



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월28일

(11) 등록번호 10-2049312

(24) 등록일자 2019년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 21/28 (2006.01) B01D 3/14 (2006.01)
C10G 21/14 (2006.01) C10L 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7021970

(22) 출원일자(국제) 2013년01월10일

심사청구일자 2018년01월10일

(85) 번역문제출일자 2014년08월06일

(65) 공개번호 10-2014-0120329

(43) 공개일자 2014년10월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/050366

(87) 국제공개번호 WO 2013/104692

국제공개일자 2013년07월18일

(30) 우선권주장

12150824.6 2012년01월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US04419188 A*

US20080168797 A1

US2877173 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자

하이다, 베른드

독일 67158 엘러슈타트 스파이어러 스트라세 26

휴고, 란돌프

독일 67246 디름슈타인 마틴-루터-스트라세 7

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 오세주

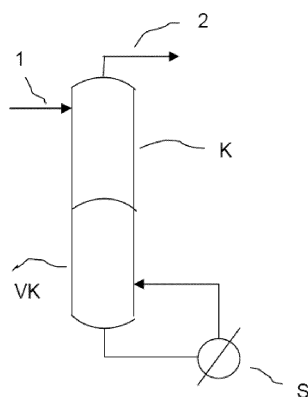
(54) 발명의 명칭 선택적 용매를 사용하는 추출 증류를 위한 투입 스트림으로서 정제된 조 기체상 C4 유분을 제공하는 방법

(57) 요약

본 발명은 C₃ 탄화수소, C₄ 올리고머, C₄ 중합체 및 C₅₊ 탄화수소를 부탄, 부텐 및 1,3-부타디엔을 함께 함유하는 공급 스트림으로서 액체 조 C₄-분획 (1)을 기초로 하여 조 1,3-부타디엔을 수득하기 위해 선택적 용매를 사용하는 추출 증류를 위한 투입 스트림으로서 정제된 조 기체상 C₄ 분획 (2)을 제공하는 방법이다. 본 방법은 1) 정

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제된 조 기체상 C_4 분획에 대해 사전에 명시된 각각의 잔류 함량 이하가 되도록 C_4 올리고머, C_4 중합체 및 C_{5+} 탄화수소를 분리하는 단계 및 2) 증발기 탱크 (VK)에서 액체 조 C_4 분획을 증발시키는 단계를 가진다. 본 발명은 증발 탱크 (VK)를 하나 이상의 분리단을 갖는 스트리핑 칼럼 (K)과 연관시키고, 액체 C_4 분획 (1)을 스트리핑 칼럼의 상부로 공급함을 특징으로 한다. 스트리핑 칼럼은 칼럼의 하부에서 기체 및 액체를 증발기 탱크 (VK)와 직접적으로 교환하며, 정제된 조 기체상 C_4 분획 (2)을 스트리핑 칼럼의 상부에서 취출한다. 스트리핑 칼럼 (K)은 칼럼 헤드에 응축기 없이 가동된다.

명세서

청구범위

청구항 1

부탄, 부텐 및 1,3-부타디엔뿐만 아니라 C_3 탄화수소, C_4 올리고머, C_4 중합체 및 C_{5+} 탄화수소를 포함하는 액체 조 C_4 분획 (1)을 증발기 용기 (VK)로 공급하는 단계 및 증발기 용기 (VK)에서 액체 조 C_4 분획을 증발시키는 단계를 포함하고,

여기서

증발기 용기 (VK)는 하나 이상의 플레이트를 갖는 스트리핑 칼럼 (K)에 할당되며, 액체 C_4 분획 (1)이 스트리핑 칼럼 (K)의 상부로 공급되고, 스트리핑 칼럼 (K)의 하부에서는 증발기 용기 (VK)와의 기체 및 액체의 직접적인 교환이 일어나며, 스트리핑 칼럼 (K)으로부터 기체상 정제된 조 C_4 분획 (2)이 그의 상부 영역에서 취출되고, 스트리핑 칼럼 (K)이 칼럼의 탑상에 응축기가 없이 가동되며, C_4 올리고머, C_4 중합체 및 C_{5+} 탄화수소를 함유하는 퍼지 스트림이 증발기 용기 (VK)로부터 제거되어 상기 기체상 조 C_4 분획이

- 공급 스트림에 존재하는 C_{5+} 탄화수소의 3분의 2 미만 및
- 공급 스트림에 존재하는 C_4 올리고머 및 C_4 중합체의 5 중량% 미만

을 포함하는 것인,

조 1,3-부타디엔을 수득하기 위해 선택적 용매를 사용하는 추출 증류를 위한 이용 스트림으로서 기체상 정제된 조 C_4 분획 (2)을 제공하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 스트리핑 칼럼 (K)이 증발기 용기의 상부에 위치하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 스트리핑 칼럼 (K)이 증발기 용기 (VK)에 개별 장치로서 연관되어 있는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기체상 정제된 조 C_4 분획 중의 C_3 탄화수소가, 증발기 용기 (VK)의 상류에 연결된 증류 칼럼의 기체상 정제된 조 C_4 분획의 총 중량을 기준으로, 10 ppmw 미만으로 고갈되는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 기체상 정제된 조 C_4 분획 중의 C_3 탄화수소가, 기체상 정제된 조 C_4 분획의 총 중량을 기준으로, 4 ppmw 미만으로 고갈되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기체상 정제된 조 C_4 분획 중의 C_{5+} 탄화수소가 공급 스트림에 존재하는 C_{5+} 탄화수소의 절반 미만으로 고갈되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스트리핑 칼럼 (K)가 3 내지 7 bar 절대압의 탑상 압력에서 가동되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 스트리핑 칼럼 (K)가 4.5 내지 5.5 bar 절대압의 탑상 압력에서 가동되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스트리핑 칼럼 (K)가 1 내지 15 개의 이론 단수를 가지는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적 용매를 사용하는 추출 증류를 위한 이용 스트림으로서 기체상 정제된 조 C_4 분획 (cut)을 제공하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용어 " C_4 분획"은 분자 당 4개의 탄소 원자를 우세하게 가지는 탄화수소들의 혼합물을 지칭한다. C_4 분획은 예를 들어, 석유 유분, 예컨대 액화 석유 가스, 경질 가솔린 또는 기체 오일의 전형적으로는 스팀분해기, 특히 나프타 분해기 또는 FCC (fluid catalyzed cracking) 분해기에서의 열 분해에 의한 에틸렌 및/또는 프로필렌의 제조에서 취득된다. 또한, C_4 분획은 n-부탄 및/또는 n-부텐의 촉매 탈수소화에서 취득된다. C_4 분획은 일반적으로 부탄, 부텐, 1,3-부타디엔, 소량의 C_3 - 및 C_4 -아세틸렌, 1,2-부타디엔 및 C_{5+} 탄화수소를 포함한다.

[0003] C_4 분획의 분리는 성분들의 상대 휘발도가 작은 차이를 가지기 때문에 복잡한 증류 문제이다. 그러므로, 분리는 추출 증류라고 불리는, 즉 선택적 용매 (또한 추출제라고도 언급됨)가 첨가되는 증류에 의해 수행되며, 상기 선택적 용매는 분리하고자 하는 혼합물보다 비점이 높고 분리하고자 하는 성분들의 상대 휘발도의 차이를 증가시킨다.

[0004] 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 C_4 분획을 분리하는 많은 방법이 공지되어 있다. 이들은, 적합한 열역학적 조건하에, 일반적으로는 저온, 흔히 20 내지 80°C의 범위 및 온화한 압력, 흔히 표준 압력 내지 6 bar에서, 분리하고자 하는 C_4 분획이 증기 형태로 액체 선택적 용매에 대해 역류하여 흐르고, 그 결과 보다 높은 친화도를 가지는 C_4 분획으로부터의 성분이 선택적 용매에 적재되는 반면, 선택적 용매에 대해 보다 낮은 친화도를 가지는 성분은 증기 상에 남게 되고 탑상 스트림으로서 취출되는 공통 특징을 갖는다. 후속적으로, 하나 이상의 추가의 공정 단계에서, 적합한 열역학적 조건, 즉 제1 공정 단계와 비교하여 보다 높은 온도 및/또는 낮은 압력의 분별 증류에 의해 적재된 용매 스트림에서 선택적 용매 중의 성분이 제거된다.

[0005] 조 C_4 분획은 추출 증류에서의 문제, 보다 구체적으로 용매 비말 형성 및 장치 오손을 야기하는 불순물을 포함하며, 따라서 추출 증류의 신뢰성 있는 가동을 보장하기 위해, 이들은 특히 조 C_4 분획이 추출 증류에 공급되기 전에 제거되어야 한다.

[0006] 상기 문제를 야기하는 불순물은 특히 1,3-부타디엔보다 비점이 높은 성분이며, 이들 중 특히 C_{5+} 탄화수소 (분자 당 5개 이상의 탄소 원자를 우세하게 가지는 탄화수소, 이소프렌, C_4 올리고머 및 C_4 중합체, 즉 n이 2 이상인 화학식 $(C_4H_6)_n$ 을 가지는 부타디엔의 올리고머 및 임의로는 중합체)이다. C_4 분획 중의 C_{5+} 탄화수소의 비율은 특히 열 분해의 가동 조건에 따라 좌우되며 조 C_4 분획의 총 중량을 기준으로, 1000 ppmw 이하 또는 심지어 5000 ppmw 이하이며, 특정한 경우에는 1 중량% 이하이다. C_4 올리고머 및 C_4 중합체는 특히 저장 및 수송의 결과로 형성되며; 이에 따라 그 비율은 저장 및 수송 조건에 따라 우세하게 좌우되며, 특히 저장 및/또는 수송이 일어나는 환경의 온도, 지속 시간, 비활성화의 정도에 따라 좌우된다.

[0007] 또한, 추출 증류의 C_3 탄화수소, 즉 분자 당 3개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소도 또한 문제를 야기할 수 있다. 이는 특히 메틸아세틸렌으로서, 전형적으로 사용되는 선택적 용매, 예를 들어 1,3-부타디엔과 유사한 친화도를 가진다. 따라서, 추출 증류를 위한 공급 스트림 중의 C_3 탄화수소의 비율은 공급 스트림의 총 중량을 기준으로 50 ppmw 미만으로 한정되어야 한다.

[0008] 조 C₄ 분획의 추출 증류를 위한 공급 스트림의 예비정제에 있어서의 상기 문제는 현재 여러 방법으로 해결되고 있다: 공지된 하나의 가동 모드에서는, 추출 증류의 상류에 연결된 증류 칼럼에서, C₃ 탄화수소는 탑상을 통해 제거되고, 나머지 성분은 탑저를 통해 취출된다. 후속적으로 탑저 스트림은 1,3-부타디엔에 비해 비점이 높은 고비점 성분의 제거를 위해 증발기 용기, 즉 단일 플레이트를 갖는 장치로 공급된다. 증발기 용기에서, 1,3-부타디엔에 비해 비점이 높은 잔류 액체 성분 중의 고비점 성분이, 증발기 용기에 공급되는 조 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로, 5 중량%, 특히 1 중량%, 또는 심지어 0.1 중량%를 초과하지 않도록, C₃ 성분이 고갈된 조 C₄ 스트림은 유량 제어 하에 실질적으로 완전히 증발된다. 증발기 용기에 잔류하는 액체 스트림은 퍼지 스트림으로서 배출된다. 하지만, 여기에서 단점은 퍼지 스트림을 통해 고비점 물질과 함께 높은 비율의 가치있는 물질인 C₄ 탄화수소도 또한 배출된다는 것이다.

발명의 내용

[0009] 이와 관련하여, 본 발명의 목적은 추출 증류에 지장을 주는 조 C₄ 분획의 부차적인 성분을 적은 자본 및 에너지 비용으로 기술적으로 간단한 방식으로 제거할 수 있으며, 그 결과 추출 증류 칼럼의 유효 수명 (service life) 이 증가되는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 상기 목적은 선택적 용매를 사용하는 추출 증류를 위한 이용 스트림으로서 기체상 정제된 조 C₄ 분획을 제공하는 방법을 통해 달성되며, 상기 방법은

[0011] 부탄, 부텐 및 1,3-부타디엔뿐만 아니라 C₃ 탄화수소, C₄ 올리고머, C₄ 중합체 및 C₅₊ 탄화수소를 포함하는 공급 스트림으로서의 액체 조 C₄ 분획으로부터 진행되며,

[0012] 상기 정제된 기체상 조 C₄ 분획은

[0013] - 공급 스트림에 존재하는 C₅₊ 탄화수소의 3분의 2 미만 및

[0014] - 공급 스트림에 존재하는 C₄ 올리고머 및 C₄ 중합체의 5 중량% 미만

[0015] 을 포함하며,

[0016] 1) C₄ 올리고머, C₄ 중합체 및 C₅₊ 탄화수소를 각 경우에 기체상 정제된 조 C₄ 분획에 대해 상기 명시한 잔류 함량으로 제거하는 공정 단계, 및

[0017] 2) 증발기 용기에서 액체 조 C₄ 분획을 증발시키는 공정 단계

[0018] 를 포함하고,

[0019] 여기서

[0020] 증발기 용기는 하나 이상의 플레이트를 갖는 스트리핑 칼럼에 할당되며, 액체 C₄ 분획이 스트리핑 칼럼의 상부로 공급되고, 스트리핑 칼럼의 하부에서는 증발기 용기와 기체 및 액체의 직접적인 교환이 일어나며, 스트리핑 칼럼으로부터 기체상 정제된 조 C₄ 분획이 그의 상부 영역에서 취출되고, 스트리핑 칼럼은 칼럼의 탑상에 응축기가 없이 가동된다.

[0021] 본 발명자들은 스트리핑 칼럼을 증발기 용기와 연관시킴으로써, 기술적으로 간단하면서 매우 에너지 집약적이지 않은 방식으로, 증발기 용기에서 고비점 물질의 제거를 증가시키고 동시에 증발기 용기로부터 퍼지 스트림을 통해 손실되는 C₄ 탄화수소를 줄이는 것이 가능함을 알게 되었다.

[0022] 이러한 맥락에서, 더욱 특히 신규한 플랜트의 구축에 있어서, 스트리핑 칼럼을 증발기 용기 상부에 위치하는 것, 즉 증발기 용기와 스트리핑 칼럼을 단일 장치로 통합하는 것이 가능하다.

[0023] 또 다른 실시양태에서, 특히 기존의 플랜트에서, 증발기 용기를 스트리핑 칼럼과 연관시키는 것, 즉 증발기 용기와 스트리핑 칼럼을 개별 장치들로서 제공하는 것도 또한 가능하다.

[0024] 증발기 용기는 공정 기술에서 공지된 간단한 장치이다. 이는 일반적으로 기체 상을 액체 상으로부터 분리할 수

있는 용기 및 이 용기의 내부 또는 외부에 배열되는 열교환기를 포함한다.

[0025] 본 발명에 따르면, 스트리핑 칼럼은 증발기 용기에 할당된다.

[0026] 스트리핑 칼럼 및 증발기 용기는 단지 고비점 물질의 고갈을 위해 제공되기 때문에, 스트리핑 칼럼을 간단한 방식으로, 칼럼의 탑상에 응축기 없이 가동하는 것이 가능하다.

[0027] 나프타 분해기로부터의 전형적인 조 C₄ 분획은 하기 중량% 조성을 갖는다.

프로판	0 - 0,5
프로펜	0 - 0,5
프로파디엔	0 - 0,5
프로핀	0 - 0,5
n-부탄	3 - 10
i-부탄	1 - 3
1-부텐	10 - 20
i-부텐	10 - 30
트랜스-2-부텐	2 - 8
시스-2-부텐	2 - 6
1,3-부타디엔	35 - 65
1,2-부타디엔	0,1 - 1
에틸아세틸렌	0,1 - 2
비닐아세틸렌	0,1 - 3
C5	0 - 0,5

[0028]

[0029] 나프타 분해기로부터의 조 C₄ 분획은 따라서 부탄, 부텐 및 1,3-부타디엔을 우세하게 포함한다. 또한, 소량의 다른 탄화수소가 존재한다. C₄-아세틸렌이 종종 5 중량% 이하 또는 2 중량% 이하의 비율로 존재한다.

[0030] 앞에서 규정한 추출 증류에 있어서, 유용한 선택적 용매는 일반적으로 분리하고자 하는 혼합물보다 높은 비점을 가지며 단순 이중 결합 및 단일 결합보다는 공액 이중 결합 및 삼중 결합과 보다 큰 친화도를 갖는 물질 또는 혼합물이며, 바람직하게는 쌍극자, 더욱 바람직하게는 쌍극자 비양성자성 용매이다. 장치적인 이유로, 보다 덜 부식성이거나 또는 비부식적인 물질이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 따른 방법에 적합한 선택적 용매로는 예를 들어, 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-메틸피롤리돈이 있다. 일반적으로, N-알킬-치환된 저급 지방족 산 아마이드 또는 N-알킬-치환된 시클릭 산 아마이드가 사용된다. 특히 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 푸르푸랄 및 특히 N-메틸피롤리돈이 유리하다.

[0032] 하지만, 상기한 용매들 간의 혼합물, 예를 들어 N-메틸피롤리돈과 아세토니트릴과의 혼합물, 상기 용매와 공용매, 예컨대 물 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 것도 가능하다.

[0033] N-메틸피롤리돈, 바람직하게는 수용액인 N-메틸피롤리돈, 특히 8 내지 10 중량%의 물, 더욱 바람직하게는 8.3 중량%의 물을 갖는 수용액인 N-메틸피롤리돈이 특히 적합하다.

[0034] 추출 증류에서의 문제점을 피하기 위해, 선택적 용매와 함께 공급되어야 하는 이용 스트림은, 정제된 기체상 조 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로 50 ppmw 미만의 C₃ 탄화수소를 포함하며 공급 스트림에 존재하는 C₅₊ 탄화수소의 3분의 2 미만 및 공급 스트림에 존재하는 C₄ 올리고머 및 C₄ 중합체의 5 중량% 미만을 포함하는 기체상 정제된 조 C₄ 분획이다.

[0035] 본 발명자들은 증발기 용기를 스트리핑 칼럼과 연관시킴으로써 간단한 방식으로 고비점 물질의 제거를 향상시키는 것이 가능함을 알게 되었다.

[0036] 또한, 가치있는 생성물인 C₄ 탄화수소를 매우 보다 적게 손실하면서 C₄ 분획으로부터 1,3-부타디엔에 비해 비점이 높은 고비점 성분을 제거하는 것이 본 발명에 따른 방법에서 가능하다.

- [0037] 바람직하게는, 증발기 용기의 상류에 연결된 증류 칼럼에서, 기체상 정제된 조 C₄ 분획 중의 C₃ 탄화수소가 기체상 정제된 조 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로, 10 ppmw 미만, 또는 추가로 바람직하게는 4 ppmw 미만으로 고갈된다.
- [0038] 추가로 바람직하게는, 기체상 정제된 조 C₄ 분획 중의 C₅₊ 탄화수소는 공급 스트림에 존재하는 C₅₊ 탄화수소의 절반 미만으로 고갈된다.
- [0039] 스트리핑 칼럼은 바람직하게는 3 내지 7 bar 절대압의 탑상 압력, 추가로 바람직하게는 4.5 내지 5.5 bar 절대압의 탑상 압력에서 가동된다.
- [0040] 스트리핑 칼럼은 특히 1 내지 15개의 이론 단수를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 본 발명을 하기에서 도면 및 실시예로 상세히 예시한다.

도면에는 특히

상부에 스트리핑 칼럼이 위치한 증발기 용기의 개략적인 다이어그램인 도 1 및

스트리핑 칼럼이 연관된 증발기 용기의 개략적인 다이어그램인 도 2가 나타나져 있다.

도 1의 개략적인 다이어그램은 증발기 용기 (VK) 및 스트리핑 칼럼 (K)가 단일 장치를 형성하는 방식으로 스트리핑 칼럼 (K)가 증발기 용기의 상단에 연결된 증발기 용기 (VK)를 나타낸다. 증발기 용기 (VK)의 하단에는 재비기가 제공되어 있다.

스트리핑 칼럼 (K)에는 그의 상부로 스트림 (1)로서 액체 조 C₄ 분획이 공급되고, 정제된 조 C₄ 분획, 스트림 (2)이 스트리핑 칼럼 (K)의 탑상으로 추출된다.

도 2에는 증발기 용기 (VK) 및 스트리핑 칼럼 (K)가 개별 장치로서 구성되어 있고 증발기 용기 (VK)의 상단에서 스트리핑 칼럼 (K)와의 직접적인 기체 및 액체 교환이 제공되는 추가의 바람직한 실시양태의 개략적인 다이어그램이 나타나져있다.

증발기 용기 (VK)에는 재비기 (S)가 설치되어 있다.

스트리핑 칼럼 (K)에는 그의 상부로 스트림 (1)으로서 액체 C₄ 분획이 공급되고, 기체상 정제된 조 C₄ 분획, 스트림 (2)이 탑상 스트림으로서 추출된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] <실시예>

- [0043] 출발 물질은 각 경우에 공급 스트림의 총 중량을 기준으로, 200 ppm의 프로판, 400 ppm의 프로펜, 300 ppm의 프로파디엔, 400 ppm의 프로핀, 2.0 %의 n-부탄, 6.0 %의 이소부탄, 19.0 %의 n-부텐, 28.3 %의 이소부텐, 5.5 %의 트랜스-2-부텐, 4.4 %의 시스-2-부텐, 39.0 %의 1,3-부타디엔, 0.2 %의 1,2-부타디엔, 1200 ppm의 1-부틴, 4500 ppm의 비닐아세틸렌 및 각각 1000 ppm의 이소펜탄, 3-메틸-1-부텐 및 2-메틸-2-부텐을 포함하는 100 kt/1년 플랜트용 공급 스트림으로서의 액체 조 C₄ 분획이었다. C₄ 올리고머 및 C₄ 중합체가 저장 및 수송 조건에 따라 % 범위로 존재할 수도 있었다. C₃ 탄화수소를 탑상을 통해 제거하고 나머지 성분은 탑저를 통해 추출하였으며 이어서 탑저 스트림을 1,3-부타디엔에 비해 비점이 높은 고비점 성분의 제거를 위해 증발기 용기, 즉 단일 플레이트를 갖는 장치로 공급하는 증류 칼럼이 있는 플랜트와 비교하기 위해, 상기 조 C₄ 분획을, 추출 증류의 공급 스트림으로서 사용될 수 있도록, 예비정제하였다. 증발기 용기에서, C₃ 성분이 고갈된 조 C₄ 스트림은 실질적으로 완전히 증발하였고, 액체 잔류물에 있는 C₄ 성분의 손실을 최소화하기 위해 1,3-부타디엔에 비해 비점이 높은 잔류 액체 성분 중의 고비점 C₅ 성분이 증발기 용기에 공급되는 조 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로 5 중량%를 초과하지 않도록, 유량 제어 하에 배출하였다. 액체 잔류물에 존재하는 올리고머 및 중합체의 비율은 낮은 증기압 때문에 매우 더 컸다. 증발기 용기에 잔류하는 액체 스트림을 퍼지 스트림으로서 배출하였다.

- [0044] 본 발명의 실시예에 따라, 동일한 조 C₄ 분획을 증발기 용기 (VK)에 공급 스트림으로서 공급하였으며, 증발기

용기 (VK)의 상부에는 이론 단수가 5개인 스트리핑 칼럼 (K)가 위치해 있었고, 액체 C₄ 분획 (1)을 스트리핑 칼럼 (K)의 상부로 공급하였으며 기체상 정제된 조 C₄ 분획 (2)을 스트리핑 칼럼 (K)의 상단에서 취출하였고, 스트리핑 칼럼 (K)는 칼럼의 탑상에 응축기가 없이 가동하였다. 상기 플랜트를 도 1에 개략적으로 나타내었다.

[0045] 선행 기술에 따라, C₄ 분획에 존재하는 C₅ 성분의 5% 미만이 잔류 스트림 (= 퍼지 스트림)을 통해 제거되는 반면, 본 발명에 따른 방법에서는, 공급 스트림에 존재하는 C₅₊ 탄화수소의 3분의 1 초과 및 공급 스트림에 존재하는 C₄ 올리고머 및 중합체의 95 중량% 초과가 탑저를 통해 잔류 스트림에서 배출되었다.

[0046] 선행 기술에 따라, 잔류물 유량 (증발기 용기로부터 나옴)은 1,3-부타디엔 비율이 38.6 중량%인 160 kg/h이었다.

[0047] 이와 비교하여, 본 발명에 따른 방법에서는 증류 칼럼으로부터 나온 잔류물 유량 (탑저 유량)은 마찬가지로 160 kg/h이었지만, 단지 23 중량%의 1,3-부타디엔을 가졌다. 예비증류에서의 1,3-부타디엔 수율 (조 C₄ 분획 중의 1,3-부타디엔을 기준으로 한 정제된 C₄ 분획 중의 1,3-부타디엔)은, 본 발명의 실시예에서는 99.49%인데 비해 선행 기술에 따라서는 99.29%였다. 이는, 본 발명에 따른 방법에서 가치있는 1,3-부타디엔 생성물의 보다 높은 수율이 달성됨을 의미한다.

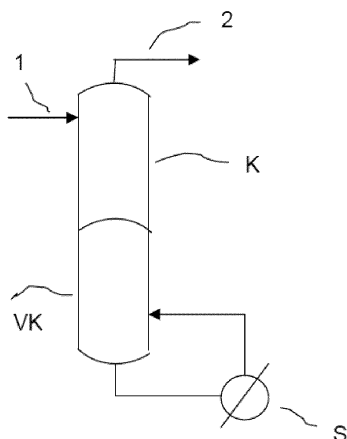
[0048] 추가의 장점으로서, 본 발명에 따른 방법에서는 정제된 조 C₄ 분획이 선행 기술 방법과 비교하여 보다 높은 순도로 제거되었다. 전체 3000 ppmw의 C₅ 성분이 있는 32 t/h의 조 C₄ 공급물에서 (여기서 고려하지 않은 추가의 비율의 C₆ 성분 및 올리고머 및 중합체가 추가로 있을 수 있음), 94.16 kg/h의 C₅ 성분이 선행 기술에 따라 추출 증류로 보내어졌다. 이와 대조적으로, 본 발명의 경우, 단지 55.1 kg/h의 C₅ 성분이 추출 증류로 보내어졌다. 예비증류로부터 나온 C₅ 성분이 보다 낮은 수준으로 추출 증류로 공급되었기 때문에, 추출 증류 또는 후속의 정제 증류에서 1,3-부타디엔의 손실이 또한 상응하게 감소되었다. 예비증류를 포함한 전체 추출 증류로부터 나오는 순수한 생성물 (순수한 1,3-부타디엔)을 기준으로, 선행 기술에 따른 1,3-부타디엔의 수율 (100% 1,3-부타디엔으로서 계산됨)은 96.47%였고, 본 발명의 경우 96.66%였다.

[0049] 1000 kt/a의 상기 명시된 대규모의 플랜트에서, 가치있는 1,3-부타디엔 생성물의 손실은 따라서 본 발명에 따른 방법보다 선행 기술에 따른 방법에서 대략 192 t/1년 더 컸다.

[0050] 용매가 폐쇄 순환을 형성한다는 사실 덕분에, 문제가 되는 성분 및 불순물의 사전 제거로 용매가 깨끗하게 유지되었고, 이는 재생 복잡성을 최소화하였다. 동시에, 추출 증류 플랜트의 오손 (칼럼의 층의 오손) 및 비탈 형성이 최소화되었다. 그 결과, 보다 적은 소포제가 상응하는 낮은 비용으로 요구되었다. 감소된 오손은 셋다운 시의 세척 경비를 감소시켰다. 모든 셋다운은 약 2주의 제조 정지를 의미하고; 추가의 세척 경비가 소요된다. 이는 7-자리 수 범위의 비용을 야기한다.

도면

도면1



도면2

