

(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  
31. Mai 2018 (31.05.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/095840 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/48 (2006.01) C07C 7/11 (2006.01)  
C07C 7/08 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)  
C07C 7/10 (2006.01) B01D 3/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/079718

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. November 2017 (20.11.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16199932.1 22. November 2016 (22.11.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056  
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: BALEGEDDE RAMACHANDRAN, Raga-  
vendra Prasad; Chenover Strasse 2, 67117 Limburger-  
hof (DE). DEUBLEIN, Stephan; Adolf-Cuntz-Strasse 18a,  
67376 Harthausen (DE). JOSCH, Jan Pablo; Hans-Gei-  
ger-Str. 50, 67434 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: SCHUCK, Alexander; Isenbruck Bösl Hörschler  
LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Land-  
straße 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, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,3-BUTADIENE FROM N-BUTENES BY OXIDATIVE DEHYDROGENATION, COM-  
PRISING FURAN REMOVAL IN THE PROCESSING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,3-BUTADIEN AUS N-BUTENEN DURCH OXIDATIVE  
DEHYDRIERUNG UMFASSEND EINE FURAN-ABTRENNUNG BEI DER AUFARBEITUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing butadiene from n-butenes, having the following steps: A) providing a feed gas flow a containing n-butenes; B) feeding the feed gas flow a containing n-butenes and feeding a gas containing oxygen into at least one oxidative dehydrogenation zone and oxidatively dehydrogenating n-butenes to form butadiene, wherein a product gas flow b containing butadiene is obtained; Ca) cooling the product gas flow b in one or more cooling stages by bringing said product gas flow into contact with a circulated coolant, wherein an aqueous condensate d a is obtained, Cb) compressing the remaining product gas flow b in at least one compression stage and optionally at least one cooling stage, wherein an aqueous condensate c1 b and a gas flow c2 containing butadiene are obtained; Da) removing non-condensable and low-boiling gas constituents as a gas flow d2 from the gas flow c2 by absorption of the C<sub>4</sub> hydrocarbons comprising butadiene and n-butenes in an absorbent, wherein an absorbent flow laden with C<sub>4</sub> hydrocarbons is obtained, and Db) subsequently desorbing the C<sub>4</sub> hydrocarbons from the laden absorbent flow in a desorption column, wherein a C<sub>4</sub> product gas flow d1 is obtained; E) optionally scrubbing the C<sub>4</sub> product gas flow d1 with an aqueous flow, wherein a C<sub>4</sub> product gas flow e1 depleted of secondary components is obtained; F) splitting the C<sub>4</sub> product flow d1 or e1, by extractive distillation with a water-containing extracting agent that is selective for butadiene, into a material flow f1 containing butane and 2-butenes, a material flow f2 containing butadiene and a material flow f3 containing the water-containing extracting agent and butadiene; G) removing a material flow g1, which is enriched in furan and which contains butadiene, water and the extracting agent, from the material flow f3, wherein the water-containing extracting agent is recovered; H) removing a material flow h1 containing furan and water from the material flow g1, wherein a material flow h2 containing butadiene is obtained.

(57) Zusammenfassung: 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, erhalten wird; Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten Kühlmittel, wobei ein wässriges Kondensat d a erhalten wird, Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe, wobei ein wässriges Kondensat c1 b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien erhalten wird; Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom erhalten wird, und Db) anschließende Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen

WO 2018/095840 A1

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).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird; E) optional Waschen des C<sub>4</sub>-Produktgasstroms d1 mit einem wässrigen Strom, wobei ein an Nebenkomponenten abgereicherter C<sub>4</sub>-Produktgasstrom e1 erhalten wird. F) Auftrennung des C<sub>4</sub>-Produktstroms d1 bzw. e1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven wasserhaltigen Extraktionsmittel in einen Butan und 2-Butene enthaltenden Stoffstrom f1, einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2 und einen das wasserhaltige Extraktionsmittel und Butadien enthaltenden Stoffstrom f3; G) Abtrennung eines an Furan angereicherten, Butadien, Wasser und das Extraktionsmittel enthaltenden Stoffstroms g1 aus dem Stoffstrom f3, wobei das wasserhaltige Extraktionsmittel zurückgewonnen wird. H) Abtrennung eines Furan und Wasser enthaltenden Stoffstroms h1 aus dem Stoffstrom g1 wobei eine Butadien enthaltender Stoffstroms h2 gewonnen wird.

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butenen durch oxidative Dehydrierung umfassend eine Furan-Abtrennung bei der Aufarbeitung.

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butenen durch oxidative Dehydrierung (ODH) umfassend eine Furan-Abtrennung bei der Aufarbeitung des Produktgasgemischs der Dehydrierung.

10

Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie und wird beispielsweise zur Herstellung von Synthetikautschuken (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-Hexamethyldiamin (über 1,4-Dichlorbuten und Adipinsäuredinitril) umgesetzt. Durch Dimerisierung von Butadien kann ferner Vinylcyclohexen erzeugt werden, welches zu Styrol dehydriert werden kann.

15

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<sub>5</sub>- und höheren Kohlenwasserstoffen an.

20

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<sub>4</sub>-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.

25

30

35

Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Butenen zu Butadien sind grundsätzlich bekannt. Derartige Verfahren umfassen häufig die nachstehenden Schritte:

40

- 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, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;

5

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

10

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, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;

15

Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und ein Gasstrom d2 erhalten werden, und

20

Db) anschließende Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird;

25

E) Auftrennung des C<sub>4</sub>-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;

30

F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms e1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom f1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2.

US 2012/0130137A1 beispielsweise beschreibt ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Butenen zu Butadien unter Verwendung von Katalysatoren, die Oxide von Molybdän, Bismut und in der Regel weiteren Metallen enthalten.

35

In Absatz [0122] wird auch auf die Problematik der Nebenprodukte hingewiesen. Insbesondere werden Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon und Fluorenon genannt, die typischerweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,10 Vol.-% im Produktgas vorliegen. In den Absätzen [0124] bis [0126] wird empfohlen, die heißen Reaktorausstragsgase direkt durch Kontakt mit einer Kühlflüssigkeit (Quench-Turm) auf zunächst 5 bis 100°C abzukühlen. Als Kühlflüssigkeiten werden Wasser oder wässrige Alkali-Lösungen genannt. Ausdrücklich wird die Problematik von Verstopfungen im Quench durch Hochsieder aus dem Produktgas oder durch Polymerisationspro-

40

dukte hochsiedender Nebenprodukte aus dem Produktgas erwähnt, weshalb es vorteilhaft sei, dass hochsiedende Nebenprodukte so wenig wie möglich aus dem Reaktionsteil in den Kühlungsteil (Quench) ausgetragen werden.

- 5 JP 2011-132218 begrenzt den iso-Buten-Gehalt im Feed, da bekannt ist, dass iso-Buten Oxygenate bildet. Die Abtrennung von aus iso-Buten oder n-Butenen gebildeten Oxygenaten wird aber nicht beschrieben.

10 Furan wird in oxidativen Dehydrogenierungen von n-Butenen zu Butadien gebildet. Es kann während der Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien in Anwesenheit von Sauerstoff aus n-Butenen oder 1,3-Butadien gebildet werden. Furan kann sich in der Extraktivdestillation anreichern und in hohen Konzentrationen zu Fouling führen.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Butadien durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen und anschließender Aufarbeitung des C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffs und Nebenprodukte enthaltenden Produktgasstroms bereitzustellen, bei dem die Anreicherung von Furan bei der Aufarbeitung vermieden wird.

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

- A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a;
- 25 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, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- 30 Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten Kühlmittel, wobei Wasserdampf und zumindest ein Teil der hochsiedenden Nebenkomponenten kondensieren und ein wässriges Kondensat c1a erhalten wird;
- 35 Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe, wobei ein wässriges Kondensat c1b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- 40

- 5 Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und ein Gasstrom d2 erhalten werden, und
- 10 Db) anschließende Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird;
- E) optional Waschen des C<sub>4</sub>-Produktgasstroms d1 mit einem wässrigen Strom, wobei ein an Nebenkomponenten angereicherter C<sub>4</sub>-Produktgasstrom e1 und ein mit Nebenkomponenten beladener wässriger Strom e2 erhalten werden;
- 15 F) Auftrennung des C<sub>4</sub>-Produktgasstroms d1 bzw. e1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven wasserhaltigen Extraktionsmittel in einen Butan und 2-Butene enthaltenden Stoffstrom f1, einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2 und einen das wasserhaltige Extraktionsmittel und Butadien enthaltenden Stoffstrom f3;
- 20 G) Abtrennung eines an Furan angereicherten, Butadien, Wasser und das Extraktionsmittel enthaltenden Stoffstroms g1 aus dem Stoffstrom f3, wobei das wasserhaltige Extraktionsmittel zurückgewonnen wird.

25 Erfindungsgemäß wird die Anreicherung von Furan in der Extraktivdestillation vermieden.

Im Allgemeinen wird in Schritt F) ein im Wesentlichen aus Butadien bestehender Strom f2 einer Extraktivdestillationskolonne als Seitenabzugsstrom entnommen. Vorzugsweise wird dieser in einer weiteren Destillationskolonne (Butadien-Reindestillationskolonne) weiter aufgereinigt. Der Strom f2 kann als Nebenkomponenten Wasser, das Extraktionsmittel und Furan enthalten. Der Butadiengehalt des Stroms f2 beträgt im Allgemeinen > 98 Gew.-%. Der weiteren Destillationskolonne (Butadien-Reindestillationskolonne) wird ein Butadien mit einer Reinheit von im Allgemeinen > 99 Gew.-% als Wertproduktstrom entnommen, im Allgemeinen als Kopfabzugsstrom. Im Sumpfabzugsstrom dieser weiteren Kolonne sind Wasser, Extraktionsmittel und Furan gegenüber dem Zulaufstrom f2 angereichert. Der Sumpfabzugsstrom der weiteren Destillationskolonne wird, im Allgemeinen als Seitenzulaufstrom, in die Extraktivdestillationskolonne zurückgeführt.

40 Die Extraktivdestillationskolonne wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 250°C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 210°C, einer Kopf-temperatur 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.

Die weitere Destillationskolonne (Butadien-Reindestillationskolonne) weist im Allgemeinen 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 30 theoretische Böden auf und wird im Allgemeinen bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 30 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70°C und einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 30 bis 50°C, vorzugsweise von 30 bis 40°C betrieben. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 6 bar, vorzugsweise von 3 bis 5 bar.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt G) der Stoffstrom g1 als Seitenabzugsstrom einer Destillationskolonne und das wasserhaltige Extraktionsmittel als Sumpfabzugsstrom dieser Destillationskolonne gewonnen.

Der am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne gewonnene Stoffstrom f3 enthält im Allgemeinen das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und geringe Mengen an Furan und wird einer Destillationskolonne (Extraktionsmittel-Rückgewinnungskolonne) zugeführt. In der bevorzugten Ausführungsform wird der Stoffstrom g1 enthaltend Butadien, Wasser und Extraktionsmittel, der stark an Furan angereichert ist, als Seitenabzugsstrom gewonnen. Der Furangehalt des Seitenabzugsstroms beträgt im Allgemeinen > 5 Gew.-% und kann > 10 Gew.-% betragen. Am Sumpf der Destillationskolonne fällt ein Extraktionsmittel und Wasser enthaltender Stoffstrom an, der auf die Extraktivdestillationskolonne gegeben wird. Der gasförmige Kopfabzugsstrom weist annähernd die Zusammensetzung des Sumpfabzugsstroms der Extraktivdestillationskolonne auf und wird in den Sumpf der Extraktivdestillationskolonne zurückgeführt. In einer Variante wird die Extraktionsmittel-Rückgewinnungskolonne bei einem niedrigeren Druck als die Extraktivdestillationskolonne betrieben. Dann wird der gasförmige Kopfabzugsstrom mit einem Kompressor komprimiert, bevor er in den Sumpf der Extraktivdestillationskolonne eingespeist wird.

Diese Destillationskolonne (Extraktionsmittel-Rückgewinnungskolonne) weist im Allgemeinen 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 25 theoretische Böden auf und wird im Allgemeinen bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 230°C, vorzugsweise von 120 bis 190°C und einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 60 bis 160°C, vorzugsweise von 80 bis 130°C betrieben. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 10 bar, vorzugsweise von 2,5 bis 6 bar.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Verfahren den zusätzlichen Schritt H) auf:

H) Abtrennung eines Furan und Wasser enthaltenden Stoffstroms h1 aus dem Stoffstrom g1, wobei eine Butadien enthaltender Stoffstrom h2 gewonnen wird.

Besonders bevorzugt wird in Schritt H) in einer Waschkolonne aus dem Stoffstrom g1 das Extraktionsmittel durch Waschen mit Wasser abgetrennt und aus dem Kopfabzugsstrom der

Waschkolonne der Furan und Wasser enthaltende Stoffstrom h1 auskondensiert, wobei der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 verbleibt.

5 Der Strom g1 wird dazu in eine Waschkolonne eingespeist, in der das Extraktionsmittel mit einem Wasserstrom rückgewaschen wird. Das Massenverhältnis von Strom g1 zum Wasserstrom beträgt im Allgemeinen 10 : 1 bis 0,1 : 1. Am Kopf der Waschkolonne wird ein Strom aus Butadien, Wasser und Furan erhalten. Am Sumpf der Waschkolonne wird ein Strom aus Wasser und Extraktionsmittel erhalten, der in die Extraktionsmittel-Rückgewinnungskolonne eingespeist wird.

10 Die Waschkolonne Q wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 180°C, insbesondere von 120 bis 150°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 100 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar, insbesondere von 2,5 bis 6 bar betrieben. Die Waschkolonne Q weist im Allgemeinen 2 bis 20, vorzugsweise  
15 3 bis 7 theoretische Böden auf.

Der Kopfabzugsstrom der Waschkolonne enthält im Allgemeinen 10 bis 50 Gew.-% Butadien, 30 bis 80 Gew.-% Wasser und 1 bis 20 Gew.-% Furan. In einem nachgeschalteten Kondensator werden Wasser und Furan aus diesem Strom auskondensiert, wobei ein flüssiger Strom h1, der  
20 im Wesentlichen aus Wasser und Furan besteht, und ein gasförmiger Butadienstrom h2 anfallen. Der gasförmige Butadienstrom h2 kann noch Furan, Höhersieder (z.B. Pentane) und Wasser enthalten. Der flüssige Strom enthält im Allgemeinen 10 bis 25 Gew.-% Furan und 75 bis 90 Gew.-% Wasser. Der gasförmige Butadienstrom h2 enthält im Allgemeinen 90 bis 98 Gew.-% Butadien, 0,5 bis 5 Gew.-% Furan, 0,5 bis 5 Gew.-% Höhersieder und 0,1 bis 2  
25 Gew.-% Wasser.

In einer Ausführungsform des Verfahrens wird der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 in Schritt G) zurückgeführt.

30 In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 in Schritt Cb) zurückgeführt.

In der Abkühlstufe Ca) wird vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel verwendet. Organische Lösungsmittel weisen im Allgemeinen ein sehr viel höheres Lösungsvermögen für die  
35 hochsiedenden Nebenprodukte, die in den dem ODH-Reaktor nachgelagerten Anlageteilen zu Ablagerungen und Verstopfungen führen können, als Wasser oder alkalisch-wässrige Lösungen auf. Bevorzugte als Kühlmittel eingesetzte organische Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Diethylbenzole, Triethylbenzole, Diisopropylbenzole, Triisopropylbenzole und Mesitylen oder Gemische daraus. Besonders bevorzugt ist Mesitylen.  
40

Nachstehende Ausführungsformen sind bevorzugte oder besonders bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5 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.

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

15 einen Abkühlstufe Cbb) als Abkühlmittel der Stufe Ca) zugeführt.

20 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). Dabei können auf jeder der Kompressionsstufen Cba1) bis Cban) und jeder der Abkühlstufen Cbb1) bis Cbbn) wässrige Kondensate c1b anfallen.

25 Bevorzugt wird die im Abkühlschritt Ca) anfallende wässrige Phase c1a in dem optionalen Waschschrift E) verwendet.

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

35 Da1) Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,

40 Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und

45 Db) Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen besteht und weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

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

In einer Ausführungsform der Erfindung wird der in Schritt Da) enthaltene Gasstrom d2 zu mindestens 30%, bevorzugt zu mindestens 40% in den Schritt B) zurückgeführt. Das kann dann sinnvoll sein, wenn nur ein geringer Purgestrom aus dem Gasstrom d2 ausgeschleust werden muss.

5

Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt und werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Als Einsatzgasstrom 1 werden n-Butene (1-Buten und/oder cis-/trans-2-Buten) und iso-Buten enthaltende Gasgemische eingesetzt. 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<sub>4</sub>-Fraktion des Naphtha-Crackens durch Abtrennung von Butadien und iso-Buten erhalten wurde. Des Weiteren können auch Gasgemische als Eingangsgasstrom eingesetzt werden, die 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder Mischungen daraus umfassen, und die durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Eingangsgasstrom n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (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<sub>2</sub>, 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.

In einer Ausführungsform ist bevorzugt, ein sauerstoffhaltiges Gas zu verwenden, das mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 15 Vol.-% und besonders bevorzugt mehr als 20 Vol.-% molekularen Sauerstoff enthält. In einer Ausführungsform wird Luft als sauerstoffhaltiges Gas ein-

gesetzt. Die Obergrenze für den Gehalt an molekularem Sauerstoff in dem sauerstoffhaltigen Gas beträgt dann im Allgemeinen 50 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 30 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 25 Vol.-% oder weniger. Darüber hinaus können in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas beliebige Inertgase enthalten sein. Als mögliche Inertgase können Stickstoff, Argon, Neon, Helium, CO, CO<sub>2</sub> und Wasser genannt werden. Die Menge an Inertgasen in dem sauerstoffhaltigen Gas beträgt für Stickstoff im Allgemeinen 90 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 85 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 80 Vol.-% oder weniger. Im Falle anderer Bestandteile als Stickstoff in dem sauerstoffhaltigen Gas beträgt sie im Allgemeinen 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Vol.-% oder weniger.

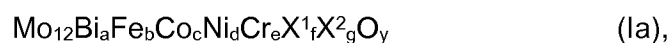
Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem Mo-Bi-O-haltigen Multimetalloxidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Im Allgemeinen enthält das Katalysatorsystem noch weitere zusätzliche Komponenten, wie beispielsweise Kalium, Cäsium, Magnesium, Zirkon, 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<sub>12</sub>BiFe<sub>0,1</sub>Ni<sub>8</sub>ZrCr<sub>3</sub>K<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub> und Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>0,1</sub>Ni<sub>8</sub>AlCr<sub>3</sub>K<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub>), US 4,424,141 (Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>P<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> + SiO<sub>2</sub>), DE-A 25 30 959 (Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>, Mo<sub>13,75</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>K<sub>0,8</sub>O<sub>x</sub>, Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> und Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>La<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>), US 3,911,039 (Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 (Mo<sub>12</sub>BiFe<sub>3</sub>Co<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>W<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>).

Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281 (Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>8</sub>Pb<sub>0,5</sub>Cr<sub>3</sub>K<sub>0,2</sub>O<sub>x</sub> und Mo<sub>12</sub>Bi<sub>b</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>3</sub>Cr<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>), US 4,336,409 (Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>6</sub>Cd<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub>), DE-A 26 00 128 (Mo<sub>12</sub>BiNi<sub>0,5</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0,5</sub>Mg<sub>7,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> + SiO<sub>2</sub>) und DE-A 24 40 329 (Mo<sub>12</sub>BiCo<sub>4,5</sub>Ni<sub>2,5</sub>Cr<sub>3</sub>P<sub>0,5</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>).

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



mit

X<sup>1</sup> = Si, Mn und/oder Al,

$X^2 =$  Li, Na, K, Cs und/oder Rb,

$0,2 \leq a \leq 1,$

$0,5 \leq b \leq 10,$

$0 \leq c \leq 10,$

5  $0 \leq d \leq 10,$

$2 \leq c + d \leq 10,$

$0 \leq e \leq 2,$

$0 \leq f \leq 10,$

$0 \leq g \leq 0,5,$

10  $y =$  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 ( $d = 0$ ). Bevorzugt 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.

15

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.

20

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.

25

Aufgrund 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 sogenannter Hotspot aus. Die Lage und Höhe des Hotspots ist durch die Reaktionsbedingungen festgelegt, aber sie kann auch durch das Verdünnungsverhältnis der Katalysatorschicht oder den Durchfluss an Mischgas reguliert werden. Die Differenz zwischen Hotspot-Temperatur und der Temperatur des Wärmeaustauschmittels liegt im Allgemeinen zwischen 1 bis 150°C, bevorzugt zwischen 10 bis 100°C und besonders bevorzugt

35

40

zwischen 20 bis 80°C. Die Temperatur am Ende des Katalysatorbettes liegt im Allgemeinen zwischen 0 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 50°C, besonders bevorzugt zwischen 1 bis 25°C oberhalb der Temperatur des Wärmeaustauschmittels.

- 5 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  
10 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,  
15 oder 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Rohrbündelreaktor untergebrachten Reaktionsrohre 15 000 bis 30 000 bzw. 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.

20 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 Eduktgas oder Komponenten aus dem Produktgas der Reaktion reagiert. Weiterhin können die Katalysatorschichten aus Vollmaterial und/oder geträgerten Schalenkatalysatoren bestehen.

25 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,  
30 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, Acrolein, Methylvinylketon, Styrol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Fluorenon, Anthrachinon und Butyraldehyd sein.  
35

Der Produktgasstrom 2 am Rektorausgang 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 Produktga-  
40

- ses 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
- 5 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
- 10 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, Xylol, Diethylbenzole, Triethylbenzole, 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.
- 15
- 25 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 Figur 1). Der Produktgasstrom 2 wird also direkt mit dem organischen
- 30 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, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol.
- 35 Bevorzugt ist ein zweistufiger Quench (umfassend die Stufen B und C gemäß Figur 1), d.h. die Stufe Ca) umfasst zwei Abkühlstufen Ca1) und Ca2), in denen der Produktgasstrom 2 mit dem organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird.
- 40 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 Kühlmittleinlass in den Quench ist  
5 so ausgelegt, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen im Bereich des Kühlmittleinlasses minimiert wird.

Im Allgemeinen wird das Produktgas 2 in der ersten Quenchstufe Ca1) 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  
10 120°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  
15 5 l/g, bevorzugt 0,001 bis 1 l/g und besonders bevorzugt 0,002 bis 0,2 l/g betragen.

In der ersten Quenchstufe Ca1) kann eine wässrige Phase anfallen. Diese kann in einem Phasenscheider abgetrennt und der Waschstufe E) zugeführt werden.

Die Temperatur des Kühlmediums 3 im Sumpf kann im Allgemeinen 27 bis 210°C, bevorzugt 45  
25 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 unbeladenerem Kühlmedium 6 konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Ablaufmenge und  
30 Zugabemenge hängt von der Dampfbeladung des Produktgases und der Produktgastemperatur am Ende der ersten Quenchstufe ab. In dem Phasentrennapparat B1 kann der Strom 3a in eine wässrige Phase 3c und eine organische Phase 3d aufgetrennt werden.

Der abgekühlte und eventuell an Nebenkomponenten abereicherte Produktgasstrom 4 kann  
35 nun einer zweiten Quenchstufe Ca2) zugeführt werden. In dieser kann er nun erneut mit einem organischen Kühlmedium 9b in Kontakt gebracht werden.

Im Allgemeinen wird das Produktgas bis zum Gasausgang der zweiten Quenchstufe Ca2) auf 5  
40 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 Kühlmittleinlass 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  
5 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.

Aufgrund von Temperatur, Druck und Wassergehalt des Produktgases 4 kommt es in der zweiten Quenchstufe C zur Kondensation von Wasser. Dabei bildet sich eine wässrige Phase 8 aus,  
10 welche bestimmte Säuren als wasserlösliche Nebenkomponenten enthält. Diese wässrige Phase 8 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  
15 10 konstant gehalten werden.

Um einen möglichst guten Kontakt von Produktgas und Kühlmedium zu erreichen, können Einbauten in der zweiten Quenchstufe Ca2) vorhanden sein. Solche Einbauten umfassen zum Beispiel Glocken-, Zentrifugal- und/oder Siebböden, Kolonnen mit strukturierten Packungen, z.B.  
20 Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 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.  
25

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.  
30

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.  
35

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  
40

Propen, iso-Butan, Kohlenstoffoxide, Inertgase und Teile des im Quench verwendeten Lösungsmittels enthält. Weiterhin können in diesem Gasstrom 5 Spuren von hochsiedenden Komponenten verbleiben, welche im Quench nicht quantitativ abgetrennt wurden.

- 5    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.
- 10   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 Gasstrom 12 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.
- 15

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  
20   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  
25   daneben in geringem Umfang Nebenkomponenten wie Leichtsieder, C<sub>4</sub>-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-  
30   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 13a des beladenen Kühlmediums aus dem Umlauf abgezogen werden und die Umlaufmenge des Kühlmediums durch Zugabe von unbeladenem Lösungsmittel  
35   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 sind Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol, Triisopropylbenzol, Mesitylen oder Gemische daraus. Besonders bevorzugt ist Mesitylen.  
40

Der Kondensatstrom 13a kann in den Kreislaufstrom 3b und/oder 9b des Quenches zurückgeführt werden. Dadurch können die im Kondensatstrom 13a absorbierten C<sub>4</sub>-Komponenten wieder in den Gasstrom gebracht und damit die Ausbeute erhöht werden.

- 5 Geeignete Verdichter sind beispielsweise Turbo-, Drehkolben- und Hubkolbenverdichter. Die Verdichter können beispielsweise mit einem Elektromotor, einem Expander oder einer Gas oder Dampfturbine angetrieben werden. Der Eingangsdruck in die erste Kompressorstufe beträgt 0,5 bis 3 bar absolut, bevorzugt 1 bis 2 bar absolut. Typische Verdichtungsverhältnisse (Austrittsdruck : Eintrittsdruck) pro Verdichterstufe liegen je nach Bauart zwischen 1,5 und 3,0. Die Abkühlung des verdichteten Gases erfolgt in 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 oder organische Lösungsmittel zum Einsatz. Daneben wird bevorzugt  
10 Luftkühlung unter Einsatz von Gebläsen eingesetzt.  
15

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  
20 enthaltende Gasstrom 12 wird als Ausgangsstrom der weiteren Aufbereitung zugeführt.

In einem Schritt D) werden nicht kondensierbare und leicht siedenden 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<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in einem hochsiedenden Absorptionsmittel (21b und/oder 26) und nachfolgender Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Vorzugsweise umfasst der Schritt D), wie in Figur 1 dargestellt, die Schritte Da1), Da2) und Db):  
25

30 Da1) Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel (21b und/oder 26), wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom 16 erhalten werden,

Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da1) durch Stripping mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom 18, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom 17 erhalten wird, und  
35

40 Db) Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom 27 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen besteht.

Dazu wird in der Absorptionsstufe G der Gasstrom 12 mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht und werden die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in dem Absorptionsmittel absorbiert, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladenes Absorptionsmittel und ein die übrigen Gasbestandteile enthaltendes Abgas 16 erhalten werden. In einer Desorptionsstufe H werden die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem hochsiedenden Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

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<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 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 Gasstrom 12 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<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deutlich höhere Löslichkeit als die übrigen abzutrennenden Gasbestandteile aufweist. Geeignete Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-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<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-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, beispielsweise 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. Bevor-

zugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylol, p-Xylol und Mesitylen, oder Gemische daraus. Verwendet werden können auch Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol.

5 Am Kopf der Absorptionskolonne G wird ein Strom 16 abgezogen, der im Wesentlichen Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), gegebenenfalls C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe (Butan, Butene, Butadien), gegebenenfalls Inertgase, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls noch Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom kann teilweise dem ODH-Reaktor zugeführt werden. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom  
10 des ODH-Reaktors auf den gewünschten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgehalt und Sauerstoffgehalt einstellen.

Am Sumpf der Absorptionskolonne werden durch die Spülung mit einem Gas 18 Reste von im Absorptionsmittel gelöstem Sauerstoff ausgetragen. Der verbleibende Sauerstoffanteil soll so  
15 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 Db) 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, durch die beladene Absorptionslösung erfolgen. Mit ausgestrippte C<sub>4</sub>-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 Stripperkolonne als auch  
20 durch eine direkte Montage der Stripperkolonne unterhalb der Absorberkolonne erfolgen. Da der Druck im Stripperkolonnenteil und Absorptionskolonnenteil gleich ist, kann diese direkte Kopplung erfolgen. Geeignete Stippkolonnen 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<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 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.  
25

Der Strom 17 kann gegebenenfalls abgekühlt oder erhitzt werden und tritt als Strom 19 in die  
35 Desorberkolonne ein. Die Eintrittsstelle liegt im Allgemeinen 0 bis 10 theoretische Trennstufen, bevorzugt 2 bis 8 theoretische Trennstufen, besonders bevorzugt 3 bis 5 theoretische Trennstufen unterhalb des Kolonnenkopfes.

Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel wird als Strom 20 zusammen mit dem kondensierten Wasser aus der Desorptionskolonne H entnommen. Dieses zweiphasige Gemisch kann in einem Wärmetauscher abgekühlt werden und als Strom 21 in einem Dekanter I in einen wässrigen Strom 21a und einen Absorptionsmittelstrom 21b aufgetrennt werden. Der  
40

- Absorptionsmittelstrom 21b wird wieder der Absorptionskolonne G zugeführt, während der wässrige Strom 21a in einer Kolonne J durch Erhitzen und gegebenenfalls durch Strippen mit einem nicht kondensierbaren Gas 21e, vorzugsweise Stickstoff, von Nebenkomponenten wie zum Beispiel Acetaldehyd, Acrolein und Methacrolein, die als Strom 21d ausgetragen werden, befreit werden kann. Der gereinigte Wasserstrom 21c wird in einem Verdampfer K verdampft und als Strippdampf-Strom 23 wieder in die Desorptionskolonne H eingespeist. In den Verdampfer K kann zusätzlich noch Frischwasser als Strom 24 eingespeist werden. Ein Teil des Stroms 21c kann als Strom 22 entnommen und der Abwasserbehandlung zugeführt werden.
- 10 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.
- 15 Der im Wesentlichen aus n-Butan, n-Butenen und Butadien bestehende C<sub>4</sub>-Produktgasstrom 27 enthält im Allgemeinen 20 bis 80 Vol.-% Butadien, 0 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 10 Vol.-% 1-Buten und 0 bis 50 Vol.-% 2-Butene, wobei die Gesamtmenge 100 Vol.-% ergibt. Weiterhin können geringe Mengen an iso-Butan enthalten sein.
- 20 Ein Teil des kondensierten, hauptsächlich C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthaltenen Kopfaustrags der Desorptionskolonne wird als Strom 30 in den Kolonnenkopf zurückgeführt, um die Trennleistung der Kolonne zu erhöhen.
- 25 Die Desorptionsstufe kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Desorptionskolonne durchgeführt werden. Die Desorption kann durch Absenken des Drucks und/oder Erhitzen der Desorptionsstufe erfolgen. Die Desorptionsstufe kann durch Zuführen eines heißen Mediums – wie zum Beispiel Wasserdampf – oder durch Eigendampf der z.B. durch Teilverdampfen des Absorbens im Sumpf der Desorberkolonne erzeugt wird, erhitzt werden.
- 30 Geeignete Desorptionskolonnen 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<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Vorzugsweise wird, wie in Figur 1 gezeigt, der Desorptionskolonne H ein Methacrolein enthaltender Seitenabzugsstrom 31 entnommen, um die Aufpegelung von Methacrolein im Absorptionsmittel-
- 35 Kreislaufstrom zu verhindern. Der Seitenabzugsstrom 31 kann sowohl flüssig als auch gasförmig sein, bevorzugt ist er gasförmig.
- 40 Bevorzugt weist die Desorptionskolonne 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 20 theoretische Böden auf. Der Seitenabzugsstrom 31 wird dabei bevorzugt im unteren Drittel der Desorptionskolonne entnommen. Der flüssige Seitenabzugsstrom 31 enthält im Allgemeinen 0,1 bis 2 Gew.-% Methacrolein. Daneben enthält er 5 bis 15 Gew.-% Wasser, 0 bis 3 Gew.-% C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und 70 bis 90 Gew.-% des Absorptionsmittels.

Der gasförmige Seitenabzugsstrom 31 enthält im Allgemeinen 1 bis 10 Gew.-% Methacrolein. Daneben enthält er 30 bis 60 Gew.-% Wasser, 0 bis 6 Gew.-% C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und 30 bis 60 Gew.-% des Absorptionsmittels.

5

Der gasförmige, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom 29, der im Kopfkondensator der Desorptionskolonne H nicht kondensiert, wird zum Kompressor E zurückgeführt.

Der den Kondensator verlassenden, flüssige C<sub>4</sub>-Produktstrom 28 wird anschließend verdampft und vorzugsweise als Strom 28a in den Wäscher L eingeleitet. In dem Wäscher L wird der gasförmige C<sub>4</sub>-Produktstrom 28a mit einem wässrigen Strom 38 gewaschen, der zumindest Teile der wässrigen Kondensatströme 3a bzw. 8 aus den Quenchstufen B) und C) enthalten kann, die als Strom 38c zugeführt werden. Dabei werden aus dem C<sub>4</sub>-Produktstrom 28a wasserlösliche Nebenkomponenten wie Aldehyde herausgewaschen und mit dem Wasch-

15

Der Wäscher L kann als jede beliebige, dem Fachmann bekannte, geeignete Kolonne ausgeführt werden. Geeignete Kolonnen 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<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 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.

20

Der mit den Nebenkomponenten beladene Washwasserstrom 35 wird in der Regeneriereinheit M durch Erhitzen und Strippen mit einem Strippgas, vorzugsweise Stickstoff oder Wasserdampf, der als Strippgasstrom 37 zugeführt wird, regeneriert. Der regenerierte Strom 38 wird in den Wäscher L zurückgeführt.

25

Das Regenerieren in der Einheit M kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Kolonne durchgeführt werden. Geeignete Kolonnen 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<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

30

35

Der die Regenerationseinheit M verlassende Strippgasstrom 36 enthält die in dem Wäscher L aufgenommenen Nebenkomponenten. Um eine Aufpegelung von Nebenkomponenten im Wasserkreislauf zu verhindern, wird ein Strom 38a als Purgestrom abgezogen und durch Strom 38c und gegebenenfalls einen Frischwasserstrom 38b ersetzt.

40

Vorzugsweise wird also das in den Quenchstufen B und C anfallende wässrige Kondensat in den Wasserkreislauf der (optionalen) Waschstufe L eingespeist. Diese wässrigen Quench-

Kondensate enthalten Carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Maleinsäure und Phthalsäure, die bei der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen in Schritt B) als Nebenprodukte gebildet werden und in dem Produktgasstrom b enthalten sind. Diese Carbonsäuren reagieren chemisch mit den in dem C<sub>4</sub>-Produktgasstrom 28a enthaltenen Nebenkomponenten, wie Acrolein oder Methacrolein, und erhöhen damit die Wascheffizienz in der Waschstufe L.

Der Strom 39 wird durch Extraktivdestillation im Schritt F) mit einem für Butadien selektiven wässrigen Extraktionsmittel in einen Butan und 2-Butene enthaltenden Stoffstrom 40, einen Butadien enthaltenden Stoffstrom 45 und einen das Extraktionsmittel und Butadien enthaltenden Stoffstrom 50 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<sub>4</sub>-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<sub>4</sub>-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 wasserhaltiges NMP, vorzugsweise

mit bis zu 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 8,3 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gemisch aus Wasser und Extraktionsmittel.

5 Der Kopfproduktstrom 43 der Extraktivdestillationskolonne N enthält im Wesentlichen Butan und Butene und in geringen Mengen Butadien und wird gasförmig oder flüssig abgezogen. Im All-  
gemeinen enthält der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 43 bis zu  
10 100 Vol.-% n-Butan, 0 bis 50 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 3 Vol.-% weitere Bestandteile wie Isobu-  
tan, Isobuten, Propan, Propen und C<sub>5</sub><sup>+</sup>-Kohlenwasserstoffe. Ein Teil wird als Rücklauf 44 wieder  
auf die Kolonne gegeben. Der hauptsächlich nicht kondensierte Gase wie Kohlenstoffdioxid und  
Stickstoff enthaltende Strom 41, der aus dem Kopfabzugsstrom 40 abgetrennt wird, kann der  
10 Abgasbehandlung zugeführt werden. Sollte genug Wasser im System vorhanden sein, dass  
eine Flüssig-Flüssig-Phasentrennung von Wasser und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen auftritt, kann  
Wasser als Strom 42 aus dem Prozess ausgeschleust werden.

15 Der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 43 kann ganz oder teilweise  
oder auch nicht in den C<sub>4</sub>-Feed des ODH-Reaktors zugeführt werden. Da die Buten-Isomere  
dieses Rückführstroms im Wesentlichen aus 2-Butenen bestehen, und 2-Butene im Allgemei-  
nen langsamer zu Butadien oxidativ dehydriert werden als 1-Buten, kann dieser Rückführstrom  
20 vor der Zuführung in den ODH-Reaktor katalytisch isomerisiert werden. Dadurch kann die Iso-  
merenverteilung entsprechend der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isome-  
renverteilung 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 Maleinsäurean-  
hydrid-Produktion gehen.

25 Der Extraktivdestillationskolonne N wird ein im Wesentlichen aus Butadien bestehender Seiten-  
abzugsstrom 45 entnommen. Vorzugsweise wird dieser in der Destillationskolonne O weiter  
aufgereinigt. Der Strom 45 kann als Nebenkomponenten Wasser, das Extraktionsmittel und  
Furan enthalten. Der Butadiengehalt des Stroms 45 beträgt im Allgemeinen > 98 Gew.-%. Als  
30 Kopfabzugsstrom 47 bzw. 49 der Destillationskolonne O wird ein Butadien mit einer Reinheit  
von im Allgemeinen > 99 Gew.-% als Wertstrom erhalten. Ein Teil dieses Stroms wird als Strom  
48 auf den Kolonnenkopf zurückgeführt. Im Sumpfabzugsstrom 46 der Kolonne O sind Wasser,  
Extraktionsmittel und Furan gegenüber Strom 45 angereichert. Der Strom 46 wird als Seitenzu-  
laufstrom in die Extraktivdestillationskolonne N zurückgeführt.

35 Die Destillationskolonne O weist im Allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 theoretische Bö-  
den auf und wird im Allgemeinen bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 30 bis 100°C, vor-  
zugsweise von 50 bis 80°C und einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 10 bis  
70°C, vorzugsweise von 30 bis 50°C betrieben. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei  
40 im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 8 bar, vorzugsweise von 2 bis 6 bar.

In einem Schritt G) wird aus dem Butadien, Wasser und das selektive Extraktionsmittel enthaltenden Stoffstrom 50 ein an Furan angereicherter, Butadien, Wasser und das Extraktionsmittel enthaltender Stoffstrom 52 abgetrennt, wobei das wasserhaltige Extraktionsmittel als Strom 59 zurückgewonnen wird.

5

Der am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne N gewonnene Stoffstrom 50 enthält im Allgemeinen das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und geringe Mengen an Furan und wird einer Destillationskolonne P zugeführt. In dieser wird ein Seitenabzugsstrom 52 enthaltend Butadien, Wasser und Extraktionsmittel gewonnen, der stark an Furan angereichert ist. Der Furangehalt des Seitenabzugsstroms 52 beträgt im Allgemeinen > 5 Gew.-% und kann > 10 Gew.-% betragen. Am Sumpf der Destillationskolonne P fällt ein Extraktionsmittel und Wasser enthaltender Stoffstrom 59 an, der auf die Extraktivdestillationskolonne N gegeben wird. Der gasförmige Kopfabzugsstrom 51 weist annähernd die Zusammensetzung des Sumpfabzugsstroms 59 auf und wird in den Sumpf der Extraktivdestillationskolonne N zurückgeführt.

15

Die Destillationskolonne N weist im Allgemeinen 80 bis 190, bevorzugt 130 bis 170 theoretische Böden auf und wird im Allgemeinen bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 40 bis 150°C, vorzugsweise von 50 bis 120°C und einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 10 bis 80°C, vorzugsweise von 30 bis 60°C betrieben. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 10 bar, vorzugsweise von 3 bis 6 bar.

20

Die Destillationskolonne P weist im Allgemeinen 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 25 theoretische Böden auf und wird im Allgemeinen bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 230°C, vorzugsweise von 120 bis 190°C und einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 60 bis 160°C, vorzugsweise von 80 bis 130°C betrieben. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 10 bar, vorzugsweise von 2,5 bis 6 bar.

25

Der Seitenabzugsstrom 52 enthält im Allgemeinen 5 bis 50 Gew.-% Butadien, 20 bis 60 Gew.-% Wasser, 2 bis 20 Gew.-% Extraktionsmittel und 2 bis 40 Gew.-% Furan.

30

In einem Schritt H) wird der Stoffstrom 52 in einen Furan und Wasser enthaltenden Stoffstrom 57 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom 56 aufgetrennt.

Der Strom 52 wird in eine Waschkolonne Q eingespeist, in der das Extraktionsmittel mit einem Wasserstrom 54 rückgewaschen wird. Das Massenverhältnis von Strom 52 zum Waschwasserstrom 54 beträgt im Allgemeinen 10 : 1 bis 0,1 : 1. Am Kopf der Waschkolonne Q wird ein Strom 55 aus Butadien, Wasser und Furan erhalten. Am Sumpf der Waschkolonne wird ein Strom 53 aus Wasser und Extraktionsmittel erhalten, der in die Destillationskolonne P eingespeist wird.

35

40

Die Waschkolonne Q wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 180°C, insbesondere von 120 bis 150°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 20 bis 180°C, insbesondere von 100 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar, insbesondere

von 2,5 bis 6 bar betrieben. Die Waschkolonne Q weist im Allgemeinen 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 7 theoretische Böden auf.

5 Der Strom 55 enthält im Allgemeinen 10 bis 50 Gew.-% Butadien, 30 bis 80 Gew.-% Wasser und 1 bis 20 Gew.-% Furan. In einem nachgeschalteten Kondensator werden Wasser und Furan aus dem Strom 55 auskondensiert, wobei ein flüssiger Strom 57, der im Wesentlichen aus Wasser und Furan besteht, und ein gasförmiger Butadienstrom 56 anfallen, der noch  
10 Furan, Höhersieder (Pentane) und Wasser enthalten kann. Der Strom 57 enthält im Allgemeinen 10 bis 25 Gew.-% Furan und 75 bis 90 Gew.-% Wasser. Der Strom 56 enthält im Allgemeinen 90 bis 98 Gew.-% Butadien, 0,5 bis 5 Gew.-% Furan, 0,5 bis 5 Gew.-% Höhersieder und 0,1 bis 2 Gew.-% Wasser.

15 Der gasförmige Strom 56 weist aufgrund von Druckverlusten einen niedrigeren Druck auf als im Sumpf der Kolonne P herrscht. Der Strom 56 muss entweder kondensiert und mit einer Pumpe in die Kolonne P gefördert oder mit einem Kompressor R komprimiert und als Gasstrom in die Kolonne P gefördert werden. Gemäß Figur 2 wird er als kondensierter Strom 56a in die Kolonne P gefördert.

20 Der Butadienstrom 56 kann in die Destillationskolonne P zurückgeführt werden. Der Butadienstrom 56 kann auch vor den Kompressor E zurückgeführt werden.

#### Beispiele

25 Der in Figur 1 dargestellte Prozess wurde numerisch simuliert. Das verwendete Simulationsprogramm entspricht dem kommerziell erhältlichen Programm Aspen Plus® zur Prozesssimulation.

Die Zusammensetzung der in Figur 2 dargestellten Ströme ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
<b>Aggregat</b>										
<b>Temperatur</b>	Gas	Gas	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
<b>Druck</b>	49	48	5	14	35	35	45	44	44	35
<b>Massenstrom</b>	5.3	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	5.1	5.0	5.0	5.8
<b>Konzentrationen</b>	25670	19004	24	0.3	8880	11000	17382	1172	19210	3000
<b>BUTAN</b>	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
<b>I-BUTAN</b>	17,17	49,55	20,88	0,12	49,59	49,59	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>1-BUTEN</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<b>1-BUTEN</b>	0,01	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C-2-BUTEN</b>	0,12	0,34	0,22	0,00	0,34	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>T-2-BUTEN</b>	0,18	0,52	0,32	0,00	0,52	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>1.3-BUTADIEN</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<b>PENTAN</b>	6,20	17,34	5,42	0,02	17,36	17,36	0,30	0,38	0,30	0,30
<b>KOHLLENSTOFF</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<b>H2O</b>	10,79	31,12	12,01	0,03	31,14	31,14	0,00	0,01	0,00	0,00
<b>NMP</b>	62,43	0,09	0,05	0,00	0,09	0,09	98,47	94,75	98,84	99,36
<b>FURAN</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<b>CO2</b>	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,35	0,09	0,08
<b>N2</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<b>O2</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>CO</b>	0,74	0,76	0,09	98,31	0,76	0,76	0,81	1,97	0,63	0,11
<b>sonstige Nebenkomponenten</b>	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	1,77	0,00	0,00
	2,17	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,18	0,76	0,14	0,14
	0,07	0,19	18,40	1,42	0,16	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,04	0,05	42,32	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,02	0,00	0,20	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00

Fortsetzung Tabelle 1

	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
<b>Aggregat</b>	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss	Fluss
<b>Temperatur</b>	35	94	40	165	147	35	144	50	50	155
<b>Druck</b>	5,8	5,0	4,8	5,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,0
<b>Massenstrom</b>	16109	508124	461544	5783	1642	1000	5141	1811	3330	92
<b>Konzentrationen</b>	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
<b>BUTAN</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>I-BUTAN</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>1-BUTEN</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>1-BUTEN</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C-2-BUTEN</b>	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>T-2-BUTEN</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>1.3-BUTADIEN</b>	99,36	8,78	0,01	29,81	0,05	0,00	33,52	94,54	0,35	0,01
<b>PENTAN</b>	0,08	0,02	0,01	0,74	0,00	0,00	0,84	2,37	0,00	0,01
<b>KOHLENSTOFF</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>H2O</b>	0,11	7,73	8,30	47,69	58,78	100,00	54,32	0,78	83,43	7,95
<b>NMP</b>	0,00	83,05	91,38	10,76	37,80	0,00	0,02	0,00	0,04	91,73
<b>FURAN</b>	0,14	0,41	0,30	10,90	3,31	0,00	11,20	2,29	16,05	0,30
<b>CO2</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>N2</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>O2</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>CO</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>sonstige NebenkompONENTEN</b>	0,00	0,01	0,01	0,10	0,07	0,00	0,09	0,01	0,14	0,01

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit den Schritten:
- 5
- 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, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- 10
- Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten Kühlmittel, wobei Wasserdampf und zumindest ein Teil der hochsiedenden Nebenkomponenten kondensieren und ein wässriges Kondensat c1a erhalten wird;
- 15
- Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe, wobei ein wässriges Kondensat c1b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- 20
- Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d2 aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und ein Gasstrom d2 erhalten werden, und
- 25
- 30
- Db) anschließende Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird;
- 35
- E) optional Waschen des C<sub>4</sub>-Produktgasstroms d1 mit einem wässrigen Strom, wobei ein an Nebenkomponenten angereicherter C<sub>4</sub>-Produktgasstrom e1 und ein mit Nebenkomponenten beladener wässriger Strom e2 erhalten werden;
- 40
- F) Auftrennung des C<sub>4</sub>-Produktstroms d1 bzw. e1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven wasserhaltigen Extraktionsmittel in einen Butan und 2-

Butene enthaltenden Stoffstrom f1, einen Butadien enthaltenden Stoffstrom f2 und einen das wasserhaltige Extraktionsmittel und Butadien enthaltenden Stoffstrom f3;

- 5 G) Abtrennung eines an Furan angereicherten, Butadien, Wasser und das Extraktionsmittel enthaltenden Stoffstroms g1 aus dem Stoffstrom f3, wobei das wasserhaltige Extraktionsmittel zurückgewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt G) der Stoffstrom g1 als Seitenabzugsstrom einer Destillationskolonne und das wasserhaltige Extraktionsmittel als Kopf- und Sumpfabzugsstrom dieser Destillationskolonne gewonnen werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit dem zusätzlichen Schritt:
- 15 H) Abtrennung eines Furan und Wasser enthaltenden Stoffstroms h1 aus dem Stoffstrom g1, wobei eine Butadien enthaltender Stoffstrom h2 gewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt H) in einer Waschkolonne aus dem Stoffstrom g1 durch Waschen mit Wasser das Extraktionsmittel abgetrennt wird und aus dem Kopfabzugsstrom der Waschkolonne der Furan und Wasser enthaltende Stoffstrom h1 auskondensiert wird, wobei der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 verbleibt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 in Schritt G) zurückgeführt wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Butadien enthaltende Stoffstrom h2 in Schritt Cb) zurückgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe Ca) zweistufig in zwei Stufen Ca1) und Ca2) durchgeführt wird.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe Cb) mehrere Kompressionsstufen Cba1) bis Cban) und mehrere Abkühlstufen Cbb1) bis Cbbn) umfasst.
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt Da) abgetrennte Gasstrom d2 zumindest teilweise in Schritt B) zurückgeführt wird.
- 40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt D) die Schritte Da1), Da2) und Db) umfasst:

- Da1) Absorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,
- 5 Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und
- 10 Db) Desorption der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C<sub>4</sub>-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt Da) eingesetzte Absorptionsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel ist.
- 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserhaltige Extraktionsmittel N- Methylpyrrolidon (NMP) zu 7 bis 10 Gew.-% aus Wasser, bezogen auf das wasserhaltige Extraktionsmittel, besteht.
- 20

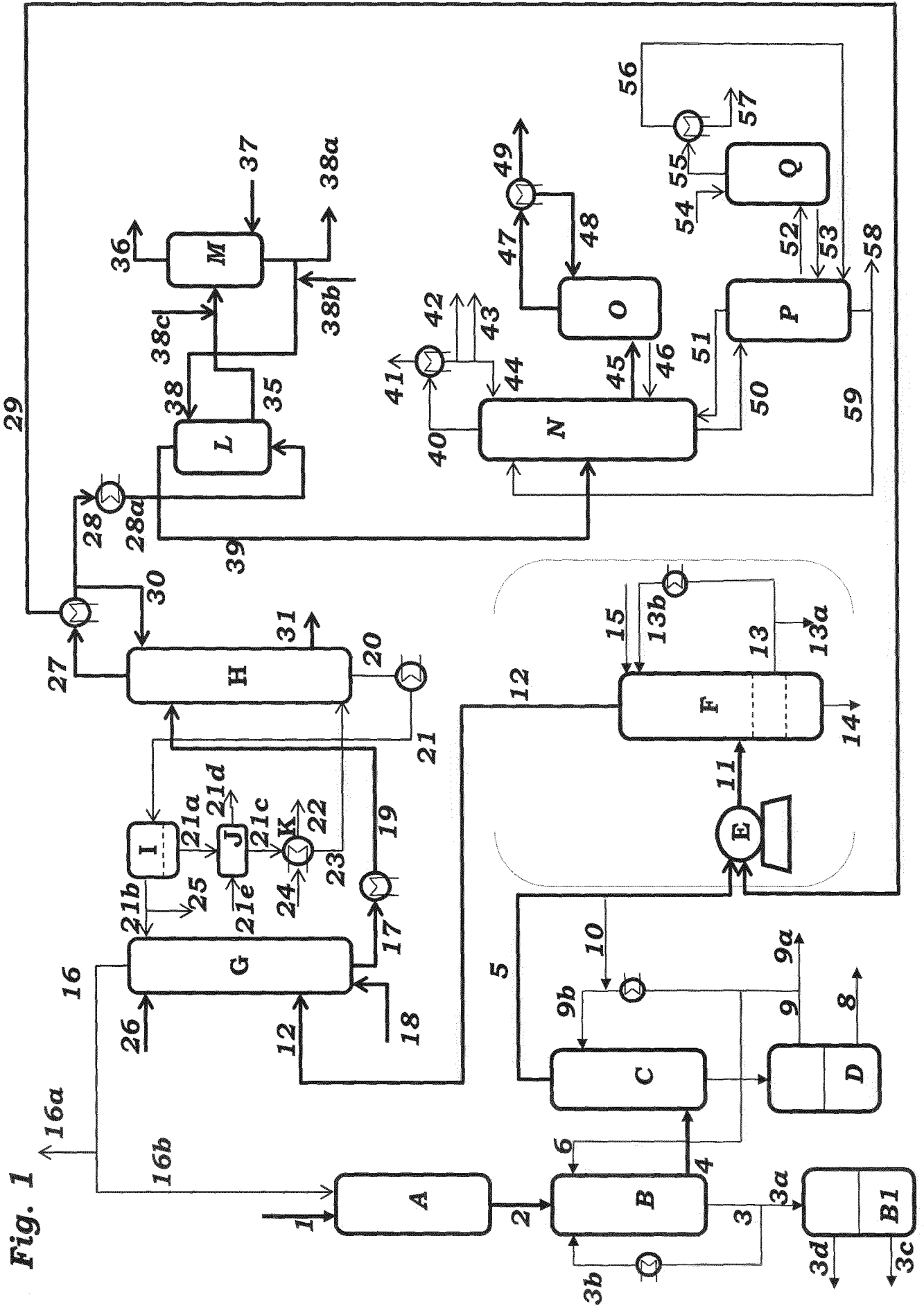
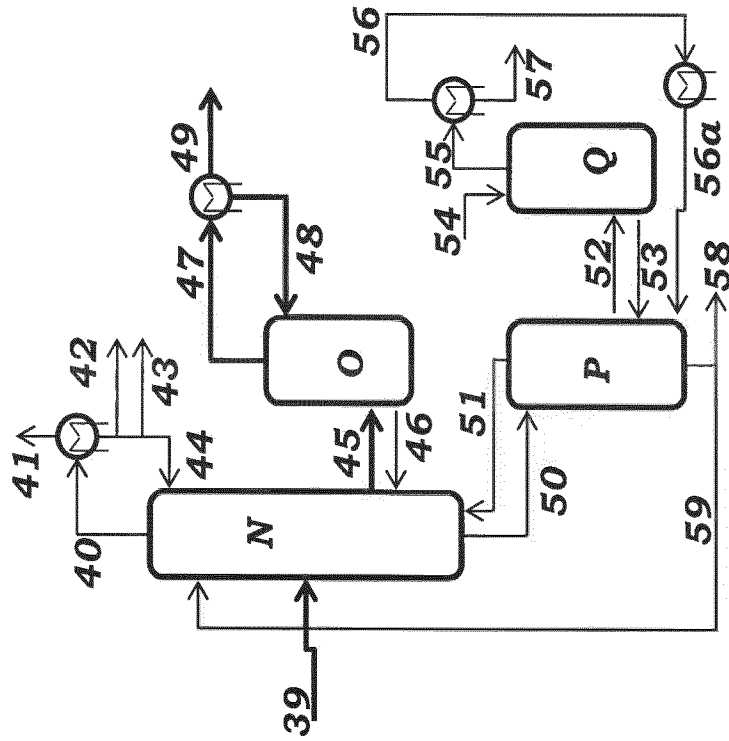


Fig. 1

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/079718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C07C5/48 C07C7/08 C07C7/10 C07C7/11 C07C11/167  
 B01D3/40  
 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 B01D

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/111406 A1 (BASF SE) 24 July 2014 (2014-07-24) abstract; claim 1 page 17, last paragraph -----	1-12
Y	WO 2016/075065 A1 (BASF SE; LINDE AG) 19 May 2016 (2016-05-19) abstract; claims 1,6-9 page 22, lines 4-12 -----	1-12
Y	WO 2012/117085 A1 (BASF SE) 7 September 2012 (2012-09-07) abstract; claims 1,3; figure 1; example 1 pages 10-13 -----	1-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  12 December 2017	Date of mailing of the international search report  02/01/2018
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/079718

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/113743 A1 (BASF SE) 8 August 2013 (2013-08-08) abstract; claim 1 pages 19-20 pages 28-29 -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/079718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2014111406	A1	24-07-2014	CN 105189418 A	23-12-2015
			EA 201591318 A1	29-01-2016
			EP 2945923 A1	25-11-2015
			JP 6218853 B2	25-10-2017
			JP 2016503820 A	08-02-2016
			KR 20150105457 A	16-09-2015
			WO 2014111406 A1	24-07-2014
			-----	
WO 2016075065	A1	19-05-2016	CN 107001186 A	01-08-2017
			EA 201791044 A1	30-11-2017
			EP 3218334 A1	20-09-2017
			JP 2017533931 A	16-11-2017
			KR 20170084076 A	19-07-2017
			WO 2016075065 A1	19-05-2016
-----				
WO 2012117085	A1	07-09-2012	CN 103502188 A	08-01-2014
			EA 201391261 A1	28-02-2014
			EP 2681178 A1	08-01-2014
			JP 5933600 B2	15-06-2016
			JP 2014514255 A	19-06-2014
			KR 20140010418 A	24-01-2014
			MY 161169 A	14-04-2017
			WO 2012117085 A1	07-09-2012
-----				
WO 2013113743	A1	08-08-2013	CN 104203878 A	10-12-2014
			EA 201491368 A1	30-12-2014
			EA 201690010 A1	30-12-2016
			EP 2809633 A1	10-12-2014
			JP 6138161 B2	31-05-2017
			JP 2015509108 A	26-03-2015
			KR 20140128367 A	05-11-2014
			WO 2013113743 A1	08-08-2013
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2017/079718

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C07C5/48 C07C7/08 C07C7/10 C07C7/11 C07C11/167  
 B01D3/40  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C07C B01D

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, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2014/111406 A1 (BASF SE) 24. Juli 2014 (2014-07-24) Zusammenfassung; Anspruch 1 Seite 17, letzter Absatz -----	1-12
Y	WO 2016/075065 A1 (BASF SE; LINDE AG) 19. Mai 2016 (2016-05-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1,6-9 Seite 22, Zeilen 4-12 -----	1-12
Y	WO 2012/117085 A1 (BASF SE) 7. September 2012 (2012-09-07) Zusammenfassung; Ansprüche 1,3; Abbildung 1; Beispiel 1 Seiten 10-13 -----	1-12
	-/-	

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

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Dezember 2017	02/01/2018

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2013/113743 A1 (BASF SE) 8. August 2013 (2013-08-08) Zusammenfassung; Anspruch 1 Seiten 19-20 Seiten 28-29  -----	1-12

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/079718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014111406 A1	24-07-2014	CN 105189418 A	23-12-2015
		EA 201591318 A1	29-01-2016
		EP 2945923 A1	25-11-2015
		JP 6218853 B2	25-10-2017
		JP 2016503820 A	08-02-2016
		KR 20150105457 A	16-09-2015
		WO 2014111406 A1	24-07-2014
		-----	
WO 2016075065 A1	19-05-2016	CN 107001186 A	01-08-2017
		EA 201791044 A1	30-11-2017
		EP 3218334 A1	20-09-2017
		JP 2017533931 A	16-11-2017
		KR 20170084076 A	19-07-2017
		WO 2016075065 A1	19-05-2016
-----			
WO 2012117085 A1	07-09-2012	CN 103502188 A	08-01-2014
		EA 201391261 A1	28-02-2014
		EP 2681178 A1	08-01-2014
		JP 5933600 B2	15-06-2016
		JP 2014514255 A	19-06-2014
		KR 20140010418 A	24-01-2014
		MY 161169 A	14-04-2017
		WO 2012117085 A1	07-09-2012
-----			
WO 2013113743 A1	08-08-2013	CN 104203878 A	10-12-2014
		EA 201491368 A1	30-12-2014
		EA 201690010 A1	30-12-2016
		EP 2809633 A1	10-12-2014
		JP 6138161 B2	31-05-2017
		JP 2015509108 A	26-03-2015
		KR 20140128367 A	05-11-2014
		WO 2013113743 A1	08-08-2013
-----			