



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **246 009 A3**

4(51) C 07 C 7/11
C 07 C 11/167

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C / 269 653 6 (22) 20.11.84 (45) 27.05.87

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, 7202 Böhlen, DD

(72) Brunzel, Hartmut, Dipl.-Chem.; Claus, Joachim, Dipl.-Chem.; Knak, Harald, Dipl.-Chem.; Lehmann, Jürgen, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur desorptiven Trennung von Destillationsrückständen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur desorptiven Trennung von Destillationsrückständen, die bei der Extraktivdestillation von C₄-Kohlenwasserstoffen zur Gewinnung von polymerisationsfähigem Butadien anfallen und gelöste Inhibitoren enthalten, wobei ein Inhibitor-/C₄-Kohlenwasserstoffgemisch gemeinsam mit einem überwiegend Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisch, welches höher siedet als das Inhibitor-/C₄-KW-Gemisch, einer thermischen Trennung unterworfen wird. Die gewonnene, von Verunreinigungen, Schwersiedern und Inhibitor befreite, gasförmige C₄-KW-Fraktion ist zur stoffwirtschaftlichen und/oder energetischen Nutzung geeignet. Das Abprodukt wird einer Inhibitorrückgewinnung zugeführt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur desorptiven Trennung von Destillationsrückständen, die bei der Extraktivdestillation von C₄-Kohlenwasserstoffen zur Gewinnung von polymerisationsfähigem Butadien anfallen und gelöste Inhibitoren enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Inhibitor-/C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in ein vorzugsweise Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Siedebeginn 50–200 K höher liegt als der Siedepunkt der C₄-Kohlenwasserstoffe, eingebracht und thermisch behandelt wird und die von Verunreinigungen, Schwersiedern und Inhibitor befreiten, gasförmigen C₄-Kohlenwasserstoffe abgeführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der nach der Entfernung der C₄-Kohlenwasserstoffe anfallende, vorwiegend Aromaten und Inhibitor enthaltende Rückstand einer Inhibitorrückgewinnung zugeführt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zu desorptiven Trennung von Destillationsrückständen, die bei der Extraktivdestillation von C₄-Kohlenwasserstoffen, beispielsweise aus einer Benzinpyrolyse, zur Gewinnung von polymerisationsfähigem Butadien anfallen und gelöste Inhibitoren enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Gewinnung von Diolefinen aus solche enthaltenden Kohlenwasserstofffraktionen mittels Extraktivdestillation unter Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels werden sowohl dem Einsatz- als auch dem Endprodukt Inhibitoren zur Verhinderung der Polymerisation zugesetzt.

Im Verlauf der Trennoperationen bei der Herstellung von Butadien-1,3 fallen prozeßbedingt Destillationsrückstände von C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen an, die mehr oder weniger diese Inhibitoren enthalten und die aus dem Prozeß entfernt werden müssen.

Es ist bekannt, daß nach den allgemein üblichen Verfahren zur Gewinnung von polymerisationsfähigem Butadien durch Extraktivdestillation unabhängig von der Wahl der eingesetzten Lösungsmittel und Inhibitoren (z. B. WP 57 848) derartige Destillationsrückstände bzw. Sumpfprodukte der der eigentlichen Extraktivdestillation vorgeschalteten Destillation und nachgeschalteten Feinreinigung des Butadiens vernichtet werden. Das geschieht üblicherweise durch Verbrennung über eine Fackel.

Bei dieser Verfahrensweise gehen wertvolle Kohlenwasserstoffe, die zur stofflichen und energetischen Nutzung geeignet sind und Inhibitoren, die einer Wiederverwendung zugeführt werden können, verloren.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, aus den bei der Extraktivdestillation von C₄-Kohlenwasserstoffen anfallenden Destillationsrückständen wertvolle Kohlenwasserstoffe und Inhibitor zu gewinnen und damit eine Erhöhung der Butadienausbeute sowie eine wirtschaftliche Nutzung von Kohlenwasserstoffen und Inhibitor zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein geeignetes Verfahren zur Aufarbeitung von Destillationsrückständen, die bei der Extraktivdestillation von C₄-Kohlenwasserstoffen anfallen, zu entwickeln und die gewonnenen Produkte stofflich und/oder energetisch zu nutzen.

— Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein im Sumpf einer C₄-Kohlenwasserstoff-Verdampfungskolonne anfallendes Kohlenwasserstoff/Inhibitor-Gemisch und ein im Sumpf einer Butadiendestillationskolonne anfallendes Kohlenwasserstoff/Inhibitor-Gemisch in einen Ausgasebehälter gegeben werden. In diesem Ausgasebehälter wird ein vorwiegend Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch vorgelegt, dessen Siedebeginn um 50–200 K höher liegt als der Siedebeginn der auszutreibenden Kohlenwasserstoffe. Es wird eine Temperatur bis ca. 60°C (333 K) eingeregelt, bei der sich eine konstante Kohlenwasserstoffkonzentration einstellt und die mit den Destillationsrückständen eintretenden Kohlenwasserstoffe ständig verdampfen.

Nachdem die Inhibitorkonzentration im Ausgasebehälter auf ca. 10–20% angestiegen ist, wird die Zufuhr der beiden Destillationsrückstände abgestellt und der Behälterinhalt durch Aufheizen auf den Siedepunkt des Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches gebracht, so daß die niedriger siedenden C₄-Kohlenwasserstoffe restlos abgetrieben werden. Die ausgetriebenen gasförmigen C₄-Kohlenwasserstoffe werden einer stofflichen und/oder kalorischen Verwertung zugeführt. Aus dem Abprodukt, welches aus Aromaten, Schwersiedern, Verunreinigungen und Inhibitor besteht, wird der Inhibitor abgetrennt und der Rest kalorisch verwertet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet, die bei den geschilderten Trennprozessen anfallenden Destillationsrückstände einer sinnvollen wirtschaftlichen Nutzung zuzuführen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend an zwei Beispielen (Fig. 1 und 2) erläutert werden.

Beispiel 1 (Fig. 1)

In einer großtechnischen Anlage mit Schaltung nach Fig. 1 (ohne Darstellung der Extraktivdestillation) werden ca. 10 t/h Einsatzprodukt (inhibierte C₄-KW-Fraktion aus einer Benzinpyrolyse) über Leitung 11 einer Verdampfungskolonne 1 zugeführt. Das bei der Verdampfung anfallende Sumpfprodukt (ca. 0,5% der Einsatzproduktmenge $\triangleq$ ca. 50 kg/h) wird kontinuierlich über Leitung 15 in den Ausgasebehälter 3 entspannt. Das Sumpfprodukt enthält Inhibitor, Butadien-1,3, Butadien-1,2, Butin und Butene je nach Schwankung der Ausgangsproduktzusammensetzung in den in Tab. 1 angegebenen Grenzen. Gleichmaßen gelangt das Sumpfprodukt der Butadiendestillationskolonne 2 (ca. 0,5–2% der Einsatzproduktmenge $\triangleq$ ca. 50–200 kg/h), der über Leitung 12 das Rohbutadien aus dem vorgeschalteten Trennprozeß zugeführt wurde, über Leitung 6 in den Ausgasebehälter 3.

Die Zusammensetzung des Sumpfproduktes ist in Tab. 1 unter Leitung 6 angegeben.

Im 1. Arbeitsschritt wird in diesem Ausgasebehälter über Leitung 14 ein vorwiegend Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch vorgelegt (ca. 100–300 l), dessen Siedebeginn um 50–200 K höher liegt als der Siedebeginn der auszutreibenden Kohlenwasserstoffe und welches vorzugsweise C₈- und C₉-Aromaten enthält.

Im 2. Arbeitsschritt wird die Temperatur über einen Temperaturregler bis auf maximal 333 K eingeregelt. Es stellt sich eine konstante Kohlenwasserstoffkonzentration im Behälter ein, bei der die mit den Destillationsrückständen eintretenden C₄-Kohlenwasserstoffe ständig verdampfen. Die Dämpfe durchströmen über Leitung 7 den Teilkondensator 5.

Ist die Inhibitorkonzentration im Ausgasebehälter auf ca. 10–20% angestiegen, wird im 3. Arbeitsschritt die Zufuhr der beiden Destillationsrückstände abgestellt und der Behälterinhalt durch Aufheizen auf den Siedepunkt des Aromaten enthaltenden Kohlenwasserstoffgemisches gebracht (bis ca. 423 K). Dabei werden die niedriger siedenden C₄-Kohlenwasserstoffe vollständig ausgetrieben.

Während des Aufheizens ist der Teilkondensator 5 über Leitung 13 kühlwasserseitig in Betrieb und verhindert, daß Teile der höher siedenden Kohlenwasserstoffe mitgerissen werden.

Ist die Siedetemperatur erreicht, wird die Heizung abgestellt und der Behälterinhalt über Leitung 8 in den Pufferbehälter 4 abgelassen.

Der Ausgasebehälter steht damit wieder für den nächsten Zyklus, beginnend mit dem 1. Arbeitsschritt, zur Verfügung.

Die über den Teilkondensator 5 geführten, gasförmigen C₄-Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung aus Tab. 1 Leitung 10 hervorgeht, werden über Leitung 10 einer stofflichen und/oder kalorischen Verwertung zugeführt.

Das im Pufferbehälter 4 zwischengelagerte Abprodukt, welches aus Aromaten enthaltenden, höher siedenden Kohlenwasserstoffen, Schwersiedern und Inhibitor besteht (ca. 15–20% Inhibitor, 75–80% C₈+ -Kohlenwasserstoffe), wird über Leitung 9 zur Inhibitorrückgewinnung und kalorischen Verwertung transportiert.

Tabelle 1: Produktzusammensetzung in den Produktleitungen

	Angaben in Ma-%			
	Leitung 15	Leitung 6	Leitung 9	Leitung 10
Butadien-1,3	42–42	15–20	—	20–25
Butadien-1,2	0,2–0,4	25–30	—	15–20
Butin	0,1–0,3	0,2–0,5	—	0,1–0,4
Butene	39–43	49–55	—	40–44
Inhibitor	0,5–1,5	< 0,1	15–20	—
	Rest C ₄ -KW	Rest C ₄ -KW	—	Rest C ₄ -KW
C ₈ + -KW	—	—	75–80	—

Beispiel 2 (Fig. 2)

In diesem Beispiel erfolgt eine getrennte Aufarbeitung der Destillationsrückstände aus der Verdampferkolonne 1 und der Butadiendestillationskolonne 2.

Der Destillationsrückstand der Verdampferkolonne 1, der die gleiche Zusammensetzung hat wie der entsprechende Rückstand in Beispiel 1 (siehe Tab. 2 Leitung 15) wird so wie in Beispiel 1 aufgearbeitet, jedoch werden die über den Teilkondensator 5 geführten, gasförmigen C₄-Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung (ohne Inhibitor) der des zugeführten Destillationsrückstandes entspricht, über Leitung 10 in den Extraktivdestillationsprozeß zurückgeführt und damit stoffwirtschaftlich gewonnen.

Das Sumpfprodukt der Butadiendestillationskolonne gelangt über Leitung 6 in den Ausgasebehälter 16. Dort wird entsprechend Beispiel 1 ein vorwiegend Aromaten enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch über Leitung 21 vorgelegt und die verdampften gasförmigen Produkte, die in ihrer Zusammensetzung (ohne Inhibitor) der des zugeführten Sumpfproduktes entsprechen, gelangen über Leitung 18, den Teilkondensator 17 und Leitung 19 zur kalorischen und/oder stofflichen Verwertung.

Die flüssigen Produkte werden über Leitung 20 in den Pufferbehälter 4 abgelassen und gemäß Beispiel 1 weiterverwendet.

Tabelle 2: Produktzusammensetzung Beispiel 2

Angaben in Ma.-%

	Leitung 15	Leitung 6	Leitung 9 $\triangle$ Leitung 20
Butadien-1.3	42–52	15–20	—
Butadien-1.2	0,2–0,4	25–30	—
Butin	0,1–0,3	0,2–0,5	—
Butene	39–43	49–55	—
Inhibitor	0,5–1,5	< 0,1	15–20
	Rest C ₄ -KW	Rest C ₄ -KW	—
C ₈ + -KW	—	—	75–80

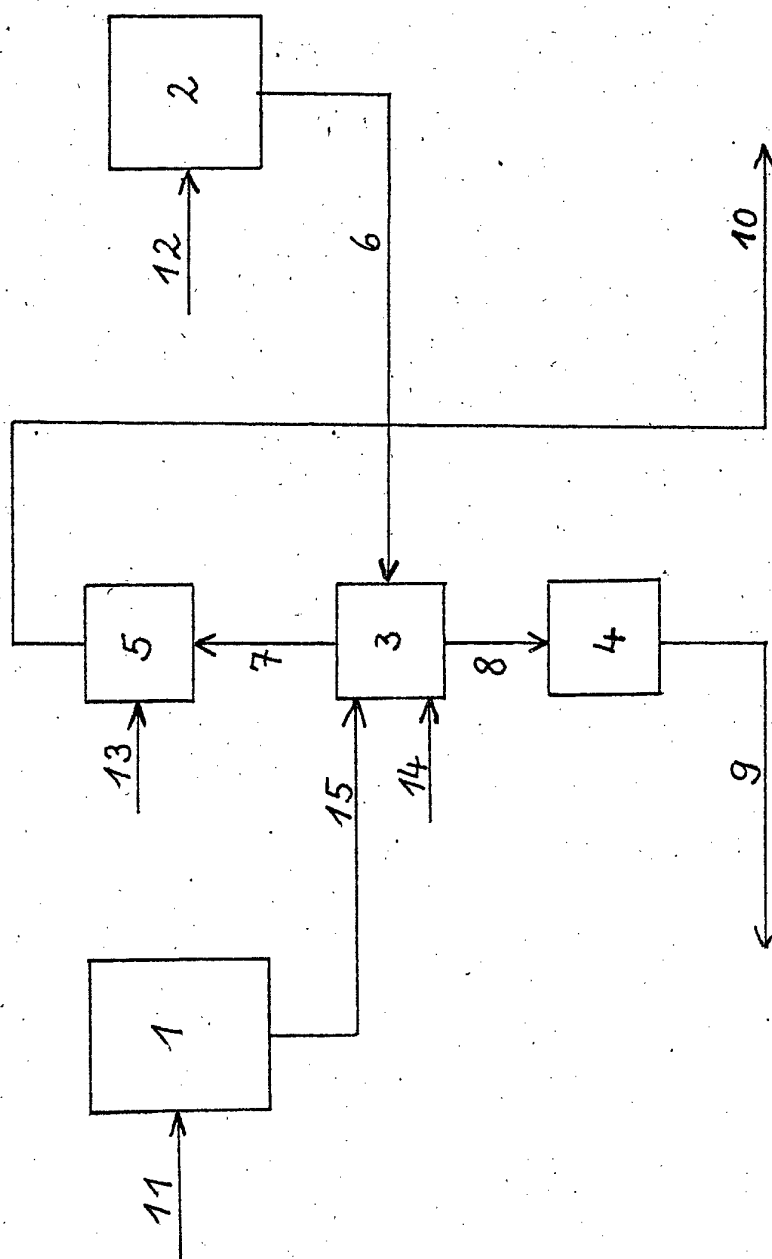


Fig. 1

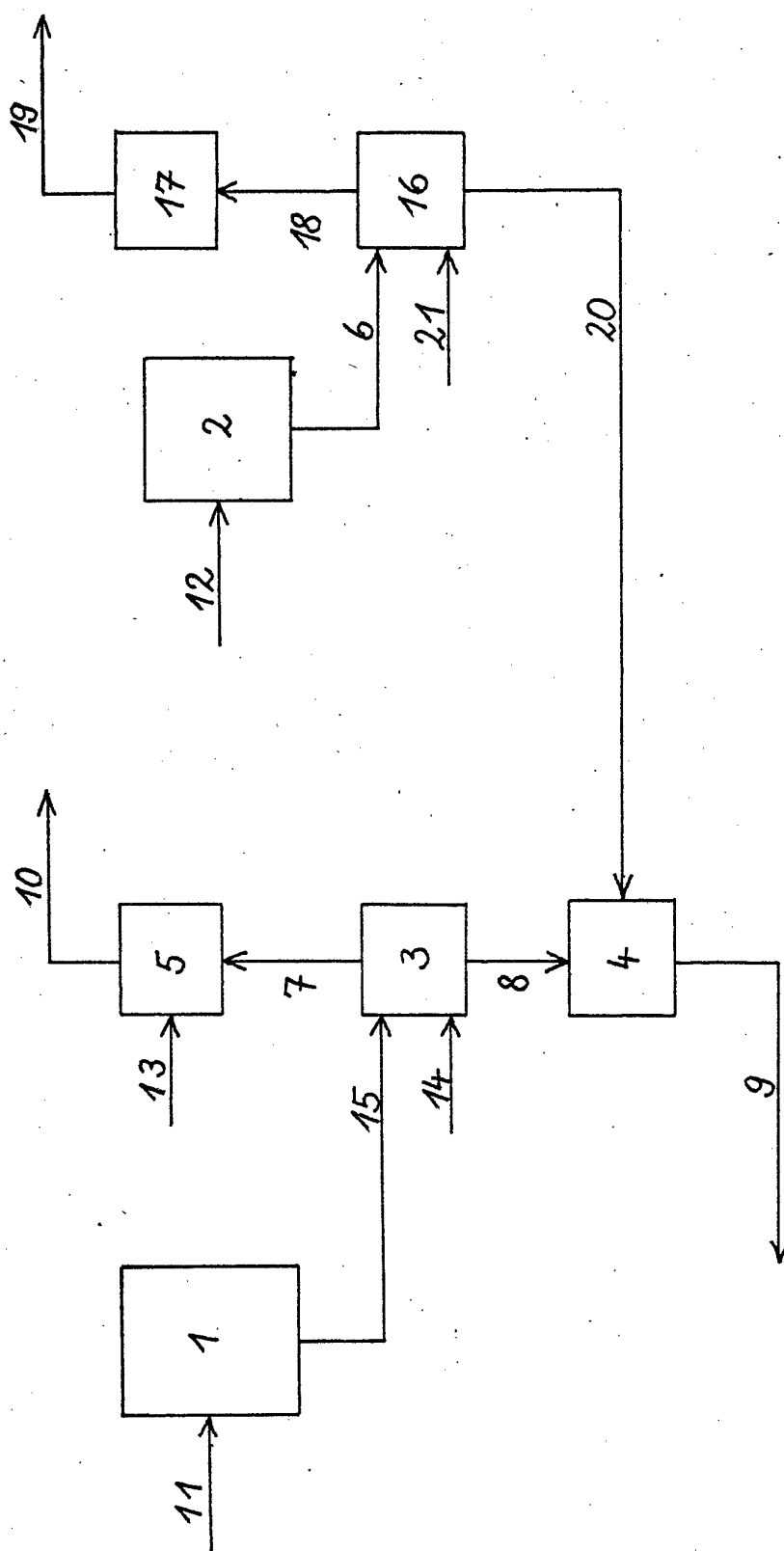


Fig. 2