

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- og registerstyrelsen

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

82922

Copyright © 1991 by
Taylor & Francis Ltd. All rights reserved.

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 07C 11/08, 11/167, 7/148 // C 07C 43/04

(21) Patenttihakemus - Patentansöknig	862605
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.06.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	18.06.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	20.12.86
(44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
19.06.85 US 746605 P	

(71) Hakiya - Sökande

1. Houdry, Inc., P.O. Box 32370, Louisville, Ky., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Gussow, Stanley, 453 Rolling Green Place, Macungie, Pa., USA, (US)
2. Spence, David Charles, 175 Hillside Drive, Coopersburg, Pa., USA, (US)
3. Schwartz, William Allen, Adams Road, Fogelsville, Pa., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

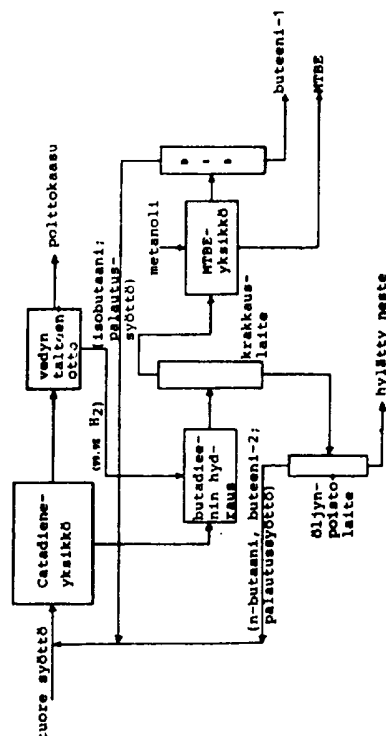
Menetelmä buteeni-1:n ja butadienin tuottamiseksi n-butaania sisältävästä raaka-aineesta
Förfarande för producering av buten-1 och butadien av ett råmaterial som innehåller
n-butan

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4513153 (C 07C 41/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä erittäin puhtaan buteeni-1:n tuottamiseksi n-butaanista dehydrausprosessilla. Eräässä menetelmän suoritusmuodossa n-butaani dehydrataan kromioksidi-alumiinioksidikatalysointilla ja kaikki muodostunut butadieni hydrataan monoolefiiniksi. Monoolefiinit erotetaan ja buteeni-1 erotetaan isobutyleenistä saattamalla isobutyleeni reagoimaan metanolin kanssa metyyli-tert-butyylieetterin muodostamiseksi. Metyyli-tert-butyylieetteri erotetaan buteeni-1:stä, jolloin buteeni-1 jää erittäin puhtaaksi tuotteeksi. Vaihtoehtoisesti dehydratattu tuote voidaan saattaa yhteyteen liuottimen kanssa butadienin uuttamiseksi, mitä seuraa dehydraus, monoolefiinien erottaminen ja muuttaminen metyyli-tert-butyylieetteriksi.



Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en högren buten-1-produkt av n-butan via ett dehydreringsförfarande. I en utformning av förfarandet dehydreras n-butan över en krom-aluminiumoxidkatalysator och det bildande butadienet hydreras till monoolefiner. Monoolefinerna separeras och buten-1 separeras från isobutylene genom reagerande av isobutylene med metanol för bildande av metyl-tert.butyleter. Metyl-tert.butyletern separeras från buten-1 för kvarlämnande av buten-1 som en högren produkt. Alternativt kan den dehydrerade produkten från reaktorn kontaktas med ett lösningsmedel för extraherande av butadien, varefter följer hydrering, separation av monoolefiner och omvandling till metyl-tert.butyleter.

Menetelmä buteeni-1:n ja butadieenin tuottamiseksi n-butaania sisältävästä raaka-aineesta

Tämän keksinnön kohteena on buteeni-1 ja muiden
5 hiilivetyjen tuotantoprosessi n-butaanipitoisista raaka-
aineista. Tarve buteeni-1 valmistukseen on kasvava joh-
tuen sen käytöstä komonomeerinä lineaarisen LD-polyety-
leenin tuotannossa. Vaikka monissa dehydrausmenetelmissä
10 pystytään tuottamaan buteeni-1 n-butaania sisältävästä
raaka-aineesta, suuri osa reaktiotuotteesta koostuu iso-
butyleenista ja buteeni-2:sta samoin kuin pienestä mää-
rystä butadieeniä. Buteeni-1:n erottaminen isobuteenista
on äärimmäisen vaikeaa. Butadieenin tuotantoprosesseja
sekä buteeni-1 erottamisprosesseja C₄-jakeesta esittävät
15 patentit ovat seuraavat:

US-patentti 2 209 215 esittää n-butaania sisältä-
vän raaka-aineen dehydrauksen kromioksidin läsnä ollessa
alumiinioksidikatalyysaattorilla. Dehydraus suoritetaan
tyypillisesti lämpötiloissa noin 480-650 °C. Sitten reak-
20 tiotuote jäädytetään nopeasti ja butadieeni poistetaan
pesemällä, tyypillisesti nestemäisellä ammoniakilla tai
etyleeniglykolilla. Jäljelle jääneet butaani- ja buteeni-
jakeet joko polymeroidaan tai saatetaan uudelleen dehyd-
rausvyöhykkeelle butadieenin edelleen tuottamiseksi.

25 US-patentti 2 382 473 esittää menetelmän butadiee-
nin tuottamiseksi n-butaania sisältävästä raaka-aineesta
dehydraamalla n-butaani kierrossa pidettävien C₄-hiilive-
tyjen kanssa yhdessä dehydrausvaiheessa butadieenin, bu-
teeni-1:n ja buteeni-2:n tuottamiseksi ja sitten erot-
30 tamalla reaktiotuotteet selektiivisellä liuotinuutolla.

US-patentti 4 324 924 esittää menetelmän isobutee-
nin poistamiseksi C₄-jakeesta tuottamalla siitä metyyli-
tert-butyyliesteriä. Kuvattu prosessi käsittää 10-60 %
isobuteenia sisältävän hiilivety-C₄-jakeen saattamisen
35 metanolin yhteyteen happokatalyysaattorin läsnä ollessa ja
sitten reaktiotuotteen fraktioinnin, jolloin saadaan poh-

jajae, joka koostuu oleellisesti metyyli-tert-butyylieetteristä.

US-patentti 4 282 389 esittää puhtaan metyyli-tert-butyylieetterin ja oleellisesti isobuteenittoman C₄-hiilivetyseoksen tuotantoprosessin. Yksityiskohtaisemmin prosessissa esitetään isobuteenia ja buteeni-1 sisältävän C₄-jakeen saattaminen kosketukseen metanolin kanssa eetteröintiolosuhteissa. Näin muodostunut metyyli-tert-butyli-eetteri voidaan sitten erottaa buteeni-1:stä fraktioimalla.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä buteeni-1:n tuottamiseksi erittäin puhtaana n-butaania sisältävästä raaka-aineesta. Prosessi käsittää n-butaaniraaka-aineen dehydrauksen kromioksidi-alumiinioksidikatalysaattorilla olefiinisia aineosia sisältävän reaktiotuotteen tuottamiseksi. Reaktiotuotteessa oleva butadieeni hydrataan sitten mono-olefiinin tuottamiseksi. Butadieenin hydrauksen jälkeen reaktiotuote fraktioidaan, jolloin muodostuu valitsemavasti isobutaania, buteeni-1 ja isobuteenia sisältävä jae ja n-butaania, buteeni-2 ja raskaita aineosia sisältävä jae. Buteeni-1 sisältävä jae saatetaan reagoimaan metanolin kanssa, jolloin isobuteeni poistetaan ja tuotetaan metyyli-tert-butyylieetteriä. Eetterireaktion reaktiotuote erotetaan fraktioimalla metyyli-tert-butyylieetteriksi ja jalostevirraksi, joka sisältää buteeni-1 ja isobutaania. Sitten jalostevirta fraktioidaan, jolloin tuotetaan erittäin puhdasta buteeni-1 pohjajakeena.

Eräässä toisessa suoritusbuodossa buteeni-1 ja isobuteeni uutetaan butadieenihydrausyksikkötuotteesta ja sitten isobuteeni saatetaan reagoimaan metanolin kanssa metyyli-tert-butyylieetterin muodostamiseksi, jolloin tuotteeksi jää reagoimaton buteeni-1. Lisäksi buteeni-1 tuotetaan isomeroimalla buteeni-2 buteeni-1:ksi.

Eräs toinen suoritusbuoto käsittää butadieenituotteen uuttamisen vastavirtaan butadieenihydrausyksiköstä. Jäännösbutadieenin hydraukseen jälkeen reaktiotuote fraktioidaan, jolloin muodostuu isobutaania, isobuteenia ja

buteeni-1 sisältävä jae, joka sitten saatetaan reagoimaan metanolin kanssa muodostamaan metyyli-tert-butyylieetteriä ja isobutaania ja buteeni-1 sisältävä jalostevirta. Jalostevirta fraktioidaan sitten tuottamaan erittäin puhdasta buteeni-1 pohjajakeena.

Kuvio 1 on virtausdiagrammi tuotettaessa buteeni-1 n-butaanista käyttämällä butadieenihiydrausta.

Kuvio 2 on virtausdiagrammi, joka esittää buteeni-1 tuottamisen n-butaanista käyttämällä buteeni-2 isomeroimista.

Kuvio 3 on virtausdiagrammi, joka esittää buteeni-1 tuottamisen n-butaanista butadieeniuuttamisella.

Keksinnön ymmärtämisen helpottamiseksi viitataan piirrokseen; erityisesti piirrokseen 1. Jalostamolta sellaisenaan saatava tuore syöte, joka tyypillisesti koostuu n-butaanista sisältäen pienehköt määrät C_3+ komponentteja, kuten propaania, isobutaania, pentaania ja pitempiä, johdetaan reittiä 2 dehydrausyksikköön 4. Tyypillisesti n-butaanin väkevyys on alueella noin runsaasti 70 % tilavuudesta lopun ollessa muita hiilivetykomponentteja; esim. C_2 - C_6 -hiilivetyjä. Raaka-aine syötetään dehydrausyksikköön 4, joka sisältää kromioksidi-alumiinioksidikatalysaattoria. Esimerkki butaaniraaka-aineiden dehydraukseen käytettäväästä kromioksidi-alumiinioksidikatalysaattorista on CATADIENE-katalysaattori, jota myy Air Products and Chemicals, Inc. Raaka-aineen dehydraus suoritetaan lämpötiloissa noin 480-680°C. Kromioksiditasot alueella 3-40 paino-% katalysaattorin painosta ovat yleisiä ja usein näitä parannetaan alkalimetallioksidoilla, kuten litium-, rubidium- tai kaliumoksidilla.

Reaktiotuote dehydrausyksiköstä otetaan talteen siten, että kevyet kaasut poistetaan reittiä 6 ja sitten vedyn talteenottoyksikön 8 kautta niiden lämpöarvon talteenottamiseksi. Suurempi tuotejake dehydrausyksiköstä 4 johdetaan sitten reittiä 10 butadieenin hydrausyksikköön 14, jossa butadieeni saatetaan vedyn kanssa kosketukseen reaktio-

olosuhteissa tuottamaan isobutaanin, butaanin, buteeni-1, buteeni-2 ja isobutyleenin seoksen.

Hydraus suoritetaan hydrauskatalysaattorin läsnä ollessa, tyypillisesti sellaisen, joka sisältää aineosana palladiumia tai platinaa. Vety dehydraukseen saadaan vedyn talteenottoyksiköstä 8 ja se kuljetetaan reittiä 12 butadieenin hydrausyksikköön 14. Tuote butadieenin hydrausyksiköstä 14 poistetaan reittiä 16 krakkauslaitteeseen 18, jossa reaktiotuote fraktioiden erotetaan pääasiassa isobutaanista, buteeni-1:stä ja isobutyleenistä koostuvaan virtaan. Tyypillisesti buteeni-1 osuus on alueella 10-30 tilavuus-% jakeen kokonaisväkevyydestä. Tämä jaetuote poistetaan pilkkomislaitteesta 18 reittiä 20.

Pilkkomislaitteesta 18 saadaan pohjajae ja tämä tuote sisältää raskaamman hiilivetyjakeen, joka koostuu reagoimattomasta n-butaanista, buteeni-2:sta ja muista raskaista hiilivedyistä. Tämä materiaali poistetaan sitten kolonnista reittiä 22 ja lähetetään öljynpoistolaitteeseen 24, josta reittiä 26 poistuu hylätty neste, joka sisältää alunperin raaka-aineessa läsnä olleet pitemmät kuin C₅-epäpuhtaudet. Varsinaisesti buteeni-2:sta ja n-butaanista koostuva jae palautetaan reittiä 28 dehydrausyksikköön 4 johtavaan tuoresyöttöreittiin 2. Tällä tavalla buteeni-2 muutetaan edelleen buteeni-1:ksi isomeroimalla dehydrausyksikössä lisäämällä tällöin buteeni-1-tuotantoa.

Krakkauslaitteesta 18 reittiä 20 saatua jaetta käsitellään sitten yksikössä metanolilla olosuhteissa, jotka riittävät saamaan aikaan reaktion metanolin ja isobuteenin välillä. Buteeni-1 ei reagoi metanolin kanssa reaktioolosuhteissa ja se kulkee eetteriyksikön 30 läpi muuttumattomana. Isobuteenin kokonaisreaktio metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE) yksikössä 30 on toivottava, koska se poistaa tarpeen erottaa isobuteeni buteeni-1:stä. Jae metyyli-tert-butyylieetteriyksiköstä 30 fraktioidaan yksikössä 36. Saadaan pääasiassa isobutaanista koostuva jae, joka palautetaan kiertoon reittiä 38 dehydrausyksikköön 4. Pohjajae,

joka sisältää erittäin puhdasta buteeni-1, poistetaan reittiä 40. Puhtaudeksi saadaan yli 99 tilavuus-%.

Kuviossa 2 esitetty suoritusmuoto eroaa hiukan kuvion 1 suoritusmuodosta, johon viitataan ymmärtämisen helpottamiseksi. Kuten kuviossa 1 kuvatussa prosessissa, n-butaania sisältävä tuore syöte panostetaan reittiä 200 dehydrausyksikköön 400 kevyen jakeen poistuessa reittiä 600 vedyn talteenottoyksikköön 800. Yksikön C_4 tuote poistetaan reittiä 1 000 dehydrausyksiköstä 400 butadieenihiydrausvyöhykkeelle 1 400, jossa butadieenin hydraus saateetaan tapahtumaan vedyn talteenottoyksiköstä 800 peräisin olevalla vedyllä. Toisin kuin kuvion 1 prosessissa, butadieenin hydrausyksiköstä 1 400 saadulle reaktiotuotteelle suoritetaan uuttava tislauksen ensin käytyä öljynpoistolaitteessa 1 600. Pohjajaevirta öljynpoistolaitteesta, joka koostuu pääasiassa C_{5+} hiilivedystä, poistetaan reittiä 1 800, kun taas isobuteeni, buteeni-1 ja muut kevyet hiilivedyt poistetaan reittiä 2 100 buteeni-1 uuttoyksikköön 2 200. Buteeni-1 uutossa komponentit saatetaan sopivan liuottimen, esim. dimetyyli-formamidin, kanssa kosketukseen ja iso- ja normaalibuteenit erotetaan tyydyttyneistä hiilivedyistä. Tyydyttyneet hiilivedyt, jotka muodostuvat pääasiassa normaalibutaanista ja isobutaanista, palautetaan reitin 2 400 kautta takaisin dehydrausyksikköön 400 pitkin syöttöreittiä 200. Buteeni-2 erotetaan tässä uuttoyvyöhykkeessä 2 200, jolloin tuotetaan buteeni-2 pohjajae, joka poistetaan reittiä 2 600 ja isomeroidaan isomeroimisyksikössä 3 000. Buteeni-2:sta suuri osa isomeroituu buteeni-1:ksi ja tuote poistetaan isomeroimisyksiköstä 3 000 reittiä 3 200 ja takaisin öljynpoistolaitteeseen 1 600.

Buteeni-1 uuttoyksiköstä 2 200 saatu tuote poistetaan reittiä 3 400 ja se sisältää pääasiassa buteeni-1 ja isobuteenia. Tämä tuote saatetaan sitten kosketukseen reitin 3 800 metanolin kanssa MTBE-yksikössä 3 600 olosuhteissa, jotka saattavat isobuteenin reagoimaan metanolin kanssa muodostamaan metyyli-tert-butyylieetteriä. Isobuteeni

on valikoivasti reaktiivinen metanolin kanssa ja voidaan saattaa reagoimaan täydellisesti, jonka jälkeen, kun reaktiotuote on erotettu, reitille 4 000 lähtee erittäin puhtas buteeni-1 virta, esim. puhtaampi kuin 99 tilavuus-% ja arvokkaana sivutuotteena reitille 3 900 metyyli-tert-butyylieetteriä.

Kuviossa 3 esitetty suoritusmuoto eroaa kuvioissa 2 ja 1 esitetystä suoritusmuodosta ensisijaisesti, koska butadieeni uutetaan tuotteena mieluummin kuin muutetaan monoolefiineiksi ja seuraavaksi metyyli-tert-butyylieetteriksi ja buteeni-1:ksi. Ymmärtäminen käy paremmin tutustumalla kuvion 3 prosessin virtausdiagrammiin. Kuten kuviossa 1 kuvatussa prosessissa, n-butaania sisältävä tuore syöte ponnostetaan reittiä 2 000 dehydrausyksikköön 4 000 poistamalla kevyet hiilivedyt reittiä 6 000 vedyn talteenottoyksikköön 8 000. Yksikön C_4 tuote poistetaan reittiä 10 000 dehydrausyksiköstä 4 000 esifraktiointikolonnein 17 000, jossa jakeen butadieeni ja buteeni-1 väkevöidään ja poistetaan reittiä 21 000. n-butaanista ja buteeni-2:sta koostuva pohjajae johdetaan reittiä 23 000 öljynpoistolaitteeseen 24 000 fraktiointia varten ja sitten yläjake palautetaan reittiä 28 000 dehydrausyksikköön 4 000. Butadieeni/buteeni-1-virta, joka sisältää isobutaania, isobuteenia, n-butaania ja buteeni-2, lähetetään butadieenin uuttoyksikköön 13 000, jossa se saatetaan kosketukseen sopivan liuottimen kanssa erittäin puhtaan butadieenin talteenottamiseksi. Voidaan käyttää butadieenin uuttoon selektiivisiä liuottimia. Esimerkki on dimetyyliformamidi. Butadieenin uuttoyksikön 13 000 jättävä jalostevirta 16 000 lähetetään valikoivaan hydrausyksikköön 14 000, jossa jäljelle jäänyt butadieeni muutetaan n-butaaniksi ja buteeneiksi, jolloin buteeni-1 isomeroituminen buteeni-2:ksi minimoidaan. Butadieenin hydrausyksikön 14 000 tuote poistetaan reittiä 15 000 krakkauslaitteeseen 11 000. Isobutaania, isobutyleeniä ja buteeni-1 sisältävä jake lähetetään reittiä 20 000 metyyli-tert-butyylieetteriä yksikköön 30 000, jossa se

saatetaan metanolin kanssa kosketukseen. Jalostetuote MTBE-yksiköstä 30 000 poistetaan reittiä 34 000 fraktiointikolonneihin 36 000, jossa isobutaani poistetaan yläjakeena reittiä 38 000 ja buteeni-1 poistetaan pohjajakeena reittiä 40 000.

5 Metyyli-tert-butyylieetterituote poistetaan yksiköstä reittiä 32 000.

Pohjajae krakkauslaitteesta 11 000 poistetaan reittiä 2 000 ja se sisältää jonkin verran n-butaania; se palautetaan kiertoon dehydrausyksikköön 4 000 tuoreen syöteen reittiä 2 000. Hylätyt hiilivedyt, so. ensisijaisesti polttoainetarkoituksiin soveltuvat, poistetaan öljynpoistolaitteesta 24 000 reittiä 26 000 ja butadieenin uuttoyksiköstä 13 000 reittiä 25 000.

10

Seuraavat esimerkit annetaan kuvaamaan keksinnön edullisia suoritusmuotoja eikä niiden ole tarkoitus rajoittaa sen aluetta.

15

Esimerkki 1

Kuvion 1 menettelyä seurataan olennaisesti tässä esimerkissä, jossa 99 paino-% n-butaania ja 1 paino-% isobutaania sisältävä raaka-aine dehydrataan adiabaattisessa, kiinteätäytteisessä reaktorijärjestelmässä, joka toimii lämpötiloissa 480-680°C paineissa noin 0,1 - 2 absoluuttista ilmakehää (0,01 - 0,2 MPa). Kiinteätäytteisessä reaktorissa käytetty katalysaattori on kromioksidi-alumiinioksidikatalysaattori. Dehydrausyksiköstä saatu reaktiotuote koostuu olennaisesti isobutaanista, isobuteenista, n-butaanista, buteeni-1:stä, buteeni-2:sta ja 1,3-butadieenistä, joka syötetään hydrausyksikköön, jossa butadieeni hydrataan valikoivasti buteeni-1:ksi ja buteeni-2:ksi, jolloin minimimäärä buteeni-1 muuttuu n-butaaniksi. Hydraus suoritetaan nestefaasireaktiossa käyttämällä platina- tai palladiumkomponenttia katalysaattorina. Käytetään ympäröivää lämpötilaa ja paineita välillä noin 1-10 absoluuttista ilmakehää (0,1 - 1 MPa).

20

25

30

Hydrauksen jälkeen reaktiotuote lähetetään tavanomaiseen tislauskolonneihin, joka toimii painevälillä

35

1-10 absoluuttista ilmakehää, jossa buteeni-1 otetaan talteen tuotejakeena yhdessä isobutaanin ja isobuteenin kanssa. Ensisijaisesti n-butaania ja buteeni-2 sisältävä pohjajae fraktioidaan jälleen mahdollisen C_{5+} materiaalin hylkäämiseksi.

Isobuteeni erotetaan buteeni-1:stä muuttamalla isobuteeni metyyli-tert-butyylieetteriksi. Tämä saadaan aikaan panostamalla yläjateislauskolonnista reaktiovyöhykkeelle, jossa se saatetaan reagoimaan metanolin kanssa nestefasissa synteettisellä hartsikatalysaattorilla ympäröivässä lämpötilassa. Isobuteenin muuttamista metyyli-tert-butyylieetteriksi valvotaan buteeni-1 tuotteen ennakolta valittujen puhtausvaatimusten noudattamiseksi. Tavanomaisesti tislaukseen käytetään metyyli-tert-butyylieetterin erottamiseksi buteeni-1:stä ja isobutaanista ja jalostevirta lähetetään tislaukseen, joka toimii paineissa välillä 3-10 absoluuttista atmosfääriä, jossa erittäin puhdas buteeni-1 otetaan talteen pohjajakeena ja isobuteeni otetaan talteen yläjakeena ja palautetaan kiertoon dehydrausyksikköön.

Taulukko 1 esittää 99 paino-% n-butaania ja 1 paino-% isobutaania sisältävän syöttövirran ainesannot ja taulukko 2 esittää 75 paino-% n-butaania ja noin 25 paino-% isobutaania sisältävän syöttöraaka-aineen ainesannot.

Taulukko 1

Buteeni-1 n-butaanista (99 paino-% n-butaanisyöte)

	<u>Reitti 2</u> Tuore syöte	<u>Häviöt</u>	<u>Kevyt kaasu</u>	<u>Hylätty neste</u>	<u>Reitti 32</u> <u>MTBE⁽¹⁾</u>	<u>Reitti 40</u> <u>Buteeni-1</u>
H ₂			3,10			
C ₁ -C ₃			20,35			
iC ₄	1,00		0,01			
iC ₄ =			0,01			0,27
C ₄ =1			0,90	0,02		61,31
nC ₄	99,00		0,85	0,58		0,22
C ₄ =2			1,18	0,90		0,12
BD			0,66			
C ₅ +				1,12		
Häviöt		7,86				
MTBE					0,86	
MEOH					<u>0,02</u>	
	100,0	7,86	27,06	2,62	0,88	61,92

(1) MTBE-yksikköön lisätty MEOH 0,34 paino-% tuoreesta syötteestä.

Tämä prosessi esittää pienten metyyllitertiaarin butyylietterimäärien tuotantoa suurten määrien erittäin puhdasta buteeni-1 yhteydessä.

Taulukko 2

Buteeni-1 n-butaanista

	<u>Reitti 2</u> <u>Tuore syöte</u>	<u>Häviöt</u>	<u>Kevyt kaasu</u>	<u>Hylätty neste</u>	<u>Reitti 32</u> <u>MTBE(1)</u>	<u>Reitti 40</u> <u>Buteeni-1</u>
H ₂			3,16			
C ₁ -C ₃			17,56			
iC ₄	25,0		0,17			0,01
iC ₄ =			0,13			0,20
C ₄ =1			0,68	0,01		46,45
nC ₄	75,0		0,64	0,44		0,16
C ₄ =2			0,89	0,68		0,10
BD			0,50			
C ₅ +				0,96		
Häviöt		6,50				
MTBE					32,62	
MEOH					0,84	
	100,00	6,50	23,73	2,09	33,46	46,92

(1) MTBE-yksikköön lisätty MEOH 12,70 paino-% tuoreesta syötteestä.

Tämä prosessi esittää suurten metyyli-tert-butyylieetterimäärien tuotantoa pienempien buteeni-1 määrien yhteydessä kuin kuvion 1 suoritusmuodossa, mutta yhtä puhtaana.

Esimerkki 2

Kuviossa 2 kuvattua menettelyä kuvataan seuraavasti. Vallitsevan osuuden n-butaania sisältävä raaka-aine dehydrataan, kuten esimerkissä 1 ja siinä oleva mahdollinen butadieeni hydrataan, jolloin tuotetaan buteeni-1, buteeni-2 jne. Tässä vaiheessa prosessi eroaa esimerkistä 1 siinä, että butadieenin hydrauksen reaktiotuote lähetetään öljynpoistotorniin mahdollisten raskaiden hiilivetyjen hylkäämiseksi, kuten C_{5+} , so. pentaani, heksaani jne., ja sitten uuttavaan tislauksikköön, jossa se saatetaan kosketukseen liuottimen kanssa, joka sopii tyydyttyneen hiilivedyn erottamiseen olefiineista. Buteeni-1 sisältävä jae lähetetään etetteriä tuottavaan yksikköön, jossa, kuten esimerkissä 1, buteeni-1 erotetaan isobuteenista saattamalla isobuteeni katalyyttisesti täydellisesti reagoimaan metanolin kanssa. Tuotteena saadaan metyyli-tert-butyylieetteriä, jolloin jäljelle jää buteeni-1 vaihtoehtoisena erittäin puhtaana tuotteena, esim. puhtaampana kuin 99 tilavuus-%; butadieenipitoisuus buteeni-1:ssä on pienempi kuin noin 100 ppm painosta. Saannot ovat oleellisesti samat kuin esimerkissä 1.

Esimerkki 3

Kuviossa 1 kuvattua menettelyä seurataan, paitsi että sopivat talteenottojärjestelyt huolehditaan kuvion 1 kaavioon tuottamaan erittäin puhdasta butadieeniä buteeni-1 ohella. Tämä näkyy kuviossa 3. Tässä tuote yksiköstä 4 000 lähetetään fraktiointilaitteeseen 17 000, jossa butadieeni ja buteeni-1 väkevöidään yläjakeessa. n-butaanista ja buteeni-2:sta muodostuva pohjajae palautetaan kierto dehydrausyksikköön 4 000 öljynpoitotornin 24 000 kautta C_{5+} materiaalin hylkäämiseksi. Butadieeni/buteeni-1 virta, joka myös sisältää isobutaania, isobuteenia, n-butaania ja buteeni-2, lähetetään sitten uuttavaan tislauksikköön 13 000, josta sopivaa liuotinta käyttämällä (esimerkiksi DMF) tuotteena saadaan erittäin puhdasta butadieeniä. Jäljestevirta lähetetään sitten valikoivaan hydrausyksikköön 14 000, jossa jäljelle jäänyt butadieeni muutetaan

n-butaaniksi ja buteeneiksi, jolloin mahdollisimman pieni määrä buteeni-1 isomeroituu buteeni-2:ksi. Erittäin puhdas buteeni-1 otetaan sitten talteen fraktioimalla ja muuttamalla isobuteeni MTBE:ksi edellä kuvatusti.

- 5 Jos uuttavaa tislausta myös käytetään buteeni-1 talteenottamiseksi edellä kuvatusti, on mahdollista eristää jäljelle jäänyt butadieeni ja palauttaa se butadieenin uuttamisyksikköön. Tämä poistaisi valikoivan hydrausvaiheen tarpeen butadieenin ollessa buteeni-1 oheistuote. Taulukko
- 10 3 esittää tämänäntyyppisen toimenpiteen saannot.

Taulukko 3

Buteeni-1 ja butadieeni n-butaanista (99 paino-% n-butaanisyöte)

	Reitti 200 Tuore syöte	Häviöt	Kevyt kaasu	Hylätty neste	Butadieeni	Reitti 3300 MTBE ⁽¹⁾	Reitti 4 Buteeni
H ₂			4,09				
C ₁ -C ₃			20,02				
iC ₄	1,00		0,01				
iC ₄ =1			0,01				0,13
C ₄ =1			0,67				31,47
nC ₄	99,00		0,63	0,59			0,16
C ₄ =2			0,88	0,31	0,34		0,03
BD			0,42	0,41	33,31		
C ₅ +				0,83			
Häviö		5,00					
MTBE						1,09	
MEOH						0,03	
	100,00	5,00	26,73	2,14	33,65	1,12	31,7

82922

13

(1) MTBE-yksikköön lisätty MeOH 0,43 paino-% tuoreesta syötteestä

Tämä prosessi esittää erittäin puhtaan butadieenin tuotantoa erittäin puhtaan buteeni-1 ja vaatimattomien määrien metyyli-tert-butylietterin yhteydessä.

Patenttivaatimus

Menetelmä buteeni-1:n ja butadieenin tuottamiseksi
n-butaania sisältävästä raaka-aineesta, t u n n e t t u
5 siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

(a) n-butaania sisältävän raaka-aineen dehydraus
kromioksidi-alumiinioksidikatalyysaattorin läsnä ollessa
buteeni-1:tä, buteeni-2:ta, butadieeniä ja reagoimatonta
materiaalia sisältävän reaktiotuotteen tuottamiseksi;

10 (b) vaiheen (a) reaktiotuotteen tislaminen tislaukskolonnissa, jossa buteeni-2 erotetaan butadieenistä ja buteeni-1:stä, jolloin buteeni-2 poistetaan pohjajakeena ja buteeni-1 ja butadieeni yläjakeena;

15 (c) tislaukskolonnista saadun pohjajakeen käsittely öljynpoistolaitteessa, jolloin buteeni-2 poistetaan yläjakeena ja kaikki C₅,-materiaali pohjajakeena;

20 (d) tislaukskolonnista saadun yläjakeen erottaminen erittäin puhtaaksi butadieenituotteeksi ja buteeni-1:tä, isobutaania, isobuteenia ja pienen osan jäännösbutadieeniä sisältäväksi jalostevirraksi saattamalla se kosketukseen butadieeniin nähden selektiivisen liuottimen kanssa;

(e) butadieenin uuttamisesta saadun jalostevirran johtaminen hydrausvyöhykkeen läpi tällöin hydraten jäännösbutadieeni buteeni-1:n ja buteeni-2:n muodostamiseksi;

25 (f) vaiheen (e) hydrauksesta saadun tuotteen fraktiointi buteeni-1:tä, isobutaania ja isobuteenia sisältävän yläjakeen kehittämiseksi;

30 (g) vaiheesta (f) saadun yläjakeen sisältämän isobuteenin ja buteeni-1:n saattaminen kosketukseen metanolin kanssa metyyli-tert-butyylieetteriyksikössä, jolloin muodostuu metyyli-tert-butyylieetteriä;

35 (h) metyyli-tert-butyylieetteriyksiköstä saadun reaktiotuotteen fraktiointi erottamalla metyyli-tert-butyylieetteri reaktiotuotteesta; ja

(1) buteeni-1:tä ja isobutaania sisältävän jakeen fraktiointi tällöin tuottamalla yläjake, joka sisältää isobutaania palautettavaksi kiertoon hydrausvyöhykkeelle ja erittäin puhdasta buteeni-1:tä pohjajakeena.

Patentkrav

Förfarande för producering av buten-1 och butadien av ett råmaterial som innehåller n-butan, k ä n n e -
5 t e c k n a t därav, att det omfattar följande steg:

(a) dehydrering av råmaterialet, som innehåller n-butan, i närvaro av en kromoxid-aluminiumoxidkatalysator för producering av en reaktionsprodukt som innehåller buten-1, buten-2, butadien och oreagerat material;

10 (b) destillering av reaktionsprodukten av steg (a) i en destillationskolonn, i vilken buten-2 separeras från butadien och buten-1, varvid buten-2 avlägsnas som bottenfraktion och buten-1 och butadien som överfraktion;

(c) behandling av den från destillationskolonnen
15 erhållna bottenfraktionen i en oljeavlägsningsapparat, varvid buten-2 avlägsnas som överfraktion och allt C₅-material som bottenfraktion;

(d) separering av den ur destillationskolonnen
20 erhållna överfraktionen till en mycket ren butadienprodukt och en raffinadström, som innehåller buten-1, isobuten och en liten andel restbutadien, genom att bringa den i kontakt med ett för butadien selektivt lösningsmedel;

(e) ledning av den ur extrahering av butadienen
25 erhållna raffinadströmmen genom en hydreringszon, varvid restbutadienen hydreras för bildande av buten-1 och buten-2;

(f) fraktionering av den från hydrering i steg (e) erhållna produkten för producering av en överfraktion innehållande buten-1, isobutan och isobuten;

30 (g) anbringande av isobuten och buten-1, som finns i den i steg (f) erhållna överfraktionen, i kontakt med metanol i en metyl-tert-butyleterenhet, varvid metyl-tert-butyleter bildas;

(h) fraktionering av den ur metyl-tert-butyleterenheten
35 erhållna reaktionsprodukten genom separering av

metyl-tert-butyleter från reaktionsprodukten; och

(i) fraktionering av fraktionen som innehåller buten-1 och isobuten, varvid man producerar en överfraktion, som innehåller isobutan, som skall återföras till cirkulation till hydreringszonen och mycket rent buten-1 som bottenfraktion.

5

FIG.1

Buteeni-1 n-butaanista

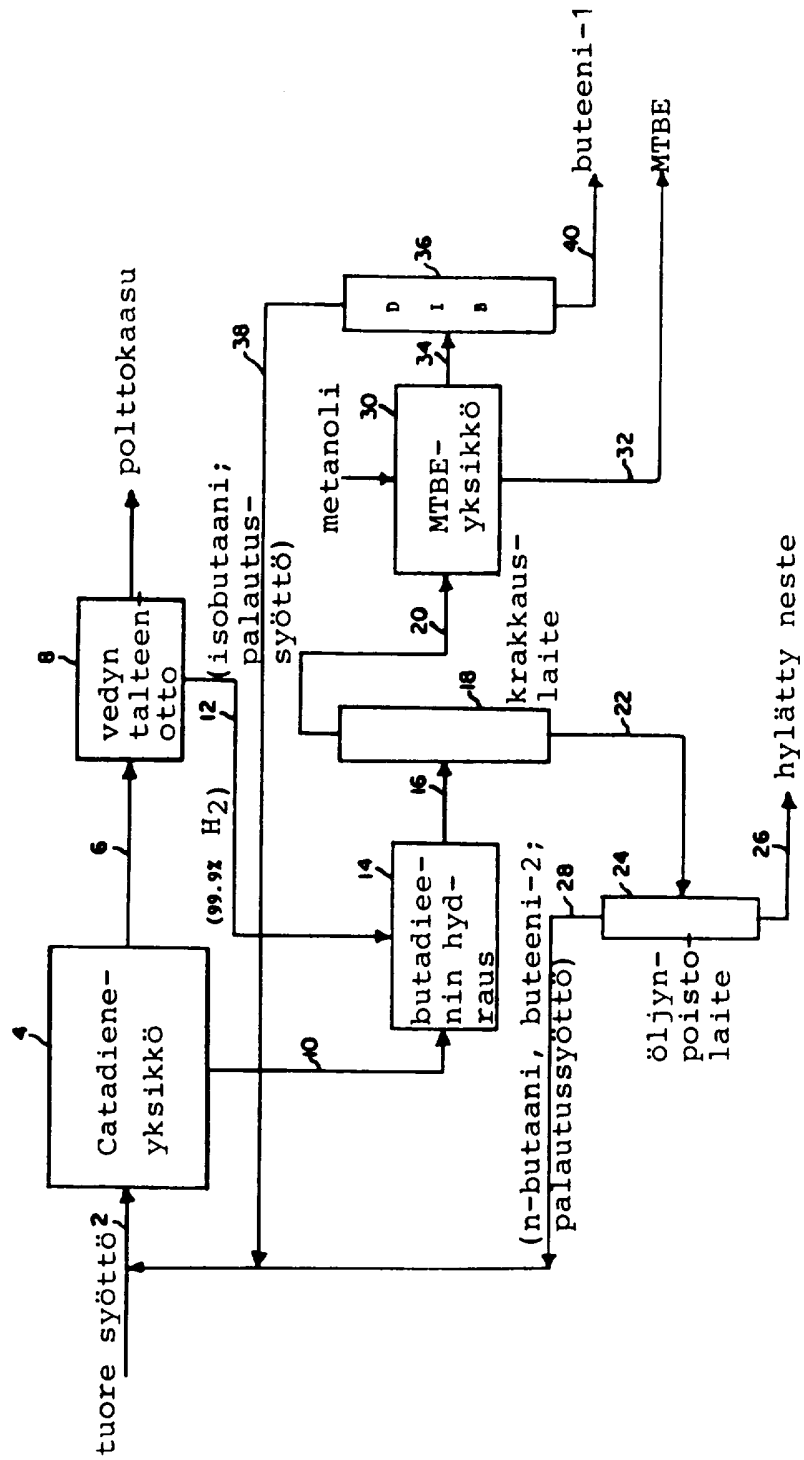


FIG.2

Buteeni-1 n-butaanista
(Isomerointi- ja uutotislauskaavio)

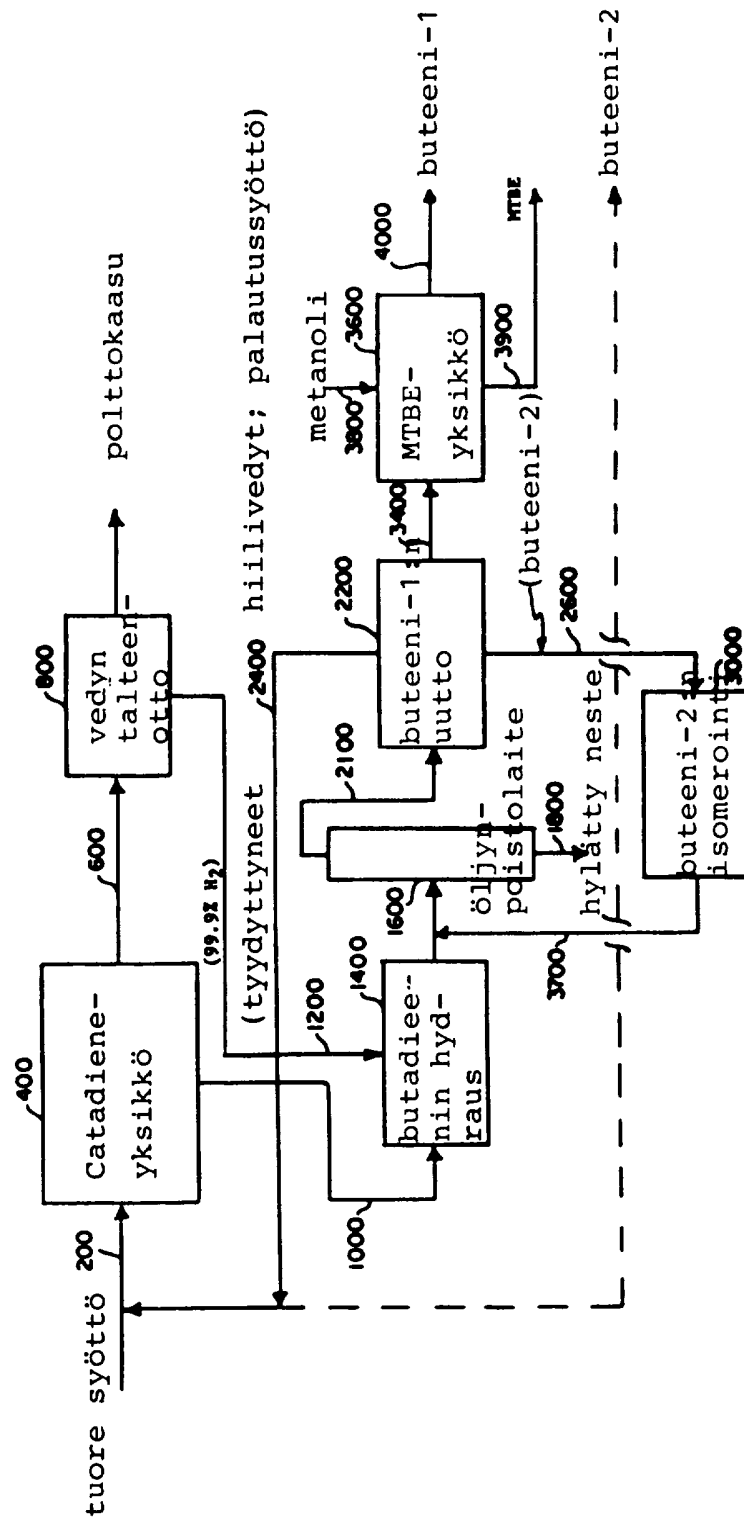


FIG.3
Buteeni-1 ja butadieeni n-butaanista

