



(11)

EP 2 802 637 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.03.2017 Patentblatt 2017/12

(51) Int Cl.:
C10G 21/28 (2006.01) **C10G 21/14 (2006.01)**
C10L 3/12 (2006.01) **B01D 3/14 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **13700159.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/050366

(22) Anmeldetag: **10.01.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/104692 (18.07.2013 Gazette 2013/29)

(54) **VERFAHREN ZUR BEREITSTELLUNG EINES DAMPFFÖRMIGEN GEREINIGTEN ROH-C4-SCHNITTES ALS EINSATZSTROM FÜR EINE EXTRAKTIVDESTILLATION MIT EINEM SELEKTIVEN LÖSUNGSMITTEL**

METHOD FOR PROVIDING A PURIFIED CRUDE GASEOUS C4 FRACTION AS AN INPUT STREAM FOR AN EXTRACTIVE DISTILLATION USING A SELECTIVE SOLVENT

PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UNE FRACTION C4 BRUTE PURIFIÉE SOUS FORME DE VAPEUR EN TANT QUE COURANT DE DÉPART D'UNE DISTILLATION EXTRACTIVE AU MOYEN D'UN SOLVANT SÉLECTIF

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **11.01.2012 EP 12150824**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.2014 Patentblatt 2014/47

(73) Patentinhaber: **BASF SE
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)**

(72) Erfinder:

- **HEIDA, Bernd
67158 Ellerstadt (DE)**
- **HUGO, Randolph
67246 Dirmstein (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 2 877 173 **US-A- 4 419 188**
US-A1- 2008 168 797

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bereitstellung eines dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnittes als Einsatzstrom für eine Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel.

[0002] Der Begriff C₄-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten, üblicherweise in Steamcrackern, insbesondere Naphtha-Crackern oder FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking) einer Petroleumfraktion, wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl, erhalten. Weiterhin werden C₄-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, Butene, 1,3-Butadien, kleine Mengen an C₃- und C₄-Acetylenen, 1,2-Butadien und C₅₊-Kohlenwasserstoffe.

[0003] Die Auftrennung von C₄-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d.h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

[0004] Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C₄-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C₄-Schnitte in Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig im Bereich von 20 bis 80 °C und bei moderaten Drücken, häufig bei Normaldruck bis 6 bar, das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C₄-Schnitt belädt, zu denen es eine höhere Affinität hat, wogegen die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt, in einem oder mehreren weiteren Verfahrensschritten die Komponenten fraktioniert aus dem selektiven Lösungsmittel freigesetzt.

[0005] Roh-C₄-Schnitte enthalten Verunreinigungen, die in der Extraktivdestillation zu Problemen führen würden, insbesondere Schaumbildung des Lösungsmittels und Apparate-Fouling, so dass diese eben vor der Zuführung des Roh-C₄-Schnitte zur Extraktivdestillation abgetrennt werden müssen, um einen zuverlässigen Betrieb der Extraktivdestillation sicherzustellen.

[0006] Verunreinigungen, die zu den obigen Proble-

men führen, sind insbesondere gegenüber 1,3-Butadien höher siedende Komponenten, darunter besonders C₅₊-Kohlenwasserstoffe (überwiegend Kohlenwasserstoffe mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen pro Molekül, Isopren, C₄-Oligomere und -Polymere, d.h. Oligomere und gegebenenfalls Polymere des Butadiens mit der Formel (C₄H₆)_n, wobei n größer oder gleich 2 ist. Der Anteil der C₅₊-Kohlenwasserstoffe in C₄-Schnitten ist insbesondere abhängig von den Betriebsbedingungen beim thermischen Spalten und beträgt bis zu 1000 Gew.-ppm oder auch bis zu 5000 Gew.-ppm, im Einzelfall bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Roh-C₄-Schnitte. Die C₄-Oligomere und -Polymere bilden sich insbesondere durch Lagerung und Transport; ihr Anteil ist daher überwiegend von den Lager- und Transportbedingungen abhängig, insbesondere Temperatur, Dauer, Inertisierungsgrad der Atmosphäre unter der die Lagerung und/oder der Transport stattfindet.

[0007] Darüber hinaus können auch C₃-Kohlenwasserstoffe, d.h. Kohlenwasserstoffe mit drei Kohlenstoffatomen pro Molekül, der Extraktivdestillation zu Problemen führen; hierbei handelt es sich insbesondere um Methylacetylen, das eine ähnliche Affinität zu den üblicherweise eingesetzten selektiven Lösungsmitteln wie 1,3-Butadien aufweist. Der Anteil der C₃-Kohlenwasserstoffe soll daher im Feedstrom zur Extraktivdestillation auf maximal 50 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feedstroms, begrenzt werden.

[0008] Die obigen Aufgaben zur Vorreinigung des Feedstroms zur Extraktivdestillation von Roh-C₄-Schnitten werden bislang in unterschiedlicher Weise gelöst: nach einer bekannten Fahrweise werden in einer der Extraktivdestillation vorgeschalteten Destillationskolonne werden C₃-Kohlenwasserstoffe über Kopf abgetrennt und die übrigen Komponenten über Sumpf abgezogen. Der Sumpfstrom wird anschließend zwecks Abtrennung der gegenüber 1,3-Butadien hochsiedenden Komponenten einem Verdampferkessel zugeführt, d.h. einem Apparat mit einer einzigen Trennstufe. Im Verdampferkessel wird der mit C₃-Komponenten abgereicherte Roh-C₄-Strom nahezu vollständig verdampft, und zwar mengestromgeregt, so dass die gegenüber 1,3-Butadien hochsiedenden Komponenten im verbleibenden flüssigen Anteil nicht über 5 Gew.-%, insbesondere nicht über

1 Gew.-%, oder auch nicht über 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des dem Verdampferkessel zugeführten Roh-C₄-Schnitte liegen. Der im Verdampferkessel verbleibende Flüssigkeitsstrom wird als Purgestrom ausgeschleust. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass über den Purgestrom zusammen mit den Hochsiedern hohe Anteile an Wertstoffen, C₄-Kohlenwasserstoffe, mit ausgeschleust werden.

[0009] Die US 4,419,188 A beschreibt ein Verfahren zur Extraktivdestillation in einer Vielzahl von Destillationskolonnen, worin eine Vielzahl von thermisch gekoppelten Extraktivdestillationsschritten durchgeführt werden.

[0010] Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung,

ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, wonach die in der Extraktivdestillation störenden Nebenkomponenten zu Roh-C₄-Schnitten in technisch einfacher Weise, mit niedrigen Investitions- und Energiekosten abgetrennt werden können, wodurch die Standzeit der Extraktivdestillationskolonne erhöht wird.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Bereitstellung eines dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnittes als Einsatzstrom für eine Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel,

[0012] ausgehend von einem flüssigen Roh-C₄-Schnitt als Feedstrom, enthaltend neben Butanen, Butenen und 1,3-Butadien C₃-Kohlenwasserstoffe, C₄-Oligomere und -Polymere, sowie C₅₊-Kohlenwasserstoffe, wobei der gereinigte dampfförmige Roh-C₄-Schnitt

- weniger als zwei Drittel der im Feedstrom enthaltenen C₅₊-Kohlenwasserstoffe und
- weniger als 5 Gew.-% der im Feedstrom enthaltenen C₄-Oligomere und -Polymere

enthält, mit den Verfahrensschritten

1) Abtrennung der C₄-Oligomere und -Polymere sowie der C₅₊-Kohlenwasserstoffe, jeweils bis auf die vorstehend für den dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt angegebenen Restgehalte, und

2) Verdampfen des flüssigen Roh-C₄-Schnittes in einem Verdampferkessel

das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem Verdampferkessel eine Abtriebskolonne mit einer oder mehreren Trennstufen zugeordnet ist, der der flüssige C₄-Schnitt im oberen Bereich derselben zugeführt wird, die im unteren Bereich derselben in direktem Gas- und Flüssigkeitsaustausch mit dem Verdampferkessel steht und aus der im oberen Bereich derselben der dampfförmige gereinigte Roh-C₄-Schnitt abgezogen wird, wobei die Abtriebskolonne ohne Kondensator am Kolonnenkopf betrieben wird.

[0013] Es wurde gefunden, dass es möglich ist, in technisch einfacher und energetisch wenig aufwändiger Weise die Hochsiederabtrennung im Verdampferkessel zu erhöhen und dabei gleichzeitig den Verlust an C₄-Kohlenwasserstoffen über den Purgestrom aus dem Verdampferkessel zu reduzieren, indem dem Verdampferkessel eine Abtriebskolonne zugeordnet wird.

[0014] Hierbei ist es möglich, insbesondere für den Bau von Neuanlagen, die Abtriebskolonne auf den Verdampferkessel aufzusetzen, das heißt Verdampferkessel und Abtriebskolonne in einen einzigen Apparat zu integrieren.

[0015] In einer anderen Ausführungsform, insbesondere für bestehende Anlagen, ist es auch möglich, dem Verdampferkessel eine Abtriebskolonne beizutragen,

das heißt Verdampferkessel und Abtriebskolonne als getrennte Apparate vorzusehen.

[0016] Verdampferkessel sind in der Verfahrenstechnik bekannte einfache Apparate. Sie umfassen in der Regel einen Kessel, in dem sich eine Gasphase von einer Flüssigphase trennen kann, sowie eine Wärmetauscher, der innerhalb oder außerhalb des Kessels angeordnet ist.

[0017] Erfindungsgemäß wird dem Verdampferkessel eine Abtriebskolonne zugeordnet.

[0018] Da die Abtriebskolonne und der Verdampferkessel lediglich zur Abreicherung an Hochsiedern vorgesehen ist, ist es möglich die Abtriebskolonne in einfacher Weise, ohne Kondensator am Kolonnenkopf, zu betreiben.

[0019] Ein typischer Roh-C₄-Schnitt aus einem Naphtha Cracker weist die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten auf:

20 25 30 35 40	Propan	0 - 0,5
	Propen	0 - 0,5
	Propadien	0 - 0,5
	Propin	0 - 0,5
	n-Butan	3 - 10
	i-Butan	1 - 3
	1-Buten	10 - 20
	i-Buten	10 - 30
	trans-2-Buten	2 - 8
	cis-2-Buten	2 - 6
	1,3-Butadien	35 - 65
	1,2-Butadien	0,1 - 1
	Ethylacetylen	0,1 - 2
	Vinylacetylen	0,1 - 3
	C5	0 - 0,5

[0020] Roh-C₄-Schnitte aus Naphtha-Crackern enthalten somit überwiegend Butane, Butene und 1,3-Butadien. Darüber hinaus sind geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen enthalten. C₄-Acetylene sind häufig bis zu einem Anteil von 5 Gew.-% oder auch bis zu 2 Gew.-% enthalten.

[0021] Für die eingangs definierte Extraktivdestillation kommen als selektive Lösungsmittel generell Substanzen oder Gemische in Frage, die einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch sowie eine größere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen und Dreibindungen als zu einfachen Doppelbindungen sowie Einfachbindungen aufweisen, bevorzugt dipolare, besonders bevorzugt dipolaraprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

[0022] Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfundungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im Allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

[0023] Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Lösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

[0024] Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, bevorzugt in wässriger Lösung, insbesondere mit 8 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

[0025] Um Probleme in der Extraktivdestillation zu vermeiden, soll derselben als Einsatzstrom ein dampfförmiger gereinigter Roh-C₄-Schnitt zugeführt werden, der weniger als 50

[0026] Gew.-ppm C₃-Kohlenwasserstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des gereinigten dampfförmigen Roh-C₄-Schnittes, weniger als zwei Drittel der im Feedstrom enthaltenden C₅₊-Kohlenwasserstoffe und weniger als 5 Gew.-% der im Feedstrom enthaltenen C₄-Oligomere und -Polymere enthält.

[0027] Es wurde gefunden, dass es möglich ist, die Hochsiederabtrennung in einfacher Weise zu verbessern, indem dem Verdampferkessel eine Abtriebskolonne zugeordnet wird.

[0028] Darüber hinaus ist im erfundungsgemäßen Verfahren die Abtrennung von gegenüber 1,3-Butadien hochsiedenden Komponenten aus dem C₄-Schnitt mit wesentlich weniger Verlust an Wertprodukt, C₄-Kohlenwasserstoffen möglich.

[0029] Bevorzugt werden die C₃-Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt auf weniger als 10 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnittes, oder auch weiter bevorzugt auf weniger als 4 Gew.-ppm, in einer dem Verdampferkessel vorgeschalteten Destillationskolonne abgereichert.

[0030] Weiter bevorzugt werden die C₅₊-Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt auf weniger als die Hälfte der im Feedstrom enthaltenen C₅₊-Kohlenwasserstoffe abgereichert.

[0031] Die Abtriebskolonne wird bevorzugt bei einem Kopfdruck im Bereich von 3 bis 7 bar absolut, weiter bevorzugt bei einem Kopfdruck im Bereich von 4,5 bis 5,5 bar absolut, betrieben.

[0032] Die Abtriebskolonne weist insbesondere 1 bis 15 theoretische Böden auf.

[0033] Die Erfindung wird im Folgenden mit einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0034] Die Zeichnungen zeigen im Einzelnen

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Verdampferkessels mit aufgesetzter Abtriebskolonne und

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Verdampferkessels mit beigeordneter Abtriebskolonne.

[0035] Die schematische Darstellung in Fig. 1 zeigt einen Verdampferkessel, VK, an dessen oberen Ende sich eine Abtriebskolonne K anschließt, dergestalt, dass der Verdampferkessel VK und die Abtriebskolonne K einen einzigen Apparat bilden. Am unteren Ende des Verdampferkessels VK ist ein Sumpfverdampfer vorgesehen.

[0036] Der Abtriebskolonne K wird im oberen Bereich derselben der flüssige Roh-C₄-Schnitt als Strom 1 zugeführt, und am Kopf der Abtriebskolonne K der gereinigte Roh-C₄-Schnitt, Strom 2, abgezogen.

[0037] Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante, bei der der Verdampferkessel VK und die Abtriebskolonne K als getrennte Apparate ausgebildet sind, und wobei ein direkter Gas- und Flüssigkeitsaustausch am oberen Ende des Verdampferkessels VK mit der Abtriebskolonne K vorgesehen ist.

[0038] Der Verdampferkessel VK ist mit einem Sumpfverdampfer S ausgestattet.

[0039] Der Abtriebskolonne K wird im oberen Bereich derselben der flüssige C₄-Schnitt als Strom 1 zugeführt und als Kopfstrom der dampfförmige gereinigte Roh-C₄-Schnitt, Strom 2, abgezogen.

Ausführungsbeispiele

[0040] Ausgegangen wird von einem flüssigen Roh-C₄-Schnitt als Feedstrom für eine 100 kt/Jahr-Anlage, enthaltend 200 ppm Propan, 400 ppm Propen, 300 ppm Propadien, 400 ppm Propin, 2,0 % n-Butan, 6,0 % iso-Butan, 19,0 % n-Buten, 28,3 % iso-Buten, 5,5 % trans-2-Buten, 4,4 % cis-2-Buten, 39,0 % Butadien-1,3, 0,2 % Butadien-1,2, 1200 ppm Butin-1, 4500 ppm Vinylacetylen und je 1000 ppm iso-Pentan, 3-Methylbuten-1 und 2-Methylbuten-2, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Feedstromes. C₄-Oligomere und Polymere können je nach Lager und Transportbedingungen im %-Bereich enthalten sein. Um in einer Extraktivdestillation als Feedstrom eingesetzt werden zu können, wird der obige Roh-C₄-Schnitt einer Vorreinigung unterworfen, zum Vergleich in einer Anlage mit einer Destillationskolonne, in

der die C₃-Kohlenwasserstoffe über Kopf abtrennt und die übrigen Komponenten über Sumpf abgezogen werden, worauf der Sumpfstrom zwecks Abtrennung der gegenüber 1,3-Butadien hochsiedenden Komponenten ei-

nem Verdampferkessel zugeführt wird, d. h. einem Apparatur mit einer einzigen Trennstufe. Im Verdampferkessel wird der an C_3 -Komponenten abgereicherte Roh- C_4 -Strom nahezu vollständig verdampft, und mengenstromgeregt ausgeschleust, so dass die gegenüber 1,3-Butadien hochsiedenden C_5 -Komponenten im verbleibenden flüssigen Anteil nicht über 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewichts dem Verdampferkessel zugeführten Roh- C_4 -Schnittes, liegen, um den Verlust an C_4 -Komponenten im flüssigen Rückstand klein zu halten. Der Anteil der im flüssigen Rückstand enthaltenen Oligomere und Polymere ist wegen des geringeren Dampfdruckes deutlich größer. Der im Verdampferkessel verbleibende Flüssigkeitsstrom wird als Purgestrom ausgeschleust.

[0041] Nach dem erfindungsgemäßen Beispiel wird derselbe Roh-C₄-Schnitt als Feedstrom einem Verdampferkessel VK zugeführt, auf den eine Abtriebskolonne K mit 5 theoretischen Trennstufen aufgesetzt ist, der der flüssige C₄-Schnitt 1 im oberen Bereich derselben zugeführt wird und aus der am oberen Ende derselben der dampfförmige gereinigte Roh-C₄-Schnitt 2 abgezogen wird, wobei die Abtriebskolonne K ohne Kondensator am Kolonnenkopf betrieben wird. Eine derartige Anlage ist schematisch in Figur 1 dargestellt.

[0042] Gemäß dem Stand der Technik werden weniger als 5 % der im C₄-Schnitt enthaltenen C₅-Komponenten über den Rückstandsstrom (=Purgestrom) abgetrennt, während nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mehr als ein Drittel der im Feedstrom enthaltenden C₅₊-Kohlenwasserstoffe und mehr als 95 Gew.-% der im Feedstrom enthaltenen C₄-Oligomere und -Polymere über Sumpf im Rückstandsstrom ausgeschleust werden.

[0043] Der Rückstandsstrom (aus dem Verdampferkessel) beträgt nach dem Stand der Technik 160 kg/h, mit einem Anteil von 1,3-Butadien von 38,6 Gew.-%.

[0044] Dem gegenüber betrug der Rückstandsstrom (Sumpfstrom) aus der Destillationskolonne nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwar ebenfalls 160 kg/h, jedoch mit nur 23 Gew.-% 1,3-Butadien. Die Ausbeute an 1,3-Butadien in der Vordestillation (1,3-Butadien im gereinigten C₄-Schnitt bezogen auf 1,3-Butadien im Roh-C₄-Schnitt) betrug nach dem Stand der Technik 99,29 %, gegenüber 99,49 % nach dem erfindungsgemäßen Beispiel. Das heißt, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine höhere Ausbeute an Wertprodukt 1,3-Butadien erreicht.

[0045] Als weiterer Vorteil wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigter Roh-C₄-Schnitt mit höherem Reinheitsgrad, gegenüber dem Verfahren nach dem Stand der Technik abgetrennt. Bei 32 t/h Roh-C₄ Feed mit insgesamt 3000 Gew.-% ppm C₅-Komponenten (hinzzu können weitere Anteile an C₆-Komponenten sowie Oligomere und Polymere kommen, die hier nicht berücksichtigt sind) werden 94,16 kg/h C₅-Komponenten gemäß Stand der Technik der Extraktivdestillation zugeföhrt. Im erfindungsgemäßen Fall werden dagegen nur 55,1 kg/h C₅-Komponenten der Extraktivdestillation zu-

gefährden. Da weniger C₅-Komponenten aus der Vordestillation der Extraktivdestillation zugeführt werden, verringert sich auch entsprechend in der Extraktivdestillation bzw. der anschließenden Reindestillation der Verlust an 1,3-Butadien. Bezogen auf das Reinformprodukt (Rein-1,3-Butadien) aus der gesamten Extraktivdestillation inklusive Vordestillation beträgt die Ausbeute an 1,3-Butadien (gerechnet als 100 % 1,3-Butadien) gemäß Stand der Technik 96,47 % und im erfindungsgemäßen Fall 96,66 %.

[0046] In einer oben angegebenen Großanlage mit 100 kt/a ist der Verlust an Wertprodukt 1,3-Butadien somit um ca. 192 t/Jahr im Verfahren gemäß Stand der Technik größer als im erfindungsgemäßen Verfahren.

[0047] Indem das Lösungsmittel einen geschlossenen Kreislauf bildet, wird durch die vorherige Abtrennung störender Komponenten und Verunreinigungen dasselbe sauber gehalten, wodurch der Regenerieraufwand klein gehalten wird. Gleichzeitig werden die Verschmutzung der Extraktivdestillationsanlage (Fouling der Betten in den Kolonnen) sowie die Schaumbildung niedrig gehalten. Dadurch ist weniger Antischaummittel erforderlich mit entsprechend niedrigeren Kosten. Vermindertes Fouling vermindert den Reinigungsaufwand bei einer Abstellung. Jede Abstellung bedeutet einen Produktionsausfall von für ca. 2 Wochen; dazu addiert sich der Reinigungsaufwand. Dies führt zu Kosten im 7-stelligen Bereich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung einer Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien, mit einem gereinigten dampfförmigen Roh-C₄-Schnitt (2) als Einsatzstrom, wobei der gereinigte dampfförmige Roh-C₄-Schnitt, ausgehend von einem flüssigen Roh-C₄-Schnitt (1) als Feedstrom, enthaltend neben Butanen, Butenen und 1,3-Butadien C₃-Kohlenwasserstoffe, C₄-Oligomere und -Polymere, sowie C₅₊-Kohlenwasserstoffe, in einem Verfahren mit den Verfahrensschritten

- 1) Abtrennung der C₄-Oligomere und -Polymere sowie der C₅₊-Kohlenwasserstoffe, jeweils bis auf die vorstehend für den dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt angegebenen Restgehalte, und
- 2) Verdampfen des flüssigen Roh-C₄-Schnittes in einem Verdampferkessel (VK),

erhalten wird und wobei der gereinigte dampfförmige Roh- C_4 -Schnitt

- weniger als zwei Drittel der im Feedstrom enthaltenden C_{5+} -Kohlenwasserstoffe und
- weniger als 5 Gew.-% der im Feedstrom enthaltenen C_4 -Oligomere und -Polymere

enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

dem Verdampferkessel (VK) eine Abtriebskolonne (K) mit einer oder mehreren Trennstufen zugeordnet ist, der der flüssige C₄-Schnitt (1) im oberen Bereich derselben zugeführt wird, die im unteren Bereich derselben in direktem Gas- und Flüssigkeitsaustausch mit dem Verdampferkessel (VK) steht und aus der im oberen Bereich derselben der dampfförmige gereinigte Roh-C₄-Schnitt (2) abgezogen wird, wobei die Abtriebskolonne (K) ohne Kondensator am Kolonnenkopf betrieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtriebskolonne (K) auf den Verdampferkessel aufgesetzt ist. 15

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtriebskolonne (K) dem Verdampferkessel (VK) als getrennter Apparat beigeordnet ist. 20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die C₃-Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt auf weniger als 10 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnittes in einer dem Verdampferkessel (VK) vorgeschalteten Destillationskolonne, abgereichert werden. 25

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die C₃-Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt auf weniger als 4 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnittes, abgereichert werden. 30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die C₅₊-Kohlenwasserstoffe im dampfförmigen gereinigten Roh-C₄-Schnitt auf weniger als die Hälfte der im Feedstrom enthaltenen C₅₊-Kohlenwasserstoffe abgereichert werden. 35

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtriebskolonne (K) bei einem Kopfdruck im Bereich von 3 bis 7 bar absolut betrieben wird. 40

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtriebskolonne (K) bei einem Kopfdruck im Bereich von 4,5 bis 5,5 bar absolut betrieben wird. 45

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abtriebskolonne (K) 1 bis 15 theoretische Böden aufweist. 50

55

Claims

1. A process for conducting an extractive distillation with a selective solvent to obtain crude 1,3-butadiene, with a purified vaporous crude C₄ cut (2) as a use stream, in which the purified vaporous crude C₄ cut, proceeding from a liquid crude C₄ cut (1) as a feed stream, comprising not only butanes, butenes and 1,3-butadiene but also C₃ hydrocarbons, C₄ oligomers and polymers, and C₅₊ hydrocarbons, is obtained in a process comprising the process steps of

- 1) removing the C₄ oligomers and polymers and the C₅₊ hydrocarbons, in each case down to the residual contents specified above for the vaporous purified crude C₄ cut, and
- 2) vaporizing the liquid crude C₄ cut in a vaporizer vessel (VK),

and in which said purified vaporous crude C₄ cut comprises

- less than two thirds of the C₅₊ hydrocarbons present in the feed stream and
- less than 5% by weight of the C₄ oligomers and polymers present in the feed stream,

wherein

the vaporizer vessel (VK) is assigned a stripping column (K) having one or more plates, to which the liquid C₄ cut (1) is supplied in the upper region thereof, which is in direct gas and liquid exchange with the vaporizer vessel (VK) in the lower region thereof, and from which the vaporous purified crude C₄ cut (2) is drawn off in the upper region thereof, the stripping column (K) being operated without a condenser at the top of the column.

2. The process according to claim 1, wherein the stripping column (K) is placed atop the vaporizer vessel.

3. The process according to claim 1, wherein the stripping column (K) is associated with the vaporizer vessel (VK) as a separate apparatus.

4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the C₃ hydrocarbons are depleted in the vaporous purified crude C₄ cut to less than 10 ppm by weight, based on the total weight of the vaporous purified crude C₄ cut in a distillation column connected upstream of the vaporizer vessel (VK).

5. The process according to claim 4, wherein the C₃ hydrocarbons in the vaporous purified crude C₄ cut are depleted to less than 4 ppm by weight, based on the total weight of the vaporous purified crude C₄ cut.

6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein in the C_{5+} hydrocarbons in the vaporous purified crude C_4 cut are depleted to less than half of the C_{5+} hydrocarbons present in the feed stream.

7. The process according to any of claims 1 to 6, wherein in the stripping column (K) is operated at a top pressure in the range from 3 to 7 bar absolute.

8. The process according to claim 7, wherein the stripping column (K) is operated at a top pressure in the range from 4.5 to 5.5 bar absolute.

9. The process according to any of claims 1 to 8, wherein in the stripping column (K) has 1 to 15 theoretical plates.

Revendications

1. Procédé pour réaliser une distillation extractive à l'aide d'un solvant sélectif, pour produire du 1,3-butadiène brut, avec une fraction (2) brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 comme flux de départ, la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 étant obtenue, partant d'une fraction (1) brute liquide en C_4 comme flux d'alimentation, contenant, outre des butanes, des butènes et du 1,3-butadiène, des hydrocarbures en C_3 , des oligomères et des polymères en C_4 ainsi que des hydrocarbures en C_{5+} , dans un procédé présentant les étapes de procédé

1) séparation des oligomères et des polymères en C_4 ainsi que des hydrocarbures en C_{5+} , à chaque fois jusqu'aux teneurs résiduelles indiquées précédemment pour la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 et
2) évaporation de la fraction liquide brute en C_4 dans une cuve d'évaporation (VK),

et la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur en C_4 contenant

- moins de deux tiers des hydrocarbures en C_{5+} contenus dans le flux d'alimentation et
- moins de 5% en poids des oligomères et polymères

en C_4 contenus dans le flux d'alimentation, **caractérisé en ce que** une colonne d'épuisement (K), présentant un ou plusieurs étages de séparation, dans laquelle est introduite la fraction (1) liquide en C_4 dans la partie supérieure, qui est en échange direct gazeux et liquide, dans la partie inférieure, avec la cuve d'évaporation (VK) et à partir de laquelle, dans la partie supérieure, on soutire la fraction (2) brute en C_4 purifiée sous forme de vapeur, est associée à la cuve d'évaporation (VK), la colonne d'épuise-

ment (K) étant exploitée sans condensateur en tête de colonne.

5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) est placée sur la cuve d'évaporation.

10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) est adjointe à la cuve d'évaporation (VK) sous forme d'appareil séparé.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures en C_3 dans la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 , sont épuisés jusqu'à moins de 10 ppm en poids par rapport au poids total de la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 dans une colonne de distillation disposée en amont de la cuve d'évaporation (VK).

20. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures en C_3 dans la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 , sont épuisés jusqu'à moins de 4 ppm en poids par rapport au poids total de la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 .

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les hydrocarbures en C_{5+} dans la fraction brute, purifiée, sous forme vapeur, en C_4 sont épuisés à moins de la moitié des hydrocarbures en C_{5+} contenus dans le flux d'alimentation.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) est exploitée à une pression de tête dans la plage de 3 à 7 bars absolus.

35. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) est exploitée à une pression de tête dans la plage de 4,5 à 5,5 bars absolus.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) présente 1 à 15 plateaux théoriques.

45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) présente 1 à 15 plateaux théoriques.

50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) présente 1 à 15 plateaux théoriques.

55. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colonne d'épuisement (K) présente 1 à 15 plateaux théoriques.

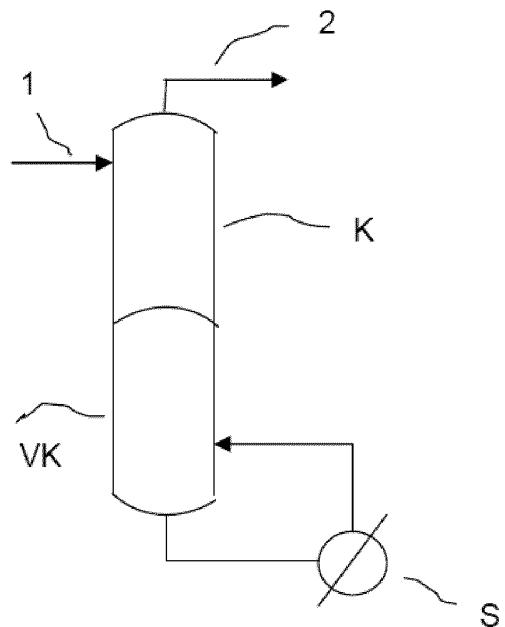


FIG. 1

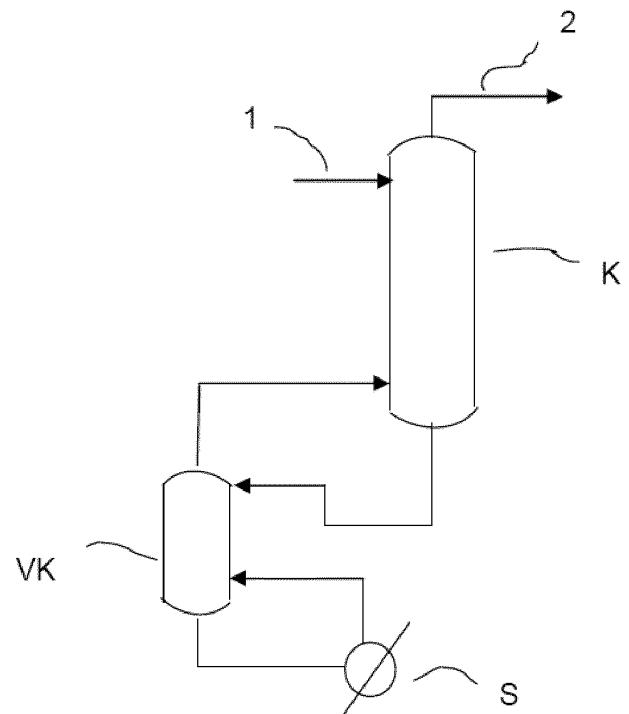


FIG. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4419188 A [0009]