(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2016 (29.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/151074 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 5/48 (2006.01) *C07C 7/11* (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 7/09 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/056506

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2016 (24.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15161094.6 26. März 2015 (26.03.2015) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **LINDE AG** [DE/DE]; Klosterhofstrasse 1, 80331 München (DE).

(72) Erfinder: **JOSCH, Jan, Pablo**; Hans-Geiger-Str. 50, 67434 Neustadt (DE). **BALEGEDDE RAMACHANDRAN, Ragavendra Prasad**; Chenover Strasse 2, 67117 Limburgerhof (DE). **WALSDORFF, Christian**; Wittelsbachstrasse 61, 67061 Ludwigshafen (DE). **GRÜNE, Philipp**; Ifflandstrasse 16, 68161 Mannheim (DE). **REYNEKE, Hendrik**; Buchauerstrasse 13, 81479 München (DE). **TOEGEL, Christine**; Walkürenstr. 25, 85579 Neubiberg (DE). **WENNING, Ulrike**; Waldstr. 34 D, 82049 Pullach (DE). **WELLENHOFER, Anton**; Forststr. 14a, 82069 Hohenschäftlam (DE). **BIEGNER, Andre**; Randelshoferweg 5, 81479 München (DE). **BOELT, Heinz**; Kanalstrasse 21, 82515 Wolfratshausen (DE).

(74) Anwalt: **SCHUCK, Alexander**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstrasse 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,3-BUTADIENE FROM N-BUTENES BY OXIDATIVE DEHYDROGENATION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,3-BUTADIEN AUS N-BUTENEN DURCH OXIDATIVE DEHYDRIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing butadiene from n-butenes, comprising the steps of: A) providing an input gas stream (a) comprising n-butenes; B) feeding the input gas stream (a) comprising n-butenes and an oxygenous gas into at least one oxidative dehydrogenation zone and oxidatively dehydrogenating n-butenes to butadiene, giving a product gas stream (b) comprising butadiene, unconverted n-butenes, steam, oxygen, low-boiling hydrocarbons and high-boiling secondary components and inert gases; Ca) cooling the thinned product gas stream (b') by bringing it into contact with a coolant and condensing at least some of the high-boiling secondary components; Cb) compressing the remaining product gas stream (b") in at least one compression step, resulting in at least one aqueous condensate stream (c1) and one gas stream (c2) containing butadiene, n-butenes, steam, oxygen and low-boiling hydrocarbons and inert gases; Da) removing uncondensable and low-boiling gas constituents comprising oxygen, low-boiling hydrocarbons and inert gases as a gas stream (d2) from gas stream (c2) by absorbing the C_4 hydrocarbons comprising butadiene and n-butenes in an absorbent, resulting in an absorbent stream laden with C_4 hydrocarbons, and the gas stream (d2), and Db) then desorbing the C_4 hydrocarbons from the laden absorbent stream, resulting in a C_4 product gas stream (d1). The disclosed method is characterized in that between step B) and step Ca), a gas stream (x) containing a non-oxidizing gas, said non-oxidizing gas being selected from the group consisting of nitrogen and carbon dioxide, is fed in such amounts into the product gas stream (c) such that in the following steps Ca), Cb) and Da), no explosive mixture is formed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten: A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine oxidative Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/151074 A1

leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten und Inertgase erhalten wird; Ca) Abkühlung eines verdünnten Produktgasstroms b' durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten; Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b" in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c1 und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase erhalten wird; Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n- Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und DB) anschließende Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C_4-Produktgasstrom d1 erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt B) und Schritt Ca) ein ein nicht oxidierend wirkendes Gas enthaltender Gasstrom x, wobei dass das nicht oxidierend wirkende Gas ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff und Kohlendioxid in solchen Mengen in den Produktgasstrom b eingespeist wird, dass sich in den nachfolgenden Schritten Ca), Cb) und Da) kein explosionsfähiges Gasgemisch ausbildet.

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butenen durch oxidative Dehydrierung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butenen durch oxidative Dehydrierung (ODH).

Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie und wird beispielsweise zur Herstellung von Synthesekautschuken (Butadien-Homopolymere, Styrol-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Kautschuk) oder zur Herstellung von thermoplastischen Terpolymeren (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere) eingesetzt. Butadien wird ferner zu Sulfolan, Chloropren und 1,4-Hexamethylendiamin (über 1,4-Dichlorbuten und Adipinsäuredinitril) umgesetzt. Durch Dimerisierung von Butadien kann ferner Vinylcyclohexen erzeugt werden, welches zu Styrol dehydriert werden kann.

Butadien kann durch thermische Spaltung (Steam-Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, wobei üblicherweise von Naphtha als Rohstoff ausgegangen wird. Beim Steam-Cracken von Naphtha fällt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, Allen, Butanen, Butenen, Butadien, Butinen, Methylallen, C_5- und höheren Kohlenwasserstoffen an.

Butadien kann auch durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen (1-Buten und/oder 2-Buten) erhalten werden. Als Ausgangsgasgemisch für die oxidative Dehydrierung (Oxidehydrierung, ODH) von n-Butenen zu Butadien kann jedes beliebige n-Butene enthaltende Gemisch eingesetzt werden. Beispielsweise kann eine Fraktion verwendet werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und/oder 2-Buten) enthält und aus der C_4-Fraktion eines Naphtha-Crackers durch Abtrennen von Butadien und Isobuten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder deren Gemische umfassen und durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Butenen zu Butadien sind grundsätzlich bekannt.

US 2012/0130137A1 beispielsweise beschreibt ein solches Verfahren unter Verwendung von Katalysatoren, die Oxide von Molybdän, Bismuth und in der Regel weiteren Metallen enthalten. Für die nachhaltige Aktivität solcher Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung ist ein kritisches Mindestmaß an Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre erforderlich, um eine zu weitgehende Reduktion und damit einen Performanceverlust der Katalysatoren zu vermeiden. Aus diesem Grund kann in der Regel auch nicht mit einem stöchiometrischen Sauerstoffeinsatz oder vollständigem Sauerstoff-Umsatz im Oxidehydrierungsreaktor (ODH-Reaktor) gearbeitet

werden. In der US 2012/0130137 A1 ist zum Beispiel ein Sauerstoffgehalt von 2,5 bis 8 Vol.-% im Ausgangsgas beschrieben.

Insbesondere diskutiert wird im Absatz [0017] die Problematik der Bildung etwaiger explosiver Gemische nach dem Reaktionsschritt. Insbesondere wird darauf hingewiesen, dass bei einer sogenannten „fetten" Fahrweise oberhalb der oberen Explosionsgrenze im Reaktionsteil das Problem besteht, dass nach Absorption eines Großteils der organischen Bestandteile in der Aufarbeitung die Gaszusammensetzung den explosiven Bereich bei einem Übergang von fettem zu magerem Gasgemisch kreuzt. Andererseits wird auch darauf hingewiesen, dass bei einer durchgehend mageren Fahrweise im Reaktionsteil die Gefahr einer Katalysatordeaktivierung durch Verkokung besteht. Die US 2012/0130137 A1 nennt jedoch keine Lösung für dieses Problem. Im Absatz [0106] wird erwähnt, wie das Auftreten explosiver Atmosphären im Absorptionsschritt beispielsweise durch eine Verdünnung des Gasstroms mit Stickstoff vor dem Absorptionsschritt vermieden werden kann. In der näheren Beschreibung des Absorptionsschritts in den Absätzen [0132] ff wird auf das Problem der Ausbildung explosionsfähiger Gasgemische nicht weiter eingegangen. Es ist aber unvorteilhaft, hier eine Verdünnung erst nach der Kompression und vor der Absorption durchzuführen, da Kompressoren per se als Zündquellen in Betracht gezogen werden müssen.

Die Notwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses für derartige Katalysatorsysteme ist allgemein bekannt und schlägt sich in den Verfahrensbedingungen bei Verwendung derartiger Katalysatoren nieder. Stellvertretend seien die neueren Arbeiten von Jung et al. (Catal. Surv. Asia 2009, 13, 78-93; DOI 10.1007/s10563-009-9069-5 und Applied Catalysis A: General 2007, 317, 244-249; DOI 10.1016/j.apcata.2006.10.021) genannt.

Das Vorliegen von hohen Sauerstoffkonzentrationen neben Kohlenwasserstoffen wie Butan, Buten und Butadien oder den im Aufarbeitungsteil verwendeten organischen Absorptionsmitteln ist jedoch mit Risiken behaftet. So können sich explosionsfähige Gasgemische ausbilden. Wird nur bei geringem Abstand zum explosionsfähigen Bereich gearbeitet, kann technisch nicht immer verhindert werden, dass durch Schwankungen der Prozessparameter dieser Bereich betreten wird.

US 4504692 (Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Butadien insbesondere unter Abtrennung von iso-Buten. Die Problematik der Bildung oder der Vermeidung von explosionsfähigen Gasgemischen wird jedoch nicht erwähnt.

EP 2 177 266 A2 beschreibt einen Katalysator auf Basis von Bi/Mo/Fe-Oxiden und ein zugehöriges Verfahren für die oxidative Dehydrierung von Butenen zu Butadien. Die Problematik der Bildung oder der Vermeidung von explosionsfähigen Gasgemischen wird jedoch nicht erwähnt.

KR 2013036467 A beschreibt ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Buten zu Butadien insbesondere unter Vermeidung von Fouling im Downstream-Bereich. Die Problematik der Bildung oder der Vermeidung von explosionsfähigen Gasgemischen wird jedoch nicht erwähnt.

US 7,034,195 B2 beschreibt geeignete Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Butenen zu Butadien. Auch die Gegenwart von Leichtsiedern wie Methan in Mengen von < 5 Vol.-% wird beschrieben. Die Problematik der Bildung oder, der Vermeidung von explosiven Gemischen wird dabei jedoch ausgeklammert.

US 8,003,840 B2 beschreibt ebenfalls einen Katalysator auf Basis Bi/Mo/Fe-Oxiden und ein zugehöriges Verfahren für die oxidative Dehydrierung von Butenen zu Butadien. Die Problematik der Bildung bzw Vermeidung von explosiven Gemischen wird dabei jedoch ausgeklammert.

Ein Nachteil der Verfahren des Standes der Technik ist also das Durchlaufen eines Bereichs explosionsfähiger Gasgemische bei der Aufarbeitung des sauerstoffhaltigen Produktgasgemischs der Oxidehydrierung, wenn sich die Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen, C_4-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Produktgasgemischs bei der Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe vom einem (nicht explosionsfähigen) „fetten“ zu einem (nicht explosionsfähigen) „mageren“ Gemisch ändert.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und bei dem keine explosionsfähigen Gasgemische auftreten können.

Gelöst wird die Aufgabe somit durch ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten:

A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a;

B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine oxidative Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten und Inertgase erhalten wird;

Ca) Abkühlung eines verdünnten Produktgasstroms b‘ durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten;

Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b“ in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c1 und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase erhalten wird;

Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-

Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und

Db) anschließende Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C_4-Produktgasstrom d1 erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt B) und Schritt Ca) ein ein nicht oxidierend wirkendes Gas enthaltender Gasstrom x in solchen Mengen eingespeist wird, dass sich in den nachfolgenden Schritten Ca), Cb) und Da) kein explosionsfähiges Gasgemisch ausbildet.

Erfindungsgemäß wird der die Oxidehydrierungsreaktion verlassende Produktgasstrom mit einem nicht oxidierend wirkenden Gas auf eine geringe Sauerstoffkonzentration verdünnt. Dadurch wird in allen nachfolgenden Prozessschritten und insbesondere bei der Änderung der Zusammensetzung des Prozessgases vom einem fetten zum einem mageren Gemisch die Gefahr der Ausbildung eines explosionsfähigen Gasgemischs vermieden.

Im Allgemeinen beträgt der Sauerstoffgehalt des verdünnten Produktgasstroms b‘ nach dem Verdünnen mit dem nicht oxidierend wirkenden Gas noch 1 bis 7 Vol.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Vol.-% oder 2 bis 4 Vol.-%. Der Gehalt des Produktgasstroms b‘ an dem nicht oxidierend wirkenden Gas nach dem Verdünnen beträgt im Allgemeinen 70 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 80 bis 90 Vol.-%, beispielsweise 84 Vol.-%. Hierzu können, bezogen auf den Produktgasstrom b vor dem Verdünnen mit dem nicht oxidierend wirkenden Gas, 10 bis 60 Vol.-% nicht oxidierend wirkendes Gas zugemischt werden. Es können auch, bezogen auf den Produktgasstrom b vor dem Verdünnen mit dem nicht oxidierenden Gas, 50 bis 200 Vol.-% nicht oxidierendes Gas zugemischt werden.

Vorzugsweise wird die Sauerstoffkonzentration des Produktgasstroms b mit dem Inertgasstrom x soweit verdünnt, dass der Sauerstoffgehalt des Prozessgases in den nachfolgenden Prozessschritten immer um mindestens 2 Vol.-% unterhalb der Explosionsgrenze liegt. Der explosive Bereich ist spezifisch für die im Gemisch vorhandenen Komponenten und kann Datenbanken entnommen werden, oder über Experimente mit dem Gemisch bei unterschiedlichen Zusammensetzungen bestimmt werden. Diese experimentellen Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Als nicht oxidierend wirkende Gase kommen Inertgase, insbesondere Stickstoff und Kohlendioxid, in Frage.

Der Gasstrom x kann kontinuierlich oder diskontinuierlich eingespeist werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird der Gasstrom x diskontinuierlich eingespeist.

Bevorzugt wird die Sauerstoffkonzentration im Produktgasstrom b kontinuierlich gemessen und der Gasstrom x bei Überschreitung eines vorgesehenen Grenzwertes als fester Mengenstrom oder als geregelter Mengenstrom eingespeist.

Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren noch die weiteren Verfahrensschritte

E) Auftrennung des C_4-Produktstroms d1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom e2;

F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms f2 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.

Im Allgemeinen wird in der Abkühlstufe Ca) ein wässriges Kühlmittel oder ein organisches Lösungsmittel verwendet.

Vorzugsweise wird in der Abkühlstufe Ca) ein organisches Lösungsmittel verwendet. Diese weisen im Allgemeinen ein sehr viel höheres Lösungsvermögen für die hochsiedenen Nebenprodukte, die in den dem ODH-Reaktor nachgelagerten Anlageteilen zu Ablagerungen und Verstopfungen führen können, auf als Wasser oder alkalisch-wässrige Lösungen. Bevorzugte als Kühlmittel eingesetzte organische Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Diethylbenzole, Trietylbenzole, Diisopropylbenzole, Triisopropylbenzole und Mesitylen oder Gemische daraus. Besonders bevorzugt ist Mesitylen.

Nachstehende Ausführungsformen sind bevorzugte bzw. besonders bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Stufe Ca) wird mehrstufig in Stufen Ca1) bis Can), bevorzugt zweistufig in zwei Stufen Ca1) und Ca2) durchgeführt. Dabei wird besonders bevorzugt zumindest ein Teil des Lösungsmittels nach Durchlaufen der zweiten Stufe Ca2) als Abkühlmittel der ersten Stufe Ca1) zugeführt.

Die Stufe Cb) umfasst im Allgemeinen mindestens eine Kompressionsstufe Cba) und mindestens eine Abkühlstufe Cbb). Bevorzugt wird in der mindestens einen Abkühlstufe Cbb) das in der Kompressionsstufe Cba) komprimierte Gas mit einem Abkühlmittel in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugt enthält das Abkühlmittel der Abkühlstufe Cbb) das gleiche organische Lösungsmittel, das in der Stufe Ca) als Abkühlmittel verwendet wird. In einer insbesonders bevorzugten Variante wird zumindest ein Teil dieses Abkühlmittels nach Durchlaufen der mindestens einen Abkühlstufe Cbb) als Abkühlmittel der Stufe Ca) zugeführt.

Bevorzugt umfasst die Stufe Cb) mehrere Kompressionsstufen Cba1) bis Cban) und Abkühlstufen Cbb1) bis Cbbn), beispielsweise vier Kompressionsstufen Cba1) bis Cba4) und vier Abkühlstufen Cbb1) bis Cbb4).

In einer Ausführungsform der Erfindung wird der in Schritt Da) abgetrennte Gasstrom d2 zumindest teilweise mit einem Kohlenwasserstoffgas, bevorzugt Methan, zu einem Kohlendioxid enthaltenden Inertgasstrom umgesetzt und dieser als der das nicht oxidierend wirkende Gas enthaltende Gasstrom x in den Produktgasstrom b eingespeist.

Bevorzugt umfasst Schritt D) die Schritte Da1), Da2) und Db):

Da1) Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,

Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und

Db) Desorption der C4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C4-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C4-Kohlenwasserstoffen besteht und weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

Bevorzugt ist das in Schritt Da) eingesetzte hochsiedende Absorptionsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, besonders bevorzugt das in Schritt Ca) eingesetzte aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, insbesondere Mesitylen. Verwendet werden können auch Diethylbenzole, Trietylbenzole, Diisopropylbenzole und Triisopropylbenzole.

Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Figuren 2 und 3 dargestellt und werden im Folgenden detailliert beschrieben. Figur 1 zeigt im Gegensatz dazu ein nicht erfindungsgemäßes Verfahren.

Als Einsatzgasstrom 1 können reine n-Butene (1-Buten und/oder cis-/trans-2-Buten), aber auch Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden. Ein solches Gasgemisch kann beispielsweise durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten werden. Es kann auch eine Fraktion eingesetzt werden, die als Hauptbestandteil n-Butene (1-Buten und cis-/trans-2-Buten) enthält und aus der C_4-Fraktion des Naphtha-Crackens durch Abtrennung von Butadien und iso-Buten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Ausgangsgas eingesetzt werden, die reines 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder Mischungen daraus umfassen, und die durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Ausgangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtkracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das n-Butene enthaltende Ausgangsgasgemisch durch nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten. Durch die Kopplung einer nicht-oxidativen katalytischen Dehydrierung mit der oxidativen Dehydrierung der gebildeten n-Butene kann eine hohe Ausbeute an Butadien, bezogen auf eingesetztes n-Butan,

erhalten werden. Bei der nicht-oxidativen katalytischen n-Butan-Dehydrierung wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Butadien 1-Buten, 2-Buten und nicht umgesetztem n-Butan Nebenbestandteile enthält. Übliche Nebenbestandteile sind Wasserstoff, Wasserdampf, Stickstoff, CO und CO_2, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen. Die Zusammensetzung des die erste Dehydrierzone verlassenden Gasgemischs kann abhängig von der Fahrweise der Dehydrierung stark variieren. So weist bei Durchführung der Dehydrierung unter Einspeisung von Sauerstoff und zusätzlichem Wasserstoff das Produktgasgemisch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserdampf und Kohlenstoffoxiden auf. Bei Fahrweisen ohne Einspeisung von Sauerstoff weist das Produktgasgemisch der nicht-oxidativen Dehydrierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff auf.

In Schritt B) werden der n-Butene enthaltende Einsatzgasstrom und ein sauerstoffhaltiges Gas in mindestens eine Dehydrierzone (den ODH-Reaktor A) eingespeist und die in dem Gasgemisch enthaltenen Butene in Gegenwart eines Oxidehydrierungskatalysators oxidativ zu Butadien dehydriert.

Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem Mo-Bi-O-haltigen Multimetalloxidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Im Allgemeinen enthält das Katalysatorsystem noch weitere zusätzliche Komponenten, wie beispielsweise Kalium, Cäsium, Magnesium, Zirkon, Chrom, Nickel, Cobalt, Cadmium, Zinn, Blei, Germanium, Lanthan, Mangan, Wolfram, Phosphor, Cer, Aluminium oder Silizium. Auch eisenhaltige Ferrite wurden als Katalysatoren vorgeschlagen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Cobalt und/oder Nickel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetalloxid Mangan.

Beispiele für Mo-Bi-Fe-O-haltige Multimetalloxide sind Mo-Bi-Fe-Cr-O- oder Mo-Bi-Fe-Zr-O-haltige Multimetalloxide. Bevorzugte Systeme sind beispielsweise beschrieben in US 4,547,615 ($Mo_{12}BiFe_{0,1}Ni_8ZrCr_3K_{0,2}O_x$ und $Mo_{12}BiFe_{0,1}Ni_8AlCr_3K_{0,2}O_x$), US 4,424,141 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}P_{0,5}K_{0,1}O_x + SiO_2$), DE-A 25 30 959 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}Cr_{0,5}K_{0,1}O_x$, $Mo_{13,75}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}Ge_{0,5}K_{0,8}O_x$, $Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}Mn_{0,5}K_{0,1}O_x$ und $Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}La_{0,5}K_{0,1}O_x$), US 3,911,039 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}Sn_{0,5}K_{0,1}O_x$), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 ($Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}W_{0,5}K_{0,1}O_x$).

Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281 ($Mo_{12}BiNi_8Pb_{0,5}Cr_3K_{0,2}O_x$ und $Mo_{12}Bi_bNi_7Al_3Cr_{0,5}K_{0,5}O_x$), US 4,336,409 ($Mo_{12}BiNi_6Cd_2Cr_3P_{0,5}O_x$), DE-A 26 00 128 ($Mo_{12}BiNi_{0,5}Cr_3P_{0,5}Mg_{7,5}K_{0,1}O_x + SiO_2$) und DE-A 24 40 329 ($Mo_{12}BiCo_{4,5}Ni_{2,5}Cr_3P_{0,5}K_{0,1}O_x$).

Besonders bevorzugte katalytisch aktive, Molybdän und mindestens ein weiteres Metall enthaltende Multimetalloxide weisen die allgemeine Formel (Ia) auf:

$$Mo_{12}Bi_aFe_bCo_cNi_dCr_eX^1_fX^2_gO_y \quad (Ia),$$

mit

X^1 = Si, Mn und/oder Al,
X^2 = Li, Na, K, Cs und/oder Rb,
$0{,}2 \leq a \leq 1$,
$0{,}5 \leq b \leq 10$,
$0 \leq c \leq 10$,
$0 \leq d \leq 10$,
$2 \leq c + d \leq 10$
$0 \leq e \leq 2$,
$0 \leq f \leq 10$
$0 \leq g \leq 0{,}5$
y = eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (Ia) bestimmt wird.

Bevorzugt sind Katalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse von den beiden Metallen Co und Ni nur Co aufweist (d = 0). Bevorzugte ist X^1 Si und/oder Mn und X^2 ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs, besonders bevorzugt ist X^2 = K. Besonders bevorzugt ist ein weitgehend Cr(VI)-freier Katalysator.

Zur Durchführung der oxidativen Dehydrierung bei hohem Gesamtumsatz von n-Butenen ist ein Gasgemisch bevorzugt, welches ein molares Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von mindestens 0,5 aufweist. Bevorzugt wird bei einem Sauerstoff : n-Butene-Verhältnis von 0,55 bis 10 gearbeitet. Zur Einstellung dieses Wertes kann das Ausgangsstoffgas mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigem Gas und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas, Methan oder Wasserdampf vermischt werden. Das erhaltene sauerstoffhaltige Gasgemisch wird dann der Oxidehydrierung zugeführt.

Die Reaktionstemperatur der Oxidehydrierung wird im Allgemeinen durch ein Wärmeaustauschmittel, welches sich um die Reaktionsrohre herum befindet, kontrolliert. Als solche flüssige Wärmeaustauschmittel kommen z. B. Schmelzen von Salzen oder Salzgemischen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat sowie Schmelzen von Metallen wie Natrium, Quecksilber und Legierungen verschiedener Metalle in Betracht. Aber auch ionische Flüssigkeiten oder Wärmeträgeröle sind einsetzbar. Die Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt zwischen 220 bis 490 °C und bevorzugt zwischen 300 bis 450 °C und besonders bevorzugt zwischen 350 und 420 °C.

Auf Grund der Exothermie der ablaufenden Reaktionen kann die Temperatur in bestimmten Abschnitten des Reaktorinneren während der Reaktion höher liegen als diejenige des Wärmeaustauschmittels und es bildet sich ein so genannter Hotspot aus. Die Lage und Höhe des Hotspots ist durch die Reaktionsbedingungen festgelegt, aber sie kann auch durch das Verdün-

nungsverhältnis der Katalysatorschicht oder den Durchfluss an Mischgas reguliert werden. Die Differenz zwischen Hotspot-Temperatur und der Temperatur des Wärmeaustauschmittels beträgt im Allgemeinen 1 bis 150 °C, bevorzugt 10 bis100 °C und besonders bevorzugt 20 bis 80 °C. Die Temperatur am Ende des Katalysatorbettes liegt im Allgemeinen 0 bis 100 °C, vorzugsweise 0,1 bis 50 °C, besonders bevorzugt 1 bis 25 °C oberhalb der Temperatur des Wärmeaustauschmittels.

Die Oxidehydrierung kann in allen aus dem Stand der Technik bekannten Festbettreaktoren durchgeführt werden, wie beispielsweise im Hordenofen, im Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor oder im Plattenwärmetauscherreaktor. Ein Rohrbündelreaktor ist bevorzugt.

Vorzugsweise wird die oxidative Dehydrierung in Festbettrohrreaktoren oder Festbettrohrbündelreaktoren durchgeführt. Die Reaktionsrohre werden (ebenso wie die anderen Elemente des Rohrbündelreaktors) in der Regel aus Stahl gefertigt. Die Wanddicke der Reaktionsrohre beträgt typischerweise 1 bis 3 mm. Ihr Innendurchmesser liegt in der Regel (einheitlich) bei 10 bis 50 mm oder bei 15 bis 40 mm, häufig bei 20 bis 30 mm. Die im Rohrbündelreaktor untergebrachte Anzahl an Reaktionsrohren beläuft sich in der Regel wenigstens auf 1000, oder 3000, oder 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Rohrbündelreaktor untergebrachten Reaktionsrohre 15 000 bis 30 000 oder bis 40 000 oder bis 50 000. Die Länge der Reaktionsrohre erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter, typisch ist eine Reaktionsrohrlänge im Bereich von 1 bis 8 m, häufig 2 bis 7 m, vielfach 2,5 bis 6 m.

Weiterhin kann die Katalysatorschicht, die im ODH-Reaktor A eingerichtet ist, aus einer einzelnen Schicht oder aus 2 oder mehr Schichten bestehen. Diese Schichten können aus reinem Katalysator bestehen oder mit einem Material verdünnt sein, das nicht mit dem Ausgangsgas oder Komponenten aus dem Produktgas der Reaktion reagiert. Weiterhin können die Katalysatorschichten aus Vollmaterial und/oder geträgerten Schalenkatalysatoren bestehen.

Der die oxidative Dehydrierung verlassende Produktgasstrom 2 enthält neben Butadien im Allgemeinen noch nicht umgesetztes 1-Buten und 2-Buten, Sauerstoff sowie Wasserdampf. Als Nebenkomponenten enthält er weiterhin im Allgemeinen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Inertgase (hauptsächlich Stickstoff), leichtsiedende Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, Butan und iso-Butan, gegebenenfalls Wasserstoff sowie gegebenenfalls sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Oxygenate. Oxygenate können beispielsweise Formaldehyd, Furan, Essigsäure, Maleinsäureanhydrid, Ameisensäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methylvinylketon, Styrol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Fluorenon, Anthrachinon und Butyraldehyd sein.

Der Sauerstoffgehalt des Produktgasstroms **2** beträgt vor der Verdünnung im Allgemeinen 4 bis 8 Vol.-%, bevorzugt 5,5 bis 6,5 Vol.-%.

Der Produktgasstrom 2 am Reaktorausgang ist durch eine Temperatur nahe der Temperatur am Ende des Katalysatorbetts charakterisiert. Der Produktgasstrom wird dann auf eine Temperatur von 150 bis 400 °C, bevorzugt 160 bis 300 °C, besonders bevorzugt 170 bis 250 °C gebracht. Es ist möglich, die Leitung, durch die der Produktgasstrom fließt, um die Temperatur im gewünschten Bereich zu halten, zu isolieren oder einen Wärmetauscher einzusetzen. Dieses Wärmetauschersystem ist beliebig, solange mit diesem System die Temperatur des Produktgases auf dem gewünschten Niveau gehalten werden kann. Als Beispiel eines Wärmetauschers können Spiralwärmetauscher, Plattenwärmetauscher, Doppelrohrwärmetauscher, Multirohrwärmetauscher, Kessel-Spiralwärmetauscher, Kessel-Mantelwärmetauscher, Flüssigkeit-Flüssigkeit-Kontakt-Wärmetauscher, Luft-Wärmetauscher, Direktkontaktwärmetauscher sowie Rippenrohrwärmetauscher genannt werden. Da, während die Temperatur des Produktgases auf die gewünschte Temperatur eingestellt wird, ein Teil der hochsiedenden Nebenprodukte, die im Produktgas enthalten sind, ausfallen kann, sollte daher das Wärmetauschersystem vorzugsweise zwei oder mehr Wärmetauscher aufweisen. Falls dabei zwei oder mehr vorgesehene Wärmetauscher parallel angeordnet sind, und so eine verteilte Kühlung des gewonnenen Produktgases in den Wärmetauschern ermöglicht wird, nimmt die Menge an hochsiedenden Nebenprodukten, die sich in den Wärmetauschern ablagern, ab und so kann ihre Betriebsdauer verlängert werden. Als Alternative zu der oben genannten Methode können die zwei oder mehr vorgesehenen Wärmetauscher parallel angeordnet sein. Das Produktgas wird einem oder mehreren, nicht aber allen, Wärmetauschern zugeführt, welche nach einer gewissen Betriebsdauer von anderen Wärmetauschern abgelöst werden. Bei dieser Methode kann die Kühlung fortgesetzt werden, ein Teil der Reaktionswärme zurückgewonnen und parallel dazu können die in einem der Wärmetauscher abgelagerten hochsiedenden Nebenprodukte entfernt werden. Als ein oben genanntes Kühlmittel kann ein Lösungsmittel, solange es in der Lage ist, die hochsiedenden Nebenprodukte aufzulösen, verwendet werden. Beispiele sind aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z. B. Toluol und Xylole, Diethylbenzole, Trietylbenzole, Diisopropylbenzole und Triisopropylbenzole. Besonders bevorzugt ist Mesitylen. Es können auch wässrige Lösungsmittel verwendet werden. Diese können sowohl sauer, als auch alkalisch gestellt werden, wie zum Beispiel eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid.

Erfindungsgemäß wird der Produktgasstrom 2 in einer Mischapparatur A‘ mit einem Gasstrom aus nicht oxidierend wirkendem Gas 2‘ zum Produktgasstrom 2“ verdünnt. Hierfür geeignet sind statische oder dynamische Mischer.

Anschließend wird aus dem Produktgasstrom 2“ durch Abkühlung und Kompression ein Großteil der hochsiedenden Nebenkomponenten und des Wassers abgetrennt. Die Abkühlung erfolgt durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel. Diese Stufe wird nachfolgend auch als Quench bezeichnet. Dieser Quench kann aus nur einer Stufe oder aus mehreren Stufen bestehen (beispielsweise B, C in den Figuren 1 bis 3). Der Produktgasstrom 2“ wird also direkt mit dem organischen Kühlmedium 3b und 9b in Kontakt gebracht und dadurch gekühlt. Als Kühlmedium geeignet sind wässrige Kühlmittel oder organische Lösungsmittel, bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mesitylen,

oder Gemische daraus. Verwendet werden können auch Diethylbenzol, Trietylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol.

Bevorzugt ist ein zweistufiger Quench (umfassend die Stufen B und C gemäß Figuren 1 bis 3), d. h. die Stufe Ca) umfasst zwei Abkühlstufen Ca1) und Ca2), in denen der Produktgasstrom 2‘‘ mit dem organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird.

Im Allgemeinen hat das Produktgas 2‘‘, je nach Vorliegen und Temperaturniveau eines Wärmetauschers vor dem Quench B, eine Temperatur von 100 bis 440 °C. Das Produktgas wird in der 1. Quenchstufe B mit dem Kühlmedium aus organischem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Hierbei kann das Kühlmedium durch eine Düse eingebracht werden, um eine möglichst effiziente Durchmischung mit dem Produktgas zu erreichen. Zum gleichen Zweck können in der Quenchstufe Einbauten, wie zum Beispiel weitere Düsen, eingebracht werden, die das Produktgas und das Kühlmedium gemeinsam passieren. Der Kühlmitteleinlass in den Quench ist so ausgelegt, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen im Bereich des Kühlmitteleinlasses minimiert wird.

Im Allgemeinen wird das Produktgas 2‘‘ in der ersten Quenchstufe B auf 5 bis 180 °C, vorzugsweise auf 30 bis 130 °C und noch mehr bevorzugt auf 60 bis 110 °C gekühlt. Die Temperatur des Kühlmittelmediums 3b am Einlass kann im Allgemeinen 25 bis 200 °C, bevorzugt 40 bis 120 °C, insbesondere bevorzugt 50 bis 90 °C betragen. Der Druck in der ersten Quenchstufe B ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01 bis 4 bar (ü), bevorzugt 0,1 bis 2 bar (ü) und besonders bevorzugt 0,2 bis 1 bar (ü). Wenn größere Mengen hochsiedende Nebenprodukte im Produktgas vorhanden sind, kann es leicht zur Polymerisation von hochsiedenden Nebenprodukten und zu Ablagerungen von Feststoffen, die durch hochsiedende Nebenprodukte in diesem Verfahrensabschnitt verursacht werden, kommen. Im Allgemeinen ist die Quenchstufe B als Kühlturm ausgestaltet. Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium 3b wird häufig zirkulierend eingesetzt. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums in Liter pro Stunde, bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde, kann im Allgemeinen 0,0001 bis 5 l/g, bevorzugt 0,001 bis 1 l/g und besonders bevorzugt 0,002 bis 0,2 l/g betragen.

Die Temperatur des Kühlmediums 3 im Sumpf kann im Allgemeinen 27 bis 210 °C, bevorzugt 45 bis 130 °C, insbesondere bevorzugt 55 bis 95 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums 4 mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf als Purgestrom 3a abgezogen und die Umlaufmenge durch Zugabe von unbeladenem Kühlmedium 6 konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der erste Quenchstufe ab.

Der abgekühlte und eventuell an Nebenkomponenten abgereicherte Produktgasstrom 4 kann nun einer zweiten Quenchstufe C zugeführt werden. In dieser kann er nun erneut mit einem Kühlmedium 9b in Kontakt gebracht werden.

Im Allgemeinen wird das Produktgas bis zum Gasausgang der zweiten Quenchstufe C auf 5 bis 100 °C, vorzugsweise auf 15 bis 85 °C und noch mehr bevorzugt auf 30 bis 70 °C gekühlt. Das Kühlmittel kann im Gegenstrom zum Produktgas zugeführt werden. In diesem Fall kann die Temperatur des Kühlmittelmediums 9b am Kühlmitteleinlass 5 bis 100 °C, bevorzugt 15 bis 85 °C, insbesondere bevorzugt 30 bis 70 °C betragen. Der Druck in der zweiten Quenchstufe C ist nicht besonders eingeschränkt, beträgt aber im Allgemeinen 0,01 bis 4 bar (ü), bevorzugt 0,1 bis 2 bar (ü) und besonders bevorzugt 0,2 bis 1 bar (ü). Die zweite Quenchstufe ist bevorzugt als Kühlturm ausgestaltet. Das im Kühlturm eingesetzte Kühlmedium 9b wird häufig zirkulierend eingesetzt. Der Kreislaufstrom des Kühlmediums 9b in Liter pro Stunde, bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde, kann im Allgemeinen 0,0001 bis 5 l/g, bevorzugt 0,001 bis 1 l/g und besonders bevorzugt 0,002 bis 0,2 l/g betragen.

Je nach Temperatur, Druck, Kühlmittel und Wassergehalt des Produktgases 4 kann es in der zweiten Quenchstufe C zur Kondensation von Wasser kommen. In diesem Falle kann sich eine zusätzliche wässrige Phase 8 bilden, welche zusätzlich wasserlösliche Nebenkomponenten enthalten kann. Diese kann dann im Phasenscheider D abgezogen werden. Die Temperatur des Kühlmediums 9 im Sumpf kann im Allgemeinen 20 bis 210 °C, bevorzugt 35 bis 120 °C, insbesondere bevorzugt 45 bis 85 °C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums 9 mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums als Purgestrom 9a aus dem Umlauf abgezogen werden, und die Umlaufmenge durch Zugabe von unbeladenem Kühlmedium 10 konstant gehalten werden.

Um einen möglichst guten Kontakt von Produktgas und Kühlmedium zu erreichen, können Einbauten in der zweiten Quenchstufe C vorhanden sein. Solche Einbauten umfassen zum Beispiel Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m^2/m^3 wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

Die Lösungsmittel-Umläufe der beiden Quenchstufen können sowohl voneinander getrennt als auch miteinander verbunden sein. So kann beispielsweise der Strom 9a dem Strom 3b zugeführt werden oder diesen ersetzen. Die gewünschte Temperatur der Umlaufströme kann über geeignete Wärmetauscher eingestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird also die Abkühlstufe Ca) zweistufig durchgeführt, wobei das mit Nebenkomponenten beladene Lösungsmittel der zweiten Stufe Ca2) in die erste Stufe Ca1) geführt wird. Das der zweiten Stufe Ca2) entnommene Lösungsmittel enthält weniger Nebenkomponenten als das der ersten Stufe Ca1) entnommene Lösungsmittel.

Um den Mitriss von flüssigen Bestandteilen aus dem Quench in die Abgasleitung zu minimieren, können geeignete bauliche Maßnahmen, wie zum Beispiel der Einbau eines Demisters, getroffen werden. Weiterhin können hochsiedende Substanzen, welche im Quench nicht vom

Produktgas abgetrennt werden durch weitere bauliche Maßnahmen, wie beispielsweise weitere Gaswäschen, aus dem Produktgas entfernt werden.

Es wird ein Gasstrom 5 erhalten, der n-Butan, 1-Buten, 2-Butene, Butadien, gegebenenfalls Sauerstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, in geringen Mengen Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, iso-Butan, Kohlenstoffoxide, Inertgase und Teile des im Quench verwendeten Lösungsmittel enthält. Weiterhin können in diesem Gasstrom 5 Spuren von hochsiedenden Komponenten verbleiben, welche im Quench nicht quantitativ abgetrennt wurden.

Anschließend wird der Gasstrom b aus dem Abkühlschritt Ca), der an hochsiedenden Nebenkomponenten abgereichert ist, im Schritt Cb) in mindestens einer Kompressionsstufe Cba) und bevorzugt in mindestens einer Abkühlstufe Cbb) durch Inkontaktbringen mit einem organischen Lösungsmittel als Abkühlmittel abgekühlt.

Der Produktgasstrom 5 aus dem Lösungsmittel-Quench wird in mindestens einer Kompressionsstufe E komprimiert und nachfolgend in dem Kühlapparat F weiter abgekühlt, wobei mindestens ein Kondensatstrom 14 entsteht. Es verbleibt ein Gasstrom12 enthaltend Butadien, 1-Buten, 2-Butene, Sauerstoff, Wasserdampf, gegebenenfalls leichtsiedende Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen, Butan und iso-Butan, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase. Weiterhin kann dieser Produktgasstrom noch Spuren von hochsiedenden Komponenten enthalten.

Die Kompression und Kühlung des Gasstroms 5 kann ein- oder mehrstufig (n-stufig) erfolgen. Im Allgemeinen wird insgesamt von einem Druck im Bereich von 1,0 bis 4,0 bar (absolut) auf einen Druck im Bereich von 3,5 bis 20 bar (absolut) komprimiert. Nach jeder Kompressionsstufe folgt eine Abkühlstufe, in der der Gasstrom auf eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60 °C abgekühlt wird. Der Kondensatstrom kann somit bei mehrstufiger Kompression auch mehrere Ströme umfassen. Der Kondensatstrom besteht zu großen Teilen aus Wasser und dem im Quench verwendeten Lösungsmittel. Beide Ströme (wässrige und organische Phase) können daneben in geringem Umfang Nebenkomponenten wie Leichtsieder, C_4-Kohlenwasserstoffe, Oxygenate und Kohlenstoffoxide enthalten.

Um den durch Kompression von Strom 5 entstandenen Strom 11 zu kühlen und/oder um weitere Nebenkomponenten aus dem Strom 11 zu entfernen, kann das kondensierte Quench-Lösungsmittel in einem Wärmetauscher abgekühlt und als Kühlmittel in den Apparat F rückgeführt werden. Da die Beladung dieses Kühlmediums 13b mit Nebenkomponenten im Laufe der Zeit zunimmt, kann ein Teil des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden (13a) und die Umlaufmenge des Kühlmediums durch Zugabe von unbeladenem Lösungsmittel (15) konstant gehalten werden.

Das Lösungsmittel 15, welches als Kühlmedium zugegeben wird, kann ein wässriges Kühlmittel oder ein organisches Lösungsmittel sein. Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Diethylbenzol, Trietylbenzol, Diisopropyl-

benzol, Triisopropylbenzol, Mesitylen oder Gemische daraus. Besonders bevorzugt ist Mesitylen.

Der Kondensatstrom 13a kann in den Kreislaufstrom 3b und/oder 9b des Quenches zurückgeführt werden. Dadurch können die im Kondensatstrom 13a absorbierten C_4-Komponenten wieder in den Gasstrom gebracht und damit die Ausbeute erhöht werden.

Geeignete Verdichter sind beispielsweise Turbo-, Drehkolben- und Hubkolbenverdichter. Die Verdichter können beispielsweise mit einem Elektromotor, einem Expander oder einer Gas- oder Dampfturbine angetrieben werden. Typische Verdichtungsverhältnisse (Austrittsdruck : Eintrittsdruck) pro Verdichterstufe liegen je nach Bauart zwischen 1,5 und 3,0. Die Abkühlung des verdichteten Gases erfolgt mit Kühlmittel gespülten Wärmetauschern oder organischen Quenchstufen, die beispielsweise als Rohrbündel-, Spiral- oder Plattenwärmetauscher ausgeführt sein können. Geeignete Kühlmittel können wässrige oder die oben genannten organischen Lösungsmittel sein. Als Kühlmittel in den Wärmetauschern kommen dabei Kühlwasser oder Wärmeträgeröle zum Einsatz. Daneben wird bevorzugt Luftkühlung unter Einsatz von Gebläsen eingesetzt.

Der Butadien, n-Butene, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan), gegebenenfalls Wasserdampf, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide sowie gegebenenfalls Inertgase und gegebenenfalls Spuren von Nebenkomponenten enthaltende Gasstrom 12 wird als Ausgangsstrom der weiteren Aufbereitung zugeführt. Erfindungsgemäß ist der Gasstrom 12 mit einem Inertgas verdünnt, so, um sicherzustellen, dass in der Kolonne G beim Übergang von einer fetten zu einer mageren Gaszusammensetzung kein explosionsfähiges Gasgemisch ausbilden kann.

In einem Schritt D) werden nicht kondensierbare und leicht siedende Gasbestandteile, umfassend Sauerstoff, leicht siedenden Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), Kohlenstoffoxide und Inertgase in einer Absorptionskolonne G als Gasstrom 16 aus dem Prozessgasstrom 12 durch Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe in einem hochsiedenden Absorptionsmittel (21b und/oder 26) und nachfolgender Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Vorzugsweise umfasst der Schritt D), wie in Figur 1 dargestellt, die Schritte Da1), Da2) und Db):

Da1) Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel (21b und/oder 26), wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom 16 erhalten werden,

Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da1) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom 18, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom 17 erhalten wird und

Db) Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C_4-Produktgasstrom 27 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C_4-Kohlenwasserstoffen besteht.

Dazu wird in der Absorptionsstufe G der Gasstrom 12 mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht und werden die C_4-Kohlenwasserstoffe in dem Absorptionsmittel absorbiert, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladenes Absorptionsmittel und ein die übrigen Gasbestandteile enthaltendes Abgas 16 erhalten werden. In einer Desorptionsstufe werden die C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem hochsiedenden Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

Erfindungswesentlich ist, dass während der Absorptionsstufe G und an jeder Stelle der Absorptionskolonne immer ein nicht explosionsfähiges Gasgemisch vorliegt. Im Allgemeinen liegt der Sauerstoffgehalt des Gasgemischs während der Absorptionsstufe G im Bereich von 6 bis 8 Vol.-%.

Die Absorptionsstufe kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Absorptionskolonne durchgeführt werden. Die Absorption kann durch einfaches Durchleiten des Produktgasstroms durch das Absorptionsmittel erfolgen. Sie kann aber auch in Kolonnen oder in Rotationsabsorbern erfolgen. Dabei kann im Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom gearbeitet werden. Bevorzugt wird die Absorption im Gegenstrom durchgeführt. Geeignete Absorptionskolonnen sind z. B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebboden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m^2/m^3 wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht.

In einer Ausführungsform wird einer Absorptionskolonne im unteren Bereich der Butadien, n-Butene und die leichtsiedenden und nicht kondensierbaren Gasbestandteile enthaltende Gasstrom12 zugeführt. Im oberen Bereich der Absorptionskolonne wird das hochsiedende Absorptionsmittel (21b und/oder 26) aufgegeben.

In der Absorptionsstufe eingesetzte inerte Absorptionsmittel sind im Allgemeinen hochsiedende unpolare Lösungsmittel, in denen das abzutrennende C_4-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deutlich höhere Löslichkeit als die übrigen abzutrennenden Gasbestandteile aufweist. Geeignete Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C_8- bis C_{18}-Alkane, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie die Mittelölfraktionen aus der Paraffindestillation, Toluol oder Ether mit sperrigen Gruppen, oder Gemische dieser Lösungsmittel, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Geeignete Absorptionsmittel sind weiterhin Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen C_1-C_8-Alkanolen, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Biphenyl und Diphenylether, deren Chlorderivate sowie Triarylalkene. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Gemisch aus Biphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, bei-

spielsweise das im Handel erhältliche Diphyl®. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform in der Absorptionsstufe Da1) wird das gleiche Lösungsmittel wie in der Abkühlstufe Ca) eingesetzt.

Bevorzugte Absorptionsmittel sind Lösungsmittel, die ein Lösungsvermögen für organische Peroxide von mindestens 1000 ppm (mg aktiver Sauerstoff / kg Lösungsmittel) aufweisen. Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylol, p-Xylol und Mesitylen, oder Gemische daraus. Verwendet werden können auch Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol.

Am Kopf der Absorptionskolonne G wird ein Strom 16 abgezogen, der im Wesentlichen Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), gegebenenfalls C_4-Kohlenwasserstoffe (Butan, Butene, Butadien), Inertgase (Stickstoff, Kohlendioxid) und gegebenenfalls noch Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom kann teilweise dem ODH-Reaktor zugeführt werden. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom des ODH-Reaktors auf den gewünschten C_4-Kohlenwasserstoffgehalt einstellen.

Der Strom 16 wird geteilt und als Strom 16b in den Reaktor A eingespeist. Der verbleibende Teilstrom 16a kann thermisch oder stofflich, beispielsweise in einer Synthesegas-Anlage verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der sauerstoffhaltige Teilstrom 16a ganz oder teilweise in einem Verbrennungsreaktor A“ mit Methan 2‘“ zu einem Kohlenstoffoxide enthaltenden Inertgasstrom 2‘ umgesetzt und dieser Strom als inertes Verdünnungsgas eingesetzt. Der erhaltene Inertgasstrom 2‘ enthält im Allgemeinen 1 bis 12 Vol.-% Kohlenstoffoxide und 80 bis 95 Vol.-% Stickstoff und einen Rest Sauerstoff, der mindestens unterhalt von 4 Vol.-%, bevorzugt unterhalb von 1 Vol.-%, insbesondere bevorzugt unterhalb von 0,1 Vol.-% liegt.

Am Sumpf der Absorptionskolonne werden in einer weiteren Kolonne durch die Spülung mit einem Gas 18 Reste von im Absorptionsmittel gelöstem Sauerstoff ausgetragen. Der verbleibende Sauerstoffanteil soll so klein sein, dass der die Desorptionskolonne verlassende und Butan, Buten sowie Butadien enthaltende Strom 27 nur noch maximal 100 ppm Sauerstoff enthält.

Das Ausstrippen des Sauerstoffs in Schritt Da2) kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Kolonne durchgeführt werden. Das Strippen kann durch einfaches Durchleiten von nicht kondensierbaren Gasen, vorzugsweise nicht oder nur schwach im Absorptionsmittelstrom 21b und/oder 26 absorbierbare Gase wie Methan oder Stickstoff, durch die beladene Absorptionslösung erfolgen. Mit ausgestrippte C_4-Kohlenwasserstoffe werden im oberen Teil der Kolonne G zurück in die Absorptionslösung gewaschen, indem der Gasstrom in diese Absorptionskolonne zurück geleitet wird. Das kann sowohl durch eine Verrohrung der Stripper-

kolonne als auch eine direkte Montage der Stripperkolonne unterhalb der Absorberkolonne erfolgen. Da der Druck im Strippkolonnenteil und Absorptionskolonnenteil gleich ist, kann diese direkte Kopplung erfolgen. Geeignete Stippkolonnen sind z. B. Bodenkolonnen mit Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z. B. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m^2/m^3 wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht. Geeignete Gase sind zum Beispiel Stickstoff oder Methan.

Der mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladene Absorptionsmittelstrom 17 kann in einem Wärmetauscher erwärmt werden und als Strom 19 anschließend in eine Desorptionskolonne H geleitet werden. In einer Verfahrensvariante wird der Desorptionsschritt Db) durch Entspannung und Strippen des beladenen Absorptionsmittels durch einen Wasserdampfstrom 23 durchgeführt.

Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel 20 kann in einem Wärmetauscher abgekühlt werden. Der abgekühlte Strom 21 enthält neben dem Absorptionsmittel noch Wasser, das im Phasenscheider I abgetrennt wird.

Im Prozessgasstrom befindliche Leichtsieder wie beispielsweise Ethan oder Propan sowie schwersiedende Komponenten wie Benzaldehyd, Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid können sich im Absorptionsmittelkreislaufstrom anreichern. Um die Anreicherung zu begrenzen, kann ein Purgestrom 25 abgezogen werden. Dieser kann alleine oder vereinigt mit den Strömen 3a und/oder 9a und/oder 13a in einer Destillationskolonne nach dem Stand der Technik in Leichtsieder, regeneriertes Absorbens 26 und/oder regeneriertes Kühlmedium 10 und/oder 15 und Schwersieder aufgetrennt werden. Bevorzugt wird es direkt den Strömen 15 und/oder 10 und/oder 6 zugeführt werden, um die noch in den Strömen 25 und/oder 3a und/oder 9a und/oder 13a gelösten C_4-Kohlenwasserstoffe in den Prozessgasstrom zurückzuwaschen. Selbstverständlich können die Ströme 13a und/oder 9a und/oder 3a auch ohne den Strom 25 in einer Destillationskolonne gereinigt und in den Prozess zurückgeführt werden.

Die Umlaufmenge des Absorptionsmittelsstroms 21b kann durch Zugabe von unbeladenem Lösungsmittel 26 konstant gehalten werden. Der Absorptionsmittelstrom 21b kann in die Absorptionsstufe G zurückgeführt werden.

Da auch die Beladung des Wasserstroms 21a mit Nebenkomponenten mit der Zeit zunimmt, kann dieses partiell verdampft werden und die Umlaufmenge des Wasserstroms durch Zugabe von unbeladenem Wasser 24 konstant gehalten werden. Der unverdampfte Teil vom Strom 21a kann als Strom 22 entnommen werden.

Der im Wesentlichen aus n-Butan, n-Butenen und Butadien bestehende C_4-Produktgasstrom 27 enthält im Allgemeinen 20 bis 80 Vol.-% Butadien, 0 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 10 Vol.-% 1-Buten, 0 bis 50 Vol.-% 2-Butene und 0 bis 10 Vol.-% Methan, wobei die Gesamtmenge 100 Vol.-% ergibt. Weiterhin können geringe Mengen an iso-Butan enthalten sein.

Ein Teil des kondensierten, hauptsächlich C_4-Kohlenwasserstoffe enthaltenen Kopfaustrags der Desorptionskolonne wird als Strom 25 in den Kolonnenkopf zurückgeführt, um die Trennleistung der Kolonne zu erhöhen.

Die den Kondensator verlassenden, flüssigen (Strom 30) bzw. gasförmigen (Strom 29) C_4-Produktströme werden anschließend durch Extraktivdestillation im Schritt E) mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom 31 und einen Butane und n-Butene enthaltenden Stoffstrom 32 aufgetrennt.

Die Extraktivdestillation kann beispielsweise, wie in „Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie", Band 34 (8), Seiten 343 bis 346 oder „Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", Band 9, 4. Auflage 1975, Seiten 1 bis 18 beschrieben, durchgeführt werden. Hierzu wird der C_4-Produktgasstrom mit einem Extraktionsmittel, vorzugsweise einem N-Methylpyrrolidon (NMP)/Wasser-Gemisch, in einer Extraktionszone in Kontakt gebracht. Die Extraktionszone ist im Allgemeinen in Form einer Waschkolonne ausgeführt, welche Böden, Füllkörper oder Packungen als Einbauten enthält. Diese weist im Allgemeinen 30 bis 70 theoretische Trennstufen auf, damit eine hinreichend gute Trennwirkung erzielt wird. Vorzugsweise weist die Waschkolonne im Kolonnenkopf eine Rückwaschzone auf. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Das Massenverhältnis Extraktionsmittel zu C_4-Produktgasstrom im Zulauf der Extraktionszone beträgt im Allgemeinen 10 : 1 bis 20 : 1. Die Extraktivdestillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 210 °C, einer Kopftemperatur im Bereich von 10 bis 100·°C, insbesondere im Bereich von 20 bis 70·°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere im Bereich von 3 bis 8 bar betrieben. Die Extraktivdestillationskolonne weist vorzugsweise 5 bis 70 theoretische Trennstufen auf.

Geeignete Extraktionsmittel sind Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfural, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP). Im Allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte zyklische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfural und insbesondere NMP.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Extraktionsmittel untereinander, z.B. von NMP und Acetonitril, Mischungen dieser Extraktionsmittel mit Co-Lösungsmitteln und/oder tert.-Butylether, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden. Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorzugsweise mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 8,3 Gew.-% Wasser.

Der Kopfproduktstrom der Extraktivdestillationskolonne enthält im Wesentlichen Butan und Butene und in geringen Mengen Butadien und wird gasförmig oder flüssig abgezogen. Im Allgemeinen enthält der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom bis 100 Vol-% n-Butan, 0 bis 50 Vol-% 2-Buten und 0 bis 3 Vol-% weitere Bestandteile wie Isobutan, Isobuten, Propan, Propen und C_5^+-Kohlenwasserstoffe.

Der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten und gegebenenfalls aus Methan bestehende Strom kann ganz oder teilweise oder gar nicht in den C_4-Feed des ODH-Reaktors zugeführt werden. Da die Buten-Isomere dieses Rückführstroms im Wesentlichen aus 2-Butenen bestehen, und 2-Butene im Allgemeinen langsamer zu Butadien oxidativ dehydriert werden als 1-Buten, kann dieser Rückführstrom vor der Zuführung in den ODH-Reaktor katalytisch isomerisiert werden. Dadurch kann die Isomerenverteilung entsprechend der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isomerenverteilung eingestellt werden. Weiterhin kann der Strom auch einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden, um Butane und Butene voneinander zu trennen und die Butene ganz oder teilweise in die Oxidehydrierung zurückzuführen. Der Strom kann auch in die Maleinsäureanhydrid-Produktion gehen.

In einem Schritt F) wird der Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltende Stoffstrom in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom destillativ aufgetrennt.

Der am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne gewonnene Stoffstrom enthält im Allgemeinen das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und in geringen Anteilen Butene und Butan und wird einer Destillationskolonne zugeführt. In dieser kann über Kopf oder als Seitenabzug Butadien gewonnen werden. Am Sumpf der Destillationskolonne fällt ein Extraktionsmittel und gegebenenfalls Wasser enthaltender Stoffstrom an, wobei die Zusammensetzung des Extraktionsmittel und Wasser enthaltenden Stoffstroms der Zusammensetzung entspricht, wie sie der Extraktion zugegeben wird. Der Extraktionsmittel und Wasser enthaltende Stoffstrom wird bevorzugt in die Extraktivdestillation zurückgeleitet.

Falls das Butadien über einen Seitenabzug gewonnen wird, wird die so abgezogene Extraktionslösung in eine Desorptionszone überführt, wobei aus der Extraktionslösung das Butadien nochmals desorbiert und rückgewaschen wird. Die Desorptionszone kann beispielsweise in Form einer Waschkolonne ausgeführt sein, die 2 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 theoretische Stufen und gegebenenfalls eine Rückwaschzone mit beispielsweise 4 theoretischen Stufen aufweist. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Als Einbauten sind Packungen, Böden oder Füllkörper vorgesehen. Die Destillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 300 °C, insbesondere im Bereich von 150 bis 200 °C und einer Kopftemperatur im Bereich von 0 bis 70 °C, insbesondere im Bereich von 10 bis 50 °C durchgeführt. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 bar. Im Allgemeinen herrschen in der Desorp-

tionszone gegenüber der Extraktionszone ein verminderter Druck und/oder eine erhöhte Temperatur.

Der am Kolonnenkopf gewonnene Wertproduktstrom 34 enthält im Allgemeinen 90 bis 100 Vol.-% Butadien, 0 bis 10 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 10 Vol.-% n-Butan und iso-Butan. Zur weiteren Aufreinigung des Butadiens kann eine weitere Destillation nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel beschreibt den normalen Betriebszustand mit 6,4 Gew.-% (6 Vol.-%) Sauerstoff am Ende des ODH-Reaktors in einem Verfahren gemäß Figur 1.

Strom :		2	3	3a	3b	4	5	6	8	9	9b
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	380	88	88	88	88	53	64	64	64	35
Druck	bar	2	1	1	1	1	1	2	1	1	1
Massenstrom	t/h	141	67	8	59	177	148	44	1	424	395
Konzentrationen	Gew.-%										
PROPAN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPEN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BUTAN		2,7	0,1	0,1	0,1	2,2	2,6	0,1	0,0	0,1	0,1
I-BUTAN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
I-BUTEN		0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
1-BUTEN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C-2-BUTEN		1,0	0,0	0,0	0,0	0,8	1,0	0,1	0,0	0,1	0,1
T-2-BUTEN		1,4	0,0	0,0	0,0	1,1	1,4	0,1	0,0	0,1	0,1
1.3-BUTADIEN		11,5	0,3	0,3	0,3	9,2	11,2	0,5	0,0	0,5	0,5
H2O		7,1	0,0	0,0	0,0	5,7	6,1	0,1	99,8	0,1	0,1
ETHEN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
I-PENTAN		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TMB		0,1	99,5	99,5	99,5	20,2	4,7	99,2	0,0	99,2	99,1
CO2		2,3	0,0	0,0	0,0	1,8	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0
H2		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N2		66,4	0,0	0,0	0,0	52,9	63,6	0,0	0,1	0,0	0,0
O2		6,4	0,0	0,0	0,0	5,1	6,2	0,0	0,0	0,0	0,0
CO		0,7	0,0	0,0	0,0	0,6	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0

5

Strom :		10	12	16	16a	16b	17	18	19	20	21
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	45	40	35	35	55	41	35	70	150	35
Druck	bar	2	10	10	10	2	10	10	10	6	5
Massenstrom	t/h	4	132	109	39	71	898	3	898	947	947
Konzentrationen	Gew.-%										
PROPAN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-
PROPEN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	-
BUTAN		-	2,9	0,0	0,0	0,0	0,4	-	0,4	0,0	0,0
I-BUTAN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
I-BUTEN		-	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
1-BUTEN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
C-2-BUTEN		-	1,1	0,0	0,0	0,0	0,2	-	0,2	0,0	0,0
T-2-BUTEN		-	1,5	0,0	0,0	0,0	0,2	-	0,2	0,0	0,0
1.3-BUTADIEN		-	12,3	0,1	0,1	0,1	1,8	-	1,8	0,0	0,0
H2O		-	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	-	0,1	7,9	7,9
ETHEN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	-
I-PENTAN		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,0	0,0
TMB		100,0	0,2	0,3	0,3	0,3	97,0	-	97,0	92,0	92,0
CO2		-	2,4	2,4	2,4	2,4	0,1	-	0,1	0,0	0,0
H2		-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	-
N2		-	71,2	87,5	87,5	87,5	0,1	100,0	0,1	-	-
O2		-	6,9	8,3	8,3	8,3	0,0	0,0	0,0	-	-
CO		-	0,8	1,0	1,0	1,0	0,0	-	0,0	-	-

5

Strom :		21a	21b	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	35	35	156	156	25	35	35	47	25	25	25
Druck	bar	5	5	6	6	5	5	10	6	5	5	6
Massenstrom	t/h	76	867	1	75	1	5	5	51	21	5	26
Konzentrationen	Gew.-%											
PROPAN		-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0
PROPEN		-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0
BUTAN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	15,3	15,8	10,3	15,8
I-BUTAN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0
I-BUTEN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	1,3	1,4	1,0	1,4
1-BUTEN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0
C-2-BUTEN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	5,8	6,1	3,1	6,1
T-2-BUTEN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	8,1	8,4	4,6	8,4
1.3-BUTADIEN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	65,2	67,1	45,3	67,1
H2O		100,0	0,0	100,0	100,0	100,0	0,0	-	0,7	0,7	0,2	0,7
ETHEN		-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,1	0,0
I-PENTAN		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	0,0	0,0	0,0	0,0
TMB		0,0	99,9	0,0	0,0	-	99,9	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO2		0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	-	1,3	0,5	9,6	0,5
H2		-	-	-	-	-	-	-	0,0	-	0,0	-
N2		-	-	-	-	-	-	-	2,3	0,1	25,8	0,1
O2		-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0
CO		-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0

5

Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel beschreibt den normalen Betriebszustand mit 8,57 Gew.-% (8 Vol.-%) Sauerstoff am Ende des ODH-Reaktors in einem Verfahren gemäß Figur 1. Hier wird in der Absorberkolonne G sogar der Explosionsbereich durchlaufen.

Strom :		**2**	**3**	**3a**	**3b**	**4**	**5**	**6**	**8**	**9**	**9b**
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	380	88	88	88	88	53	64	64	64	35
Druck	bar	1,50	1,40	1,35	1,35	1,40	1,35	2,00	1,30	1,30	1,40
Massenstrom	kg/h	141586	66651	8000	58651	177684	147868	44097	975	423605	394765
Konzentrationen	Gew.-%										
PROPAN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PROPEN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BUTAN		2,69	0,07	0,07	0,07	2,17	2,64	0,12	0,00	0,12	0,14
I-BUTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,23	0,01	0,01	0,01	0,19	0,23	0,01	0,00	0,01	0,01
1-BUTEN		0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		1,02	0,03	0,03	0,03	0,82	1,00	0,05	0,00	0,05	0,06
T-2-BUTEN		1,42	0,04	0,04	0,04	1,15	1,39	0,07	0,00	0,07	0,08
1.3-BUTADIEN		11,45	0,28	0,28	0,28	9,23	11,19	0,46	0,00	0,46	0,53
H2O		7,08	0,05	0,05	0,05	5,66	6,12	0,10	99,85	0,10	0,10
ETHEN		0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
I-PENTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mesitylen		0,11	99,50	99,50	99,50	20,22	4,65	99,18	0,01	99,18	99,06
CO2		1,98	0,00	0,00	0,00	1,58	1,90	0,01	0,03	0,01	0,01
H2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		64,81	0,01	0,01	0,01	51,65	62,06	0,01	0,08	0,01	0,01
O2		8,57	0,00	0,00	0,00	6,83	8,21	0,00	0,02	0,00	0,00
CO		0,60	0,00	0,00	0,00	0,48	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00

Strom :		10	12	16	16a	16b	17	18	19	20	21
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	45	40	35	35	55	41	35	70	150	35
Druck	bar	1,7	10,0	10,0	10,0	2,1	10,1	10,1	9,8	5,5	5,2
Massenstrom	kg/h	4108	132177	109767	47854	61913	916338	3105	916338	967243	967243
Konzentrationen	Gew.-%										
PROPAN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
PROPEN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
BUTAN		-	2,88	0,03	0,03	0,03	0,43	-	0,43	0,02	0,02
I-BUTAN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		-	0,25	0,00	0,00	0,00	0,04	-	0,04	0,00	0,00
1-BUTEN		-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		-	1,09	0,03	0,03	0,03	0,17	-	0,17	0,02	0,02
T-2-BUTEN		-	1,52	0,03	0,03	0,03	0,23	-	0,23	0,02	0,02
1.3-BUTADIEN		-	12,25	0,07	0,07	0,07	1,80	-	1,80	0,04	0,04
H2O		-	0,42	0,33	0,33	0,33	0,06	-	0,06	7,93	7,93
ETHEN		-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	-	0,00	-	-
I-PENTAN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00
Mesitylen		100,00	0,23	0,26	0,26	0,26	97,08	-	97,08	91,97	91,97
CO2		-	2,11	2,11	2,11	2,11	0,05	-	0,05	0,00	-
H2		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-
N2		-	69,40	85,30	85,30	85,30	0,13	100,00	0,13	-	-
O2		-	9,18	11,05	11,05	11,05	0,00	0,00	0,00	-	-
CO		-	0,64	0,77	0,77	0,77	0,00	-	0,00	-	-

Strom :		21a	21b	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	35	35	156	156	25	35	35	47	25	25	25
Druck	bar	5,1	5,0	5,6	5,6	5,1	5,0	10,0	5,5	5,3	5,4	5,5
Massenstrom	kg/h	77125	885854	771	76353	735	5000	4970	51876	20950	4498	26428
Konzentrationen	Gew.-%											
PROPAN		-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00
PROPEN		-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00
BUTAN		0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	15,32	15,79	10,30	15,79
I-BUTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	1,33	1,37	0,97	1,37
1-BUTEN		0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,04	0,04	0,03	0,04
C-2-BUTEN		0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	5,80	6,06	3,09	6,06
T-2-BUTEN		0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	8,10	8,43	4,66	8,43
1.3-BUTADIEN		0,00	0,04	0,00	0,00	-	0,04	-	65,25	67,13	45,49	67,13
H2O		99,99	0,04	100,00	99,99	100,00	0,04	-	0,65	0,69	0,24	0,69
ETHEN		-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,08	0,00
I-PENTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,01	0,01	0,00	0,01
Mesitylen		0,01	99,85	0,00	0,01	-	99,85	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		-	-	-	-	-	-	-	1,12	0,42	8,57	0,42
H2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N2		-	-	-	-	-	-	-	2,36	0,06	26,56	0,06
O2		-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00
CO		-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00

Beispiel 1

Das Beispiel beschreibt den Betriebszustand mit 6,46 Gew.-% (6 Vol.-%) Sauerstoff am Ende des ODH-Reaktors. Jedoch wird erfindungsgemäß, wie in Figur 2 gezeigt, in einer Mischapparatur A' mit einem hauptsächlich aus Stickstoff bestehenden Gasstrom 2' der Produktgasstrom 2 verdünnt auf eine Konzentration von 5,43 Gew.-% (5 Vol.-%) verdünnt. Durch die Verdünnung wird ein ausreichender Abstand zum explosionsfähigen Konzentrationsbereich erreicht.

Strom :		2	2"	2'	3	3a	3b	4	5	6
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss
Temperatur	°C	380	380	300	88	88	88	88	53	86
Druck	bar	2	2	2	1	1	1	1	1	2
Massenstrom	t/h	141	168	27	67	8	59	211	177	51
Konzentrationen										
BUTAN	Gew.-%	2,70	2,27	-	0,06	0,06	0,06	1,82	2,20	0,06
I-BUTAN		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,24	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,16	0,19	0,00
1-BUTEN		0,01	0,01	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
C-2-BUTEN		1,02	0,86	-	0,03	0,03	0,03	0,69	0,83	0,03
T-2-BUTEN		1,42	1,20	-	0,03	0,03	0,03	0,96	1,16	0,03
1.3-BUTADIEN		11,49	9,66	-	0,23	0,23	0,23	7,73	9,33	0,23
H2O		7,10	5,98	-	0,04	0,04	0,04	4,80	5,90	0,20
TMB		0,12	0,10	-	99,59	99,59	99,59	20,49	4,76	99,42
CO2		1,76	1,48	-	0,00	0,00	0,00	1,18	1,41	0,00
H2		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		67,20	72,40	100,00	0,02	0,02	0,02	57,54	68,67	0,02
O2		6,45	5,43	0,00	0,00	0,00	0,00	4,32	5,15	0,00
CO		0,49	0,41	-	0,00	0,00	0,00	0,33	0,39	0,00

Strom :		8	9	9b	10	12	16	16a	16b	17
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Gas	Gas	Fluss
Temperatur	°C	86	86	35	45	40	35	35	55	41
Druck	bar	1	1	1	2	10	10	10	2	10
Massenstrom	t/h	0,11	239	204	4	159	136	73	63	935
Konzentrationen										
BUTAN	Gew.-%	0,00	0,06	0,10	-	2,40	0,03	0,03	0,03	0,42
I-BUTAN		0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,00	0,00	0,01	-	0,21	0,00	0,00	0,00	0,04
1-BUTEN		0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		0,00	0,03	0,04	-	0,91	0,04	0,04	0,04	0,18
T-2-BUTEN		0,00	0,03	0,05	-	1,26	0,03	0,03	0,03	0,23
1.3-BUTADIEN		0,00	0,23	0,37	-	10,21	0,06	0,06	0,06	1,76
H2O		99,86	0,20	0,19	-	0,43	0,34	0,34	0,34	0,06
TMB		0,02	99,42	99,22	100,00	0,25	0,26	0,26	0,26	97,14
CO2		0,02	0,00	0,00	-	1,56	1,57	1,57	1,57	0,04
H2		0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		0,09	0,02	0,02	-	76,58	90,48	90,48	90,48	0,13
O2		0,01	0,00	0,00	-	5,74	6,69	6,69	6,69	0,00
CO		0,00	0,00	0,00	-	0,44	0,51	0,51	0,51	0,00

Strom :		18	19	20	21	21a	21b	22	23	24
Aggregat		Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	35	70	150	35	35	35	156	156	25
Druck	bar	10	10	6	5	5	5	6	6	5
Massenstrom	t/h	3	935	1067	1067	159	905	2	158	2
Konzentrationen										
BUTAN	Gew.-%	-	0,42	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	-
I-BUTAN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
I-BUTEN		-	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
1-BUTEN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
C-2-BUTEN		-	0,18	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	-
T-2-BUTEN		-	0,23	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	-
1.3-BUTADIEN		-	1,76	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	-
H2O		-	0,06	14,81	14,81	99,99	0,04	100,00	99,99	100,00
TMB		-	97,14	85,09	85,09	0,01	99,85	0,00	0,01	-
CO2		-	0,04	0,00	-	-	-	-	-	-
H2		-	0,00	-	-	-	-	-	-	-
N2		100,00	0,13	-	-	-	-	-	-	-
O2		0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-
CO		-	0,00	-	-	-	-	-	-	-

Strom :		25	26	27	28	29	30
Aggregat		Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	35	35	49	25	25	25
Druck	bar	5	10	6	5	5	6
Massenstrom	t/h	5	5	453	21	4	427
Konzentrationen							
BUTAN	Gew.-%	0,02	-	15,76	15,82	10,40	15,82
I-BUTAN		0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,00	-	1,37	1,37	0,98	1,37
1-BUTEN		0,00	-	0,04	0,04	0,03	0,04
C-2-BUTEN		0,03	-	5,93	5,95	3,06	5,95
T-2-BUTEN		0,03	-	8,34	8,38	4,67	8,38
1.3-BUTADIEN		0,04	-	67,16	67,36	45,99	67,36
H2O		0,04	-	0,70	0,70	0,25	0,70
TMB		99,85	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		-	-	0,37	0,31	6,44	0,31
H2		-	-	0,00	-	0,00	-
N2		-	-	0,33	0,06	28,17	0,06
O2		-	-	0,00	0,00	0,01	0,00
CO		-	-	0,00	0,00	0,00	0,00

Beispiel 2

Das Beispiel beschreibt den Betriebszustand mit 6,46 Gew.-% (6 Vol.-%) Sauerstoff am Ende des ODH-Reaktors. Jedoch wird erfindungsgemäß, wie in Figur 2 gezeigt, in einer Mischapparatur A‘ mit einem hauptsächlich aus Stickstoff bestehenden Gasstrom 2‘ der Produktgasstrom 2 auf eine Konzentration von 4,5 Gew.-% (4,1 Vol.-%) verdünnt. Durch die Verdünnung wird ausreichend Abstand zum explosionsfähigen Konzentrationsbereich erreicht.

Strom :		2	2_2strich	2_strich	3	3a	3b	4	5	6	8	9	9b
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	380	380	300	88	88	88	88	53	86,0	85,9	85,9	35
Druck	bar	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	2,0	1,3	1,3	1,4
Massenstrom	kg/h	141267	202977	61710	67890	8000	59890	256045	214075	61068	2	289785	247317
Konzentratione	Gew.-%												
BUTAN		2,70	1,88	-	0,05	0,05	0,05	1,50	1,81	0,05	0,00	0,05	0,08
I-BUTAN		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,24	0,16	-	0,00	0,00	0,00	0,13	0,16	0,00	0,00	0,00	0,01
1-BUTEN		0,01	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		1,02	0,71	-	0,02	0,02	0,02	0,57	0,69	0,02	0,00	0,02	0,03
T-2-BUTEN		1,42	0,99	-	0,03	0,03	0,03	0,79	0,96	0,03	0,00	0,03	0,04
1.3-BUTADIEN		11,50	8,00	-	0,19	0,19	0,19	6,38	7,71	0,19	0,00	0,19	0,29
H2O		7,11	4,95	-	0,03	0,03	0,03	3,97	4,93	0,20	99,86	0,20	0,19
Mesitylen		0,11	0,08	-	99,66	99,66	99,66	20,67	4,83	99,48	0,02	99,48	99,34
CO2		1,52	1,06	-	0,00	0,00	0,00	0,84	1,00	0,00	0,01	0,00	0,00
H2		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		67,52	77,40	100,00	0,02	0,02	0,02	61,36	73,39	0,02	0,10	0,02	0,02
O2		6,46	4,50	0,00	0,00	0,00	0,00	3,56	4,26	0,00	0,01	0,00	0,00
CO		0,40	0,28	-	0,00	0,00	0,00	0,22	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00

Strom :		10	12	16	16a	16b	17	18	19	20	21	21a	21b
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	45	40	35	35	55	41	35	70	150	35	35	35
Druck	bar	1,7	10,0	10,0	10,0	2,1	10,1	10,1	9,8	5,5	5,2	5,1	5,0
Massenstrom	kg/h	4345	194075	171805	113384	58422	930185	3000	930185	1420977	1420977	521090	900000
Konzentratione	Gew.-%												
BUTAN		-	1,96	0,03	0,03	0,03	0,43	-	0,43	0,01	0,01	0,00	0,02
I-BUTAN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		-	0,17	0,00	0,00	0,00	0,04	-	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		-	0,74	0,07	0,07	0,07	0,19	-	0,19	0,04	0,04	0,00	0,05
T-2-BUTEN		-	1,04	0,05	0,05	0,05	0,24	-	0,24	0,02	0,02	0,00	0,04
1.3-BUTADIEN		-	8,36	0,07	0,07	0,07	1,77	-	1,77	0,03	0,03	0,00	0,04
H2O		-	0,44	0,34	0,34	0,34	0,06	-	0,06	36,33	36,33	99,99	0,04
Mesitylen		100,00	0,27	0,26	0,26	0,26	97,11	-	97,11	63,57	63,57	0,01	99,81
CO2		-	1,10	1,11	1,11	1,11	0,03	-	0,03	-	-	-	-
H2		-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-
N2		-	80,92	92,44	92,44	92,44	0,13	100,00	0,13	-	-	-	-
O2		-	4,70	5,31	5,31	5,31	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-
CO		-	0,29	0,33	0,33	0,33	0,00	-	0,00	-	-	-	-

Strom :		22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat		Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	156	156	25	35	35	49	25	25	25
Druck	bar	5,6	5,6	5,1	5,0	10,0	5,5	5,3	5,4	5,5
Massenstrom	kg/h	5211	515879	5112	5000	4915	2251941	20950	4136	2226855
Konzentratione	Gew.-%									
BUTAN		0,00	0,00	-	0,02	-	15,84	15,85	10,50	15,85
I-BUTAN		0,00	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,00	0,00	-	0,00	-	1,38	1,38	0,99	1,38
1-BUTEN		0,00	0,00	-	0,00	-	0,04	0,04	0,03	0,04
C-2-BUTEN		0,00	0,00	-	0,05	-	5,75	5,76	2,98	5,76
T-2-BUTEN		0,00	0,00	-	0,04	-	8,26	8,27	4,64	8,27
1.3-BUTADIEN		0,00	0,00	-	0,04	-	67,67	67,71	46,53	67,71
H2O		100,00	99,99	100,00	0,04	-	0,70	0,71	0,25	0,71
Mesitylen		0,00	0,01	-	99,81	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2		-	-	-	-	-	0,22	0,22	4,54	0,22
H2		-	-	-	-	-	-	-	-	-
N2		-	-	-	-	-	0,12	0,07	29,54	0,07
O2		-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00
CO		-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00

Beispiel 3

Das Beispiel beschreibt den Betriebszustand mit 6,46 Gew.-% (6 Vol.-%) Sauerstoff am Ende des ODH-Reaktors. Jedoch wird, wie in Figur 3 gezeigt, in einer Mischapparatur A‘ mit einem Gasstrom 2‘ der Produktgasstrom 2 auf eine Konzentration von 4 Vol.-% verdünnt. Der Gasstrom wird durch Umsatz des sauerstoffenthaltenen Purgestroms 16a mit Methan 2‘“ in einem Reaktor A“ erhalten. Durch die Verdünnung wird ausreichend Abstand zum explosionsfähigen Konzentrationsbereich erreicht.

Strom :		2	2_2strich	2_3strich	2_strich	3	3a	3b	4	5	6	8
Aggregat		Fluss	Gas	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	380,0	380,0	30,0	627,4	88,0	88,0	88,0	88,0	53,0	86,0	85,9
Druck	bar	1,5	1,5	10	10	1,4	1,35	1,35	1,4	1,35	2	1,3
Massenstrom	kg/h	141827	204544	829	62716	73932	8000	65932	257306	215440	60763	19
Konzentrationen	Gew.-%											
BUTAN		2,69	1,87	-	0,03	0,05	0,05	0,05	1,50	1,81	0,05	0,00
I-BUTAN		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,23	0,16	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,16	0,00	0,00
1-BUTEN		0,01	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		1,02	0,71	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,57	0,69	0,02	0,00
T-2-BUTEN		1,42	0,99	-	0,02	0,03	0,03	0,03	0,79	0,96	0,03	0,00
1.3-BUTADIEN		11,43	7,95	-	0,07	0,19	0,19	0,19	6,36	7,67	0,19	0,00
H2O		7,06	5,91	-	3,29	0,04	0,04	0,04	4,74	5,84	0,20	99,81
TMB		0,11	0,15	-	0,25	99,64	99,64	99,64	20,51	4,78	99,47	0,02
CO2		3,29	5,00	-	8,88	0,01	0,01	0,01	3,98	4,75	0,01	0,07
H2		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		65,75	72,16	-	86,66	0,02	0,02	0,02	57,37	68,52	0,02	0,09
O2		6,42	4,45	-	0,01	0,00	0,00	0,00	3,54	4,23	0,00	0,01
CH4		0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		0,58	0,63	-	0,75	0,00	0,00	0,00	0,50	0,60	0,00	0,00

Strom :		9	9b	10	12	16	16a	16a_stricl	16b	17	18	19
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Gas	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	85,9	35,0	45,0	40,0	35,3	35,3	35,3	55,0	41,5	35,0	70,0
Druck	bar	1,3	1,4	1,7	10,04	10	10	10	2,05	10,072	10,072	9,772
Massenstrom	kg/h	290415	248068	4170	193368	170070	48659	61888	59523	931424	3000	931424
Konzentrationen	Gew.-%											
BUTAN		0,05	0,08	-	1,98	0,03	0,03	0,03	0,03	0,43	-	0,43
I-BUTAN		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
I-BUTEN		0,00	0,01	-	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	-	0,04
1-BUTEN		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
C-2-BUTEN		0,02	0,03	-	0,75	0,02	0,02	0,02	0,02	0,17	-	0,17
T-2-BUTEN		0,03	0,04	-	1,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,23	-	0,23
1.3-BUTADIEN		0,19	0,29	-	8,40	0,07	0,07	0,07	0,07	1,77	-	1,77
H2O		0,20	0,19	-	0,43	0,33	0,33	0,33	0,33	0,06	-	0,06
TMB		99,47	99,33	100,00	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	97,05	-	97,05
CO2		0,01	0,01	-	5,27	5,32	5,32	5,32	5,32	0,12	-	0,12
H2		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
N2		0,02	0,02	-	76,31	87,82	87,82	87,82	87,82	0,13	100,0	0,13
O2		0,00	0,00	-	4,71	5,35	5,35	5,35	5,35	0,00	0,00	0,00
CH4		0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00
CO		0,00	0,00	-	0,67	0,76	0,76	0,76	0,76	0,00	-	0,00

Strom :		20	21	21a	21b	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat		Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	150,2	35,0	35,0	35,0	155,9	155,9	25,0	35,0	35,0	70,8	25,0	25,0	25,0
Druck	bar	5,5165	5,2165	5,1165	5,0165	5,5665	5,5665	5,1165	5,0165	10	5,5	5,3	5,4	5,5
Massenstrom	kg/h	980059	980059	76071	900000	761	75310	1012	5000	5125	36454	20950	5725	9780
Konzentrationen	Gew.-%													
BUTAN		0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	14,45	15,30	9,92	15,30
I-BUTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	1,26	1,32	0,93	1,32
1-BUTEN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	0,04	0,04	0,03	0,04
C-2-BUTEN		0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	5,46	5,92	3,00	5,92
T-2-BUTEN		0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	-	0,02	-	7,63	8,21	4,51	8,21
1.3-BUTADIEN		0,04	0,04	0,00	0,05	0,00	0,00	-	0,05	-	61,61	64,93	43,77	64,93
H2O		7,69	7,69	99,99	0,04	100,0	99,99	100,0	0,04	-	2,06	2,40	0,24	2,40
TMB		92,21	92,21	0,01	99,86	0,00	0,01	-	99,86	100,0	0,82	0,97	0,00	0,97
CO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-	3,34	0,86	16,70	0,86
H2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-	0,00	-
N2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,32	0,05	20,90	0,05
O2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00
CH4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00

Beispiel 4

Es wird nur bei Bedarf – das bedeutet, wenn der Sauerstoffgehalt sich der Explosionsgrenze nähert - Stickstoff oder Verbrennungsgas entsprechend den Beispielen 1, 2 oder 3 zugegeben. Die Annäherung an die Explosionsgrenze wird über einen Sauerstoffsensor an einer beliebigen Stelle im Prozessgasstrom zwischen dem Ausgang des ODH-Reaktors und dem am Kopf der Absorberkolonne anfallenden Gasstrom gemessen.

Figur 4 zeigt ein Diagramm mit dem explosionsfähigen Bereich, abhängig von den C_4-Kohlenwasserstoff-, CO-, CO_2-, N_2-, H_2O- und O_2-Konzentrationen. Zudem sind die Konzentrationen der Ströme 2, 4, 5, 12 und 16 eingetragen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten:

A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a;

B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a und eines sauerstoffhaltigen Gases in mindestens eine oxidative Dehydrierzone und oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien, wobei ein Produktgasstrom b enthaltend Butadien, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten und Inertgase erhalten wird,

Ca) Abkühlung eines verdünnten Produktgasstroms b‘ durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten,

Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b“ in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c1 und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase erhalten wird,

Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe und Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und

Db) anschließende Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C_4-Produktgasstrom d1 erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt B) und Schritt Ca) ein ein nicht oxidierend wirkendes Gas enthaltender Gasstrom x, wobei dass das nicht oxidierend wirkende Gas ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stickstoff und Kohlendioxid in solchen Mengen in den Produktgasstrom b eingespeist wird, dass sich in den nachfolgenden Schritten Ca), Cb) und Da) kein explosionsfähiges Gasgemisch ausbildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den nachfolgenden Prozessschritten Ca), Cb) und Da) der Sauerstoffgehalt des Prozessgases immer um mindestens 2 Vol.-% unterhalb der Explosionsgrenze liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt des Produktgasstroms b‘ nach dem Verdünnen mit dem nicht oxidierend wirkenden Gas noch 2 bis 4 Vol.-%, beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf den Produktgasstrom b vor dem Verdünnen mit einem nicht oxidierend wirkenden Gas, 50 bis 200 Vol.-% nicht oxidierend wirkendes Gas zugemischt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit den zusätzlichen Schritten:

E) Auftrennung des C_4-Produktstroms d1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom e1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom e2;

F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms f2 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt Da) abgetrennte Gasstrom d2 zumindest teilweise mit einem Kohlenwasserstoffgas zu einem Kohlendioxid enthaltenden Inertgasstrom umgesetzt wird und dieser Gasstrom als der das nicht oxidierend wirkende Gas enthaltende Gasstrom in den Produktgasstrom b eingespeist wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, das Schritt D die Schritte Da1), Da2) und Db) umfasst:

Da1) Absorption der C_4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,

Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C_4-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und

Db) Desorption der C_4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C_4-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt Da) eingesetzte Absorptionsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der das nicht oxidierend wirkende Gas enthaltende Gasstrom diskontinuierlich eingespeist wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoffkonzentration im Produktgasstrom b kontinuierlich gemessen wird und der das nicht oxidierend wirkende Gas enthaltende Gasstrom bei Überschreitung eines vorgegebenen Grenzwertes als fester Mengenstrom oder geregelter Mengenstrom eingespeist wird.

FIG.1

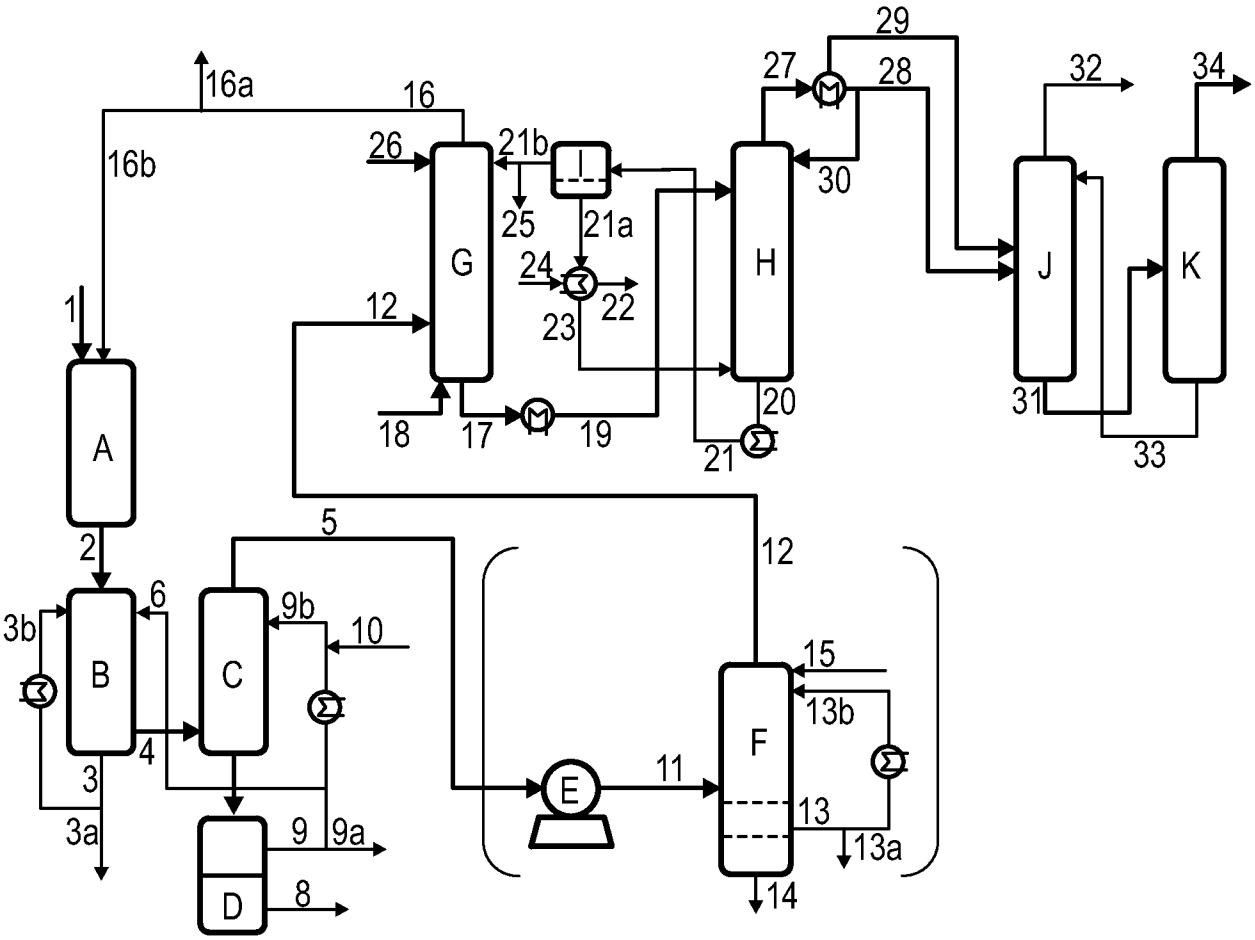

16a
16
16b
26
21b
I
25
21a
G
24
22
23
H
27
29
28
30
32
34
J
K
1
12
A
18
17
19
20
21
31
33
2
5
12
3b
6
9b
10
B
C
15
13b
F
4
11
E
3
3a
9
9a
13
13a
D
8
14

FIG.2

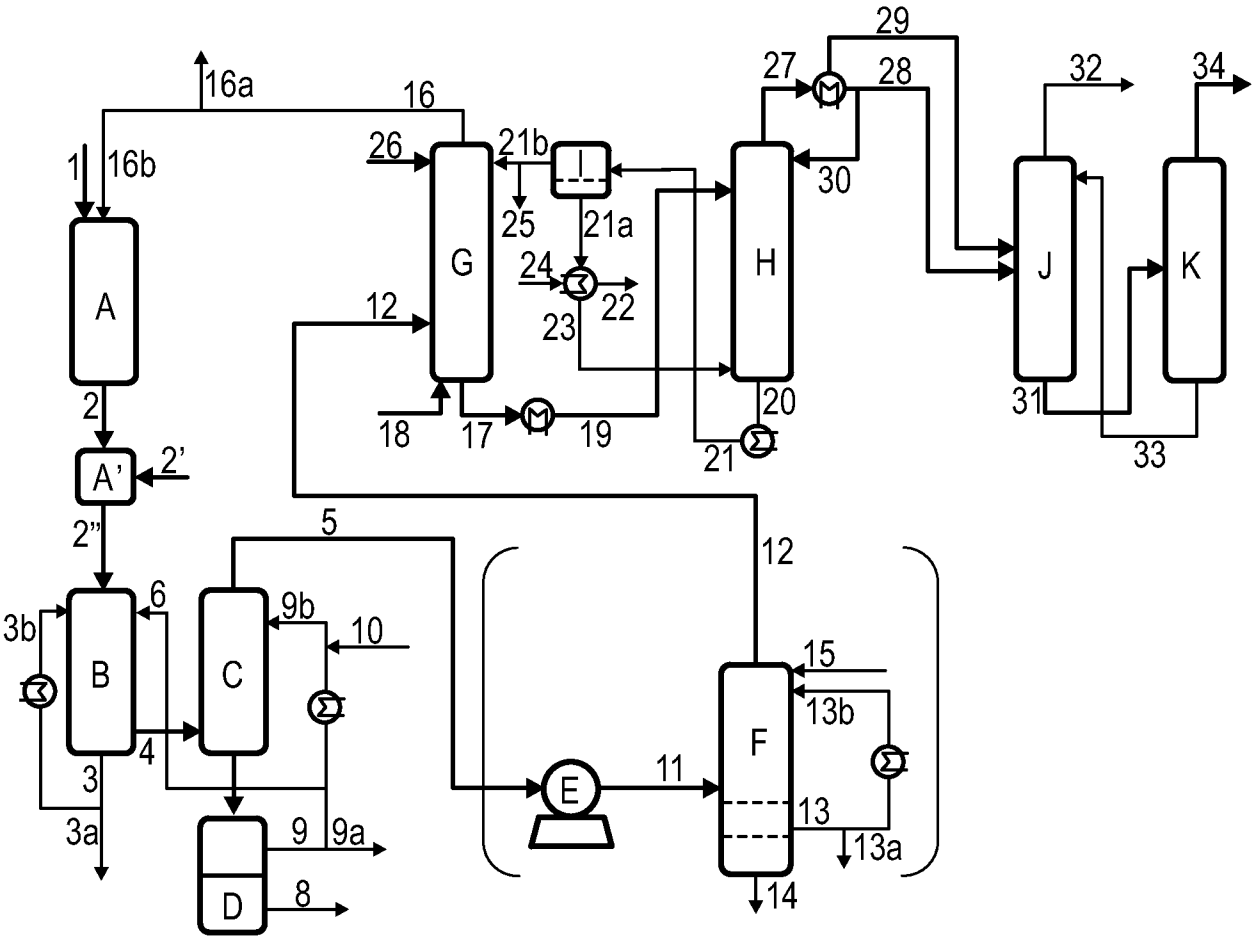

16a
16
29
27
28
32
34
1
16b
26
21b
I
30
A
25
21a
G
24
H
J
K
12
22
23
2
18
17
19
20
31
A'
2'
21
33
2"
5
12
6
9b
10
15
3b
B
C
13b
F
4
11
E
3
9
9a
13
3a
13a
D
8
14

FIG.3

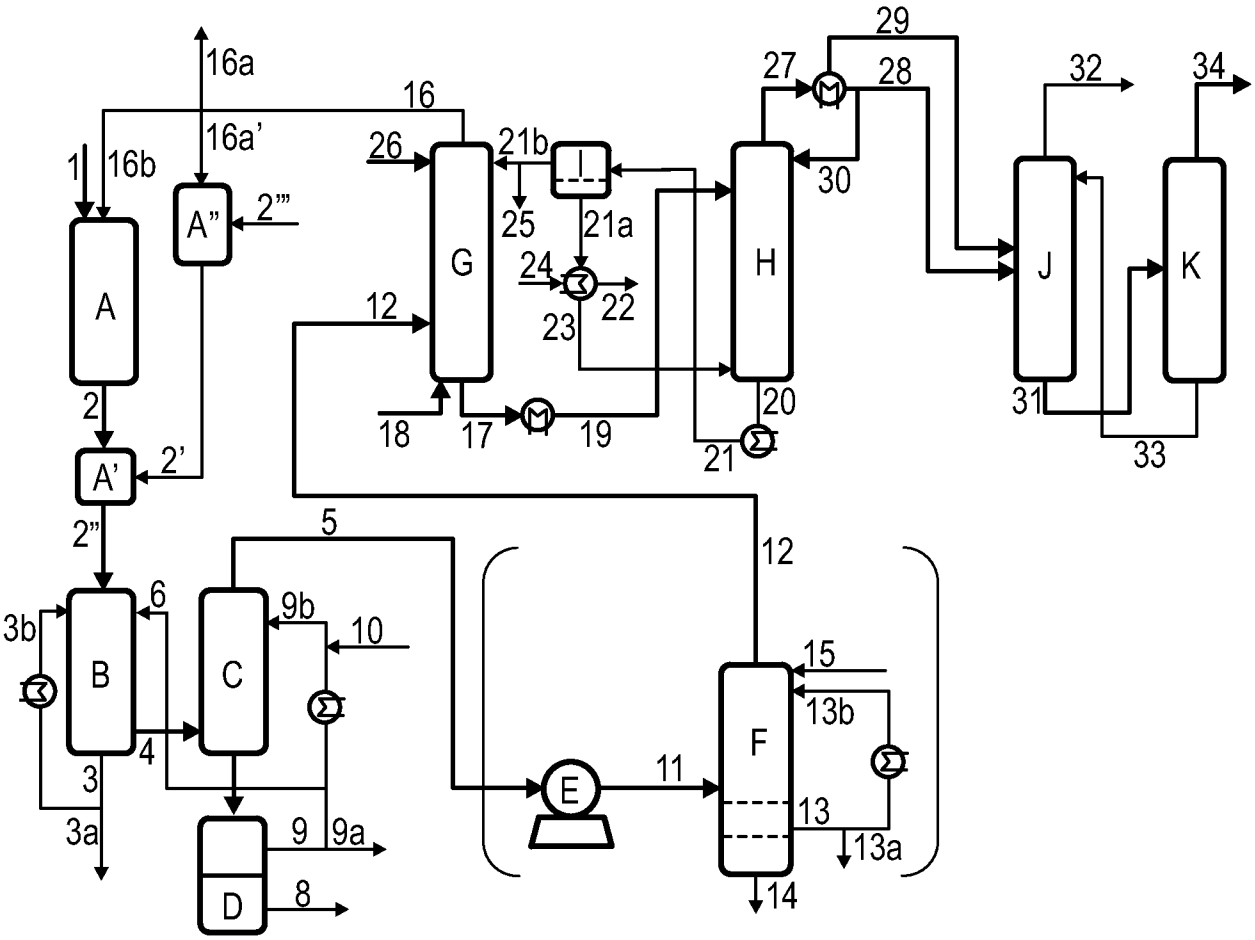
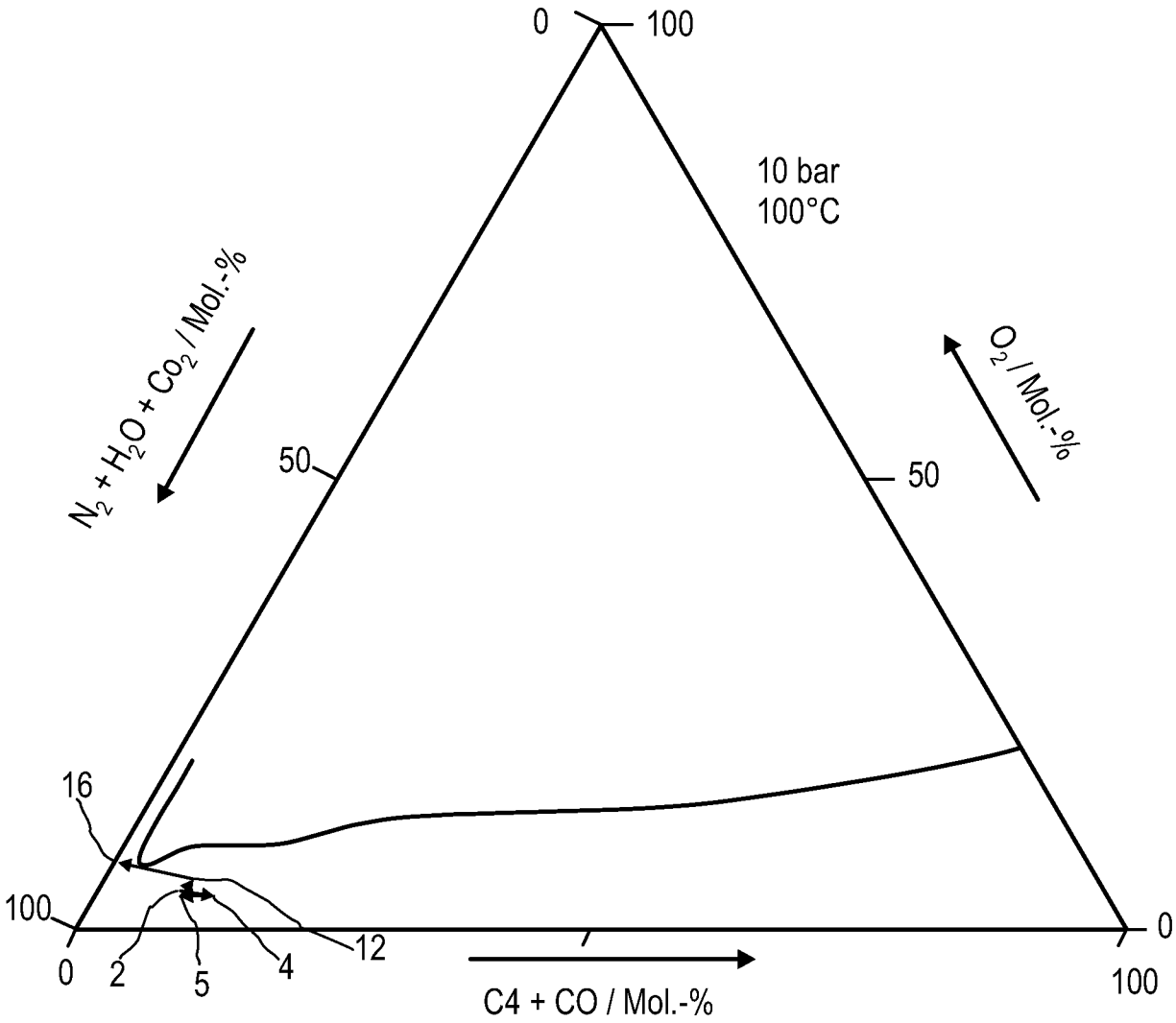

16a
16
16a'
1
16b
A"
2'''
A
2
A'
2'
2"
26
21b
I
25
21a
G
24
22
23
12
18
17
19
H
27
29
28
30
20
21
32
34
J
K
31
33
5
12
3b
B
6
C
9b
10
4
3
3a
9
9a
D
8
E
11
F
15
13b
13
13a
14

FIG.4


0
100
10 bar
100°C
$N_2 + H_2O + Co_2$ / Mol.-%
O_2 / Mol.-%
50
50
16
100
0
0
2
5
4
12
100
C4 + CO / Mol.-%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/056506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C5/48 C07C7/00 C07C7/09 C07C7/11 C07C11/167
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/007698 A1 (BASF SE [DE]) 22 January 2015 (2015-01-22) examples page 4, line 26 - line 38 -----	1-10
A	US 6 090 977 A (HEFNER WERNER [DE] ET AL) 18 July 2000 (2000-07-18) column 1, line 64 - column 2, line 4 column 3, line 14 - page 4, line 32 column 5, line 1 - line 22 column 6, line 21 - column 7, line 5 -----	1-10
A	US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) cited in the application paragraph [0090] - paragraph [0093] paragraph [0100] - paragraph [0107] -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 May 2016	10/06/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patteux, Claudine

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/056506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015007698 A1	22-01-2015	CN 105555742 A	04-05-2016
		EP 3022169 A1	25-05-2016
		KR 20160032188 A	23-03-2016
		WO 2015007698 A1	22-01-2015
US 6090977 A	18-07-2000	CA 2171416 A1	11-09-1996
		CN 1139657 A	08-01-1997
		CZ 9600735 A3	16-10-1996
		DK 0731080 T3	12-10-1998
		EP 0731080 A1	11-09-1996
		ES 2116795 T3	16-07-1998
		JP H08245443 A	24-09-1996
		SG 55115 A1	21-12-1998
		TW 319756 B	11-11-1997
		US 6090977 A	18-07-2000
US 2012130137 A1	24-05-2012	CA 2763317 A1	02-12-2010
		JP 5648319 B2	07-01-2015
		JP 2011006395 A	13-01-2011
		KR 20120026049 A	16-03-2012
		TW 201100372 A	01-01-2011
		US 2012130137 A1	24-05-2012
		WO 2010137595 A1	02-12-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/056506

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C5/48 C07C7/00 C07C7/09 C07C7/11 C07C11/167
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/007698 A1 (BASF SE [DE]) 22. Januar 2015 (2015-01-22) Beispiele Seite 4, Zeile 26 - Zeile 38 -----	1-10
A	US 6 090 977 A (HEFNER WERNER [DE] ET AL) 18. Juli 2000 (2000-07-18) Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 4 Spalte 3, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 32 Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 22 Spalte 6, Zeile 21 - Spalte 7, Zeile 5 -----	1-10
A	US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24. Mai 2012 (2012-05-24) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0090] - Absatz [0093] Absatz [0100] - Absatz [0107] -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Mai 2016	10/06/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Patteux, Claudine

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/056506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015007698 A1	22-01-2015	CN 105555742 A	04-05-2016
		EP 3022169 A1	25-05-2016
		KR 20160032188 A	23-03-2016
		WO 2015007698 A1	22-01-2015
US 6090977 A	18-07-2000	CA 2171416 A1	11-09-1996
		CN 1139657 A	08-01-1997
		CZ 9600735 A3	16-10-1996
		DK 0731080 T3	12-10-1998
		EP 0731080 A1	11-09-1996
		ES 2116795 T3	16-07-1998
		JP H08245443 A	24-09-1996
		SG 55115 A1	21-12-1998
		TW 319756 B	11-11-1997
		US 6090977 A	18-07-2000
US 2012130137 A1	24-05-2012	CA 2763317 A1	02-12-2010
		JP 5648319 B2	07-01-2015
		JP 2011006395 A	13-01-2011
		KR 20120026049 A	16-03-2012
		TW 201100372 A	01-01-2011
		US 2012130137 A1	24-05-2012
		WO 2010137595 A1	02-12-2010