

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5038573号
(P5038573)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 7/08	(2006.01) C07C 7/08
C07C 5/09	(2006.01) C07C 5/09
C07C 11/167	(2006.01) C07C 11/167
C07C 7/167	(2006.01) C07C 7/167
B01D 3/14	(2006.01) B01D 3/14

請求項の数 20 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-582258 (P2001-582258)
(86) (22) 出願日	平成13年5月9日(2001.5.9)
(65) 公表番号	特表2004-514647 (P2004-514647A)
(43) 公表日	平成16年5月20日(2004.5.20)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/005279
(87) 國際公開番号	W02001/085656
(87) 國際公開日	平成13年11月15日(2001.11.15)
審査請求日	平成20年2月20日(2008.2.20)
(31) 優先権主張番号	100 22 465.2
(32) 優先日	平成12年5月9日(2000.5.9)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100156812 弁理士 篠 良一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C₄-カットを処理するための方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

方法工程

- 抽出蒸留(I)、
- 不均一系触媒を用いた選択的水素化(II)、その際、方法工程(I)および(I)の後に粗製1,3-ブタジエン流が得られる、および
- 純粋1,3-ブタジエンを得るための粗製1,3-ブタジエン流の蒸留(III)を有するC₄-カットの処理法において、方法工程IおよびIIを单一の塔で実施し、かつ方法工程IIIを第二の塔で実施することを特徴とする、C₄-カットの処理法。

【請求項 2】

方法工程

- 抽出蒸留(I)、
- 不均一系触媒を用いた選択的水素化(II)、その際、方法工程(I)および(I)の後に粗製1,3-ブタジエン流が得られる、および
- 純粋1,3-ブタジエンを得るための粗製1,3-ブタジエン流の蒸留(III)を有するC₄-カットの処理法において、方法工程IおよびIIを、少なくとも2つの塔がそれぞれの別の塔と少なくとも2つの接続部を空間的に分離された箇所で有する、熱的に結合された塔で実施し、かつ方法工程IIIを別の塔で実施することを特徴とする、C₄-カットの処理法。

【請求項 3】

10

20

方法工程 I のための抽出剤として N - メチルピロリドンを使用する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

選択的水素化 (方法工程 II) のための不均一系触媒として TLC - 充てん物を使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔から、該塔の他の部分領域よりも高いアセチレン濃度を有する帯域からの流れを取り出し、かつ該流れをあらためて 方法工程 (I) および (II) を実施する塔に供給する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 6】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔の塔底の液体の温度を低下させるために少なくとも 1 つの措置を講じる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔の 140 ~ 200 に設定した塔底の液体の温度を 10 ~ 80 低下させる、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔の下部領域または方法工程 (I) および (II) を実施する塔の塔底気化器に、中沸点物質流として 1, 3 - ブタジエンの沸点を上回り、かつ溶剤もしくは溶剤混合物の沸点を下回る 沸点を有する 物質の流れを供給する、請求項 6 または 7 記載の方法。

20

【請求項 9】

中沸点物質として、分子あたり 5 個の炭素原子を有する物質または物質の混合物を供給する、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

中沸点物質として、1 種もしくは複数の物質 : 2 - メチル - ブト - 2 - エン、3 - メチル - ブト - 1 - エン、n - ペンタン、i - ペンタン、1 - ペンテン および 2 - ペンテン を供給する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

供給される C₄ - カットの体積流量に対する中沸点物質の体積流量が、0.001 / 1 ~ 0.25 / 1 の比である、請求項 8 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 12】

方法工程 (I) のための抽出剤の低沸点成分の流れを方法工程 (I) および (II) を実施する塔の下部領域へ供給し、かつ該塔から取り出される該抽出剤の流れを部分的に、もしくは完全に該塔へ再循環させる前に、供給される低沸点成分の割合の分だけ減少することにより、該抽出剤の低沸点成分の含有率を該塔の下部領域において高める、請求項 6 または 7 記載の方法。

【請求項 13】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔に供給される C₄ - カットの体積流量に対する低沸点成分の相対的な体積流量が、0.2 / 1 ~ 1.6 / 1 の比である、請求項 12 記載の方法。

40

【請求項 14】

方法工程 I のための抽出剤の低沸点成分を蒸気の形で、方法工程 (I) および (II) を実施する塔の塔底の圧力と同じか、またはわずかに高い圧力で該塔に供給する、請求項 12 または 13 記載の方法。

【請求項 15】

方法工程 (I) および (II) を実施する塔の塔底液中で、塔底液の全質量に対して 0.5 ~ 5 質量 % の 1, 3 - ブタジエン含有率が許容され、かつ塔底液を方法工程 (I) および (II) を実施する塔から取り出した後にストリッピング塔中で 1, 3 - ブタジエンを減少させ、その際、ストリッピング蒸気として蒸気の形の塔頂生成物を使用する、請求

50

項 6 または 7 記載の方法。

【請求項 1 6】

方法工程 I および II を分離壁塔で実施する、請求項 1、3、4 または 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 7】

- 分離壁塔 (TK) を有し、該塔中には分離壁 (T) が塔の長さ方向に配置されて、上部で共通する塔領域 (1)、下部で共通する塔領域 (6)、供給部 (2a、2b、4) ならびに取り出し部 (3a、3b、5a、5b) を形成しており、

- 供給部 (2a、2b、4) の中央領域で、その部分領域 (2b および 4) の間に C_4 カット (F) の供給を有し、供給部 (2a、2b、4) の上部領域で部分領域 (2a および 2b) の間に抽出剤 (E) の供給を有し、10

- 部分領域 (5a) の下部に水素 (H) の供給を有し、凝縮器 (K) 中における分離壁塔 (TK) の蒸気流中の凝縮可能な低沸点物質と未反応の水素との分離および圧縮器 (V) を介した下部の共通の塔領域 (6) への水素の再循環を有し、ならびに

- 分離壁塔 (TK) の取り出し部 (3a、3b、5a、5b) から、部分領域 (3b) および (5a) の間の箇所での 1, 3 - ブタジエン含有流 (B) の排出を有し、

- 最終蒸留 (方法工程 III) のための流れ (B) のさらなる搬送を有する、請求項 1 6 記載の方法を実施するための装置。

【請求項 1 8】

凝縮器 (K) 中で蒸気流から凝縮した低沸点物質を部分的にランバックとして分離壁塔 (TK) の塔頂に返送し、かつ残りを低沸点物質流 (A) として排出する、請求項 1 7 記載の装置。20

【請求項 1 9】

分離壁塔 (TK) は、取り出し部 (3a、3b、5a、5b) の部分領域 (5a) に選択的水素化を不均一に触媒する内部構造物が配置されている、請求項 1 7 または 1 8 記載の装置。

【請求項 2 0】

選択的水素化を不均一に触媒する内部構造物を、附加的に取り出し部 (3a、3b、5a、5b) の上方の部分領域 (3a、3b) に有する、請求項 1 9 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、 C_4 - カットを処理することにより 1, 3 - ブタジエンを得る方法ならびに該方法を実施するための装置に関する。分解装置中で生じる、いわゆる C_4 - カットは炭化水素の混合物を含んでおり、この場合、 C_4 - 炭化水素、特に 1 - プテン、i - プテンならびに 1, 3 - ブタジエンが大部分を占める。少量の C_3 - および C_5 - 炭化水素以外に C_4 - カットは通常、 C_3 - および C_4 - アセチレン、たとえば 1 - プチン、ブテニンおよびプロピン、特に 1 - プチン (エチルアセチレン) およびブテニン (ビニルアセチレン) を含有する。

【0 0 0 2】

このような混合物から 1, 3 - ブタジエンを取得することは、相対的な揮発性における違いがわずかであるために、複雑な蒸留技術的問題である。従っていわゆる抽出蒸留により、つまり分離すべき混合物よりも高い沸点を有し、かつ分離すべき成分の相対的な揮発性における違いを高める抽出剤の添加下での蒸留により分離を実施する。適切な抽出剤を使用することにより、前記の C_4 - カットから抽出蒸留によって、1, 3 - ブタジエンよりも溶解度の低い炭化水素、特にブタンおよびブテン (ラフィネート 1) を含有する流れ、ならびに 1, 3 - ブタジエンよりも容易に溶解する炭化水素、特にブチンならびに場合により 1, 2 - ブタジエンを含有する流れと共に、粗製 1, 3 - ブタジエン留分が得られ、該 1, 3 - ブタジエン留分を引き続き最終蒸留塔でさらに精製する。このような方法はたとえば E P - B 0 2 8 4 9 7 1 に記載されている。しかし該方法は、抽出剤中に 1, 3 - ブタジエンよりも良好に溶解する成分、特にブテニンならびに場合により 1, 2 - ブタジエン

20

30

40

50

エンは、有価生成物である 1, 3 - ブタジエンへ転化されないという欠点を有する。

【0003】

もう 1 つの欠点としてラフィネート損失を挙げることができる。というのも安全技術的な理由からアセチレンが富化された流れを希釈しなくてはならないからである。

【0004】

1, 3 - ブタジエンを得るための抽出蒸留は、前方接続された、アセチレン系の不純物、つまりブチルの選択的水素化により簡素化することができる。このような方法は Proc.-Ethylene Prod. Conf. 5 (1996 年)、第 631 ~ 636 頁に記載されている。この方法によればいわゆる KLP 触媒、つまり定義された気孔構造を有する担体としての高純度の - 酸化アルミニウム上に微細に分散した銅粒子を有する触媒の使用下に、低いブタジエン損失で高いビニルアセチレン反応率が得られ、その際、触媒の耐用寿命は長い。前方接続された選択的水素化により、2 段階のブタジエン - 抽出蒸留を 1 段階工程に簡素化し、ならびに後方接続された精留における装置的なコストを分離塔の分だけ減らすことができる。しかしこの方法は、前方接続されたアセチレン系不純物の選択的水素化のために別の装置が必要であるという欠点を有する。

10

【0005】

U.S. 4,277,313 から 1, 3 - ブタジエンを得るためのもう 1 つの方法が公知であり、この方法によればまず選択的水素化および引き続き 1, 3 - ブタジエンの抽出蒸留を実施する。選択的水素化は周期系の第 V III 族の触媒の存在下に、たとえばパラジウム / 酸化アルミニウム触媒を用いて液相または気相で実施することができる。抽出剤としてジメチルホルムアミドまたはジエチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、フルフロールまたはアセトニトリルが挙げられる。この方法は、前記と同様に、前方接続された選択的水素化のための別の装置を必要とするという欠点を有する。

20

【0006】

U.S. 4,040,489 から、C₄ - カットから 1, 3 - ブタジエンを分離するための方法が公知であり、その際、C₄ - カットを塔中で水素化し、かつ溶剤を用いて選択的に抽出し、塔から少なくとも 1 種のブタンおよびブテンを含有する流れを塔頂流として取り出し、かつブタジエンにより負荷された溶剤を塔底を介して取り出し、かつ引き続き溶剤 - ストリッピング塔中で、ブタジエン含有の塔頂流と溶剤含有の塔底流とに分離する。ブタジエン含有の塔頂流をブタジエン - 蒸留塔で 1, 3 - ブタジエン含有の塔頂流と 1, 2 - ブタジエン含有の塔底流とに分離する。

30

【0007】

多成分混合物を蒸留により分離するために、いわゆる分離壁塔が公知であり、これは部分領域で液体流と蒸気流との交差混合を防止する垂直な分離壁を有する蒸留塔である。分離壁は平坦な薄板からなり、塔を中心領域において縦方向で供給部と取り出し部とに分離する。

【0008】

類似の効果がいわゆる熱的に結合された塔、つまり少なくとも 2 つの塔の配置により達成されており、その際、それぞれの塔は それぞれの別の塔と少なくとも 2 つの接続部を空 間的に分離された箇所で有する。

40

【0009】

E.P. - B 0126288 は、化学反応が実施される分離壁塔を記載している。この方法によれば均一系触媒の定義された添加により化学反応が適切に、分離壁塔の特定の部分領域に限定される。

【0010】

従来技術の欠点を有しておらず、特に必要とされる装置的コストがより低い、C₄ - カットからの 1, 3 - ブタジエンの取得方法を提供することが本発明の課題である。

【0011】

ここでは有価生成物である 1, 3 - ブタジエンを少なくとも 80 質量 %、有利には 90 質量 %、特に有利には 95 質量 % までの割合で含有し、残部が不純物である炭化水素混合物

50

を粗製 1, 3 - ブタジエンをよぶ。

【0012】

これに対して純粋 1, 3 - ブタジエンとは、有価生成物である 1, 3 - ブタジエンを少なくとも 99 質量%、有利には 99.5 質量%、特に有利には 99.7 質量%までの割合で含有し、残部が不純物である炭化水素混合物のことをいう。

【0013】

解決方法は方法工程

- 抽出蒸留 (I)、
- 不均一系触媒を用いた選択的水素化 (II)、その際、方法工程 (I) および (II) の後に粗製 1, 3 - ブタジエン流が得られる、および
- 純粋 1, 3 - ブタジエンを得るための粗製 1, 3 - ブタジエン流の蒸留 (III) を含む、C₄ - カットの処理法を出発点とする。

10

【0014】

該解決方法は、方法工程 I および II を单一の塔で実施し、かつ方法工程 III を第二の塔で実施することを特徴とする。

【0015】

あるいは方法工程 I および II を熱的に結合された塔で実施し、かつ方法工程 III を第二の塔で実施することも可能である。

【0016】

公知の方法から、C₄ - カットを抽出蒸留および不均一系触媒による選択的水素化により実施して单一の塔で粗製 1, 3 - ブタジエン流が得られるという根拠は存在しない。反対に、1, 3 - ブタジエンにより負荷された選択溶剤から 1, 3 - ブタジエンを分離するために、異なった方法条件下で、特に異なった圧力条件下で運転しなくてはならない付加的な装置、特にストリッピング塔が必要となるであろうことが出発点となる。このための理由は、ジエンならびにアセチレン化合物が高められた温度で著しく重合する傾向があるからである。この温度上昇は、低沸点の炭化水素を抽出蒸留の圧力条件下で、つまり約 4 ~ 6 バールの絶対圧で高沸点の抽出剤から分離する場合に、塔の下部領域で、ならびに気化器中で生じる。

20

【0017】

本発明で出発混合物として使用すべきいわゆる C₄ - カットは、主として分子あたり 4 個の炭素原子を有する炭化水素の混合物である。C₄ - カットはたとえばエチレンおよび/またはプロピレンを製造する際に、石油留分、たとえば液化した石油ガス、軽ベンジンまたは軽油を熱分解することにより得られる。さらに n - ブタンおよび/または n - プテンを触媒により脱水素化する際に C₄ - カットが得られる。C₄ - カットは通常、ブタン、ブテン、1, 3 - ブタジエンを含有し、その他に少量の C₃ - および C₅ - 炭化水素、ならびにブチル、特に 1 - ブチル (エチルアセチレン) およびブテニル (ビニルアセチレン) を含有する。その際、1, 3 - ブタジエン含有率は一般に 10 ~ 80 質量%、有利には 20 ~ 70 質量%、特に 30 ~ 60 質量% であり、その一方でビニルアセチレンおよびエチルアセチレンの含有率は一般に 5 質量% を越えない。

30

【0018】

典型的な C₄ - カットは次の組成を質量%で有する：

【0019】

【表 1】

40

プロパン	0~0.5	
プロペン	0~0.5	
プロパジエン	0~0.5	
プロピル	0~0.5	
n-ブタン	3~10	
i-ブタン	1~3	
1-ブテン	10~20	
i-ブテン	10~30	
トランス-2-ブテン	2~8	10
シス-2-ブテン	2~6	
1,3-ブタジエン	30~60	
1,2-ブタジエン	0.1~1	
エチルアセチレン	0.1~2	
ビニルアセチレン	0.1~3	
CS	0~0.5	

【 0 0 2 0 】

冒頭すでに定義した抽出蒸留に関して、この分離の問題である C₄ - カットからの 1 , 3 - ブタジエンの取得のために、選択溶剤として一般に、分離すべき混合物よりも高い沸点ならびに単純な二重結合ならびに単結合よりも共役二重結合および三重結合に対してより大きな親和性を有する物質または混合物、有利には両性の、特に有利には両性の非プロトン性溶剤が問題となる。装置技術的な理由から、腐食性がわずかであるか、腐食性でない物質が有利である。

【 0 0 2 1 】

本発明による方法のための適切な選択的溶剤は、たとえばブチロラクトン、ニトリル、たとえばアセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、ケトン、たとえばアセトン、フルフロール、N - アルキル置換された低級脂肪族酸アミド、たとえばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N - ホルミルモルホリン、N - アルキル置換された環式酸アミド(ラクタム)、たとえばN - アルキルピロリドン、特にN - メチルピロリドンである。一般にN - アルキル置換された低級脂肪族酸アミドまたはN - アルキル置換された環式酸アミドを使用する。ジメチルホルムアミドおよび特にN - メチルピロリドンは特に有利である。

【 0 0 2 2 】

しかしこれらの溶剤相互の混合物、たとえばN - メチルピロリドンとアセトニトリルとの混合物、これらの溶剤と補助溶剤、たとえば水および/またはt - ブチルエーテル、たとえばメチル - t - ブチルエーテル、エチル - t - ブチルエーテル、プロピル - t - ブチルエーテル、n - もしくはイソ - ブチル - t - ブチルエーテルとの混合物もまた使用することができる。

【 0 0 2 3 】

N - メチルピロリドンは有利には水溶液として、特に水8 ~ 10質量%、とりわけ水8 . 3質量%を含有する水溶液として特に適切である。

【 0 0 2 4 】

不均一系触媒における選択的水素化、方法工程IIのために、本発明では基本的に全ての公知の方法が問題となる。パラジウムをベースとする、たとえばEP - A - 0738540、EP - A - 0722776またはUS4,587,369に記載されているような公知の触媒を使用するか、または銅をベースとする、たとえばUS4,493,906またはUS4,704,492に記載されているような触媒を使用することが可能である。

【 0 0 2 5 】

選択的水素化のための触媒は通例の蒸留用内部構造物、つまり特に塔トレー、成形体もしくは充てん物に施与されていてもよく、これらはたとえばUS4,215,011に記載

10

20

30

40

50

されているように、ワイヤーネットのバッゲに埋め込まれ、かつロール形に巻かれていてもよい。しかしこれらは特に有利にはいわゆる T L C (Thin Layer Catalyst) - 充てん物として使用することができる。

【0026】

D E - A 1 9 6 2 4 1 3 0 に記載されている、蒸着および / またはスパッタリングにより得られる T L C 触媒充てん物が特に好適であり、その際、前記の公開文献の内容を全て本発明の開示に引用するものである。D E - A 1 9 6 2 4 1 3 0 に記載されている担体材料の形である織布もしくはシートに加えて、触媒充てん物のための担体材料としてニットを使用することも可能である。触媒活性物質および / または助触媒として活性な物質の施与は、D E - A 1 9 6 2 4 1 3 0 に記載されている蒸着および / またはスパッタリングによる以外に、浸漬により行うこともできる。 10

【0027】

純粋 1 , 3 - ブタジエンを得るための粗製 1 , 3 - ブタジエン流の蒸留 (方法工程 I I I) は、第二の蒸留塔で公知の方法により、特に分離壁塔で、または 1 つの塔もしくは 2 つの塔で行う。方法工程 I I I のための供給流は、蒸気形の側方流として第一の塔から取り出し、かつ第二の蒸留塔に供給する。

【0028】

方法工程 I および I I を実施して粗製 1 , 3 - ブタジエン流を得るために使用することができる塔に関して基本的に制限はない。

【0029】

C ₄ - カットは塔の中央領域に供給し、選択溶剤は塔の上部領域に、および水素は C ₄ - カットの供給よりも下部に供給する。 20

【0030】

塔は分離作用のある内部構造物を備えており、これは有利には選択溶剤の供給の下部の領域で不規則充てん物または規則充てん物である。選択溶剤の供給の上部には有利には 1 つもしくは複数のトレーが配置されている。

【0031】

塔は有利には 3 ~ 7 バール絶対、特に 4 ~ 6 バール絶対の範囲の塔頂圧力で運転する。このことにより水を冷却剤として用いて塔頂で凝縮することが可能であり、高価な冷却剤は不要である。 30

【0032】

この場合、塔底で温度は約 1 4 0 ~ 2 0 0 、特に 1 8 0 ~ 1 9 0 の範囲、しばしば約 1 8 5 に設定される。

【0033】

C ₄ - カットの供給の下部の、少なくとも分離作用のある内部構造物、特に不規則充てん物もしくは規則充てん物は、反応性の内部構造物として構成されている、つまりすでに前記のとおり、選択的水素化のための触媒がその上に施与されている。有利にはいわゆる T L C 充てん物を使用する。

【0034】

選択溶剤中で C ₄ - カットの 1 , 3 - ブタジエンよりも溶解度の低い成分、特にブタンおよびブテンを含有する流れを塔頂で取り出し、かつ塔底から、なお炭化水素を不純物として含有している選択溶剤を取り出し、炭化水素を有利には気化器中で分離し、かつあらためて塔底に供給して精製された溶剤が得られ、これを有利には少なくとも部分的に塔の上部領域へ再循環させる。 40

【0035】

有利な変法は、方法工程 (I) および (I I) を実施する塔から、比較的高いアセチレン濃度を有する帯域から、流れを取り出し、かつこれをあらためて塔に、有利には塔の触媒活性帯域の上部領域に供給する。このことにより 1 , 3 - ブタジエンの収率が向上する。

【0036】

有利には塔底の液体の温度を低下させる少なくとも 1 つの措置を講じるようにプロセスを 50

実施する。この変法により反応混合物の温度負荷は低減される。

【0037】

有利には塔底の液体の温度を10~80 低下させ、特に100~170 、有利には140~160 の範囲の値に低下させる。

【0038】

塔底の液体の温度を低下させるための有利な措置は、本発明によれば塔の下部領域または塔底気化器に中沸点物質流を供給することである。この場合、中沸点物質の概念は主にその沸点により定義される炭化水素または炭化水素の混合物である：

これは本発明では1, 3-ブタジエンの沸点を上回り、かつ溶剤もしくは溶剤混合物の沸点を下回る。

10

【0039】

中沸点物質として有利にはすでにプロセス中に存在する物質もしくは物質混合物を使用する。

【0040】

中沸点物質として、分子あたりそのつど5個の炭素原子を有する物質または物質の混合物、有利には1種もしくは複数のアルカンおよび/または1種もしくは複数のアルケンが特に適切である。

【0041】

特に有利には中沸点物質として1種もしくは複数の物質2-メチル-ブテン(2)、3-メチル-ブテン(1)、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ペンテン(1)およびn-ペ

20

ンテン(2)を供給する。

【0042】

有利には供給されるC₄-カットの体積流量に対する中沸点物質の体積流量は0.001/1~0.25/1、有利には0.002/1~0.15/1、特に有利には0.004/1~0.008/1の比である。

【0043】

特に、純粋1, 3-ブタジエンを得るために中沸点物質流として、蒸留塔からの塔底流を供給することも可能である。

【0044】

本発明により塔底の液体の温度を低下させるために、すでに記載した中沸点物質流の供給に加えて、もしくはその代わりに行なうことができる第二の措置は、塔の下部領域に選択溶剤の低沸点成分流、特に水蒸気流を供給し、かつ塔から取り出される選択溶剤の流れを、部分的に、もしくは完全に塔へ返送する前に、供給される低沸点成分、特に水蒸気の分だけ減少させることにより、選択溶剤からの低沸点成分の含分、特に水蒸気含分を塔の下部領域で高めることである。

30

【0045】

有利には塔に供給されるC₄-カットの体積流量に対する低沸点成分、特に水蒸気の相対的な体積流量は0.2/1~1.6/1、有利には1.2/1:1の比率である。

【0046】

適切な方法で選択溶剤の低沸点成分、特に水を蒸気の形で、有利には塔の塔底圧力と同じか、またはわずかに高い圧力で塔に返送する。

40

【0047】

本方法で特に好適な選択溶剤は前記のようなN-メチルピロリドンであり、これは略してNMPとよばれ、有利には水溶液として、特に水8~10質量%、特に有利には水8.3質量%を含有する水溶液としてである。

【0048】

選択溶剤の流れを再循環させる前に、これを供給される低沸点成分、特に水蒸気の分だけ減少させることができる。このことにより、その選択率にとって重要な選択される溶剤の組成はほとんど変化しないか、もしくは変化しない。

【0049】

50

前記の措置の代わりに、塔底の温度を低下させるための措置として塔底液中で塔底液の全質量に対して高められた 1, 3 - ブタジエン含有率、特に 0.5 ~ 5 質量%、有利には 1 ~ 3 質量%、特に有利には 1.8 質量% の含有率が許容され、かつ塔底液は塔から取り出した後、ストリッピング塔中で 1, 3 - ブタジエンが低減し、その際、ストリッピング蒸気として有利には塔の蒸気形の塔頂生成物を使用する。

【0050】

ストリッピング塔が付加的な塔底気化器を備えていることも可能である。

【0051】

しかし、別個のストリッピング塔の代わりに、塔の下部領域に配置された付加的な部分領域でブタジエンの低減を実施することもまた可能である。

10

【0052】

1 実施態様では方法工程 I および II を分離壁塔中で実施する。

【0053】

このために次のものを有する装置を使用する：

- 分離壁塔、該塔中には分離壁が塔の長さ方向に配置されて、上部で共通する塔領域、下部で共通する塔領域、供給部ならびに取り出し部を形成している、
- 供給部の中央領域に、供給混合物の供給、供給部の上部領域に抽出剤の供給、
- 下部の共通する塔領域に水素の供給、分離壁塔の塔頂の凝縮器中に凝縮可能な低沸点物質の蒸気流からの未反応の水素の分離および圧縮器を介した下部の共通の塔領域への再循環ならびに
- 分離壁塔の取り出し部からの、供給のための供給部の相応する箇所の下部での粗製 1, 3 - ブタジエン流の液状もしくは蒸気の形での排出、
- 最終蒸留（方法工程 III ）のための粗製 1, 3 - ブタジエン流のさらなる搬送。

20

【0054】

出発混合物である C₄ - カットは、あらかじめ気化して蒸気の形で分離壁塔の供給部の中央領域に供給する。分離壁塔の供給部の上部領域に抽出剤を供給し、その際、抽出剤のための供給箇所は、抽出剤が上部の共通の塔領域および取り出し部の上部の領域に到達することのないように該箇所が分離壁の上端の下側に配置されるように選択する。

【0055】

分離壁塔の塔頂に配置されている凝縮器中で、蒸気流から凝縮可能な低沸点物質、特にブタン、ブテンならびに場合により C₃ - 炭化水素を凝縮させ、かつ有利には部分的にランバックとして分離壁塔の塔頂に供給し、かつ残りを低沸点物質流として排出する。水素化のために消費されなかった水素を気体状で圧縮器を介して下部の共通する塔部分にあらためて供給する。消費された水素は新鮮水素として補充する。しかし、消費されなかった水素を下部の共通する塔領域に再循環させる代わりに、または付加的に、塔底気化器を介して返送することも可能である。塔底気化器への水素の供給は塔底生成物の明らかな温度低下という利点をもたらし、かつ抽出剤のために最大限認容される運転温度を越えることなく、塔底生成物からのより良好な炭化水素の分離を可能にする。

30

【0056】

粗製 1, 3 - ブタジエン流は分離壁塔の取り出し部の下部の領域から蒸気の形で、または液状で取り出し、C₄ - カットの供給のための供給部におかれた相応する箇所の下に配置されている。この場合、取り出しあは分離壁の下端のできる限り上方に配置して、抽出剤が下部の共通する塔領域から、1, 3 - ブタジエン含有流の取り出しの上部にある取り出し部の領域に到達することができないことを保障しなくてはならない。

40

【0057】

全ての塔領域は通例の蒸留用内部構造物を備えていてもよい。付加的に取り出し部の少なくとも 1 つの領域は反応性の内部構造物、つまり選択的水素化を不均一に触媒する内部構造物を備えていなくてはならない。このためにすでに記載したとおり、不均一系触媒がその上に施与されている通例の蒸留用内部構造物あるいはまた有利にはいわゆる TLC 充てん物を使用することができる。上で定義した取り出し部の部分領域に加えて、取り出し部

50

の全ての上方の部分領域もまた反応性の内部構造物を備えていてもよい。

【0058】

別の実施態様では、本発明による方法を実施するための装置を提供し、これにより分離壁塔を、有利にはそのつど、それ自体のための塔底気化器および/または凝縮器を有する、熱的に結合された塔と交換する。

【0059】

この配置はエネルギー必要量に関して分離壁塔と等価である。この装置変形の場合、両方の塔を異なった圧力で運転することが可能である。選択的水素化のための水素部分圧は約1~10バールであるので、相応して高い圧力のために水素を案内する装置部分が備えられていなくてはならない。塔の1つのみを高めた運転圧力に設定しなくてはならない、熱的に結合された塔を使用することにより投資コストを低減することができる。熱的に結合された塔を有する装置変形はさらに、低い耐用寿命を有する触媒を使用する場合に利点をもたらす。側方の塔に触媒を配置することにより、このような塔を2つ、並列に接続することが可能になるので、必要とされる触媒の再生、-洗浄もしくは触媒交換の際に停止時間を完全に回避するか、もしくは少なくとも実質的に低減することができる。

【0060】

新しい装置の場合、コストの理由から分離壁塔が有利であり、これに対して、熱的に結合される塔は特にすでに存在する蒸留塔を改良するために適切である。

【0061】

本発明を以下で図面および実施例に基づいて詳細に説明する。具体的には次のものを示す：

図1は、分離壁塔を有する本発明による装置の略図を示し、

図2a~2dは、共通する塔底気化器および凝縮器を有する熱的に結合された塔の略図を示し、

図3a~3dは、そのつど、専用の塔底気化器および凝縮器を有する熱的に結合された塔の略図を示し、

図4は、中沸点物質流の供給を有する変法の略図を示し、

図5は、水蒸気の供給を有する変法の略図を示し、かつ

図6および7は、塔底で高い1,3-ブタジエン含有率が設定された2つの異なった変法の略図を示す。

【0062】

図面では同一もしくは相応する流れのために同じ符号を使用する。

【0063】

図1に略図で記載されている実施態様は、塔の長さ方向に配置された分離壁Tを有する分離壁塔TKを示しており、該分離壁は分離壁塔TKを上部の共通する塔領域1、下部の共通する塔領域6、供給部2a、2b、4および取り出し部3a、3b、5a、5bに分割する。C₄-カットは供給Fを介して供給部の部分領域2bおよび4の間に供給され、抽出剤Eは供給部の部分領域2aおよび2bの間に、および水素Hは下部の共通の塔領域6に供給される。蒸気流から凝縮器K中で凝縮可能な低沸点物質を分離し、部分的にランバップとして塔頂に供給し、かつ残りを低沸点物質流Aとして排出する。気体状の水素を分離壁塔TKの圧縮器Vを介して塔の下部の共通する塔領域6へあらためて供給する。塔は塔底気化器Sを有しており、該気化器を介して塔底生成物は部分的にあらためて下方の共通する塔領域6に供給され、その際、塔底生成物の一部は、塔底気化器を介して返送されることなく、高沸点物質流Cとして分離壁塔から排出される。

【0064】

分離壁塔TKの供給部は、部分領域2a、2bおよび4から形成されており、その際、部分領域2aは抽出剤Eの供給の上部に存在し、部分領域2bは抽出剤EおよびC₄-カットFの供給の間に、および部分領域4はC₄-カットFの供給の下部に配置されている。分離壁塔の取り出し部は部分領域3a、3b、5aおよび5bから形成されている。部分領域5bは、抽出剤が下部の共通する塔領域6から、反応性の内部構造物を備えた取り出

10

20

30

40

50

し部の部分領域 5 a に到達することができないように構成されている。1, 3 - ブタジエン含有流 B は分離壁塔 T K の取り出し部から部分領域 3 b および 5 a の間で取り出される。

【 0 0 6 5 】

図 2 a ~ 2 d は、異なった実施態様およびそのつど共通する塔底および共通する凝縮器を有する熱的に結合された蒸留塔を有する装置変形の略図を示す。この場合、図 1 からの分離壁塔 T K の塔領域 1, 2 a, 2 b, 3 a, 3 b, 4, 5 a, 5 b および 6 が異なった方法でそのつど 2 つの個別の塔に分割されている。

【 0 0 6 6 】

図 3 a ~ 3 d は熱的に結合された塔の別の実施態様を示しており、この場合、それぞれの塔は独自の塔底気化器および独自の凝縮器を有している。それぞれの個々の塔のためのランバッブは、独自の凝縮器中での凝縮により生じる。エネルギー需要量の低減のために凝縮器は有利には部分凝縮器として構成されている。

【 0 0 6 7 】

図 4 は中沸点物質流の供給を有する、分離壁を有していない実施態様を実施するための装置の略図を示す：

選択溶剤 E を唯一の塔 1 0 の上部の領域に供給し、C₄ - カット F はその中央領域に、および水素 H は流れ F の供給の下部に供給される。粗製 1, 3 - ブタジエン流 B は側方流として取り出される。塔は流れ E の供給の上部の領域でトレーを有しており、かつその下部に不規則充てん物もしくは規則充てん物を備えており、これらは少なくとも部分的に触媒活性でなくてはならない。蒸気流を凝縮し、かつ主としてブタンとブテンとを含有する低沸点物質流 A として取り出す。塔底から溶剤を塔底気化器 S 中で除去し、部分的に精製し、かつ引き続き流れ E へ再循環させる。塔底気化器 S に中沸点物質流 C₅ を供給する。

【 0 0 6 8 】

図 5 は、その下部の領域に水素流、有利には蒸気形 (H₂ O 蒸気) の水素流の供給を有する有利な実施態様を実施するための装置の略図を示す。この水量は粗製 1, 3 - ブタジエン流の凝縮および相分離器中での水相の分離、有利には該相の気化により、循環流として塔に返送する。

【 0 0 6 9 】

図 6 に記載されている、塔底液中での高められた 1, 3 - ブタジエン含有率が許容される方法に関する代替法では、塔底液を別個のストリッピング塔 K S 中でストリッピングする。このために、例で示したように、塔 1 0 の蒸気流を使用する。

【 0 0 7 0 】

図 7 は、高められた 1, 3 - ブタジエン濃度を有する実施態様を実施するための別の装置の略図を示している。この変法ではストリッピング塔 K S は塔 1 0 の付加的な下部の部分 Z として設置されており、かつ塔から気密および水密に分離されている。

【 0 0 7 1 】

実施例：

合計して 7 0 の理論分離段、塔頂圧力 4.5 バールを有する塔に、分離段を下から数えて 45 段目の分離段へ、冒頭すでに記載した組成を有する C₄ - カット 1.5 kg / h の体積流量を供給した。65 段に選択溶剤として水性の 8.3 質量 % の N M P 含有溶液を供給した。水素流 15 g / h を 11 段目に供給した。10 段から粗製 1, 3 - ブタジエン流を取り出した。塔底で温度は 186 であった。

【 0 0 7 2 】

上記の試験条件下で、その都度以下に記載する体積流量の中沸点物質 2 - メチル - ブテンを塔底に供給した。

【 0 0 7 3 】

その都度達成される塔底液の温度の低下を次の表から読みとることができる：

【 0 0 7 4 】

【表 2】

10

20

30

40

50

例番号	C ₅ -体積流量 (g/h)	塔底液の温度 (°C)
1	3	184,6
2	6	183,4
3	30	175,2
4	60	168,1
5	120	159,2
6	240	150,2

10

【0075】

例7:

冒頭の記載と同じ試験条件下でC₅-流の代わりに300kg/hの水素流を塔の下方の領域に供給した。このことにより塔底液の温度は186から180に低下した。

【0076】

例8:

例7の記載と同様に実施したが、ただしそれより高い蒸気量である010g/hを供給した。このことにより塔底液の温度は165に低下した。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 分離壁塔を有する本発明による装置の略図。

【図2】 共通する塔底気化器および凝縮器を有する熱的に結合された塔の略図。

【図3】 それぞれ独自の塔底気化器および凝縮器を有する熱的に結合された塔の略図。

【図4】 中沸点物質の供給を有する変法の略図。

【図5】 水蒸気の供給を有する変法の略図。

【図6】 塔底で高い1,3-ブタジエン含有率を有する変法の略図。

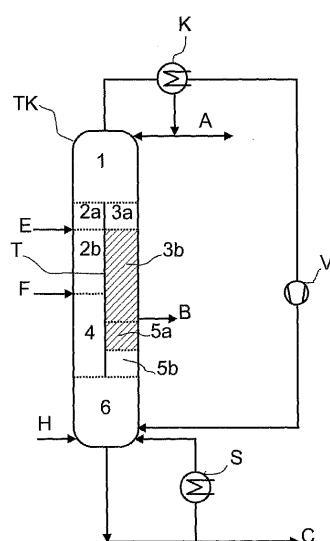
【図7】 塔底で高い1,3-ブタジエン含有率を有する変法の略図。

【符号の説明】

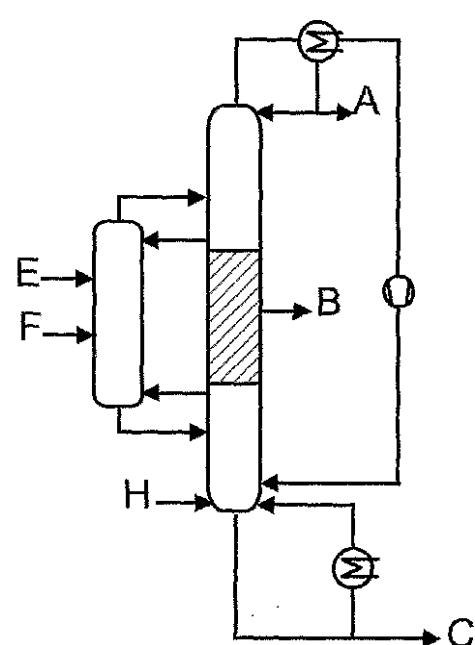
30

1 上部の共通する塔領域、2a、2b、4 供給部、3a、3b、5a、5b 取り出し部、6 下部の共通する塔領域、10 塔、A 低沸点物質流、B 粗製1,3-ブタジエン、C 高沸点物質流、E 抽出剤、F C₄カット、H 水素流、K 凝縮器、S 塔底気化器、T 分離壁、TK 分離壁塔、V 圧縮器、KS ストリッピング塔

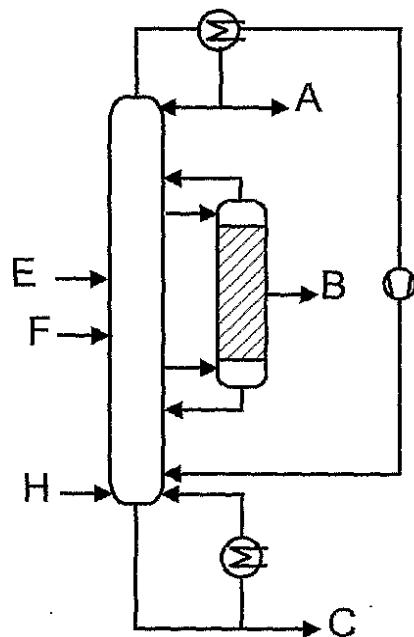
【図1】
FIG.1



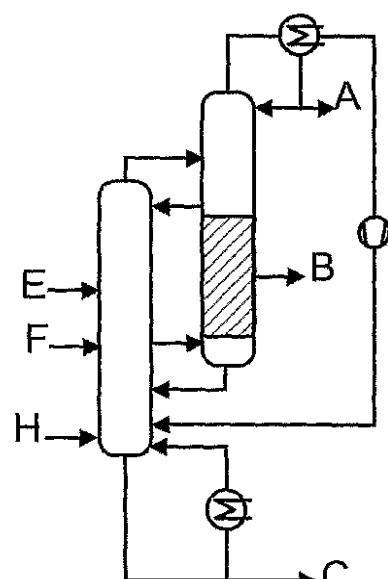
【図2A】
FIG.2A



【図2B】
FIG.2B

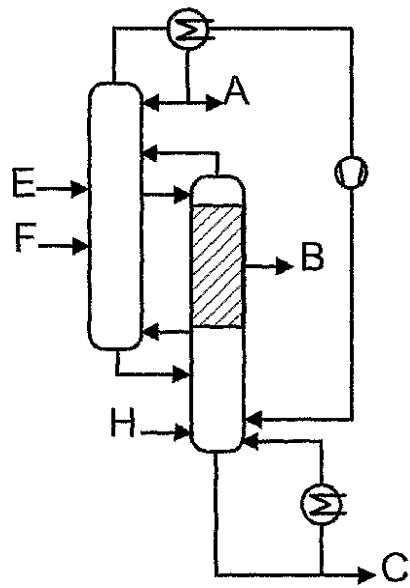


【図2C】
FIG.2C



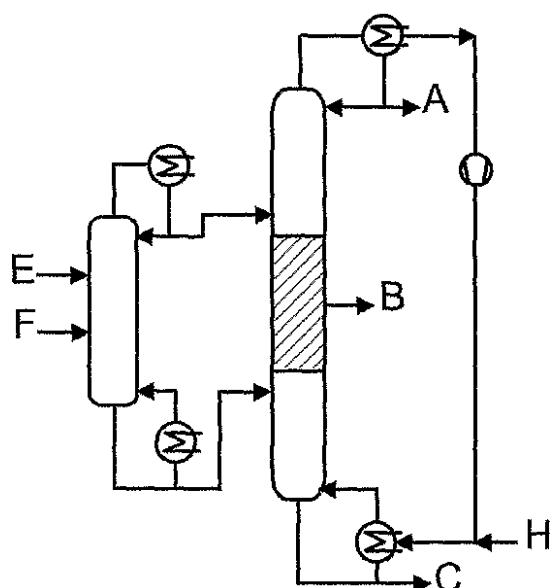
【図2D】

FIG.2D



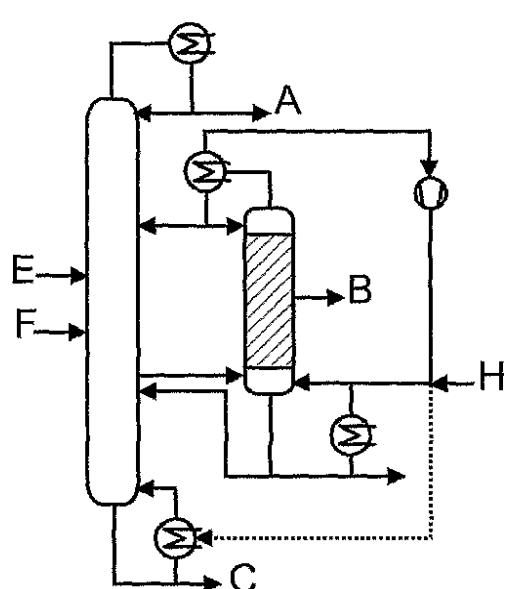
【図3A】

FIG.3A



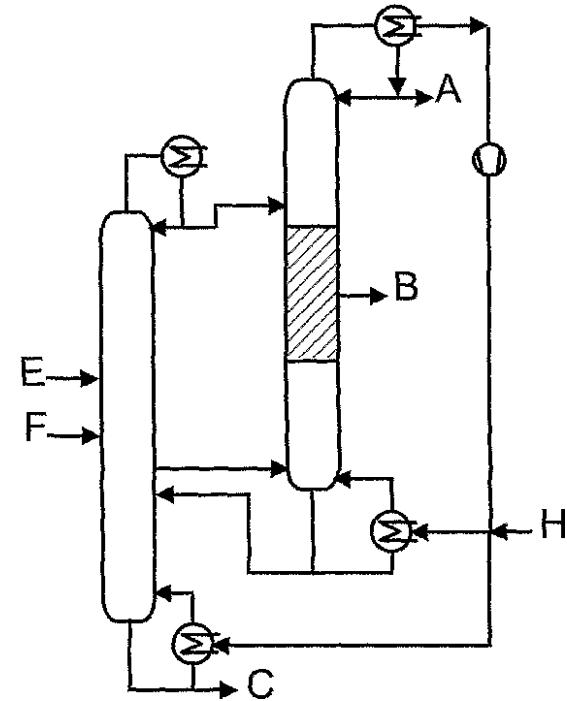
【図3B】

FIG.3B



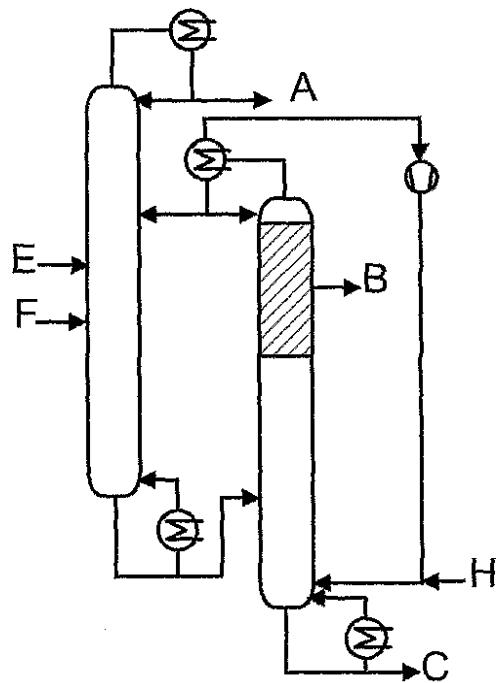
【図3C】

FIG.3C



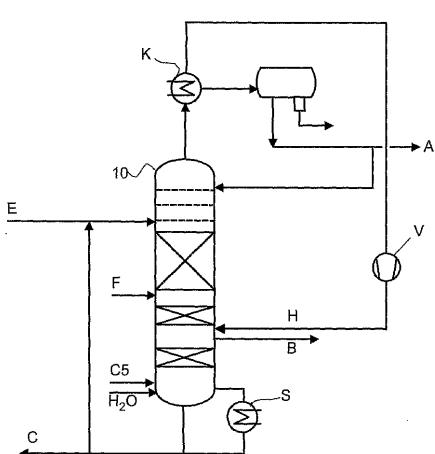
【図3D】

FIG.3D

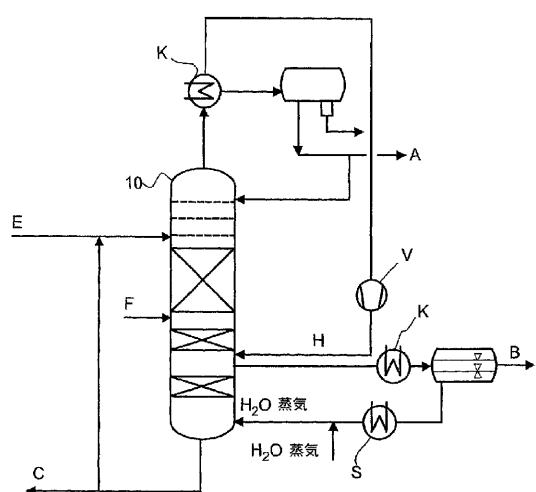


【図4】

FIG.4

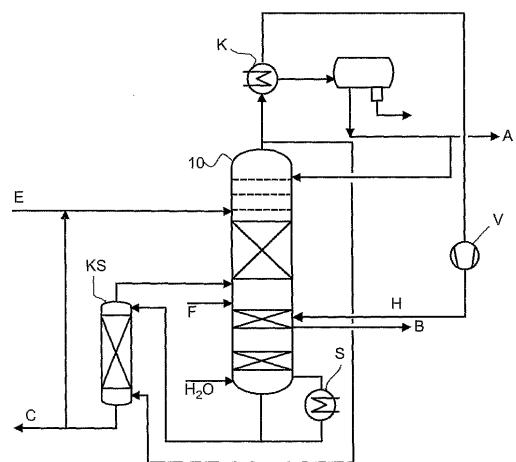


【図5】

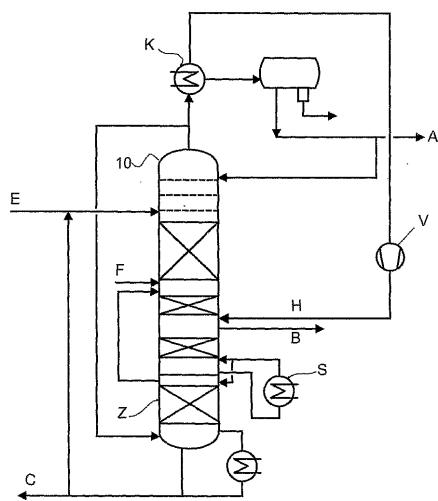


【図6】

FIG.6



【図7】
FIG.7



フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
B 0 1 D 3/40 (2006.01) B 0 1 D 3/40
C 1 0 G 7/08 (2006.01) C 1 0 G 7/08

(72)発明者 ゲラルト マイヤー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ボッケンハイマー シュトラーセ 1
(72)発明者 ゲルト カイベル
ドイツ連邦共和国 ランペルトハイム ロベルト - ボッシュ - シュトラーセ 4
(72)発明者 ゲルト ポーナー
ドイツ連邦共和国 マルシュ イム クリップフェル 18
(72)発明者 クラウス キントラー
ドイツ連邦共和国 ハルトハウゼン リヒャルト - ヴァーグナー - シュトラーセ 6ア-
(72)発明者 ティル アドリアン
ドイツ連邦共和国 ボーベンハイム - ロックスハイム リッタースハイマー ヴェーク 25
(72)発明者 カリン ピッケネッカー
ドイツ連邦共和国 ランペルトハイム オイローパリング 14
(72)発明者 メラニー パール
ドイツ連邦共和国 マンハイム マックス - ヨーゼフ - シュトラーセ 30
(72)発明者 トーマス ヒル
ドイツ連邦共和国 マンハイム ハー 1 17

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 米国特許第06040489(US, A)
特開昭56-150024(JP, A)
国際公開第97/048466(WO, A1)
特開昭59-206002(JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C07C 7/08
B01D 3/14
B01D 3/40
C07C 5/09
C07C 7/167
C07C 11/167
C10G 7/08