

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6871433号
(P6871433)

(45) 発行日 令和3年5月12日 (2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月19日 (2021.4.19)

(51) Int.Cl.		F I
C O 7 C	7/04	(2006.01)
C O 7 C	11/08	(2006.01)
C O 7 C	9/10	(2006.01)
C O 7 C	9/12	(2006.01)

C O 7 C	7/04
C O 7 C	11/08
C O 7 C	9/10
C O 7 C	9/12

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2019-570034 (P2019-570034)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年7月20日 (2018.7.20)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-524155 (P2020-524155A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年8月13日 (2020.8.13)		ンボーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/008223	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02019/027165		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	平成31年2月7日 (2019.2.7)	(72) 発明者	キム、ソンーキュン
審査請求日	令和1年12月18日 (2019.12.18)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2017-0096789		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成29年7月31日 (2017.7.31)		・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	イ、ソンーキュ
			大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
			ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
			・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラフィネート - 2 の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n - ブタン、イソブタン及び 1 - ブテンを含むラフィネート - 2 を第 1 蒸留カラムへ供給して第 1 蒸留カラムの下部から n - ブタンを含む重質ラフィネート - 3 を得て、上部から 1 - ブテンを含む上部分画を回収するステップと、

前記 1 - ブテンを含む上部分画を第 2 蒸留カラムへ供給して第 2 カラムの下部から 1 - ブテンを含む第 1 下部分画を回収し、上部からイソブタンを含む軽質ラフィネート - 3 を回収するステップと、を含み、

第 1 蒸留カラムの上部から回収される上部分画は、第 1 熱交換器を介して第 2 蒸留カラムの下部から回収される第 2 下部分画に熱を供給し、

前記第 1 蒸留カラムの運転圧力は前記第 2 蒸留カラムの運転圧力より 3.5 kgf/cm^2 以上高いラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 2】

前記第 1 蒸留カラムに供給されるラフィネート - 2 は、イソブテンと 1 - ブテン (イソブテン / 1 - ブテン) を 0.006 以下の重量比で含む、請求項 1 に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 3】

前記第 2 蒸留カラムの運転圧力は 4.7 kgf/cm^2 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 4】

10

20

前記第 1 蒸留カラムの上部分画は、前記第 1 熱交換器で第 2 蒸留カラムの下部から回収される第 2 下部分画に熱を供給した後、一部は第 2 蒸留カラムに供給ストリームとして供給され、残りは第 1 蒸留カラムの上部へ還流される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 5】

前記第 1 熱交換器から熱を供給される第 2 蒸留カラムの第 2 下部分画は前記第 2 蒸留カラムへ還流される、請求項 1 ~ 4 のいずれか に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 6】

前記第 2 蒸留カラムの第 1 下部分画の一部は再加熱された後、前記第 2 蒸留カラムへ還流される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

10

【請求項 7】

前記第 1 蒸留カラムの上部分画の全部が前記第 1 熱交換器へ供給され、第 1 蒸留カラムの上部には別途の凝縮器が具備されていない、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項 に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 8】

前記第 1 蒸留カラムの下部から回収される重質ラフィネート - 3 は再加熱された後、第 2 熱交換器を介して、前記第 1 蒸留カラムに供給されるラフィネート - 2 の予備加熱に使用された後、回収される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【請求項 9】

20

前記第 1 蒸留カラムの下部から回収された後、再加熱された重質ラフィネート - 3 の一部は前記第 1 蒸留カラムへ還流される、請求項 8 に記載のラフィネート - 2 の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2017 年 7 月 31 日付で出願された韓国特許出願第 10 - 2017 - 0096789 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、C4 混合物の分離工程で排出されるラフィネート - 2 ストリームの精製方法に関し、より具体的にラフィネート - 2 ストリームから 1 - ブテンを高純度高収率で分離精製する方法に関する。

30

【背景技術】

【0003】

ナフサ分解センター (naphtha cracking center) からの C4 - 分画 (raw C4) は、単一結合、二重結合、または三重結合を有している C4 物質が混合されており、これを C4 混合物 (mixed C4) とも言う。

【0004】

通常的に、このような C4 分画からの後続工程は、合成ゴムの原料となるブタジエンを分離除去する工程を経る。ブタジエンは、例えば、抽出または抽出性蒸留により分離除去される。ブタジエンが除去されて残った C4 ストリームは、オレフィン (イソブテン、1 - ブテン及び 2 - ブテン) とともに飽和炭化水素 (n - ブタン及びイソブタン) を含む炭化水素混合物 (ラフィネート - 1 または水素化分解 - C4 に相応する) である。このような混合物からイソブテンを除去する方法は、メタノールと反応させてメチルターシャリーブチルエーテル (methyl tertiary butyl ether: MTBE) を形成させることである。ブタジエン及びイソブテンを除去した後に収得した C4 混合物はラフィネート - 2 と称する (図 1 参照)。ラフィネート - 2 から分離される 1 - ブテンは、低密度の直鎖状ポリエチレン (LLDPE) の原料として有用である。ラフィネート - 2 から 1 - ブテンを分離して残った C4 をラフィネート - 3 と称するが、ラフィネート - 3 の主成分は、トランス - 2 - ブテン、シス - 2 - ブテン、n - ブタンなどである。

40

50

【 0 0 0 5 】

C 4 混合物の成分は沸点差が小さく、分離因子 (s e p a r a t i n g f a c t o r) が低いため、各ステップにおいて所望の成分を分離する蒸留の後処理が難しく、非経済的である。特にラフィネート - 2 から分離される 1 - ブテンは、イソブテンと沸点がほぼ同一であり、精製工程において分離が容易でない。イソブテンの沸点は - 6 . 9 であり、1 - ブテンの沸点は - 6 . 2 4 である。特にフィード (f e e d) 内のイソブテン / 1 - ブテンの割合が高い時には精製工程の設計が難しく、深刻な場合、製品の生産が不可能になるという問題点がある。そこで、ラフィネート - 2 から 1 - ブテンを高純度で効率よく分離することができる工程の開発が必要である。

【 発 明 の 概 要 】

10

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、ラフィネート - 2 ストリームから高純度の 1 - ブテンを高い収率で回収することができる省エネ型工程を提供しようとする。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は前記課題を解決するために、

n - ブタン、イソブタン及び 1 - ブテンを含むラフィネート - 2 を第 1 蒸留カラムへ供給して第 1 蒸留カラムの下部から n - ブタンを含む重質ラフィネート - 3 を得て、上部から 1 - ブテンを含む上部分画を回収するステップと、

20

前記 1 - ブテンを含む上部分画を第 2 蒸留カラムへ供給して第 2 蒸留カラムの下部から 1 - ブテンが豊富な第 1 下部分画を回収し、上部からイソブテンを含む軽質ラフィネート - 3 を回収するステップと、を含み、

第 1 蒸留カラムの上部から回収される上部分画が有する熱を第 1 熱交換器を介して第 2 蒸留カラムの下部に供給するラフィネート - 2 の精製方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

一態様によれば、前記第 1 蒸留カラムに供給されるラフィネート - 2 は、イソブテンと 1 - ブテンをイソブテン / 1 - ブテンで 0 . 0 0 6 以下の重量比で含む。

【 0 0 0 9 】

また、第 2 蒸留カラムの運転圧力は $4 . 7 \text{ k g f } / \text{ c m}^2$ 以上であってもよい。

30

【 0 0 1 0 】

第 1 蒸留カラムの運転圧力は第 2 蒸留カラムの運転圧力より $3 . 5 \text{ k g f } / \text{ c m}^2$ 以上高いものであってもよい。

【 0 0 1 1 】

一態様によれば、前記第 1 蒸留カラムの上部分画は、前記第 1 熱交換器で第 2 蒸留カラムの下部から回収される第 2 下部分画に熱を供給した後、一部は第 2 蒸留カラムに供給ストリームとして供給され、残りは第 1 蒸留カラムの上部へ還流されるものであってもよい。

【 0 0 1 2 】

一態様によれば、第 1 熱交換器から熱が供給される第 2 蒸留カラムの第 2 下部分画は第 2 蒸留カラムへ還流されることができる。

40

【 0 0 1 3 】

一態様によれば、前記第 2 蒸留カラムの第 1 下部分画の一部は再加熱された後、還流されることができる。

【 0 0 1 4 】

一態様によれば、前記第 1 蒸留カラムの上部分画の全部が前記第 1 熱交換器へ供給され、第 1 蒸留カラムの上部には別途の凝縮器が具備されなくてもよい。

【 0 0 1 5 】

一態様によれば、第 1 蒸留カラムの下部から回収される重質ラフィネート - 3 は再加熱された後、第 2 熱交換器を介して、第 1 蒸留カラムに供給されるラフィネート - 2 の予備

50

加熱に使用された後、回収されることができる。

【 0 0 1 6 】

一態様によれば、前記第 1 蒸留カラムの下部から回収された後、再加熱された重質ラフィネート - 3 の一部は還流されることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、ラフィネート - 2 ストリームの精製工程において熱交換器の回収熱量を極大化してエネルギーを 3 0 % 以上節減しながらも、純度 9 9 . 0 % 以上の 1 - ブテンを 8 0 % 以上の高い収率で回収することができる。

【 図面の簡単な説明 】

10

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 通常的な C 4 混合物の分離ステップを説明するためのフローチャートである。

【 図 2 】 本発明の一実施例による工程を概略的に示した図である。

【 図 3 】 比較例による工程を概略的に示した図である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下では、本発明による方法を図 2 を参照して説明するが、図 2 は一実施例に過ぎず、特許請求の範囲及び明細書の全般から自明な発明の保護範囲を制限するものと見なされてはならない。

【 0 0 2 0 】

20

本発明は、C 4 混合物の分離工程で排出されるラフィネート - 2 ストリームから 1 - ブテンをより経済的に高純度高収率で分離精製する方法に関する。

【 0 0 2 1 】

本発明による方法において、ラフィネート - 2 は 1 - ブテン、n - ブタン及び、イソブテンを有する全ての市販工業用の C 4 炭化水素混合物を使用することができる。適当なイソブテン系 C 4 ストリームは、例えば、ストリームの後処理で取得されるもの、例えば、精練機、クラッカー（例えば、スチームクラッカー、接触分解器）、フィッシュートロブシュ合成、ブタンの脱水素化、直鎖状ブテンの骨格異性体化からのもの及びオレフィンの複分解により取得されるものであってもよい。

【 0 0 2 2 】

30

図 2 は、本発明の一実施例による方法を示す。

【 0 0 2 3 】

本発明によるラフィネート - 2 の精製方法は、

n - ブタン、イソブタン及び 1 - ブテンを含むラフィネート - 2 (1 0) を第 1 蒸留カラム C 1 へ供給して第 1 蒸留カラム C 1 の下部から n - ブタンを含む重質ラフィネート - 3 (1 3) を得て、上部から 1 - ブテンを含む上部分画 1 2 を回収するステップと、

前記 1 - ブテンを含む上部分画 1 2 を第 2 蒸留カラム C 2 へ供給して第 2 蒸留カラム C 2 の下部から 1 - ブテンが豊富な第 1 下部分画 2 1 を回収し、上部からイソブタンを含む軽質ラフィネート - 3 (2 2) を回収するステップと、を含み、

第 1 蒸留カラム C 1 の上部から回収される上部分画 1 2 が有する熱を第 1 熱交換器 E 1 を介して第 2 蒸留カラム C 2 の下部に供給することを一つの特徴とする。

40

【 0 0 2 4 】

この時、前記第 1 蒸留カラム C 1 に供給されるラフィネート - 2 (1 0) はイソブテンと 1 - ブテン（イソブテン / 1 - ブテン）を 0 . 0 0 6 以下の重量比で含むことが好ましい。その理由は、1 - ブテンはイソブテンと沸点がほぼ同一であり、精製工程において分離が容易でないが（イソブテンの沸点は - 6 . 9 であり、1 - ブテンの沸点は - 6 . 2 4 である）、フィード（feed）内のイソブテン / 1 - ブテンの割合が 0 . 0 0 6 より高い場合には精製工程の設計が難しく、深刻な場合、製品の生産が不可能になるという問題点があることを確認した。

【 0 0 2 5 】

50

また、第2蒸留カラムC2の運転圧力は 4.7 kgf/cm^2 以上であることが好ましく、第1蒸留カラムの運転圧力は第2蒸留カラムの運転圧力より 3.5 kgf/cm^2 以上高いことが好ましい。これは、第1蒸留カラムの凝縮温度が第2蒸留カラムを加熱するのに十分な圧力を有するようにする二重効果蒸留(DEC)に有利であることを確認したからである。好ましい範囲は $3.5 \sim 5.5 \text{ kgf/cm}^2$ 、または $3.5 \sim 5.0 \text{ kgf/cm}^2$ 、または $4.0 \sim 5.5 \text{ kgf/cm}^2$ または $4.0 \sim 5.0 \text{ kgf/cm}^2$ である。

【0026】

前記第1蒸留カラムC1の上部分画12は、前記第1熱交換器E1で第2蒸留カラムC2の下部から回収される第2下部分画23に熱を供給した後、一部12-1は第2蒸留カラムC2に供給ストリームとして供給され、残り12-2は第1蒸留カラムC1の上部へ還流されることができる。

10

【0027】

また、第1熱交換器E1から熱が供給される第2蒸留カラムC2の第2下部分画23は第2蒸留カラムC2へ還流される。

【0028】

また、前記第2蒸留カラムC2の第1下部分画21の一部25は再加熱器b2で再加熱された後、第2蒸留カラムC2へ還流され、残り24は1-ブテン生成物として回収されることができる。

【0029】

20

第2カラムC2の下部分画を第1下部分画21と第2下部分画23に分けてそれぞれ熱交換器に注入することは、初期工程のための始動と再加熱器b2で第2蒸留カラムに必要な熱量を供給しきれない時に使用することができ、有利である。

【0030】

一実施例によれば、第1蒸留カラムC1の上部分画の全部12が第1熱交換器E1へ供給され、第1蒸留カラムC1の上部には別途の凝縮器が具備されなくてもよい。すなわち、第1熱交換器を用いた二重効果蒸留(DEC)により凝縮器が省略されてもよい。

【0031】

第1蒸留カラムC1の下部から回収される重質ラフィネート-3(11)は再加熱された後、第2熱交換器E2を介して、第1蒸留カラムC1に供給されるラフィネート-2(10)の予備加熱に使用された後、回収されることができる。

30

【0032】

この時、第1蒸留カラムC1の下部から回収された後、再加熱器b1で再加熱された重質ラフィネート-3の一部15は、第1蒸留カラムC1へ還流されることができる。

【0033】

第2蒸留カラムC2の上部から回収された軽質ラフィネート-3(22)は凝縮器C_onで凝縮された後、一部22-1は第2蒸留カラムC2へ還流され、残り22-2は回収されることができる。

【0034】

本発明による方法は、回収熱量が 6 Gcal/hr 以上で省エネ効果が非常に優れている。

40

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下では、本発明の実施例を説明する。

【0036】

<実施例1>

下記表1に記載の性状を有するラフィネート-2を使用してラフィネート-2の予熱E2を実施していないことを除いては、図2に示された工程を使用して精製を実施した。

【0037】

【表 1】

成分	質量分率
C3's	0.48%
C4 パラフィン	29.18%
ブテン-1	43.73%
イソブテン	0.25%
C4 オレフィン	25.94%
C5's	0.42%
合計	100.00%

10

【0038】

< 実施例 2 >

図 2 に示されたようにラフィネート - 2 の予熱 E 2 を実施したことを除いては、実施例 1 と同じ工程でラフィネート - 2 の精製を実施した。

【0039】

< 実施例 3 >

ヘビーエンド除去カラム (Heavy End Cut Column) C 1 とライトエンド除去カラム (Light End Cut Column) C 2 の運転圧力の差を 5.5 kgf/cm^2 としたことを除いては、実施例 2 と同じ工程でラフィネート - 2 の精製を実施した。

20

【0040】

< 比較例 1 >

実施例 1 と同じラフィネート - 2 を使用して図 3 に示されたような二重効果蒸留を適用せず、精製工程を実施した。

【0041】

< 比較例 2 >

ラフィネート - 2 内のイソブテン / 1 - ブテンの割合を 1 % とし、ヘビーエンド除去カラム C 1 とライトエンド除去カラム C 2 の運転圧力の差を 1.1 kgf/cm^2 としたことを除いては、実施例 1 と同じ精製工程を実施した。

30

【0042】

< 比較例 3 >

ラフィネート - 2 内のイソブテン / 1 - ブテンの割合を 0.6 % とし、ライトエンド除去カラム C 2 の運転圧力を 4 kgf/cm^2 に減少させたことを除いては、比較例 2 と同じ精製工程を実施した。

【0043】

< 比較例 4 >

ラフィネート - 2 内のイソブテン / 1 - ブテンの割合を 0.6 % とし、ヘビーエンド除去カラム C 1 とライトエンド除去カラム C 2 の運転圧力の差を 2.1 kgf/cm^2 としたことを除いては、比較例 2 と同じ精製工程を実施した。

40

【0044】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 4 の具体的な運転条件及びエネルギー回収率を比較した結果を表 2 に示した。

【0045】

【 表 2 】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3
フィード状態 ヘビーエンド除去 コラム	インジペン／1－ブテン (%)	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	上部圧力 (kgf/cm ²)	5.7	5.7	5.7	8.7	10.1	10.1	12.1
	上部温度 (°C)	51.8	51.8	51.8	67.1	73.1	73.1	80.8
	フィード温度 (°C)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	60.7	40.0
	Cond.Q (Gcal/hr)	5.27	5.27	5.27	6.07	6.51	6.55	7.25
	Reb.Q (Gcal/hr)	5.40	5.40	5.40	6.30	6.78	6.69	7.58
ライトエンド除去 ラム	上部圧力 (kgf/cm ²)	6.6	6.6	4.0	6.6	6.6	6.6	6.6
	上部温度 (°C)	51.3	51.3	35.3	51.3	51.3	51.3	51.3
	下部温度 (°C)	61.9	61.9	46.8	61.9	61.9	61.9	61.9
	製品純度 (%)	Spec. in	Spec. Out	Spec. in	Spec. in	Spec. in	Spec. in	Spec. in
	Cond.Q (Gcal/hr)	5.92	5.92	3.84	6.40	6.72	6.71	7.52
	Reb.Q (Gcal/hr)	5.94	5.94	3.81	6.37	6.68	6.67	7.45
エネルギー比較	工程回収熱量(Gcal/hr)	0.00	0.00	0.00	0.00	6.51	6.55	7.25
	CW使用熱量 (Gcal/hr)	11.21	11.21	5.27	12.44	6.72	6.71	7.52
	冷媒使用熱量 (Gcal/hr)	0.00	0.00	3.84	0.00	0.00	0.00	0.00
	Total Q (Gcal/hr)	11.34	11.34	9.21	12.67	6.95	6.81	7.78
	節減率 (%)	—	0.00	18.78	−11.73	38.71	39.95	31.39

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

前記結果から、供給されるラフィネート - 2 内のイソブテン / 1 - ブテンの重量比が 0 . 0 0 6 (0 . 6 %) を超えると、製品スペック (9 9 . 9 % 以上) に合致することができず (比較例 2)、ライトエンド除去カラム C 2 の運転圧力が減少すると、冷媒コストが増加するため、エネルギーコストが増加する (比較例 3) ことが分かる。

【 0 0 4 7 】

また、ヘビーエンド除去カラム C 1 とライトエンド除去カラム C 2 の上部圧力の差が 3 . 5 k g f / c m ² 未満であると、二重効果蒸留による熱交換が不可能であること (比較例 4) が分かる。

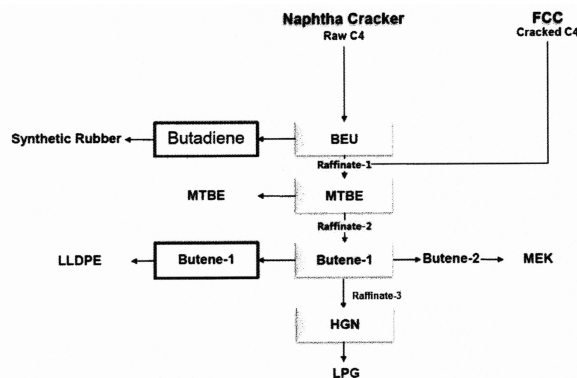
【 0 0 4 8 】

一方、実施例 1 ~ 3 の場合、ヘビーエンド除去カラム C 1 とライトエンド除去カラム C 2 の上部圧力の差が 3 . 5 k g f / c m ² 以上であって熱交換が可能であり、6 G c a l / h r の熱量回収が可能であるため、省エネ率が 3 0 % 以上であることが分かる。また、圧力の差が 5 . 5 k g f / c m ² であると、省エネ率が多少減少することから、最適の圧力差は 3 . 5 ~ 5 . 5 k g f / c m ² の範囲であることが分かる。

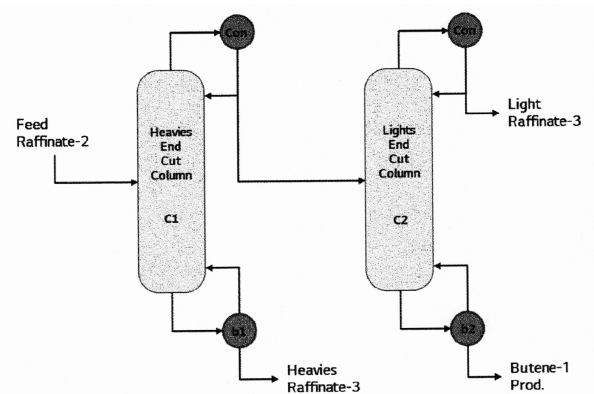
【 0 0 4 9 】

以上、本発明の好ましい実施例を挙げて説明したが、本発明の範囲がこれに限られるものではなく、以上のように本発明の内容の特定部分を詳細に述べたところ、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者にとって、かかる具体的な記述は単なる好ましい実施形態に過ぎず、これにより本発明の範囲が制限されるものではないことは明らかである。したがって、本発明の実質的な範囲は、添付の請求項とそれらの等価物により定義

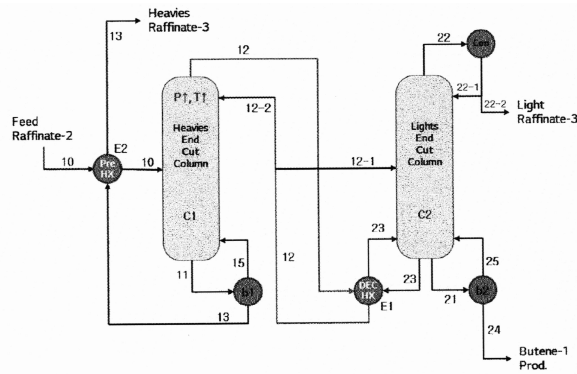
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ピョン、ヨン - マン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 シン、チュン - ホ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 キム、チ - ヘ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特開昭58 - 092625 (JP, A)
特表2016 - 525448 (JP, A)
特表2012 - 516846 (JP, A)
特開昭55 - 081848 (JP, A)
特開2005 - 343898 (JP, A)
中国特許出願公開第102942475 (CN, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
B01D