



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0133404
(43) 공개일자 2017년12월05일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 5/48 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01) C07C 7/00 (2006.01) C07C 7/08 (2006.01) C07C 7/09 (2006.01) C07C 7/11 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C07C 5/48 (2013.01) C07C 11/167 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7030894</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년03월23일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년10월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/056363</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/151008 국제공개일자 2016년09월29일</p> <p>(30) 우선권주장 15161096.1 2015년03월26일 유럽특허청(EPO)(EP)</p>	<p>(71) 출원인 바스프 에스이 독일 67056 루트빅샤켄 암 라인 칼-보쉬-스트라체 38 린데 악티엔게젤샤프트 독일 뮌헨 클로스터호프슈트라체 1 (우:80331)</p> <p>(72) 발명자 조쉬, 안, 파블로 독일 67434 노이슈타트 한스-가이거-스트라체 50 발렛지드 라마찬드란, 라가벤드라 프라사드 독일 67117 림부르케르호프 헤노버 스트라체 2 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 양영준, 이귀동</p>
--	---

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 산화성 탈수소화에 의한 n-부텐으로부터의 1,3-부타디엔의 제조

(57) 요약

본 발명은

- A) 액체 n-부텐-포함 스트림 a0을 증발시켜 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1을 제공하는 단계;
 - B) 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1 및 함산소 기체를 적어도 1개의 산화성 탈수소화 구역에 도입하고 n-부텐을 부타디엔으로 산화성 탈수소화하여 부타디엔, 미전환 n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 고비점 2차 성분, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림 b를 수득하는 단계,
 - Ca) 생성물 기체 스트림 b를 적어도 1개의 냉각 구역에서 유기 용매를 포함하는 냉각 매질과 접촉시켜 냉각시키고, 냉각 매질은 냉각 구역으로 적어도 재순환되는 것인 단계,
 - Cb) 고비점 2차 성분이 가능하게는 감소되어진 냉각된 생성물 기체 스트림 b를 적어도 1개의 압축 스테이지에서 압축시켜 적어도 1개의 수성 응축물 스트림 c1 및 부타디엔, n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 c2를 수득하는 단계,
 - D) 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 성분을, 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 흡수 매질로 흡수시킴으로써 기체 스트림 c2로부터 기체 스트림 d2로서 제거하여 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림 d2를 수득하고, 후속적으로 C₄ 탄화수소를 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 탈착시켜 C₄ 생성물 기체 스트림 d1을 수득하는 단계를 포함하는, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법이며,
- 여기서 단계 Ca)로부터 적어도 일부의 재순환된 냉각 매질은 1개 이상의 간접 열 교환기에서 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되고, 적어도 일부의 액체 n-부텐-포함 스트림 a0은 재순환된 냉각 매질에 의한 간접 열 전달에 의해 증발되는 것인, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07C 7/005 (2013.01)

C07C 7/08 (2013.01)

C07C 7/09 (2013.01)

C07C 7/11 (2013.01)

(72) 발명자

발스도르프, 크리스티안

독일 67061 루드빅샤펜 비텔스바흐스트라쎄 61

벤퍼, 레지나

독일 67122 알트립 아카지엔베크 23

벨렌호퍼, 안톤

독일 82069 호헨새프트라른 포르스트스트라쎄 14아

베닝, 올리케

독일 82049 폴라흐 발트스트라쎄 34 데

벨트, 하인츠

독일 82515 볼프라츠하우젠 카날스트라쎄 21

라이네케, 헨드릭

독일 81479 뮌헨 부흐아우어스트라쎄 13

퇴겔, 크리스틴

독일 85579 노이비베르그 발퀴렌스트라쎄 25

명세서

청구범위

청구항 1

A) 액체 n-부텐-포함 스트림 a0을 증발시켜 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1을 제공하는 단계;

B) 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1 및 함산소 기체를 적어도 1개의 산화성 탈수소화 구역에 도입하고 n-부텐을 부타디엔으로 산화성 탈수소화하여 부타디엔, 미전환 n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 고비점 2차 성분, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림 b를 수득하는 단계,

Ca) 생성물 기체 스트림 b를 유기 용매를 포함하는 냉각 매질과 접촉시켜 냉각시키는 단계이며, 여기서 냉각 매질은 적어도 1개의 냉각 구역에서 수성 상 및 유기 상을 포함하고, 냉각 매질은 냉각 구역으로 적어도 부분적으로 재순환되는 것인 단계,

Cb) 고비점 2차 성분이 가능하게는 감소되어진 냉각된 생성물 기체 스트림 b를 적어도 1개의 압축 스테이지에서 압축시켜 적어도 1개의 수성 응축물 스트림 c1 및 부타디엔, n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 c2를 수득하는 단계,

D) 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 성분을, 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 흡수 매질로 흡수시킴으로써 기체 스트림 c2로부터 기체 스트림 d2로서 제거하여 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림 d2를 수득하고, 후속적으로 C₄ 탄화수소를 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 탈착시켜 C₄ 생성물 기체 스트림 d1을 수득하는 단계를 포함하는, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법이며,

여기서 단계 Ca)로부터 적어도 일부의 재순환된 냉각 매질은 1개 이상의 간접 열 교환기에서 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되고, 적어도 일부의 액체 n-부텐-포함 스트림 a0은 재순환된 냉각 매질에 의한 간접 열 전달에 의해 증발되는 것인, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 일부의 유기 상이 제거되고 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 일부의 수성 상이 제거되고 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 Ca)에 사용된 용매가 톨루엔, o-, m- 및 p-크실렌, 메시틸렌, 모노-, 디- 및 트리에틸벤젠, 모노-, 디- 및 트리아이소프로필벤젠 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 스테이지 Ca)가 3개의 냉각 구역의 3개의 스테이지 Ca1), Ca2) 및 Ca3)에서 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 용매에 고비점 2차 성분이 적재된 제2 스테이지 Ca2)으로부터의 유기 용매는 제1 스테이지 Ca1)로 통과되고, 용매에 고비점 2차 성분이 보다 적게 적재된 제3 스테이지 Ca3)으로부터의 유기 용매는 제2 스테이지 Ca2)에 통과되는 것인 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 고비점 2차 성분이 아직 적재되지 않은 새로운 냉각 매질이 냉각 스테이지 내로 제 3 냉각 스테이지 Ca3)에 단일 통과로 및 향류로 도입되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 일부의 재순환된 냉각 매질이 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 간접 열 교환기(들)는 직쇄형-튜브 열 교환기인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 열 전달 동안 재순환된 냉각 매질의 온도가 60℃ 내지 80℃의 범위인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 n-부텐-포함 스트림 a0의 증발 온도가 30℃ 내지 70℃의 범위인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 스테이지 Cb)는 적어도 1개의 압축 스테이지 Cba) 및 적어도 1개의 냉각 스테이지 Cbb)를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 냉각 스테이지 Cbb)의 냉각제는 냉각 매질의 유기 상으로서 스테이지 Ca)에서 사용된 동일한 유기 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 스테이지 Cb)는 복수의 압축 스테이지 Cba1) 내지 Cban) 및 냉각 스테이지 Cbb1) 내지 Cbbn)을 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 D)가 단계 Da) 내지 Dc):

Da) 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 고비점 흡수 매질로 흡수시켜 C₄-탄화수소-적재 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림 d2를 수득하는 단계,

Db) 비응축성 기체 스트림으로 스트리핑함으로써 단계 Da)로부터의 C₄-탄화수소-적재 흡수 매질 스트림으로부터 산소를 제거하는 단계, 및

Dc) 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 C₄ 탄화수소를 탈착시켜 100 ppm 미만의 산소를 포함하는 C₄ 생성물 기체 스트림 d1을 수득하는 단계

를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 Da)에 사용된 고비점 흡수 매질이 방향족 탄화수소 용매인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 D)에 이어서 단계 E) 및 F):

E) C₄ 생성물 스트림 d1을, 부타디엔-선택적 용매와의 추출 증류에 의해 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1 및 n-부텐을 포함하는 스트림 e2로 분리하는 단계;

F) 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1을 증류시켜 선택적 용매로 본질적으로 이루어진 스트림 f1 및 부타디엔을 포함하는 스트림 f2를 수득하는 단계

가 수행되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화성 탈수소화 (ODH)에 의해 n-부텐으로부터 1,3-부타디엔 (부타디엔)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 부타디엔은 중요한 기본 화학물질이고, 예를 들어, 합성 고무 (부타디엔 단독중합체, 스티렌-부타디엔 고무 또는 니트릴 고무)를 제조하거나 열가소성 삼원공중합체 (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체)를 제조하는데 사용된다. 부타디엔은 또한 (1,4-디클로로부텐 및 아디포니트릴을 거쳐) 술폴란, 클로로프렌 및 1,4-헥사메틸렌디아민으로 전환된다. 부타디엔의 이량체화를 통해, 비닐시클로헥센을 획득하는 것이 또한 가능하며, 이는 스티렌으로 탈수소화될 수 있다.

[0003] 부타디엔은 포화 탄화수소의 열 크래킹 (스팀 크래킹)에 의해 제조될 수 있으며, 전형적으로 공급원료로서 나프타로부터 진행된다. 나프타의 스팀 크래킹은 메탄, 에탄, 에텐, 아세틸렌, 프로판, 프로펜, 프로핀, 알렌, 부탄, 부텐, 1,3-부타디엔 및 1,2-부타디엔, 부틴, 메틸알렌, 및 C₆ 및 고급 탄화수소의 탄화수소 혼합물을 생성한다.

[0004] 부타디엔은 또한 n-부텐 (1-부텐 및/또는 2-부텐)의 산화성 탈수소화에 의해 획득될 수 있다. n-부텐의 부타디엔으로의 산화성 탈수소화 (옥시탈수소화, ODH)에 사용되는 유입 기체는 n-부텐을 포함하는 임의의 바람직한 혼합물일 수 있다. 예를 들어, n-부텐 (1-부텐 및/또는 2-부텐)을 주요 성분으로서 포함하며 부타디엔 및 이소부텐을 제거함으로써 나프타 크래커로부터의 C4 분획으로부터 획득되었던 분획을 사용하는 것이 가능하다. 또한 유입 기체로서 사용가능한 것은 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐 또는 그의 혼합물을 포함하고 에틸렌의 이량체화에 의해 획득되었던 기체 혼합물이다. 유입 기체로서 사용가능한 추가의 혼합물은 유동상 촉매성 분해 (FCC)에 의해 획득된 n-부텐-포함 기체 혼합물이다.

[0005] 부타디엔으로의 n-부텐의 산화성 탈수소화는 기체 상에서 온도, 예를 들어, 400°C에서 수행된다.

[0006] 부텐의 부타디엔으로의 산화성 탈수소화 방법은 원칙적으로 공지되어 있다.

[0007] US2012/0130137 A1은, 예를 들어 폴리브테넴, 비스무트 및 일반적으로 추가의 금속의 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 이러한 종류의 방법을 기재하고 있다. 산화성 탈수소화를 위한 이러한 촉매가 지속적인 활성을 나타내기 위해서는, 과도한 환원과 이에 따른 촉매의 성능 손실을 피하도록 기체 분위기에서 임계적인 최소 수준의 산소 분압이 요구된다. 따라서 일반적으로 옥시탈수소화 반응기 (ODH 반응기)에서 화학량론적 산소 유입 또는 완전한 산소 전환에 의해 작동하는 것은 또한 가능하지 않다. US 2012/0130137은 예를 들어 출발 기체에서 2.5 내지 8 vol%의 산소 함량을 기재하고 있다.

[0008] 이러한 촉매 시스템을 위한 산소 과량에 대한 필요성은 통상의 지식이며, 이러한 종류의 촉매가 사용되는 경우 공정 조건에 반영된다. 본원에 대표적인 예로서 언급된 것은 정 (Jung) 등에 의한 비교적 최근 간행물이다 (Catal. Surv. Asia 2009, 13, 78-93; DOI 10.1007/s10563-009-9069-5 및 Applied Catalysis A: General 2007, 317, 244-249; DOI 10.1016/j.apcata.2006.10.021).

[0009] 촉매 산화성 탈수소화는 고비점 2차 성분, 예를 들어 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 벤즈알데히드, 벤조산, 에틸벤젠, 스티렌, 플루오레논, 안트라퀴논 및 기타를 형성할 수 있다. 이들 성분의 침착물은 후처리 영역의 반응기 또는 반응기의 하류에서 차단과 증가된 압력 강하를 초래하고, 따라서 제어된 작업을 방해할 수 있다. 언급된 고비점 이차 성분의 침착물은 또한 열 교환기의 기능을 손상시키거나 또는 이동 부품이 있는 장치 예컨대 압축기를 손상시킬 수 있다. 스팀-휘발성 화합물 예컨대 플루오레논은 수-작동 쉘링 장치를 통해 진전하고 기체 배출 라인에서 그의 하류에서 침전될 수 있다. 따라서 하류 장치 부분, 예를 들어 압축기로 고체 침착물이 들어가고, 거기서 손상을 일으키는 일반적 위험이 있다.

[0010] US 2012/0130137 A1에는 또한 고비점 부산물의 문제가 언급되어 있다. 특히 프탈산 무수물, 안트라퀴논 및 플루오레논이 언급되어 있고, 상기 부산물은 전형적으로 0.001 내지 0.10 vol%의 농도로 생성물 기체에 존재하는 것으로 보고된다. US 2012/0130137 A1은 전형적으로 5°C 내지 100°C의 개시 온도로, 냉각 액체 (켄칭 탑)와 직접 접촉에 의해 뜨거운 반응기 유출 기체를 냉각시키는 것을 권장한다. 언급된 냉각 액체는 물 및 알칼리 수용

액이다.

- [0011] JP-A 2011-001341에는 공액화 알카디엔으로의 알켄의 산화성 탈수소화 공정을 위한 2-단 냉각이 기재되어 있다. 이는 처음에 산화성 탈수소화로부터 생성물 유출 기체를 300℃ 내지 221℃의 온도로 냉각시키고, 이어서 상기 기체를 99℃ 내지 21℃의 온도로 추가로 냉각시키는 것을 포함한다.
- [0012] JP-A 2013-119530은 ODH 생성물 기체를 물과 직접 접촉에 의해 냉각시키는 쉰칭을 기재하고 있다.
- [0013] JP-A 2013-177380은 생성물 기체 쉰칭에 사용된 가능한 냉각제를 기재하고 있다. 냉각 액체로서 일반적으로 인 용된 것은 포화 탄화수소, 불포화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에스테르, 에테르, 알데히드, 케톤, 아민, 산, 물 및 그의 혼합물이다. 물이 냉각제로서 바람직하다.
- [0014] KR 2013-0036467 및 KR 2013-0036468은 물 및 수산화성 유기 용매의 혼합물을 옥시탈수소화의 생성물 기체 쉰칭 시에 냉각제로서 사용하는 것을 기재하고 있다. 그의 수 혼화성 때문에, 유기 용매의 후처리 및 재생은 고도로 에너지 집중적이고 경제적으로 불리하다.
- [0015] n-부텐을 포함하는 유입 스트림은 전형적으로 액체 형태이다. 상기 스트림은 전형적으로 더 큰 통합된 석유화학 장소 내의 다른 제조 장소로부터 파이프라인을 통해 제공되거나 큰 저장 탱크에 비축된다. 압력 탱크 내에서 C₄ 탄화수소는 전형적으로 실온에서 저장된다.
- [0016] 약 6 내지 7 bar의 전형적인 공정 압력에서 n-부텐의 증발 온도는 약 60℃이다. 따라서, n-부텐-포함 유입 스트림을 증발시키기 위한 열은 > 60℃의 온도를 갖는 열-전달 매질로 제공되어야 한다. n-부텐의 기화의 비열이 상대적으로 높고 ODH 플랜트를 작동시키는 것은 더 큰 질량 유량의 증발을 필요로 하기 때문에, 액체 n-부텐을 증발시키기 위한 열 요건은 매우 높다. 액체 n-부텐-포함 유입 스트림은 일반적으로 가열되고, 저압 스팀을 사용하여 증발된다. 상기 스팀은 일반적으로 약 2 내지 약 5 bar의 압력에서 이용가능하고 약 120℃ 내지 약 150℃의 응축 온도를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 그러나, 저압 스팀은 상대적으로 비싸다. 또한, 증발기의 공정 압력이 저압 스팀 측보다 n-부텐 측에서 더 높을 수 있다는 문제가 있고, 이에 의해 증발기의 튜브 플레이트와 튜브 사이의 연결부에서의 누출이 있는 경우에, 예를 들어 C₄ 탄화수소가 스팀 응축물 내로 들어갈 수 있다. 그러나, 오염된 스팀 응축물은 추가적 사용 전에 처리될 필요가 있고, 이는 추가의 비용을 초래할 수 있다. 게다가, 한편으로는 스팀 응축물 (예를 들어 150℃)과 다른 한편으로는 증발하는 n-부텐-포함 스팀 (약 60℃)의 큰 온도 차이는 증발기에서 불안정한 작동 조건, 예를 들어 핵 비등과 막 비등 사이의 전이에서 고도의 가변성의 불안정한 열 전달을 초래한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 목적은 공지된 방법의 상기 언급된 단점을 해결하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 특정 목적은 액체, n-부텐-포함 유입 스트림의 증발이 큰 추가의 비용을 초래하지 않고 증발 동안 불안정한 작동 조건이 회피되는 경제적인 방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 상기 목적은
- [0020] A) 액체 n-부텐-포함 스트림 a0을 증발시켜 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1을 제공하는 단계;
- [0021] B) 기상 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a1 및 함산소 기체를 적어도 1개의 산화성 탈수소화 구역에 도입하고 n-부텐을 부타디엔으로 산화성 탈수소화하여 부타디엔, 미전환 n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 고비점 2차 성분, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림 b를 수득하는 단계,
- [0022] Ca) 생성물 기체 스트림 b를 적어도 1개의 냉각 구역에서 유기 용매를 포함하는 냉각 매질과 접촉시켜 냉각시키고, 냉각 매질은 냉각 구역으로 적어도 부분적으로 재순환되는 단계,
- [0023] Cb) 고비점 2차 성분이 가능하게는 감소되어진 냉각된 생성물 기체 스트림 b를 적어도 1개의 압축 스테이지에서 압축시켜 적어도 1개의 수성 응축물 스트림 c1 및 부타디엔, n-부텐, 스팀, 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림 c2를 수득하는 단계,

- [0024] D) 산소, 저비점 탄화수소, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 성분을, 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 흡수 매질로 흡수시킴으로써 기체 스트림 c2로부터 기체 스트림 d2로서 제거하여 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림 d2를 수득하고, 후속적으로 C₄ 탄화수소를 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 탈착시켜 C₄ 생성물 기체 스트림 d1을 수득하는 단계를 포함하는, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법이며,
- [0025] 여기서 단계 Ca)로부터 적어도 일부의 재순환된 냉각 매질은 1개 이상의 간접 열 교환기에서 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되고, 적어도 일부의 액체 n-부텐-포함 스트림 a0은 재순환된 냉각 매질에 의한 간접 열 전달에 의해 증발되는 것인, n-부텐으로부터 부타디엔을 제조하는 방법에 의해 달성된다.
- [0026] 본 발명에 따른 방법은 액체, n-부텐-포함 스트림 a0의 증발에 요구된 저압 스팀의 양을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 저압 스팀은 바람직하게는 완전히 피해진다. 따라서 또한 누출의 결과로서 증발될 유기 성분 (n-부텐 및 다른 탄화수소)으로 저압 스팀 응축물이 오염될 위험이 없다. 적어도 본 발명에 따른 방법은 잠재적으로 오염된 저압 스팀 응축물의 양을 감소시킨다.
- [0027] 또한, 재순환된 냉각 매질의 온도와 증발될 n-부텐-포함 스트림 a0의 증발 온도 사이의 작은 온도 차이는, 작은 온도 차이가 자연적으로 핵 비등과 막 비등 사이의 전이 밖에서의 작동으로 이어지기 때문에, 핵 비등과 막 비등 사이의 전이에서 가변성의 불안정한 열 전달의 문제를 해결한다.
- [0028] 열 전달 동안 재순환된 냉각 매질과 증발될 스트림 a0 사이의 온도 차이는 일반적으로 2°C 내지 40°C, 바람직하게는 2°C 내지 30°C이다.
- [0029] 열 전달 동안 재순환된 냉각 매질의 온도는 일반적으로 80°C 내지 60°C의 범위, 바람직하게는 66°C 내지 60°C의 범위이다.
- [0030] 일반적으로, 액체 n-부텐-포함 스트림 a0의 증발 온도는 30°C 내지 70°C, 바람직하게는 35°C 내지 65°C의 범위이다. 액체 n-부텐-포함 스트림 a0은 일반적으로 4 내지 8 bar, 바람직하게는 5 내지 7 bar의 압력이다.
- [0031] 적어도 일부의 재순환된 냉각 매질이 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 간접 열 교환기는 바람직하게는 플로팅 헤드 및 증기 분리 스페이스 (예를 들어 TEMA BES 유형)을 갖는 직쇄형-튜브 열 교환기이다.
- [0032] 게다가, 추가의 열 교환기는 저압 스팀에 의해 작동될 수 있고, 즉, n-부텐-포함 유입 기체 스트림 a0을 증발시키는데 필요한 총 열 에너지의 일부는 여전히 저압 스팀에 의해 제공될 수 있다.
- [0033] 단계 Ca)에 사용된 냉각 매질이 유기 용매로서 1종 이상의 방향족 탄화수소를 포함하는 경우에 바람직하고, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 모노-, 디- 및 트리에틸벤젠, 모노-, 디- 및 트리아프로필벤젠 및 그의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0034] 냉각 매질은 수성 상 및 유기 상을 포함할 수 있다.
- [0035] 냉각 매질이 수성 상 및 유기 상을 포함하는 경우, 수성 상의 적어도 일부가 상 분리에 의해 수성 상으로부터 제거되고 제거된 수성 상은 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 적어도 일부의 유기 상이 제거되고 제거된 유기 상은 액체 n-부텐-포함 스트림 a0과 열 접촉되는 것이 가능하다.
- [0036] 본 발명의 한 실시양태에서 냉각 매질은 수성 상 및 유기 상을 포함한다. 켄칭 회로의 연속 작업은 회로가 2종의 상호 불혼화성 냉각제와 함께 작동되는 경우에 보다 오랫동안 가능할 수 있다. 추가로, 연속 작업은 켄칭 칼럼에 진입 시에 2종의 불혼화성 용매가 특정한 비로 존재하는 경우에 특히 장기간 가능하다. 추가로, 연속 작업은 켄칭 칼럼에 진입 시에 2종의 불혼화성 용매가 서로 친밀하게 분산되는 경우에 특히 장기간 가능하다.
- [0037] 이러한 실시양태에서 냉각 스테이지 Ca)는 1종 이상의 용매 및 수성 상의 2상 분산액을 사용한다. 켄칭 시의 생성물 기체 스트림의 급속 냉각은 고비점 2차 성분의 응축을 유발한다. 유기 용매는 일반적으로, ODH 반응기의 하류에 있는 플랜트 부품에서 침착물 및 차단물을 초래할 수 있는 고비점 부산물에 대해 물 또는 수성 알칼리성 용액보다 훨씬 더 높은 용해능을 갖는다. 바람직하게 사용되는 유기 용매는 방향족 탄화수소, 특히 바람직하게는 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 모노-, 디- 및 트리에틸벤젠, 모노-, 디- 및 트리아프로필벤젠 및 그의 혼합물이다.
- [0038] 순환 냉각 매질 중의 부가적인 수성 상의 존재는 켄칭 회로에서 특히 냉각제가 켄칭 칼럼으로 진입하는 노즐의 영역에서만 아니라, 예를 들어 냉각제 회로의 펌프에서 및 회로의 부피 유량을 측정하는 분석 기기에서 차단

물의 효과적인 방지를 달성할 수 있다. 이는 응축된 고비점 2차 성분이 유기 용매 중에서는 단지 낮은 용해도를 갖지만 물 또는 수용액 중에서는 보다 상당히 우수한 용해도를 갖는 물질을 또한 포함한다는 사실에 기인한다. 이는 점착성 물질이 유기 및 수성 상 중에 용해되게 하며, 이에 의해 코크스상 불용성 고체가 냉각제 회로에 분산되도록 유지되고, 플랜트 부품 예컨대 노즐 상에서 침착되지 않고 그 안의 차단물로 이어지지 않는 결과를 갖는다는 것이다.

[0039] 접촉 전 냉각 스테이지 (켄칭 스테이지)에 진입 시에 상 비, 즉 냉각 매질의 수성 상의 질량 대 유기 상의 질량의 비는 냉각제 회로에 첨가되는 수성 및 유기 냉각제의 유량, 생성물 기체 스트림에 존재하는 스팀의 유량, 냉각 스테이지에서 배출된 스팀 및 유기 냉각제의 유량, 및 냉각제 회로로부터 유출 스트림 (피징)으로서 회수된 수성 및 유기 상의 유량을 통해 결정된다. 상 비는 바람직하게는 0.15:1 이하, 보다 바람직하게는 0.18:1 이하, 특히 0.2:1 이하 및 100:1 이상, 바람직하게는 10:1 이상, 보다 바람직하게는 2:1 이상, 특히 1:1 이상이다.

[0040] 냉각 매질은 냉각 구역으로 진입 시 둘 다의 상이 매우 완전한 분산을 나타내는 경우가 바람직하다. 냉각 매질의 고도의 분산은 예를 들어 회로 내에 적합한 혼합기를 설치함으로써 실시할 수 있다. 혼합기의 유형은 여기서 특별한 제한을 받지 않고, 교반기, 정적 혼합기 및 오리피스 혼합기를 포함한다.

[0041] 냉각 매질은 일반적으로 1개 이상의 노즐을 통하여 냉각 구역(들)에 도입된다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 적어도 1000의 레이놀즈 수 Re를 갖는 흐름이 이 노즐(들)에서 발생한다. 전원 입력은 여기서 적어도 10^3 W/m^3 이다. 특히, 이에 의해 냉각 구역에 진입 시에 냉각 매질의 각각의 상의 각각의 성분 에 대한 변동 계수가 1 미만인 2개 상의 이와 같은 완전한 분산을 달성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 하기한 실시양태는 본 발명에 따른 방법의 바람직하거나 특히 바람직한 버전이다:

[0043] 스테이지 Ca)는 복수의 스테이지 Ca1) 내지 Can), 바람직하게는 2개 스테이지 Ca1) 및 Ca2)에서 수행된다. 여기서, 적어도 일부의 냉각 매질은 제2 스테이지 Ca2)을 통해 통과한 후 제1 스테이지 Ca1)에 냉각제로서 공급될 수 있다.

[0044] 스테이지 Cb)는 일반적으로 적어도 1개의 압축 스테이지 Cba) 및 적어도 1개의 냉각 스테이지 Cbb)를 포함한다. 적어도 1개의 냉각 스테이지 Cbb)에서, 압축 스테이지 Cba)에서 압축된 기체가 냉각제와 접촉되는 경우 바람직하다. 냉각 스테이지 Cbb)의 냉각제가 스테이지 Ca)에서 냉각제로서 사용된 동일한 유기 용매를 포함하는 경우 특히 바람직하다. 한 가지 특히 바람직한 버전에서, 이 냉각제의 적어도 일부는 적어도 하나의 냉각 스테이지 Cbb)를 통과한 후 냉각제로서 스테이지 Ca)로 공급된다.

[0045] 스테이지 Cb)가 복수의 압축 스테이지 Cba1) 내지 Cban) 및 냉각 스테이지 Cbb1) 내지 Cbbn), 예를 들어 4개의 압축 스테이지 Cba1) 내지 Cba4) 및 4개의 냉각 스테이지 Cbb1) 내지 Cbb4)를 포함하는 경우가 바람직하다.

[0046] 바람직하게는, 단계 D)는 단계 Da) 내지 Dc)를 포함한다:

[0047] Da) 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 고비점 흡수 매질로 흡수시켜 C₄-탄화수소-적재 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림 d2를 수득하는 단계,

[0048] Db) 비응축성 기체 스트림으로 스트리핑함으로써 단계 Da)로부터의 C₄-탄화수소-적재 흡수 매질 스트림으로부터 산소를 제거하는 단계, 및

[0049] Dc) 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 C₄ 탄화수소를 탈착시켜 C₄ 탄화수소로 본질적으로 이루어지며 100 ppm 미만의 산소를 포함하는 C₄ 생성물 기체 스트림 d1을 수득하는 단계.

[0050] 바람직하게는, 단계 Da)에 사용되는 고비점 흡수 매질은 방향족 탄화수소 용매, 보다 바람직하게는 단계 Ca)에 사용되는 방향족 탄화수소 용매, 특히 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌 또는 그의 혼합물이다.

[0051] 단계 D)에 이어서 추가의 단계 E) 및 F)가 수행되는 경우가 바람직하다:

[0052] E) C₄ 생성물 스트림 d1을, 부타디엔-선택적 용매와의 추출 증류에 의해 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1 및 n-부텐을 포함하는 스트림 e2로 분리하는 단계,

- [0053] F) 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 e1을 증류시켜 선택적 용매로 본질적으로 이루어진 스트림 f1 및 부타디엔을 포함하는 스트림 f2를 수득하는 단계.
- [0054] 단계 A)는 n-부텐-포함 유입 기체 스트림을 제공하는 것을 포함한다.
- [0055] 순수한 n-부텐 (1-부텐 및/또는 시스-/트랜스-2-부텐) 뿐만 아니라 부텐을 포함하는 기체 혼합물이 유입 기체 스트림으로서 사용가능하다. 이러한 기체 혼합물은, 예를 들어, n-부탄의 비산화성 탈수소화에 의해 수득될 수 있다. 주요 성분으로서 n-부텐 (1-부텐 및 시스/트랜스-2-부텐)을 포함하고, 부타디엔 및 이소부텐의 제거에 의해 나프타 크래킹으로부터의 C₄ 분획으로부터 수득된 분획을 사용하는 것이 또한 가능하다. 순수한 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐 또는 그의 혼합물을 포함하고 에틸렌의 이량체화에 의해 수득된 기체 혼합물이 또한 유입 기체로서 사용가능하다. 유입 기체로서 사용가능한 추가의 혼합물은 유동상 촉매성 분해 (FCC)에 의해 수득된 n-부텐-포함 기체 혼합물이다.
- [0056] 액체 n-부텐-포함 스트림은 일반적으로 n-부텐 (1-부텐, 시스-/트랜스-2-부텐) 50 내지 100 wt%, 이소부텐 0 내지 10 wt%, n-부탄 0 내지 50 wt%, 이소부탄 0 내지 20 wt%, C₁, C₂ 및 C₃ 탄화수소 0 내지 10 wt%, 및 C₅⁺ 탄화수소 0 내지 10 wt%를 포함한다.
- [0057] 스트림 a0은 일반적으로 4 내지 8 bar, 바람직하게는 5 내지 7 bar의 압력이다. 상기 스트림의 증발 온도는 일반적으로 30°C 내지 70°C, 바람직하게는 35°C 내지 65°C이다.
- [0058] 단계 B)는 적어도 1개의 탈수소화 구역으로 n-부텐-포함 유입 기체 스트림 및 적어도 1종의 환산소 기체를 도입하고, 옥시탈수소화 촉매의 존재 하에 기체 혼합물에 존재하는 부텐을 부타디엔으로 산화적으로 탈수소화하는 것을 포함한다.
- [0059] 옥시탈수소화에 적합한 촉매는 일반적으로, 철을 일반적으로 추가적으로 포함하는 Mo-Bi-O-함유 다중금속 산화물 시스템을 기반으로 한다. 일반적으로, 촉매 시스템은 추가로 부가적인 성분, 예를 들어 칼륨, 세슘, 마그네슘, 지르코늄, 크로뮴, 니켈, 코발트, 카드뮴, 주석, 납, 게르마늄, 란타넘, 망가니즈, 텅스텐, 인, 세륨, 알루미늄 또는 규소를 포함한다. 철-함유 페라이트가 또한 촉매로서 제안된 바 있다.
- [0060] 하나의 바람직한 실시양태에서, 다중금속 산화물은 코발트 및/또는 니켈을 포함한다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 다중금속 산화물은 크로뮴을 포함한다. 추가의 바람직한 실시양태에서, 다중금속 산화물은 망가니즈를 포함한다.
- [0061] Mo-Bi-Fe-O-함유 다중금속 산화물의 예는 Mo-Bi-Fe-Cr-O- 또는 Mo-Bi-Fe-Zr-O-함유 다중금속 산화물을 포함한다. 예를 들어, US 4,547,615 (Mo₁₂BiFe_{0.1}Ni₈ZrCr₃K_{0.2}O_x 및 Mo₁₂BiFe_{0.1}Ni₈AlCr₃K_{0.2}O_x), US 4,424,141 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}P_{0.5}K_{0.1}O_x + SiO₂), DE-A 25 30 959 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}Cr_{0.5}K_{0.1}O_x, Mo_{13.75}BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}Ge_{0.5}K_{0.8}O_x, Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}Mn_{0.5}K_{0.1}O_x 및 Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}La_{0.5}K_{0.1}O_x), US 3,911,039 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}Sn_{0.5}K_{0.1}O_x), DE-A 25 30 959 및 DE-A 24 47 825 (Mo₁₂BiFe₃Co_{4.5}Ni_{2.5}W_{0.5}K_{0.1}O_x)에 바람직한 시스템이 기재되어 있다.
- [0062] 적합한 다중금속 산화물 및 그의 제조는 추가적으로 US 4,423,281 (Mo₁₂BiNi₈Pb_{0.5}Cr₃K_{0.2}O_x 및 Mo₁₂Bi₉Ni₇Al₃Cr_{0.5}K_{0.5}O_x), US 4,336,409 (Mo₁₂BiNi₆Cd₂Cr₃P_{0.5}O_x), DE-A 26 00 128 (Mo₁₂BiNi_{0.5}Cr₃P_{0.5}Mg_{7.5}K_{0.1}O_x + SiO₂) 및 DE-A 24 40 329 (Mo₁₂BiCo_{4.5}Ni_{2.5}Cr₃P_{0.5}K_{0.1}O_x)에 기재되어 있다.
- [0063] 몰리브데넘 및 적어도 1종의 추가의 금속을 포함하는 특히 바람직한 촉매 활성 다중금속 산화물은 화학식 Ia를 갖는다:
- [0064] <화학식 Ia>
- [0065] Mo₁₂Bi_zFe₃Co_zNi₄Cr_zX¹_fX²_gO_y
- [0066] 여기서,
- [0067] X¹ = Si, Mn 및/또는 Al이고,

- [0068] $X^2 = \text{Li, Na, K, Cs}$ 및/또는 Rb이고,
- [0069] $0.2 \leq a \leq 1$,
- [0070] $0.5 \leq b \leq 10$,
- [0071] $0 \leq c \leq 10$,
- [0072] $0 \leq d \leq 10$,
- [0073] $2 \leq c + d \leq 10$
- [0074] $0 \leq e \leq 2$,
- [0075] $0 \leq f \leq 10$,
- [0076] $0 \leq g \leq 0.5$,
- [0077] $y =$ 전하 중성의 전제조건 하에 Ia에서의 산소 이외의 원소의 원자가 및 빈도에 의해 결정되는 수이다.
- [0078] 촉매 활성 옥시드 물질이 2종의 금속 Co 및 Ni, 오직 Co ($d = 0$)을 포함하는 촉매가 바람직하다. X^1 은 바람직하게는 Si 및/또는 Mn이고 X^2 는 바람직하게는 K, Na 및/또는 Cs이고, 이는 $X^2 = \text{K}$ 인 경우 특히 바람직하다.
- [0079] 일반적으로 분자 산소를 포함하는 기체는 10 vol% 초과, 바람직하게는 15 vol% 초과, 보다 더 바람직하게는 20 vol%의 분자 산소를 포함한다. 상기 기체는 바람직하게는 공기이다. 분자 산소의 함량의 상한은 일반적으로 50 vol% 이하, 바람직하게는 30 vol% 이하, 보다 더 바람직하게는 25 vol% 이하이다. 분자 산소를 포함하는 기체는 추가로 임의의 바람직한 불활성 기체를 포함할 수 있다. 가능한 불활성 기체의 예는 질소, 아르곤, 네온, 헬륨, CO, CO₂ 및 물을 포함한다. 질소의 경우, 불활성 기체의 양은 일반적으로 90 vol% 이하, 바람직하게는 85 vol% 이하, 보다 더 바람직하게는 80 vol% 이하이다. 질소 이외의 구성 성분의 경우에, 상기 양은 일반적으로 10 vol% 이하, 바람직하게는 1 vol% 이하이다.
- [0080] n-부텐이 완전히 전환되는 산화성 탈수소화를 수행하기 위해서, 산소 : n-부텐의 몰비가 적어도 0.5인 기체 혼합물이 바람직하다. 0.55 내지 10의 산소 : n-부텐 비로 작동시키는 것이 바람직하다. 이 값은 유입 기체를 산소 또는 1종 이상의 함산소 기체, 예를 들어 공기, 및 임의로 추가적인 불활성 기체 또는 스팀과 혼합함으로써 조정될 수 있다. 이어서, 수득된 함산소 기체 혼합물은 옥시탈수소화에 공급된다.
- [0081] 옥시탈수소화의 반응 온도는 일반적으로 반응관을 둘러싸는 열-전달 매질에 의해 제어된다. 이러한 유형의 적합한 액체 열-전달 매질의 예는 염 예컨대 질산칼륨, 아질산칼륨, 아질산나트륨 및/또는 질산나트륨의 용융물, 및 금속 예컨대 나트륨, 수은 및 다양한 금속의 합금의 용융물을 포함한다. 그러나, 이온성 액체 또는 열-전달 오일은 또한 사용될 수 있다. 열-전달 매질의 온도는 220 °C 내지 490°C, 바람직하게는 300 °C 내지 450°C, 보다 바람직하게는 350 °C 내지 420°C이다.
- [0082] 수행하는 반응의 발열의 결과는, 반응 동안, 반응기 내부의 특정 부분의 온도가 열-전달 매질의 온도보다 더 높아 핫스팟 형성으로 이어질 수 있다는 것이다. 핫스팟의 위치 및 크기는 반응 조건에 의해 결정되지만, 이는 또한 촉매 층의 희석 비 또는 혼합된 가스의 유량을 통해 조절될 수 있다. 핫스팟과 열 전달 매질 사이의 온도 차이는 일반적으로 1°C 내지 150°C, 바람직하게는 10°C 내지 100°C, 보다 바람직하게는 20°C 내지 80°C이다. 촉매 층의 단부에서의 온도는 열 전달 매질의 온도에 비해 일반적으로 0°C 내지 100°C, 바람직하게는 0.1°C 내지 50°C, 보다 바람직하게는 1°C 내지 25°C 더 높다.
- [0083] 옥시탈수소화는 선행 기술에 공지된 임의의 고정층 반응기, 예를 들어 단계적 오븐, 고정층 관형 반응기, 또는 셸 및 튜브 반응기, 또는 플레이트 열 교환기 반응기에서 수행될 수 있다. 셸 및 튜브 반응기가 바람직하다.
- [0084] 바람직하게는, 산화성 탈수소화는 고정층 관형 반응기 또는 고정층 셸 및 튜브 반응기에서 수행된다. 반응관은 (셸 및 튜브 반응기의 다른 요소와 유사하게) 일반적으로 강철로 제조된다. 반응관의 벽 두께는 전형적으로 1 내지 3 mm이다. 그의 내경은 일반적으로 (균일하게) 10 내지 50 mm 또는 15 내지 40 mm, 빈번하게 20 내지 30 mm이다. 셸 및 튜브 반응기에 수용된 반응관의 수는 일반적으로 전체가 적어도 1,000개, 또는 3,000개, 또는 5,000개, 바람직하게는 적어도 10,000개이다. 셸 및 튜브 반응기 내에 수용된 반응관의 개수는 흔히 15,000 내지 30,000개 또는 40,000개 이하 또는 50,000개 이하이다. 반응관의 길이는 보통 수 미터로 연장되며, 전형적

인 반응관 길이는 1 내지 8 m, 빈번하게 2 내지 7 m, 다수의 경우에 2.5 내지 6 m 범위이다.

- [0085] 본 발명은 도 1 내지 4와 관련하여 하기에서 보다 특히 규명된다.
- [0086] 액체 n-부텐-포함 스트림 a0은 열 교환기 0에서, 켄칭 스테이지(3)로부터의 재순환된 냉각 매질 또는 재순환된 냉각 매질의 일부, 예를 들어 수성 상과 열 접촉된다.
- [0087] ODH 반응기(1)에 설치된 촉매 층은 단일 층 또는 2개 또는 일련의 가변 층 (구조화 층으로 칭함)으로 이루어질 수 있다. 이들 층은 순수한 촉매로 이루어질 수 있거나 또는 유입 기체 또는 반응으로부터의 생성물 기체의 성분과 반응하지 않는 물질로 희석될 수 있다. 추가로, 촉매 층은 모든-활성 물질 또는 지지된 코팅된 촉매의 형태로 이루어질 수 있다.
- [0088] 산화성 탈수소화를 빠져나간 생성물 기체 스트림(2)은 부타디엔 뿐만 아니라 일반적으로 또한 미전환 1-부텐 및 2-부텐, 산소 및 스팀을 포함한다. 일반적으로, 상기 스트림은 추가로 일산화탄소, 이산화탄소, 불활성 기체 (주로 질소), 저비점 탄화수소 예컨대 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜, 부탄 및 이소부탄, 가능하게는 수소 및 가능하게는 산소화물로서 공지되어 있는 산소-함유 탄화수소를 2차 성분으로서 포함한다. 산소화물은, 예를 들어 포름알데히드, 푸란, 아세트알데히드, 아세트산, 말레산 무수물, 포름산, 메타크롤레인, 아크롤레인, 프로피온알데히드, 메타크릴산, 크로톤알데히드, 크로톤산, 프로피온산, 아크릴산, 메틸 비닐 케톤, 스티렌, 벤즈알데히드, 벤조산, 프탈산 무수물, 플루오레논, 안트라퀴논 및 부티르알데히드일 수 있다.
- [0089] 반응기 유출구에서의 생성물 기체 스트림(2)은 촉매 층의 단부에서의 온도에 근접한 온도를 특징으로 한다. 이어서, 생성물 기체 스트림은 150 내지 400°C, 바람직하게는 160°C 내지 300°C, 보다 바람직하게는 170°C 내지 250°C의 온도로 된다. 온도를 목적하는 범위 내로 유지하기 위해, 생성물 기체 스트림이 유동하는 라인을 단열 시키거나 또는 열 교환기를 사용하는 것이 가능하다. 이 열 교환기 시스템은 상기 시스템이 목적하는 수준에서 생성물 기체의 온도를 유지하는데 사용될 수 있는 한 임의의 바람직한 유형일 수 있다. 열 교환기의 예는 나선형 열 교환기, 플레이트 열 교환기, 이중 튜브 열 교환기, 다중튜브 열 교환기, 보일러-나선형 열 교환기, 보일러-셸 열 교환기, 액체-액체 접촉 열 교환기, 공기 열 교환기, 직접 접촉 열 교환기 및 핀 튜브 열 교환기를 포함한다. 생성물 기체의 온도가 목적하는 온도로 조정되는 동안에, 생성물 기체에 존재하는 일부의 고비점 부산물이 침전될 수 있기 때문에, 이에 따라 열 교환기 시스템은 바람직하게는 2개 이상의 열 교환기를 포함해야 한다. 제공되는 2개 이상 열 교환기가 열 교환기에서 수득된 생성물 기체의 분산된 냉각을 가능하게 하기 위해 병렬로 배열되는 경우, 열 교환기에 침적된 고비점 부산물의 양은 감소하고 따라서 그의 유효 수명이 연장된다. 상기 언급된 방법에 대한 대안으로서, 제공되는 2개 이상의 열 교환기가 병렬로 배열될 수 있다. 생성물 기체는 1개 이상의, 그러나 전부가 아닌 열 교환기에 공급되며, 이것은 특정 작동 기간 후에 다른 열교환기로 이어진다. 이 방법에서, 냉각을 계속할 수 있고, 반응열의 일부를 회수할 수 있고, 그와 동시에, 열교환기 중 하나에 침착된 고비점 부산물을 제거할 수 있다. 고비점 부산물을 용해시킬 수 있는 한, 상기 언급된 유기 용매로서 임의의 용매를 사용하는 것이 가능하다. 예는 방향족 탄화수소 용매, 예를 들어 톨루엔 및 크실렌, 및 알칼리성 수성 용매, 예를 들어 수산화나트륨의 수용액이다.
- [0090] 이어서, 대부분의 고비점 2차 성분 및 물은 냉각 및 압축에 의해 생성물 기체 스트림(2)으로부터 제거된다. 본 발명에 따라 냉각은 유기 용매를 포함하고 한 실시양태에서는 수성 및 유기 상을 포함한 냉각 매질과 접촉시킴으로써 실시된다. 이 스테이지는 또한 이하에서 켄칭으로서 지칭된다. 이러한 켄칭은 단지 1개의 스테이지 (도 1 내지 3에서의 (3)) 또는 복수의 스테이지 (예를 들어, 도 1 내지 3에서의 (3, 8))로 이루어질 수 있다. 이어서 생성물 기체 스트림(2)은 냉각 매질(6)과 직접적으로 접촉되고 이에 의해 냉각된다. 유기 상은 유기 용매, 바람직하게는 방향족 탄화수소, 보다 바람직하게는 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 모노-, 디- 및 트리에틸벤젠의 모든 가능한 구조 이성질체 또는 그의 혼합물을 포함한다. 또한 1013.25 hPa에서 120°C 초과와 비점을 갖는 방향족 탄화수소 또는 그의 혼합물이 바람직하다.
- [0091] 켄칭(3)의 상류에 열 교환기의 존재 및 온도 수준에 따라, 생성물 기체(2)의 온도는 일반적으로 100°C 내지 440°C이다. 생성물 기체는 켄칭 스테이지(3)에서 냉각 매질과 접촉된다. 수성 상 및 유기 상으로 구성된 2상 냉각 매질이 사용되는 경우, 냉각 매질은 바람직하게는 노즐을 통해 도입되어 한편으로는 수성 상과 유기 상, 다른 한편으로는 2상의 냉각 매질과 생성물 기체의 가능한 혼합을 가장 효율적으로 달성할 것이다. 동일한 목적은 켄칭 스테이지에 내부구조물, 예를 들어 추가의 노즐을 도입함으로써 제공될 수 있으며, 그를 통해 생성물 기체 및 냉각 매질이 함께 통과한다. 켄칭에의 냉각제 유입구는 냉각제 유입구의 영역에서 침착물에 의한 폐쇄가 최소화되도록 설계된다.

- [0092] 제1 켄칭 스테이지(3)은 일반적으로 생성물 기체(2)를 5℃ 내지 180℃, 바람직하게는 30℃ 내지 130℃, 보다 더 바람직하게는 50℃ 내지 110℃로 냉각시킨다. 유입구에서의 냉각 매질(6)의 온도는 일반적으로 5℃ 내지 200℃, 바람직하게는 20℃ 내지 120℃, 보다 바람직하게는 30℃ 내지 90℃일 수 있다. 제1 켄칭 스테이지(3)에서의 압력은 특별히 제한받지는 않지만, 일반적으로 0.01 내지 5 bar (g), 바람직하게는 0.1 내지 2 bar (g), 보다 바람직하게는 0.2 내지 3 bar (g)일 수 있다. 켄칭 스테이지(3)는 일반적으로 냉각 탑이다. 냉각 탑에 사용되는 냉각 매질(6)은 켄칭 회로에서 순환 형태로 사용된다. 순환은 적합한 펌프를 통해 보장될 수 있다. 켄칭 회로에서의 냉각 매질의 온도는 임의로 열 교환기에 의해 제어될 수 있다. 시간당 리터 단위의 냉각 매질의 순환 유량은 시간당 그램 단위의 부타디엔의 질량 유량에 대하여 일반적으로 0.0001 내지 5 l/g, 바람직하게는 0.001 내지 1 l/g, 보다 바람직하게는 0.002 내지 0.2 l/g일 수 있다.
- [0093] 저부의 2상 냉각 매질(6)의 온도는 일반적으로 15℃ 내지 210℃, 바람직하게는 25℃ 내지 130℃, 특히 바람직하게는 35℃ 내지 95℃일 수 있다. 생성물 기체(2)의 온도, 압력 및 물 함량에 따라, 제1 켄칭 스테이지(3)에서 물의 응축이 추가적으로 존재할 수 있다. 2차 성분에 의한 유기 상 및 수성 상의 로딩은 시간이 지나면서 증가하기 때문에, 냉각 매질의 일부는 퍼지 스트림(6b)으로서 순환으로부터 회수될 수 있고, 순환하는 양은 보다 적게 적재된 유기 상(5a) 및 보다 적게 적재된 수성 상(4a)을 첨가함으로써 일정하게 유지될 수 있다. 배출량 대 첨가량의 비는 생성물 기체의 증기 로딩 및 제1 켄칭 스테이지의 단부에서의 생성물 기체의 온도에 따라 달라진다. 공급 및 인출을 위한 위치에 대해서는 어떠한 제한도 받지 않는다. 이들은, 예를 들어, 펌프 또는 열 교환기의 상류 또는 하류에 있을 수 있다.
- [0094] 켄칭 스테이지(3)의 저부에서, 주로 수성 상(4)이 형성될 수 있으며, 이는 수용성 2차 성분을 추가적으로 포함할 수 있다. 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 상은 켄칭 스테이지(3)의 저부로부터 회수되고 재순환될 수 있다. 도 3에 도시한 바와 같이, 수성 상(4)은 또한 추가의 상 분리기에서 제거될 수 있다. 상기 상 분리는 예를 들어 켄칭 회로 내에 존재할 수 있다. 수성 상(4)은 적어도 부분적으로 켄칭으로 재순환된다. 유기 상(5)은 또한 적어도 부분적으로 켄칭으로 재순환된다. 퍼지 스트림(6b) 대신에 또는 그에 추가로, 물 퍼지 스트림(4b) 및 유기 퍼지 스트림(5b)이 또한 제거될 수 있다.
- [0095] 도 1에 따르면, 2상 냉각 매질(6)은 열 교환기(0)에서 액체 n-부텐-포함 유입 스트림 a0과 열 접촉된다. 도 2 및 3에 따르면, 2상 냉각 매질(6)의 제거된 수성 상(4)은 열 교환기(0)에서 액체 n-부텐-포함 유입 스트림 a0과 열 접촉된다.
- [0096] 하나의 바람직한 실시양태에서, 켄칭은 2개의 스테이지 (도 1 내지 3에 따르면 스테이지(3 및 8a) 포함), 즉 스테이지 Ca)를 포함하고, 생성물 기체 스트림 b가 냉각 매질과 접촉되는 2개의 냉각 스테이지 Ca1) 및 Ca2)를 포함한다. 한 실시양태에서 적어도 제1 켄칭 스테이지에서의 냉각 매질은 2상이다. 이들 2개의 켄칭 스테이지는 별개의 냉각 탑 또는 공통의 냉각 탑에 존재할 수 있다.
- [0097] 가능하게는 2차 성분이 감소되어진 냉각된 생성물 기체 스트림(7a)이 제2 켄칭 스테이지(8a)에 공급된다. 이 스테이지에서, 상기 스트림은 다시 냉각 매질(11a)과 접촉된다. 냉각 매질(11a)은 2상일 수 있고, 수성 상 및 유기 상을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 매질은 또한 유기 용매로 주로 또는 독점적으로 이루어질 수 있다.
- [0098] 바람직하게는, 유기 용매는 방향족 탄화수소, 보다 바람직하게는 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌, 모노-, 디- 및 트리에틸벤젠의 모든 가능한 구조 이성질체 및 모노-, 디- 및 트라이소프로필벤젠의 모든 가능한 구조 이성질체 또는 그의 혼합물을 포함한다. 바람직한 것은 또한 1013.25 hPa에서 120℃ 초과인 비점을 갖는 방향족 탄화수소, 또는 그의 혼합물이다. 상기 용매는 바람직하게는 제1 켄칭 스테이지에서 사용된 동일한 유기 용매이다.
- [0099] 생성물 기체는 제2 켄칭 스테이지(8a)의 기체 유출구에 도달하기 전에 일반적으로 5℃ 내지 100℃, 바람직하게는 15℃ 내지 85℃, 바람직하게는 20℃ 내지 70℃로 냉각된다. 냉각제는 생성물 기체에 향류로 공급될 수 있다. 이러한 경우에, 냉각제 유입구에서의 냉각제 매질(11a)의 온도는 5℃ 내지 100℃, 바람직하게는 15℃ 내지 85℃, 특히 30℃ 내지 70℃일 수 있다. 제2 켄칭 스테이지(8a)에서의 압력은 특별히 제한받지는 않지만, 일반적으로 0.01 내지 4 bar (g), 바람직하게는 0.1 내지 2 bar (g), 보다 바람직하게는 0.2 내지 1 bar (g)이다. 제2 켄칭 스테이지(8a)는 바람직하게는 냉각 탑이다. 냉각 탑에 사용되는 냉각 매질(11a)은 켄칭 회로에서 순환 방식으로 사용된다. 시간당 리터 단위의 냉각 매질(11a)의 순환 유량은 시간당 그램 단위의 부타디엔의 질량 유량에 대하여 일반적으로 0.0001 내지 5 l/g, 바람직하게는 0.001 내지 1 l/g, 보다 바람직하게는 0.002 내지 0.2 l/g일 수 있다.

- [0100] 2차 성분에 의한 냉각 매질(11a)의 로딩은 시간이 지나면서 증가하기 때문에, 냉각 매질의 일부는 퍼지 스트림(11ba)으로서 순환으로부터 회수될 수 있고 순환하는 양은 보다 적게 적재된 유기 상(10a), 및 임의로, 보다 적게 적재된 수성 상(9a)를 첨가함으로써 일정하게 유지될 수 있다.
- [0101] 저부의 냉각 매질(11a)의 온도는 일반적으로 20°C 내지 210°C, 바람직하게는 35°C 내지 120°C, 보다 바람직하게는 45°C 내지 85°C일 수 있다. 생성물 기체(7a)의 온도, 압력 및 물 함량에 따라, 제2 켄칭 스테이지(8a)에서 물의 응축이 추가적으로 존재할 수 있다. 이 경우에, 추가의 수성 상이 저부에서 형성될 수 있다. 수성 상은 또한 추가의 상 분리기에서 제거될 수 있다. 상기 상 분리기는 예를 들어 켄칭 회로 내에 존재할 수 있다. 수성 상은 회수되거나 적어도 부분적으로 켄칭으로 재순환될 수 있다. 상 분리기는 대안적으로 예를 들어 퍼지 스트림(11ba)에 배치될 수 있다.
- [0102] 수성 상은 적어도 부분적으로 퍼지 스트림으로서 회수되거나 적어도 부분적으로 켄칭으로 재순환될 수 있다. 마찬가지로, 유기 상은 적어도 부분적으로 퍼지 스트림으로서 회수되거나 적어도 부분적으로 켄칭으로 재순환될 수 있다.
- [0103] 각각의 켄칭 스테이지의 회로에서의 공급 및 인출을 위한 위치는 특별한 제한을 받지 않는다. 이들은, 예를 들어 펌프 또는 열 교환기의 상류 또는 하류에 있을 수 있다. 추가로, 켄칭 회로에서의 열 교환기(들)의 위치는 특별한 제한을 받지 않는다. 부분적으로 상-분리된 켄칭 회로의 경우에, 열 교환기는 하나 또는 둘 다의 회로에, 또는 오직 재조합 회로에만 배치될 수 있다. 대안적으로, 열 교환기가 전적으로 피해지고 켄칭 냉각이 냉각제의 증발에 의해 단독으로 수반되는 것이 가능하다. 추가로, 순환 펌프의 위치는 특별한 제한을 받지 않는다. 순환 스트림에서의 상 분리기의 경우에, 예를 들어 펌프가 상 분리기의 상류에 존재할 수 있거나, 또는 1개의 펌프가 각각의 상-분리된 회로에 존재할 수 있다.
- [0104] 생성물 기체 및 냉각 매질의 최적의 가능한 접촉을 달성하기 위해, 제2 켄칭 스테이지(8a)는 내부구조물을 포함할 수 있다. 이러한 내부구조물의 예는 버블-캡, 원심분리 및/또는 체 트레이, 구조화 패킹, 예를 들어 100 내지 1000 m²/m³의 비표면적을 갖는 시트 금속 패킹을 포함하는 칼럼 예컨대 멜라팍(Mellapak)® 250 Y, 및 랜덤-패킹 칼럼을 포함한다.
- [0105] 켄칭 스테이지의 냉각제 회로는 서로 분리되거나 또는 서로 연결될 수 있다. 예를 들어, 스트림(11ba)의 일부는 스트림(6)에 공급되고 스트림(4a 및/또는 5a)을 적어도 부분적으로 대체할 수 있다. 순환하는 스트림의 목적하는 온도는 적합한 열 교환기를 통해 설정될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태에서 냉각 스테이지 Ca)는 이어서 2개의 스테이지에서 수행되고, 제2 스테이지 Ca2)으로부터의 2차-성분-적재된 유기 용매는 제1 스테이지 Ca1)에 통과된다. 제2 스테이지 Ca2)로부터 회수된 유기 용매는 제1 스테이지 Ca1)로부터 회수된 유기 용매에 비해 감소된 양의 2차 성분을 포함한다.
- [0107] 스테이지 Ca)는 또한 스테이지 Ca1) 내지 Can)의 복수의 스테이지에서 수행될 수 있고, 3개의 스테이지 Ca1), Ca2) 및 Ca3)에서 수행하는 것이 특히 바람직하다. 여기서, 적어도 일부의 냉각 매질은 제3 스테이지 Ca3)을 통과한 후 제2 스테이지 Ca2)에 냉각제로서 공급될 수 있다.
- [0108] 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 켄칭은 3개의 스테이지 (도 1 내지 3에 따르면, 스테이지(3, 8a 및 8b) 포함)를 포함하고, 즉 스테이지 Ca)는 생성물 기체 스트림(b)이 냉각 매질과 접촉되는 3개의 냉각 스테이지 Ca1), Ca2) 및 Ca3)을 포함한다. 본 발명에 따르면, 적어도 제1 켄칭 스테이지에서의 냉각 매질은 2상이다. 3개의 냉각 스테이지는 별개의 냉각 탑 또는 공통 냉각 탑에 존재할 수 있다.
- [0109] 여기서, 2차 성분이 가능하게는 감소되어진 냉각된 생성물 기체 스트림(7a)은 제2 켄칭 스테이지(8a)에 공급되고, 2차 성분이 가능하게는 추가로 감소되어진 생성물 기체 스트림(7b)은 제3 켄칭 스테이지(8b)에 공급된다. 상기 생성물 기체 스트림은 다시 이들 켄칭 스테이지에서 냉각 매질(11b)과 접촉된다. 냉각 매질(11b)은 2상일 수 있고, 수성 상 및 유기 상을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 매질은 또한 유기 용매로 주로 또는 독점적으로 이루어질 수 있다.
- [0110] 모든 3개의 켄칭 스테이지의 유기 용매가 동일한 경우가 바람직하다.
- [0111] 3개의 켄칭 스테이지의 냉각제 회로는 서로 별개이거나 서로 연결될 수 있다.
- [0112] 따라서, 본 발명의 하나의 특히 바람직한 실시양태에서 냉각 스테이지 Ca)는 3개의 스테이지에서 수행되고, 제2 스테이지 Ca2)의 2차-성분-적재된 유기 용매가 제1 스테이지 Ca1)로 통과되고, 제3 스테이지 Ca3)의 보다 적게

2차-성분-적재된 유기 용매는 제2 스테이지 Ca2)로 통과된다.

- [0113] 추가 실시양태에서, 제3 냉각 스테이지 Ca3)에서, 유기 용매 또는 유기 용매 및 물의 혼합물로 이루어진 새로운 냉각 매질은 단일 통과로 및 향류로 냉각 스테이지에 도입되고, 상기 냉각 매질은 2차 성분이 아직 적재되지 않았다. 새로운 냉각 매질에는 켄칭 스테이지에서 제거될 2차 성분이 아직 적재되지 않았기 때문에, 생성물 기체 중 원치 않는 2차 성분의 추가의 감소가 냉각 탑의 상부 생성물에서 달성된다.
- [0114] 냉각 스테이지 Ca3)에서 냉각 탑의 설계에 필요한 액체 공간 속도를 보장하기 위해, 이러한 냉각 스테이지 Ca3)에 대해 선택되는 직경은 냉각 스테이지 Ca1) 및 Ca2)의 직경보다 더 작을 수 있다. 냉각 스테이지 Ca3)에서의 필요한 액체 공간 속도가 직경을 감소시켜 달성될 수 없는 경우에, 이러한 구역에서의 액체 공간 속도는 냉각 매질의 펌핑된 순환에 의해 상응하게 증가된다.
- [0115] 본 발명의 한 실시양태에서, 제1 냉각 스테이지 Ca1)은 이중으로 스위치가 가능한 방식으로 평행하게 배열된다. 통상적인 작업에서, 2개의 병렬 냉각 스테이지 중 오직 1개를 작동시키고, 다른 1개는 세정 작업을 위해 사용으로부터 제외되거나, 또는 저장소로서 이용가능하다.
- [0116] 켄칭에서 오프가스 라인으로의 액체 성분의 동반 (entrainment)은 적합한 물리적 방법, 예를 들어 데미스터의 설치를 취함으로써 최소화될 수 있다. 켄칭시 생성물 기체로부터 제거되지 않은 고비점 물질 및 다른 물질은 추가의 물리적 방법, 예를 들어 추가의 가스 스크립을 통해 생성물 기체로부터 추가로 제거될 수 있다.
- [0117] n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔, 가능하게는 산소, 수소, 스팀, 소량의 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜, 이소부탄, 탄소 산화물, 불활성 기체 및 켄칭에서 사용된 용매의 분획을 포함하는 기체 스트림(12)이 수득된다. 이 기체 스트림(12)은 추가로 켄칭시 정량적으로 제거되지 않은 잔존하는 미량의 고비점 성분을 포함할 수 있다.
- [0118] 스트림에 고비점 2차 성분이 감소되어진, 냉각 단계 Ca)로부터의 기체 스트림 b는 후속적으로 단계 Cb)에서, 적어도 1개의 압축 스테이지 Cba) 및 바람직하게는 적어도 1개의 냉각 스테이지 Cbb)에서 냉각제로서의 유기 용매와 접촉함으로써 냉각된다.
- [0119] 냉각제 켄칭((3), 또는 바람직하게는 (3 및 8a), 또는 바람직하게는 (3, 8a 및 8b))으로부터의 생성물 기체 스트림(12)은 적어도 1개의 압축 스테이지(13)에서 압축되고, 후속적으로 냉각 장치(16)에서 추가로 냉각된다.
- [0120] 기체 스트림(12)의 압축 및 냉각은 1개의 스테이지 또는 복수의 스테이지 (n개의 스테이지)로 실시될 수 있다. 전체적으로, 스트림은 일반적으로 1.0 내지 4.0 bar (절대) 범위의 압력 내지 3.5 내지 20 bar (절대) 범위의 압력에서 압축된다. 각각의 압축 스테이지에는 기체 스트림을 15 내지 60°C 범위의 온도로 냉각시키는 냉각 스테이지가 이어진다. 냉각은 직접 또는 간접 열 전달에 의해 실시될 수 있다.
- [0121] 스트림(14)을 직접 냉각시키고/거나 스트림(14)으로부터 추가의 2차 성분을 제거하기 위해, 스트림(14)을 냉각제(15)와 접촉시킨다. 냉각 매질(15)은 단상 또는 2상일 수 있고 수성 상 및 유기 상을 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서 유기 상은 켄칭 냉각제(6, 11a 및 11b)와 동일한 유기 용매를 포함한다. 냉각은 켄칭에 사용된 물 및 유기 용매 및 가능하게는 추가의 2차 성분들의 응축을 생성한다. 2차 성분에 의한 냉각제(15)의 로딩은 시간이 지나면서 증가하기 때문에, 적재된 냉각제의 일부는 회로부터 스트림(15b)으로서 인출될 수 있고, 순환하는 냉각제의 양은 보다 적게 적재된 냉각제(15a)를 첨가함으로써 일정하게 유지될 수 있다.
- [0122] 냉각제(15)는 열교환기에서 냉각될 수 있고 냉각제로서 장치(16)로 재순환될 수 있다.
- [0123] 응축물 스트림(15b)은 스트림(5a 및/또는 10a 및/또는 10b)으로 공급되고, 그에 따라 켄칭의 순환 스트림(6 및/또는 11a 및/또는 11b)으로 재순환될 수 있다. 이는 응축물 스트림(15a)에 흡수된 C₄ 성분이 기체 스트림으로 되돌아가게 하여 수율을 증가시킬 수 있다.
- [0124] 부타디엔, 1-부텐, 2-부텐, 산소, 스팀, 가능하게는 저비점 탄화수소, 예컨대 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜, 부탄 및 이소부탄, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(17)이 잔류한다. 이러한 생성물 기체 스트림은 미량의 고비점 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [0125] 적절한 압축기의 예는 터보 압축기, 회전 피스톤 압축기 및 왕복 피스톤 압축기를 포함한다. 압축기는, 예를 들어 전기 모터, 확장기 또는 가스 또는 스팀 터빈으로 구동될 수 있다. 압축기 스테이지 당 전형적인 압축 비 (출구 압력 : 입구 압력)는 유형에 따라 1.5 내지 3.0이다. 압축된 가스의 냉각은 유기 용매-피징된 열 교환기 또는 유기 켄칭 단계에 의해 실시되고, 이는 예를 들어 셸 및 튜브, 나선형 또는 판형 열 교환기일 수 있다.

냉각수 또는 열 전달 오일이 냉각제로서 이들 열 교환기에 사용된다. 추가적으로 송풍기를 사용하는 공기 냉각의 사용이 바람직하다.

- [0126] 부타디엔, n-부텐, 산소, 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜, n-부탄, 이소부탄), 가능하게는 수증기, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 불활성 기체 및 가능하게는 미량의 2차 성분을 포함하는 기체 스트림(17)이 출발 스트림으로서 추가의 처리 단계에 보내진다.
- [0127] 도 4에 도시된 단계 D)는 고비점 흡수 매질(29 및/또는 31)에서의 C₄ 탄화수소의 흡수 및 후속적으로 C₄ 탄화수소의 탈착에 의해 흡수 칼럼에서 공정 기체 스트림(17)으로부터 기체 스트림으로서 산소, 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜), 탄소 산화물 및 불활성 가스를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 성분을 제거하는 것을 포함한다. 이는 도 4에 도시한 바와 같이, 단계 D)가 단계 Da) 내지 Dc)를 포함하는 경우가 바람직하다:
- [0128] Da) 부타디엔 및 n-부텐을 포함하는 C₄ 탄화수소를 고비점 흡수 매질(29 및/또는 31)로 흡수시켜 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림 및 기체 스트림(20)을 수득하는 단계
- [0129] Db) 비응축성 기체 스트림(19)으로 스트리핑함으로써 단계 Da)로부터의 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림에서 산소를 제거하여 C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 스트림(21)을 수득하는 단계, 및
- [0130] Dc) 적재된 흡수 매질 스트림으로부터 C₄ 탄화수소를 탈착시켜 C₄ 탄화수소로 본질적으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림(32)을 수득하는 단계.
- [0131] 이를 위해 흡수 스테이지(18)에서 기체 스트림(17)을 불활성 흡수 매질과 접촉시키고 C₄ 탄화수소는 불활성 흡수 매질로 흡수시켜, C₄-탄화수소-적재된 흡수 매질 및 잔여 기체 성분을 포함하는 오프가스(20)을 수득한다. 탈착 스테이지에서 C₄-탄화수소는 고비점 흡수 매질로부터 다시 유리된다.
- [0132] 흡수 단계는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 목적하는 적합한 흡수 칼럼에서 수행될 수 있다. 흡수는 단순히 생성물 기체 스트림을 흡수 매질에 통과시키는 것에 의해 실시될 수 있다. 그러나, 상기 흡수는 또한 칼럼 또는 회전 흡수기에서 실시될 수 있다. 상기 흡수는 병류, 향류 또는 교차류에서 작동될 수 있다. 흡수는 바람직하게는 향류로 수행된다. 적합한 흡수 칼럼의 예는 버블-캡, 원심분리 및/또는 체 트레이를 포함하는 트레이 칼럼, 구조화 패킹, 예를 들어 비표면적 100 내지 1000 m²/m³을 갖는 시트 금속 패킹을 포함하는 칼럼 예컨대 멜라팍® 250 Y, 및 랜던-패킹 칼럼을 포함한다. 그러나, 점적 탑 및 분무 탑, 흑연 블록 흡수제, 표면 흡수제 예컨대 후막 및 박막 흡수제, 및 또한 회전 칼럼, 플레이트 스크러버, 교차-분무 스크러버 및 회전 스크러버가 또한 적합하다.
- [0133] 한 실시양태에서, 부타디엔, n-부텐 및 저비점 및 비응축성 기체 성분을 포함하는 기체 스트림(17)은 흡수 칼럼의 하부 영역에 공급된다. 고비점 흡수 매질(29 및/또는 31)이 흡수 칼럼의 상부 영역에 도입된다.
- [0134] 흡수 단계에 사용되는 불활성 흡수 매질은 일반적으로 고비점 비극성 용매이며, 제거될 C₄ 탄화수소 혼합물이 제거될 잔여 기체 성분보다 분명하게 더 높은 용해도를 갖는다. 적합한 흡수 매질은 비교적 비극성 유기 용매, 예를 들어 지방족 C₈ 내지 C₁₈ 알칸, 또는 방향족 탄화수소 예컨대 파라핀 증류로부터의 중간유 분획, 벌크한 기체를 포함하는 톨루엔 또는 에테르, 또는 이들 용매의 혼합물이고, 이들은 추가된 극성 용매 예컨대 1,2-디메틸프탈레이트를 포함할 수 있다. 추가의 적합한 흡수 매질은 직쇄형 C₁-C₈-알칸올과 벤조산 및 프탈산의 에스테르, 및 소위 열 전달 오일, 예컨대 비페닐 및 디페닐 에테르, 그의 염소화 유도체 및 트리아릴알켄이다. 하나의 적합한 흡수 매질은, 바람직하게는 공비 조성의, 비페닐 및 디페닐 에테르의 혼합물, 예를 들어 상업적으로 입수 가능한 제품 디필(Dipyl)®이다. 이러한 용매 혼합물은 흔히 디메틸 프탈레이트를 0.1 내지 25 중량%의 양으로 포함한다.
- [0135] 하나의 바람직한 실시양태에서 흡수 스테이지 Da)는 냉각 스테이지 Ca)와 동일한 용매를 사용한다.
- [0136] 바람직한 흡수 매질은 적어도 1000 ppm (활성 산소의 mg/용매의 kg)의 유기 과산화물에 대한 용해능을 갖는 용매이다. 바람직한 실시양태는 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌 또는 그의 혼합물을 흡수를 위한 용매로 사용한다.

- [0137] 흡수 칼럼(18)의 상부에서 회수된 것은 본질적으로 산소, 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜), 가능하게는 C₄-탄화수소 (부탄, 부텐, 부타디엔), 가능하게는 불활성 기체, 가능하게는 탄소 산화물 및 가능하게는 또한 수증기를 포함하는 오프가스 스트림(20)이다. 이 스트림의 일부는 ODH 반응기에 공급될 수 있다. 이는 예를 들어 ODH 반응기의 공급 스트림을 목적하는 C₄ 탄화수소 함량으로 설정하는 것을 가능하게 한다.
- [0138] 추가의 칼럼에서, 흡수 칼럼의 저부에서, 흡수 매질에 용해된 산소의 잔여물은 기체(19)로 퍼징함으로써 배출된다. 잔류 산소 분획은, 부탄, 부텐 및 부타디엔을 포함하며 탈착 칼럼을 떠난 스트림(32)이 단지 최대 100 ppm의 산소를 포함하도록 충분히 작아야 한다.
- [0139] 단계 Db)에서의 산소의 스트리핑은 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 바람직한 적합한 칼럼에서 수행될 수 있다. 스트리핑은 비응축성 기체, 바람직하게는 불활성 기체 예컨대 질소를, 적체된 흡수 용액을 통해 단순히 통과시킴으로써 실시될 수 있다. 동시에 스트리핑된 C₄ 탄화수소는 기체 스트림을 이러한 흡수 칼럼에 다시 통과시킴으로써 흡수 칼럼(18)의 상부 부분에서 흡수 용액으로 다시 스크러빙된다. 이는 또한 흡수 칼럼 아래에서 스트리퍼 칼럼의 파이프 연결 또는 스트리퍼 칼럼의 직접 장착에 의해 실시될 수 있다. 이러한 직접 커플링은 스트리핑 칼럼 구역 및 흡수 칼럼 구역에서의 압력이 본 발명에 따르면 동일하기 때문에 실시될 수 있다. 적절한 스트리핑 칼럼의 예는 버블-캡, 원심분리 및/또는 체 트레이를 포함하는 트레이 칼럼, 구조화 패킹, 예를 들어 100 내지 1000 m²/m³의 비표면적을 갖는 시트 금속 패킹을 포함하는 칼럼 예컨대 멜라팍® 250 Y, 및 랜덤-패킹 칼럼을 포함한다. 그러나, 점적 탑 및 분무 탑, 및 또한 회전 칼럼, 플레이트 스크러버, 교차-분무 스크러버 및 회전 스크러버가 또한 적합하다. 적합한 기체의 예는 질소 및 메탄을 포함한다.
- [0140] C₄ 탄화수소가 적체된 흡수제 스트림(21)은 열 교환기에서 가열된 다음, 스트림(25)으로서 탈착 칼럼(26)에 통과될 수 있다. 한 가지 버전의 방법에서, 탈착 단계 Dc)는 적체된 흡수 매질을 압축해제 및/또는 가열함으로써 수행된다. 바람직한 버전의 방법은 탈착 칼럼(26)의 저부에서 공급되는 증기 스트림(24)의 사용이다.
- [0141] 탈착 스테이지에서 재생되는 흡수 매질은 응축된 물과 함께 탈착 칼럼(26)으로부터 스트림(27)으로서 회수된다. 이러한 2상 혼합물은 열 교환기에서 냉각되고, 스트림(28)으로서 경사분리기(22)에서 수성 스트림 및 흡수제 스트림(29)으로 분리될 수 있다. 흡수제 스트림(29)은 흡수제 칼럼(18)로 되돌아가며, 수성 스트림은 증발기에서 증발되어 스트림(24)을 생성한다. 추가로 또는 대안적으로, 추가의 물 (스트림(30))은 또한 증발기에서 증발될 수 있다.
- [0142] 공정 기체 스트림에 존재하는 저비점 물질, 예를 들어 에탄 또는 프로판, 및 고비점 성분 예컨대 벤즈알데히드, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물은 순환 스트림에 축적될 수 있다. 퍼지 스트림(23)은 축적을 제한하기 위해 인출될 수 있다.
- [0143] 본질적으로 n-부탄, n-부텐 및 부타디엔으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림(32)은 일반적으로 부타디엔 20 내지 80 vol%, n-부탄 0 내지 80 vol%, 1-부텐 0 내지 10 vol% 및 2-부텐 0 내지 50 vol%를 포함하고, 총량은 100 vol%로 합산된다. 상기 스트림은 추가로 소량의 이소부탄을 포함할 수 있다.
- [0144] 응축되고 탈착 칼럼으로부터의 주로 C₄-탄화수소-포함 상부 유출물의 일부는 칼럼의 상부로 스트림(35)로서 재순환되어 칼럼의 분리 성능을 향상시킨다.
- [0145] 응축기에서 배출된 액체 (스트림(33)) 또는 기체상 (스트림(34)) C₄ 생성물 스트림은 후속적으로 단계 E)에서 부타디엔-선택적 용매로의 추출 증류에 의해 분리되어 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림 및 n-부텐을 포함하는 스트림을 제공한다.
- [0146] 추출 증류는, 예를 들어 문헌 ["Erdoel und Kohle - Erdgas - Petrochemie", volume 34 (8), pages 343 to 346, 또는 "Ullmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie", volume 9, 4th edition 1975, pages 1 to 18] 에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. 이는 C₄ 생성물 기체 스트림을 추출 구역에서 추출제, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈 (NMP)/물 혼합물과 접촉시키는 것을 포함한다. 추출 구역은 일반적으로 트레이, 랜덤 패킹 또는 구조화 패킹을 내부구조물로서 포함하는 스크러빙 칼럼의 형태이다. 상기 칼럼은 충분한 분리 작용을 달성하기 위해 일반적으로 30 내지 70개의 이론단을 포함한다. 스크러빙 칼럼은 바람직하게는 칼럼의 상부에 역세척 구역을 포함한다. 이 역세척 구역은 액체 탄화수소 환류의 보조에 의해 기체 상에 존재하는 추출제를 회수하는

역할을 하며, 그 목적을 위해 상부 분획물은 사전에 응축된다. 추출 구역으로의 공급물에서 추출제 대 C₄ 생성물 기체 스트림의 질량비는 일반적으로는 10:1 내지 20:1이다. 추출 증류는 바람직하게는 100℃ 내지 250℃ 범위의 저부 온도, 특히 110℃ 내지 210℃ 범위의 온도, 10℃ 내지 100℃ 범위, 보다 특히 20℃ 내지 70℃ 범위의 오버헤드 온도, 및 1 내지 15 bar 범위, 보다 특히 3 내지 8 bar 범위의 압력에서 작동된다. 추출 증류 칼럼은 바람직하게는 5 내지 70개의 이론단을 포함한다.

[0147] 적합한 추출제는 부티로락톤, 니트릴 예컨대 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 케톤 예컨대 아세톤, 푸르푸랄, N-알킬-치환된 저급 지방족 산 아마이드 예컨대 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디에틸아세트아미드, N-포르밀모르폴린, N-알킬-치환된 시클릭 산 아마이드 (락탐) 예컨대 N-알킬피롤리돈, 특히 N-메틸피롤리돈 (NMP)이다. 알킬-치환된 저급 지방족 산 아마이드 또는 N-알킬-치환된 시클릭 산 아마이드가 일반적으로 사용된다. 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 푸르푸랄 및 특히 NMP가 특히 유리하다.

[0148] 그러나, 이들 추출제의 서로와의 혼합물, 예를 들어 NMP 및 아세토니트릴의 혼합물, 이들 추출제와 공-용매 및/또는 tert-부틸 에테르, 예를 들어 메틸 tert-부틸 에테르, 에틸 tert-부틸 에테르, 프로필 tert-부틸 에테르, n- 또는 이소부틸 tert-부틸 에테르와의 혼합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. NMP가 특히 적합하고, 바람직하게는 수용액으로, 바람직하게는 0 내지 20 wt%의 물을 포함하고, 보다 바람직하게는 7 내지 10 wt%의 물을 포함하고, 보다 특히 8.3 wt%의 물을 포함한다.

[0149] 추출 증류 칼럼으로부터의 상부 생성물 스트림은 부탄 및 부텐 및 소량의 부타디엔을 본질적으로 포함하며, 기체상 또는 액체 형태로 인출된다. 본질적으로 n-부탄 및 2-부텐으로 이루어지는 스트림은 일반적으로 n-부탄 100 vol% 이하, 2-부텐 0 내지 50 vol%, 및 추가의 성분 예컨대 이소부탄, 이소부텐, 프로판, 프로펜 및 C₅⁺ 탄화수소 0 내지 3 vol%를 포함한다.

[0150] 본질적으로 n-부탄 및 2-부텐으로 이루어지는 스트림의 일부 또는 전부는 ODH 반응기의 C₄ 공급물에 공급될 수 있다. 이러한 재순환 스트림에서의 부텐 이성질체는 2-부텐으로 본질적으로 이루어지며, 2-부텐은 일반적으로 1-부텐보다 더 천천히 부타디엔으로 산화성 탈수소화되기 때문에, 이러한 재순환 스트림은 ODH 반응기에 공급되기 전에 촉매 이성질체화될 수 있다. 이는 열역학적 평형에 존재하는 이성질체 분포에 따라 이성질체 분포를 조정하는 것을 가능하게 한다.

[0151] 단계 F)는 부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 스트림을 선택적 용매로 본질적으로 이루어진 스트림 및 부타디엔을 포함하는 스트림으로 증류 분리하는 것을 포함한다.

[0152] 추출 증류 칼럼의 저부에서 수득되는 스트림은 일반적으로 추출제, 물, 부타디엔 및 작은 분획의 부텐 및 부탄을 포함하며, 증류 칼럼에 공급된다. 부타디엔은 그 중에서 오버헤드 또는 측부 인출물로서 수득될 수 있다. 증류 칼럼의 저부에서 수득된 것은 추출제 및 가능하게는 물을 포함하는 스트림이고, 추출제 및 물을 포함하는 스트림의 조성은 추출에 첨가될 때의 조성에 상응한다. 추출제 및 물을 포함하는 스트림은 바람직하게는 추출 증류로 되돌아간다.

[0153] 부타디엔이 측부 인출을 통해 수득되는 경우에, 이렇게 하여 인출된 추출 용액은 탈착 구역에 이송되는 한편, 부타디엔은 다시 한번 탈착되고, 추출 용액으로부터 역세척된다. 탈착 구역은, 예를 들어, 2 내지 30개, 바람직하게는 5 내지 20개의 이론단 및 임의로 예를 들어 4개의 이론단을 포함하는 역세척 구역을 포함하는 스크러빙 칼럼의 형태일 수 있다. 이 역세척 구역은 액체 탄화수소 환류의 보조에 의해 기체 상에 존재하는 추출제를 회수하는 역할을 하며, 그 목적을 위해 상부 분획물이 사전에 응축된다. 구조화 패킹, 트레이 또는 랜덤 패킹이 내부구조물로서 제공된다. 바람직하게는 증류는 100℃ 내지 300℃의 범위, 보다 특히 150℃ 내지 200℃의 범위의 저부 온도, 및 0℃ 내지 70℃ 범위, 보다 특히 10℃ 내지 50℃ 범위의 오버헤드 온도에서 수행된다. 바람직하게는 증류 칼럼에서의 압력은 1 내지 10 bar 범위이다. 탈착 구역은 일반적으로 추출 구역과 관련하여 감압 및/또는 승온에서 작동된다.

[0154] 일반적으로 칼럼 상부에서 수득된 목적 생성물 스트림은 부타디엔 90 내지 100 vol%, 2-부텐 0 내지 10 vol% 및 n-부탄 및 이소부탄 0 내지 10 vol%를 포함한다. 부타디엔의 추가 정제는 추가의 선행 기술에 공지된 증류를 수행함으로써 달성될 수 있다.

[0155] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 특히 규명된다.

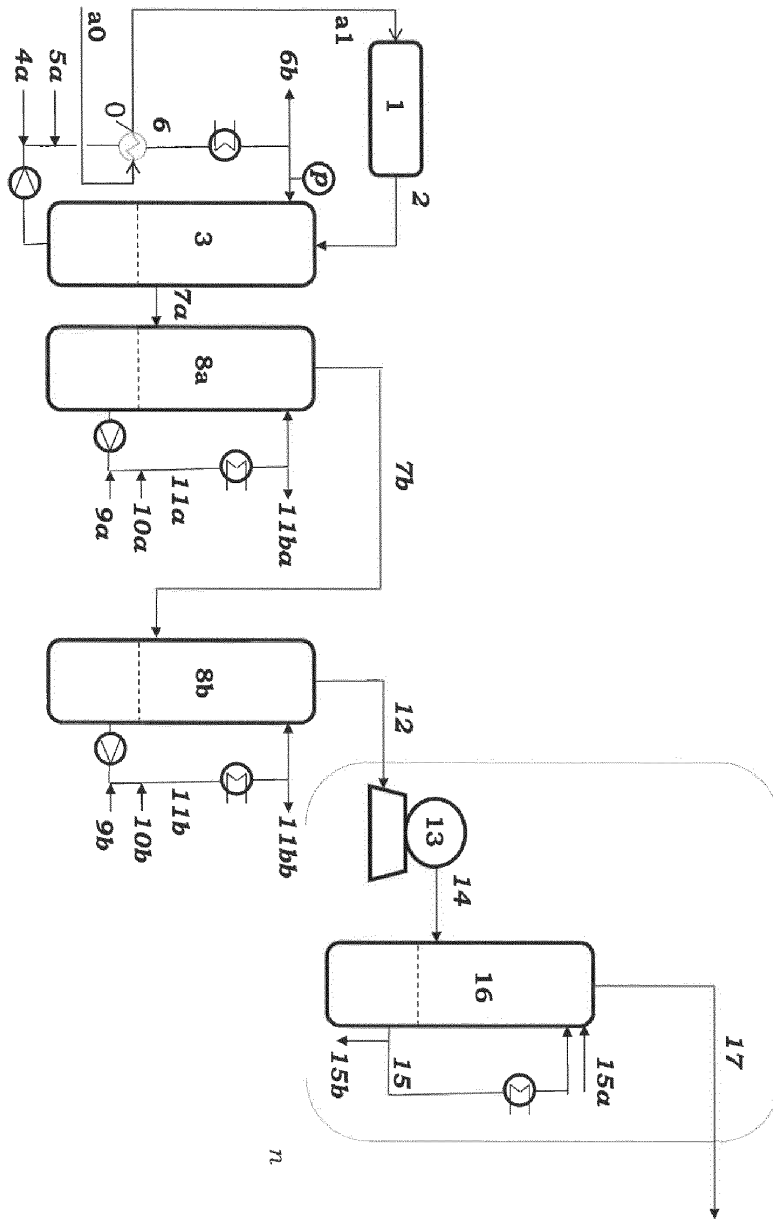
[0156] 실시예

[0157] n-부텐의 산화성 탈수소화에 의해 부타디엔 130,000 t/a를 생성하기 위한 상업적 플랜트에서, 약 36°C의 온도에서의 약 27 t/h의 부텐 스트림을 약 7 bar의 공정 압력에서 가열하고, 약 60°C의 증발 온도에서 증발시켰다. 부텐 스트림을 가열하고, 옥시탈수소화로부터의 생성물 기체 스트림을 냉각시키는데 사용되고 냉각 구역 (Ca)으로부터 취해진 유기 냉각제 메시틸렌 약 450 t/h의 서브스트림을 사용하여 부분적으로 증발시켰다. 이 냉각제는 66°C의 온도를 가지며, 플로팅 헤드 및 증기 분리 스페이스 (TEMA BES 유형)을 갖는 직쇄형-튜브 교환기 형태인 부탄 증발기에서 62°C로 냉각시킨다. 플로팅-헤드 설계는 필요에 따라 번들을 밀어넣고 플로팅 헤드를 떼어냄으로써 튜브 측 및 셸 측 둘 다를 세척하는 것을 가능하게 한다. 증발기의 에너지 턴오버 (열 유량)는 저압 스팀의 약 1.7 t/h의 절약에 상응하는 약 1 MW이다.

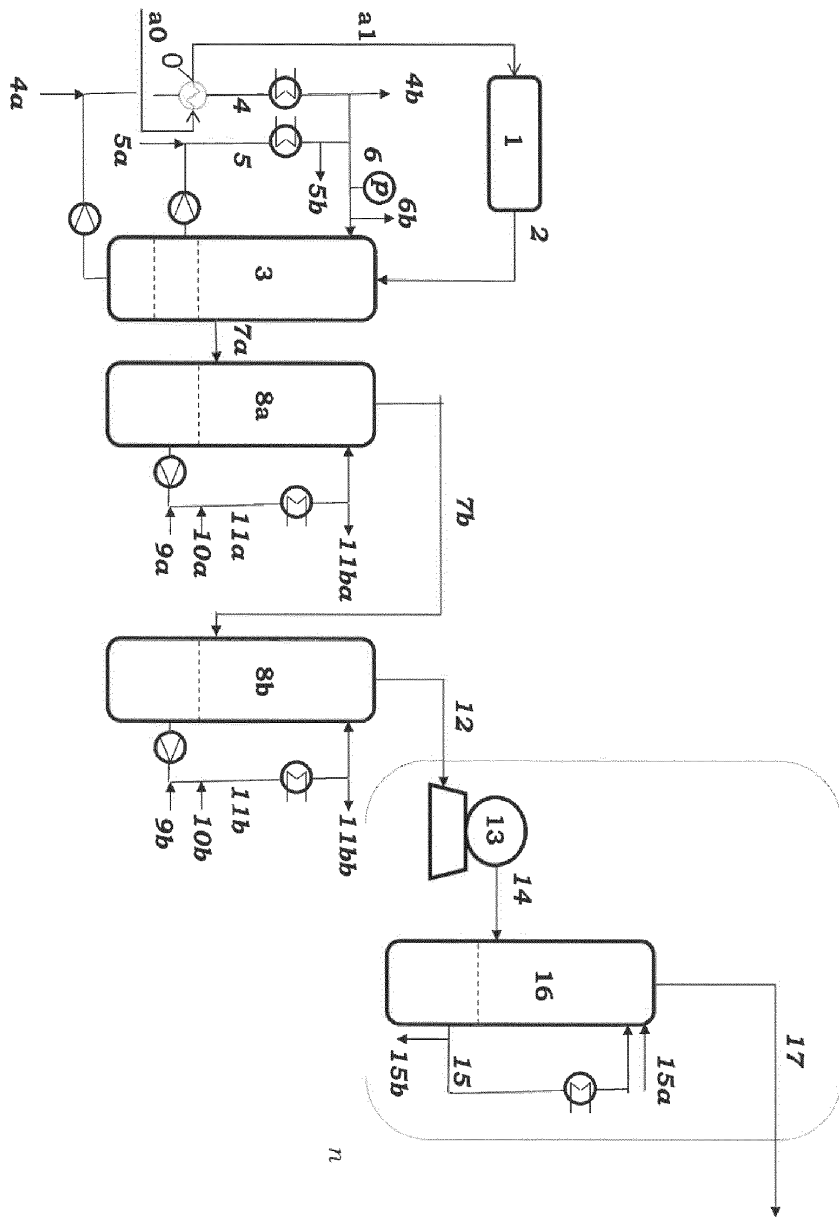
[0158] 부텐 스트림의 잔여 증발을 저압 스팀에 의해 가열된 추가의 열 교환기에서 실시한다. 이 장치의 열 출력은 약 3.3 t/h의 가열 스팀 양에 상응하는 약 1.9 MW이다. 경험상 스팀 측에 대한 세척의 옵션이 필수적인 것은 아니기 때문에, 이 열 교환기는 헤어핀 시트 및 증기 분리 스페이스 (TEMA BKU 유형)을 갖는 직쇄형-튜브 열 교환기일 수 있다.

도면

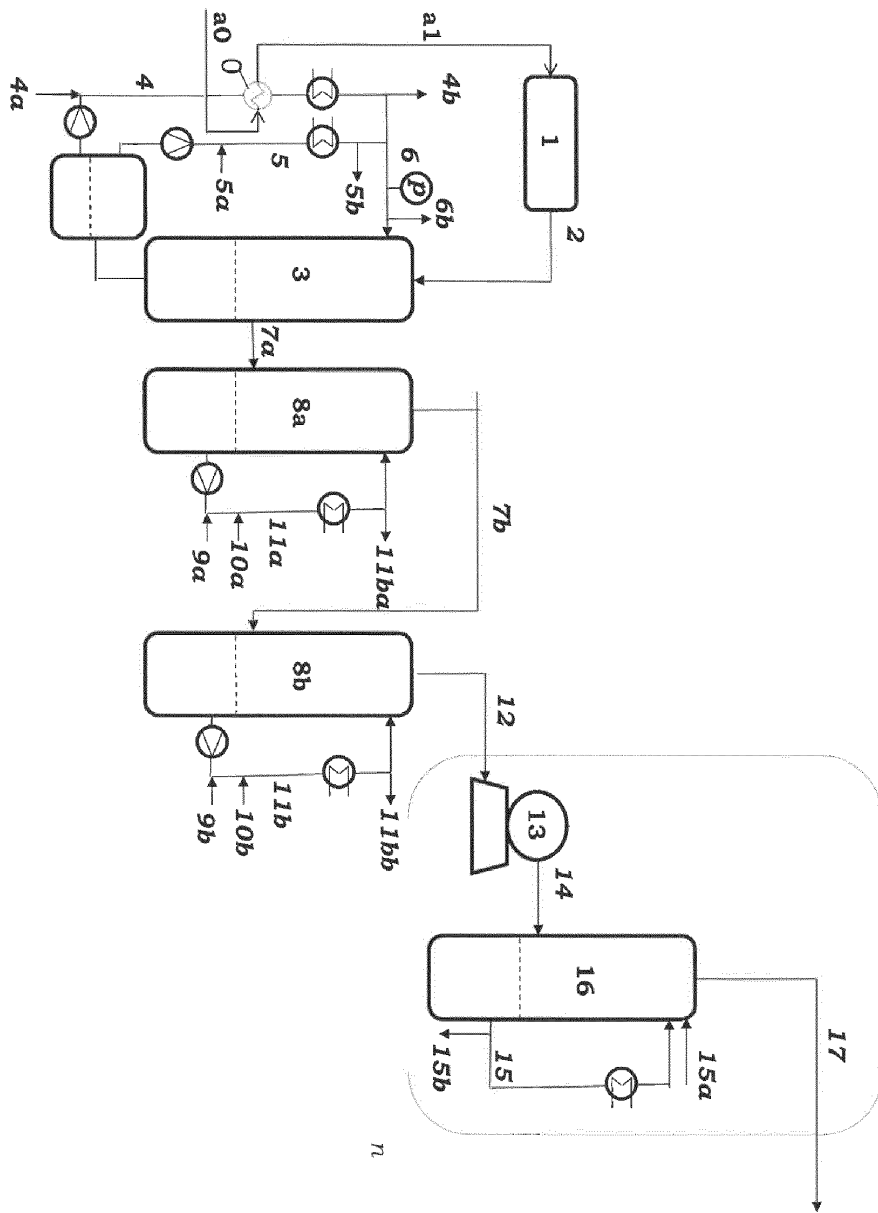
도면1



도면2



도면3



도면4

