

Изобретение касается способа получения бутадиена и 1-бутена.

Бутадиен является важным основным химическим продуктом и используется, например, для получения синтетических каучуков (гомополимеров бутадиена, бутадиен-стирольного каучука или нитрильного каучука) или для получения термопластичных тройных сополимеров (сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола). Кроме того, бутадиен превращают в сульфолан, хлоропрен и 1,4-гексаметилендиамин (через 1,4-дихлорбутен и динитрил адипиновой кислоты). Димеризация бутадиена позволяет получать винилициклогексен, который можно дегидрировать до стирола.

1-Бутен так же, как и бутадиен, является важным основным химическим продуктом. Исходя из 1-бутена, получают, например, оксосинтезом валеральдегид и метатезисом гексен.

Бутадиен может быть получен термическим расщеплением (парофазным крекингом) насыщенных углеводородов, причем в качестве сырья, как правило, используют нефть. В случае парофазного крекинга нефти получают углеводородную смесь, состоящую из метана, этана, этена, ацетилена, пропана, пропена, аллена, бутенов, бутадиена, бутинов, метилаллена, C₅- и высших углеводородов.

Недостатком получения бутадиена крекинг-процессом является неизбежное увеличение количества образующихся нежелательных продуктов присоединения.

Задача данного изобретения состоит в разработке способа получения бутадиена и 1-бутена из н-бутана, при осуществлении которого образуется как можно меньшее количество побочных продуктов.

Задача решается способом получения бутадиена и 1-бутена из н-бутана, включающим следующие стадии:

А) подготовка исходного загрузочного газового потока а, содержащего н-бутан;

В) подача содержащего н-бутан исходного газового потока а по меньшей мере в первую зону дегидрирования и неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана, причем получают поток газообразных продуктов б, содержащий н-бутан, 1-бутен, 2-бутен, бутадиен, водород, низкокипящие примеси и, в случае необходимости, водяной пар;

С) подача потока газообразных продуктов б неокислительного каталитического дегидрирования и содержащего кислород газа по меньшей мере во вторую зону дегидрирования и окислительное дегидрирование н-бутана, 1-бутена и 2-бутена, причем получают поток газообразных продуктов с, содержащий н-бутан, 2-бутен, бутадиен, водород, низкокипящие примеси и водяной пар, содержание бутадиена в котором выше, чем в потоке газообразных продуктов б;

Д) отделение водорода, низкокипящих примесей и водяного пара, причем получают поток C₄-газообразных продуктов d, который в основном состоит из н-бутана, 2-бутена и бутадиена;

Е) разделение потока C₄-газообразных продуктов d на состоящий в основном из н-бутана и 2-бутана поток e1 и на состоящий в основном из бутадиена поток целевого продукта e2 посредством экстракционной дистилляции;

Ф) подача состоящего в основном из н-бутана и 2-бутена потока e1 и содержащего 1-бутен и 2-бутен циркуляционного потока g в зону дистилляции и разделение на богатый 1-бутоном поток целевого продукта f1, содержащий 2-бутен и н-бутан рециркуляционный поток f2 и содержащий 2-бутен поток f3 и рециркуляция рециркуляционного потока f2 на первую зону дегидрирования;

Г) подача содержащего 2-бутен потока f3 в зону изомеризации и изомеризация 2-бутена в 1-бутен, причем получают содержащий 1-бутен и 2-бутен циркуляционный поток g и рециркуляция циркуляционного потока g в зону дистилляции.

Способ согласно изобретению отличается особенно эффективным использованием сырья. Таким образом, путем возвращения непрореагировавшего н-бутана в зону дегидрирования удается минимизировать потери сырья н-бутана. Комбинированием неокислительного каталитического дегидрирования и окислительного дегидрирования удается достичь более высоких выходов бутадиена. Изомеризированием 2-бутена в 1-бутен получают, кроме того, 1-бутен как ценный продукт.

На первой стадии А способа готовят загрузочный газовый поток а, содержащий н-бутан. Обычно при этом в качестве сырья исходят из обогащенных н-бутаном газовых смесей, таких как сжиженный нефтяной газ (LPG). LPG содержит в основном насыщенные C₂-C₅-углеводороды. Кроме того, он также содержит метан и следы C₆⁺-углеводородов. Состав LPG может сильно колебаться. Предпочтительно используемый LPG содержит по меньшей мере 10 вес.% бутана.

Альтернативно может быть использован очищенный C₄-поток из крекинг-установок или нефтеперерабатывающих заводов.

В одном из вариантов способа согласно изобретению подготовка подлежащего дегидрированию газового потока, содержащего н-бутан, включает следующие стадии:

(A1) подготовка потока сжиженного нефтяного газа (LPG),

(A2) отделение пропана и, в случае необходимости, метана, этана и C₅⁺-углеводородов (главным образом пентанов, а также гексанов, гептанов, бензола, толуола) из потока LPG, причем получают поток, содержащий бутаны (н-бутан и изобутан),

(A3) отделение изобутана из содержащего бутаны потока, причем получают загрузочный газовый поток, содержащий н-бутан, и, в случае необходимости, изомеризация отделенного изобутана до получения смеси н-бутан/изобутан и возвращение смеси н-бутан/изобутан на стадию отделения изобутана.

Отделение пропана и, в случае необходимости, метана, этана и C_5^+ -углеводородов осуществляют, например, в одной или нескольких обычных ректификационных колоннах. Так, например, через голову первой колонны могут быть выделены низкокипящие компоненты (метан, этан, пропан), а через нижнюю часть второй колонны выделяют высококипящие компоненты (C_5^+ -углеводороды). Получают поток, содержащий бутаны (н-бутан и изобутан), из которого выделяют изобутан, например, в обычной ректификационной колонне. Оставшийся поток, содержащий н-бутан, в качестве исходного загрузочного потока газа используют для следующего дегидрирования бутана.

Отделенный поток изобутана предпочтительно подвергают изомеризации. С этой целью содержащий изобутан поток подают в реактор изомеризации. Изомеризацию изобутана до н-бутана можно осуществлять как описано в GB-A 2 018 815. При этом получают смесь н-бутан/изобутан, которую подают в колонну разделения н-бутана/изобутана.

Отделенный поток изобутана также может быть использован в других целях, например, для получения метакриловой кислоты, полиизобутена или метил-трет-бутилового эфира.

На стадии В способа загрузочный газовый поток, содержащий н-бутан, подают в зону дегидрирования и подвергают неокислительному каталитическому дегидрированию. При этом находящийся в реакторе дегидрирования н-бутан на дегидрирующем катализаторе частично превращают в 1-бутен и 2-бутен, причем образуется также бутадиен. Кроме того, образуется водород и незначительные количества метана, этана, этена, пропана и пропена. В зависимости от способа осуществления дегидрирования смесь газообразных продуктов неокислительного каталитического дегидрирования н-бутана может также содержать оксиды углерода (CO , CO_2), воду и азот. Кроме того, смесь газообразных продуктов содержит также непрореагировавший н-бутан.

Неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана можно также осуществлять с или без подачи содержащего кислород газа.

Отличительной особенностью неокислительного способа по сравнению с окислительным является наличие водорода в отходящем газе. При осуществлении окислительного дегидрирования свободный водород не образуется в значительных количествах.

Неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана в принципе можно осуществлять во всех известных из уровня техники типах реакторов и известными способами. Подробное описание подходящих согласно изобретению способов дегидрирования приведено также в публикации „Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA).

Подходящей формой реактора является реактор с неподвижным слоем или кожухотрубный реактор. В этих реакторах катализатор (катализатор дегидрирования и, при работе с кислородом в качестве дополнительной загрузки, в случае необходимости, специальный катализатор окисления) как неподвижный слой находится в трубе реактора или в пучке труб реактора. Реакционные трубы, как правило, нагреваются косвенным образом, так что в окружающем трубы пространстве сжигается газ, например, углеводород, такой как метан. При этом выгодно осуществлять такую косвенную форму нагрева только на первых 20-30% длины засыпки неподвижного слоя, а оставшуюся длину засыпки нагревать высвобождающимся в рамках такого непрямого нагревания теплоизлучением до необходимой реакционной температуры. Общепринятый внутренний диаметр трубы реактора составляет приблизительно от 10 до 15 см. Типичный кожухотрубный реактор дегидрирования содержит приблизительно от 300 до 1000 реакционных труб. Температура внутри трубы реактора, как правило, составляет от 300 до 1200°C, предпочтительно от 500 до 1000°C. Рабочее давление составляет обычно от 0,5 до 8 бар, чаще от 1 до 2 бар в случае использования незначительного разбавления водяным паром (аналогично способу Линде дегидрирования пропана), а также от 3 до 8 бар в случае использования более сильного разбавления водяным паром (аналогично так называемому "steam active reforming process" (STAR-процесс) (процесс активного реформинга паром) дегидрирование пропана или бутана по Phillips Petroleum Co., см. US 4,902,849, US 4,996,387 и US 5,389,342). Типичные нагрузки на катализатор (GHSV) составляют от 500 до 2000 ч⁻¹ в пересчете на используемый углеводород. Катализатор может, например, быть шаровидным или цилиндрическим (пустым или заполненным).

Неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана можно также осуществлять, как описано в публикации Chem. Eng. Sci., 1992 b, 47 (9-11) 2313, при помощи гетерогенного катализа в псевдоожигенном слое. При этом целесообразно использовать два расположенных рядом псевдоожигенных слоя, один из которых, как правило, находится в состоянии регенерации. Рабочее давление при этом составляет от 1 до 2 бар, температура дегидрирования, как правило, составляет от 550 до 600°C. При этом необходимое для дегидрирования тепло подают в реакционную систему путем предварительного нагрева катализатора дегидрирования до реакционной температуры. Примешивание содержащей кислород дополнительной добавки позволяет отказаться от предварительного нагревателя и вырабатывать необходимое тепло непосредственно в реакционной системе путем сжигания водорода и/или углеводорода в присутствии кислорода. В случае необходимости дополнительно можно примешивать содержащую водород добавку.

Неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана можно осуществлять с или без добавле-

ния содержащего кислород газа в тарелочном реакторе. Он содержит один или несколько последовательно расположенных катализаторных слоев. Количество катализаторных слоев может составлять от 1 до 20, чаще от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4, в частности от 1 до 3. Слои катализатора предпочтительно радиально или аксиально обдуваются реакционным газом. Как правило, используют такой тарелочный реактор с неподвижным катализаторным слоем. В самом простом случае неподвижные катализаторные слои располагаются аксиально в шахтном реакторе или в кольцевых зазорах концентрически расположенных цилиндрических решеток. Шахтный реактор соответствует одной тарелке. Осуществление дегидрирования в отдельном шахтном реакторе соответствует предпочтительной форме осуществления изобретения, причем в данном случае можно работать с содержащей кислород добавкой. В другой предпочтительной форме осуществления изобретения дегидрирование осуществляют в тарелочном реакторе с 3 слоями катализатора. При осуществлении дегидрирования без добавления содержащего кислород газа смесь реакционного газа в тарелочном реакторе на пути от одного катализаторного слоя к другому подвергают промежуточному нагреву, например, путем пропускания его над нагретыми горячим газом пластинами теплообменника или через трубы, нагретые горячими горючими газами.

В предпочтительной форме выполнения способа согласно изобретению неокислительное каталитическое дегидрирование *n*-бутана осуществляют автотермически. С этой целью к смеси реакционного газа дегидрирования *n*-бутана по меньшей мере в одной реакционной зоне дополнительно примешивают кислород, а содержащийся в смеси реакционного газа водород и/или углеводород, по меньшей мере, частично сжигают, в результате чего вырабатывается по меньшей мере часть необходимого для дегидрирования тепла непосредственно в смеси реакционного по меньшей мере в одной из реакционных зон.

В общем, количество содержащего кислород газа, добавляемого в смесь реакционного газа, выбирают таким образом, чтобы в результате сжигания содержащегося в смеси реакционного газа водорода и, в случае необходимости, содержащегося в смеси реакционного газа углеводорода и/или содержащегося в форме кокса углерода вырабатывалось количество тепла, необходимое для дегидрирования *n*-бутана. В частности, общее подаваемое количество кислорода, в пересчете на общее количество бутана, составляет от 0,001 до 0,5 моль/моль, предпочтительно от 0,005 до 0,2 моль/моль, особенно предпочтительно от 0,05 до 0,2 моль/моль. Кислород можно использовать как чистый кислород или как газ, содержащий кислород, в смеси с инертными газами, например, в форме воздуха. Инертные газы и полученные в процессе горения газы обеспечивают дополнительное разбавление и таким образом способствуют осуществлению гетерогенно катализируемого дегидрирования.

Водород, сжигаемый для получения тепла, представляет собой водород, образованный при каталитическом дегидрировании *n*-бутана, а также водород, в случае необходимости, дополнительно добавляемый в смесь реакционного газа в виде содержащего водород газа. Предпочтительно необходимо добавлять такое количество водорода, чтобы молярное соотношение H_2/O_2 в смеси реакционного газа непосредственно после подачи кислорода составляло от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 5 моль/моль. В случае многостадийных реакторов это касается также каждой промежуточной загрузки содержащего кислород газа и, в случае необходимости, содержащего водород газа.

Сжигание водорода осуществляют каталитически. Используемый катализатор дегидрирования катализирует также сжигание углеводородов и водорода с кислородом, так что нет необходимости в использовании специального катализатора окисления. Согласно одной из форм осуществления работают в присутствии одного или нескольких катализаторов окисления, которые селективно катализируют сжигание водорода с кислородом в присутствии углеводородов. Сжигание этих углеводородов с кислородом с образованием CO , CO_2 и воды осуществляется только в незначительных масштабах. Предпочтительно катализатор дегидрирования и катализатор окисления находятся в разных зонах реактора.

При осуществлении многостадийной реакции катализатор окисления может находиться только в одной, в нескольких или во всех зонах реактора.

Предпочтительно катализатор, селективно катализирующий окисление водорода, расположен в тех местах, где существует более высокое парциальное давление кислорода, чем в других местах реактора, в частности вблизи места подачи содержащего кислород газа. Подачу содержащего кислород газа и/или содержащего водород газа осуществляют в одном или нескольких местах реактора.

В предпочтительной форме осуществления способа согласно изобретению промежуточную подачу содержащего кислород газа или содержащего водород газа осуществляют перед каждой тарелкой тарелочного катализатора. Согласно следующей предпочтительной форме осуществления способа подачу содержащего кислород газа или содержащего водород газа осуществляют перед каждой тарелкой за исключением первой. Согласно одной из форм осуществления за каждым местом подачи расположен слой специального катализатора окисления, за которым находится слой катализатора дегидрирования. Согласно следующей предпочтительной форме осуществления специальный катализатор окисления отсутствует. Температура дегидрирования составляет, как правило, от 400 до 1100°C, давление в последнем слое катализатора тарелочного реактора обычно составляет от 0,2 до 5 бар, предпочтительно от 1 до 3 бар. Нагрузка (GHSV) составляет, как правило, от 500 до 2000 ч⁻¹, при высоких нагрузках до 100 000 ч⁻¹, предпочтительно от 4000 до 16 000 ч⁻¹.

Предпочтительный катализатор, который селективно катализирует сжигание водорода, содержит

оксиды и/или фосфаты, выбранные из группы, состоящей из оксидов и/или фосфатов германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы или висмута. Другой предпочтительный катализатор, который катализирует сжигание водорода, содержит благородный металл VIII и/или I подгруппы Периодической системы элементов.

Используемые катализаторы окисления, как правило, состоят из носителя и активной массы. При этом носитель состоит из термостойкого оксида или смешанного оксида. Предпочтительно катализаторы дегидрирования в качестве носителя содержат оксид металла, выбранный из группы, которая включает диоксид циркония, оксид цинка, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, оксид магния, оксид лантана, оксид церия и их смеси. Под смесями подразумевают физические смеси или другие химически смешанные фазы, такие как смешанные оксиды магния и алюминия или смешанные оксиды цинка и алюминия. Предпочтительными носителями являются диоксид циркония и/или диоксид кремния, особенно предпочтительными являются смеси диоксида циркония и диоксида кремния.

Активная масса катализатора дегидрирования, как правило, содержит один или несколько элементов VIII подгруппы, предпочтительно платину и/или палладий, особенно предпочтительно платину. Кроме того, катализаторы дегидрирования могут содержать один или несколько элементов I и/или II главной группы, предпочтительно калий и/или цезий. Катализаторы дегидрирования также могут содержать один или несколько элементов III подгруппы, включая лантаноиды и актиноиды, предпочтительно лантан и/или церий. Кроме того, катализаторы дегидрирования могут также содержать один или несколько элементов III и/или IV главной группы, предпочтительно один или несколько элементов из группы, которая включает бор, галлий, кремний, германий, олово и свинец, особенно предпочтительно олово.

Согласно предпочтительной форме осуществления катализатор дегидрирования содержит по меньшей мере один элемент VIII подгруппы, по меньшей мере один элемент I и/или II главной группы по меньшей мере один элемент III и/или IV главной группы и по меньшей мере один элемент III подгруппы, включая лантаноиды и актиноиды.

Так, например, согласно изобретению могут быть использованы все катализаторы дегидрирования, описанные в WO 99/46039, US 4,788,371, EP-A 705 136, WO 99/29420, US 5,220,091, US 5,430,220, US 5,877,369, EP 0 117 146, DE-A 199 37 106, DE-A 199 37 105 и DE-A 199 37 107. Особенно предпочтительными катализаторами для осуществления описанных выше вариантов автотермического дегидрирования n-бутана являются катализаторы согласно примерам 1, 2, 3 и 4 из DE-A 199 37 107.

Дегидрирование n-бутана предпочтительно осуществляют в присутствии водяного пара. Добавляемый водяной пар используют в качестве теплоносителя, он способствует газификации органических отложений на катализаторах, препятствуя таким образом коксованию катализаторов и повышая срок службы катализаторов. При этом органические отложения превращаются в монооксид углерода, диоксид углерода и, в случае необходимости в воду.

Катализатор дегидрирования можно регенерировать известным способом. Так, например, в смесь реакционного газа добавляют водяной пар, или время от времени при повышенной температуре через засыпку катализатора пропускают содержащий кислород газ и углеродный налет сжигают. Путем разбавления водяным паром равновесие сдвигается в сторону продуктов дегидрирования. В случае необходимости, после регенерации катализатор восстанавливают содержащим водород газом.

При осуществлении неокислительного каталитического дегидрирования n-бутана получают газовую смесь, которая наряду с бутadiеном, 1-бутеном, 2-бутеном и непрореагировавшим n-бутаном содержит также примеси. Обычными примесями является водород, водяной пар, азот, CO и CO₂, метан, этан, этен, пропан и пропен. Состав смеси, выходящей из первой зоны дегидрирования, может сильно меняться в зависимости от способа осуществления дегидрирования. Так, при осуществлении предпочтительного автотермического дегидрирования при подаче кислорода и дополнительной подаче водорода смесь реакционного газа характеризуется сравнительно высоким содержанием водяного пара и оксидов углерода. При осуществлении неокислительного дегидрирования без подачи кислорода смесь реакционного газа характеризуется сравнительно высоким содержанием водорода.

Поток газообразных продуктов неокислительного автотермического дегидрирования n-бутана содержит, как правило, от 0,1 до 15 об.% бутadiена, от 1 до 15 об.% 1-бутена, от 1 до 25 об.% 2-бутена (цис/транс-2-бутена), от 20 до 70 об.% n-бутана, от 1 до 70 об.% водяного пара, от 0 до 10 об.% низкокипящих углеводородов (метан, этан, этен, пропан и пропен), от 0,1 до 40 об.% водорода, от 0 до 70 об.% азота и от 0 до 5 об.% оксидов углерода.

Выходящий из первой зоны дегидрирования поток газообразных продуктов b разделяют предпочтительно на два парциальных потока, причем только один из двух потоков подвергают дальнейшим стадиям способа C до G, а второй парциальный поток может быть возвращен в первую зону дегидрирования. Соответствующий способ описан в DE-A-10211275. Однако дальнейшим стадиям способа C до G можно подвергать также весь поток газообразных продуктов b неокислительного каталитического дегидрирования n-бутана.

Согласно изобретению вслед за неокислительным каталитическим дегидрированием в качестве стадии C способа осуществляют окислительное дегидрирование (оксидегидрирование). При этом в основ-

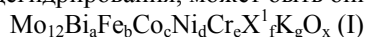
ном 1-бутен и 2-бутен дегидрируется до получения 1,3-бутадиена, причем 1-бутен в основном почти полностью реагирует.

Такое дегидрирование можно осуществляться во всех известных из уровня техники типах реакторов известными методами, например в псевдооживленном слое, в тарелочной печи, в реакторе с неподвижным слоем или кожухотрубном реакторе, или в реакторе с пластинчатым теплообменником. Последний предпочитается в способе согласно изобретению. Для осуществления окислительного дегидрирования необходима газовая смесь, молярное отношение кислород: н-бутены которой составляет по меньшей мере 0,5. Предпочтительно работают при молярном соотношении кислород: н-бутены от 0,55 до 50. Для получения такого значения газообразную смесь продукта, полученную на стадии неокислительного каталитического дегидрирования, смешивают с кислородом или содержащим кислород газом, например, воздухом. После этого полученную, содержащую кислород газообразную смесь подают на стадию оксидегидрирования.

Катализаторы, которые особенно подходят для осуществления оксидегидрирования, обычно основываются на содержащей Mo-Bi-O системе полиметаллических оксидов, которая, как правило, дополнительно содержит железо. В общем, каталитическая система содержит также дополнительные компоненты из 1-15 групп Периодической системы, такие как, например калий, магний, цирконий, хром, никель, кобальт, кадмий, олово, свинец, германий, лантан, марганец, вольфрам, фосфор, церий, алюминий или кремний.

Подходящие катализаторы и их получение описаны, например, в US 4423281 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4336409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), DE-A-2600128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x+\text{SiO}_2$) и DE-A-2440329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Стехиометрия активной массы множества катализаторов на основе полиметаллических оксидов, пригодных для осуществления оксидегидрирования, может быть описана общей формулой (I)



в которой переменные имеют такие значения:

X^1 означает W, Sn, Mn, La, Ce, Ge, Ti, Zr, Hf, Nb, P, Si, Sb, Al, Cd и/или Mg;

a означает от 0,5 до 5, предпочтительно от 0,5 до 2;

b означает от 0 до 5, предпочтительно от 2 до 4;

c означает от 0 до 10, предпочтительно от 3 до 10;

d означает от 0 до 10;

e означает от 0 до 10, предпочтительно от 0,1 до 4;

f означает от 0 до 5, предпочтительно от 0,1 до 2;

g означает от 0 до 2, предпочтительно от 0,01 до 1 и

x означает число, которое определяет валентность и частотой отличных от кислорода элементов в

(I).

При осуществлении способа согласно изобретению предпочтение отдают использованию содержащей Mo-Bi-O системы полиметаллических оксидов для оксидегидрирования, причем особенно предпочтительной является содержащая Mo-Bi-Fe-Cr-O или Mo-Bi-Fe-Zr-O система полиметаллических оксидов. Предпочтительные системы описаны, например, в US 4547615 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4424141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x+\text{SiO}_2$), DE-A-2530959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), в US 3911039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), в DE-A-2530959 и DE-A-2447825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$). Получение и характеристика указанных катализаторов подробно описаны в цитируемых документах.

Катализатор оксидегидрирования обычно используют в виде формованных изделий, имеющих средний размер свыше 2 мм. Вследствие падения давления при осуществлении способа формованные изделия меньшего размера обычно являются непригодными. Примерами пригодных формованных изделий являются таблетки, цилиндры, полые цилиндры, кольца, сферы, нити, диски или экструдаты. Возможными являются также особые формы, например "трехлепестковые" и "трехзвездочные" (см. EP-A-O 593 646) или формованные изделия, имеющие по меньшей мере одну насечку на поверхности (см. US 5,168,090).

В общем используемый катализатор может применяться в виде сплошного катализатора. В этом случае полностью сформованная масса катализатора состоит из активной массы, включая любые вспомогательные вещества, такие как графит или порообразователь, а также другие компоненты. В частности, оказалось предпочтительным для осуществления оксидегидрирования использование катализатора, содержащего Mo-Bi-Fe-O, для оксидегидрирования н-бутенов в бутадиен в виде сплошного катализатора. Кроме того, можно применять активные массы катализаторов на подложке, например, в виде неорганического, оксидного формованного изделия. Такие катализаторы обычно называют оболочковыми катализаторами.

Оксидегидрирование обычно осуществляют при температуре от 220 до 490°C, предпочтительно от 250 до 450°C. Давление на входе реактора выбирают таким образом, чтобы оно было достаточным для преодоления сопротивления потока в установке и последующей переработки. Это давление на входе ре-

актора обычно на 0,005- 1 МПа выше атмосферного давления, предпочтительно на 0,01-0,5 МПа выше атмосферного давления. Вследствие своих природных свойств давление газа, применяемое на входе реактора, в основном падает по всей засыпке катализатора.

Благодаря сочетанию неокислительного, каталитического, предпочтительно аутотермического дегидрирования с окислительным дегидрированием образованных *n*-бутенов достигают увеличения выхода бутадиена в пересчете на используемый *n*-бутан. Кроме того, неокислительное дегидрирование можно также осуществлять в более щадящем режиме. Сопоставимые выходы бутадиенов должны быть достижимыми исключительно при осуществлении неокислительного дегидрирования за счет значительного снижения селективности. Только при осуществлении исключительно окислительного дегидрирования можно достичь только незначительной конверсии *n*-бутана.

Кроме бутадиена и непрореагировавшего *n*-бутана газовый поток продуктов *c*, выходящий со стадии окислительного дегидрирования, содержит 2-бутен и водяной пар. В качестве побочных компонентов он, как правило, содержит монооксид углерода, диоксид углерода, кислород, азот, метан, этан, этен, пропан и пропен, в случае необходимости, водород, а также кислородсодержащие углеводороды, так называемые оксигенаты. В общем, он содержит только очень незначительные доли 1-бутена.

Как правило, газовый поток продуктов *c*, выходящий со стадии окислительного дегидрирования, содержит от 1 до 40 об.% бутадиена, от 20 до 80 об.% *n*-бутана, от 0,5 до 40 об.% 2-бутена, от 0 до 40 об.% 1-бутена, от 0 до 70 об.% водяного пара, от 0 до 10 об.% низкокипящих углеводородов (метан, этан, этен, пропан и пропен), от 0,1 до 40 об.% водорода, от 0 до 70 об.% азота, от 0 до 10 об.% оксидов углерода и от 0 до 10 об.% оксигенатов. Оксигенатами могут быть, например, фуран, уксусная кислота, малеиновый ангидрид, муравьиная кислота и бутиральдегид.

На стадии D способа отличные от C_4 -углеводородов (*n*-бутана, изобутана, 1-бутена, цис-/транс-2-бутена, изобутена, бутадиена) низкокипящие вторичные компоненты, по меньшей мере, частично, предпочтительно практически полностью, удаляют из газового потока продуктов дегидрирования *n*-бутана, при этом получают газовый поток C_4 -продуктов *d*.

В одном из вариантов осуществления способа согласно изобретению на стадии D способа сначала из газообразного потока продуктов *c* удаляют воду. Удаление воды можно, например, осуществлять конденсацией при охлаждении и/или путем сжатия газообразного потока продуктов *c*, при этом охлаждение и/или сжатие может быть осуществлено в одну или несколько стадий.

Низкокипящие вторичные компоненты могут удаляться из газообразного потока продуктов обычными способами разделения, такими как дистилляция, ректификация, мембранные способы, абсорбция или адсорбция.

Для удаления содержащегося в газообразном потоке продуктов *c* водорода газообразную смесь продуктов, в случае необходимости, после завершения охлаждения, например, в непрямом теплообменнике, пропускают через мембрану, обычно выполненную в виде трубки, в которую может проникать только молекулярный водород. Удаленный таким образом молекулярный водород может, в случае необходимости, использоваться, по меньшей мере, частично на стадии дегидрирования или подаваться для другого использования, например, для выработки электрической энергии в топливных элементах.

Диоксид углерода, присутствующий в газообразном потоке продуктов *c*, может быть удален путем промывки газообразным CO_2 . Промывке газообразным диоксидом углерода может предшествовать отдельная стадия сжигания, на которой монооксид углерода селективно окисляют до диоксида углерода.

В предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению неконденсируемые или низкокипящие газообразные компоненты, такие как водород, кислород, оксиды углерода, низкокипящие углеводороды (метан, этан, этен, пропан, пропен) и, в случае необходимости, азот удаляют с помощью высококипящего абсорбента в цикле абсорбция/десорбция, при этом получают газообразный поток C_4 -продуктов *c*, который состоит в основном из C_4 -углеводородов. В общем, газообразный поток C_4 -продуктов *c* по меньшей мере на 80 об.%, предпочтительно по меньшей мере на 90 об.%, особенно предпочтительно по меньшей мере на 95 об.%, состоит из C_4 углеводородов. Поток *d* состоит, как правило, *n*-бутана, 2-бутена и бутадиена.

С этой целью на стадии абсорбции газообразный поток продуктов *c* после предшествующего удаления воды приводят в контакт с инертным абсорбентом, и C_4 -углеводороды поглощаются инертным абсорбентом, при этом получают абсорбент, нагруженный C_4 углеводородами, и отходящий газ, содержащий оставшиеся газообразные компоненты. На стадии десорбции C_4 -углеводороды снова высвобождаются из абсорбента.

Инертными абсорбентами, используемыми на стадии абсорбции, как правило, являются высококипящие неполярные растворители, в которых подлежащая удалению смесь C_4 -углеводородов имеет значительно более высокую растворимость, чем остальные газообразные компоненты, которые должны быть удалены. Абсорбция может быть осуществлена простым пропусканием потока газообразных продуктов *c* через абсорбент. Однако она может также осуществляться в колоннах или в ротационных абсорберах. При этом можно работать в параллельных, противоточных или поперечных потоках. Примерами подходящих абсорбционных колонн являются тарельчатые колонны, имеющие барботажный колпачок, центрифужные и/или решетчатые тарелки, колонны со структурированными насадками, например, насадками из

листового металла, удельная площадь поверхности которых составляет от 100 до 1000 м²/м³, как например, Mellapak® 250 Y, и насадочные колонны. Кроме того, подходящими также являются скрубберы и распылительные башни, абсорберы с графитовыми блоками, поверхностные абсорберы, такие как толстоленочный и тонколеночный абсорберы, а также ротационные колонны, тарельчатые скрубберы, горизонтальные скрубберы с механическим перемешиванием и ротационные скрубберы.

Подходящими абсорбентами являются сравнительно неполярные органические растворители, например, алифатические C₈-C₁₈-алкены, или ароматические углеводороды, такие как средние нефтяные фракции дистилляции парафиновых углеводородов, или простые эфиры, имеющие объемные группы, или смеси этих растворителей, причем к каждому из них может быть добавлен полярный растворитель, такой как 1,2-диметилфталат. Подходящими абсорбентами являются также эфиры бензойной кислоты и фталевой кислоты и C₁-C₈-алканолов с неразветвленной цепью, такие как н-бутиловый эфир бензойной кислоты, метиловый эфир бензойной кислоты, этиловый эфир бензойной кислоты, диметиловый эфир фталевой кислоты, диэтиловый эфир фталевой кислоты, а также так называемые масла-теплоносители, например, бифениловый и дифениловые эфиры, их хлорированные производные, а также триарилалканы. Подходящим абсорбентом является смесь бифенила и дифенилового эфира, предпочтительно в азеотропной композиции, например, имеющийся в продаже Diphyl®. Часто такая смесь растворителей содержит диметилфталат в количестве от 0,1 до 25 вес. %. Другими подходящими абсорбентами являются октаны, нонаны, деканы, ундеканы, додеканы, тридеканы, тетрадеканы, пентадеканы, гексадеканы, гептадеканы и октадеканы, или фракции, полученные из потоков нефтеперегонных заводов, которые содержат упомянутые выше линейные алканы.

Для десорбции C₄-углеводородов нагруженный абсорбент нагревают и/или подвергают декомпрессии при пониженном давлении. Альтернативно, десорбция может также осуществляться путем отгонки или путем использования комбинации декомпрессии, нагревания и отгонки в одну или несколько стадий. Абсорбент, регенерированный на стадии десорбции, повторно возвращается на стадию абсорбции.

В одном из вариантов способа стадию десорбции осуществляют путем декомпрессии и/или нагревания нагруженного десорбента.

Удаление на стадии D способа обычно не является полным, так что в зависимости от типа удаления в газообразном потоке C₄-продуктов все еще могут содержаться небольшие количества или только небольшие следовые количества дополнительных компонентов газа, в частности, низкокипящих углеводородов.

Вызванное также удалением на стадии D снижение потока разгружает последующие стадии способа.

Состоящий в основном из н-бутана, 2-бутена и бутадиена C₄-газовый поток d содержит в основном от 20 до 80 об.% бутадиена, от 20 до 80 об.% н-бутана, от 0 до 50 об.% 2-бутена и от 0 до 20 об.% 1-бутена.

На стадии способа E C₄-газовый поток d разделяют экстракционной дистилляцией на состоящий в основном из н-бутана и 2-бутена поток e1 и состоящий в основном из бутадиена поток целевого продукта e2.

Экстрактивная дистилляция может проводиться, как описано в публикации Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 34 (8), Seiten 343-346 или Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 9, 4. Auflage 1975, стр. 1 до 18.

Для этого C₄-газовый поток d приводят в контакт с экстрагирующим агентом, предпочтительно со смесью N-метилпирролидона с водой в зоне экстракции. Зона экстракции в общем выполнена в форме промывной колонны, которая содержит тарелки, насадки или набивки. Они имеют, в общем, от 30 до 70 теоретических тарелок, чтобы обеспечить достаточную эффективность разделения. Предпочтительно промывные колонны имеют в верхней части колонны зону обратной промывки. Эта зона обратной промывки служит для регенерации содержащегося в газовой фазе экстрагирующего агента посредством жидкой углеводородной флегмы, для чего головная фракция колонны до этого конденсируется. Типичными температурами в верхней части колонны являются температуры между 30 и 60°C. Весовое отношение экстрагирующего агента к C₄-газовому потоку продукта d в подводящей линии зоны экстракции составляет в общем от 10 : 1 до 20 : 1.

Пригодными экстрагирующими агентами являются бутиролактон, нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, метоксипропионитрил, кетоны, такие как ацетон, фурфурал, N-алкиламещенные низшие алифатические амиды кислоты, такие как диметилформамид, диэтилформамид, диметилацетамид, диэтилацетамид, N-формилморфолин, N-алкиламещенные циклические амиды кислоты (лактамы), такие как N-алкилпирролидоны, в частности N-метилпирролидон (NMP). В общем применяются алкиламещенные низшие алифатические амиды кислоты или N-алкиламещенные циклические амиды кислоты. особенно предпочтительны диметилформамид, ацетонитрил, фурфурал и особенно N-метилпирролидон (NMP).

Могут также применяться смеси этих экстрагирующих агентов друг с другом, например, NMP и ацетонитрил, смеси этих экстрагирующих агентов с растворителями и/или с трет-бутиловым эфиром, например, метил-трет-бутиловым эфиром, этил-трет-бутиловым эфиром, пропил-трет-бутиловым эфи-

ром, *n*- или изобутил-трет-бутиловым эфиром. Особенно пригоден *N*-метилпирролидон (NMP), особенно в водном растворе, предпочтительно с 0 до 20 вес.% воды, особенно предпочтительно с 7 до 10 вес.% воды, еще более предпочтительно с 8,3 вес.% воды.

В зоне экстракции образуется газообразный, состоящий в основном из *n*-бутана и 2-бутена поток e1 и содержащий бутадиен экстракционный раствор. В общем состоящий в основном из *n*-бутана и 2-бутена поток e1 содержит от 50 до 100 об.% *n*-бутана, от 0 до 50 об.% 2-бутена и от 0 до 3 об.% других компонентов, таких как изобутан, изобутен, пропан, пропен и C₅⁺-углеводороды.

Экстракционный раствор переводят в зону десорбции со сниженным по сравнению с экстракционной зоной давлением и/или повышенной температурой, причем из экстракционного раствора десорбируется бутадиен. Зона десорбции может быть выполнена, например, в форме скруббера, который имеет от 5 до 15, предпочтительно от 8 до 10 теоретических тарелок и зону обратной промывки с, например, 4 теоретическими тарелками. Эта зона обратной промывки служит для регенерации содержащегося в газовой фазе экстракционного агента посредством жидкой углеводородной флегмы, для чего перед этим конденсируют головную фракцию. В качестве встроок предусмотрены тарелки, насадки или набивки, давление в верхней части колонны составляет, например, 1,5 бар, температура в нижней части колонны имеет значение, например, от 130 до 150°C.

Полученный в верхней части колонны поток e2 содержит в общем от 90 до 100 об.% бутадиена, от 0 до 10 об.% 2-бутена и от 0 до 10 об.% *n*-бутана и 1 бутена.

На стадии способа F в основном состоящий из *n*-бутана и 2-бутена поток e1 и состоящий из 1-бутена и 2-бутена циркуляционный поток g, который получают на лежащей вниз по течению стадии G изомеризацией 2-бутена, подают в зону отгонки. Там получают состоящий в основном из 1-бутена поток целевого продукта f1, содержащий 2-бутен и *n*-бутан рециркуляционный поток f2 и содержащий 2-бутен поток f3, рециркуляционный поток f2 возвращают на первую зону дегидрирования (неокислительное каталитическое дегидрирование). Поток f1 выводят из процесса. Поток f3 для получения дальнейшего 1-бутена возвращают на изомеризацию.

Зона перегонки, как правило, состоит из перегонной колонны, включающей от 30 до 80, предпочтительно от 40 до 75 теоретических тарелок. Подходящими являются, например, тарельчатые колонны, имеющие барботажный колпачок, насадочные колонны, колонны со структурированными насадками или колонны с разделительной перегородкой. Флегмовое число обычно составляет от 10 до 50. Дистилляцию, как правило, осуществляют при давлении от 5 до 20 бар.

В верхней части колонны, предпочтительно в голове колонны, отводят обогащенный 1-бутеном поток f1. Доля 1-бутена, в пересчете на сумму из 1-бутена и 1-бутена, при этом больше, чем соответствующая доля потока e1. В потоке f1 доля 1-бутена составляет в пересчете на сумму из 1-бутена и 2-бутена, в основном по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%.

В нижней части колонны, предпочтительно в нижней пятой части колонны, особенно предпочтительно в кубе колонны на уровне до максимально 5 теоретических тарелок над кубом колонны отводят поток f2, состоящий в основном из 2-бутена. Обычно доля 1-бутена, в пересчете на сумму из 1-бутена и 2-бутенов в потоке f3 меньше 20%, предпочтительно меньше 15%. От циркуляционного потока f3 может быть отделен поток продувного газа, чтобы предотвратить поднятия уровня высококипящих продуктов. Поток продувного газа может возвращаться в зону дегидрирования в качестве рециркуляционного потока f2. Рециркуляционный поток f2 может быть получен отдельно от потока f3 в качестве отводного потока нижней части колонны. Доля 1-бутена, в пересчете на сумму из 1-бутена и 2-бутена, в отводном потоке нижней части колонны составляет в общем менее 15%, предпочтительно менее 10%.

На стадии способа G состоящий в основном из 2-бутена поток f3 загружается в зону изомеризации и проводится изомеризация 2-бутена до 1-бутена. При этом состоящий в основном из 2-бутена поток f3 подается через катализатор изомеризации. Пригодными катализаторами изомеризации являются основные катализаторы или катализаторы на базе цеолитов. При этом изомеризация может осуществляться также и при гидрирующих условиях на содержащих благородные металлы катализаторах.

В качестве катализаторов пригодны оксиды щелочных металлов на оксиде алюминия, как описано в EP-A-0718036, смешанные подложки на оксиде алюминия и оксиде кремния, которые легированы оксидами щелочных металлов, металлов группы бора, лантанидами или элементами группы железа, как описано в US 4814542, или загруженный щелочными металлами гамма-оксид алюминия, как описано в JP 51/108691, далее пригодны оксид марганца на оксиде алюминия, как описано в US 4289919, оксид магния, щелочного металла и оксид циркония, диспергированный на подложке из оксида алюминия, как описано в EP-A-0234498, а также катализаторы на основе оксида алюминия, которые дополнительно содержат оксид натрия и оксид кремния, как описано в US 4229610.

Пригодными, основанными на цеолитах катализаторами являются катализаторы, описанные в EP-A-0129899. Далее пригодны замененные щелочными или щелочно-земельными металлами молярные сита, описанные в US 3475511, алюмосиликаты, описанные в US 4749819, а также цеолиты в щелочной или щелочно-земельной форме, как описано в US 4992613 и катализаторы на базе кристаллических борсилкаты, как описано в US 4499326.

Катализаторы обычно применяются в неподвижном слое, псевдооживленном слое или в движущем-

ся слое. Для изомеризации предпочтителен постоянно продуваемый реактор с неподвижным слоем. Пригодными реакторами являются трубчатые реакторы, кожухотрубные реакторы, намоточные реакторы или роторные реакторы. Температура изомеризации в общем составляет от 100 до 700°C, предпочтительно от 200 до 500°C, давление составляет в общем от 1 до 30 бар, предпочтительно от 3 до 20 бар.

Получают циркуляционный газовый поток g , доля 1-бутена которого, в пересчете на сумму из 1-бутена и 2-бутенов составляет между 10 и 30%, предпочтительно между 15 и 25%. Если сравнить долю 1-бутена, в пересчете на сумму из 1-бутена и 2-бутенов в подводном потоке реактора (потоке f_3) с соответствующей долей в выходном потоке реактора (потоке g), то последний на фактор 1,3 до 25 больше, чем первый. Циркуляционный поток g вместе с состоящим в основном из n -бутана и 2-бутена потоком e_1 загружается в зону отгонки. От циркуляционного потока g может быть отделен продувной газовый поток.

Пример

Исходный поток газа (4), содержащий n -бутан, получаемый объединением свежего потока газа (1) и рециркуляционного потока (12), загружают на первую, управляемую автотермически стадию каталитического неокислительного дегидрирования n -бутана (BDH). Для обеспечения тепла, необходимого для эндотермического дегидрирования, водород селективно сжигают и загружают вместе с воздухом для горения в качестве потока (2). Во избежание коксования катализатора и с целью увеличению его срока службы также добавляют водяной пар (3). Получают дегидрируемую газовую смесь (5), которую после ее выхода из BDH охлаждают и загружают на вторую стадию окислительного дегидрирования n -бутана (ODH). Кроме того, на стадии ODH подают поток воздуха (6). На основе экспериментальных данных для BDH и ODH принимают указанные в табл. 1 степени превращения или селективности.

Таблица 1

Стадия реакции	Превращение [%]	Селективность [%]
Автотермическое дегидрирование (BDH)	50,5 (n -бутан)	98,4 (смеси бутены/бутадиен)
Окислительное дегидрирование (ODH)	100,0 (1-бутен) 92,7 (2-бутен)	95,0 (бутадиена)

Выходящий из ODH газ (7) сжимают с промежуточным охлаждением на нескольких стадиях. Водный конденсат (8), полученный при промежуточных охлаждениях, выгружают через шлюз. Сжатый, содержащий бутадиен газ (9) загружают на стадию абсорбции, которую осуществляют с использованием тетрадекана в качестве абсорбента. На стадии абсорбции поток инертного газа (10) удаляют из потока C_4 -углеводородов (11). Поток C_4 -углеводородов (11) разделяют на стадии дистилляции на поток (13), состоящий в основном из бутадиена, и на рециркуляционный поток (12), в основном содержащий n -бутан и 2-бутен. Поток (12) подводят к стадии изомеризации, причем 2-бутен изомеризируют до 1-бутена. Газовый поток продукта изомеризации разделяют дистилляцией в содержащий в основном 1-бутен газовый поток (15) и рециркуляционный газовый поток (14), который в основном содержит n -бутан и наряду с этим 2-бутен. Он возвращается на BDH.

Результаты модельного расчета приведены в табл. 2. Состав потоков (1) и (15) указан в объемных частях.

Таблица 2

Поток №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Количество [кг/ч]	39060	28600	1832	77250	107682	67572	175254	18588	156666	85434	71231	50481	20750	38190	12291
Пропан	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0000	0,0037	0,0018	0,0041	0,0000	0,0155	0,0220	0,0000	0,0000	0,0584
Пропен	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Бутан	1,0000	0,0000	0,0000	0,9424	0,1848	0,0000	0,1053	0,0001	0,1243	0,0006	0,4750	0,6750	0,0000	0,9325	0,0536
1-Бутен	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0609	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8193
2-Бутен	0,0000	0,0000	0,0000	0,0320	0,1307	0,0000	0,0479	0,0682	0,0442	0,0008	0,1675	0,2381	0,0000	0,0624	0,0000
1,3-Бутадиен	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0126	0,0000	0,0657	0,0002	0,0776	0,0004	0,2963	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Вода	0,0000	0,0000	1,0000	0,0255	0,1434	0,0000	0,1498	0,9283	0,0091	0,0029	0,0267	0,0380	0,0000	0,0051	0,0000
Диоксид углерода	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0000	0,0135	0,0011	0,0157	0,0150	0,0176	0,0250	0,0000	0,0000	0,0662
Водород	0,0000	0,2853	0,0000	0,0000	0,2230	0,0000	0,1268	0,0000	0,1497	0,2025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Кислород	0,0000	0,1429	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,0400	0,0001	0,0472	0,0635	0,0009	0,0013	0,0000	0,0000	0,0018
N ₂	0,0000	0,5718	0,0000	0,0000	0,2315	0,7900	0,4473	0,0002	0,5281	0,7141	0,0004	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007
Температура [°C]	25,0	25,0	150,0	525,0	575,0	115,0	400,0	55,0	55,0	35,0	85	40,0	40,0	40,0	40,0
Давление [бар]	3,1	3,1	3,1	3,1	2,7	2,7	2,4	10,2	10,2	10,2	4,9	4,9	4,9	12,0	12,0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения бутадиена из н-бутана, включающий следующие стадии:

А) подготовка исходного газового потока а, содержащего н-бутан;

В) подача содержащего н-бутан исходного газового потока а, по меньшей мере, в первую зону дегидрирования и неокислительное каталитическое дегидрирование н-бутана, причем получают поток газообразных продуктов б, содержащий н-бутан, 1-бутен, 2-бутен, бутадиен, водород, низкокипящие примеси и, в случае необходимости, водяной пар;

С) подача потока газообразных продуктов б неокислительного каталитического дегидрирования и содержащего кислород газа, по меньшей мере, во вторую зону дегидрирования и окислительное дегидрирование н-бутана, 1-бутена и 2-бутена, причем получают поток газообразных продуктов с, содержащий н-бутан, 2-бутен, бутадиен, водород, низкокипящие примеси и водяной пар, содержание бутадиена в котором выше, чем в потоке газообразных продуктов б;

Д) отделение водорода, низкокипящих примесей и водяного пара, причем получают поток С₄-газообразных продуктов d, который в основном состоит из н-бутана, 2-бутена и бутадиена;

Е) разделение потока С₄-газообразных продуктов d на состоящий в основном из н-бутана и 2-бутана поток e1 и на состоящий в основном из бутадиена поток ценного продукта e2 посредством экстракционной дистилляции;

Ф) подача состоящего в основном из н-бутана и 2-бутена потока e1 и содержащего 1-бутен и 2-бутен циркуляционного потока g в зону дистилляции и разделение на богатый 1-бутеном поток целевого продукта f1, содержащий 2-бутен и н-бутан рециркуляционный поток f2 и содержащий 2-бутен поток f3 и рециркуляция рециркуляционного потока f2 на первую зону дегидрирования;

Г) подача содержащего 2-бутен потока f3 в зону изомеризации и изомеризация 2-бутена в 1-бутен, причем получают содержащий 1-бутен и 2-бутен циркуляционный поток g и рециркуляция циркуляционного потока g в зону дистилляции.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что неокислительное каталитическое гидрирование н-бутана осуществляют автотермически.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержащий н-бутан исходный газовый поток а получают из сжиженного нефтяного газа (LPG).

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что экстракционную дистилляцию проводят с N-метилпирролидоном в качестве экстрагента.

