



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월19일
(11) 등록번호 10-1850562
(24) 등록일자 2018년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/08 (2006.01) B01D 3/14 (2006.01)
B01D 3/40 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7026467
(22) 출원일자(국제) 2011년03월08일
심사청구일자 2016년03월08일
(85) 번역문제출일자 2012년10월10일
(65) 공개번호 10-2013-0016264
(43) 공개일자 2013년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/053473
(87) 국제공개번호 WO 2011/110562
국제공개일자 2011년09월15일
(30) 우선권주장
10 2010 011 014.0 2010년03월11일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010043057 A*
KR1020100009009 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤펜 암 라인 칼-보쉬-스트라쎄 38
(72) 발명자
하이다, 베른트
독일 67158 엘레르스타트 스페이어러 스트라쎄 26
휴고, 란돌프
독일 67246 디름스타인 마르틴-루터-스트라쎄 7
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 4 항

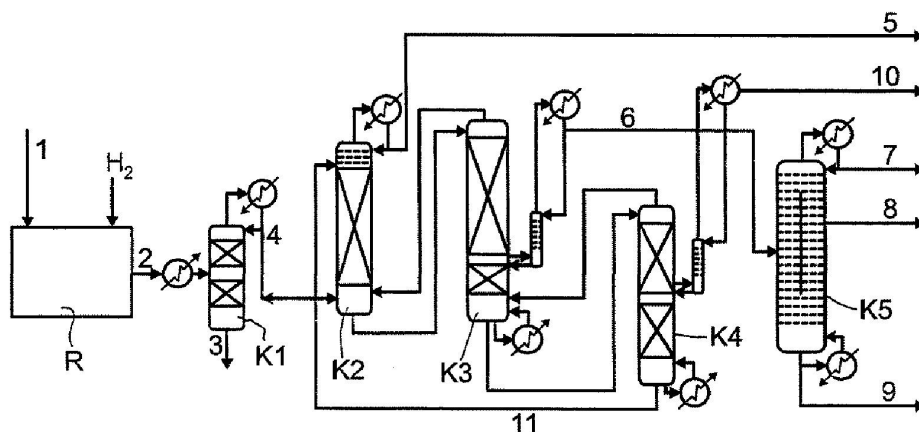
심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 원료 1,3-부타디엔으로부터 순수한 1,3-부타디엔의 증류 추출을 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 제1 공정 단계에서, C₄ 혼합물 내에 존재하는 아세틸렌계 화합물의 총 중량을 기준으로 90 내지 99 중량%의 비율을 선택적으로 수소화하여, 부분적으로 수소화된 C₄ 혼합물을 생성하고, 이를 추가 공정 단계에서 추출 증류에 의해 및 선택적 용매를 사용하여 순수한 1,3-부타디엔으로 후속적으로 가공하고, 여기서 부분적으로 수소화된 C₄ 혼합물 내에 잔류하는 아세틸렌계 화합물을 부분 수소화에 이은 공정 단계에서 방출하는 것을 특징으로 하는, 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 1,3-부타디엔에 더하여, 부탄, 부텐 및 C₄ 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 중량%의 아세틸렌계 화합물을 포함하는 C₄ 혼합물 (1)로부터 순수한 1,3-부타디엔을 추출하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

C₄ 분획 (1) (C₄ 분획 (1)의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 중량%의 아세틸렌계 화합물 및 부탄, 부텐과 함께 1,3-부타디엔을 포함함)로부터 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 순수한 1,3-부타디엔을 분리하는 방법이며,

- C₄ 분획 (1)에 포함된 아세틸렌계 화합물의 총 중량을 기준으로, 90 내지 99 중량%의 아세틸렌계 화합물을 제 1 공정 단계에서 선택적으로 수소화하여 부분적으로 수소화된 C₄ 분획 (2)를 제공하고,
- 이를 후속적으로 추가 공정 단계에서 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 마무리처리(work up)하고,
- 정제 증류하여 순수한 1,3-부타디엔을 제공하며, 부분적으로 수소화된 C₄ 분획 (2)에 잔류하는 아세틸렌계 화합물을 부분 수소화에 이은 공정 단계에서 방출하며,

선택적 용매가 부탄 및 부텐을 포함하는 1,3-부타디엔에 대해서보다 더 낮은 친화성을 갖는 C₄ 분획 (1)의 성분들이 기체 상에 본질적으로 잔류하고 추출 증류 컬럼 (K2)로부터 오버헤드 스트림 (5)로서 제거되고, 그에 반해 1,3-부타디엔 및 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대해서보다 더 높은 친화성을 갖는 추가 탄화수소가 선택적 용매에 의해 본질적으로 완전히 흡수되도록 하는 방식으로, 추출 증류를 추출 증류 컬럼 (K2)에서 및 추출 증류 및 예비배기(preoutgassing) 컬럼 (K3)의 상부 구역에서 수행하고, 여기서

- 조질(crude) 1,3-부타디엔 스트림 (6)이 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3)의 상부 구역의 저부 말단에서 제거되고 선택적 용매에 흡수된 탄화수소가 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3)의 저부 구역에서 및 배기 컬럼 (K4)에서 선택적 용매에 대한 이들의 친화성의 반대 순서로 탈착되어 정제된 선택적 용매의 스트림 (11)을 제공하며, 이는 추출 증류 컬럼 (K2)으로 재순환되고,
- 조질 1,3-부타디엔 스트림 (6)이 분할 벽 컬럼으로 구성된 정제 증류 컬럼 (K5)에 공급되며, 여기서 순수한 1,3-부타디엔 (8)이 분리되고,

부분적으로 수소화된 C₄ 분획 (2)에 잔류하는 C₄-아세틸렌계 화합물의 일부가 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼을 통해 방출되며, 이로부터 정제된 선택적 용매 (11)이 제거되고 (스트림 (10)) 나머지는 정제 증류 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9)를 통해 방출되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, C₄ 분획 (1)이 C₄ 분획 (1)의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 2.0 중량%의 아세틸렌계 화합물 비율을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 프로핀이 정제 증류 컬럼 (K5)로부터의 오버헤드 스트림 (7)을 통해 제거되는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 선택적 용매가 85 내지 94 중량%의 NMP (N-메틸-2-피롤리돈) 및 6 내지 12 중량%의 물을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 C₄ 분획으로부터 순수한 1,3-부타디엔을 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1,3-부타디엔은 일반적으로 C₄ 분획으로부터, 즉, C₄ 탄화수소, 특히 1-부텐, i-부텐 및 1,3-부타디엔이 우세한 탄화수소 혼합물로부터 공업적으로 얻어진다. 소량의 C₃- 및 C₅-탄화수소와 별도로, C₄ 분획은 일반적으로, 프로핀 및 부틴, 특히 1-부틴 (에틸아세틸렌) 및 부테닌 (비닐아세틸렌)을 포함한 아세틸렌계 화합물을 포함한다. 여기서, 조질(crude) 1,3-부타디엔, 즉, 약 89 내지 99.5 중량%의 1,3-부타디엔, 나머지의 불순물을 포함하는 혼합물이 먼저 얻어진다. 요구되는 사양에 부합하기 위해, 이는 후속적으로 증류에 의해 추가로 정제하여 순수한 1,3-부타디엔을 제공하여야 한다. 순수한 1,3-부타디엔에 대해 요구되는 사양은 빈번하게는 99.6 중량%의 최소 1,3-부타디엔 함량 및 각 경우 20 ppm의 아세틸렌계 화합물 및 1,2-부타디엔의 최대 허용가능한 함량을 가능하게 한다.

[0003] 성분들의 상대적인 휘발성의 작은 차이로 인해, C₄ 분획으로부터의 조질 1,3-부타디엔의 분리는 복잡한 증류 문제이고, 따라서 일반적으로 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 수행한다.

[0004] C₄ 분획 내의 특히, 프로핀, 1-부틴 및 부테닌을 포함한 아세틸렌계 화합물의 함량은 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 3 중량%의 범위이기 때문에, 아세틸렌계 화합물은 순수한 1,3-부타디엔을 위해 요구되는 사양에 부합하도록 C₄ 분획으로부터 제거되어야 한다. 아세틸렌계 화합물의 이러한 제거는 추출 증류에 앞서 프론트-엔드(front-end) 선택적 수소화에 의해 수행할 수 있고, 이는 후속 추출 증류에서의 안전성 위험 및 장치에 관한 경비를 유의하게 감소시키고 부탄 및 부텐을 본질적으로 포함하는 라피네이트 1, 및 1,3-부타디엔의 수율을 증가시킨다는 이점이 있다. 또한, 아세틸렌계 C₄ 불순물, 1-부틴 및 부테닌은 프론트-엔드 선택적 수소화에서 가치 있는 생성물로 전환된다.

[0005] 그러나, 프론트-엔드 선택적 수소화는 선택적 수소화로의 공급 스트림, 즉, C₄ 분획 내의 아세틸렌계 화합물의 비율이 낮아서, 프론트-엔드 선택적 수소화를 위해 고도의 선택적 촉매 및 복잡한 설비가 필요하다는 단점이 있다.

[0006] 예를 들어, US 4,277,311호 또는 CN 101 172 929호에는 프론트-엔드 선택적 수소화를 위한 방법이 기재되어 있으며, 이에 따르면, 제1 공정 단계에서, C₄ 분획 내의 아세틸렌계 화합물 비율은 선택적 수소화에 의해 1.5 중량% 미만의 부타디엔 손실로 5 내지 50 ppm으로 감소한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기를 고려하여, 본 발명의 목적은 공지된 방법에 비해 보다 덜 고도의 선택적 촉매를 사용하고 또한 간단한 설비를 사용하여 수행할 수 있는, 아세틸렌계 화합물의 프론트-엔드 선택적 수소화를 이용하여 C₄ 분획으로부터 순수한 1,3-부타디엔을 분리하는 개선된 방법을 제공하는 것이었다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적은

- [0009] - C₄ 분획에 포함된 아세틸렌계 화합물의 총 중량을 기준으로 90 내지 99 중량%의 비율을 제1 공정 단계에서 선택적으로 수소화하여 부분적으로 수소화된 C₄ 분획을 제공하고,
- [0010] - 이를 후속적으로 추가 공정 단계에서 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 마무리처리(work up)하고,
- [0011] - 정제 증류하여 순수한 1,3-부타디엔을 제공하며, 부분적으로 수소화된 C₄ 분획에 잔류하는 아세틸렌계 화합물을 부분 수소화에 이은 공정 단계에서 방출하는,
- [0012] 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해, 1,3-부타디엔을 부탄, 부텐 및 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 중량%의 아세틸렌계 화합물과 함께 포함하는 C₄ 분획으로부터 순수한 1,3-부타디엔을 분리하는 방법에 의해 달성된다.

발명의 효과

- [0013] 단지 부분적인 프런트-엔드 선택적 수소화를 수행하고, 부분적인 선택적 수소화 후에 잔류하는 아세틸렌계 화합물을, 임의의 경우 후속 공정 단계에서 다른 분리 작업을 위해 존재하고 있을 설비에서 방출할 수 있음을 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] C₄ 분획 내의 아세틸렌계 화합물의 비율은 C₄ 분획의 총 중량을 기준으로 특히 0.5 내지 1.5 중량%의 범위이다. 아세틸렌계 화합물은 프로핀 및 C₄-아세틸렌계 화합물 (부틴), 즉, 1-부틴 (에틸아세틸렌) 및 부테닌 (비닐아세틸렌)이다.
- [0015] C₄ 분획의 부분적인 프런트-엔드 선택적 수소화는 일반적으로 반응기에서 수행하며, 반응기에서 C₄ 분획 및 수소가 적합한 불균일 촉매 상을 통과한다. 상기 목적에 적합한 촉매는, 특히, 산화알루미늄 상에 지지된 팔라듐이다.
- [0016] 선택적 용매를 사용하는 추출 증류에 의해 부분적으로 수소화된 C₄ 분획으로부터 조질 1,3-부타디엔을 후속적으로 분리하고, 상기 조질 1,3-부타디엔을 증류에 의해 후속적으로 정제하여 순수한 1,3-부타디엔을 제공한다.
- [0017] 원칙적으로, 추출 증류를 위해 임의의 공지된 방법을 사용하는 것이 가능하다.
- [0018] 선택적 용매를 사용하는 C₄ 분획의 추출 증류를 위한 모든 방법에서, 분획화하고자 하는 C₄ 분획은 적합한 열역학적 조건하에, 일반적으로 저온에서, 보통 20 내지 80℃의 범위에서, 및 온화한 압력, 빈번하게는 약 3 내지 약 6 bar 하에, 선택적 액체 용매에 반대 방향으로 증기 형태로 운반되고, 선택적 용매는 비교적 높은 친화성을 갖는 C₄ 분획의 성분들로 적재되고, 선택적 용매에 대해 비교적 낮은 친화성을 갖는 성분들은 증기 상에 잔류하고 오버헤드 스트림으로서 제거된다. 하나 이상의 추가 공정 단계에서, 상기 성분들은 후속적으로 적합한 열역학적 조건하에, 즉, 제1 공정 단계에 비해 고온 및/또는 저압에서 적재된 선택적 용매 스트림으로부터 분별 유리된다.
- [0019] 추출 증류를 위한 선택적 용매는 바람직하게는 85 내지 95 중량%의 NMP 및 6 내지 12 중량%의 물을 포함한다. 또한, 선택적 용매는, 특히, 보조제, 소포제, 불순물로서의 유기 이차 성분을 추가로 포함할 수 있다.
- [0020] C₄ 분획의 추출 증류는 빈번하게는 선택적 용매가 1,3-부타디엔, 특히 부탄 및 부텐에 대해서보다 더 낮은 친화성을 갖는 C₄ 분획의 성분들이 기체 상에 본질적으로 잔류하고, 그에 반해 1,3-부타디엔 및 아세틸렌계 화합물 및 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대해서보다 더 높은 친화성을 갖는 추가 탄화수소가 선택적 용매에 의해 본질적으로 완전히 흡수되도록 작동한다. 기체 상은 오버헤드 스트림으로서 제거되고 빈번하게 라피네이트 1로 지칭된다. 이러한 방법은, 예를 들어, DE-A 198 188 10호에 기재되어 있으며, 여기서 라피네이트 1은 도 1 및 도 2에서 추출 증류 컬럼 E I로부터의 Gbc로 지명된 오버헤드 스트림이다.
- [0021] 1,3-부타디엔 및 또한 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대해서보다 더 높은 친화성을 갖는 추가 탄화수소가 적재된 선택적 용매의 마무리처리는 일반적으로 분별 탈착에 의해 수행하며, 여기서 선택적 용매에 흡수된 탄화수소는 선택적 용매에 대한 그의 친화성의 반대 순서로 탈착된다.

- [0022] 이러한 방법은, 예를 들어, DE-A 198 188 10호에 기재되어 있으며, 이에 따르면, 공정 단계 3에서, 1,3-부타디엔 및 기타 C₄-탄화수소가 적재되고 추출 용액 ad라고 지칭되는 선택적 용매가 추출 지역에 비해 감소된 압력 및/또는 증가된 온도를 갖는 탈착 지역으로 운반되고 1,3-부타디엔이 추출 용액 ad로부터 탈착되며, 많은 부분의 기타 C₄-탄화수소가 액체 상에 잔류한다. 여기서, 2개의 별개의 스트림, 즉, 1,3-부타디엔이 조질 1,3-부타디엔 스트림으로서 및 기타 C₄-탄화수소가 적재된 선택적 용매가 추출 용액 d로서 제거된다. 최종적으로, 잔류 1,3-부타디엔 및 기타 C₄-탄화수소는 제1 탈착 지역에 비해 감소된 압력 및/또는 증가된 온도를 갖고 일정 압력 및/또는 온도 구배를 갖는 제2 탈착 지역에서 추출 용액 d로부터 2개 이상의 별개의 분획으로서 분별 탈착된다.
- [0023] 추출 증류는 바람직하게는, 선택적 용매가 1,3-부타디엔, 특히 부탄 및 부텐에 대해서보다 더 낮은 친화성을 갖는 C₄ 분획의 성분들이 기체 상에 본질적으로 잔류하고 추출 증류 컬럼으로부터 오버헤드 스트림으로서 제거되고, 그에 반해 1,3-부타디엔 및 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대해서보다 더 높은 친화성을 갖는 추가 탄화수소가 선택적 용매에 의해 본질적으로 완전히 흡수되도록 하는 방식으로 추출 증류 컬럼에서 및 추출 증류 및 예비배기(preoutgassing) 컬럼의 상부 구역에서 수행하며, 여기서 조질 1,3-부타디엔 스트림은 추출 증류 및 예비배기 컬럼의 상부 구역의 저부 말단에서 제거되고 선택적 용매에 흡수된 탄화수소는 추출 증류 및 예비배기 컬럼의 저부 구역에서 및 배기 컬럼에서 선택적 용매에 대한 이들의 친화성의 반대 순서로 탈착되어 정제된 선택적 용매의 스트림을 제공하며, 이는 추출 증류 컬럼으로 재순환되고 조질 1,3-부타디엔 스트림은 정제 증류 컬럼으로 공급되며, 여기서 순수한 1,3-부타디엔이 단리된다.
- [0024] 상기 작동 방식에서, 부분적으로 수소화된 C₄ 분획 내에 잔류하는 C₄-아세틸렌계 화합물의 부분은 정제된 선택적 용매가 제거되는 배기 컬럼에 부과된 측부 컬럼을 통해 방출되고, 나머지는 정제 증류 컬럼으로부터의 하부 스트림을 통해 방출된다.
- [0025] 프로핀은 정제 증류 컬럼으로부터의 오버헤드 스트림을 통해 저 비등물질로서 제거된다.
- [0026] 추가 바람직한 공정 변형에서, 조질 1,3-부타디엔을 단리하기 위한 부분적으로 수소화된 C₄ 분획의 추출 증류는, 분할 벽이 컬럼의 세로 방향으로 배열되어 제1 소구역, 제2 소구역 및 저부 결합 컬럼 구역을 형성하고 추출 스크러빙 컬럼에 선택하는 분할 벽 컬럼에서 수행하며, 분할 벽 컬럼의 작동은 하부 증발기를 통해 분할 벽 컬럼으로의 에너지 투입을 조절하고 저부 결합 컬럼 구역 내의 이론적 플레이트의 개수를 선택함으로써 정제된 용매로 이루어진 하부 스트림이 분할 벽 컬럼으로부터 얻어지도록 설정한다. 상기 공정 변형은 무압축기 작동 방식으로 공지되어 있고, 예를 들어, EP-A 1 628 940호에 기재되어 있다.
- [0027] 본 발명을 도면 및 실시예의 도움으로 하기에 예시할 것이다.
- [0028] 유일한 도면인 도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 바람직한 플랜트를 도식적으로 나타낸다.
- [0029] C₄ 분획, 스트림 (1)은 수소, H₂와 함께 부분적 프론트-엔드 선택적 수소화를 수행하기 위한 반응기 (R)로 공급된다. 부분적으로 수소화된 C₄ 분획은 반응기 (R)로부터 제거되고 고 비등 컬럼 (K1)으로 공급되며, 여기서 고 비등물은 하부로부터의 스트림 (3)으로서 제거되고 고 비등물이 고갈된 스트림 (4)는 컬럼 (K2)에서의 추출 증류로 공급되며, 컬럼 (K2)의 상단으로부터 부탄 및 부텐을 포함하는 라피네이트 1, 스트림 (5)가 제거된다.
- [0030] 특정 실시양태에서, 컬럼 (K1)의 농축 구획은 분무 보호물 또는 데미스터(demister)로만 이루어지고 낮은 환류 비에서 작동한다. 추가의 특정 실시양태에서, 컬럼 (K1)은 농축 구획 없이 구성되고 환류 없이 작동할 수 있다.
- [0031] 도면에 도시된 바람직한 고안 변형에서, 추출 증류 컬럼 (K2)로부터의 하부 스트림은 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3)으로 공급되며, 조질 1,3-부타디엔, 스트림 (6)이 측부 유통로 및 선택적 용매를 보유하는 역세척 플레이트가 구비된 소형 컬럼을 통해 이로부터 제거되고 정제 증류 컬럼 (K5)의 중간 구역에서 정제 증류 컬럼 (K5)로 공급되며, 정제 증류 컬럼 (K5)는 도면에 도시된 바람직한 실시양태에서 분할 벽 컬럼으로서 구성된다. 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3)으로부터의 부분적으로 탈기된 하부 스트림을 배기 컬럼 (K4)의 상부 구역으로 도입하며, 정제된 선택적 용매가 그의 하부로부터 제거되고 추출 증류 컬럼 (K2)로 재순환된다.
- [0032] 1,3-부타디엔보다 덜 휘발성인 성분, 특히 C₅₊-탄화수소, 카르보닐 등, 및 C₄-아세틸렌계 화합물은 측부 유통로를 통해 배기 컬럼 (K4)로부터 제거되고, 용매의 역세척을 수행하는 소형 측부 컬럼으로 공급되고 상기 측부 컬

럼의 상단으로부터 스트림 (10)으로서 방출된다.

[0033] 바람직하게는 분할 벽 컬럼으로 구성된 정제 증류 컬럼 (K5)에서, 프로핀 및 1,3-부타디엔보다 낮은 비등점을 갖는 추가 성분들은 오버헤드 스트림 (7)을 통해 C₄ 분획으로부터 방출되고, 고 비등물 및 C₄-아세틸렌계 화합물은 하부 스트림 (9)를 통해 방출되고 사양에 따른 순수한 1,3-부타디엔은 분할 벽 컬럼의 유통로 구역으로부터 측부 유통로를 통해 방출된다.

[0034] 실시예 1

[0035] 하기 표 1에 나타내어진 중량%의 중량 기준 비율 및 kg/h의 질량 유동을 갖는 C₄ 분획 (스트림 (1))을 도 1의 도식도에 상응하는 플랜트에 공급하였다:

[0036] 추출 증류 컬럼 (K2), 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3) 및 배기 컬럼 (K4)는 각각 최대 4.8 bar의 절대압에서 작동하였다. 추출 증류 컬럼 (K2)는 24개의 이론적 플레이트를 포함하고, 추출 증류 및 예비배기 컬럼 (K3)은 26개의 이론적 플레이트를 포함하고, 배기 컬럼 (K4)는 14개의 이론적 플레이트를 포함하였다.

[0037] 정제 증류 컬럼 (K5)는 최대 5.3 bar의 절대압에서 작동하고 80개의 이론적 플레이트를 포함하였다.

표 1

	중량%	kg/h
프로판	0.08	24.02
프로펜	0.15	45.65
프로파디엔	0.07	21.01
프로핀	0.22	65.19
n-부탄	7.04	2113.35
이소부탄	2.63	789.50
n-부텐	12.90	3870.94
이소부텐	25.87	7760.14
트랜스 -2-부텐	4.81	1443.92
시스-2-부텐	3.57	1071.68
1,3-부타디엔	41.07	12322.17
1,2- 부타디엔	0.21	63.04
1-부틴	0.29	88.02
비닐아세틸렌	0.94	282.45
이소펜탄	0.05	15.01
3-메틸-1-부텐	0.04	12.01
2-메틸-2-부텐	0.04	12.01
C8+		
H ₂ O		
NMP		

[0038]

[0039] 반응기 (R)에서의 부분적인 선택적 수소화는 18.01 kg/h의 프로핀, 41.44 kg/h의 1-부틴 및 23.79 kg/h의 비닐 아세틸렌을 여전히 포함하는 스트림 (2)를 제공하였다. 반응기 (R)에서의 선택적 수소화에서 비닐아세틸렌의 전환율은 91.6%였다.

[0040] 이러한 아세틸렌계 화합물의 잔류 함량은 후속 공정 단계에서 사실상 완전히 방출하였다: 프로핀은 정제 컬럼 (K5)로부터 오버헤드 스트림 (7)을 통해 사실상 완전히 분리 제거하고, 1-부틴은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼을 통해 스트림 (10) (14.79 kg/h)으로서 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (26.59 kg/h)를 통

해 분리 제거하였다.

[0041] 비닐아세틸렌 (부테닌)은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼으로부터 스트림 (10) (20.85 kg/h)을 통해 및 정제 컬럼 (K5)로부터 하부 스트림 (9) (2.85 kg/h)를 통해 방출하였다.

[0042] 정제 컬럼 (K5)로부터의 측부 유통로 스트림 (8)은 99.72 중량%의 1,3-부타디엔을 갖는 사양 내의 1,3-부타디엔 및 또한 0.28 중량%의 부텐 (이소부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐)을 포함하였다. 아세틸렌계 화합물 (프로핀, 1-부틴 및 비닐아세틸렌)의 비율은 요구되는 생성물 사양에 대한 범위 미만이었다.

[0043] 실시예 2

[0044] 표 1에 나타내어진 조성을 갖는 C₄ 분획 (스트림 1)을 도 1의 개략도에 상응하는 플랜트에 공급하였다: 반응기 (R)에서의 선택적 수소화에서 비닐아세틸렌의 전환율은 95%였다. 소량의 비닐아세틸렌 및 1-부틴을 컬럼 (K1)의 하부에서 비교적 고 비등 성분, 예를 들어, C₈ 성분과 함께 방출하였다. 따라서, 도 1에 따른 추출 증류 컬럼 (K2)으로의 공급 스트림은 14.9 kg/h의 비닐아세틸렌을 38.5 kg/h의 1-부틴 및 15.0 kg/h의 프로핀과 함께 여전히 포함하였다.

[0045] 프로핀은 정제 컬럼 (K5)로부터의 오버헤드 스트림 (7)로 사실상 완전히 제거하였다. 1-부틴은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼을 통해 스트림 (10) (9.3 kg/h)으로서 및 또한 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (29.2 kg/h)를 통해 제거하였다.

[0046] 비닐아세틸렌 (부테닌)은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼으로부터의 스트림 (10) (13.4 kg/h)을 통해 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (1.4 kg/h)를 통해 방출하였다.

[0047] 정제 컬럼 (K5)로부터의 측부 유통로 스트림 (8)은 99.8 중량% 초과와 1,3-부타디엔을 갖는 사양 내의 1,3-부타디엔을 포함하였다. 또한, 소량의 부텐 (n-부텐, 이소부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐)이 포함되었다. 각 경우 아세틸렌계 화합물 (프로핀, 1-부틴 및 비닐아세틸렌)의 비율은 요구되는 생성물 사양에 대한 범위 미만이었다.

[0048] 실시예 3

[0049] 표 1에 나타내어진 조성을 갖는 C₄ 분획 (스트림 (1))을 도 1에 도시된 플랜트에 공급하였다: 반응기 (R)에서의 선택적 수소화에서 비닐아세틸렌의 전환율은 98%였다. 도 1에 도시된 추출 증류 컬럼 (K2)로의 공급 스트림은 36.4 kg/h의 1-부틴 및 14.4 kg/h의 프로핀에 더하여 5.7 kg/h의 비닐아세틸렌이었다.

[0050] 프로핀은 정제 컬럼 (K5)로부터의 오버헤드 스트림 (7)로 사실상 완전히 제거하였다. 1-부틴은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼을 통해 스트림 (10) (20.6 kg/h)으로서 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (15.8 kg/h)를 통해 제거하였다.

[0051] 비닐아세틸렌 (부테닌)은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼으로부터의 스트림 (10) (5.2 kg/h)을 통해 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (0.4 kg/h)를 통해 방출하였다.

[0052] 정제 컬럼 (K5)로부터의 측부 유통로 스트림 (8)은 99.8 중량% 초과와 1,3-부타디엔을 갖는 사양 내의 1,3-부타디엔을 포함하였다. 또한, 소량의 부텐 (n-부텐, 이소부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐)이 포함되었다. 각 경우 아세틸렌계 화합물 (프로핀, 1-부틴 및 비닐아세틸렌)의 비율은 요구되는 생성물 사양의 범위 미만이었다.

[0053] 실시예 4

[0054] 표 1에 나타내어진 조성을 갖는 C₄ 분획 (스트림 (1))을 도 1에 도시된 플랜트에 공급하였다: 반응기 (R)에서의 선택적 수소화에서 비닐아세틸렌의 전환율은 99%였다. 도 1에 도시된 추출 증류 컬럼 (K2)로의 공급 스트림은 34.6 kg/h의 1-부틴 및 13.8 kg/h의 프로핀에 더하여 2.7 kg/h의 비닐아세틸렌이었다.

[0055] 프로핀은 정제 컬럼 (K5)로부터의 오버헤드 스트림 (7)로 사실상 완전히 제거하였다. 1-부틴은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼을 통해 스트림 (10) (16.1 kg/h)으로서 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (18.3 kg/h)를 통해 제거하였다. 비닐아세틸렌 (부테닌)은 배기 컬럼 (K4)에 부과된 측부 컬럼으로부터의 스트림 (10) (2.5 kg/h)을 통해 및 정제 컬럼 (K5)로부터의 하부 스트림 (9) (0.14 kg/h)를 통해 방출하였다.

[0056] 정제 컬럼 (K5)로부터의 측부 유통로 스트림 (8)은 99.8 중량% 초과와 1,3-부타디엔을 갖는 사양 내의 1,3-부타디엔을 포함하였다. 또한, 소량의 부텐 (n-부텐, 이소부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐)이 포함되었다. 각

경우 아세틸렌계 화합물 (프로핀, 1-부틴 및 비닐아세틸렌)의 비율은 요구되는 생성물 사양의 범위 미만이었다.

[0057]

따라서, 실시예 1 내지 4는 청구된 전체 범위, 즉, 90 내지 99%에 걸친 비닐아세틸렌의 전환율에서의 정제 증류에서 사양 내의 1,3-부타디엔이 항상 얻어짐을 나타낸다.

도면

도면1

