



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0128367
 (43) 공개일자 2014년11월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 5/333 (2006.01) C07C 7/08 (2006.01)
 C07C 11/167 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7023979
- (22) 출원일자(국제) 2013년01월30일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년08월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/051763
- (87) 국제공개번호 WO 2013/113743
 국제공개일자 2013년08월08일
- (30) 우선권주장
 12153056.2 2012년01월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
- (72) 발명자
 기사, 소나
 독일 64293 다름슈타트 카롤린-헤르셀-스트라쎄 4
 벤페르, 레기나
 독일 67122 알트림 아카지엔베크 23
- (74) 대리인
 양영준, 위혜숙

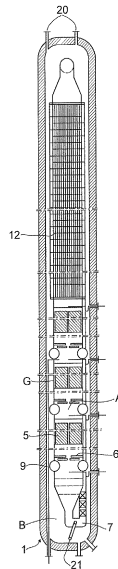
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 n-부탄으로부터의 부타디엔 및/또는 부텐의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에서는, A) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 제공하는 단계; B) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 하나 이상의 제1 탈수소화 구역에 공급하는 단계; C) 기체 스트림 b를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고 냉각시키는 단계; D) 선택적 용매를 사용하여, 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및 부타디엔, n-부탄, 수소, 수증기를 포함하는 스트림 c2를 흡수시키는 단계; E) 선택적 용매를 추출 증류시키는 단계; F) 선택적 용매를 증류시키는 단계; 및 G) 스트림 f 및 함산소 기체를 하나 이상의 제2 탈수소화 구역에 공급하고, 1-부텐 및 2-부텐을 산화성 탈수소화시키는 단계를 포함하는, n-부탄으로부터의 부타디엔의 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- A) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 제공하는 단계;
 - B) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 하나 이상의 제1 탈수소화 구역에 공급하고, n-부탄을 비산화성 촉매적 탈수소화시켜, 수증기 함유 또는 무함유 하에, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔 및 수소를 포함하는 기체 스트림 b를 얻는 단계;
 - C) 기체 스트림 b를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고 냉각시켜, 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 c1, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및 부타디엔, n-부탄, 수소 및 수증기를 포함하는 스트림 c2를 얻는 단계;
 - D) 선택적 용매, 예컨대 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 혼합물을 사용하여, 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및 부타디엔, n-부탄, 수소 및 수증기를 포함하는 스트림 c2를 흡수시켜, 이산화탄소 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1, 및 불활성 기체 및 부탄 함유 또는 무함유 하에, 수소를 포함하는 스트림 d2를 얻는 단계;
 - E) 선택적 용매, 예컨대 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 스트림 e1을 사용하여, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1을 추출 증류시켜, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1을, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부탄, 부텐 및 부타디엔을 포함하는 스트림 e2, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부탄을 본질적으로 포함하는 스트림 e3으로 분리시키는 단계;
 - F) 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물, 부탄 및 부텐, 부타디엔을 포함하는 스트림 e2를 증류시켜, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 및 물을 본질적으로 포함하는 스트림 e1, 및 부탄, 부텐, 부타디엔을 포함하는 스트림 f를 얻는 단계;
 - G) 스트림 f 및 합산소 기체를 하나 이상의 제2 탈수소화 구역에 공급하고, 1-부텐 및 2-부텐을 산화성 탈수소화시켜, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 수소 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 미전환 1-부텐 및 2-부텐, 부타디엔 및 수증기를 포함하는 기체 스트림 g를 얻는 단계
- 를 포함하는, n-부탄으로부터의 부타디엔의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 스트림 d2를 완전히 또는 부분적으로 제1 탈수소화 구역 B)로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 스트림 e1을 완전히 또는 부분적으로 흡수 단계 D) 및 추출 증류 구역 E)로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 e3을 완전히 또는 부분적으로 단계 A)로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 G) 후에 하기 단계 H):

H) 기체 스트림 g 중에 존재하는 잔류 산소를 촉매적 소각 단계에 의해 제거하며, 여기서 산소를 미리 제거된 수소 d2의 일부 또는 전부 및/또는 추가로 공급된 수소와 반응시켜 산소-고갈된 스트림 h를 얻는 것인 단계

를 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 G) 또는 H) 후에 하기 단계 I) 내지 L):

I) 산소-고갈된 스트림 h 또는 기체 스트림 g를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고 냉각시켜, 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 i1, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔, 수소 및 수증기를 포함하는 기체 스트림 i2를 얻는 단계;

J) 기체 스트림 i2로부터 수소, 산소, 탄소 산화물, 저비점 탄화수소 메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜 및 불활성 기체를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 구성요소를 기체 스트림 j2로서 제거하여, C₄ 탄화수소로 본질적으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림 j1을 얻는 단계;

K) 기체 스트림 j1을, 선택적 용매, 예컨대 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 혼합물을 사용하여 추출 증류에 의해, 부타디엔 및 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈을 포함하는 스트림 k1, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 부텐 및 수증기를 포함하는 스트림 k2로 분리시키는 단계;

L) 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈, 물 및 부타디엔을 포함하는 스트림 k1을 증류시켜, 선택적 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 및 물을 본질적으로 포함하는 스트림 l1, 및 부타디엔을 포함하는 스트림 l2를 얻는 단계

를 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 단계 L) 후에 하기 단계 M):

M) 부타디엔을 포함하는 스트림 l2를 1 또는 2개의 칼럼에서 정제 증류시키며, 여기서 부타디엔을 포함하는 스트림 m2를 얻고, 부타디엔보다 더 휘발성인 불순물을 포함하는 기체 스트림 m1 및/또는 부타디엔보다 덜 휘발성인 불순물을 포함하는 저부 스트림 m3을 제거하는 것인 단계

를 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 기체 스트림 j2를 완전히 또는 부분적으로 제2 탈수소화 구역 G)로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 k2를 완전히 또는 부분적으로 단계 A), 흡수 단계 D), 추출 단계 E) 및/또는 부분적으로 제2 탈수소화 구역 G)에서 공급 스트림으로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 J)에서의 제거를 흡수와 후속 탈착에 의해 2 단계로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 스트림 l1을 완전히 또는 부분적으로 단계 K)로 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, n-부탄의 비산화성 촉매적 탈수소화를 함산소 기체의 공급 하에 자열적으로(autothermally) 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 공급된 합산소 기체가 공기 또는 산소-풍부 공기이거나, 또는 공급된 합산소 기체가 공업용 등급 순도의 산소인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, n-부탄을 포함하는 공급 스트림을 액화 석유 가스 (LPG)로부터 얻는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 부텐계 공급 스트림을 단계 G)에 공급하는 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항에 따라 방법 단계 A) 내지 F)를 수행하는 것인, n-부탄으로부터의 부텐의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 n-부탄으로부터의 부타디엔 또는 부텐의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 부텐 및 부타디엔은, 예를 들어, 전형적으로 원료로서 나프타로부터 진행되는, 포화 탄화수소의 증기분해에 의해 제조될 수 있다. 나프타의 증기분해는 메탄, 에탄, 에텐, 아세틸렌, 프로판, 프로펜, 프로핀, 알렌, 메틸알렌, C₅ 탄화수소 및 고급 탄화수소의 탄화수소 혼합물을 생성시킨다.

[0003] 부텐은 1-부텐, 이소부텐, 2-부텐 및 이들의 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 부텐 스트림은, 예를 들어, 30 내지 80 중량%의 부텐, 예를 들어 14 중량%의 1-부텐, 10 중량%의 이소부텐, 15.5 중량%의 트랜스-2-부텐 및 16.5 중량%의 시스-2-부텐을 포함한다. 본 발명에 따르면, 부텐은 1-부텐 및 2-부텐을 의미하는 것으로 이해된다.

[0004] 이러한 부텐 및 부타디엔의 수득 방법의 단점은, 비교적 다량의 원치않는 부산물이 불가피하게 얻어진다는 점이다. 대안적으로는, 탈수소화에 의해, 부탄으로부터 부텐이 제조될 수 있고, n-부텐으로부터 부타디엔이 제조될 수 있다.

[0005] DE-A 10 2004 059 356에는, 예를 들어, 부타디엔이 공급원료로서 n-부탄을 사용하여 제조될 수 있다고 개시되어 있다. 부타디엔을 제조하기 위해, n-부탄을, 탈수소화 구역에서 비산화성 촉매적 탈수소화에 의해, 이산화탄소 함유 또는 무함유 하에, 및 수증기 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔 및 수소를 포함하는 스트림으로 탈수소화시킨다. 얻어진 기체 혼합물을 냉각시키고, 이어서 직접 다음 탈수소화 구역으로 전달한다. 제2 탈수소화 구역에서, 1-부텐 및 2-부텐을 추가로 부타디엔으로 탈수소화시킨다. 이어서, 탈수소화에서 얻어진 스트림을 압축 및 냉각시켜 물을 응축시킨다. n-부탄, 부타디엔, 수소, 이산화탄소 및 수증기를 포함하는 잔류 스트림으로부터, 부타디엔을 본질적으로 포함하는 생성물 스트림을 추출 증류에 의해 제거한다.

[0006] 상응하는 n-부탄으로부터의 부타디엔의 제조 방법이 추가로 DE-A 10 2004 061 514에 또한 기재되어 있다.

[0007] 여기에 기재된 방법의 단점은, 제2 탈수소화 구역이 제1 탈수소화 구역에 바로 이어진다는 점이다. 따라서, 제2 탈수소화 단계의 입구 기체의 조성이 제1 탈수소화 단계로부터의 기체 스트림의 조성에 의해 한정되고 최적화될 수 없다. C₄ 탄화수소와 함께 존재하는 기체 구성요소, 예컨대 질소, 증기, 수소, 일산화탄소 및/또는 이산화탄소 (이들의 일부는 제1 탈수소화 단계에서 형성됨)는, 제2 탈수소화 단계를 완전히 통과한다. 제1 탈수소화 단계에서 미전환 부탄은 단지 제2 탈수소화 단계 및 하류 후처리(workup) 단계를 통과한 후에 재순환된다. 이 경우, 부탄은 미전환 부텐과 함께 제거되어 제1 탈수소화 단계로 재순환된다. 제2 탈수소화 단계에서 미전환 부텐의 제1 탈수소화 단계로의 재순환은, 여기에서의 부텐 수율에 불리한 영향을 준다. 또 다른 단점은, 제1 탈수소화 단계로부터의 미전환 부탄이 마찬가지로 제2 탈수소화 단계의 입구 기체 스트림에서 제거되지 않거나, 또는 이 스트림의 부텐 함량이 부탄 고갈에 의해 조정된다는 점이다.

[0008] 제1 탈수소화 단계에서 형성된 수소의 제거 및 이 단계로의 재순환의 경우에 산소와의 반응에 의한 반응에 필요

한 에너지의 제공을 위한 활용은 여기서 불가능하다.

[0009] DE-A-10 2004 054 766에는, 2-단계 탈수소화로부터의 부타디엔을 포함하는 스트림을 먼저 냉각시켜 물을 응축시키는, n-부탄으로부터의 부타디엔의 제조 방법이 기재되어 있다. 추가의 압축 단계 및 냉각에서, n-부탄, 부타디엔 및 물을 포함하는 응축물 스트림이 얻어진다. 물, n-부탄 및 부타디엔을 포함하는 스트림으로부터, n-부탄 및 부타디엔을 제거하고, 이어서 부타디엔으로 본질적으로 이루어지는 생성물 스트림 및 n-부탄을 포함하는 재순환 스트림으로 분리시킨다.

[0010] 여기서 단점은, C₄ 성분이 다단계 압축 및 후속 응축에 의해 불활성 기체로부터 분리된다는 점이다. 이러한 방법 단계는 약 30 bar까지의 압축에 요구되는 높은 에너지 수요를 특징으로 한다. C₄ 응축은 10°C의 온도에서 수행되고, 따라서 냉장 시스템이 추가로 요구된다. 또한, 제1 탈수소화의 생성물 스트림은, 냉각 후에 다시, 제2 탈수소화로 직접 전달된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 사용되는 부탄의 최적 활용 및 제2 탈수소화 단계의 최적화된 작업을 가능하게 하는, 부탄으로부터 진행되는 부타디엔을 포함하는 스트림 및 임의로 부텐 및 부탄을 포함하는 추가의 스트림의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적은,
- [0013] A) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 제공하는 단계;
- [0014] B) n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 하나 이상의 제1 탈수소화 구역에 공급하고, n-부탄을 비산화성 촉매적 탈수소화시켜, 수증기 함유 또는 무함유 하에, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔 및 수소를 포함하는 기체 스트림 b를 얻는 단계;
- [0015] C) 기체 스트림 b를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고 냉각시켜, 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 c1, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및 부타디엔, n-부탄, 수소 및 수증기를 포함하는 스트림 c2를 얻는 단계;
- [0016] D) 선택적 용매, 바람직하게는 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 혼합물을 사용하여, 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및 부타디엔, n-부탄, 수소 및 수증기를 포함하는 스트림 c2를 흡수시켜, 이산화탄소 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1, 및 불활성 기체 및 부탄 함유 또는 무함유 하에, 수소를 포함하는 스트림 d2를 얻는 단계;
- [0017] E) 선택적 용매, 바람직하게는 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 스트림 e1을 사용하여, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1을 추출 증류시켜, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부텐, 부타디엔 및 부탄을 포함하는 스트림 d1을, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물, 및 부탄, 부텐 및 부타디엔을 포함하는 스트림 e2, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부탄을 본질적으로 포함하는 스트림 e3으로 분리시키는 단계;
- [0018] F) 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물, 부탄 및 부텐, 부타디엔을 포함하는 스트림 e2를 증류시켜, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈 및 물을 본질적으로 포함하는 스트림 e1, 및 부탄, 부텐, 부타디엔을 포함하는 스트림 f를 얻는 단계;
- [0019] G) 스트림 f 및 합산소 기체를 하나 이상의 제2 탈수소화 구역에 공급하고, 1-부텐 및 2-부텐을 산화성 탈수소화시켜, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 수소 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 미전환 1-부텐 및 2-부텐, 부타디엔 및 수증기를 포함하는 기체 스트림 g를 얻는 단계
- [0020] 를 포함하는, n-부탄으로부터의 부타디엔의 제조 방법에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 탄소 산화물은 이산화탄소, 일산화탄소 또는 이들의 혼합물이다. 스트림 d2를 완전히 또는 부분적으로 제1 탈수소화 구역 B)로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0022] 단계 G)에서는, 추가의 공급 스트림으로 공급할 수 있다.
- [0023] 스트림 e1을 완전히 또는 부분적으로 흡수 구역 D) 및 추출 증류 구역 E)로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0024] 스트림 e3을 완전히 또는 부분적으로 단계 A)로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0025] 단계 G) 후에 하기 단계 H)를 수행하는 것이 바람직하다:
- [0026] H) 기체 스트림 g 중에 존재하는 잔류 산소 (극소량 물질과 별도로)를 촉매적 소각(incineration) 단계에 의해 제거하며, 여기서 산소 (극소량 물질과 별도로)를 미리 제거된 수소 d2의 일부 또는 전부 및/또는 추가로 공급된 수소와 반응시켜 산소-고갈된 스트림 h를 얻는 단계.
- [0027] 단계 G) 또는 H) 후에 하기 단계 I) 내지 L)을 수행하는 것이 바람직하다:
- [0028] I) 산소-고갈된 스트림 h 또는 기체 스트림 g를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고 냉각시켜, 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 i1, 및 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔, 수소 및 수증기를 포함하는 기체 스트림 i2를 얻는 단계;
- [0029] J) 기체 스트림 i2로부터 수소, 산소, 탄소 산화물, 저비점 탄화수소 메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜 및 불활성 기체를 포함하는 비응축성 및 저비점 기체 구성요소를 기체 스트림 j2로서 제거하여, C₄ 탄화수소로 본질적으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림 j1을 얻는 단계;
- [0030] K) 기체 스트림 j1을, 선택적 용매, 바람직하게는 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈 및 3 내지 20 중량%의 물을 포함하는 혼합물을 사용하여 추출 증류에 의해, 부타디엔 및 선택적 용매, 바람직하게는 에컨대 N-메틸피롤리돈으로 본질적으로 이루어지거나 이들을 포함하는 스트림 k1, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 부텐 및 수증기를 포함하는 스트림 k2로 분리시키는 단계;
- [0031] L) 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈, 물 및 부타디엔을 포함하는 스트림 k1을 증류시켜, 선택적 용매, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈 및 물을 본질적으로 포함하는 스트림 l1, 및 부타디엔을 포함하는 스트림 l2를 얻는 단계.
- [0032] 단계 L) 후에 하기 단계 M)을 수행하는 것이 바람직하다:
- [0033] M) 부타디엔을 포함하는 스트림 l2를 1 또는 2개의 칼럼에서 정제 증류시키며, 여기서 부타디엔을 포함하는 스트림 m2를 얻고, 부타디엔보다 더 휘발성인 불순물을 포함하는 기체 스트림 m1 및/또는 부타디엔보다 덜 휘발성인 불순물을 포함하는 저부 스트림 m3을 제거하는 단계.
- [0034] 기체 스트림 j2를 완전히 또는 부분적으로 제2 탈수소화 구역 G)로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0035] 스트림 k2를 완전히 또는 부분적으로 단계 A), 흡수 단계 D), 추출 단계 E) 및/또는 부분적으로 제2 탈수소화 구역 G)로의 공급 기체 스트림으로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0036] 단계 J)에서의 제거를, 흡수와 후속 탈착에 의해 2 단계로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0037] 스트림 l1을 완전히 또는 부분적으로 단계 K)로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- [0038] n-부탄의 비산화성 촉매적 탈수소화를, 함산소 기체 중에서 공급하면서 자열적으로(autothermally) 수행하는 것이 바람직하다. 함산소 기체는, 예를 들어, 공기, 산소-풍부 공기 또는 공업용 등급 순도의 산소일 수 있다.
- [0039] n-부탄을 포함하는 공급 스트림은 액화 석유 가스 (LPG)로부터 얻을 수 있다.
- [0040] 본 발명은 또한, 상기에서 특정된 바와 같은 방법 단계 A) 내지 F)를 수행하는, n-부탄으로부터의 부텐의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명에 따른 방법은, 제1 탈수소화 단계 후의 특정된 후처리를 통해, 사용되는 부탄의 최적 활용 및 제2 탈수소화 단계의 최적화된 작업을 가능하게 한다.

- [0042] 본 발명의 분리 작업에 적합한 용매는, 단일 결합을 갖는 C₄ 탄화수소에 대한 친화력이 이중 결합을 갖는 C₄ 탄화수소를 향한 방향으로 증가하고, 공액 이중 결합 및 삼중 결합을 향해 더욱 증가하는 선택적 용매, 바람직하게는 쌍극성, 또한 더욱 바람직하게는 쌍극성 비양성자성 용매이다. 장치 상의 이유로, 비교적 비부식성인 또는 비부식성인 물질이 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 따른 방법에 적합한 선택적 용매는, 예를 들어, 부티로락톤, 니트릴, 예컨대 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 케톤, 예컨대 아세톤, 푸르푸롤, 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-메틸피롤리돈이다. 일반적으로, 알킬-치환된 저급 지방족 산 아마이드 또는 N-알킬-치환된 시클릭 산 아마이드가 사용된다. 특히 유리한 용매는 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 푸르푸롤, 또한 특히 N-메틸피롤리돈이다.
- [0044] 그러나, 이들 용매의 서로와의 혼합물, 예를 들어 N-메틸피롤리돈과 아세토니트릴의 혼합물, 이들 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 에테르의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0045] N-메틸피롤리돈이 특히 적합하고, 이는 본원에서 NMP로서 약어 형태로 언급되며, 이는 바람직하게는 수용액 중의, 유리하게는 0 내지 20 중량%의 물을 갖는 수용액 중의 것이다.
- [0046] 본 발명에 따르면, 단계 D)에서 흡수를 위한 용매, 또한 단계 E)에서 및 단계 K)에서 추출을 위한 추출제 둘 다로서, 80 내지 97 중량%의 N-메틸피롤리돈과 3 내지 20 중량%의 물의 혼합물, 바람직하게는 90 내지 93 중량%의 N-메틸피롤리돈과 7 내지 10 중량%의 물의 혼합물, 또한 특히 91 내지 92 중량%의 N-메틸피롤리돈과 8 내지 9 중량%의 물의 혼합물, 예를 들어 91.7 중량%의 N-메틸피롤리돈과 8.3 중량%의 물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 증기분해에 의한 부타디엔의 제조에 비해, 본 발명의 방법은 높은 선택성을 특징으로 한다. 원치않는 부산물이 얻어지지 않는다. 분해 작업의 생성물 기체 혼합물로부터의 부타디엔의 복잡한 제거가 필요없다.
- [0048] 본 발명에 따른 방법은, 특히 효과적인 원료 이용을 특징으로 한다. 예를 들어, 방법 단계 E)로부터의 미전환 n-부탄의 제1 탈수소화 단계로의 우세한 재순환의 결과로 n-부탄 원료의 손실이 최소화된다. n-부탄은 방법 단계 F) 내지 J)를 통해 (완전히) 전달되지 않고, 그 결과로, 이들 장치는 보다 작은 크기로 디자인될 수 있다.
- [0049] 제1 탈수소화 단계 후의 부텐 및 부탄의 분리 및 바람직한 부탄의 재순환은, 제2 탈수소화 단계 후의 추출 증류로부터의 부탄/부텐 혼합물의 재순환의 경우에 비해 더 높은 부탄에서 부텐으로의 전환율을 달성한다. 미전환 부텐은 바람직하게는 제2 탈수소화 단계로 재순환된다. 여기서는 추출 증류를 통해 조정가능한 부텐 함량을 갖는 부텐-함유 생성물 스트림의 부분적 제거가 가능하다.
- [0050] 스트림 f에 추가로 부텐-함유 C₄ 스트림을 산화성 탈수소화 단계 G)에 공급할 수도 있다. 이 스트림은 모든 부텐-함유 공급원으로부터 유래할 수 있다. 고려할 수 있는 예는 FCC 생성물 스트림, 및 에틸렌의 이량체화에 의해 얻어지는 부텐-함유 스트림이다.
- [0051] 개개의 단계들은 DE-A-10 2004 059 356, DE-A-10 2004 054 766 및 DE-A-10 2004 061 514에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다.
- [0052] 바람직한 절차를 하기에 기재한다.
- [0053] 제1 방법 부분, A)에서는, n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림이 제공된다. 이는 전형적으로, 원료로서, 액화 석유 가스 (LPG) 등의 n-부탄 풍부 기체 혼합물로부터 진행된다. LPG는 포화 C₂-C₆-탄화수소를 본질적으로 포함한다. 추가로, 이는 또한 메탄 및 극미량의 C₅⁺ 탄화수소를 포함한다. LPG의 조성은 매우 다양할 수 있다. 유리하게는, 사용되는 LPG는 10 중량% 이상의 n-부탄을 포함한다.
- [0054] 대안적으로는, 크래커(cracker) 또는 정제소로부터의 상향 등급화된 C₄ 스트림이 사용될 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 방법의 하나의 변형예에서, n-부탄을 포함하는 탈수소화 공급 기체 스트림의 제공은,
- [0056] A1) 액화 석유 가스 (LPG) 스트림을 제공하는 단계,

- [0057] A2) LPG 스트림으로부터 프로판 및 임의로 메탄, 에탄 및 C₅⁺ 탄화수소 (본질적으로 펜탄, 및 추가로 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔)를 제거하여 부탄 (n-부탄 및 이소부탄)을 포함하는 스트림을 얻는 단계,
- [0058] A3) 부탄을 포함하는 스트림으로부터 이소부탄을 제거하여 n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 얻고, 임의로 제거된 이소부탄을 이성질화시켜 n-부탄/이소부탄 혼합물을 얻고, n-부탄/이소부탄 혼합물을 이소부탄 제거로 재순환시키는 단계
- [0059] 를 포함한다.
- [0060] 프로판 및 임의로 메탄, 에탄 및 C₅⁺ 탄화수소는, 예를 들어, 1개 이상의 통상의 정류 칼럼에서 제거된다. 예를 들어, 제1 칼럼에서는 탑정을 통해 저비점 물질 (메탄, 에탄, 프로판)이 제거되고, 제2 칼럼에서는 칼럼 저부에서 고비점 물질 (C₅⁺ 탄화수소)이 제거될 수 있다. 부탄 (n-부탄 및 이소부탄)을 포함하는 스트림이 얻어지고, 이로부터 이소부탄이, 예를 들어 통상의 정류 칼럼에서 제거된다. n-부탄을 포함하는 남아있는 스트림은 하류 부탄 탈수소화를 위한 공급 기체 스트림으로서 사용된다.
- [0061] 제거된 이소부탄 스트림을 이성질화시킬 수 있다. 이를 위해, 이소부탄을 포함하는 스트림을 이성질화 반응기에 공급한다. 이소부탄에서 n-부탄으로의 이성질화는 GB-A 2018815에 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. n-부탄/이소부탄 혼합물이 얻어지고, 이는 n-부탄/이소부탄 분리 칼럼에 공급된다.
- [0062] 제거된 이소부탄 스트림을 추가의 사용을 위해, 예를 들어 메타크릴산, 폴리이소부텐 또는 메틸 tert-부틸 에테르의 제조를 위해 전달할 수도 있다.
- [0063] n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림은 일반적으로 60 중량% 이상의 n-부탄, 바람직하게는 90 중량% 이상의 n-부탄을 포함한다. 추가로, 이는 제2 구성요소로서 C₁-C₄ 탄화수소를 포함할 수도 있다.
- [0064] 한 방법 부분, B에서는, n-부탄을 포함하는 공급 기체 스트림을 탈수소화 구역에 공급하여 비산화성 촉매적 탈수소화시킨다. 이는 n-부탄을 탈수소화-활성 촉매 상에서 탈수소화 반응기에서 부분적으로 1-부텐 및 2-부텐으로 탈수소화시키고, 또한 부타디엔 (1,3-부타디엔)을 형성시키는 것을 포함한다. 수소 및 소량의 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜이 추가로 얻어진다. 탈수소화 작업 방식에 따라, 탄소 산화물 (CO, CO₂), 물 및 불활성 기체, 예컨대 질소가 비산화성 촉매적 n-부탄 탈수소화의 생성물 기체 혼합물 중에 존재할 수도 있다. 추가로, 미전환 n-부탄이 생성물 기체 혼합물 중에 존재한다.
- [0065] 산화성 작업 방식에 비해 비산화성 작업 방식의 한가지 특징은 산화성 탈수소화에서 유리 수소가 형성되지 않는다는 점이다.
- [0066] 비산화성 촉매적 n-부탄 탈수소화는 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 모든 반응기 유형 및 작업 방식으로 수행될 수 있다. 본 발명에 따라 적합한 탈수소화 방법에 대한 설명은 또한 문헌 ["Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA)]에 제공되어 있다.
- [0067] 비산화성 촉매적 부탄 탈수소화는 공동공급물로서 함산소 기체 함유 또는 무함유 하에 수행될 수 있다. 이는 바람직하게는 공동공급물로서 산소의 공급 하에 자가열 비산화성 탈수소화로서 수행된다. 자가열 작업 방식에서는, 필요한 열이 산소의 존재 하에 수소 및/또는 탄화수소의 연소에 의해 반응기 시스템에서 직접 생성된다. 또한, 바람직하게는 수소-포함 공동공급물을 첨가할 수 있다. 하나 이상의 반응 구역에서, n-부탄 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 산소를 추가로 첨가하고, 반응 기체 혼합물 중에 존재하는 수소 및/또는 탄화수소를 적어도 부분적으로 연소시키고, 이로부터 반응 기체 혼합물 중에서 직접 하나 이상의 반응 구역에서 필요한 탈수소화열의 적어도 일부를 발생시킨다. 순수한 산소를 사용하는 작업 방식이 바람직하다. 산소는 바람직하게는 산소/증기 혼합물로서 또는 공기/증기 혼합물로서 공급될 수 있다. 산소/증기 혼합물을 사용함으로써, 단지 소량의 불활성 기체 (질소)가 전체 방법에 도입된다.
- [0068] 일반적으로, 반응 기체 혼합물에 첨가된 함산소 기체의 양은, 반응 기체 혼합물 중에 존재하는 수소 및 반응 기체 혼합물 중에 존재하는 임의의 탄화수소 및/또는 코크스 형태로 존재하는 탄소의 연소가 부탄의 탈수소화에 필요한 열량을 발생하도록 선택된다. 일반적으로, 공급된 산소의 총량은, 부탄의 총량을 기준으로 하여, 0.001 내지 0.5 mol/mol, 바람직하게는 0.005 내지 0.2 mol/mol, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.2 mol/mol이다.

- [0069] 연소되어 열을 발생시키는 수소는 촉매적 부탄 탈수소화에서 형성된 수소 및 임의로 반응 기체 혼합물에 수소함유 기체로서 추가로 첨가된 수소이다. 바람직하게는, 산소 공급 직후 반응 기체 혼합물 중에서의 몰비가 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 5 mol/mol인 충분한 양의 수소가 존재하여야 한다. 다단계 반응기의 경우, 이는 각각의 합산소, 및 임의로 수소함유 기체의 중간 공급에 적용된다.
- [0070] 수소는 촉매적으로 연소된다. 사용되는 탈수소화 촉매는 일반적으로 또한, 산소에 의한 탄화수소 및 수소의 연소를 촉매하고, 따라서 원칙적으로 특정 산화 촉매가 요구되지 않는다. 적합한 촉매는, 예를 들어, DE-A 10 2004 061 514에 기재되어 있다.
- [0071] 적합한 반응기는 기체-고체 촉매작용을 위한 불균질 촉매의 사용에 대한 당업자에게 공지된 모든 반응기이다.
- [0072] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서는, 단계적 반응기의 각각의 단계의 상류에 합산소 기체 및 수소함유 기체의 중간 공급이 존재한다. 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시양태에서는, 합산소 기체 및 수소함유 기체를 제1 단계를 제외한 모든 단계의 상류에서 공급한다. 한 실시양태에서는, 각각의 공급점을 지나, 특정 산화 촉매의 층이 존재하고, 그 후 탈수소화 촉매의 층이 존재한다. 추가의 실시양태에서는, 특정 산화 촉매가 존재하지 않는다. 적합한 촉매는 또한, 예를 들어, DE-A 10 2004 061 514에 기재되어 있고; 또한 WO 2009/124974 및 WO 2009/124945를 참조한다. 탈수소화 온도는 일반적으로 400 내지 1100℃이고, 반응기의 출구에서의 압력은 일반적으로 0.2 내지 5 bar, 바람직하게는 1 내지 3 bar이다. 공간 속도 (GHSV)는 일반적으로 500 내지 2000 h⁻¹이고, 고-부하 방식에서는 심지어 최대 100,000 h⁻¹, 바람직하게는 4000 내지 16,000 h⁻¹이다.
- [0073] 다른 반응기, 예컨대 단일체(monolith) 반응기가 또한 적합하다.
- [0074] 산소-포함 기체 스트림 (3)을 사용한 부탄-함유 기체 스트림 (2)의 자가열 기체 상 탈수소화를 수행하여 단일체 (4)로서 구성된 불균질 촉매 상에서 반응 기체 혼합물을 얻기 위해서는 수평 실린더 또는 각주 형태의 반응기 (1)가 바람직하고, 여기서
 - [0075] - 반응기 (1)의 내부는 반응기 (1)의 종방향으로 배열된 원형 실린더형 또는 각주형 기밀 하우징 (G)에 의해,
 - [0076] - 각각 상하, 좌우 및 전후로 적층된 단일체 (4)로 구성된 패키지가 제공된 하나 이상의 촉매 활성 구역 (5)을 갖고, 각각의 촉매 활성 구역 (5)의 상류에 고체 내장물을 갖는 혼합 구역 (6)이 제공된 내부 영역 (A), 및
 - [0077] - 내부 영역 (A)에 대해 동일축으로 배열된 외부 영역 (B)
 으로 분할되고, 여기서
 - [0078] - 하우징 (G)에 연결된, 반응기의 한쪽 단부에 제공된 열 교환기 (12)를 갖고,
 - [0080] - 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 하나 이상의 공급 라인 (7)을 갖고,
 - [0081] - 각각, 각각의 혼합 구역 (6)으로의 산소-포함 기체 스트림 (3)에 대한, 하나 이상의 분배기 챔버 (10)를 공급하는, 서로 독립적으로 조절될 수 있는 하나 이상의 공급 라인 (9)을 갖고,
 - [0082] - 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 제거 라인 (11)을 갖고,
 - [0083] 여기서
 - [0084] - 외부 영역 (B)은 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 조건 하에 불활성인 기체로 충전되어 있고,
 - [0085] - 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)은 공급 라인 (7)을 통해 열 교환기 (12)로 도입되고, 역류로 간접적 열 교환에 의해 반응 기체 혼합물에 의해 열 교환기 (12)에서 가열되고, 열 교환기 (12)에 대해 반응기의 반대쪽 단부로 전진하고, 여기서 편향되어, 유동 컨디셔너 (8)를 통해 내부 영역 (A)으로 도입되고, 혼합 구역 (6)에서 산소-포함 기체 스트림 (3)과 혼합되고, 이어서 자가열 기체 상 탈수소화가 반응기 (1)의 내부 영역 (A)에서 일어난다.
- [0086] 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 조건 하에 불활성인 기체는 바람직하게는 수증기이다.
- [0087] 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 조건 하에 불활성인 기체를 외부 영역 (B)을 통해 퍼지 기체 스트림으로서, 바람직하게는 퍼지 기체 스트림을 하나 이상의 공급 라인 (20)을 통해 반응기의 한쪽 단부에서 반응기의 외부 영역 (B)으로 도입하고, 이를 반응기의 반대쪽 단부에서 반응기의 내부 영역 (A)으로, 더욱 특별하게는, 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)에 대해 유리하게는 90°를 벗어난 각도로 배열된 하나 이상의 연결 라인(들) (21)을 통해 전진시킴으로써, 내부 영역 (A)의 압력을 기준으로 하여 2 내지 50 mbar, 바

람직하게는 25 내지 30 mbar의 낮은 게이지 압력 하에, 부탄-함유 기체 스트림 (2)의 질량 유량을 기준으로 하여 1/5 내지 1/100, 바람직하게는 1/10 내지 1/50의 질량 유량으로 전달하는 것이 바람직하다.

- [0088] 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)을, 바람직하게는 비교적 높은 질량 유량을 갖는 주 스트림 및 주 스트림에 비해 보다 낮은 질량 유량을 갖는 하나 이상의 제2 스트림으로서, 둘 이상의 자리에서 열 교환기 (12)로 도입하는 것이 바람직하다.
- [0089] 열 교환기 (12)에 추가로, 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대해 하나 이상의 추가의 가열 수단을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0090] 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 추가의 가열 수단으로서, 각각의 촉매 활성 구역 (5)의 상류에 배열된 혼합 구역 (6)으로의 입구에 매우 가깝게, 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)로의 라인 (23)을 통한 수소의 공급을 수소의 공급을 제공하는 것이 바람직하고, 제공되는 추가의 가열 수단은 전기 가열기 (22)일 수 있고, 이는 바람직하게는 반응기 (1)의 외부 영역 (B) 내에 삽입 시스템으로서 탈착가능한 형태로, 또는 열 교환기 (12)로부터의 해당 출구의 하류에서 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)로의 머플 버너 (22)로서 도입된다.
- [0091] 내부 영역 (A)에는, 각각 상하, 좌우 및 전후로 적층된 단일체 (4)로 구성된 패키징을 갖는 둘 이상의 촉매 활성 구역 (5)을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0092] 둘 이상의 반응기 (1)가 사용될 수 있고, 이 경우 하나 이상의 반응기 (1)는 자가열 기체 상 탈수소화에 사용되고, 동시에 하나 이상의 추가의 반응기 (1)는 재생된다.
- [0093] 재생은 바람직하게는 550 내지 700°C의 온도 범위 내에서 수행된다.
- [0094] 재생은 바람직하게는, 함산소 기체 스트림의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 1.5 중량%의 산소를 포함하는 함산소 기체 스트림을 사용하여 수행된다.
- [0095] 이 반응기에서,
- [0096] - 반응기의 내부는 반응기의 종방향으로 탈착가능하게 배열된 원형 실린더형 또는 각주형 기밀 하우징 (G)에 의해,
- [0097] - 각각 상하, 좌우 및 전후로 적층된 단일체로 구성된 패키징이 제공된 하나 이상의 촉매 활성 구역을 갖고, 각각의 촉매 활성 구역의 상류에 고체 내장물을 갖는 혼합 구역이 제공된 내부 영역 (A), 및
- [0098] - 내부 영역 (A)에 대해 동일축으로 배열된 외부 영역 (B)
- [0099] 으로 분할되고, 여기서
- [0100] - 하우징 (G)에 연결된, 반응기의 한쪽 단부에 제공된 열 교환기를 갖고,
- [0101] - 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림에 대한 하나 이상의 공급 라인을 갖고,
- [0102] - 각각, 각각의 혼합 구역으로의 산소-포함 기체 스트림에 대한, 하나 이상의 분배기 챔버를 공급하는, 서로 독립적으로 조절될 수 있는 하나 이상의 공급 라인을 갖고,
- [0103] - 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 제거 라인을 갖고,
- [0104] 여기서
- [0105] - 외부 영역 (B)은 자가열 기체 상 탈수소화의 반응 조건 하에 불활성인 기체로 충전되어 있고, 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림은 공급 라인을 통해 열 교환기로 도입되고, 역류로 반응 기체 혼합물에 의해 간접적 열 교환에 의해 가열되고, 열 교환기에 대해 반응기의 반대쪽 단부로 전진하고, 여기서 편향되어, 유동 킨디셔너를 통해 내부 영역 (A)으로 도입되고, 혼합 구역에서 산소-포함 기체 스트림과 혼합되고, 이어서 자가열 기체 상 탈수소화가 반응기의 내부 영역 (A)에서 일어난다.
- [0106] 자가열 기체 상 탈수소화는 단일체 형태인 불균질 촉매 상에서 수행된다.
- [0107] 본 발명에 따르면, 개개의 단일체는 필요한 개수로 좌우, 상하 및 전후로 적층되어 촉매 활성 구역을 충전시켜 패키징을 형성한다.
- [0108] 각각의 패키징의 상류에는 촉매 활성이 아닌 고체 내장물을 갖는 혼합 구역이 제공된다. 혼합 구역에서는, 부탄-

함유 기체 스트림이 산소-포함 스트림과 혼합되고, 여기서 산소-포함 기체 스트림은 부탄-함유 공급 스트림과 제1 혼합 구역에서 혼합되어, 여기서 유동이 유동 방향에 도달하고, 산소-포함 기체 스트림은 각각의 하류 혼합 구역에서 여전히 탈수소화되는 부탄-포함 반응 혼합물로 중간 공급된다.

- [0109] 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림은, 바람직하게는 둘 이상의 자리에서, 더욱 특별하게는 비교적 높은 질량 유량을 갖는 주 스트림 및 주 스트림에 비해 보다 낮은 질량 유량을 갖는 하나 이상의 제2 스트림으로서 도입될 수 있다.
- [0110] 개개의 도에서,
- [0111] 도 1은 수평면으로의 본 발명의 반응기의 바람직한 실시양태를 통과하는 종단면을 나타내고,
- [0112] 도 2는 수직면으로의 동일한 반응기를 통과하는 종단면을 나타내고,
- [0113] 도 3은 B-B면으로의 도 2에 나타낸 반응기를 통과하는 횡단면을 나타내고,
- [0114] 도 4는 A-A면으로의 도 2에 나타낸 반응기를 통과하는 횡단면을 나타내고,
- [0115] 도 5는 도 1에서 둘러싸인 영역의 확대도를 나타낸다.
- [0116] 도면에서, 동일한 참조 부호는 동일하거나 상응하는 특징부를 나타낸다.
- [0117] 도 1에서 수평면으로의 종방향 단면은, 공급 라인 (11)을 통해 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)이 공급되고, 공급 라인 (9)를 통해 산소-포함 기체 스트림 (3)이 공급되는 반응기 (1)의 바람직한 실시양태를 개략적 형태로 나타낸다. 도 1은, 하우징 (G)이 반응기 (1)의 내부를 내부 영역 (A) 및 외부 영역 (B)으로 분할하는 것을 나타낸다. 내부 영역 (A)은 그의 한쪽 단부에서 열 교환기 (12)에 연결된다. 도면의 우측 상에는 퍼지 기체 스트림에 대한 공급 라인 (20)이, 또한 좌측 상에는 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)으로의 반응기의 외부 영역 (B)으로부터의 퍼지 기체 스트림에 대한 연결 라인 (21)이 나타나 있다. 공급 라인 (20)을 통해, 퍼지 기체 스트림이 외부 영역 (B)으로 도입되고, 반응기의 다른 단부에서 연결 라인 (21)을 통해 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)을 통해 내부 영역 (A)으로 전진된다.
- [0118] 도 2는, 유리하게 사용될 수 있는 추가의 가열 수단: 전기 가열기 (22) 및 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)에 대한 공급 라인 (7)으로의 연소 기체로서의 수소에 대한 공급 라인 (23)을 나타낸다.
- [0119] 도 3은, 열 전달기의 영역에서의 B-B면으로의 횡단면도를 나타낸다. 상기 도는, 도에 나타낸 셸 앤 튜브(shell and tube) 열 교환기 (12)의 바람직한 실시양태의 튜브들 (17) 사이의 중간 공간으로의 공급 라인 (7)을 통한 탈수소화되는 부탄-함유 기체 스트림 (2)의 공급을 나타낸다.
- [0120] 횡단면도에서는, 셸 앤 튜브 열 교환기 (12)에 대한 지지 구조물 (18)이 또한 명확하고, 이는 바람직하게는 천공 시트로부터 형성되며 (반응기 케이싱의 내벽의 절연층 (19)과 같이), 전기 가열기 (22)가 추가의 가열 수단으로서 바람직하게 사용된다.
- [0121] 도 4는, 반응 구역의 영역에서의 A-A면으로의 추가의 횡단면도를 나타낸다. 상기 도는, 더욱 특별하게는, 연소 기체에 대한 공급 라인 (23)을 나타낸다.
- [0122] 도 5에 나타낸 단면은, 내고온성 페브릭으로 제조된 U자형 프로파일로 클램핑된 발포성 매트 (24)의 연장으로 지정된, 또한 발포성 매트 (24)를 상응하는 횡단면과 접합시켜 증가된 정도로 확장시키는 강철 프로파일 (25)을 나타낸다. 도 5에서 참조 번호 (4)는 단일체를 나타낸다.
- [0123] 부탄 탈수소화는 일반적으로 바람직하게는 수증기의 존재 하에 수행된다. 첨가된 수증기는 열 캐리어로서 작용하고, 촉매 상의 유기 침착물의 기화를 촉진시키고, 이는 촉매의 코킹을 방해하고 촉매의 사용 기간을 증가시킨다. 동시에, 유기 침착물은 일산화탄소, 이산화탄소 및 가능하게는 물로 전환된다.
- [0124] 비산화성 촉매적 n-부탄 탈수소화에서는, 부타디엔, 1-부텐, 2-부텐 및 미전환 n-부탄 뿐만 아니라, 일반적으로 제2 구성요소를 포함하는 기체 혼합물이 얻어진다. 전형적인 제2 구성요소는 수소, 수증기, CO₂ 및 저비점 물질 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜)이다. 제1 탈수소화 구역에서 나오는 기체 혼합물의 조성은 탈수소화의 작업 방식에 따라 현저히 달라질 수 있다. 예를 들어, 산소 및 추가의 수소의 공급 하에서의 바람직한 자가열 탈수소화의 수행의 경우, 생성물 기체 혼합물은 비교적 높은 함량의 수증기 및 탄소 산화물을 갖는다. 산소 공급이 없는 작업 방식에서는, 비산화성 탈수소화의 생성물 기체 혼합물이 비교적 높은 함량의 수소를 갖는다.

- [0125] 비산화성 자가열 n-부탄 탈수소화의 생성물 기체 스트림은 바람직하게는 0.1 내지 15 부피%의 부타디엔, 1 내지 15 부피%의 1-부텐, 1 내지 25 부피%의 2-부텐 (시스/트랜스-2-부텐), 20 내지 70 부피%의 n-부탄, 1 내지 70 부피%의 수증기, 0 내지 10 부피%의 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜), 0.1 내지 40 부피%의 수소, 0 내지 10 부피%의 불활성 기체 (질소) 및 0 내지 5 부피%의 탄소 산화물을 포함하며, 여기서 구성요소의 총량은 100 부피%이다.
- [0126] 방법 단계 C)에서 압축 후에, 제1 탈수소화 구역에서 나오는 생성물 기체 스트림 b는, 방법 단계 D)에서 2개의 서브스트림으로 분리되고, 이 경우 두 서브스트림 중 단지 하나만 추가의 방법 부분, E) 내지 M)에 적용되고, 제2 서브스트림은 제1 탈수소화 구역으로 재순환된다. 상응하는 절차는 DE-A 102 11 275에 기재되어 있다. 그러나, 비산화성 촉매적 n-부탄 탈수소화의 전체 생성물 기체 스트림 b를 추가의 방법 부분, E) 내지 M)에 적용할 수도 있다.
- [0127] 방법 단계 C)에서는, 바람직하게는 기체 스트림 b를 먼저 냉각시킨다. 압축된 기체를, 예를 들어 쉘 앤드 튜브형, 나선형 또는 판형 열 교환기로서 디자인될 수 있는 열 교환기로 냉각시킨다. 제거된 열은 바람직하게는 방법에서 열적 통합에 이용된다. 이어서, 방법 단계 C)의 바람직한 실시양태에서는, 생성물 스트림으로부터 물을 제거한다. 물은 바람직하게는 쉘링 제거된다.
- [0128] 이어서, 기체 스트림 c를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고, 이어서 냉각시키고, 그 동안에 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 c1이 응축되어, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔, 수소, 수증기, 및 소량의 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜을 포함하는 기체 스트림 c2를 남긴다.
- [0129] 압축은 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 전체적으로, 압축은 1.0 내지 4.0 bar 범위의 압력에서 3.5 내지 20 bar 범위의 압력으로 수행된다. 각각의 압축 단계 후에는 기체 스트림을 15 내지 60°C 범위의 온도로 냉각시키는 냉각 단계가 이어진다. 이 경우, 응축물 스트림 c1은 다단계 압축의 경우에는 여러 스트림을 포함할 수도 있다.
- [0130] 기체 스트림 c2는 일반적으로 C₄ 탄소 산화물 (본질적으로 n-부탄, 1-부텐 및 2-부텐), 수소, 이산화탄소 및 수증기로 본질적으로 이루어진다. 추가로, 스트림 c2는 또한 저비점 물질, 부타디엔 및 불활성 기체 (질소)를 추가의 제2 성분으로서 포함할 수 있다. 응축물 스트림 c1은 일반적으로 80 중량% 이상 범위까지, 바람직하게는 90 중량% 이상 범위까지 물로 구성되고, 추가로 소량 범위로 저비점 물질, C₄ 탄화수소, 산소 첨가제 및 탄소 산화물을 포함한다.
- [0131] 적합한 압축기는, 예를 들어, 터보 압축기, 회전 피스톤 압축기 및 왕복 피스톤 압축기이다. 압축기는, 예를 들어, 전기 모터, 팽창기 또는 기체 또는 증기 터빈을 사용하여 구동시킬 수 있다. 전형적인 압축기 단계 당 압축 비율 (출구 압력:입구 압력)은 디자인에 따라 1.5 내지 3.0이다.
- [0132] 압축된 기체는, 예를 들어 쉘 앤 튜브, 나선형 또는 판형 열 교환기로서 디자인될 수 있는 열 교환기를 사용하여 냉각시킨다. 열 교환기에서 사용되는 냉각제는 일반적으로 냉각수 또는 열 캐리어 오일이다. 추가로, 바람직하게는 블로어의 사용 하에 공기 냉각을 이용할 수 있다.
- [0133] 단계 (D)에서의 흡수는 당업자에게 공지된 임의의 요망되는 적합한 흡수 칼럼에서 수행될 수 있다. 역류 흡수를 수행하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐, 부타디엔, 부탄, 수소 및 불활성 기체 (질소)를 포함하는 스트림을 저부 영역에서 흡수 칼럼에 공급한다. 흡착 칼럼의 상부 영역에서는, N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림이 도입된다.
- [0134] 흡수 칼럼의 탐정에서는, 수소-풍부 및/또는 불활성 기체-풍부 (질소-풍부) 스트림 d2가 취출되고, 이는 또한 C₄ 탄화수소의 잔류물 및 가능하게는 탄소 산소 첨가제를 포함할 수 있다. 추가로, 이 스트림은 불활성 물질 (예를 들어, 질소) 및 저비점 물질 (에탄, 에텐, 프로판, 프로펜, 메탄)을 포함할 수 있다. N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림은, 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐 및/또는 부타디엔, 부탄, 수소 및/또는 불활성 기체 (질소)를 포함하는 공급 스트림을 냉각시키고, 동시에 C₄ 성분 및 일부 탄소 산화물을 우세하게 흡수한다. 일부 경우에, 소량의 H₂, 불활성 물질 (N₂) 및 저비점 물질이 또한 흡수된다. 이 스트림은 흡수 칼럼의 저부에서 취출된다.
- [0135] 흡수를 위한 용매 및 추출 증류에서의 추출제로서의 N-메틸피롤리돈과 물의 혼합물의 사용은, 비점이 순수한 N-

메틸피롤리돈을 사용한 경우의 비점보다 더 낮다는 이점을 갖는다. 추가의 이점은, 용매로서 사용된 물과 N-메틸피롤리돈의 혼합물 중 물 함량 증가가 선택성을 향상시킬 수 있다는 것이다. 그러나, 이는 예상되는 바와 같이 커패시티 감소로 이어진다. 추가의 이점은 탄소 산화물, 특히 이산화탄소에 대한 N-메틸피롤리돈의 선택성이다. 이는, 수소로부터의, 탄화수소의 제거에 추가로, 탄소 산화물, 특히 이산화탄소의 제거를 가능하게 한다.

- [0136] 단계 D)에서 흡수는 일반적으로 30 내지 160°C 범위의 저부 온도, 5 내지 60°C의 탑정 온도, 및 2 내지 20 bar 범위의 압력에서 수행된다. 30 내지 100°C 범위의 저부 온도, 25 내지 50°C 범위의 탑정 온도 및 8 내지 15 bar 범위의 압력에서 흡수를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0137] 흡수 칼럼은 바람직하게는 랜덤 패킹을 갖는 칼럼 또는 구조화된 패킹을 갖는 칼럼이다. 그러나, 임의의 다른 칼럼, 예를 들어 트레이 칼럼 또한 고려할 수 있다. 흡수에 적합한 칼럼은 바람직하게는 2 내지 40개의 이론단, 바람직하게는 5 내지 25개의 이론단을 갖는다.
- [0138] N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하고 (예를 들어 e1 및/또는 11), 흡수 칼럼에 공급되는 스트림의 온도는 바람직하게는 10 내지 70°C, 더욱 바람직하게는 20 내지 40°C이다. 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐, 부타디엔, 부탄, 수소 및/또는 불활성 기체 (질소)를 포함하는 스트림의 온도는 바람직하게는 0 내지 400°C의 범위, 특히 40 내지 200°C의 범위이다.
- [0139] 탄소 산화물 함유 또는 무함유 하에, 부텐, 부타디엔, 부탄, 수소 및/또는 불활성 기체를 포함하는 스트림에 대한 사용되는 N-메틸피롤리돈의 비율은, 각 경우에 사용되는 스트림의 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 2 내지 30의 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 30의 범위, 또한 특히 4 내지 15의 범위이다.
- [0140] N-메틸피롤리돈, 물, 부텐, 부타디엔, 부탄 및 탄소 산화물을 포함하고, 흡수에서 얻어지는 스트림 d1은, 일반적으로, 20 내지 90 mol%의 N-메틸피롤리돈, 0 내지 50 mol%의 물, 0 내지 20 mol%의 부타디엔, 0 내지 20 mol%의 1-부텐, 0 내지 20 mol%의 2-부텐, 0 내지 50 mol%의 부탄 및 0 내지 20 mol%의 탄소 산화물을 포함한다.
- [0141] 이어서, N-메틸피롤리돈, 물, 부텐, 부타디엔, 부탄 및 탄소 산화물을 포함하고, 흡수에서 얻어지는 스트림 d1은, 단계 (E)에서 추출 증류에 공급된다.
- [0142] 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.
- [0143] 추출 증류에서, 부텐, 부타디엔, 부탄, 메틸피롤리돈, 물 및 탄소 산화물을 포함하는 스트림 d1은 추출 증류 구역에서 N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림과 접촉된다. 추출 증류 구역은 일반적으로 트레이, 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹을 내장물로서 갖는 칼럼 형태로 구성된다. 추출 증류 구역은, 충분히 우수한 분리 효과를 달성하기 위해, 일반적으로 10 내지 70개의 이론단을 갖는다. 추출 칼럼은 바람직하게는 칼럼의 탑정에 리스크러빙(rescrubbing) 구역을 갖는다. 이 리스크러빙 구역은 액체 탄화수소 환류 스트림에 의해 기체 상으로 존재하는 N-메틸피롤리돈의 회수를 위해 제공되고, 여기서는 탑정 분획이 미리 응축된다. 칼럼 탑정의 전형적인 온도는 30 내지 60°C이다.
- [0144] 추출 증류 칼럼의 탑정 생성물 스트림 e3은 부탄 및 탄소 산화물을 포함하고, 기체 형태로 취출된다. 부탄 및 탄소 산화물에 추가로, 부텐, 수소 및/또는 불활성 기체 및 기타 저비점 물질이 탑정 생성물 스트림 중에 존재할 수도 있다. 바람직한 실시양태에서는, 부탄으로부터의 탄소 산화물, 예컨대 CO₂ 및 임의의 수소 및/또는 불활성 기체 및 저비점 물질을 제거하기 위해, 탑정 생성물 스트림 e3을 응축시킨다. 예를 들어, 액체 부탄 스트림을 방법 단계 B)에서의 탈수소화 구역으로 재순환시킬 수 있다.
- [0145] 추출 증류 칼럼의 저부에서, N-메틸피롤리돈, 물, 부텐, 부탄 및 부타디엔을 포함하는 스트림 e2가 얻어진다. 상부에서 부탄의 일부를 제거함으로써, 여기서 부텐이 스트림 e2 중에 농축된다. 농축 정도는 칼럼의 파라미터를 통해 조정가능하다.
- [0146] 추출 증류 칼럼 저부에서 얻어진 N-메틸피롤리돈, 물, 부탄, 부텐 및 부타디엔을 포함하는 스트림 e2는 증류 칼럼 F)에 공급되고, 여기서 부텐, 부탄 및 부타디엔으로 본질적으로 이루어지는 스트림 f가 상부에서 얻어진다. 증류 칼럼의 저부에서는, N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림 e1이 얻어지고, 여기서 N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림의 조성은 흡수 및 추출에 첨가되는 조성에 상응한다. N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는

스트림은 바람직하게는 분할되어 방법 단계 D)에서의 흡수 및 방법 단계 E)에서의 추출 증류로 다시 통과된다. 추출 증류에 공급되는 C₄ 및 물과 N-메틸피롤리돈의 혼합물에 대한 흡수에 공급되는 물과 N-메틸피롤리돈의 혼합물의 비율은 바람직하게는 0.2 내지 20의 범위, 특히 0.3 내지 15의 범위이다.

- [0147] 상부에서 제거된 스트림 f는 플랜트로부터 부분적으로 또는 완전히 취출되어 생성물 스트림으로서 사용될 수 있다. 부텐 함량은 추출 증류의 작업 방식에 의해 조정될 수 있다. 높은 부텐 농도는, 방법 단계 G) 및 후속 방법 단계를 통해 전달되어야 하는 부탄의 양을 감소시킨다. 동시에, 이는 BDH 단계의 수율을 증가시킨다.
- [0148] 추출 증류는 바람직하게는 90 내지 250°C 범위, 특히 90 내지 210°C 범위의 저부 온도, 10 내지 100°C 범위, 특히 20 내지 70°C 범위의 탑정 온도, 및 1 내지 15 bar 범위, 특히 3 내지 8 bar 범위의 압력에서 작업된다. 추출 증류 칼럼은 바람직하게는 5 내지 70개의 이론단을 갖는다.
- [0149] 방법 단계 (F)에서 증류는 바람직하게는 100 내지 300°C 범위, 특히 150 내지 200°C 범위의 저부 온도, 및 0 내지 70°C 범위, 특히 10 내지 50°C 범위의 탑정 온도에서 수행된다. 증류 칼럼에서 압력은 바람직하게는 1 내지 10 bar의 범위이다. 증류 칼럼은 바람직하게는 2 내지 30개, 또한 특히 5 내지 20개의 이론단을 갖는다.
- [0150] 방법 단계 F)로부터 얻어진 스트림 f 뿐만 아니라, 예를 들어, FCC 유닛으로부터 정제소에서 또는 에틸렌의 이량체화에 의해 얻어진, 추가의 n-부텐-함유 스트림이 방법 단계 G)에서 ODH 단계에 공급될 수도 있다. 본 발명에 따르면, 임의의 n-부텐-함유 스트림의 첨가가 고려될 수 있다.
- [0151] 부텐 탈수소화는 단일 방법으로 또는 부탄 탈수소화와 조합되어 작업될 수 있다. 부텐 탈수소화는 비산화성으로 또는 산화성으로 (산화제로서 O₂-풍부 기체 사용) 작업될 수 있다.
- [0152] 방법 단계 G)에서 산화성 (촉매적) 탈수소화에서는, 본질적으로 1-부텐 및 2-부텐이 1,3-부타디엔으로 탈수소화되고, 1-부텐은 일반적으로 사실상 완전히 고갈된다.
- [0153] 산화성 탈수소화는 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 모든 반응기 유형 및 작업 방식으로, 예를 들어 유동층에서, 단계적 로에서, 고정층 관형 반응기 또는 셀 앤 튜브 반응기에서, 또는 관형 열 교환기 반응기에서 수행될 수 있다. 산화성 탈수소화를 수행하기 위해, 바람직하게는 0.5 이상의 산소:n-부텐 몰비를 갖는 기체 혼합물이 요구된다. 0.55 내지 50, 바람직하게는 0.55 내지 10, 특히 0.55 내지 3의 산소:n-부텐 비율로 작업하는 것이 바람직하다. 이 값을 확립하기 위해, 일반적으로, 비산화성 촉매적 탈수소화로부터 유래된 생성물 기체 혼합물을, 부텐을 농축시키고 수소를 제거하는 후처리 후에 또는 직접, 순수한 산소 또는 함산소 기체와 혼합한다. 방법의 한 실시양태에서, 함산소 기체는 공기이다. 이어서, 얻어진 함산소 기체 혼합물은 옥시탈수소화로 수송된다. 공기 사용에 대한 바람직한 대안은, 함산소 기체로서 23 부피% 미만의 비율을 갖는 희박 공기 또는 추가의 질소의 사용이다. 바람직한 실시양태에서, 방법 단계 J)로부터의 오프 가스, 스트림 j2는 스트림 f 및 임의로 추가의 증기와 혼합되어, 방법 단계 G)로 수송된다. 이 경우, 스트림 f의 회석을 위해 필요할 수 있는 질소의 양이 감소되거나 불필요해질 수 있다.
- [0154] 옥시탈수소화에 특히 적합한 촉매는 일반적으로 Mo-Bi-O-함유 다금속 산화물 시스템 (일반적으로 추가로 철을 포함함)을 기재로 한다. 일반적으로, 촉매 시스템은 주기율표의 1족 내지 15족으로부터의 추가 성분, 예를 들어, 칼륨, 마그네슘, 지르코늄, 크로뮴, 니켈, 코발트, 카드뮴, 주석, 납, 게르마늄, 란타넘, 망가니즈, 텅스텐, 인, 세륨, 알루미늄 또는 규소를 추가로 포함한다.
- [0155] 적합한 촉매 및 그의 제조는, 예를 들어, US 4,423,281, US 4,336,409, DE-A-2600128 및 DE-A-2440329에, 또한 WO 2009/124974 및 WO 2009/124945에 기재되어 있다.
- [0156] 옥시탈수소화를 위한 촉매는 일반적으로 2 mm 초과와 평균 크기를 갖는 성형체 형태로 사용된다. 인지되어야 하는, 방법 실행 동안의 압력 강하로 인해, 비교적 작은 성형체는 일반적으로 적합하지 않다. 적합한 성형체의 예는, 정제, 실린더, 중공 실린더, 고리, 구체, 스트랜드, 웨건 힐 또는 압출물을 포함한다. 특정 형상, 예를 들어 "트리로브(Trilobe)" 및 "트리스타(Tristar)" (EP-A-0 593 646 참조), 또는 외부 상에 하나 이상의 노치를 갖는 성형체 (US 5,168,090 참조) 또한 가능하다.
- [0157] 일반적으로, 사용되는 촉매는 소위 비지지 촉매 형태로 사용될 수 있다. 이 경우, 전체 촉매 성형체는, 임의의 보조제, 예를 들어 흑연 또는 기공 형성제 및 추가의 성분을 포함하는 활성 조성물로 이루어진다. 추가로, 촉매의 활성 조성물을 지지체, 예를 들어, 임의의 보조제, 예를 들어 흑연 또는 기공 형성제 및 추가의 성분을 포함하는 무기 산화 성형체에 적용할 수 있다. 이러한 촉매는 일반적으로 에그셸(eggshell) 촉매로서 언급된다.

- [0158] 옥시탈수소화는 일반적으로 220 내지 490℃의 온도, 또한 바람직하게는 250 내지 450℃의 온도에서 수행된다. 플랜트 및 하류 후처리에 존재하는 유동 저항성을 극복하기에 충분한 반응기 입구 압력이 선택된다. 이러한 반응기 입구 압력은 일반적으로 0.005 내지 1 MPa 케이지, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 MPa 케이지이다. 물론, 반응기의 입구 영역에서 이용되는 기체 압력은 실질적으로 전체 촉매 층에 걸쳐 감소된다.
- [0159] 산화성 탈수소화에서 나오는 생성물 기체 스트림 g는, 방법 단계 E)에서 제거되지 않은 부타디엔 및 n-부탄 뿐만 아니라, 또한 수소, 탄소 산화물 및 수증기를 포함한다. 이는, 제2 구성요소로서, 산소, 불활성 기체, 예컨대 질소, 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜, 및 산소-함유 탄화수소 (산소 첨가제라 불림)를 또한 포함할 수 있다.
- [0160] 일반적으로, 산화성 탈수소화에서 나오는 생성물 기체 스트림 g는 2 내지 40 부피%의 부타디엔, 5 내지 80 부피%의 n-부탄, 0 내지 15 부피%의 2-부텐, 0 내지 5 부피%의 1-부텐, 5 내지 70 부피%의 수증기, 0 내지 10 부피%의 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜), 0.1 내지 15 부피%의 수소, 0 내지 70 부피%의 불활성 기체, 0 내지 10 부피%의 탄소 산화물, 0 내지 10 부피%의 산소 및 0 내지 10 부피%의 산소 첨가제를 포함하고, 여기서 구성요소의 총량의 합계는 100 부피%이다. 산소 첨가제는, 예를 들어, 푸란, 아세트산, 메타크롤레인, 말레산 무수물, 말레산, 프탈산 무수물, 프로피온산, 아세트알데히드, 아크롤레인, 포름알데히드, 포름산, 벤즈알데히드, 벤조산 및 부티르알데히드일 수 있다. 추가로, 극미량의 아세틸렌, 프로핀 및 1,2-부타디엔이 존재할 수 있다.
- [0161] 생성물 기체 스트림 g가 극미량 초과 산소를 포함하는 경우에는, 일반적으로, 생성물 기체 스트림 g로부터의 잔류 산소의 제거를 위한 방법 단계 H)가 수행된다. 잔류 산소는, 이것이 하류 방법 단계에서 부타디엔 과산화물 형성을 일으킬 수 있고 중합 반응을 위한 개시제로서 작용할 수 있기 때문에 문제가 될 수 있다.
- [0162] 안정화되지 않은 1,3-부타디엔은 산소의 존재 하에 유해 부타디엔 과산화물을 형성할 수 있다. 과산화물은 점성 액체이다. 그의 밀도는 부타디엔의 밀도보다 더 높다. 이들은 또한 액체 1,3-부타디엔 중에서 단지 낮은 용해도를 갖기 때문에, 이들은 저장 용기의 바닥에 침강된다. 과산화물은, 이들의 비교적 낮은 화학 반응성에도 불구하고, 85 내지 110℃의 온도에서 자발적으로 분해될 수 있는 매우 불안정한 화합물이다. 특히 위험한 것은, 과산화물의 높은 충격 감도이고, 이는 폭발적 강도로 폭발한다.
- [0163] 중합체 형성의 위험은 특히 부타디엔의 증류 제거 (단계 L 및 M) 동안에 존재하고, 여기서 이는 칼럼 내에 중합체의 침착물 (소위 "팝콘(popcorn)")을 생성할 수 있다.
- [0164] 산화성 탈수소화 G) 직후에 산소 제거 H)를 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이를 위해, 산소를 촉매의 존재 하에 이 단계에서 첨가된 수소와 반응시키는 촉매적 연소 단계를 수행한다. 이 수소는 스트림 d2의 부분으로서 방법 단계 D)로부터 취출될 수 있다. 이는 극소량까지의 산소 함량 감소를 달성한다.
- [0165] 수소의 산화에 적합한 촉매는, α-알루미나 상에 지지된, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 0.1 중량%의 백금 및 0.01 내지 0.1 중량%의 주석을 포함한다. 백금 및 주석은 유리하게는 1:4 내지 1:0.2의 중량비, 바람직하게는 1:2 내지 1:0.5의 중량비, 특히 대략 1:1의 중량비로 사용된다. 촉매는 유리하게는, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 0.05 내지 0.09 중량%의 백금 및 0.05 내지 0.09 중량%의 주석을 포함한다. 백금 및 주석 뿐만 아니라, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 화합물이 임의로 2 중량% 미만, 특히 0.5 중량% 미만의 양으로 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 알루미나 촉매는 활성 금속으로서 백금 및 주석만을 포함한다. α-알루미나 촉매 지지체는 유리하게는 0.5 내지 15 m²/g, 바람직하게는 2 내지 14 m²/g, 특히 7 내지 11 m²/g의 BET 표면적을 갖는다. 사용되는 지지체는 바람직하게는 성형체이다. 바람직한 기하구조는, 예를 들어, 1 내지 10 mm, 바람직하게는 2 내지 6 mm의 직경을 갖는 정제, 환상 정제, 구체, 실린더, 별형 압출물 또는 톱니형 압출물이다. 구체 또는 실린더, 특히 실린더가 특히 바람직하다.
- [0166] 촉매적 산소 제거는 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 모든 반응기 유형 및 작업 방식으로, 예를 들어 유동층에서, 단계적 로에서, 고정층 관형 반응기 또는 셸 앤 튜브 반응기에서, 또는 관형 열 교환기 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0167] 본 발명의 추가의 실시양태는, 두 촉매를 사용하여 하나의 반응기에서 방법 단계 G)에서의 산화성 탈수소화와 함께 이 촉매적 반응, 또한 임의의 탈수소화 층의 하류에서 연소 기체의 중간 공급을 수행하는 것이다.
- [0168] 방법 단계 I)에서는, 기체 스트림 h를 바람직하게는 먼저 냉각시킨다. 압축된 기체를, 예를 들어, 셸 앤 튜브, 나선형 또는 관형 열 교환기로서 디자인될 수 있는 열 교환기로 냉각시킨다. 제거된 열은 바람직하게는 방법에

서 열적 통합에 사용된다. 이어서, 방법 단계 I)의 바람직한 실시양태에서는, 생성물 스트림으로부터 물을 제거한다. 물은 바람직하게는 켄칭 제거된다. 켄칭은 추가로 산소-함유 부산물을 제거하기 위해 제공된다.

- [0169] 이어서, 기체 스트림 h를 하나 이상의 제1 압축 단계에서 압축시키고, 이어서 냉각시키고, 이로부터 물을 포함하는 하나 이상의 응축물 스트림 i1이 응축되어, 수소, 수증기, 소량의 메탄, 에탄, 에텐, 프로판 및 프로펜, 탄소 산화물 및 불활성 기체 함유 또는 무함유 하에, n-부탄, 1-부텐, 2-부텐, 부타디엔을 포함하는 기체 스트림 i2가 남는다.
- [0170] 압축은 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 전체적으로, 압축은 1.0 내지 4.0 bar 범위의 압력에서 3.5 내지 20 bar 범위의 압력으로 수행된다. 각각의 압축 단계 후에는, 기체 스트림을 15 내지 60°C 범위의 온도로 냉각시키는 냉각 단계가 이어진다. 이 경우, 응축물 스트림 i1은 또한 다단계 압축의 경우에는 여러 스트림을 포함할 수도 있다.
- [0171] 응축물 스트림 i1은 일반적으로 80 중량% 이상 범위, 바람직하게는 90 중량% 이상 범위까지 물로 이루어지고, 추가로 낮은 농도 범위의 저비점 물질, C₄ 탄화수소, 산소 첨가제 및 탄소 산화물을 포함한다.
- [0172] 적합한 압축기는, 예를 들어, 터보 압축기, 회전 피스톤 압축기 및 왕복 피스톤 압축기이다. 압축기는, 예를 들어, 전기 모터, 펌프기 또는 기체 또는 증기 터빈을 사용하여 구동시킬 수 있다. 전형적인 압축기 단계 당 압축 비율 (출구 압력:입구 압력)은 디자인에 따라 1.5 내지 3.0이다.
- [0173] 압축된 기체를, 예를 들어, 쉘 앤 튜브, 나선형 또는 관형 열 교환기로서 디자인될 수 있는 열 교환기로 냉각시킨다. 열 교환기에 사용되는 냉각제는 냉각수 또는 열 캐리어 오일이다. 추가로, 바람직하게는 블로어를 사용하는 공기 냉각을 이용한다.
- [0174] 탄소 산화물 및 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜) 함유 또는 무함유 하에, 부타디엔, 부텐, 부탄, 수소 및 불활성 기체를 포함하는 스트림 i2를 단계 J), 후처리에 출발 스트림으로서 공급한다.
- [0175] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서는, 비응축성 또는 저비점 기체 구성요소, 예컨대 수소, 산소, 탄소 산화물, 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜) 및 불활성 기체, 예컨대 질소를 고비점 흡수제에 의해 흡수/탈착 사이클에서 제거하여, C₄ 탄화수소로 본질적으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림 j1을 얻는다. 일반적으로, C₄ 생성물 기체 스트림 j1은 80 부피% 이상 범위, 바람직하게는 90 부피% 이상 범위, 또한 더욱 바람직하게는 95 부피% 이상 범위까지 C₄ 탄화수소로 이루어진다. 스트림 j1은 n-부탄, 부텐, 예컨대 2-부텐, 및 부타디엔으로 본질적으로 이루어진다.
- [0176] 이를 위해, 흡수 단계에서, 생성물 기체 스트림 i2는, 이전 물 제거 후에, 불활성 흡수제와 접촉되고, C₄ 탄화수소는 불활성 흡수제 중에 흡수되어 C₄ 탄화수소 및 기타 기체 구성요소를 포함하는 오프 가스 j2가 적재된 흡수제가 얻어진다. 탈착 단계에서는, C₄ 탄화수소가 흡수제로부터 다시 방출된다.
- [0177] 단계 J)에서의 흡수 단계는, 당업자에게 공지된 임의의 요망되는 적합한 흡수 칼럼에서 수행될 수 있다. 흡수는, 생성물 기체 스트림 i2를 흡수제로 한번 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 그러나, 이는 또한 칼럼에서 또는 회전 흡수기에서 수행될 수 있다. 이 경우, 병류, 역류 또는 횡류로 작업될 수 있다. 역류로 흡수를 수행하는 것이 바람직하다. 적합한 흡수 칼럼은, 예를 들어, 버블-캡 트레이, 원심 트레이 및/또는 체 트레이를 갖는 트레이 칼럼, 구조화된 패킹, 예를 들어 멜라팩(Mellapak)® 250 Y와 같은, 100 내지 1000 m²/m³의 비표면적을 갖는 시트 금속 패킹을 갖는 칼럼, 및 랜덤 패킹을 갖는 칼럼이다. 그러나, 세류 및 분무 타워, 흑연 블록 흡수제, 표면 흡수제, 예컨대 후층 및 박층 흡수제, 및 회전 칼럼, 팬 스크러버, 교차-분무 스크러버 및 회전 스크러버 또한 유용하다.
- [0178] 본 발명의 한 실시양태에서는, 이산화탄소 함유 또는 무함유 하에, 부타디엔, 부텐, 부탄, 수소 및/또는 질소를 포함하는 스트림을 하부 영역에서 흡수 칼럼에 공급한다. 흡수 칼럼의 상부 영역에서는, 물 함유 또는 무함유 하에, 용매를 포함하는 스트림이 공급된다.
- [0179] 본 발명의 흡수제는 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸, 헥사데칸, 헵타데칸 및 옥타데칸, 또는 정제소 스트림으로부터 얻어진 분획이고, 이는 주요 성분으로서 언급된 선형 알칸을 포함한다.

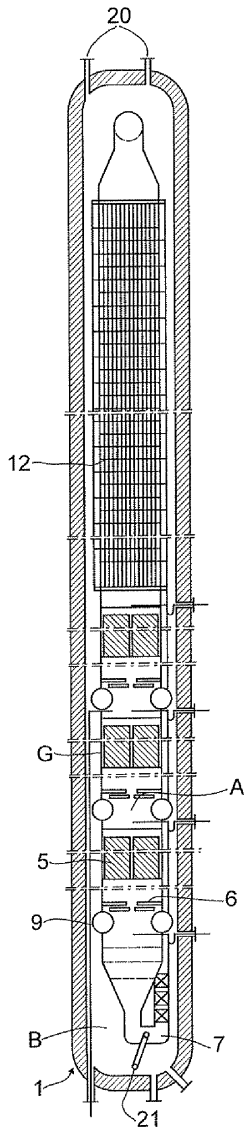
- [0180] 적합한 흡수제는 추가로 비교적 비극성인 유기 용매, 예를 들어 지방족 C₆- 내지 C₁₈-알켄, 또는 방향족 탄화수소, 예컨대 파라핀 증류로부터의 중유 분획, 또는 벌키 기를 갖는 에테르, 또는 이들 용매의 혼합물 (여기에 1,2-디메틸 프탈레이트 등의 극성 용매가 첨가될 수 있음)이다. 적합한 흡수제는 추가로, 직쇄 C₁-C₈-알칸올을 갖는 벤조산 및 프탈산의 에스테르, 예컨대 n-부틸 벤조에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 및 열 캐리어 오일이라 불리는 것, 예컨대 비페닐 및 디페닐 에테르, 이들의 염소 유도체, 및 트리아릴알켄이다. 적합한 흡수제는, 바람직하게는 공비 조성물 중의, 비페닐 및 디페닐 에테르의 혼합물, 예를 들어 상업적으로 입수가 가능한 디필(Diphyl)®이다. 이 용매 혼합물은 흔히 디메틸 프탈레이트를 0.1 내지 25 중량%의 양으로 포함한다.
- [0181] 바람직한 실시양태에서, 단계 J)에서의 흡수에 사용되는 용매는 알칸 혼합물, 예컨대 테트라데칸 (공업용 C14-C17 컷)이다.
- [0182] 흡수 칼럼의 탐정에서는, 부탄, 부텐, 예컨대 2-부텐 및 부타디엔 함유 또는 무함유 하에, 수소 및 저비점 탄화수소 (메탄, 에탄, 에텐, 프로판, 프로펜) 및 수증기 함유 또는 무함유 하에, 불활성 기체, 탄소 산화물을 본질적으로 포함하는 오프 가스 스트림 j2가 취출된다. 이 스트림 j2는 부분적으로 방법 단계 G)에 공급된다. 이 경우, ODH 반응기의 입구 스트림을 요망되는 C₄ 함량으로 조정할 수 있다.
- [0183] C₄ 탄화수소가 적재된 용매 스트림을 탈착 칼럼에 도입한다. 본 발명에 따르면, 이를 위해 당업자에게 공지된 모든 칼럼 내장물이 적합하다. 하나의 변형예에서는, 적재 용매를 감압시키고/거나 가열함으로써 탈착 단계를 수행한다. 바람직한 변형예는, 탈착기의 저부에서 스트리핑 증기의 첨가 및/또는 신선한 증기의 공급이다. C₄-고갈 용매는, 물이 용매로부터 분리되도록, 응축된 증기 (물)과 함께 혼합물로서 상 분리에 공급될 수 있다. 이를 위해 당업자에게 공지된 모든 장치가 적합하다. 추가로 스트리핑 증기의 생성을 위한 용매로부터 제거된 물의 사용이 가능하다. 70 내지 100 중량%의 용매 및 0 내지 30 중량%의 물, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 중량%의 용매 및 0 내지 20 중량%의 물, 특히 85 내지 95 중량%의 용매 및 5 내지 15 중량%의 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0184] 제거 J)는 일반적으로 전적으로 완전하지는 않고, 제거 유형에 따라, 매우 소량의 또는 심지어 단지 극미량의 추가의 기체 구성요소, 특히 저비점 탄화수소가 C₄ 생성물 기체 스트림 중에 존재할 수 있다. 또한 제거 J)에 의해 일어나는 부피 유량 감소는 하류 방법 단계에 대한 부하를 감소시킨다.
- [0185] n-부탄, 부텐, 예컨대 2-부텐 및 부타디엔으로 본질적으로 이루어지는 C₄ 생성물 기체 스트림 j1은 일반적으로 20 내지 80 부피%의 부타디엔, 20 내지 80 부피%의 n-부탄, 0 내지 10 부피%의 1-부텐 및 0 내지 50 부피%의 2-부텐을 포함하며, 여기서 총량의 합계는 100 부피%이다.
- [0186] 한 방법 부분, K)에서는, C₄ 생성물 기체 스트림 j1을, 추출 증류에 의해, n-부탄 및 부텐, 예컨대 2-부텐으로 본질적으로 이루어지는 재순환 스트림 k2, 및 부타디엔으로 본질적으로 이루어지는 스트림 k1으로 분리시킨다. 스트림 k2는 바람직하게는 단계 A)에서의 공급 기체 스트림에 첨가되고, 방법 단계 D)에서의 흡수 단계, 추출 단계 E) 및/또는 방법 단계 G) (ODH 반응기)로 (부분적으로) 재순환된다.
- [0187] 추출 증류 K)는, 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.
- [0188] 추출 증류는 바람직하게는 100 내지 250°C 범위, 특히 110 내지 210°C 범위의 저부 온도, 10 내지 100°C 범위, 특히 20 내지 70°C 범위의 탐정 온도, 및 1 내지 15 bar 범위, 특히 3 내지 8 bar 범위의 압력에서 작업된다. 추출 증류 칼럼은 바람직하게는 5 내지 70개의 이론단을 갖는다.
- [0189] 추출 증류에서는, 부텐, 부타디엔, 부탄, 메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림이 추출 증류 구역에서 상기에 기재된 바와 같은 N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림과 접촉된다. 추출 증류 구역은 일반적으로, 내장물로서 트레이, 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹을 포함하는 하나 이상의 칼럼(들)의 형태로 구성된다. 추출 증류 구역은 충분히 우수한 분리 작용을 달성하기 위해 일반적으로 10 내지 70개의 이론단을 갖는다. 추출 칼럼은 바람직하게는 칼럼의 탐정에 리스크러빙 구역을 갖는다. 이 리스크러빙 구역은 액체 탄화수소 환류 스트림에 의해 기체 상으로 존재하는 N-메틸피롤리돈의 회수를 위해 제공되고, 여기서는 탐정 분획이 미리 응축된다. 칼

럼 탐정의 전형적인 온도는 30 내지 60℃이다.

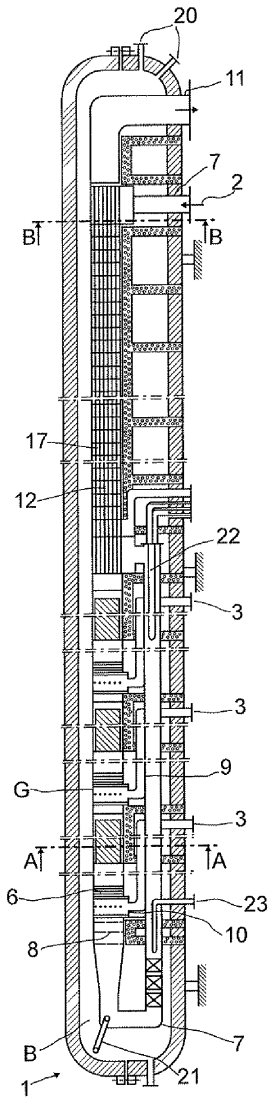
- [0190] 추출 증류 칼럼의 탐정 생성물 스트림 k2는 부탄 및 부텐, 및 소량의 부타디엔을 본질적으로 포함하고, 이는 기체 또는 액체 형태로 취출된다. 바람직한 실시양태에서는, 탄소 산화물, 예컨대 CO₂를 제거하기 위해, 탐정 생성물 스트림을 응축시킨다. 액체 부탄/부텐 스트림은 방법 단계 A), D), E) 및/또는 단계 G)에서 흡수 칼럼으로 재순환될 수 있다. 그 결과, 이 스트림은, 켈칭되고, 냉각되고, 압축되고, 응축물을 갖지 않는 제1 탈수소화 단계로부터의 생성물 기체와 함께, 부탄 및 부텐의 분리를 위한 추출 증류로 통과된다.
- [0191] 이 경우, 이러한 부탄 및 부텐의 분리는 제2 추출 증류에서 부타디엔 제거와 함께 수행될 필요가 없다.
- [0192] 추출 증류 칼럼의 저부에서, N-메틸피롤리돈, 물, 부타디엔, 및 소량의 부텐 및 부탄을 포함하는 스트림 k1이 얻어지고, 이는 증류 칼럼 L)에 공급된다. 이 칼럼에서, 탐정을 통해 또는 측면 취출물로서 부타디엔이 얻어진다. 증류 칼럼의 저부에서는, N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림 l1이 얻어지고, 여기서 N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림의 조성은 추출에 첨가된 조성에 상응한다. N-메틸피롤리돈 및 물을 포함하는 스트림은 바람직하게는 방법 단계 K)에서 추출 증류로 통과된다.
- [0193] 추출 증류는 바람직하게는 90 내지 250℃ 범위, 특히 90 내지 210℃ 범위의 저부 온도, 10 내지 100℃ 범위, 특히 20 내지 70℃ 범위의 탐정 온도, 및 1 내지 15 bar 범위, 특히 3 내지 8 bar 범위의 압력에서 수행된다. 추출 증류 칼럼은 바람직하게는 5 내지 70개의 이론단을 갖는다.
- [0194] 방법 단계 L)에서의 증류는 바람직하게는 100 내지 300℃ 범위, 특히 150 내지 200℃ 범위의 저부 온도, 및 0 내지 70℃ 범위, 특히 10 내지 50℃ 범위의 탐정 온도에서 수행된다. 증류 칼럼에서의 압력은 바람직하게는 1 내지 10 bar의 범위이다. 증류 칼럼은 바람직하게는 2 내지 30개, 또한 특히 5 내지 20개의 이론단을 갖는다.
- [0195] 방법 단계 M)에서 추가의 증류는 부타디엔의 추가 정제를 위해 제공되며, 이는 선행 기술에 따라 수행될 수 있다.

도면

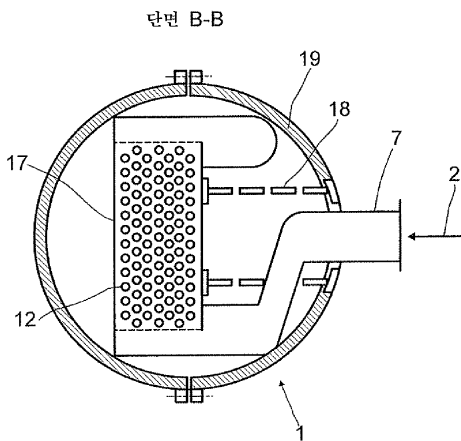
도면1



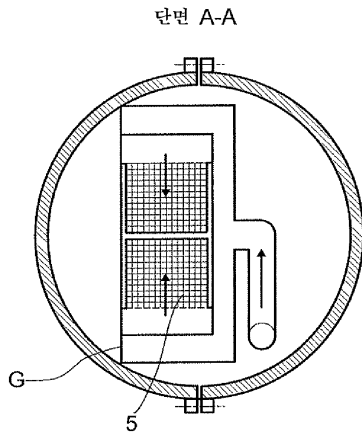
도면2



도면3



도면4



도면5

