

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-184266

(P2012-184266A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 1/20 (2006.01)	C07C 1/20	4H006
C07C 7/04 (2006.01)	C07C 7/04	
C07C 11/09 (2006.01)	C07C 11/09	
C07C 29/10 (2006.01)	C07C 29/10	
C07C 29/80 (2006.01)	C07C 29/80	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-149145 (P2012-149145)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成24年7月3日(2012.7.3)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(62) 分割の表示	特願2006-97939 (P2006-97939) の分割	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
原出願日	平成18年3月31日(2006.3.31)	(72) 発明者	山瀬 正信 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 芳明 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法

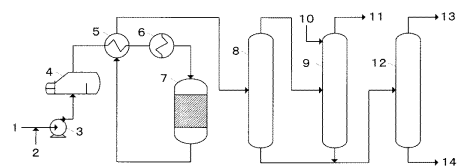
(57) 【要約】

【課題】アルキル第3級アルキルエーテルを気化し、分解に処するまでの間に発生するタール状物質の発生を抑制し、もって機器や配管の閉塞問題を解消し、長期連続運転のプラントを安定的に運転することができる第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法を提供する。

【解決手段】アルキル第3級アルキルエーテルを気相分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収し、第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールを製造する方法であって、

1重量ppm~0.5重量%のメタノールを含むアルキル第3級アルキルエーテルに、脂肪族アルコールの含有量がアルキル第3級アルキルエーテル100重量%あたり、2~10重量%となるように脂肪族アルコールを、予め添加した後に分解することを特徴とする第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルキル第 3 級アルキルエーテルを気相分解して、第 3 級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収し、第 3 級オレフィンおよび脂肪族アルコールを製造する方法であって、

1 重量 ppm ~ 0.5 重量%のメタノールを含むアルキル第 3 級アルキルエーテルに、脂肪族アルコールの含有量がアルキル第 3 級アルキルエーテル 100 重量%あたり、2 ~ 10 重量%となるように脂肪族アルコールを、予め添加した後に分解することを特徴とする第 3 級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法。

10

【請求項 2】

アルキル第 3 級アルキルエーテルに添加する脂肪族アルコールとして、アルキル第 3 級アルキルエーテルの分解によって発生する脂肪族アルコールの一部をリサイクルして用いることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

脂肪族アルコールの添加部位が、アルキル第 3 級アルキルエーテル分解工程の、アルキル第 3 級アルキルエーテル蒸発器の上流部であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、第 3 級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はアルキル第 3 級アルキルエーテルを気相分解して、第 3 級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収する方法であって、アルキル第 3 級アルキルエーテルを気化し、分解に処するまでの間に発生するタール状物質の発生を抑制し、もって機器や配管の閉塞問題を解消し、長期連続運転のプラントを安定的に運転することができるという優れた特徴を有する、第 3 級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

30

アルキル第 3 級アルキルエーテルを原料とする、第 3 級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法は公知である。この方法において、例えば、特許文献 1 では、ジイソブチレンの沈着による固体酸触媒の活性低下、ならびに、メタノール濃度の制限によるジメチルエーテルの生成の抑制と、メタノールの損失についての課題、また、特許文献 2 では、メタノール中への水分および tert-ブタノールの混入の抑制と、メタノールおよびイソブチレンの損失についての課題の解決方法がそれぞれ提案されている。しかしながら、これまでの特許文献等には、アルキル第 3 級アルキルエーテルを分解に際して加熱、気化した場合、タール状物質が発生し、該タール状物質の堆積が機器や配管の閉塞を招き、長期連続運転のプラントにおいて、運転を継続させる障害となるという問題については改善策が示されておらず、その解決が望まれていた。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開昭 59 - 88431 号公報（第 2 頁 ~ 第 6 頁）

【特許文献 2】特開 2003 - 2852 号公報（第 2 頁）

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、アルキル第 3 級アルキルエーテルを気相分解して、第 3 級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収する方

50

法であって、アルキル第3級アルキルエーテルを気化し、分解に処するまでの間に発生するタール状物質の発生を抑制し、もって機器や配管の閉塞問題を解消し、長期連続運転のプラントを安定的に運転することができるという優れた特徴を有する、第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法を提供する点にある。

【0005】

すなわち、本発明は、アルキル第3級アルキルエーテルを気相分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収する方法であって、アルキル第3級アルキルエーテルに脂肪族アルコールを予め添加した後に分解することを特徴とする第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法に係るものである。

【発明の効果】

10

【0006】

本発明により、アルキル第3級アルキルエーテルを気相分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収する方法であって、アルキル第3級アルキルエーテルを気化し、分解に処するまでの間に発生するタール状物質の発生を抑制し、もって機器や配管の閉塞問題を解消し、長期連続運転のプラントを安定的に運転することができるという優れた特徴を有する、第3級オレフィンおよび脂肪族アルコールの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の原料となるアルキル第3級アルキルエーテルは、一般にナフサの水蒸気分解によって得られるC4炭化水素混合物から、ブタジエンを抽出した残りの留分(スペントBB)を原料として製造される。スペントBBの組成の例としては、イソブチレン30~50重量%、1-ブテン10~40重量%、2-ブテン10~20重量%、n-ブタン10~20重量%、イソブタン1~10重量%、1,3-ブタジエン0.1~2重量%、プロパジエン0.01~0.2重量%を含むC4留分を主成分とする混合物を挙げることができ、通常は数重量ppmから数百重量ppmのアセトアルデヒドを含有する。

20

【0008】

スペントBBを原料として製造されるアルキル第3級アルキルエーテルとしては、一般にメチル第3級ブチルエーテル(MTBE)が選ばれる。製品として市場に流通しているMTBEには、通常1重量ppm~0.5重量%のメタノールが含まれる。

30

【0009】

タール状物質の発生メカニズムとしては、スペントBBの組成から判断すると、アルデヒドの重縮合反応、ジエンの重合反応、カルボニルエン反応(プリンス反応)等のC-C結合生成反応が考えられる。そこで本発明者らは種々のテストを実施し、本発明における脂肪族アルコールのタール状物質に対する発生抑制効果を見出した。

【0010】

本発明におけるアルキル第3級アルキルエーテルとしては、MTBEを挙げることができる。

【0011】

本発明における第3級オレフィンとしては、イソブチレンを挙げることができる。

40

【0012】

本発明における脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール等が挙げられるが、前記の如く製品として市場に流通しているMTBEには、通常1重量ppm~0.5重量%のメタノールが含まれていること、また、MTBEの分解によって発生することからメタノールが好適に用いられる。

【0013】

アルキル第3級アルキルエーテルを分解する方法としては、特に制限はなく、たとえば反応器に触媒としてアルミニウム含有シリカ触媒を充填し、この反応器にアルキル第3級アルキルエーテルを通じることで分解する方法を挙げることができる。

【0014】

50

第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収する方法としては、たとえば、蒸留によって第3級オレフィンおよびこれに僅かに共沸する脂肪族アルコールと、主として脂肪族アルコールからなる留分とを分離した後に、第3級オレフィンに共沸した脂肪族アルコールを水によって抽出して第3級オレフィンを得、蒸留によって分離された主として脂肪族アルコールからなる留分と、水によって抽出した第3級オレフィンに共沸した脂肪族アルコールとの混合物を蒸留によって分離して、脂肪族アルコールと排水を得る方法を挙げることができる。

【0015】

本発明においては、アルキル第3級アルキルエーテルを分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールを製造するに際し、予め脂肪族アルコールを添加する。アルキル第3級アルキルエーテル100重量%あたりの脂肪族アルコールの含有量は2~10重量%であるが、好ましくは2~7重量%となるように脂肪族アルコールを添加する。脂肪族アルコールの含有量が過少であると、タール状物質の発生を抑制する十分な効果が得られない場合があり、一方、含有量が過多であると、後工程での処理量が増大し、経済的に不利となる。

【0016】

アルキル第3級アルキルエーテルに脂肪族アルコールを添加する方法、ならびに部位としては、アルキル第3級アルキルエーテルと脂肪族アルコールが均一に混合されていればよく、たとえばアルキル第3級アルキルエーテルをポンプで昇圧する場合に、ポンプの吸込側においてアルキル第3級アルキルエーテルの輸送配管に脂肪族アルコールの供給配管を合流させ、ポンプに供給する方法を挙げることができる。また、アルキル第3級アルキルエーテルの合成工程を併せ持つ場合、第3級オレフィンに対する脂肪族アルコールの使用比率を上げることで同様の効果が得られる。しかしながら、未反応の脂肪族アルコールが多量に残存し、アルキル第3級アルキルエーテル合成工程後の分離工程における分離を難しくするため、脂肪族アルコールの添加部位は、アルキル第3級アルキルエーテル分解工程の、蒸発器の上流部であることが好ましい。

【0017】

アルキル第3級アルキルエーテルへの脂肪族アルコールの添加は間欠的に行われてもよいが、アルキル第3級アルキルエーテル中の脂肪族アルコール濃度を一定に保ち、より安定的にタール状物質の発生を抑制するためには、連続的に脂肪族アルコールを添加することが好ましい。

【0018】

本発明の方法におけるアルキル第3級アルキルエーテルに添加する脂肪族アルコールとして、アルキル第3級アルキルエーテルの分解によって発生する脂肪族アルコールの一部をリサイクルして用いることができる。例えば、スペントBBおよびメタノールを原料としてMTBEを合成し、MTBEを分解してイソブチレンとメタノールを製造する場合には、添加したメタノールは、分解生成物の一部としてMTBEの合成に有効に利用するのに好適である。

【0019】

図1はアルキル第3級アルキルエーテルを分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収するプロセスの一例を示す概略図である。

【0020】

アルキル第3級アルキルエーテル1の輸送配管に、脂肪族アルコール2の供給配管を合流させてポンプ3に導入する。脂肪族アルコールが添加されたアルキル第3級アルキルエーテルは、蒸発器4において気化され、廃熱回収器5および予熱器6で加熱された後に分解反応器7へ導入され、第3級オレフィンと脂肪族アルコールに分解される。第3級オレフィンと脂肪族アルコールは、廃熱回収器5で冷却された後に分離工程8において分離され、第3級オレフィンに僅かに含まれる脂肪族アルコールは、抽出工程9において供給される水10によって抽出され、製品第3級オレフィン11を得る。一方、分離工程8において分離された脂肪族アルコールと、抽出工程において水によって抽出された脂肪族アル

10

20

30

40

50

コールは、精製工程 1 2 に送られ、排水 1 4 が分離され、製品脂肪族アルコール 1 3 を得る。

【実施例】

【0021】

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

図 1 の工程により、およそ 0.5 ~ 0.9 重量% のメタノールを含む M T B E を原料として、イソブチレンとメタノールを製造した。前記原料由来のメタノールを含め、M T B E 100 重量% あたりの含有量が 2 重量% 以上になるようにメタノールを連続的に添加した。その後、蒸発器により M T B E を気化させ、廃熱回収器ならびに予熱器によって加熱した後に、アルミニウム含有シリカ触媒が充填された分解反応器に通じ、M T B E を分解した。M T B E の分解によって得られたイソブチレンとメタノールを廃熱回収器で冷却し、第 1 の蒸留塔で分離した。塔頂から得られるイソブチレンに僅かに含まれるメタノールを、抽出塔において水によって抽出し、塔頂に製品イソブチレンを得た。第 1 の蒸留塔の塔底から得られたメタノールと、抽出塔の塔底から得られたメタノール水を第 2 の蒸留塔で分離し、塔頂に製品メタノールを、塔底に排水を得た。また、蒸発器の下流部での機器や配管の閉塞状態を確認するため、該蒸発器の圧力の経時変化を測定した。325 日間運転したが、運転日数 76 日 ~ 323 日の間での、タール状物質の堆積による圧力の上昇は 5 k P a G 程度であった。また、その後の開放点検の結果、機器や配管へのタール状物質の堆積は微量であることを確認した。

10

20

【0022】

比較例 1

本発明によるメタノールの添加を実施しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に行った。365 日間運転したところ、運転日数 76 日 ~ 323 日の間で、タール状物質の堆積により前記の蒸発器の圧力が 80 k P a G 程度上昇し、その後の開放点検の結果、機器や配管の各部に多量のタール状物質の堆積が観測された。結果を表 1 に示す。

【0023】

表 1 に示した運転日数による蒸発器圧力の変化を、グラフ化して図 2 に示す。実施例 1 では蒸発器圧力は大きな変化が現れていないのに対し、運転日数がおよそ 250 日を越えると比較例 1 では圧力の上昇が著しく、長期にわたる連続運転を行うためには、実施例 1 の如く本発明によるメタノールの添加が必要であることが分かった。

30

【0024】

【表 1】

運転日数 (日)	実施例 1		比較例 1	
	蒸発器圧力 (k P a G)	メタノール含有量 (重量%)	蒸発器圧力 (k P a G)	メタノール含有量 (重量%)
76	747	2.67	733	—
123	746	—	736	0.51
186	753	—	745	0.87
244	751	2.50	760	—
283	746	2.56	778	—
305	750	—	797	0.69
323	751	—	816	—

40

注) 上記表 1 の - は、メタノール含有量を測定していないことを示す。ただし、原料である M T B E に 0.5 ~ 0.9 重量% 程度含まれているので、実施例 1 においては、M T B E 100 重量% あたりの含有量が合計 2 重量% 以上になるようにメタノールを連続的に添加し、比較例 1 においてはメタノールの添加は行っていない。

50

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の、アルキル第3級アルキルエーテルを分解して、第3級オレフィンと脂肪族アルコールとを各々分離して回収するプロセスの一例を示す概略図である。

【図2】表1として示した実施例1および比較例1をグラフ化した図である。

【符号の説明】

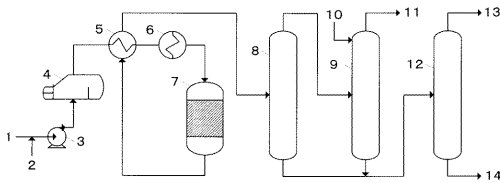
【0026】

- 1 アルキル第3級アルキルエーテル
- 2 脂肪族アルコール
- 3 ポンプ
- 4 蒸発器
- 5 廃熱回収器
- 6 予熱器
- 7 分解反応器
- 8 分離工程
- 9 抽出工程
- 10 水
- 11 製品第3級オレフィン
- 12 精製工程
- 13 製品脂肪族アルコール
- 14 排水

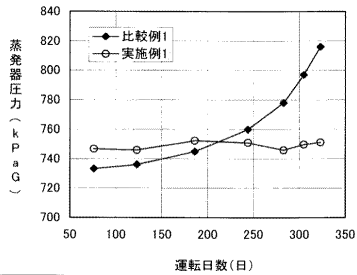
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 C 31/04 (2006.01) C 0 7 C 31/04

(72)発明者 吉川 和弥

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC13 AC41 AD11 BC13 BD20 BD31 BD52 BD84 FE11