成20年3月19日 (2008.3.19)
(31)優先権主張番号	0403822
(32)優先日	平成16年4月9日 (2004.4.9)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(73)特許権者　500393413
アンスティテュ　フランセ　デュ　ペトロール
フランス国　セデクス　リイル　マルメゾン　アブニュー　ド　ボアプレオ　1　エ　4
(74)代理人　100083149
弁理士　日比　紀彦
(74)代理人　100060874
弁理士　岸本　瑛之助
(74)代理人　100079038
弁理士　渡邊　彰
(74)代理人　100069338
弁理士　清末　康子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブタジエンを含む供給原料を処理するための方法および装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アセチレン化合物と、ブタジエンと、ジエチレン性および／またはアセチレン性の化合物、例えばペンタジエンおよび／またはシクロペンタジエンを含むＣ５＋フラクションとを含む供給原料を処理する方法であり、

ｉ）供給原料は、蒸留塔において行われる蒸留工程に送られ、ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分が前記塔の頂部から回収され、Ｃ５＋に富む留分が回収され、アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションが生じさせられ；

ｉｉ）該抜き出しフラクションの少なくとも一部は、少なくとも１回の水素化工程において処理され；そして

ｉｉｉ）水素化工程からのアセチレン化合物が除かれた流出物は、蒸留工程に再循環させられる方法において、

蒸留工程は、

・供給原料を予備分留するための最初の工程であって、供給原料は、蒸留塔に含まれる予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）に供給されて、塔の１以上の中間高さにおいて、低減させられたＣ５＋含量を有する少なくとも１つの中間流が得られる、工程と、

・１以上の中間流を蒸留により分留するための少なくとも１回の工程であって、該工程は、補完分留帯域の少なくとも部分Ａ（５）において行われ、部分Ａ（５）および部分Ｂ（４ｂ、７）は、一体化されておらず、このために、共通の部分を有しておらず、部分Ａ（５）の段が、部分Ｂ（４ｂ、７）の段とは別であり、少なくとも１の理論段だけ部分Ｂ

（４ｂ、７）の段の上方または下方にあり、予備分留帯域の部分Ｂ（４ｂ、７）は、供給原料供給段とこれより下方の段とによって構成され、抜き出しフラクションが、塔内の部分Ａ内の、供給原料供給点より高い高さに配置され、モル比［Ｃ４／Ｃ５＋］が供給原料の該比より高い、一点から抜き出される、工程と
を包含すること、および
水素化工程からのアセチレン化合物が除かれた流出物の再循環が、蒸留塔内の、前記抜き出しフラクションが抜き出された高さの上方および前記部分ＡおよびＢの上方に配置された高さで行われること
を特徴とする方法。
【請求項２】
前記部分Ａは、前記塔の供給原料供給の上方に配置されたセクションによって構成される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
蒸留塔は、補完分留帯域の前記部分Ａを、前記帯域Ｂから分離するように配置された仕切りを含み、予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）および補完分留帯域（５、６、７）は、少なくとも１つの共通セクション（６、７）を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
仕切りは、塔頂部に共通セクション（６）を、塔底部に共通セクション（７）を生じさせるように塔の中央部分に配置され、
・ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分は、塔頂部の共通セクション（６）から回収され；
・Ｃ５＋に富む留分は、塔底部の共通セクション（７）から回収され；
・抜き出しフラクションは、塔の中央部分の補完分留帯域の前記部分Ａ（５）において生じさせられる、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記抜き出しフラクションは、補完分留帯域の部分Ａ（５）の上半分からの副流としての抜き出しによって回収される、請求項１～４のいずれか１つに記載の方法。
【請求項６】
前記中間流は、補完分留帯域の部分Ａ内において該部分Ａの上部の理論段より下方に配置された、水素の存在下の触媒の床に直接的に送られる、請求項３または４に記載の方法。
【請求項７】
アセチレン化合物が除かれた流出物は、塔頂部にある共通セクションに再循環させられる、請求項３～６のいずれか１つに記載の方法。
【請求項８】
アセチレン化合物と、ブタジエンと、ジエチレン性および／またはアセチレン性の化合物を含むＣ５＋フラクションとを含む供給原料を処理するための装置であって、
・供給原料を供給する手段（１）と、塔頂部からのブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分を回収する手段（２４、２６）と、Ｃ５＋に富む留分を回収する手段（３１、３５）とを備え、アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションを生じさせることも可能である蒸留塔（２）であって、ここで、蒸留塔は、
ａ）供給原料を供給する手段に接続され、塔の少なくとも１つの中間高さにおいて、アセチレン化合物を含む少なくとも１つの中間流を生じさせる予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）と、
ｂ）予備分留帯域において生じさせられたＣ５＋含量が低減させられた少なくとも１つの中間流を、少なくとも１つの補完分留帯域（５、６、７）の少なくとも部分Ａ（５）に移動させる手段であって、部分Ａ（５）および部分Ｂ（４ｂ、７）は、一体化されておらず、このために、共通の部分を有しておらず、部分Ａ（５）の段が、部分Ｂ（４ｂ、７）の段とは別であり、少なくとも１の理論段だけ部分Ｂ（４ｂ、７）の段の上方または下方にあり、予備分留帯域の部分Ｂ（４ｂ、７）は、供給原料を供給する段およびこれより

下方の段によって構成され、部分Ａはまた、前記抜き出しフラクションを、部分Ａ内の、［Ｃ４／Ｃ５＋］モル比が供給原料の該比より高い一点から抜き出す手段を含み、該抜き出し手段は、供給原料供給手段の高さより高い高さに配置され、かつ、水素化手段に接続される、手段と、
を含む蒸留塔（２）と、
・抜き出しフラクションを水素化する手段（１２、１３）と、
・水素化手段に由来するアセチレン化合物が除かれた流出物を、蒸留塔に再循環させる手段（１７）であって、該再循環は、蒸留塔内の、前記抜き出しフラクションが抜き出される高さの上方、かつ、前記部分ＡおよびＢの上方に配置された高さで行われる、手段（１７）と
を含む装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ブタジエン、Ｃ＋不飽和化合物およびアセチレン化合物を含む供給原料を処理してアセチレン類を除去し、かつ、ブタジエンを生じさせるように供給原料を分留する方法および設備の分野に関する。用語Ｃｎ＋は、ｎ個以上の炭素原子を含有する炭化水素を指すが、全面的にｎ個の炭素原子を含有する炭化水素（Ｃｎ）も指す。
【背景技術】
【０００２】
特許文献１には、供給原料を蒸留工程に送り、蒸留工程によりブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分と、Ｃ５＋留分と、副流としてのアセチレン化合物に富むフラクションとが回収され、アセチレン化合物に富むフラクションは、水素化工程で処理され、水素化工程によりアセチレン化合物が除かれた流出物は蒸留工程に再循環させられることが開示されている。
【特許文献１】欧州特許出願第１２１７０６０号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
当該タイプの供給原料に含まれるアセチレン化合物を、改善された選択性で、水素化触媒がゆっくりとのみ不活性化する条件下に水素化する必要がある。
【０００４】
ブタジエン含量が非常に大きい供給原料の蒸留および水素化に起因するブタジエンの損失を制限する必要もある。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明によって提供される改良は、主として、供給原料の予備分留（pre-fractionation）工程と、予備分留を供給する帯域とは別の帯域における補完分留（complementary fractionation）工程とを包含し、水素化触媒にとっての汚染物質の実質的な部分を含まない水素化されるべき流れの抜き出しを可能にする蒸留工程の開発に存在する。
【０００６】
本発明はまた、アセチレン化合物含量が高くＣ５＋含量が低いフラクションについて水素化工程が行われるという事実に存在する。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００７】
本発明は、アセチレン化合物と、ブタジエンと、ジエチレン性および／またはアセチレン性の化合物（例えば、ペンタジエンおよび／またはシクロペンタジエン）を含むＣ５＋フラクションとを含む供給原料の処理方法であって、供給原料は、蒸留工程に送られて、ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分が回収され、Ｃ５＋に富む留分が回収され、アセチレン化合物を含む抜き出し（drawn）フラクションが生じさせられ、アセチレン化合

物に富むフラクションの少なくとも一部が、少なくとも１回の水素化工程において処理され、水素化工程によりアセチレン化合物が除かれた流出物は、蒸留工程に再循環させられる、方法に関連する。

【０００８】

本発明の方法の１つの目的は、オリゴマー、ポリマーおよびそれらの前駆体による水素化触媒の不活性化を最小にしながら、水素の存在下で、供給原料に含まれるアセチレン化合物を選択的に水素化することである。

【０００９】

本発明の方法のさらなる目的は、ブタジエン含量が非常に高くあり得る供給原料の実質的な精製を（特に、大量のアセチレン類を除去することにより）、水素化触媒のサイクル持続時間を実質的に減らすことなく、ブタジエンの損失を可及的に最小限にしながら行うことである。

【００１０】

以下、図１に表される参照符号を用いて本発明が記載されることになる。

【００１１】

本発明者らは、アセチレン化合物と、ブタジエンと、ジエチレン性および／またはアセチレン性の化合物（例えば、ペンタジエンおよび／またはシクロペンタジエン）を含むＣ５＋フラクションとを含む供給原料を処理する方法であり、ここで、

ｉ）供給原料は蒸留工程に送られ、ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分が回収され、Ｃ５＋に富む留分が回収され、アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションが生じさせられ；

ii）前記抜き出しフラクションの少なくとも一部が、少なくとも１回の水素化工程において処理され；

iii）水素化工程からのアセチレン化合物が除かれた流出物が、蒸留工程に再循環させられる

方法において、

蒸留工程は、

・供給原料を予備分留するための最初の工程であって、ここでは、供給原料が、蒸留塔に含まれる予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）に供給され、塔の１以上の中間高さにおいて低減させられたＣ５＋含有量を有する少なくとも１つの中間流が得られる、工程と、

・１以上の中間流を蒸留によって分留するための少なくとも１回の工程であって、該工程は、供給原料供給段およびその下部段によって構成される予備分留帯域の部分Ｂ（４ｂ、７）とは別でありかつこれに隣接していない、補完分留帯域の少なくとも部分Ａ（５）において行われ、部分Ａの、モル比［Ｃ４／Ｃ５＋］が供給原料の該比よりも高い一点から抜き出しフラクションが抜き出される、工程と

を包含することを特徴とする方法を発見した。

【００１２】

本発明によると、部分ＡおよびＢが一体化（join）されておらず、このために、共通の部分を有していない場合、および、部分Ａの段が部分Ｂの段とは別であり、部分Ｂは少なくとも１の理論段だけ部分Ａの上方または下方にある場合に、部分Ａは部分Ｂとは「別であり、かつ、これと隣接していない」とみなされる。これは、同一の高さに位置するが、塔内において垂直仕切りのいずれかの側に位置している段ＡおよびＢにも当てはまる。これらの段は、前記仕切りによって分かれており、かつ、上下になっていないので、それ故に、それらは「隣接していない」とみなされ得る。部分ＡおよびＢ間の仕切り等の物質的な分離は必要ではない。「より下方の段（lower plate）」は、（供給原料の液体部分を受け取る）供給段からの液体がカスケード状に流れる段である。前記より下方の段は、それ故に、供給原料供給の高さより低い高さに位置する段を含まないが、前記供給から切り離された帯域内にある。

【００１３】

このため、本発明は、二段階で行われるべき分留を可能にし、ここでは、第二工程の少

なくとも一部は、供給原料供給帯域とは明らかに別であり、かつ、これと隣接していない帯域において行われる。前記分離（または間隔）は、供給物中に存在する不純物によるこの帯域内を移動する生成物の希釈を防止する。供給原料は、異性化触媒にとって有害な生成物：痕跡量のオリゴマーおよびポリマー、付加によるより重質の生成物（オリゴマーおよびポリマー）を形成し得る比較的重質のジエチレン性および／またはアセチレン性のＣ５＋化合物、およびより一層少量の固体のコークス粒子を含有することがある。

【００１４】

本発明によると、これらの無用の比較的重質の化合物の全部は、予備分留帯域の底部の方に流れる傾向にあり、このために、前記帯域の部分Ｂ（供給段およびこれより下方の段（前記段と液体により連通している）を含む部分）に落ちることになり、最終的には、塔の底部を介して出て行く。補完分留帯域であり、これの部分Ａが部分Ｂとは別でありかつこれと隣接していない帯域を用いるということは、部分Ａは、少なくとも部分的に、前記の無用の化合物、特に、オリゴマーおよびポリマーの影響から除かれ、その大部分は、部分Ｂの帯域に落ちることを意味する。

【００１５】

Ｃ４／Ｃ５＋のモル比が供給原料の当該比よりも大きくなるような点での部分Ａからの抜き出しは、オリゴマーおよびポリマーの前駆物質である無用のＣ５＋化合物の存在を制限し得る。このため、効率および水素化触媒に悪影響を及ぼすかもしれない汚染物質の量が低減させられたものが水素化工程に送られることが可能になる。水素化触媒は、通常、相当量のオリゴマーおよびポリマーまたはそれらの前駆物質、特に、最も重質なジエチレン性およびアセチレン性の化合物によって阻害される。

【００１６】

汚染が少ない触媒は、より効果的であり、典型的には、より選択的であり（アセチレン類の水素化のために、ブタジエンを最良に保存する。それは、特に、操作条件を改変することによって不活性化を埋め合わせる必要なく、実質的に最適な操作条件下に操作し得るからである）、かつ、耐用期間が増加する。それはまた、より優れた精製およびより低いブタジエンの損失につながり得る。

【００１７】

非常に好ましくは、抜き出しフラクションは、塔内の、供給原料供給点の高さより高い高さから抜き出される。これは、抜き出しフラクションのＣ４／Ｃ５＋の実質的な増加に寄与する。

【００１８】

典型的には、水素化工程からのアセチレン化合物が除かれた流出物は、蒸留塔内の、抜き出しフラクションの抜き出しの高さの上方、かつ、部分ＡおよびＢの上方に位置する高さに再循環させられる。本発明において用いられる場合の用語「上方」は、再循環がより高い高さで行われるだけではなく、それが、（典型的には並列または直列の）２つの帯域である部分ＡおよびＢへの液体の内部還流を引き起こすことを意味する。それ故に、再循環によりアセチレン類の吸収が起こるが、このアセチレン類の吸収は、塔の底部の方への逆方向の流れに起因するものであり、抜き出しフラクションにおけるこれらのアセチレン類の濃縮効果が得られる。関連して、塔の頂部におけるブタジエンを含む留分は、極少量にのみアセチレン類を含む。前記抜き出しフラクションの抜き出し点は、有利には、アセチレン類、特に、ビニルアセチレンの最大濃度の点またはこの点に近接する点に位置し得る。

【００１９】

本発明の第一の変形において、部分Ａは、塔内の、供給原料供給の上方に（典型的には、複数の理論段より高く）位置するセクションによって構成される。例えば、塔が４５の理論段を含む場合および供給原料が段２５に供給される場合、抜き出しフラクションは、段２０から抜き出され、水素化の後、段１０に再循環させられ得る。部分Ｂは、それ故に、段２５～４５によって構成される。部分Ｂとは別でありかつこれと隣接していない部分Ａは、それ故に規定され得、それは、（例えば）段１４～２１によって構成される。補完

分留帯域は、典型的には、この場合段１～２１によって構成され、予備分留帯域は、段２２～４５によって構成される。

【００２０】

本発明の第二の変形において、蒸留塔は、補完分留帯域の部分Ａを部分Ｂの帯域から分離するように、かつ、予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）および補完分留帯域（５、６、７）が少なくとも１つの共通のセクション（６、７）を含むように配置される仕切りを含む。

【００２１】

典型的には、仕切りは、塔の頂部に共通セクション（６）、塔の底部に共通セクション（７）を形成し、

・ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分が、塔頂部にある共通セクション（６）から回収され；

・Ｃ５＋に富む留分が塔底部にある共通セクション（７）から回収され；そして、

・抜き出しフラクションが、補完分留帯域の前記部分Ａ（５）内の、塔の中央部分（供給とは切り離される）において生じさせられ；本発明のこの変形は、高い抜き出しフラクションのＣ４／Ｃ５＋比を生じさせ、実際に、「中間流」は、供給に隣接する予備分留帯域（４ａ）および（４ｂ）を出、この中間流は、Ｃ５＋が高度に除かれた蒸気流（帯域（４ａ）の頂部において）および、Ｃ５＋により富んでいる液体流（帯域（４ｂ）の底部において）であり、該流れは、それが含有するＣ５＋の大部分を除くように部分Ａ（５）において効率的に精留される；内部仕切りを有する本発明の変形は、それ故に、塔の全体的な高さを実質的に増加させることなく（帯域Ａが載置型塔セクションであり供給の上方の複数の段に位置するものである変形と対照的に）、抜き出しフラクションについて高いＣ４／Ｃ５＋を生じさせることができる；さらに、それは、典型的には、還流比を例えば約２０％まで低減させることができる、

ように塔の中央部分内に配置される。

【００２２】

水素化工程は、水素の存在下に、例えば、パラジウム／金またはパラジウム／銀をベースとする触媒または任意の他の選択的水素化触媒の床において行われる。触媒の選択は、本発明の必須要素ではない。

【００２３】

本発明を行う場合に多くの他のさらなる変形または技術的な取り合わせが採用され得る。

【００２４】

抜き出しフラクションは、補完分留帯域の前記部分Ａ（５）の上半分において副流として回収されてもよい。

【００２５】

さらなる変形において、中間流は、補完分留帯域の前記部分Ａ内の、部分Ａより上方の理論段より下、例えば、部分Ａの上側半分に置かれた、水素の存在下の触媒の床に直接的に送られる。これは、本発明の非常にコンパクトかつ統合された設計を生じさせ、流体の移動を防止する。

【００２６】

典型的には、アセチレン化合物が除かれた流出物は、アセチレン化合物の良好な還流を生じさせるために、塔頂にある共通セクション、好ましくは、帯域ＡおよびＢの上方の複数の理論段（例えば３～１５）に再循環させられる。これにより、アセチレン類の大部分が除去される。

【００２７】

本発明はまた、本方法を行うための装置、特に、アセチレン化合物と、ブタジエンと、ジエチレン性および／またはアセチレン性化合物を含むＣ５＋フラクションとを含む供給原料の処理のための装置であり、

・供給原料を供給するための手段（１）と、

・ブタジエンの実質的に全部を含むＣ４留分を回収する手段（２４、２６）と、Ｃ５＋に富む留分を回収する手段（３１、３５）とを備え、アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションを生じさせることも可能である蒸留手段（２）と、
・抜き出しフラクションを水素化するための手段（１２、１３）と、
・水素化手段から誘導された、アセチレン化合物が除かれた流出物を蒸留手段に再循環させるための手段（１７）と
を含む装置において、
蒸留手段は、
・供給原料を供給するための手段に接続され、塔の少なくとも１つの中間高さにおいて、アセチレン化合物を含む少なくとも１つの中間流を生じさせる予備分留帯域（４ａ、４ｂ、６、７）を有する少なくとも１つの蒸留塔と、
・予備分留帯域において生じさせられた低減させられたＣ５＋含有量を有する少なくとも１つの中間流を、少なくとも１つの補完分留帯域（５、６、７）に移すための手段であって、該補完分留帯域の少なくとも部分Ａ（５）が、供給原料供給段およびこれより下方の段によって構成される予備分留帯域の部分Ｂ（４ｂ、７）とは別でありかつこれに隣接しておらず、部分Ａは、部分Ａ内の、［Ｃ４／Ｃ５＋］のモル比が供給原料の当該モル比より高い一点から抜き出しフラクションを抜き出すための手段をさらに含み、該抜き出し手段は、水素化手段に接続される、手段と
を含む装置に関する。

【００２８】
前記装置は、好ましくは、本発明の方法のために上記に記載された利点を得るために上記に挙げられた方法の１以上の配置にしたがって（例えば、水素化流出物を上方（好ましくは、帯域ＡおよびＢの上方の３～１５理論段）に再循環させて）用いられる。

【００２９】
段の代わりに、塔は、構造化されてもされなくてもよい充填剤（packing）を、帯域の一部または全部において含み得；これは、前記段と等価な技術を構成する。

【００３０】
塔が仕切りを含む場合、前記仕切りは、本質的には、壁または内部仕切りによって構成されてよい。前記内部壁は、蒸留塔の長軸に平行な軸に沿って延びてよい。前記内部壁は、本質的には、垂直または垂直に対して４５°未満の角度で傾斜していてよい。

【００３１】
仕切りは、塔セクション上の各段の間に配置された内部壁によって構成されてもよい。

【００３２】
前記蒸留塔は、典型的には、段（特にことわらない限り、塔頂からカウントされる理論段）を総数２０～５０、好ましくは３５～４５で含んでよい。

【００３３】
予備分留帯域および補完分留帯域は、典型的には、同一または異なる数の理論段を含んでよい。予備分留帯域または補完分留帯域は、一般的には４～１５、好ましくは９～１２の、分離されかつ共通使用でない理論段を含んでよい。

【００３４】
塔頂にある共通セクションは、理論段の総数の１／３～２／３を含んでよい。例えば、それは、１０～３０、好ましくは１２～２５の理論段を含んでよい。

【００３５】
塔底部にある共通セクションは、通常、２～１０の理論段を含むであろう。

【００３６】
供給原料は、大部分が４または５個の炭素原子、好ましくは大部分が４個の炭素原子である炭化水素を含有するスチームクラッキング流出物のフラクションであってよい。

【００３７】
特に、供給原料は、４～５個、あるいは丁度４個の炭素原子を含有する炭化水素を少なくとも５０重量％、好ましくは７０重量％、より好ましくは９０重量％含んでもよい。

【００３８】
アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションの抜き出しの速さは、有利には、供給原料供給の速さの値に実質的に等しい値に維持され得る。例えば、前記抜き出しフラクションの供給の速さは、供給原料の流速の値の７０～１３０％、好ましくは９０～１１０％に維持され得る。
【００３９】
大きな局所的な温度変化によって塔を混乱させることがないように再循環温度を制御する（特に、再循環温度を下げる）ことは有利であり得る。
【００４０】
以下に、より良好な理解を提供するために本発明の２つの実施形態が図１および２を参照しながら記載される。本発明の方法のこれらの実施形態は、例示として与えられるのであって、本来的に制限するものではない。本発明のこれらの例示は、それを実行するために必要な構成要素の全てを含むわけではない。本発明を理解するために必要な構成要素のみがそこに示されており、当業者は、本発明を行うための表現を完成することができるであろう。
【００４１】
図１において、供給原料がライン（１）を介して蒸留塔（２）に供給される。蒸留塔（２）は、予備分留帯域（６、４ａ、４ｂ、７）、補完分留帯域（６、５、７）および仕切り（３）を含む。仕切り（３）は、中央部分に配置されており、供給原料供給側の予備分留帯域の部分（４ａ、４ｂ）を補完分留帯域の部分Ａ（５）から分離している。前記の２つの分留帯域間で塔頂部の共通セクション（６）および塔底部の共通セクション（７）を生じさせるように、仕切り（３）は塔（２）内に配置されている。
【００４２】
（供給原料に対して）低減させられたＣ５＋含量を有する中間流は、蒸気として、帯域（４ａ）の上方段から離れ、共通セクション（６）の帯域の下方段において補完分留帯域（６、５、７）に供給される。前記の段からの液体は、帯域（４ａ）と（５）との間で分配される。共通帯域（７）の上方段からの蒸気流も、帯域（４ｂ）と（５）との間で分配される。
【００４３】
補完分留帯域の部分Ａ（５）において生じさせられたアセチレン化合物を豊富に含むフラクションは、副流（１１）として除去された後に、水素化反応器（１３）の内部の水素化触媒の床（１２）に送られる。触媒床は、下降流様式の固定床である。すなわち、抜き出しフラクションは、水素化反応器の頂部に導入される。ライン（１４）を介して水素が水素化反応器に注入される。アセチレン化合物が除かれた流出物は、ライン（１５）を介して回収される。アセチレン化合物が除かれた前記の流出物は、熱交換器（１６）において冷却され、その後に、ライン（１７）を介して蒸留塔（２）の頂部にある共通セクション（６）に再循環させられる。
【００４４】
また、塔頂部（２）において、ブタジエンの実質的に全てを含むＣ４留分はライン（２１）を介して回収される。前記の留分は、次いで、ライン（２１）を介して凝縮器（２２）に、次いで、ライン（２３）を介して分離器（２４）に送られる。前記Ｃ４留分の一部は、ライン（２５）を介する還流の形で塔（２）に送られる。Ｃ４留分の他の部分は、ライン（２６）を介して回収される。
【００４５】
オリゴマーに富むＣ５留分は、塔（２）の底部からライン（３１）を介して回収される。前記のＣ５留分の一部は、ライン（３２）を介して再沸器（３３）に送られ、その後に、ライン（３４）を介して塔の底部に再循環させられる。Ｃ５留分の他の部分は、ライン（３５）を介して回収される。
【００４６】
図２は、既に説明された図１の構成要素のいくつかを含む。特に、構成要素（１～７）

、（２１～２６）および（３１～３５）は、図１に示されている。

【００４７】

図１とは対照的に、補完分留帯域の部分Ａ（５）の上部において生じさせられたアセチレン化合物を含むフラクションは、水素化触媒の床（５１）に直接的に送られる。この床は、塔の内部部分Ａ内に置かれており、別体の水素化反応器の内側にはない。

【００４８】

触媒床は、下降流様式の固定床である。すなわち、アセチレン化合物に富むフラクションは、触媒床（５１）の頂部を介して導入される。

【００４９】

水素は、ライン（５２）を介して真下から水素化触媒床（５１）に注入される。アセチレン化合物が除かれた液体流出物は、触媒床（５１）の真下から回収され、流出物の一部は、ライン（５６）を介して帯域（４ａ、４ｂ、５）の上方（例えば、４または５の理論段の上方）に（図示されていないポンプを用いて）再循環させられ、塔の部分Ａ（５）およびＢ（４ｂ、７）において内部のアセチレン類が除かれた還流量が増加させられる。

【００５０】

ブタジエンの実質的に全部は、塔（２）の頂部からライン（２１）を介して回収される。この留分は、次いで、ライン（２１）を介して凝縮器（２２）に、次いで、ライン（２３）を介して分離器（２４）に送られる。分離器（２４）は、過剰な水素をパージすることができるライン（５３）を上方に備えている。ブタジエンの一部は、ライン（２５）を介して還流の形で塔（２）に送られる。ブタジエンの他の部分は、ライン（２６）を介して回収される。

【００５１】

（実施例１：従来技術）

スチームクラッキング流出物からの（Ｃ４＋Ｃ５）供給原料であって、その組成が下記表１に記載されたものが、従来技術の方法（EP-A1-1 217 060）にしたがって処理された。この供給原料は、６４℃の温度、０．６０ＭＰａの圧力、３０Ｔ／ｈの流量で蒸留塔に導入された。

【００５２】

この塔は、約４０の理論段（段のタイプに応じて５０～１２０の実際の段）を含んでおり、供給原料は、第２０の段（理論）に導入された。塔は、０．５０ＭＰａの頂部圧力および０．５３ＭＰａの底部圧力に維持された。塔内の温度は、頂部で４５℃に底部で９５℃に維持された。

【００５３】

塔頂部において、ブタジエンおよび約１２００ｐｐｍのアセチレン化合物を含有するＣ４留分が回収された。前記のＣ４留分の組成は、下記表１に示される。前記留分の一部は、凝縮および分離後に、還流の形で、塔頂部に再導入され、他方、他の部分は、続く処理のために、例えば溶媒抽出によって回収された。還流比、すなわち、塔頂部に再導入されたＣ４留分の部分と頂部で回収されたＣ４留分の全体との比は２．２であった。

【００５４】

塔の第２３の段（理論）において、アセチレン化合物を含む抜き出しフラクションは、塔内で実質的に最も高いアセチレン化合物濃度／ブタジエン濃度の比、この場合０．０２５ｍｏｌ／ｍｏｌで副流として抜き出された。前記抜き出しフラクションの抜き出しの速さは、供給原料の供給の速さに等しかった。

【００５５】

前記の抜き出しフラクションは、水素化反応器に導入された。この水素化反応器には、前記アセチレン化合物の水素化の化学量論量に実質的に相当する分圧条件下に水素が供給された。前記反応器は、下降流様式で機能する水素化触媒の固定床を含んでいた。すなわち、液体の供給原料は、反応器の頂部に導入された。水素化触媒は、パラジウムをベースとするものであり、アルミナ担体上の金により安定化されていた（０．２重量％のパラジウムおよび０．６重量％の金）。水素化反応器は、下記の条件下に操作された：

・絶対圧力：０．５０ＭＰａ；
・温度：３５℃；
・空間速度：４ｈ$^{-1}$；
・水素流量：３０ｋｇ／ｈ。

【００５６】
アセチレン化合物が除かれた流出物が回収され、次いで、冷却され、その後に、塔の第６の理論段に再循環させられた。冷却は、前記流出物の温度が第６の理論段の温度とほぼ同一であるように行われた。

【００５７】
アセチレン化合物が除かれたこの流出物は、供給原料中に当初から存在するオレフィン化合物と、水素化帯域において水素化されなかったブタジエンおよび生じさせられたオリゴマーとを含んでいた。前記のオリゴマーは、重質の化合物であり、塔底部から回収された。前記化合物を含むＣ５留分は、塔底部から回収された；その組成は、下記表１に示される。前記Ｃ５留分の一部は、再沸器に導入され、塔底部に再循環させられた。

【００５８】
この実施例では、供給原料が塔に供給される高さ（第２０段）、抜き出しフラクションが副流として抜き出された高さ（第２３段）および水素化された流出物が再循環させられる高さ（第６段）は、１，３－ブタジエンの損失を最小にしつつＣ４留分中に１２００重量ｐｐｍのアセチレン類が得られるように選択された。

【００５９】

【表１】

相；重量%	液体供給原料	Ｃ４， 頂部液体留分	Ｃ５， 底部液体留分
プロパン	０．０１	０．０１	０．００
プロパジエン	０．０１	０．０１	０．００
プロピン	０．０２	０．０３	０．００
イソブタン	０．２７	０．４０	０．００
イソブテン	１３．６６	２０．３１	０．０１
１－ブテン	９．０６	１５．２７	０．０１
１，３－ブタジエン	３２．５２	４６．９９	０．０４
ｎ－ブタン	３．５３	５．２４	０．０２
trans－２－ブテン	４．２６	７．０６	０．０６
ＶＡＣ	０．７３	０．０５	０．０１
cis－２－ブテン	２．００	３．３１	０．１３
１－ブチン	０．２０	０．０７	０．０１
１，２－ブタジエン	０．４０	０．２５	０．２１
イソペンタン	１．６７	０．１１	４．８７
２－メチル－１－ブテン	３．２１	０．１５	９．４６
イソプレン	９．５２	０．３４	２８．２８
ペンタン	３．３３	０．０９	９．９４
trans－２－ペンテン	１．４３	０．０４	４．２８
１，３－シクロペンタジエン	９．７６	０．２１	２９．２７
シクロペンテン	０．４８	０．０１	１．４５
１－cis－３－ペンタジエン	３．３３	０．０５	１０．０４
シクロペンタン	０．６０	０．０１	１．８２
１，５－エチルシクロヘキサジエン	０．００	０．００	０．１０

【００６０】
ビニルアセチレン化合物（vinyl-acetylenic compound：ＶＡＣ）の観察された転化の度合いは、関係：
１－［（ＶＡＣの質量）$_{塔頂部出口}$／（ＶＡＣの質量）$_{入口}$］
にしたがって算出された場合に０．９５であった。
【００６１】
ブタジエンの損失は、頂部で回収されなかったブタジエン、すなわち、Ｃ５留分中の塔底部において失われたブタジエンが加えられた水素化反応器においてブテンに水素化されたブタジエンの量を表す。商業的に重要な異性体である１，３－ブタジエンの損失は、２．８５重量%であった。
【００６２】
塔頂部におけるＣ５含量は、１．００重量%であった。
【００６３】
（実施例２：本発明による）
（Ｃ４＋Ｃ５）スチームクラッキング供給原料であって、実施例１と等しい組成を有するものが、図１の装置に送られた。この供給原料は、内部壁を含む蒸留塔に、実施例１に

記載されたのと同一の圧力および温度条件下に導入された。

【００６４】

供給原料は、内部壁が配置された中央部分（４；４ａ、４ｂ）の第７理論段に導入され、該段は、塔内の第２０理論段であった。部分（４）は、１０の理論段を含んでいた；塔自体は、４０の理論段を含んでいた。塔は、実施例１に記載されたのと同一の温度および圧力条件下に維持された。

【００６５】

塔頂部において、ブタジエンを含有するＣ４留分が回収された。前記Ｃ４留分の組成は下記表２に示される。実施例１のように、前記留分の一部は、凝縮および分離の後に、還流の形で塔頂部に再導入され、他方、他の部分は、続く処理のために回収された。流出液に対する還流比は１．７であった。

【００６６】

帯域Ａ（５）の第３理論段（塔の第１６理論段）において、アセチレン化合物に富む抜き出しフラクションが、０．０３０ｍｏｌ／ｍｏｌのアセチレン化合物濃度／ブタジエンの濃度の比を有する副流として抜き出された。前記フラクションの抜き出しの速さは３０Ｔ／ｈであった。すなわち、供給原料供給の速さに等しかった。

【００６７】

アセチレン化合物に富む前記の抜き出しフラクションは、水素化反応器に導入された。この水素化反応器には、実施例１に記載されたのと同一の条件下に水素が供給された。

【００６８】

アセチレン化合物が除かれた流出物が回収され、次いで、冷却され、その後に、塔の塔頂部にある共通セクション（６）の第６理論段に再循環させられた。実施例１の時と同様に、冷却は、前記流出物の温度が第６理論段の温度とほぼ同じであるように行われた。

【００６９】

組成が下記表２に示されるＣ５留分は、塔底部から除去された。前記Ｃ５留分の一部は、再沸器に導入され、塔底部に再循環させられた。

【００７０】

この実施例では、供給原料が塔に供給される高さ（第２０段）、抜き出しフラクションが副流として抜き出される高さ（第１６段）および水素化された流出物が再循環させられる高さ（第６段）は、２．８５重量％の１，３－ブタジエンの損失が得られるように選択され、これは、実施例１において得られた損失に相当する。

【００７１】

【表２】

相；重量％	液体供給原料	Ｃ４， 頂部液体留分	Ｃ５， 底部液体留分
プロパン	０．０１	０．０２	０．００
プロパジエン	０．０１	０．０１	０．００
プロピン	０．０２	０．０３	０．００
イソブタン	０．２７	０．４０	０．００
イソブテン	１３．６６	２０．４４	０．０３
１－ブテン	９．０６	１５．３３	０．０３
１，３－ブタジエン	３２．５２	４７．３５	０．１６
ｎ－ブタン	３．５３	５．２７	０．０３
trans－２－ブテン	４．２６	７．０７	０．０８
ＶＡＣ	０．７３	０．０５	０．０２
cis－２－ブテン	２．００	３．３８	０．０９
１－ブチン	０．２０	０．０６	０．０１
１，２－ブタジエン	０．４０	０．２６	０．０６
イソペンタン	１．６７	０．１１	４．８０
２－メチル－１－ブテン	３．２１	０．０８	９．４８
イソプレン	９．５２	０．０９	２８．４０
ペンタン	３．３３	０．０２	９．９６
trans－２－ペンテン	１．４３	０．０１	４．２８
１，３－シクロペンタジエン	９．７６	０．０２	２９．２５
シクロペンテン	０．４８	０．００	１．４４
１－cis－３－ペンタジエン	３．３３	０．００	９．９９
シクロペンタン	０．６０	０．００	１．８０
１，５－エチルシクロヘキサジエン	０．００	０．００	０．０９

【００７２】
ビニルアセチレン化合物（ＶＡＣ）の観察された転化の度合いは、０．９５であった。これは、実施例１において示された関係を用いて算出された。
【００７３】
塔頂部におけるアセチレン化合物の量は１，３－ブタジエン損失の代わりに１１００ｐｐｍであった。これは、実施例１のものと等しかった。
【００７４】
塔頂部におけるＣ５含量は、０．３３重量％であった。
【００７５】
取り除かれた流出物のＣ４／Ｃ５＋（Ｃ４／Ｃ５）比は、３０％超だけ実施例１の比より大きかった。これは、オリゴマーおよびポリマーの前駆物質であるペンタジエンおよびシクロペンタジエンの実質的により低い量を示している。オリゴマーおよびポリマーの量および供給原料中に存在するかもしれない痕跡量のＣ６＋の量も、大きく低減させられた。それ故に、水素化触媒の耐用期間および選択性が実質的に改善された。
【００７６】

（実施例３：本発明による）
実施例２の設備が用いられたが、実施例１と等しい１，３－ブタジエンの損失を目的とする代わりに、塔超部におけるアセチレン化合物の量が実施例１における量、すなわち１２００ｐｐｍと等しくなるよう維持された。
【００７７】
（Ｃ４＋Ｃ５）スチームクラッキング供給原料であって、実施例１の組成と同じ組成を有するものが、図１の装置に送られた。この供給原料は、内部壁を含む蒸留塔に、実施例２に記載されたのと同一の圧力および温度条件下に導入された。
【００７８】
実施例２の時と同様に、供給原料は、塔内の第２０理論段に導入された；塔は、４０の理論段を含んでいた。塔は、実施例２に記載されたのと同一の温度および圧力条件下に維持された。
【００７９】
ブタジエンを含有するＣ４留分は、塔頂部において回収された；その組成は、下記表３に示される。還流比は１．８であった。
【００８０】
第１６段において、抜き出しフラクションは、副流として抜き出された；アセチレン化合物濃度／ブタジエン濃度の比は０．０３ｍｏｌ／ｍｏｌであった。実施例２の時と同様に、前記フラクションの抜き出しの速さは３０Ｔ／ｈであった。
【００８１】
アセチレン化合物に富んでいた前記フラクションは、水素化反応器に導入された。この水素化反応器には、実施例１および２に記載されたのと同一の条件下に水素が供給された。
【００８２】
アセチレン化合物が除かれた流出物は回収され、次いで、冷却され、その後に、塔の塔超部にある共通セクションの第６理論段に再循環させられた。実施例１および２の時と同様に、冷却は、前記流出物の温度が第６理論段の温度とほぼ同一であるように行われた。
【００８３】
下記表３に組成が示されるＣ５留分は、塔底部から除かれた。前記Ｃ５留分の一部は、再沸器に導入され、塔底部に再循環させられた。
【００８４】
塔の頂部および底部における組成は、下記表３に示される。
【００８５】

【表３】

相；重量%	液体供給材料	Ｃ４， 頂部液体留分	Ｃ５， 底部液体留分
プロパン	０．０１	０．０２	０．００
プロパジエン	０．０１	０．０１	０．００
プロピン	０．０２	０．０３	０．００
イソブタン	０．２７	０．４０	０．００
イソブテン	１３．６６	２０．４３	０．０３
１－ブテン	９．０６	１５．３１	０．０３
１，３－ブタジエン	３２．５２	４７．３２	０．１６
ｎ－ブタン	３．５３	５．２７	０．０３
trans－２－ブテン	４．２６	７．０７	０．０８
ＶＡＣ	０．７３	０．０５	０．０２
cis－２－ブテン	２．００	３．３８	０．０８
１－ブチン	０．２０	０．０７	０．０１
１，２－ブタジエン	０．４０	０．２７	０．０６
イソペンタン	１．６７	０．１３	４．７７
２－メチル－１－ブテン	３．２１	０．０９	９．４６
イソプレン	９．５２	０．１０	２８．４０
ペンタン	３．３３	０．０２	９．９６
trans－２－ペンテン	１．４３	０．０１	４．２８
１，３－シクロペンタジエン	９．７６	０．０３	２９．２７
シクロペンテン	０．４８	０．００	１．４４
１－ｃｉｓ－３－ペンタジエン	３．３３	０．００	１０．００
シクロペンタン	０．６０	０．００	１．８０
１，５－エチルシクロヘキサジエン	０．００	０．００	０．１０

【００８６】

１，３－ブタジエンの損失は２．７５％であった。塔頂部におけるＣ５含量は０．３８重量％であった。Ｃ４／Ｃ５比は、実施例２と実質的に等しい比率で増加させられた。

【００８７】

従来技術と同一の転化条件下に操作する水素化反応器を用いて、本発明は：

・水素化に送られるオリゴマー性およびポリマー性の前駆物質および／またはオリゴマーおよびポリマーの量を低減させ、そのために、触媒の活性および典型的には選択性並びにその耐用期間を改善する；

・一定の全体的な転化のために、それは、方法の全体的な選択性を増加させる；

・一定の全体的な選択性のために、それは、本発明の全体的な転化率を増加させる

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【００８８】

【図１】本発明の一実施形態を説明する供給原料を処理するための装置を示す概略図である。

【図２】本発明の他の実施形態を説明する供給原料を処理するための装置を示す概略図で

ある。

【符号の説明】

【００８９】

１　ライン
２　蒸留塔
３　仕切り
４ａ　予備分留帯域
４ｂ　予備分留帯域
５　部分Ａ
６　共通セクション
７　共通セクション
１１　ライン
１２　水素化触媒の床
１３　水素化反応器
１４　ライン
１５　ライン
１６　熱交換器
１７　ライン
２１　ライン
２２　凝縮器
２３　ライン
２４　分離器
２５　ライン
２６　ライン
３１　ライン
３３　再沸器
３４　ライン
３２　ライン
３５　ライン

【図１】

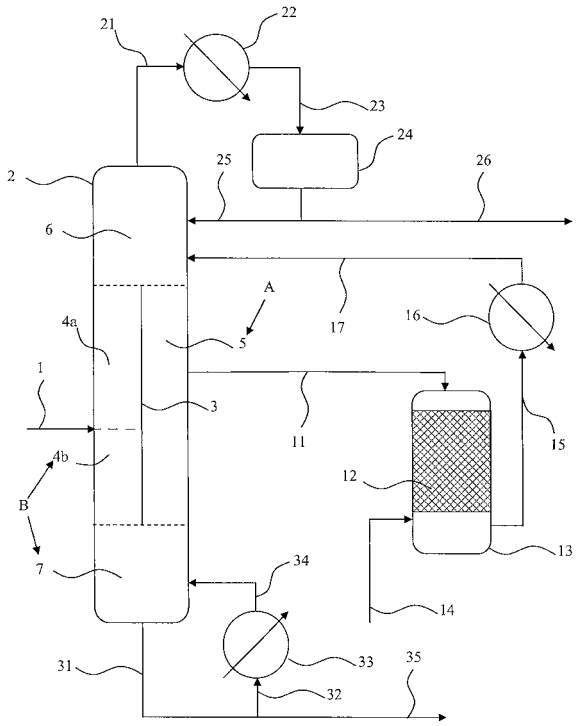


Figure 1

【図２】

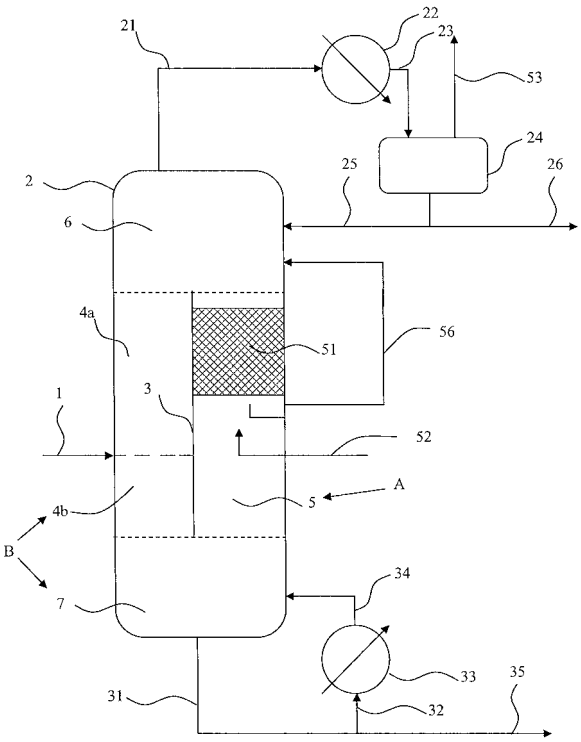


Figure 2

フロントページの続き

(72)発明者　ルーレ　シルヴァン
フランス国　リヨン　リュ　リュートナン　コロネル　ジラール　３２－２
(72)発明者　クパール　ヴァンサン
フランス国　ヴォール　ゾン　ヴェラン　リュ　アー　ヴェロー　５
(72)発明者　ボノー　レナルド
フランス国　ヴィユルバンヌ　アレー　デュ　ルヴァン　４

審査官　澤村　茂実

(56)参考文献　特開２００２－２４１７６８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／０４０４３４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C　1/00-15/62
C10G　7/00-7/12,45/00-45/72