

(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 2018/095856 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/48 (2006.01) *C07C 7/11* (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/079757

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16199984.2 22. November 2016 (22.11.2016) EP

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

LSCHAFT [DE/DE]; Klosterhofstrasse 1, 80331 München
(DE).

(72) Erfinder: JOSCH, Jan Pablo; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen (DE). KARANIKOULIS, Georgios; Carl-
Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE). DEUBLEIN,
Stephan; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).
MOSSBACHER, Claudia; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen (DE). WENNING, Ulrike; Klosterhofstr. 1,
80331 München (DE). WELLENHOFER, Anton; Klos-
terhofstr. 1, 80331 München (DE). TOEGEL, Christine;
Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE). REYNEKE, Hen-
drik; Klosterhofstr. 1, 80331 München (DE).

(74) Anwalt: SCHUCK, Alexander; Isenbruck Bösl Hörschler
LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Land-
straße 4, 68163 Mannheim (DE).

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 1,3-BUTADIENE FROM N-BUTENES THROUGH OXIDATIVE DEHYDRO-
GENATION COMPRISING METHACROLEIN REMOVAL DURING PROCESSING

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

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing butadiene from n-butenes, comprising the steps of: A) providing an input gas stream a containing n-butenes; B) feeding the input gas stream a comprising n-butenes and a gas containing oxygen into at least one oxidative dehydrogenation zone and oxidatively dehydrogenating n-butenes to butadiene, giving a product gas stream b containing butadiene, unconverted n-butenes, water vapour, oxygen, low-boiling hydrocarbons and high-boiling secondary components, with or without carbon oxides and with or without inert gases; Ca) cooling the product gas stream b in one or more cooling stages by contacting with an organic coolant guided in the circuit, wherein water vapour and at least some of the high-boiling secondary components condense and a two-phase mixture containing the organic coolant and an aqueous condensate are produced, and the aqueous condensate c1a is removed in a phase separator; Cb) compressing the remaining product gas stream b in at least one compression stage and optionally at least one cooling stage, giving at least one aqueous condensate stream c1b and one gas stream c2 containing butadiene, n-butenes, water vapour, oxygen and low-boiling hydrocarbons, with or without carbon oxides and with or without inert gases; Da) removing uncondensable and low-boiling gas constituents comprising oxygen and low-boiling hydrocarbons, with or without carbon oxides and with or without inert gases, as gas stream d2 from the gas stream c2 by absorbing the C₄ hydrocarbons comprising butadiene and n-butenes in an absorbent, giving an absorbent stream laden with C₄ hydrocarbons and the gas stream d2, and Db) then desorbing the C₄ hydrocarbons from the laden absorbent stream in a desorption column, giving a C₄ product gas stream d1 and an absorbent stream d3 containing water, methacrolein and C₄ hydrocarbons, with or without other secondary component; Dc) removing, by distillation, a gaseous stream d4 containing water, methacrolein, C₄ hydrocarbons and the absorbent from the absorbent stream d3, leaving an aqueous absorbent stream d5, and at least partially returning the aqueous absorbent stream d5 to step Da).

(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, nicht umgesetzte n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird; Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten organischen Kühlmittel, wobei Wasserdampf und zumindest ein Teil der hochsiedenden Nebenkomponenten kondensieren und ein zweiphasiges Gemisch enthaltend das organische Kühlmittel und ein wässriges Kondensat anfällt, und das wässrige Kondensat c1a in einem Phasenscheider abgetrennt wird; Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls

WO 2018/095856 A1



- (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, 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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

mindestens einer Abkühlstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensat c1b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird; 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 C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und Db) anschließende Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 und ein Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere NebenkompONENTEN enthaltender Absorptionsmittelstrom d3 erhalten werden; Dc) destillative Abtrennung eines Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und das Absorptionsmittel enthaltenden gasförmigen Stroms d4 aus dem Absorptionsmittelstrom d3, wobei ein wasserhaltiger Absorptionsmittelstrom d5 verbleibt, und zumindest teilweise Rückführung des wasserhaltigen Absorptionsmittelstroms d5 in Schritt Da).

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

Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie und wird beispielsweise zur Herstellung von Synthesekautschuken (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.

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, C₅- und höheren Kohlenwasserstoffen an.

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 C₄-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.

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

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, gegebenenfalls Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten;
- 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;
- 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 C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und
- Db) anschließende Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 erhalten wird;
- E) Auftrennung des C₄-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;
- 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.

In Absatz [0122] wird auch auf die Problematik Nebenprodukte hingewiesen. Insbesondere werden Phthalsäureanhydrid, Anthrachinon und Fluorenon genannt, die typischerweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,10 Vol.-% im Produktgas vorlägen. In der US 2012/0130137A1 Absatz [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 Poly-

merisationsprodukte 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. Eine Abtrennung von iso-Buten oder von dessen Umsetzungsprodukt Methacrolein, von Acetaldehyd oder von Acrolein wird nicht erwähnt.

In JP 2011-001341A wird für ein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Alkenen zu konjugierten Alkadienen eine zweistufige Kühlung beschrieben. Dabei wird das Produktaustragsgas der oxidativen Dehydrierung zunächst auf eine Temperatur zwischen 300 und 221°C eingestellt und dann auf eine Temperatur zwischen 99 und 21°C weiter abgekühlt. In den Absätzen [0066] ff. wird beschrieben, dass zur Einstellung der Temperatur zwischen 300 und 221°C bevorzugt Wärmetauscher eingesetzt werden, wobei aber auch ein Teil der Hochsieder aus dem Produktgas in diesen Wärmetauschern ausfallen könnten. In der JP2011-001341A wird deshalb ein gelegentliches Auswaschen von Ablagerungen aus den Wärmetauschern mit organischen oder wässrigen Lösungsmitteln beschrieben. Als Lösungsmittel werden beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol oder ein alkalisches wässriges Lösungsmittel wie beispielsweise die wässrige Lösung von Natriumhydroxid beschrieben. Um ein zu häufiges Abstellen des Verfahrens zur Reinigung des Wärmetauschers zu vermeiden, wird in JP 2011-001341A ein Aufbau mit zwei parallel angeordneten Wärmetauschern beschrieben, die jeweils abwechselnd betrieben oder gespült werden (sogenannte A/B-Fahrweise). Eine Abtrennung von iso-Buten oder von dessen Umsetzungsprodukt Methacrolein, von Acetaldehyd oder von Acrolein wird nicht erwähnt.

JP 2011-132218 begrenzt den iso-Buten-Gehalt im Feed, da bekannt ist, dass iso-Buten Oxygenate bildet. Die Abtrennung der Oxygenate wird aber nicht beschrieben.

JP 2012240963 beschreibt ein Verfahren zur Butadienherstellung, in dem der C₄-Kohlenwasserstoffe enthaltene Gasstrom in einer Absorptionsstufe b' mit einem Absorbens b in Kontakt gebracht wird, um die C₄-Komponenten zu absorbieren.

JP 2010-090083 begrenzt die Menge an Aldehyden und offenbart in Tabelle 1 auch die Bildung von Methacrolein, macht aber keine Vorschläge zu dessen Abtrennung.

Iso-Buten ist in nahezu allen C₄-Kohlenwasserstoffströmen, die für den ODH-Prozess Verwendung finden können, enthalten. Insbesondere C₄-Kohlenwasserstoffströme aus FCC-Crackern enthalten iso-Buten in Konzentrationen von bis zu 15 Vol.-%. Das in den ODH-Reaktor eintretende iso-Buten wird, abhängig vom verwendeten Katalysator und den Reaktionsbedingungen, zu ca. 50% zu Methacrolein umgesetzt. Dieses reichert sich im Kreislaufstrom des Absorptions-/Desorptionsteil der C₄-Kohlenwasserstoff-Abtrennung an und kann Nebenreaktionen wie Oligomerisierungen und Polymerisationen, Ablagerungen auf den Kolonneneinbauten und insbesondere an Verdampfern und Kondensatoren sowie eine Verschlechterung der Trennleistung verursachen.

Bei der Extraktivdestillation in Schritt E) kann es zur Bildung von Polymeren kommen, wenn der C₄-Kohlenwasserstoffstrom d1 bestimmte NebenkompONENTEN wie Acrolein und Methacrolein enthält, die mit Butadien Polymere bilden können.

- 5 Eine mögliche Lösung für dieses Problem wird in JP2014224070 und JP2013103896 beschrieben. Dort wird eine Gas-Flüssig-Wäsche des gasförmigen C₄-Produktgasstroms mit Wasser beschrieben. Dabei wird aber nur das physikalische Lösungsvermögen von Wasser für bestimmte NebenkompONENTEN ausgenutzt, um diese NebenkompONENTEN aus dem C₄-Produktgasstrom abzutrennen. Dadurch ist die Wascheffizienz nicht sehr hoch und es werden
10 große Wassermengen benötigt, oder der Abreicherungsgrad ist nicht zufriedenstellend.

- WO2013/136434 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem Aldehyde und insbesondere Acetaldehyd aus dem flüssigen C₄-Kohlenwasserstoffstrom hinter der C₄-Kohlenwasserstoffabtrennung durch Extraktion abgetrennt werden. Dabei wird der flüssige C₄-Kohlenwasserstoffstrom mit
15 Wasser in Kontakt gebracht, und die Aldehyde werden in einer Extraktionskolonne aus der Flüssigphase extrahiert. Die wasserlöslichen KompONENTEN werden durch Destillation abgetrennt und das Wasser wird wieder in die Extraktion zurückgeführt.

- WO2013/148913 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem Aldehyde aus dem C₄-Kohlenwasserstoffstrom nach der zweiten Kompressionsstufe abgetrennt werden. Dabei wird der Produktgasstrom mit Wasser in Kontakt gebracht. Das mit Aldehyden beladene Wasser aus der Waschkolonne wird regeneriert und wiederverwendet.
20

- CN103086829 A und CN103964997 A beschreiben Verfahren, bei denen das Produktgas einer oxidativen Dehydrierung von Butenen nach der Entfernung von organischen Säuren auf 0,5 bis 2 MPa komprimiert und in einer Waschkolonne mit Wasser im Gegenstrom gewaschen wird, um Aldehyde aus dem Gas zu entfernen. Das mit Aldehyden beladene Wasser aus der Waschkolonne wird in einer Abwasserbehandlungskolonne behandelt.
25

- 30 In der nicht-vorveröffentlichten Anmeldung WO2016/150940 ist ein Verfahren beschrieben mit den Schritten A) bis F), wobei die Schritte Da) und Db) wie folgt durchgeführt werden:

- 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 C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei
35 ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und

- 40 Db) anschließende Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 erhalten wird,

dadurch gekennzeichnet, dass der Desorptionskolonne ein Methacrolein enthaltender Seitenabzugsstrom entnommen wird. Methacrolein reichert sich auf den unteren Trennstufen der

Desorptionskolonne bis zu einer vergleichsweise hohen Konzentration an. Durch einen gasförmigen oder flüssigen Seitenabzug auf einer der Trennstufen kann die Methacrolein-Konzentration in dem in die Absorptionskolonne zurückgeführten regenerierten Absorptionsmittel signifikant gesenkt werden. Weiter wurde festgestellt, dass im Hinblick auf einen möglichst geringen Butadien-Verlust ein flüssiger Seitenabzugsstrom vorteilhaft ist. Der Seitenabzugsstrom kann thermisch verwertet werden, oder, sofern er eine ausreichend hohe Konzentration an Butadien enthält, auch aufgearbeitet und das Butadien zurückgeführt werden.

Der Methacrolein enthaltende Seitenabzugsstrom kann in flüssiger Form oder gasförmig entnommen werden. Im Allgemeinen wird er im unteren Drittel, bezogen auf die Zahl der theoretischen Trennstufen, der Desorptionskolonne entnommen. Im Allgemeinen enthält der Seitenabzugsstrom neben Methacrolein noch Wasser, C₄-Kohlenwasserstoffe sowie das Absorptionsmittel. Aus dem gasförmigen Seitenabzugsstrom kann in einer nachgeschalteten Waschkolonne Butadien mit Absorptionsmittel herausgewaschen und in die Desorptionskolonne zurückgeführt werden.

Sehr niedrige Methacroleinkonzentrationen im Bereich von 0,2 Gewichts-% im Absorptionsmittel-Kreislaufstrom können auf diese Weise nur mit hohen Butadien-Verlusten und gegebenenfalls auch Butene-Verlusten erreicht werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Butadien durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen und anschließender Aufarbeitung des C₄-Kohlenwasserstoffe und Nebenprodukte enthaltenden Produktgasstroms bereitzustellen, das den oben beschriebenen Nachteilen abhilft.

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;
- 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, gegebenenfalls Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, hochsiedende Nebenkomponenten, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten organischen Kühlmittel, wobei Wasserdampf und zumindest ein Teil der hochsiedenden Nebenkomponenten kondensieren und ein zweiphasiges Gemisch enthaltend das organische Kühlmittel und ein wässriges Kondensat anfällt, und das wässrige Kondensat c1a in einem Phasenscheider abgetrennt wird;

5 Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c1b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten werden;

10 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 C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und

15 Db) anschließende Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 und ein Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere NebenkompONENTEN enthaltender Absorptionsmittelstrom d3 erhalten werden;

20 Dc) destillative Abtrennung eines Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und das Absorptionsmittel enthaltenden gasförmigen Stroms d4 aus dem Absorptionsmittelstrom d3, wobei ein wasserhaltiger Absorptionsmittelstrom d5 verbleibt, und zumindest teilweise Rückführung des wasserhaltigen Absorptionsmittelstroms d5 in Schritt Da).

25 Durch Modifikation des oben beschriebenen Verfahrens wird eine Aufpegelung von Methacrolein in der Desorptionskolonne verhindert. Gegenüber dem oben beschriebenen Verfahren wird die Temperatur in der Desorptionskolonne abgesenkt.

30 Das Methacrolein und C₄-Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Butadien, enthaltende Absorptionsmittel wird in eine Destillationskolonne geleitet. Diese Kolonne wird bei niedrigerem Druck betrieben, so dass Methacrolein und C₄-Kohlenwasserstoffe abdestilliert und das Absorptionsmittel mit niedriger Methacrolein-Konzentration wiedergewonnen wird. In dem rückgeführten Absorptionsmittelstrom d5 kann so eine Methacroleinkonzentration von < 0,2 Gew.-% erreicht werden. Diese sehr niedrigen Konzentrationen können über den in EP 1 516 030 beschriebenen Seitenabzugsstrom nur in Verbindung mit sehr hohen Butadien-Verlusten und gegebenenfalls auch Butene-Verlusten erreicht werden. Die niedrigen Methacroleinkonzentrationen im Kreislaufstrom sind wichtig, um Polymerisation, Feststoffablagerung und allgemein Fouling in der Desorberkolonne zu verhindern.

40 Die in Schritt Db) eingesetzte Desorptionskolonne wird dabei bei einer Sumpftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 80 bis 180°C, vorzugsweise 100 bis 150°C, einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 20 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 55°C, einem Druck im Bereich von im Allgemeinen 2 bis 7 bar, vorzugsweise 4 bis 6 bar betrieben. Die Desorptionskolonne weist im Allgemeinen 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 theoretische Böden auf. Die vorstehend

und nachstehend angegebenen Drücke sind immer Absolutdrücke, sofern nicht anders angegeben.

5 Der Strom d3 kann der Desorptionskolonne als Sumpfabzugsstrom oder ganz oder teilweise als Seitenabzugsstrom entnommen werden.

Im Allgemeinen wird der Strom d4 als gasförmiger Kopfabzugsstrom und der Strom d5 als flüssiger Sumpfabzugsstrom einer Destillationskolonne gewonnen.

10 Die in Schritt Dc) eingesetzte Destillationskolonne wird dabei bei einer Sumpftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 80 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 140°C, einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 80 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 130°C, einem Druck im Bereich von im Allgemeinen 1 bis 6 bar, vorzugsweise 2 bis 4 bar betrieben. Die Destillationskolonne weist im Allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 theoretische Böden auf.

15 Vorzugsweise wird die Destillation so durchgeführt, dass Methacrolein in dem Strom d4 auf das 5 bis 10-fache gegenüber dem Strom d3 angereichert wird.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der gasförmige Strom d4 in einem weiteren Schritt Dd) partiell kondensiert, wobei ein flüssiger Kondensatstrom d6 enthaltend Wasser und das Absorptionsmittel und ein gasförmiger Strom d7 enthaltend Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls weitere NebenkompONENTEN, Wasser und Absorptionsmittel erhalten werden.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der gasförmige Strom d7 in einem weiteren Schritt De) in einer Waschkolonne mit Wasser gewaschen, wobei ein gasförmiger Strom d8 enthaltend C₄-Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere NebenkompONENTEN als Kopfabzugsstrom und ein mit Methacrolein und Absorptionsmittel beladener Waschwasserstrom d9 als Sumpfabzugsstrom erhalten werden. Alternativ kann der Strom d7 in Schritt De) auch mit einem
30 organischen Lösungsmittel, insbesondere Ethanol, Diethylether oder Mischungen daraus, gewaschen werden.

Die Waschkolonne wird dabei bei einer Sumpftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 40 bis 100°C, bevorzugt 70 bis 85°C, einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 10 bis
35 40°C, bevorzugt 20 bis 30°C, einem Druck im Bereich von im Allgemeinen 1 bis 4 bar, bevorzugt von 1,5 bis 2,5 bar betrieben. Die Waschkolonne weist im Allgemeinen 1 bis 10, bevorzugt 4 bis 7 theoretische Böden auf.

40 Insbesondere wird in einem weiteren Schritt Df) aus dem mit Methacrolein und Absorptionsmittel beladenen Waschwasserstrom d9 in einem Phasenscheider ein organischer Strom d10 enthaltend Methacrolein und das Absorptionsmittel abgetrennt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der flüssige Kondensatstrom d6 ebenfalls in den Phasenscheider geführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der flüssige Kondensatstrom d6 mit dem wasserhaltigen Absorptionsmittelstrom d5 vereinigt und in Schritt Da) zurückgeführt.

5 Im Allgemeinen schließen sich noch die Schritte E) bis G) an:

E) Waschen des C₄-Produktgasstroms d1 mit einem wässrigen Strom, wobei ein an Nebenkomponenten angereicherter C₄-Produktgasstrom e1 und ein mit Nebenkomponenten beladener wässriger Strom e2 erhalten werden;

10

F) Auftrennung des C₄-Produktstroms e1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom f1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom f2;

15 G) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms f1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.

20 Die in Schritt E) eingesetzte Waschkolonne weist im Allgemeinen 5 bis 10 theoretische Stufen auf. Das Massenverhältnis Waschwasser zu C₄-Produktgasstrom im Zulauf der Waschzone beträgt im Allgemeinen 5 : 1 bis 2 : 1. Die Waschkolonne wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 35 bis 60°C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 45 bis 55°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 35 bis 60°C, insbesondere im Bereich von 40 bis 50°C und einem Druck im Bereich von 4 bis 8 bar, insbesondere im Bereich von 5 bis 6 bar
25 betrieben. Am Kolonnensumpf wird ein mit Nebenkomponenten beladener wässriger Strom e2 erhalten. Der an Nebenkomponenten angereicherte C₄-Produktgasstrom e1 wird am Kopf der Waschkolonne erhalten.

30 Nebenkomponenten sind Aldehyde, insbesondere sind diese ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetaldehyd, Acrolein und Methacrolein.

Vorzugsweise wird von dem mit Nebenkomponenten beladenen wässrigen Strom e2 durch Strippen mit einem Strippgas ein die Nebenkomponenten enthaltender Strom e3 abgetrennt und ein regenerierter wässriger Strom zurückgewonnen. Der regenerierte wässrige Strom wird
35 im Allgemeinen zumindest teilweise in den Waschschrift E) zurückgeführt. Bevorzugtes Strippgas ist Wasserdampf.

Die dabei eingesetzte Strippkolonne weist im Allgemeinen 5 bis 15 theoretische Stufen auf. Das Massenverhältnis Strippgas zu wässrigem Strom e2 beträgt im Allgemeinen 0,1 : 1 bis 0,03 : 1.
40 Die Strippkolonne wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 40 bis 130°C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 120°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 50 bis 100°C, insbesondere im Bereich von 80 bis 95°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 4 bar, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 3 bar betrieben. Der Strom e3, der

die NebenkompONENTEN und in geringen Mengen C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, wird am Kopf der Strippkolonne erhalten.

- 5 In einer besonders bevorzugten Variante werden aus dem die NebenkompONENTEN enthalten-
den Strom e3 C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt und anschließend in den Extraktivdestillations-
schritt F) geführt. Dadurch werden die Verluste an Butadien minimiert.

- 10 Der die NebenkompONENTEN und in geringen Mengen C₄-Kohlenwasserstoffe, überwiegend Bu-
tadien, enthaltende dampfförmige Strom e3 aus der Strippkolonne wird dabei vorzugsweise
teilweise kondensiert, in einen unteren Abschnitt der Destillationskolonne eingespeist und im
Gegenstrom zu einem in einen oberen Abschnitt der Destillationskolonne eingespeisten
Wasserstrom als Absorptionsmittel geführt. Die dabei eingesetzte Destillationskolonne weist im
Allgemeinen 5 bis 10 theoretische Stufen auf. Das Massenverhältnis von Wasser als Extrakti-
15 onsmittel zu dem mit NebenkompONENTEN beladenen Strom e3 beträgt im Allgemeinen 10 : 1
bis 3 : 1. Die Kolonne wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 30 bis
50°C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 45°C, einer Kopftemperatur im
Bereich von 20 bis 50°C, insbesondere im Bereich von 30 bis 40°C und einem Druck im Bereich
von 1 bis 4 bar, insbesondere im Bereich von 1 bis 3 bar betrieben. Als Extraktionsmittel
20 können Frischwasser oder das in Schritt Ca) abgetrennte wässrige Kondensat c1a und/oder
das in Schritt Cb) abgetrennte wässrige Kondensat c1b eingesetzt werden.

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

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

- 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
35 nach Durchlaufen der zweiten Stufe Ca2) als Abkhlmittel der ersten Stufe Ca1) zugeführt.

- Die Stufe Cb) umfasst im Allgemeinen mindestens eine Kompressionsstufe Cba) und min-
destens eine Abkühlstufe Cbb). Bevorzugt wird mindestens eine Abkühlstufe Cbb), in der das in
der Kompressionsstufe Cba) komprimierte Gas mit einem Abkhlmittel in Kontakt gebracht wird.
40 Besonders bevorzugt enthält das Abkhlmittel der Abkühlstufe Cbb) das gleiche organische L-
sungsmittel, das in der Stufe Ca) als Abkhlmittel verwendet wird. In einer besonders bevorzug-
ten Variante wird zumindest ein Teil dieses Abkhlmittels nach Durchlaufen der mindestens
einen Abkühlstufe Cbb) als Abkhlmittel der Stufe Ca) zugeführt.

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.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die im Abkühlschritt Ca) anfallende wässrige Phase c1a im Waschschrift E) verwendet.

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

10

Da1) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,

15

Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und

20

Db) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C₄-Kohlenwasserstoffen besteht und weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

25

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

30

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.

35

Das Verfahren nach dem Stand der Technik mit einem Seitenabzugsstrom in der Desorptionskolonne ist in Figur 1 gezeigt. Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Figuren 2 und 3 gezeigt.

40

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 oxidative oder 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 C₄-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 oxidative oder nicht-oxidative Dehydrierung von n-Butan erhalten. In einer bevorzugten Variante der Ausführungsform 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 CO₂, 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 eingesetzt. 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 beliebige Inertgase enthalten sein. Als mögliche Inertgase können Stickstoff, Argon, Neon, Helium, CO, CO₂ 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.

5

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 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4,424,141

($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), DE-A 25 30 959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$,

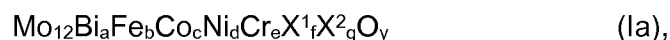
10 $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3,911,039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Geeignete Multimetalloxide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281

15 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4,336,409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), DE-A 26 00 128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$) und DE-A 24 40 329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

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

20



mit

25

$\text{X}^1 = \text{Si, Mn und/oder Al,}$

$\text{X}^2 = \text{Li, Na, K, Cs und/oder Rb,}$

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

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

30 $0 \leq c \leq 10,$

$0 \leq d \leq 10,$

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

$0 \leq e \leq 2,$

$0 \leq f \leq 10,$

35 $0 \leq g \leq 0,5,$

$y =$ 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 $\text{X}^2 = \text{K}$. Besonders bevorzugt ist ein weitgehend Cr(VI)-freier Katalysator.

40

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.

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.

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 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.

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 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, 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.

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.

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, 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.

Der Produktgasstrom 2 am Reaktorausgang 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 Produktgases 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 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 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.

5 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 Kühlmittel 3b und 9b in Kontakt gebracht und dadurch gekühlt. Als Kühlmittel 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.

15 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.

20 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 Kühlmittel aus organischem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Hierbei kann das Kühlmittel 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 Kühlmittel gemeinsam passieren. Der Kühlmittelinlass in den Quench ist so ausgelegt, dass ein Verstopfen durch Ablagerungen im Bereich des Kühlmittelinlasses minimiert wird.

30 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 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 Kühlmittel 3b wird häufig zirkulierend eingesetzt. Der Kreislaufstrom des Kühlmittels in Liter pro Stunde, bezogen auf den Massenstrom an Butadien in Gramm pro Stunde, kann im Allgemeinen 0,0001 bis 40 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 bis 130°C, insbesondere bevorzugt 55 bis 95°C betragen. Da die Beladung des Kühlmediums 3 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 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 abgereicherte Produktgasstrom 4 kann 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 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 Kühlmittelinlass 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 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, 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 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. Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ 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 zuge-

führt werden oder diesen ersetzen. Die gewünschte Temperatur der Umlaufströme kann über geeignete Wärmetauscher eingestellt werden.

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.

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.

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 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.

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.

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.

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 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 daneben in geringem Umfang NebenkompONENTEN wie Leichtsieder, C₄-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-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 15 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.

Der Kondensatstrom 13a kann in den Kreislaufstrom 3b und/oder 9b des Quenches zurückgeführt werden. Dadurch können die im Kondensatstrom 13a absorbierten C₄-Komponenten wieder in den Gasstrom gebracht und damit die Ausbeute erhöht werden.

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 Luftkühlung unter Einsatz von Gebläsen eingesetzt.

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 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 C₄-Kohlenwasserstoffe in einem hochsiedenden Absorptionsmittel 21b und/oder 26 und nachfolgender Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Vorzugsweise umfasst der Schritt D), wie in Figur 1 dargestellt, die Schritte Da1), Da2) und Db):

Da1) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel 21b und/oder 26, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom 16 erhalten werden,

- 5 Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da1) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom 18, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom 17 erhalten wird, und

- 10 Db) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Produktgasstrom 27 erhalten wird, der im Wesentlichen aus C₄-Kohlenwasserstoffen besteht.

- 15 Dazu wird in der Absorptionsstufe G der Gasstrom 12 mit einem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht und werden die C₄-Kohlenwasserstoffe in dem Absorptionsmittel absorbiert, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenes Absorptionsmittel und ein die übrigen Gasbestandteile enthaltendes Abgas 16 erhalten werden. In einer Desorptionsstufe H werden die C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem hochsiedenden Absorptionsmittel wieder freigesetzt.

- 20 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 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht- und Dünnschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und
- 30 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.
- 35

- In der Absorptionsstufe eingesetzte inerte Absorptionsmittel sind im Allgemeinen hochsiedende unpolare Lösungsmittel, in denen das abzutrennende C₄-Kohlenwasserstoff-Gemisch eine deutlich höhere Löslichkeit als die übrigen abzutrennenden Gasbestandteile aufweist. Geeignete
- 40 Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische C₈- bis C₁₈-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 Benzoessäure und Phthalsäure mit

geradkettigen C₁- bis C₈-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

5 Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in der Absorptionsstufe Da1) das gleiche Lösungsmittel wie in der Abkühlstufe Ca) eingesetzt.

10 Bevorzugte Absorptionsmittel sind Lösungsmittel, die ein Lösungsvermögen für organische Peroxide von mindestens 1000 ppm (mg aktiver Sauerstoff / kg Lösungsmittel) aufweisen. Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylol, p-Xylol und Mesitylen, oder Gemische daraus. Verwendet werden können auch Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol.

15 Am Kopf der Absorptionskolonne G wird ein Strom 16 abgezogen, der im Wesentlichen Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), gegebenenfalls C₄-Kohlenwasserstoffe (Butan, Butene, Butadien), gegebenenfalls Inertgase, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls noch Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom kann

20 teilweise dem ODH-Reaktor zugeführt werden. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom des ODH-Reaktors auf den gewünschten C₄-Kohlenwasserstoffgehalt 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

25 klein sein, sodass 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 Durch-

30 leiten von nicht kondensierbaren Gasen, vorzugsweise nicht oder nur schwach im Absorptionsmittelstrom 21b und/oder 26 absorbierbaren Gase wie Methan, durch die beladene Absorptionslösung erfolgen. Mit ausgestrippte C₄-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 eine

35 direkte Montage der Stripperkolonne unterhalb der Absorberkolonne erfolgen. Da der Druck im Stripppkolonnenteil 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 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen

40 aber auch Riesel- und Sprühtürme sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht. Geeignete Gase sind zum Beispiel Stickstoff oder Methan.

Der Strom 17 kann gegebenenfalls abgekühlt oder erhitzt werden und tritt als Strom 19 in die 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.

5

Die Desorptionsstufe kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Desorptionskolonne durchgeführt werden. Die Desorption kann durch Absenken des Druckes 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.

10

Geeignete Desorptionskolonnen 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 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

15

Bevorzugt weist die Desorptionskolonne 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 20 theoretische Böden auf. Der flüssige Sumpfabzugsstrom 20 enthält im Allgemeinen 0,1 bis 1 Gew.-% Methacrolein. Daneben enthält er 5 bis 15 Gew.-% Wasser, 0,1 bis 1 Gew.-% C₄-Kohlenwasserstoffe, 0,1 bis 1,5 Gew.-% weitere Nebenkomponten wie Acrolein, Furan oder Acetaldehyd und 80 bis 95 Gew.-% des Absorptionsmittels. Die Desorptionskolonne wird dabei bei einer Sumpftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 80 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 150°C, einer Kopftemperatur im Bereich von im Allgemeinen 20 bis 70°C, vorzugsweise 40 bis 55°C, einem Druck im Bereich von im Allgemeinen 2 bis 7 bar, vorzugsweise 5 bis 6 bar betrieben.

20

25

Aus dem Absorptionsmittelstrom 20 wird in einer Destillationskolonne H' (Fig. 2) ein Methacrolein, Wasser, C₄-Kohlenwasserstoffe und das Absorptionsmittel enthaltender Strom 20c abgetrennt. Um das mit dem Strom 20c abgetrennte Absorptionsmittel zu ersetzen, wird ein Strom 20a aus reinem Absorptionsmittel eingespeist. Der gasförmige Kopfzugsstrom 20c enthält im Allgemeinen 0,5 bis 5 Gew.-% Methacrolein. Daneben enthält er 35 bis 55 Gew.-% Wasser, 2 bis 10 Gew.-% C₄-Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Butadien, 1 bis 8 Gew.-% weitere Nebenkomponten wie Acetaldehyd, Acrolein oder Furan und 30 bis 50 Gew.-% des Absorptionsmittels. Im Allgemeinen sind in dem Strom 20c Methacrolein um einen Faktor 5 bis 10 und die C₄-Kohlenwasserstoffe um einen Faktor 8 bis 10 gegenüber dem Strom 20 angereichert.

30

35

Der Sumpfabzugsstrom 20b besteht überwiegend aus Absorptionsmittel und enthält daneben Wasser und in geringen Mengen Methacrolein und weitere Nebenkomponten. Im Allgemeinen enthält der Strom 20b 0,05 bis 0,5 Gew.-% Methacrolein, 0,1 bis 1 Gew.-% weitere Nebenkomponten, 3 bis 12 Gew.-% Wasser und 86,5 bis 96,85 Gew.-% Absorptionsmittel.

40

Die Destillationskolonne H' wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 80 bis 180°C, insbesondere von 110 bis 140°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 80 bis 180°C, insbesondere von 110 bis 130°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar, insbesondere von 2 bis 4 bar betrieben. Die Destillationskolonne H' weist im Allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 theoretische Böden auf.

Der Gasstrom 20c wird anschließend in einem Kondensator partiell kondensiert. Dabei wird aus dem Gasstrom 20c ein flüssiger, Wasser und das Absorptionsmittel enthaltender Strom 20e auskondensiert. Dieser flüssige Kondensatstrom weist nur geringe Mengen an Methacrolein auf. Methacrolein ist demgegenüber in dem den Kondensator verlassenden Gasstrom 20d gegenüber dem Strom 20c stark angereichert. In dem Strom 20d sind darüber hinaus C₄-Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Butadien, gegenüber dem Strom 20c stark angereichert. Daneben enthält der Strom 20d Wasser und das Absorptionsmittel. Im Allgemeinen wird bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 140°C kondensiert.

Der Kondensatstrom 20e enthält im Allgemeinen 0,1 bis 1 Gew.-% Methacrolein, 40 bis 60 Gew.-% Wasser sowie 35 bis 55 Gew.-% des Absorptionsmittels. Der Gasstrom 20d enthält im Allgemeinen 3 bis 10 Gew.-% Methacrolein, 15 bis 30 Gew.-% C₄-Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Butadien, 20 bis 40 Gew.-% Wasser sowie 15 bis 35 Gew.-% des Absorptionsmittels.

In der in Figur 2 dargestellten Ausführungsform der Erfindung wird der Kondensatstrom 20e in den Phasenscheider H''' geführt, um die wässrige und die organische Phase getrennt voneinander weiter aufzuarbeiten. Diese Aufarbeitung kann Destillationen und biologische Abwasseraufbereitung umfassen.

In der in Figur 3 dargestellten Ausführungsform der Erfindung wird der Kondensatstrom 20e mit dem Sumpfabzugsstrom 20b der Destillationskolonne H' vereinigt und in die Absorptionskolonne G zurückgeführt. Hiermit wird der Verlust von Absorptionsmittel minimiert, wodurch jedoch ein Teil des über 20c aus dem System entfernten Methacrolein zurückgeführt wird. Da es jedoch nur ein kleiner Teil des Methacroleins ist, kann diese Variante vorteilhaft sein.

Der Gasstrom 20d wird anschließend weiter abgekühlt, im Allgemeinen auf eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50 °C, in die Waschkolonne H'' eingespeist und dort mit einem Wasserstrom 20g gewaschen. Das Massenverhältnis von Waschwasserstrom 20g zu Strom 20f beträgt im Allgemeinen 1 : 1 bis 10 : 1. Am Kopf der Waschkolonne H'' wird ein Strom 20h aus C₄-Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Butadien, erhalten. Der Strom 20h kann bis zu 25 Gew.-% weitere Komponenten wie Furan und Wasser enthalten. Am Sumpf der Waschkolonne H'' wird ein Strom 20i erhalten, der überwiegend Wasser und daneben Methacrolein und das Absorptionsmittel enthält. Im Allgemeinen enthält der Strom 20i 80 bis 95 Gew.-% Wasser, 1 bis 5 Gew.-% Methacrolein, 1 bis 5 Gew.-% weitere Nebenkompenten wie Acetaldehyd und Acrolein und 3 bis 10 Gew.-% des Absorptionsmittels.

Die Waschkolonne H'' wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 90°C, insbesondere von 70 bis 80°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 10 bis 40°C, insbesondere von 20 bis 30°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar, insbesondere von 1,5 bis 2,5 bar betrieben. Die Waschkolonne H'' weist im Allgemeinen 1 bis 10, vorzugsweise 4 bis 7 theoretische Böden auf.

Schließlich wird der mit Methacrolein und Absorptionsmittel beladene Waschwasserstrom 20i in dem Phasenscheider H^{'''} in einen organischen Strom 20j und einen wässrigen Strom 20k aufgetrennt. Der organische Strom 20j enthält das Absorptionsmittel, Methacrolein, in geringen Mengen C₄-Kohlenwasserstoffe sowie weitere Komponenten. Dieser Strom kann der Absorptionsmittel-Rückgewinnung zugeführt werden. Der wässrige Strom 20k besteht im Wesentlichen aus Wasser und kann darüber hinaus geringe Mengen an Methacrolein und weiteren Komponenten enthalten. Er kann nun der Abwasserbehandlung zugeführt werden; dabei kann er direkt in eine biologische Aufarbeitung geleitet werden, oder Leichtsieder vorher noch mit Stickstoff ausgestrippt werden.

Der organische Strom 20j enthält im Allgemeinen 1 bis 15 Gew.-% Methacrolein, 1 bis 10 Gew.-% C₄-Kohlenwasserstoffe, 2 bis 20 Gew.-% weitere Komponenten sowie 60 bis 95 Gew.-% Absorptionsmittel. Der wässrige Strom 20k enthält im Allgemeinen 0,1 bis 2 Gew.-% Methacrolein, 0,1 bis 3 Gew.-% weitere Komponenten sowie 94 bis 99,8 Gew.-% Wasser.

Der wasserhaltige Absorptionsmittelstrom 20b 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 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 Metacrolein 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.

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.

Der im Wesentlichen aus n-Butan, n-Butenen und Butadien bestehende C₄-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.

Ein Teil des kondensierten, hauptsächlich C₄-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfaustrags der Desorptionskolonne wird als Strom 30 in den Kolonnenkopf zurückgeführt, um die Trennleistung der Kolonne zu erhöhen.

Der gasförmige, C₄-Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom 29, der im Kopfkondensator der Desorptionskolonne H nicht kondensiert, wird zum Kompressor E zurückgeführt.

Der den Kondensator verlassenden, flüssige C₄-Produktstrom 28 wird anschließend verdampft und als Strom 28a in den Wäscher L eingeleitet. In dem Wäscher L wird der gasförmige C₄-Produktstrom 28a mit einem wässrigen Strom 38 gewaschen. Dabei werden aus dem C₄-Produktstrom 28a wasserlösliche Nebenkomponten wie Aldehyde herausgewaschen und mit dem
5 Waschwasserstrom 35 aus dem Wäscher L ausgetragen. Der wässrige Strom 38 kann zumindest Teile der wässrigen Kondensatströme 3a bzw. 8 aus den Quenchstufen B) und C) enthalten, die als Strom 38c zugeführt werden können. 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
10 Produktgasstrom b enthalten sind. Diese Carbonsäuren reagieren chemisch mit den in dem C₄-Produktgasstrom 28a enthaltenen Nebenkomponten, wie Acrolein oder Methacrolein, und erhöhen damit die Wascheffizienz im Waschschrift E).

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 m²/m³ 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 Nebenkomponten beladene Waschwasserstrom 35 wird in der Regeneriereinheit M durch Erhitzen und Strippen mit einem Strippgas, vorzugsweise Stickstoff oder Wasserdampf oder einer Mischung aus beidem, das als Strippgasstrom 37 zugeführt wird, regeneriert. Der
25 regenerierte Waschwasserstrom 38 wird in den Wäscher L zurückgeführt.

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
30 mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen.

Der die Regenerationseinheit M verlassende Strippgasstrom 36 enthält die in dem Wäscher L aufgenommenen Nebenkomponten. Um eine Aufpegelung von Nebenkomponten im Wasserkreislauf zu verhindern, kann ein Strom 38a als Purgestrom abgezogen und durch einen Frischwasserstrom 38b ersetzt werden.
35

In einer Ausführung wird der Strom 28, bevor er in den Verdampfer eintritt, in einer Flüssig-Flüssig-Wäsche mit Polyalkoholen wie Ethylenglykol und Glycerin oder auch Methanol
40 gewaschen und so Furan teilweise abgetrennt. In einer weiteren Ausführung kann der Strom 28 zuvor in einer Flüssig-Flüssig-Wäsche mit Wasser von anderen Nebenkomponten wie Aldehyden befreit werden.

Der weitgehend von Nebenkomponenten befreite Strom 39 wird durch Extraktivdestillation im Schritt F) mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom 40 und einen Butane und n-Butene enthaltenden Stoffstrom 41 aufgetrennt.

5

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 C₄-Produktgasstrom mit einem Extraktionsmittel, vorzugsweise einem N-Methylpyrrolidon

10 (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 C₄-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 Kopf-
20 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.

25 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 cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP). Im Allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säure-
30 amide oder N-alkylsubstituierte cyclische 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.-Butyl-
35 ether, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden. Besonders geeignet ist NMP, bevorzugt in wässriger Lösung, vorzugsweise mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 8,3 Gew.-% Wasser.

40 Der Kopfproduktstrom 41 der Extraktivdestillationskolonne N enthält im Wesentlichen Butan und Butene und in geringen Mengen Butadien und wird gasförmig oder flüssig abgezogen. Im Allgemeinen enthält der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 41 bis zu 100 Vol.-% n-Butan, 0 bis 50 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 3 Vol.-% weitere Bestandteile wie Isobutan, Isobuten, Propan, Propen und C₅⁺-Kohlenwasserstoffe.

Der im Wesentlichen aus n-Butan und 2-Buten bestehende Strom 41 kann ganz oder teilweise oder auch nicht in den C₄-Feed des ODH-Reaktors zugeführt werden. Da die Buten-Isomere dieses Rückführstroms im Wesentlichen aus 2-Butenen bestehen, und 2-Butene im Allgemeinen langsamer zu Butadien oxidativ dehydriert werden als 1-Buten, kann dieser Rückführstrom vor der Zuführung in den ODH-Reaktor katalytisch isomerisiert werden. Dadurch kann die Isomerenverteilung entsprechend der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isomerenverteilung 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 Maleinsäureanhydrid-Produktion gehen. Der abgetrennte Butan-Strom kann ganz oder teilweise einer Butan-Dehydrierung zugeführt werden.

In einem Schritt G) wird der Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltende Stoffstrom 40 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom 42 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom 43 destillativ aufgetrennt.

Der am Sumpf der Extraktivdestillationskolonne N gewonnene Stoffstrom 40 enthält im Allgemeinen das Extraktionsmittel, Wasser, Butadien und in geringen Anteilen Butene und Butan und wird einer Destillationskolonne O zugeführt. In dieser kann über Kopf oder als Seitenabzug Butadien als Strom 43 gewonnen werden. Am Sumpf der Destillationskolonne fällt ein Extraktionsmittel und gegebenenfalls Wasser enthaltender Stoffstrom 42 an, wobei die Zusammensetzung des Extraktionsmittel und Wasser enthaltenden Stoffstroms der Zusammensetzung entspricht, wie sie der Extraktion zugegeben wird. Der Extraktionsmittel und Wasser enthaltende Stoffstrom 42 wird in die Extraktivdestillation zurückgeleitet.

Falls das Butadien über einen Seitenabzug gewonnen wird, wird die so abgezogene Extraktionslösung in eine Desorptionszone überführt, wobei aus der Extraktionslösung das Butadien nochmals desorbiert und rückgewaschen wird. Die Desorptionszone kann beispielsweise in Form einer Waschkolonne ausgeführt sein, die 2 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 theoretische Stufen und gegebenenfalls eine Rückwaschzone mit beispielsweise 4 theoretischen Stufen aufweist. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung des in der Gasphase enthaltenen Extraktionsmittels mit Hilfe eines flüssigen Kohlenwasserstoffrücklaufs, wozu die Kopffraktion zuvor kondensiert wird. Als Einbauten sind Packungen, Böden oder Füllkörper vorgesehen. Die Destillation wird vorzugsweise bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 100 bis 300°C, insbesondere im Bereich von 150 bis 200°C und einer Kopftemperatur im Bereich von 0 bis 70°C, insbesondere im Bereich von 10 bis 50°C durchgeführt. Der Druck in der Destillationskolonne liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 bar. Im Allgemeinen herrschen in der Desorptionszone gegenüber der Extraktionszone ein verminderter Druck und/oder eine erhöhte Temperatur.

Der Wertproduktstrom 43 enthält im Allgemeinen 90 bis 100 Vol.-% Butadien, 0 bis 10 Vol.-% 2-Buten und 0 bis 10 Vol.-% n-Butan und iso-Butan. Zur weiteren Aufreinigung des Butadiens kann eine weitere Destillation nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umfassend

- 5 I) Mittel zur Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a und eines sauerstoffhaltigen Gases;
- 10 II) Reaktor umfassend eine oxidative Dehydrierzone zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien;
- 15 III) Mittel zur Abkühlung des Produktgasstroms der oxidativen Dehydrierung in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten organischen Kühlmittel;
- 20 IV) Mittel zur Kompression des Produktgasstroms der oxidativen Dehydrierung in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe;
- V) Mittel zur Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen aus dem Produktgasstrom der oxidativen Dehydrierung durch Absorption von C₄-Kohlenwasserstoffen umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel;
- 25 VI) Mittel zur Desorption von C₄-Kohlenwasserstoffen aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom umfassend eine Desorptionskolonne;
- VII) Mittel zur destillativen Abtrennung eines Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und Absorptionsmittel enthaltenden gasförmigen Stroms aus dem Absorptionsmittelstrom.

Beispiele

- 30 Die in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Prozesse wurden numerisch simuliert. Das verwendete Simulationsprogramm entspricht dem kommerziell erhältlichen Programm Aspen Plus® zur Prozesssimulation.

Vergleichsbeispiel

- 35 In dem Vergleichsbeispiel wurde das Verfahren gemäß Figur 1 mit einem Seitenabzugsstrom 31 von 0 kg/h simuliert. Für die Kolonnen G und H wurden 25 bzw. 12 theoretische Trennstufen angenommen, der Strom 12 tritt auf Stufe 10 in die Kolonne G und der Strom 19 auf Stufe 10 in die Kolonne H ein.

- 40 Die Zusammensetzung der Ströme ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Methacrolein (MAC) reichert sich in dem Absorptionsmittelkreislauf auf bis zu 1,04 Gew.-% in Strom 20 an. "TMB" steht für Trimethylbenzol.

Tabelle 1

Aggregat		12	16	17	18	19	20	21	21b	21a	21c
Temperatur	°C	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Druck	bar	10	10	10	10	10	6	5	5	5	1
Massenstrom	kg/h	158200	126447	423116	1886	423116	434298	434298	378022	42945	42682
BUTAN	Gew.-%	3,28	0,12	1,20	0,00	1,20	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
I-BUTAN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN		0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN		0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN		1,25	0,01	0,47	0,00	0,47	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
T-2-BUTEN		2,17	0,01	0,81	0,00	0,81	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
1.3-BUTADIEN		11,69	0,08	4,39	0,00	4,39	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00
H2O		1,53	0,35	0,53	0,00	0,53	10,17	10,17	0,05	99,26	99,60
MAC		0,36	0,28	1,07	0,00	1,07	1,04	1,04	1,13	0,18	0,02
TMB		0,38	0,24	89,48	0,00	89,48	87,18	87,18	97,07	0,01	0,00
CO2		2,65	3,19	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2		67,78	85,78	0,15	100,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
O2		6,74	8,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO		0,89	1,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN		1,22	0,40	1,84	0,00	1,84	1,57	1,57	1,68	0,55	0,30

5 Fortsetzung Tabelle 1

Aggregat	21d	21e	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Temperatur	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
°C	35	35	35	156	35	35	35	50	35	35	35
Druck	1	1	5	6	5	5	10	6	5	5	5
bar											
Massenstrom	3272	3009	2200	42639	321	12000	11290	82612	26584	4325	51155
BUTAN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	16,44	16,71	13,76	16,71
I-BUTAN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
I-BUTEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,12	0,11	0,12
1-BUTEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,18	0,16	0,18
C-2-BUTEN	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	6,52	6,69	4,35	6,69
T-2-BUTEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	11,29	11,54	8,19	11,54
1.3-BUTADIEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	59,82	60,66	52,29	60,66
H2O	3,51	0,00	99,26	99,60	100,00	0,05	0,00	0,75	0,08	0,40	0,08
MAC	2,14	0,00	0,18	0,02	0,00	1,13	0,00	0,05	0,05	0,00	0,05
TMB	0,09	0,00	0,01	0,00	0,00	97,07	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,11	3,01	0,11
N2	90,96	100,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,85	0,04	15,48	0,04
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	3,27	0,00	0,55	0,30	0,00	1,68	0,00	3,70	3,81	2,22	3,81

Beispiel 1

Es wurde das Verfahren gemäß Figur 2 simuliert. Dabei wird Strom 20e zusammen mit dem Strom 20i in den Phasenscheider H''' gegeben. Die Zusammensetzung der Ströme ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Methacrolein wird auf 0,17 Gew.-% in Strom 21 angereichert.

Für die Kolonnen G und H wurden unverändert 25 bzw. 12 theoretische Trennstufen angenommen, der Strom 12 tritt auf Stufe 10 in die Kolonne G und der Strom 19 auf Stufe 10 in die Kolonne H ein.

10

H' wird mit nur einer theoretischen Stufe betrieben, während H'' 5 Stufen aufweist. Die Ströme treten bei diesen Apparaten immer nur am Kopf oder Sumpf ein oder aus.

15

Tabelle 2

		12	16	17	18	19	20	20a	20b
Aggregat									
Temperatur	°C	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Druck	bar	82	35	63	35	71	147	35	124
Massenstrom	kg/h	10	10	10	10	10	6	3	3
Konzentrationen	Einheit	162341	127462	499203	1700	499203	514465	3500	495211
BUTAN	Gew.-%	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
	Gew.-%	3,35	0,03	1,10	0,00	1,10	0,04	0,00	0,02
I-BUTAN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN	Gew.-%	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN	Gew.-%	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN	Gew.-%	1,34	0,03	0,45	0,00	0,45	0,06	0,00	0,02
T-2-BUTEN	Gew.-%	2,26	0,03	0,75	0,00	0,75	0,05	0,00	0,02
1.3-BUTADIEN	Gew.-%	12,35	0,21	4,10	0,00	4,10	0,32	0,00	0,14
H2O	Gew.-%	1,51	0,35	0,44	0,00	0,44	9,46	0,00	7,70
MAC	Gew.-%	0,32	0,03	0,25	0,00	0,25	0,25	0,00	0,17
TMB	Gew.-%	0,38	0,25	92,00	0,00	92,00	89,28	100,00	91,58
CO2	Gew.-%	2,38	2,88	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
N2	Gew.-%	67,27	86,43	0,15	100,00	0,15	0,00	0,00	0,00
O2	Gew.-%	6,66	8,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	Gew.-%	0,91	1,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	Gew.-%	1,24	0,13	0,70	0,00	0,70	0,54	0,00	0,36

Fortsetzung Tabelle 2

	20c	20d	20e	20f	20g	20h	20i	20j
Aggregat								
Temperatur	Gas	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss
Druck	124	113	113	35	20	31	82	94
Massenstrom	3	3	3	3	2	2	2	3
Konzentrationen	22754	5732	17021	5732	18000	1518	22214	10276
Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
BUTAN	0,57	2,16	0,04	2,16	0,00	7,68	0,03	0,13
I-BUTAN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
1-BUTEN	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00
C-2-BUTEN	0,77	2,88	0,07	2,88	0,00	9,68	0,08	0,26
T-2-BUTEN	0,71	2,64	0,06	2,64	0,00	8,98	0,07	0,21
1.3-BUTADIEN	4,22	15,72	0,35	15,72	0,00	55,75	0,25	1,10
H2O	46,38	30,21	51,83	30,21	100,00	0,58	88,79	0,36
MAC	1,99	6,52	0,46	6,52	0,00	0,04	1,68	3,36
TMB	40,82	24,98	46,15	24,98	0,00	0,00	6,45	90,33
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	4,53	14,86	1,05	14,86	0,00	17,20	2,66	4,24

Fortsetzung Tabelle 2

	20k	21	21a	21b	21c	21d	21e	22
Aggregat								
Temperatur	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss
Druck	94	35	35	35	35	35	35	35
bar	3	5	5	5	5	1	1	5
Massenstrom	28959	495711	46145	445079	46174	71	100	2200
kg/h								
Konzentrationen	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
BUTAN	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00
I-BUTAN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,37	0,00	0,00
T-2-BUTEN	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,35	0,00	0,00
1.3-BUTADIEN	0,00	0,14	0,00	0,15	0,00	0,33	0,00	0,00
H2O	98,44	7,79	99,83	0,04	99,76	3,51	0,00	99,83
MAC	0,36	0,17	0,03	0,18	0,03	0,48	0,00	0,03
TMB	0,02	91,49	0,01	99,20	0,00	2,51	0,00	0,01
CO2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
N2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	90,96	100,00	0,00
O2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	1,15	0,36	0,13	0,37	0,13	1,28	0,00	0,13

Fortsetzung Tabelle 2

				23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat			Gas		Fluss		Fluss	Gas			
Temperatur				156	35	35	35	49	35	35	35
Druck				6	5	5	10	6	5	5	5
Massenstrom				47127	9314	12100	16800	79114	26276	5091	47249
Konzentrationen				akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	
BUTAN				0,00	0,00	0,02	0,00	16,96	17,27	14,14	17,27
I-BUTAN				0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
i-BUTEN				0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,13	0,11	0,13
1-BUTEN				0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,18	0,16	0,18
C-2-BUTEN				0,00	0,00	0,03	0,00	6,42	6,61	4,29	6,61
T-2-BUTEN				0,00	0,00	0,02	0,00	11,33	11,62	8,20	11,62
1.3-BUTADIEN				0,00	0,00	0,15	0,00	60,40	61,34	52,68	61,34
H2O				99,77	100,00	0,04	0,00	0,72	0,08	0,40	0,08
MAC				0,03	0,00	0,18	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
TMB				0,00	0,00	99,20	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2				0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,12	3,15	0,12
N2				0,08	0,00	0,00	0,00	1,01	0,04	15,12	0,04
O2				0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,08	0,00
CO				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN				0,12	0,00	0,37	0,00	2,51	2,59	1,64	2,59

Beispiel 2

- 5 Es wurde das Verfahren gemäß Figur 3 simuliert. Dabei wird der Strom 20e mit dem Strom 20b vereinigt und in die Absorptionskolonne zurückgeführt, die Simulation nutzt ansonsten die gleichen theoretischen Stufen-Werte wie im Beispiel 1. Die Zusammensetzung der Ströme ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Methacrolein-Konzentration in Strom 21 ist geringfügig höher und beträgt 0,23 Gew.-%.

Tabelle 3

		12	16	17	18	19	20	20a	20b
Aggregat		Gas	Fluss	Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss
Temperatur	°C	82	37	67	35	71	147	35	124
Druck	bar	10	10	10	10	10	6	3	3
Massenstrom	kg/h	162763	130286	411784	1700	411784	421184	3000	405396
Konzentrationen	Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
BUTAN	Gew.-%	3,40	0,98	1,05	0,00	1,05	0,03	0,00	0,01
I-BUTAN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN	Gew.-%	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN	Gew.-%	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN	Gew.-%	1,31	0,04	0,53	0,00	0,53	0,06	0,00	0,03
T-2-BUTEN	Gew.-%	2,23	0,04	0,89	0,00	0,89	0,05	0,00	0,02
1.3-BUTADIEN	Gew.-%	12,06	0,38	4,79	0,00	4,79	0,32	0,00	0,14
H2O	Gew.-%	1,51	0,38	0,51	0,00	0,51	9,72	0,00	7,98
MAC	Gew.-%	0,32	0,05	0,33	0,00	0,33	0,33	0,00	0,22
TMB	Gew.-%	0,38	0,27	90,83	0,00	90,83	88,80	100,00	91,14
CO2	Gew.-%	2,32	2,79	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
N2	Gew.-%	67,67	85,36	0,15	100,00	0,15	0,00	0,00	0,00
O2	Gew.-%	6,71	8,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	Gew.-%	0,91	1,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	Gew.-%	1,14	0,18	0,86	0,00	0,86	0,69	0,00	0,47

Fortsetzung Tabelle 3

			20c		20d		20e		20f		20g		20h		20i		20j
Aggregat			Gas		Gas		Fluss		Gas		Fluss		Gas		Fluss		Fluss
Temperatur	°C			124		113		113		35		20		28		78	
Druck	bar			3		3		3		3		2		2		2	
Massenstrom	kg/h			18789		5177		13611		5177		18000		1127		22050	
Konzentrationen	Einheit																1864
BUTAN	Gew.-%			0,46		1,60		0,03		1,60		0,00		6,78		0,03	0,34
I-BUTAN	Gew.-%			0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	0,00
I-BUTEN	Gew.-%			0,00		0,01		0,00		0,01		0,00		0,02		0,00	0,00
1-BUTEN	Gew.-%			0,00		0,01		0,00		0,01		0,00		0,04		0,00	0,00
C-2-BUTEN	Gew.-%			0,80		2,74		0,06		2,74		0,00		10,41		0,11	0,96
T-2-BUTEN	Gew.-%			0,73		2,50		0,05		2,50		0,00		9,79		0,09	0,75
1.3-BUTADIEN	Gew.-%			4,22		14,46		0,32		14,46		0,00		60,93		0,28	3,20
H2O	Gew.-%			45,77		30,17		51,70		30,17		100,00		0,50		88,69	0,38
MAC	Gew.-%			2,59		7,92		0,56		7,92		0,00		0,02		1,86	11,66
TMB	Gew.-%			40,14		24,77		45,99		24,77		0,00		0,00		5,82	68,68
CO2	Gew.-%			0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	0,00
N2	Gew.-%			0,00		0,01		0,00		0,01		0,00		0,03		0,00	0,00
O2	Gew.-%			0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	0,00
CO	Gew.-%			0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00		0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	Gew.-%			5,28		15,80		1,28		15,80		0,00		11,47		3,12	14,02

Fortsetzung Tabelle 3

		20k	21 21a	21b	21c	21d	21e	22
Aggregat								
Temperatur	°C	Fluss	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Gas	Fluss
Druck	bar	78	35	35	35	35	35	35
Massenstrom	kg/h	3	5	5	5	1	1	5
Massenström	kg/h	20187	419507	38440	365591	38462	78	100
Konzentrationen	Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
BUTAN	Gew.-%	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00
I-BUTAN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C-2-BUTEN	Gew.-%	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,40	0,00
T-2-BUTEN	Gew.-%	0,03	0,02	0,00	0,03	0,00	0,38	0,00
1.3-BUTADIEN	Gew.-%	0,01	0,15	0,00	0,16	0,00	0,27	0,00
H2O	Gew.-%	96,84	9,50	99,75	0,04	99,69	3,50	99,75
MAC	Gew.-%	0,95	0,23	0,04	0,25	0,04	0,68	0,04
TMB	Gew.-%	0,01	89,56	0,01	98,96	0,00	2,50	0,01
CO2	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00
N2	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	90,52	0,00
O2	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	Gew.-%	2,12	0,49	0,20	0,52	0,19	1,59	0,20

Fortsetzung Tabelle 3

		23	24	25	26	27	28	29	30
Aggregat		Gas	Fluss	Fluss	Fluss	Gas	Fluss	Gas	Fluss
Temperatur	°C	156	35	35	35	49	35	35	35
Druck	bar	6	5	5	10	6	5	5	5
Massenstrom	kg/h	39423	377	14100	10000	70729	25452	4124	40706
Konzentrationen	Einheit	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert	akt. Wert
BUTAN	Gew.-%	0,00	0,00	0,01	0,00	14,29	14,53	11,98	14,53
I-BUTAN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
I-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,12	0,11	0,12
1-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,18	0,16	0,18
C-2-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,03	0,00	6,71	6,89	4,48	6,89
T-2-BUTEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,03	0,00	11,84	12,12	8,61	12,12
1.3-BUTADIEN	Gew.-%	0,00	0,00	0,16	0,00	62,40	63,33	54,34	63,33
H2O	Gew.-%	99,69	100,00	0,04	0,00	0,73	0,09	0,41	0,09
MAC	Gew.-%	0,04	0,00	0,25	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02
TMB	Gew.-%	0,00	0,00	98,96	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,10	2,69	0,10
N2	Gew.-%	0,08	0,00	0,00	0,00	0,94	0,04	15,52	0,04
O2	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
CO	Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
weitere NebenkompONENTEN	Gew.-%	0,19	0,00	0,52	0,00	2,51	2,58	1,67	2,58

Figur 4 zeigt das Methacrolein-Konzentrationsprofil längs der Desorptionskolonne H gemäß Vergleichsbeispiel sowie gemäß der Beispiele 1 und 2. Es ist klar zu erkennen, dass die Methacroleinkonzentration sowohl in ihrer Maximalkonzentration innerhalb der Kolonne als auch in der Austrittskonzentration stark absinkt. Beide Effekte führen zu drastisch geringeren Foulingneigungen im Prozess und sichern somit den stabilen Betrieb über längere Zeiten. Im Vergleich der Beispiele 1 und 2 ist zu erkennen, dass die Rückführung des Mesitylen enthaltenden Stroms 20e in den Prozesskreislauf die Methacroleinkonzentration dort wieder leicht erhöht. Dieser Effekt müsste toleriert werden, sofern auf die erhöhte Lösungsmittelrückgewinnung Wert gelegt wird.

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 organischen Kühlmittel, wobei Wasserdampf und zumindest ein Teil der hochsiedenden Nebenkomponenten kondensieren und ein zweiphasiges Gemisch enthaltend das organische Kühlmittel und ein wässriges Kondensat anfällt, und das wässrige Kondensat c1a in einem Phasenscheider abgetrennt wird;
- 15 Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe, wobei mindestens ein wässriges Kondensat c1b und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, gegebenenfalls 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 C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden, und
- 25 Db) anschließende Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom in einer Desorptionskolonne, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 und ein Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Nebenkomponenten enthaltender Absorptionsmittelstrom d3 erhalten werden;
- 30 Dc) destillative Abtrennung eines Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und Absorptionsmittel enthaltenden gasförmigen Stroms d4 aus dem Absorptionsmittelstrom d3, wobei ein wasserhaltiger Absorptionsmittelstrom d5 verbleibt, und zumindest teilweise Rückführung des wasserhaltigen Absorptionsmittelstroms d5 in Schritt Da).
- 35
- 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt Db) in einer Destillationskolonne mit 5 bis 30 theoretischen Böden bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 80 bis 180°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 20 bis 70°C und einem Druck im Bereich von 2 bis 7 bar durchgeführt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom d4 als gasförmiger Kopfabzugsstrom und der Strom d5 als flüssiger Sumpfabzugsstrom einer Destillationskolonne gewonnen werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt Dc) in einer Destillationskolonne mit 1 bis 8 theoretischen Böden bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 80 bis 180°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 80 bis 180°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 6 bar durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Destillationskolonne Methacrolein in dem Strom d4 auf das 5 bis 10-fache gegenüber dem Strom d3 angereichert wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der gasförmige Strom d4 in einem weiteren Schritt Dd) partiell kondensiert wird, wobei ein flüssiger Kondensatstrom d6 enthaltend Wasser und das Absorptionsmittel und ein gasförmiger Strom d7 enthaltend Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls weitere Nebenkomponenten, Wasser und Absorptionsmittel erhalten werden.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der gasförmige Strom d7 in einem weiteren Schritt De) in einer Waschkolonne mit Wasser gewaschen wird, wobei ein gasförmiger Strom d8 enthaltend C₄-Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Nebenkomponenten als Kopfabzugsstrom und ein mit Methacrolein und Absorptionsmittel beladener Waschwasserstrom d9 als Sumpfabzugsstrom erhalten werden.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschkolonne bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 40 bis 100°C, einer Kopftemperatur im Bereich von 10 bis 40°C, einem Druck im Bereich von 1 bis 4 bar betrieben wird und 1 bis 10 theoretische Böden aufweist.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem weiteren Schritt Df) aus dem mit Methacrolein und Absorptionsmittel beladenen Waschwasserstrom d9 in einem Phasenscheider ein organischer Strom d10 enthaltend Methacrolein und das Absorptionsmittel abgetrennt wird.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Kondensatstrom d6 ebenfalls in den Phasenscheider geführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Kondensatstrom d6 mit dem wasserhaltigen Absorptionsmittelstrom d5 vereinigt und in Schritt Da) zurückgeführt wird.
- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich die Schritte E), F) und G) durchgeführt werden:
- 10 E) Waschen des C₄-Produktgasstroms d1 mit einem wässrigen Strom, wobei ein an Nebenkomponenten angereicherter C₄-Produktgasstrom e1 und ein mit Nebenkomponenten beladener wässriger Strom e2 erhalten werden;
- 15 F) Auftrennung des C₄-Produktstroms e1 durch Extraktivdestillation mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom f1 und einen n-Butene enthaltenden Stoffstrom f2;
- G) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms f1 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe Ca) zweistufig in zwei Stufen Ca1) und Ca2) durchgeführt wird.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe Cb) mehrere Kompressionsstufen Cba1) bis Cban) und mehrere Abkühlstufen Cbb1) bis Cbbn) umfasst.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt Da) abgetrennte Gasstrom d2 zumindest teilweise in Schritt B) zurückgeführt wird.
- 35 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt D) die Schritte Da1), Da2) und Db) umfasst:
- Da1) Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem hochsiedenden Absorptionsmittel, wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d2 erhalten werden,
- 40 Da2) Entfernung von Sauerstoff aus dem mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladenen Absorptionsmittelstrom aus Schritt Da) durch Strippung mit einem nicht kondensierbaren Gasstrom, und
- Db) Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C₄-Produktgasstrom d1 erhalten wird, der weniger als 100 ppm Sauerstoff umfasst.

17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 16 umfassend

- 5 I) Mittel zur Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a und eines sauerstoffhaltigen Gases;
- 10 II) Reaktor umfassend mindestens eine oxidative Dehydrierzone zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien;
- 15 III) Mittel zur Abkühlung des Produktgasstroms der oxidativen Dehydrierung in einer oder mehreren Abkühlstufen durch Inkontaktbringen mit einem im Kreis geführten organischen Kühlmittel;
- 20 IV) Mittel zur Kompression des Produktgasstroms der oxidativen Dehydrierung in mindestens einer Kompressionsstufe und gegebenenfalls mindestens einer Abkühlstufe;
- V) Mittel zur Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen aus dem Produktgasstrom der oxidativen Dehydrierung durch Absorption von C₄-Kohlenwasserstoffen umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel;
- 25 VI) Mittel zur Desorption von C₄-Kohlenwasserstoffen aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom umfassend eine Desorptionskolonne;
- VII) Mittel zur destillativen Abtrennung eines Wasser, Methacrolein, C₄-Kohlenwasserstoffe und Absorptionsmittel enthaltenden gasförmigen Stroms aus dem Absorptionsmittelstrom.

30

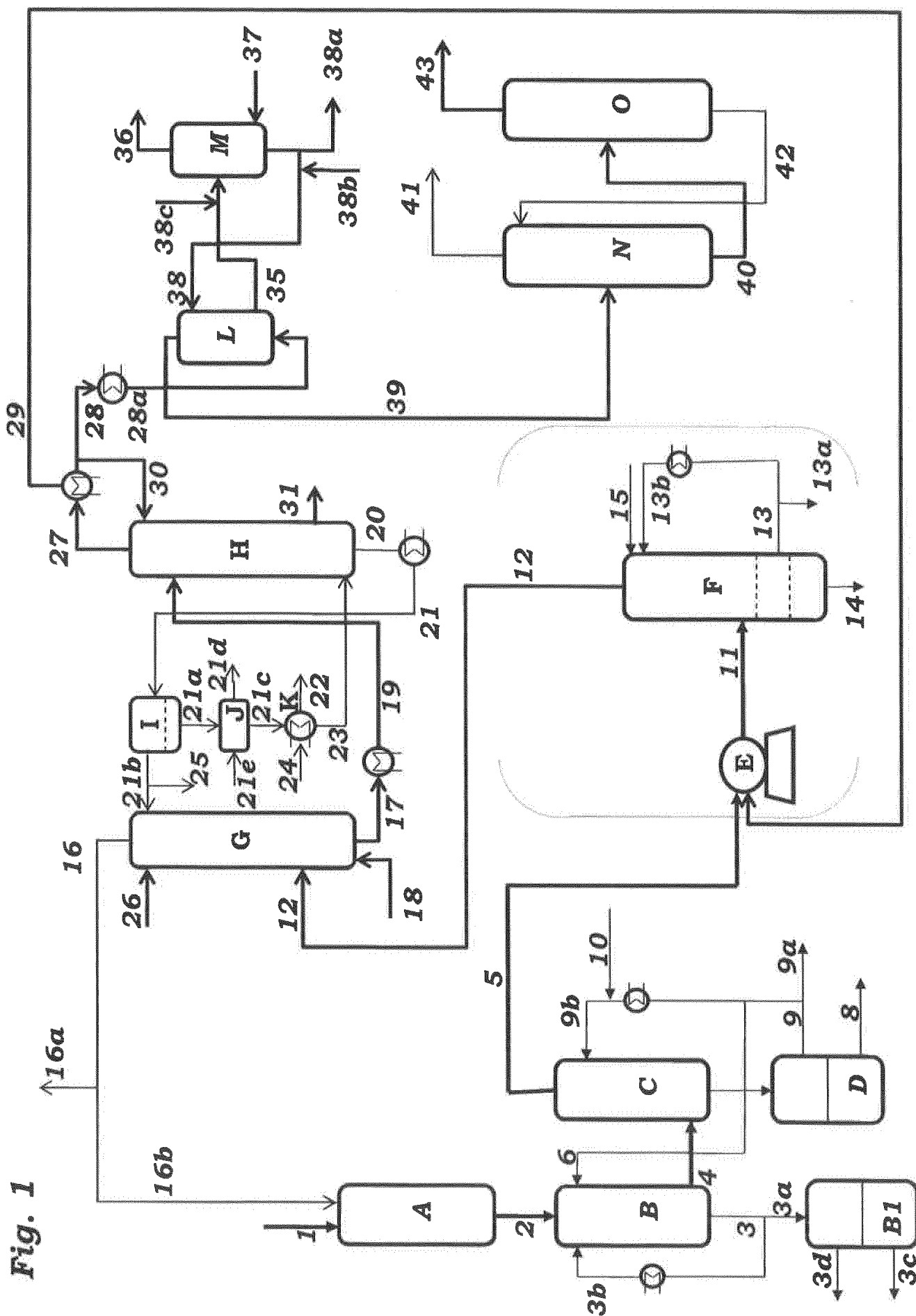


Fig. 2

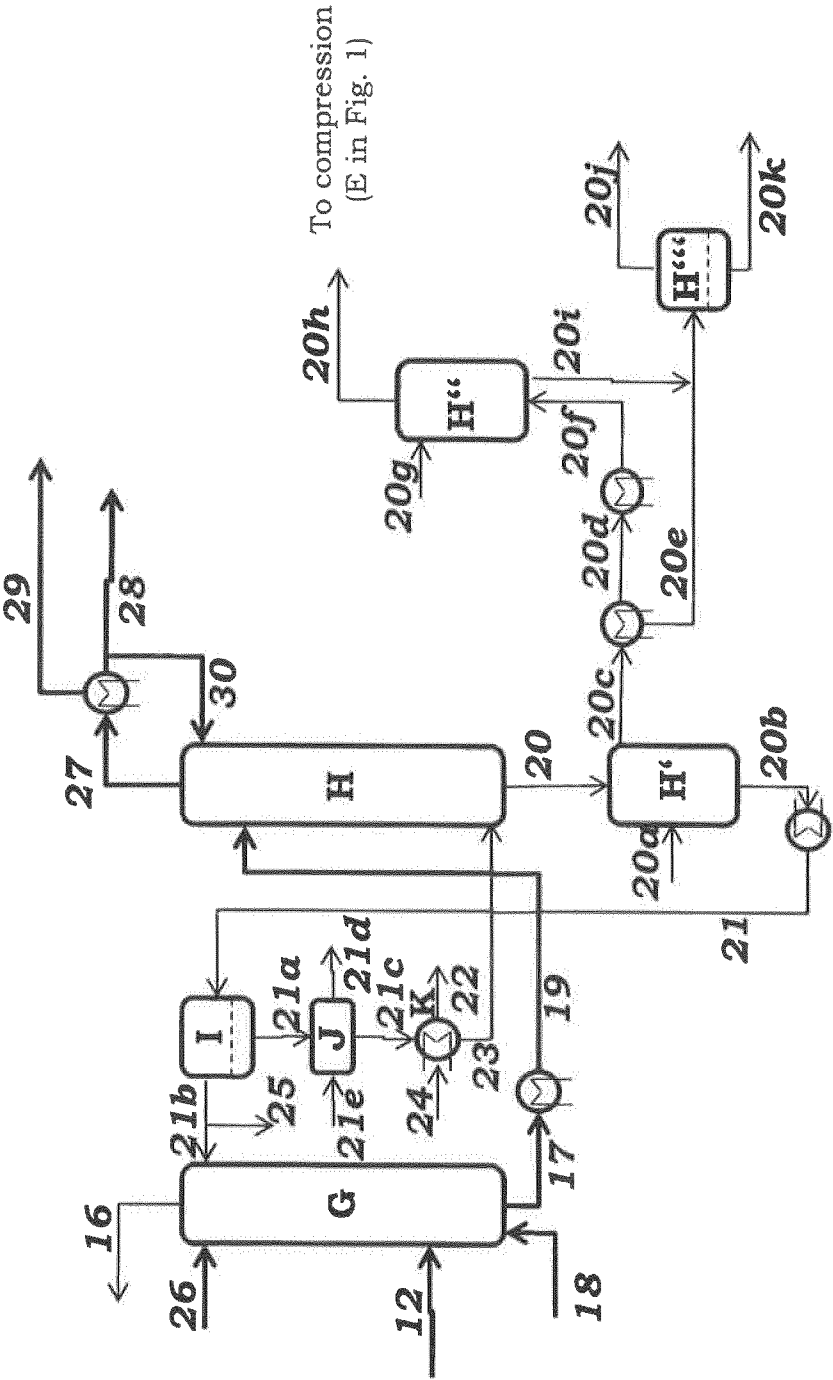


Fig. 3

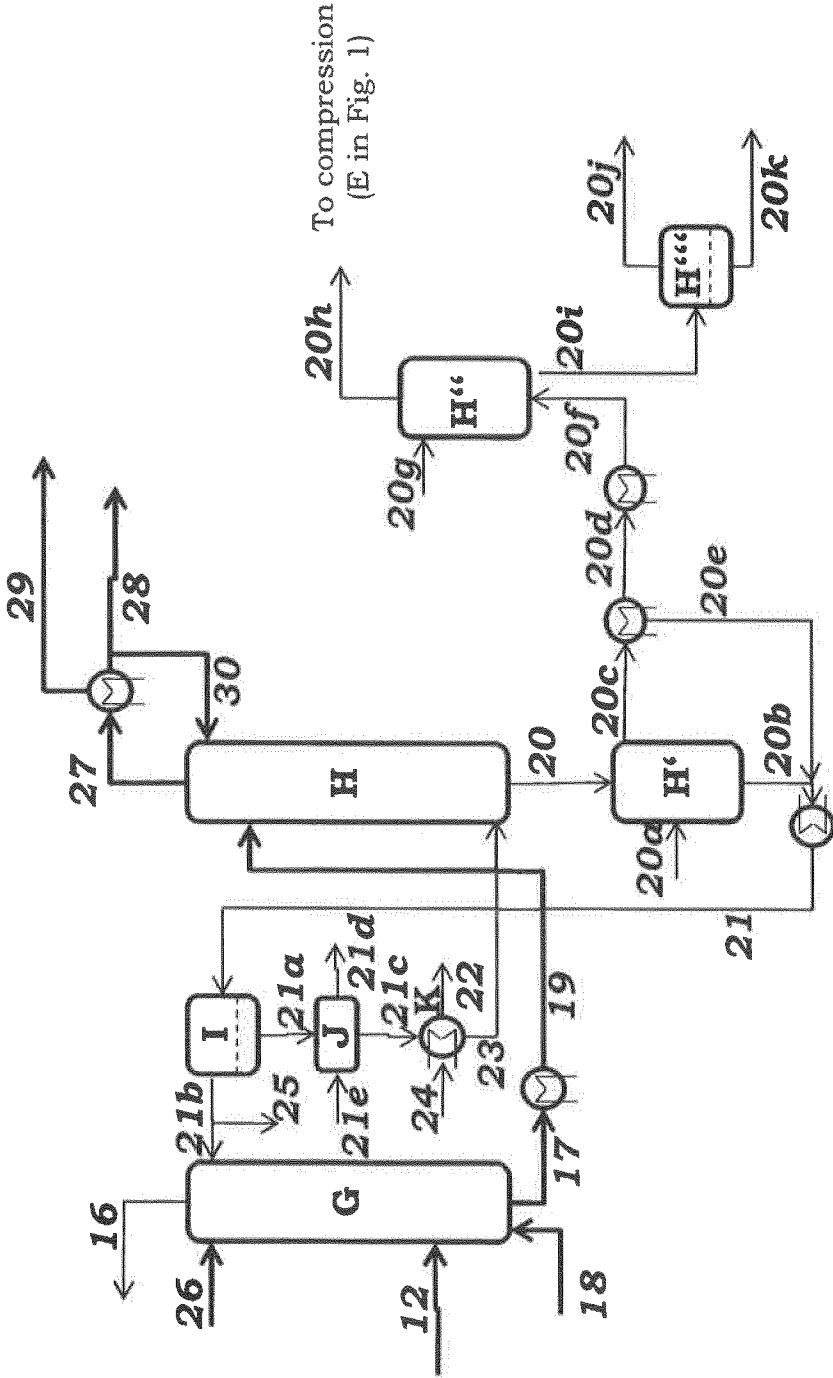
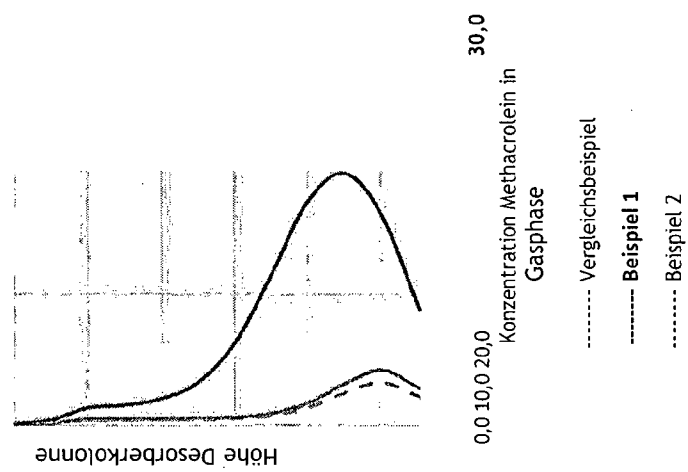


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/079757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07C5/48	C07C7/04	C07C//10 C07C7/11 C07C11/167
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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/150940 A1 (BASF SE; LINDE AG) 29 September 2016 (2016-09-29) cited in the application abstract; claim 1 page 4, lines 25-40 -----	1-17
X	US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) cited in the application abstract; claims 1,2; figure 1 page 10, paragraphs [0141],[0147] page 11, paragraph [0160] -----	17
Y		1-17
Y	WO 2015/063019 A1 (BASF SE) 7 May 2015 (2015-05-07) abstract; claims page 20, lines 26-32 -----	1-17
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 January 2018		Date of mailing of the international search report 26/01/2018
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/EP2017/079757

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 2014/111331 A1 (BASF SE) 24 July 2014 (2014-07-24) abstract; claims 1-5,10 page 19, last paragraph - page 20, paragraph 1 -----	1-17
X	JP 2014 224070 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 4 December 2014 (2014-12-04) cited in the application	17
A	abstract; figures; example 1 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/079757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016150940	A1	29-09-2016	NONE
US 2012130137	A1	24-05-2012	CA 2763317 A1 02-12-2010 JP 5648319 B2 07-01-2015 JP 2011006395 A 13-01-2011 KR 20120026049 A 16-03-2012 TW 201100372 A 01-01-2011 US 2012130137 A1 24-05-2012 WO 2010137595 A1 02-12-2010
WO 2015063019	A1	07-05-2015	CN 105683136 A 15-06-2016 EA 201690893 A1 31-10-2016 EP 3063112 A1 07-09-2016 JP 2016539103 A 15-12-2016 KR 20160078357 A 04-07-2016 US 2016355450 A1 08-12-2016 WO 2015063019 A1 07-05-2015
WO 2014111331	A1	24-07-2014	CN 104936930 A 23-09-2015 EA 201591325 A1 29-01-2016 EP 2945921 A1 25-11-2015 JP 6231130 B2 15-11-2017 JP 2016503072 A 01-02-2016 KR 20150105455 A 16-09-2015 WO 2014111331 A1 24-07-2014
JP 2014224070	A	04-12-2014	JP 5994726 B2 21-09-2016 JP 2014224070 A 04-12-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07C5/48	C07C7/04	C07C7/10 C07C7/11 C07C11/167
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2016/150940 A1 (BASF SE; LINDE AG) 29. September 2016 (2016-09-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 1 Seite 4, Zeilen 25-40	1-17
X	----- US 2012/130137 A1 (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24. Mai 2012 (2012-05-24) in der Anmeldung erwähnt	17
Y	Zusammenfassung; Ansprüche 1,2; Abbildung 1 Seite 10, Absätze [0141],[0147] Seite 11, Absatz [0160]	1-17
Y	----- WO 2015/063019 A1 (BASF SE) 7. Mai 2015 (2015-05-07) Zusammenfassung; Ansprüche Seite 20, Zeilen 26-32 ----- -/-	1-17
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Januar 2018		26/01/2018
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 2014/111331 A1 (BASF SE) 24. Juli 2014 (2014-07-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-5,10 Seite 19, letzter Absatz - Seite 20, Absatz 1	1-17
X	----- JP 2014 224070 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 4. Dezember 2014 (2014-12-04) in der Anmeldung erwähnt	17
A	Zusammenfassung; Abbildungen; Beispiel 1 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/079757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2016150940	A1	29-09-2016	KEINE
US 2012130137	A1	24-05-2012	CA 2763317 A1 02-12-2010 JP 5648319 B2 07-01-2015 JP 2011006395 A 13-01-2011 KR 20120026049 A 16-03-2012 TW 201100372 A 01-01-2011 US 2012130137 A1 24-05-2012 WO 2010137595 A1 02-12-2010
WO 2015063019	A1	07-05-2015	CN 105683136 A 15-06-2016 EA 201690893 A1 31-10-2016 EP 3063112 A1 07-09-2016 JP 2016539103 A 15-12-2016 KR 20160078357 A 04-07-2016 US 2016355450 A1 08-12-2016 WO 2015063019 A1 07-05-2015
WO 2014111331	A1	24-07-2014	CN 104936930 A 23-09-2015 EA 201591325 A1 29-01-2016 EP 2945921 A1 25-11-2015 JP 6231130 B2 15-11-2017 JP 2016503072 A 01-02-2016 KR 20150105455 A 16-09-2015 WO 2014111331 A1 24-07-2014
JP 2014224070	A	04-12-2014	JP 5994726 B2 21-09-2016 JP 2014224070 A 04-12-2014