

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1358

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.11.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **16.11.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10056841**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.08.2003**
(**Věstník č. 8/2003**)
(86) PCT číslo: **PCT/EP01/13235**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/040434**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 11/167
C 07 C 7/04

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
Bohner Gerd, Malsch, DE;
Kindler Klaus, Harthausen, DE;
Pahl Melanie, Mannheim, DE;
Kaibel Gerd, Lampertheim, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob a zařízení pro získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu

(57) Anotace:
Způsob získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu se provádí v jediné koloně, a to v přepážkové koloně a tedy při jednotném tlaku. V přepážkové koloně je uspořádána přepážka pro vytvoření horní společné oblasti kolony, spodní společné oblasti kolony, nástříkové části a odváděcí části.

15.05.03

ADVOKÁT
120 00 PRAHA 2, HÁJKOVA 2

Způsob a zařízení pro získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

1,3-butadien se ve velkém měřítku získává z takzvané C₄-frakce, tzn. ze směsi uhlovodíků, kde převažují C₄-uhlovodíky, zejména 1-buten, i-buten a 1,3-butadien. C₄-frakce obsahuje, vedle malých množství C₃- a C₅-uhlovodíků, zpravidla butin, zejména 1-butin (ethylacetylen) a butenin (vinylacetylen). Přitom nejprve vzniká takzvaný 1,3-butadien, tzn. směs, která obsahuje asi 89 až 99,5 % hmotn. 1,3-butadienu, přičemž zbytek jsou nečistoty. Ten se následně musí, pro vyhovění kvalitativním požadavkům, dále destilací čistit na takzvaný čistý 1,3-butadien. Kvalitativní požadavky pro čistý 1,3-butadien předpokládají zejména minimální obsah 1,3-butadienu 99,6 % hmotn., maximální přípustný obsah propinu 10 ppm a 1,2-butadienu 20 ppm.

Získávání surového 1,3-butadienu z C₄-frakce je v důsledku malých rozdílů relativních těkavostí složek složitý problém destilační techniky a provádí se proto zpravidla prostřednictvím takzvané extraktivní destilace.

Zvláště výhodně mohou být také acetylenické C₄-nečistoty, zejména ethylacetylen a vinylacetylen,

zhodnoceny na 1,3-butadien, když je extraktivní destilaci předřazena selektivní hydrogenace, jak je například popsáno v US 4 277 313, nebo zvláště výhodně tak, že se extraktivní destilace a heterogenně katalyzovaná selektivní hydrogenace provádí v jediné koloně, s výhodou v přepážkové koloně, nebo v tepelně spojených kolonách. Takovýto způsob je popsán v nezveřejněné německé patentové přihlášce 10022465.2, která se tímto v celém rozsahu zahrnuje do obsahu předloženého vynálezu. Při známých způsobech extraktivní destilace resp. extraktivní destilace a selektivní hydrogenace, například podle DE 10022465.2, však vzniká nejprve 1,3-butadien, který nevyhovuje kvalitativním požadavkům, takzvaný surový 1,3-butadien.

Získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu se podle stavu techniky provádí dvoustupňově: v prvním stupni se při tlaku v koloně asi 7 bar odtahuje jako hlavový produkt směs převážně propinu a propadienu, a v následující druhé destilační koloně se při tlaku asi 4,5 bar odděluje jako vařákový produkt 1,2-butadien a C₅-uhlovodíky. Cis-2-butin přítomný v surovém 1,3-butadienu se objevuje asi z poloviny v hlavě a ve spodku druhé destilační kolony. Požadovaný produkt, čistý 1,3-butadien, se odtahuje jako hlavový produkt druhé destilační kolony.

Z EP-B 284 971 je také známo, vytvořit obě destilační kolony tepelně spojené. Také při způsobu podle EP-B 284 971 se obě destilační kolony provozují při různých tlacích, musí však být opatřeny vždy vlastním vařákem a kondenzátorem, což vede k pouze nepatrnému zmenšení spotřeby energie oproti variantě se dvěma tepelně nespojenými destilačními kolonami.

Všechny známé varianty způsobu získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu vycházely

z předpokladu, že způsob provozu při dvou různých tlacích, s nižším tlakem ve druhé destilační koloně oproti první destilační koloně je nezbytně nutný s ohledem na teplotní citlivost dienů majících sklon k polymeraci a s ohledem na lepší kondenzovatelnost směsi propin/propadien v hlavě první destilační kolony.

Podstata vynálezu

V souladu s tím bylo úkolem vynálezu poskytnout zlepšený způsob a zařízení pro získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu, který je, při zachování kvalitativních požadavků, úspornější pokud jde o investiční náklady a energetickou náročnost.

Řešení vychází ze způsobu získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu.

Vynález se vyznačuje tím, že se způsob provádí v přepážkové koloně, přičemž přepážka je uspořádána v podélném směru kolony pro vytvoření horní společné oblasti kolony, spodní společné oblasti kolony, nástřikové části a odváděcí části.

S překvapením bylo zjištěno, že získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu je, navzdory předsudku že je nezbytný dvoustupňový proces s různými tlaky, možno provádět v jediné koloně, a sice v přepážkové koloně a tedy při jednotném tlaku.

Způsob se podle vynálezu provádí v přepážkové koloně. Přepážkové kolony jsou destilační kolony se svislými přepážkami, které v částech kolony zamezují příčnému mísení kapalných a parních proudů. Přepážka, která sestává z rovného plechu, rozděluje kolonu v podélném směru v její

střední části na nástřikovou část a odváděcí část. Surový 1,3-butadien, tvořící směs která se separuje, se přivádí do nástřikové části, a produkt, tvořený čistým 1,3-butadienem, se odtahuje z odváděcí části.

Způsob se zpravidla provádí kontinuálně.

Přepážková kolona je, jako zpravidla každá destilační kolona, opatřena vařákem ve spodku a kondenzátorem v hlavě kolony.

Při způsobu podle vynálezu je s výhodou doba zdržení ve vařáku a v příslušném potrubním systému omezena na 1 až 15 minut, a výhodou na 3 až 6 minut. Tím je zajištěn, navzdory náchylnosti směsi s mnoha nenasycenými složkami k polymeraci, hladký provoz zařízení, zejména jen nepatrné nebo žádné znečištění.

Podle výhodné varianty způsobu se poměr zpětného toku kapaliny na horním konci přepážky na nástřikové resp. odváděcí části kolony reguluje v poměru 1:1,3 až 2,2, s výhodou 1:1,6 až 1,9. To se s výhodou provádí tak, že se kapalina shromažďuje na horním konci přepážky a prostřednictvím regulačního a nastavovacího zařízení se v uvedeném poměru uvádí na nástřikovou resp. odváděcí část kolony. Tím je dosaženo nižší spotřeby energie.

Podle další výhodné varianty způsobu se navíc nebo alternativně k regulaci poměru zpětného toku kapaliny na horním konci přepážky nastavuje množstevní poměr parních proudů na spodním konci přepážky do nástřikové respektive odváděcí části kolony v poměru 1:0,7 až 1,3, s výhodou v poměru 1:0,95 až 1,1. To se s výhodou provádí prostřednictvím volby separačních vestaveb a/nebo prostřednictvím přidavného zabudování vestaveb s tlakovou

ztrátou, například clon, nebo prostřednictvím množstevní regulace parních proudů.

Způsob podle vynálezu se provádí s výhodou při tlaku v hlavě kolony 2 až 10 bar, s výhodou 4 až 7 bar.

S výhodou je v horní společné oblasti kolony uspořádána regulace teploty, s měřicím místem pod nejhořejším teoretickým patrem, s výhodou na třetím teoretickém patru shora, která využívá jako regulační veličiny proud destilátu, poměr zpětného toku nebo s výhodou množství zpětného toku. Tím je zajištěn stabilní provoz kolony a v důsledku toho další zlepšení dosažitelné čistoty produktu.

Podle další varianty způsobu je navíc nebo alternativně uspořádána regulace teploty ve spodní oblasti kolony, s měřicím místem nad nejspodnějším teoretickým patrem, s výhodou na druhém teoretickém patru zdola, která využívá jako regulační veličinu množství odtahu ze spodku kolony. Prostřednictvím tohoto dalšího opatření je dosaženo dalšího zlepšení stabilního provozu kolony.

Kromě toho je navíc nebo alternativně možné uspořádat regulaci hladiny ve spodku kolony, která využívá jako regulační veličinu množství bočního odtahu.

Předmětem vynálezu je také přepážková kolona pro provádění způsobu získávání čistého 1,3-butadienu destilací surového 1,3-butadienu.

Přepážková kolona má počet teoretických pater asi 40 až 70, s výhodou 50 až 60.

S výhodou je místo nástřiku surového 1,3-butadienu uspořádáno na některém teoretickém patru mezi 20. až 40., s výhodou mezi 25. až 35. teoretickým patrem.

Místo bočního odtahu čistého 1,3-butadienu je s výhodou na některém teoretickém patru mezi 25. až 50., s výhodou mezi 33. až 40. teoretickým patrem.

Přepážka je v koloně uspořádána mezi 10. a 60., s výhodou mezi 15. a 53. teoretickým patrem, s výhodou uprostřed.

Pokud jde separační vestavby, není v zásadě omezení; s výhodou jsou uspořádány orientované výplně nebo patra.

Podle výhodného provedení jsou patra dimenzována tak, zejména pokud jde o výšku přepadu, že doba zdržení v koloně nepřekročí 15 minut, s výhodou 10 minut.

Vynález bude dále podrobněji objasněn za pomoci výkresu a příkladu provedení.

Přehled obrázků na výkresech

Na jediném obrázku na výkrese je znázorněna přepážková kolona 1 s přepážkou 8, která rozděluje přepážkovou kolonu 1 na společnou horní oblast 9 kolony, nástřikovou část 10, 12 s obohacovací částí 10 a ochuzovací částí 12, odváděcí část 11, 13 s ochuzovací částí 11 a obohacovací částí 13, a společnou spodní oblast 14 kolony. Surový 1,3-butadien 2 vstupuje do přepážkové kolony 1 mezi částmi 10 a 12. Čistý 1,3-butadien 3 se odebírá mezi částmi 11 a 13 kolony, s výhodou v kapalně formě. Parní proud 15 vystupující v hlavě kolony se v kondenzátoru 6, popřípadě doplněném dochlazovačem, částečně kondenzuje a dělí se na proud 16 zpětného toku a proud 4 destilátu. Nezkondenzovaný podíl z kondenzátoru 6 obsahuje nízkovroucí znečištění a odtahuje se v parní formě jako proud 19. Na spodním konci kolony se kapalina 17 alespoň částečně odpařuje ve vařáku 7 a

prostřednictvím potrubí 18 je vedena zpět do kolony. Dílčí proud 5, který obsahuje vysokovroucí nečistoty, se odtahuje. Vařák 7 může být vytvořen jako vařák s přirozenou cirkulací nebo jako vařák s nucenou cirkulací, přičemž ve druhém případě je nutné cirkulační čerpadlo pro proud 17 kapaliny. Zvláště výhodné z hlediska zamezení nežádoucí polymerační reakci je použití filmového vařáku místo vařáku s nucenou cirkulací, neboť s touto konstrukcí jsou možné nejkratší doby zdržení. Pro zkrácení doby zdržení kapaliny ve vařákovém systému je výhodné uspořádat udržování hladiny nikoliv ve spodním prostoru kolony, nýbrž v přívodním potrubí kapaliny 17.

Příklad provedení vynálezu

Proud surového 1,3-butadienu 11 027 kg/h o teplotě 43,8 °C byl v kapalném stavu nastříkovan na 30. teoretickém patru přepážkové kolony 1 mající celkem 55 teoretických pater. Surový 1,3-butadien měl následující složení:

propin	800 ppm
n-butan	9 ppm
i-butan	17 ppm
n-buten	28 ppm
i-buten	49 ppm
trans-2-buten	13 ppm
cis-2-buten	0,27 % hmotn.
1,3-butadien	99,44 % hmotn.
1,2-butadien	0,14 % hmotn.
1-butin	49 ppm
C ₄ -acetyleny	82 ppm
C ₅ -složky	48 ppm
voda	405 ppm

Přepážka 8 se rozprostírala od 20. až k 51. teoretickému patru. Boční odtah 3 byl realizován ze 37. teoretického patra. Kolona byla provozována při tlaku v hlavě kolony 5,5 bar a tlaku ve spodku kolony 5,75 bar.

Kondenzace v hlavě kolony probíhala při teplotě 40 °C. Z kondenzátoru 6 bylo odtahováno 26,4 kg/h parního proudu 19 obsahujícího nízkovroucí složky. Z kondenzovaného proudu byl odtahován dílčí proud 4 v množství 4,4 kg/h. Vysokovroucí nečistoty 5 byly odtahovány ze spodku kolony v množství 28 kg/h při teplotě 62 °C. V bočním odtahu byl získáván, jako požadovaný produkt, kapalný čistý 1,3-butadien při teplotě 49,7 °C v množství 10 968,5 kg/h s obsahem 1,3-butadienu 99,76 % hmotn. Obsahem propinu 10 ppm a obsahem 1,2-butadienu 20 ppm byly dodrženy komerčně obvyklé kvalitativní požadavky. Výtěžek destilace pro 1,3-butadien byl více než 99,8 %.

Poměr rozdělování kapaliny mezi nástřikovou část a odváděcí část na horním konci přepážky 8 byl 1:1,8. Na spodním konci přepážky byl poměr rozdělování parního proudu mezi nástřikovou část a odváděcí část 1:1. Topný výkon byl 4 778 kW.

Prostřednictvím způsobu podle vynálezu bylo možno provádět destilaci surového 1,3-butadienu na čistý 1,3-butadien při roční kapacitě 90 000 t při dodržení kvalitativních požadavků, s úsporou investičních nákladů 26 % a s úsporou 16 % nákladů na energie oproti obvyklému způsobu dvoustupňové destilace.



Dr. Miloš VOJTEČKA
advokát
20 DO PRAHA 2, NÁROK 2

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání čistého 1,3-butadienu ze surového 1,3-butadienu destilací v přepážkové koloně (1), ve které je uspořádána přepážka (8) v podélném směru kolony pro vytvoření horní společné oblasti (9) kolony, spodní společné oblasti (14) kolony, nástřikové části (10, 12) a odváděcí části (11, 13).

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že doba zdržení ve vařáku (7) a v příslušném potrubním systému je omezena na 1 až 15 minut, a výhodou na 3 až 6 minut.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že poměr zpětného toku kapaliny na horním konci přepážky (8) mezi nástřikovou částí (10) a odváděcí částí (11) kolony se reguluje v poměru 1:1,3 až 2,2, s výhodou v poměru 1:1,6 až 1,9.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že poměr parních proudů na spodním konci přepážky (8) do nástřikové části (12) a odváděcí části (13) kolony se nastavuje v poměru 1:0,7 až 1,3, s výhodou v poměru 1:0,95 až 1,1.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že tlak v hlavě kolony je 2 až 10 bar, s výhodou 4 až 7 bar.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že horní společná oblast kolony je opatřena regulací teploty, s měřicím místem pod nejhořejším

teoretickým patrem, s výhodou na třetím teoretickém patru shora, která využívá jako regulační veličiny proud destilátu, poměr zpětného toku nebo s výhodou množství zpětného toku.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že spodní společná oblast kolony je opatřena regulací teploty, s měřicím místem nad nejspodnějším teoretickým patrem, s výhodou na druhém teoretickém patru zdola, která využívá jako regulační veličinu množství odtahu ze spodku kolony.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že spodek kolony je opatřen regulací hladiny, která využívá jako regulační veličinu množství bočního odtahu.

9. Přepážková kolona (1) pro provádění způsobu podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že má asi 40 až 70, s výhodou 50 až 60 teoretických pater.

10. Přepážková kolona (1) podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že místo (2) nástřiku surového 1,3-butadienu je uspořádáno na některém teoretickém patru mezi 20. až 40., s výhodou mezi 25. až 35. teoretickým patrem.

15.05.00

obr.

