

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **222 000 A5**4(51) **C 07 C 7/04****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 265 727 3
(31) 22294A/83^{*}(22) 27.07.84
(32) 28.07.83(44) 08.05.85
(33) IT(71) siehe (73)
(72) Comiotto, Renzo; de Maglie, Bruno, IT
(73) Snamprogetti S.p.A., Milan, Corse Venezia 16, IT**(54) Verfahren zur Wiedergewinnung von Buten-1 der Polymerisationsstufe**

(57) 1-Buten für Polymerisationszwecke wird aus einem C₄-Strom, enthaltend 1-Buten, Isobutan, Isobuten, n-Butan, 2-Butene und geringere Mengen an C₃- und C₅-Kohlenwasserstoffen, Butadien und acetylenische Kohlenwasserstoffe gewonnen, indem man den Strom den folgenden Stufen unterwirft: Veretherung mit einem aliphatischen Alkohol zur Abtrennung von Isobuten in Form eines Alkyl-tert.-butylethers; Abtrennung des so entstandenen Ethers von dem restlichen Strom; Abtrennung von Isobutan durch Destillation; Abtrennung von 1-Buten mit einer Reinheit von 80 bis 95 % durch Destillation von dem restlichen Strom; selektive Hydrierung von Butadien und acetylenischen Derivaten in dem 1-Butenstrom mit dieser Reinheit; Destillieren des hydrierten Stroms und Abtrennung von 1-Buten für Polymerisationszwecke.

Berlin, den 5. 11. 84

AP C 08 F/265 727 3

64 185 18

Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten für Polymerisationszwecke

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von hochreinem zur Polymerisation geeignetem 1-Buten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das 1-Buten ist in C_4 -Kohlenwasserstoffströmen, bestehend aus verschiedenen Anteilen der folgenden Bestandteile enthalten:

1-Buten, Isobutan, Isobuten, n-Butan, 2-Butene, C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe sowohl gesättigt als auch olefinisch, Butadien und acetylenische Derivate.

Die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren angewandten C_4 -Kohlenwasserstoffströme besitzen einen geringen Gehalt an Butadien und acetylenischen Derivaten, so daß, wenn der Ausgangstrom von Dampfcrackverfahren stammt, das darin in größeren Mengen vorhandene Butadien mit Hilfe eines Lösungsmittels oder eines anderen Verfahrens entfernt werden muß.

Die Zusammensetzung von C_4 -Kohlenwasserstoffströmen, die erfindungsgemäß angewandt werden können, liegt in den folgenden Bereichen:

C ₃ -Komponenten	0,2 - 1,5 Gew.-%
Isobutan	1 - 30 Gew.-%
Isobuten	10 - 60 Gew.-%
n-Butan	3 - 20 Gew.-%
1-Buten	10 - 40 Gew.-%
cis- und trans-2-Buten	8 - 30 Gew.-%
C ₅ -Komponenten	0,1 - 1,0 Gew.-%
Butadien + acetylenische Verbindungen	0,1 - 6 Gew.-%

Das der Erfindung zugrundeliegende Problem besteht darin, 1-Buten zu gewinnen, wobei die Umwandlung von 1-Buten in 2-Buten in der Stufe der selektiven Hydrierung des Butadiens und der acetylenischen Derivate so gering wie möglich gehalten werden soll.

Der Stand der Technik lehrt, daß die selektive Hydrierung des Butadiens und der acetylenischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden muß vor der Abtrennung der verschiedenen Komponenten von dem 1-Buten. Wenn nach den bekannten Verfahren gearbeitet wird, tritt neben der Hydrierung jedoch auch eine bemerkenswerte Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten auf.

Der Grad einer solchen Isomerisierung hängt ab von der Menge Butadien, die in dem 1-Buten enthalten sein darf. Je geringer der maximale zulässige Gehalt an Butadien in dem 1-Buten ist, um so geringer muß der Restgehalt an Butadien in dem C₄-Strom nach der Hydrierung sein und um so höher ist der Verlust an 1-Buten auf Grund der Isomerisierung zu 2-Buten.

Geht man zum Beispiel von einem Butadiengehalt in dem in die Hydrierungsstufe einzuspeisenden Strom von etwa 2 % aus, wenn der maximal zulässige Butadiengehalt in dem 1-Buten 200 ppm betragen soll, so liegt der Verlust an 1-Buten auf Grund der Isomerisierung bei etwa 2 Gew.-%, und wenn der Gehalt an Butadien in dem 1-Buten nur 50 ppm betragen darf, so beträgt der Isomerisierungsverlust an 1-Buten mehr als 5 Gew.-%.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Gewinnung von 1-Buten für Polymerisationszwecke, mit dem die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu überwinden durch Anwendung einer selektiven Hydrierungsstufe des Butadiens und der acetylenischen Verbindungen an einer geeigneten Stelle des Verfahrens bzw. der Anlage.

Der C₄-Strom wird den üblichen Behandlungen unterworfen, um Isobuten abzutrennen, indem dieses durch Umsetzung mit einem aliphatischen Alkohol, vorzugsweise Methanol, in Gegenwart eines heterogenen Katalysators mit funktionellen Sulfonsäuregruppen auf einer Styrol-Divinylbenzol-Matrix, insbesondere vom Amberlyst-15-Typ, in einen Alkyl-tert.-butylether umgewandelt wird.

Mit Hilfe der beschriebenen Umsetzung wird praktisch das gesamte Isobuten in einen Alkyl-tert.-butylether umgewandelt.

der seinerseits auf bekannte Weise abdestilliert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die Stufe der Destillation in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 5 bis 20 bar abs. der C₄-Fraktion, enthaltend die oben angegebenen Komponenten, die frei ist von Isobuten oder im wesentlichen frei von Isobuten, unter Bildung eines Kopfstroms, bestehend im wesentlichen aus Isobutan und eines Bodenstroms, bestehend aus den restlichen Komponenten der erneut in einer zweiten Destillationskolonne bei einem Druck zwischen 3 und 10 bar abs. destilliert wird unter Bildung eines Kopfstroms, bestehend aus 1-Buten mit einem Reinheitsgrad im Bereich von 80 bis 95 % (enthaltend 1-Buten sowie im wesentlichen Butan und Butadien und acetylenische Derivate) und eines Bodenstroms enthaltend hochsiedende Verbindungen, n-Butan und cis- und trans-2-Buten.

Der Kopfstrom der zweiten Destillationskolonne wird in eine selektive Hydriereinheit für Butadien und acetylenische Derivate geleitet, wobei die Konzentration an diesen Verbindungen auf einen Wert von 30 bis 200 ppm verringert wird, um die Anforderungen an 1-Buten für Polymerisationszwecke zu erfüllen.

Die Hydriereinheit arbeitet unter den folgenden Bedingungen: Einlaßtemperatur 35 bis 50 °C; Arbeitsdruck 4 bis 20 bar abs.

Der aus der Einheit zur selektiven Hydrierung kommende Strom der von Dien und acetylenischen Verbindungen befreit worden ist, wird in eine Destillationskolonne geleitet, die bei

einem Druck im Bereich von 3 bis 10 bar abs. arbeitet, wobei von einem Boden nahe dem Kopf der Kolonne 1-Buten für Polymerisationszwecke und als Bodenstrom n-Butan und 2-Butene mit einem geringeren Gehalt an 1-Buten erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren behält die Vorteile der Anwendung verhältnismäßig milder Reaktionsbedingungen auch in dem Falle bei, daß die selektive Hydrierung in Gegenwart von Inhibitoren für die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten durchgeführt wird, die zu dem C₄-Strom zugesetzt wurden.

Darüber hinaus besitzt das erfindungsgemäße Verfahren in jedem Falle den weiteren Vorteil, daß die Dimensionen der Anlage für die selektive Hydrierung verringert werden können und folglich das investierte Kapital.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend näher erläutert. Bezüglich der Arten der Bestandteile der einzelnen Ströme wird auf das folgende nicht einschränkende Beispiel verwiesen, in dem auch die Konzentration der einzelnen Bestandteile in jedem einzelnen Strom sowie die Arbeitsdrücke in den verschiedenen Stufen angegeben sind.

Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Dabei ist 1 der C₄-Strom, enthaltend unter anderem 1-Buten, Isobuten, Butadien und acetylenische Derivate, 2 ist ein Methanolstrom, der in die Einheit 16 zur Veretherung des

Isobutens geleitet wird, 3 bezeichnet den Strom des entstandenen Methyl-tert.-butylethers, 4 ist der im wesentlichen von Isobuten befreite Strom, 18 die erste Destillationskolonne, die bei einem Druck von etwa 16 bar abs. arbeitet, 5 der Kopfstrom, der im wesentlichen Isobutan enthält, 6 der restliche Strom, der in die zweite Destillationskolonne 19 geleitet wird, die bei einem Druck von etwa 6 bar abs. arbeitet, 7 ist ein Strom, der im wesentlichen 1-Buten enthält, 8 ein Strom, der die schweren Produkte enthält. Der Strom 7 wird in die Hydriereinheit 17 geleitet, in die Wasserstoff über die Leitung 9 geführt und aus der der Strom 11 abgezogen wird, der im wesentlichen aus überschüssigem Wasserstoff und 1-Buten besteht. Der hydrierte Strom 10 wird in die Fraktionierkolonne 20 geleitet, die bei einem Druck von etwa 7 bar abs. arbeitet und von deren Kopf ein Strom 12 erhalten wird, bestehend aus nicht kondensierbaren Verbindungen und 1-Buten und von dem 10. Boden vom Kopf her wird ein Strom 13 erhalten, bestehend aus 1-Buten für Polymerisationszwecke und vom Boden der Rest 14, der im wesentlichen aus n-Butan und 2-Butenen besteht.

Der Strom 15 ist die Summe der Ströme 5; 8 und 14.

Die bei dem Verfahren auftretenden Produkte sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Strom Nr.	1		4		5	
	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%
H ₂	-	-	-	-	-	-
C ₃ Kohlenwasser- stoffe	90	0,9	90	0,9	90	3,2
Isobutan	2360	23,6	2360	24,5	2358	83,0
Isobuten	220	2,2	10	0,1	1	+))
1-Buten	3090	30,9	3075	31,9	367	12,9
1,3-Butadien	70	0,7	70	0,7	6	0,2
n-Butan	1730	17,3	1730	17,9	10	0,4
trans-2-Buten	1430	14,3	1440	14,9	6	0,2
cis-2-Buten	870	8,7	875	9,1	3	0,1
C ₅ Kohlenwasser- stoffe	140	1,4	-	-	-	-
Gesamt	10000	100,0	9650	100,0	2841	100,0

+) zu vernachlässigen

- 8 -

Strom Nr.	6		7		8		9	
	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%
H ₂	-	-	-	-	-	-	6	100,0
C ₃ Kohlenwasserstoffe	-	-	-	-	-	-	-	-
Isobutan	2	+))	2	0,1	-	-	-	-
Isobuten	9	0,1	9	0,3	-	-	-	-
1-Buten	2708	39,8	2705	91,8	3	0,1	-	-
1,3-Butadien	64	0,9	64	2,2	-	-	-	-
n-Butan	1720	25,3	152	5,2	1568	40,6	-	-
trans-2-Buten	1434	21,1	12	0,4	1422	36,8	-	-
cis-2-Buten	872	12,8	1	+))	871	22,5	-	-
C ₅ Kohlenwasserstoffe	-	-	-	-	-	-	-	-
Gesamt	6809	100,0	2945	100,0	3864	100,0	6	100,0

+) zu vernachlässigen

Strom Nr.	10		11		12	
	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%
H ₂	1	negl.	3	6,8	1	2,0
C ₃ Kohlenwasser- stoffe	-	-	-	-	-	-
Isobutan	2	0,1	-	-	-	-
Isobuten	9	0,3	-	-	-	-
1-Buten	2602	89,5	38	86,4	50	98,0
1,3-Butadien	-	43ppm	-	-	-	-
n-Butan	183	6,3	2	4,5	-	-
trans-2-Buten	82	2,8	1	2,3	-	-
cis-2-Buten	28	1,0	-	-	-	-
C ₅ Kohlenwasser- stoffe	-	-	-	-	-	-
Gesamt	2907	100,0	44	100,0	51	100,0

- 10 -

Strom-Nr.	13		14		15	
	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%	kg/h	Gew.-%
H ₂	-	-	-	-	-	-
C ₃ Kohlenwasser- stoffe	-	-	-	-	90	1,3
Isobutan	2	0,1	-	-	2358	33,3
Isobuten	9	0,4	-	-	1	+))
1-Buten	2462	99,0	90	24,3	460	6,5
1,3-Butadien	-	50ppm	-	-	6	0,1
n-Butan	11	0,4	171	46,2	1749	24,7
trans-2-Buten	2	0,1	81	21,9	1509	21,3
cis-2-Buten	-	-	28	7,6	902	12,8
C ₅ Kohlenwasser- stoffe	-	-	-	-	-	-
Gesamt	2486	100,0	370	100,0	7075	100,0

+) zu vernachlässigen

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten für Polymerisationszwecke aus einer C_4 -Fraktion, die frei oder im wesentlichen frei ist von Isobuten, bei dem in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck im Bereich von 5 bis 20 bar abs. eine solche Fraktion destilliert wird unter Bildung eines Kopfstroms, der im wesentlichen Isobutan enthält, und eines Bodenstroms, der die restlichen Bestandteile enthält und der in einer zweiten Destillationskolonne bei einem Druck im Bereich von 3 bis 10 bar abs. destilliert wird, unter Bildung eines Kopfstroms aus 1-Buten mit einer Reinheit von 80 bis 95 % und eines Bodenstromes, enthaltend die hochsiedenden Verbindungen, n-Butan und cis- und trans-2-Butene, gekennzeichnet dadurch, daß der Kopfstrom der zweiten Destillationskolonne in eine Einheit zur selektiven Hydrierung von Butadien und acetylenischen Derivaten geführt wird, wobei diese Verbindungen auf eine Konzentration im Bereich von 30 bis 200 ppm verringert werden, und der aus der selektiven Hydrierungseinheit kommende Strom schließlich in eine Destillationskolonne geleitet wird, die bei einem Druck im Bereich von 3 bis 10 bar abs. arbeitet und von einem Boden nahe dem Kopf der Kolonne 1-Buten für Polymerisationszwecke abgezogen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

