

(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
16. Juli 2015 (16.07.2015)

W I P O I P C T

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/104397 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** C07C 5/48 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2015/050366
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 9. Januar 2015 (09.01.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:** 14150917.4 13. Januar 2014 (13.01.2014) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** GRÜNE, Philipp; Ifflandstraße 16, 68161 Mannheim (DE). AVERLANT, Gauthier Luc Maurice; Ringstrasse 113, 64297 Darmstadt (DE). HAMMON, Ulrich; Kalmstr. 8, 68163 Mannheim (DE). BALEGEDDE, RAMACHANDRAN, Ragavendra Prasad; Chenover Straße 2, 67117 Limburgerhof (DE). JOSCH, Jan Pablo; Hans-Geiger-Str. 50, 67434 Neustadt (DE). WALSDORFF, Christian; Wittelsbachstraße 61, 67061 Ludwigshafen (DE).
- (74) **Anwalt:** SCHUCK, Alexander; Isenbruck Bösl Hörschier LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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 V

WO 2015/104397 A1

(54) **Title:** METHOD OF STARTFNG UP A REACTOR FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF N-BUTENES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM ANFAHREN EINES REAKTORS ZUR OXIDATIVEN DEHYDRIERUNG VON N-BUTENEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a process for preparing butadiene from n-butenes having a start-up phase and an operating phase, wherein the process in the operating phase comprises the Steps: A) provision of a feed gas stream a1 comprising n-butenes; B) introduction of the feed gas stream a1 comprising n-butenes, of an oxygen-comprising gas stream a2 and of an oxygen-comprising recycle gas stream d2 into at least one oxidative dehydrogenation zone and oxidative dehydrogenation of n-butenes to butadiene, giving a product gas stream b comprising butadiene, unreacted n-butenes, water vapor, oxygen, low-boiling hydrocarbons, high-boiling secondary components, possibly carbon oxides and possibly inert gases; C) cooling and compression of the product gas stream b and condensation of at least part of the high-boiling secondary components, giving at least one aqueous condensate stream c1 and a gas stream c2 comprising butadiene, n-butenes, water vapor, oxygen, low-boiling hydrocarbons, possibly carbon oxides and possibly inert gases; D) introduction of the gas stream c2 into an absorption zone and Separation of incondensable and low-boiling gas constituents comprising oxygen, low-boiling hydrocarbons, possibly carbon oxides and possibly inert gases as gas stream d from the gas stream c2 by absorption of the Czrhydrocarbons comprising butadiene and n-butenes in an absorption medium, giving an absorption medium stream loaded with Czrhydrocarbons and the gas stream d, and recirculation, optionally after separating off a purge gas stream p, of the gas stream d as recycle gas stream d2 to the oxidative dehydrogenation zone; and the start-up phase comprises the Steps: i) introduction of an oxygen-comprising gas stream and an inert gas stream into the dehydrogenation zone in such a ratio that the oxygen content of the recycle gas stream d2 corresponds to up to 80% of the oxygen content of the recycle gas stream d2 in the operating phase; ii) setting of the recycle gas stream d2 to at least 70% of the volume flow of the recycle gas in the operating phase; iii) optional introduction, at an initial oxygen content of the recycle gas stream d2 of from 30 to 80% of the oxygen content of the recycle gas stream d2 in the operating phase, of a steam stream a3 into the dehydrogenation zone; iv) introduction, at an initial oxygen content of the recycle gas stream d2 of from 30 to 80% of the oxygen content of the recycle gas stream d2 in the operating phase, of an oxygen-comprising gas stream a' and a butene-comprising feed gas stream a1' having smaller volume flows than in the operating phase in a ratio $k = a'/a_1'$ and raising of the volume flows of the gas streams a1' and a2' until the volume flows of the gas streams a1 and a2 in the operating phase are obtained, with the recycle gas stream d2 being at least 70% and not more than 120% of the volume flow in the operating phase.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit einer Anfahrphase und einer Betriebsphase, wobei das Verfahren in der Betriebsphase die Schritte umfasst: A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a1; B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a1, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2 sowie eines sauerstoffhaltigen Kreisgasstroms d2 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; C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten, 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; D) Einspeisung des Gasstroms c2 in eine Absorptionszone und Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d 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 d erhalten werden, und Rückführung, gegebenenfalls nach Abtrennung eines Purge-Gasstroms p, des Gasstroms d als Kreisgasstrom d2 in die oxidative Dehydrierzone, wobei die Anfahrphase die Schritte umfasst: i) Einspeisen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms und eines Inertgasstroms in die Dehydrierzone in einem solchen Verhältnis, dass der Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase entspricht; ii) Einstellen des Kreisgasstroms d2 auf mindestens 70% des Volumenstroms des Kreisgases in der Betriebsphase; iii) optional Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines Wasserdampfstroms a3 in die Dehydrierzone; iv) Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2' und eines Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a1' mit geringeren Volumenströmen als in der Betriebsphase in einem Verhältnis $k = a2'/ a1'$, und Anhebung der Volumenströme der Gasströme a1' und a2' bis zum Erreichen der Volumenströme der Gasströme a1 und a2 in der Betriebsphase, wobei der Kreisgasstrom d2 mindestens 70 % und höchstens 120 % des Volumenstroms in der Betriebsphase beträgt.

Verfahren zum Anfahren eines Reaktors zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Anfahren eines Reaktors zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butenen durch oxidative Dehydrierung (ODH).

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-Hexamethylendiamin (über 1,4-Dichlorbuten und Adipinsäuredinitril) umgesetzt. Durch Dimerisierung von Butadien kann ferner Vinylcyclohexen erzeugt werden, welches zu Styrol dehydriert werden kann.

- 15 Butadien kann durch thermische Spaltung (Steam-Cracken) gesättigter Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, wobei üblicherweise von Naphtha als Rohstoff ausgegangen wird. Beim Steam-Cracken von Naphtha fällt ein Kohlenwasserstoff-Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Propen, Propin, Allen, Butanen, Butenen, Butadien, Butinen, Methylallen, Cs-20 und höheren Kohlenwasserstoffen an.

Butadien kann auch durch oxidative Dehydrierung von n-Butenen (1-Buten und/oder 2-Buten) erhalten werden. Als Eingangsgas für die oxidative Dehydrierung (Oxidehydrierung, ODH) von n-Butenen zu Butadien kann jedes beliebige n-Butene enthaltende Gemisch benutzt werden.

- 25 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 Eingangsgas 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 Eingangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtcracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

35 Die Umsetzung der Butene enthaltenden Gasströme wird großtechnisch in der Regel in Rohrbündelreaktoren durchgeführt, die in einem Salzbad als Wärmeträger betrieben werden. Der Produktgasstrom wird hinter dem Reaktor durch direkten Kontakt mit einem Kühlmittel in einer Quenchstufe abgekühlt und anschließend komprimiert. Dann werden die C₄-Komponenten in einer Absorptionskolonne in einem organischen Lösemittel absorbiert. Inertgase, Leichtsieder, CO, CO₂ und andere verlassen die Kolonne über Kopf. Dieser Kopfstrom wird teilweise als Kreisgas dem ODH-Reaktor zugeführt. Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff können eine explosionsfähige Atmosphäre erzeugen. Die Konzentration der brennbaren Gasbestandteile (hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und CO) kann unterhalb der unteren Explosionsgrenze (UEG) oder oberhalb der oberen Explosionsgrenze (OEG) liegen. Unterhalb der unteren Explosionsgrenze kann die Sauerstoffkonzentration frei gewählt werden, ohne dass sich ein explosionsf

higes Gasgemisch ausbilden kann. Allerdings ist dann die Konzentration an Eingangsgas niedrig, was wirtschaftlich unvorteilhaft ist. Daher ist eine Umsetzung mit einem Reaktionsgasgemisch oberhalb der oberen Explosionsgrenze bevorzugt. Hier hängt es von der Sauerstoffkonzentration ab, ob es zu einer Explosion kommen kann. Unterhalb einer bestimmten Sauer-

5 stoffkonzentration, dem LOC (limiting oxygen concentration), kann die Konzentration an brennbaren Gasbestandteilen frei gewählt werden, ohne dass sich ein explosionsfähiges Gasgemisch ausbilden kann. Sowohl UEG, OEG als auch LOC sind temperatur- und druckabhängig.

10 Andererseits können in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei der oxidativen Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien Koksvorläufer gebildet werden, die schließlich zur Verkokung, Deaktivierung und irreversiblen Zerstörung des Multimetallocid-Katalysators führen können. Dies ist auch dann noch möglich, wenn die Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgasgemisch der Oxidehydrierung am Eingang des Reaktors oberhalb des LOC liegt.

15 20 Die Notwendigkeit eines Sauerstoffüberschusses für solche Katalysatorsysteme ist allgemein bekannt und schlägt sich in den Verfahrensbedingungen bei Verwendung derartiger Katalysatoren nieder. Stellvertretend seien die neueren Arbeiten von Jung et al. (Catal. Surv. Asia 2009, 13, 78-93; DOI 10.1007/s10563-009-9069-5 und Applied Catalysis A: General 2007, 317, 244-249; DOI 10.1016/j.apcata.2006.10.021) genannt.

Das Vorliegen von hohen Sauerstoffkonzentrationen neben Kohlenwasserstoffen wie Butan, Buten und Butadien oder den im Aufarbeitungsteil verwendeten organischen Absorptionsmitteln ist jedoch mit Risiken behaftet. So können sich explosionsfähige Gasgemische ausbilden. Wird nur bei geringem Abstand zum explosionsfähigen Bereich gearbeitet, kann technisch nicht immer verhindert werden, dass durch Schwankungen der Prozessparameter dieser Bereich betreten wird. Besonders kritisch im Hinblick auf Explosionsgefahr und Verkokung des Katalysators ist der Zeitraum, in dem der Reaktor angefahren und mit Reaktionsgasgemisch durchströmt wird.

30 Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Butenen zu Butadien sind grundsätzlich bekannt.

US 2012/0130137A1 beispielsweise beschreibt ein solches Verfahren unter Verwendung von Katalysatoren die Oxide von Molybdän, Bismuth und in der Regel weiteren Metallen enthalten. Für die nachhaltige Aktivität solcher Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung ist ein kritisches Mindestmaß an Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre erforderlich, um eine zu weitgehende Reduktion und damit einen Performanceverlust der Katalysatoren zu vermeiden. Aus diesem Grund kann in der Regel auch nicht mit einem stochiometrischen Sauerstoffeinsatz oder vollständigem Sauerstoff-Umsatz im Oxidehydrierungsreaktor (ODH-Reaktor) gearbeitet werden. In der US 2012/0130137A1 ist zum Beispiel ein Sauerstoffgehalt von 2,5 - 8 Vol.-% im Produktgas beschrieben.

Insbesondere diskutiert wird im Absatz [0017] die Problematik der Bildung etwaiger explosiver Gemische nach dem Reaktionsschritt. Insbesondere wird darauf hingewiesen, dass bei einer

sogenannten „fetten“ Fahrweise oberhalb der oberen Explosionsgrenze im Reaktionsteil das Problem besteht, dass nach Absorption eines Großteils der organischen Bestandteile in der Aufarbeitung die Gaszusammensetzung den explosiven Bereich bei einem Übergang von fettem zu magerem Gasgemisch kreuzt. So wird in den Abschnitten 0061-0062 ausgeführt,

- 5 dass es erfindungsgemäß erforderlich sei, dass die Konzentration an brennbaren Gasbestandteilen in dem in den oxidativen Dehydrierreaktor eingeleiteten Gasgemisch oberhalb der oberen Explosionsgrenze liegt, und beim Starten der oxidativen Dehydrierungsreaktion zunächst die Sauerstoffkonzentration im Mischgas am Reaktoreinlass auf einen Wert unterhalb der Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) eingestellt wird, indem zuerst die Menge an in den Reaktor geleiteten, Sauerstoff enthaltendem Gas und Wasserdampf eingestellt wird, und dann die Einleitung von brennbarem Gas (im Wesentlichen Ausgangsgas) gestartet wird. Anschließend kann die Einleitungsmenge an Sauerstoff enthaltendem Gas, zum Beispiel Luft, und brennbarem Gas erhöht werden, so dass die Konzentration an brennbaren Gasbestandteilen im Mischgas größer als die obere Explosionsgrenze wird. Sobald die Einleitungsmenge von brennbaren Gasbestandteilen und Sauerstoff enthaltendem Gas zunimmt, wird andererseits die Einleitungsmenge von Stickstoff und/oder Wasserdampf gesenkt, damit die Einleitungsmenge an Mischgas stabil bleibt.

20 Andererseits wird auch darauf hingewiesen, dass bei einer durchgehend mageren Fahrweise im Reaktionsteil die Gefahr einer Katalysatordeaktivierung durch Verkokung besteht. Die US 201 2/01 301 37A1 nennt jedoch keine Lösung für dieses Problem.

25 Im Absatz [0106] wird nebenbei erwähnt, wie das Auftreten explosiver Atmosphären im Absorptionsschritt beispielsweise durch eine Verdünnung des Gasstroms mit Stickstoff vor dem Absorptionsschritt vermieden werden kann. In der näheren Beschreibung des Absorptionsschritts in den Absätzen [0132] ff wird auf das Problem der Ausbildung explosionsfähiger Gasgemische nicht weiter eingegangen.

30 In der Schrift wird nicht beschrieben, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, damit eine Verkokung des Katalysators verhindert wird. Weiterhin bezieht sich die Schrift nicht auf ein Verfahren mit Kreisgas-Fahrweise. Weiterhin werden die Ströme nacheinander eingestellt, was einen hohen Aufwand für den Betrieb bedeutet.

35 JP201 0-280653 beschreibt das Starten eines ODH-Reaktors. Der Reaktor soll gestartet werden, ohne dass es zu einer Katalysatordeaktivierung oder einem Anstieg des Druckverlustes kommen soll. Dies soll gelingen, indem der Reaktor innerhalb von 100 Stunden auf mehr als 80 % der Volllast gefahren wird. In Abschnitt 0026 wird ausgeführt, dass erfindungsgemäß beim Start der Reaktion weniger als 100 Stunden nach Beginn der Versorgung des Reaktors mit Rohstoffgas die Versorgungsmenge pro Zeiteinheit des Reaktors mit Rohstoffgas auf mehr als 40 80% der höchstzulässigen Versorgungsmenge eingestellt wird, und während dieser Zeit die Versorgungsmenge des zusammen mit dem Rohstoffgas in den Reaktor eingeleiteten Stickstoffgases, des elementaren Sauerstoff enthaltenden Gases und von Wasserdampf so geregelt wird, dass die Zusammensetzung des Mischgases aus Rohstoffgas, Stickstoffgas, elementaren

Sauerstoff enthaltendem Gas und Wasserdampf nicht in den Explosionsbereich gerät. In der Schrift wird nicht beschrieben, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, damit eine Verkokung des Katalysators verhindert wird. Weiterhin bezieht sich die Schrift nicht auf ein Verfahren mit Kreisgas-Fahrweise. Weiterhin betrachtet die Schrift nicht die Explosionsproblematik 5 im Aufarbeitungsteil des Verfahrens.

EP 1 180 508 beschreibt das Anfahren eines Reaktors für die katalytische Gasphasenoxidation. Konkret beschrieben wird die Oxidation von Propylen zu Acrolein. Beschrieben wird ein Verfahren, in dem beim Anfahren des Reaktors ein Bereich durchlaufen wird, in dem der Sauerstoff-10 gehalt im Reaktionsgasgemisch größer als der LOC und die Konzentration an brennbaren Gasbestandteilen kleiner als die UEG ist. Im stationären Betriebszustand ist die O₂-Konzentration dann kleiner als der LOC, und die Konzentration an brennbaren Gasbestandteilen größer als die OEG.

15 DE 1 0232 482 beschreibt ein Verfahren zum sicheren Betrieb eines Oxidationsreaktors für die Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure mit einem rechner-gestützten Abschaltmechanismus. Dieser basiert auf der Hinterlegung eines Explosionsdia-gramms und der Konzentrationsbestimmung von C₄ und O₂ durch Messung der O₂- und C₃-Kohlenwasserstoff-Konzentration im Kreisgas und den Volumenströmen von Kreisgas, C₃-20 Kohlenwasserstoffstrom und sauerstoffhaltigem Gas. In den Abschnitten 0076-0079 wird das Anfahren des Reaktors beschrieben. In Abschnitt 0079 heißt es, dass die Freigabe zum Öffnen der Zufuhr von zunächst Luft und dann Propen erst erteilt wird, wenn die Zuflussmenge des Verdünnungsgases (Wasserdampf und/oder Kreisgas) auf einen Mindestwert angestiegen ist, der z.B. 70% der maximal möglichen Luftzufuhrmenge beträgt. Die Konzentration von O₂ im 25 Kreisgas ist dabei während des Anfahrvorgangs bereits identisch zum stationären Betrieb (3,3 Vol.-%).

30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein sicheres und wirtschaftliches Verfahren zum Anfahren eines Reaktors für die oxidative Dehydrierung von n-Butenen zu Butadien sowie von nachgeschalte-ten Einheiten zum Aufarbeiten des Produktgasgemischs bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit einer Anfahrphase und einer Betriebsphase, wobei das Verfahren in der Betriebsphase die Schritte umfasst:

- 35 A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a1;
- B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a1, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2 sowie eines sauerstoffhaltigen Kreisgasstroms d2 in mindestens eine oxidative 40 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 Kohlen-stoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;

C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten, 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;

D) Einspeisung des Gasstroms c2 in eine Absorptionszone und Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende

10 Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d aus dem Gasstrom c2 durch weitgehende Absorption der c4-Kohlenwasserstoffe umfassend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit c4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d erhalten werden, und Rückführung, gegebenenfalls nach Abtrennung eines Purge-Gasstroms p, des Gasstroms d als Kreisgasstrom d2 in die oxidative Dehydrierzone;

15 wobei die Anfahrphase die Schritte umfasst:

i) Einspeisen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms und eines Inertgasstroms in die Dehydrierzone in einem solchen Verhältnis, dass der Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 30

20 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase entspricht;

ii) Einstellen des Kreisgasstroms d2 auf mindestens 70% des Volumenstroms des Kreisgases d2 in der Betriebsphase;

25 iii) optional Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines Wasserdampfstroms a3 in die Dehydrierzone;

30 iv) Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2' und eines Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a1' mit geringeren Volumenströmen als in der Betriebsphase in einem Verhältnis $k = a2' / a1'$, und Anhebung der Volumenströme der Gasströme a1' und a2' bis zum Erreichen der Volumenströme der Gasströme a1 und a2 in der Betriebsphase, wobei der Kreisgasstrom d2 mindestens 70 % und höchstens 120 % des Volumenstroms in der Betriebsphase beträgt.

40 Es wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Anfahrweise ein größerer Abstand zur Explosionsgrenze sowohl im Oxidehydrierreaktor (Oxidative Dehydrierzone, Schritt B) als auch im Quench (Schritt C) und im c4-Kohlenwasserstoffabsorber (Absorptionszone, Schritt D)) eingehalten werden können. Gleichzeitig wird eine Verkokung des Katalysators während der Anfahrphase wirksam vermieden.

Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis k 1 bis 10, vorzugsweise beträgt es 1,5 bis 6, insbesondere 2 bis 5. Vorzugsweise ist das Verhältnis k während der Anfahrphase im Wesentlichen konstant, schwankt also um nicht mehr als $\pm 50\%$, insbesondere um nicht mehr als $\pm 20\%$.

- 5 Vorzugsweise wird in Schritt ii) der Kreisgasstrom d_2 auf 80 bis 120% des Volumenstroms in der Betriebsphase eingestellt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Kreisgasstrom d_2 auf 95-105% des Volumenstroms in der Betriebsphase eingestellt, besonders bevorzugt wird der Kreisgasstrom d_2 auf 100% des Volumenstroms in der Betriebsphase eingestellt. Der eingestellte Kreisgasstrom d_2 wird in den nachfolgenden Schritten iii) und iv) im Wesentlichen konstant gehalten und beträgt während der weiteren Anfahrphase mindestens 70 % und höchstens 120 % des Volumenstroms des Kreisgases der Betriebsphase.
- 10

Vorzugsweise entspricht in Schritt i) der Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d_2 40 bis 70%, insbesondere 50 bis 60% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d_2 in der Betriebsphase.

- 15
- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zwischen Schritt i) und Schritt ii) die Zufuhr des Inertgasstroms und des sauerstoffhaltigen Gases gestoppt.

- 20 Im Allgemeinen beträgt die Wasserdampfmenge in der Dehydrierzone während des Schrittes iii) und iv) 0 bis 20 Vol.-%, bevorzugt 1 bis 10 Vol.-%.

Im Allgemeinen beträgt der Druck in der Dehydrierzone während der Anfahrphase 1 bis 5 bar absolut, bevorzugt 1,05 bis 2,5 bar absolut.

- 25 Im Allgemeinen beträgt der Druck in der Absorptionszone während der Anfahrphase 2 bis 20 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar.

- 30 Im Allgemeinen beträgt die Temperatur des Wärmeaustauschmittels während der Anfahrphase zwischen 220 bis 490 °C und bevorzugt zwischen 300 bis 450 °C und besonders bevorzugt zwischen 330 und 420 °C.

Im Allgemeinen beträgt die Dauer der Anfahrphase zwischen 1 bis 5000 Minuten, bevorzugt zwischen 5 und 2000 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 10 und 500 Minuten.

- 35 Im Allgemeinen umfasst der Schritt C) die Schritte Ca) und Cb):

Ca) Abkühlung des Produktgasstroms b in mindestens einer Kühlstufe, wobei in mindestens einer Kühlstufe die Kühlung durch Inkontaktbringen mit einem Kühlmittel erfolgt, und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten;

- 40 Cb) Kompression des verbleibenden Produktgasstroms b in mindestens einer Kompressionsstufe, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c_1 und ein Gasstrom c_2 enthaltend Bu-

tadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird.

Im Allgemeinen umfasst der Schritt D) die Schritte Da) und Db):

- 5 Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C4-Kohlenwasserstoffe enthaltend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d erhalten werden, und
- 10 Db) anschließende Desorption der C4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C4-Produktgasstrom d1 erhalten wird.

15 Vorzugsweise werden anschließend noch die Schritte E) und F) durchgeführt:

- 20 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 f2 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.

25 Im Allgemeinen wird der in Schritt Da) enthaltene Gasstrom d zu mindestens 10%, bevorzugt zu mindestens 30% als Kreisgasstrom d2 in den Schritt B) zurückgeführt.

30 Im Allgemeinen werden in der Abkühlstufe Ca) wässrige Kühlmittel oder organische Lösungsmittel oder Gemische daraus verwendet.

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

40 Nachstehende Ausführungsformen sind bevorzugte bzw. 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 nach Durchlaufen der zweiten Stufe Ca2) als Abkühlmittel der ersten Stufe Ca1) zugeführt.

5

Die Stufe Cb) umfasst im Allgemeinen mindestens eine Kompressionsstufe Cba) und mindestens eine Abkühlstufe Cbb). Bevorzugt wird in der mindestens einen Abkühlstufe Cbb) das in der Kompressionsstufe Cba) komprimierte Gas mit einem Abkühlmittel in Kontakt gebracht.

Besonders bevorzugt enthält das Abkühlmittel der Abkühlstufe Cbb) das gleiche organische

10 Lösungsmittel, das in der Stufe Ca) als Abkühlmittel verwendet wird. In einer besonders bevorzugten Variante wird zumindest ein Teil dieses Abkühlmittels nach Durchlaufen der mindestens einen Abkühlstufe Cbb) als Abkühlmittel der Stufe Ca) zugeführt.

Bevorzugt umfasst die Stufe Cb) mehrere Kompressionsstufen Ca1) bis CbaN) und Abkühlstufen Cbb1) bis CbbN), beispielsweise vier Kompressionsstufen Ca1) bis Cba4) und vier Abkühlstufen Cbb1) bis Cbb4).

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

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

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

30 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.

Bevorzugt ist das in Schritt Da) eingesetzte hochsiedende Absorptionsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel, besonders bevorzugt das in Schritt Ca) eingesetzte aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, insbesondere Mesitylen. Verwendet werden können 35 auch beispielsweise Diethylbenzole, Triethylbenzole, Diisopropylbenzole und Triisopropylbenzole oder diese Substanzen enthaltende Gemische.

Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in Figur 1 dargestellt und werden im Folgenden detailliert beschrieben.

40

Als Einsatzgasstrom können reine n-Butene (1-Buten und/oder cis-/trans-2-Buten), aber auch Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt 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 Eingangsgas eingesetzt werden, die reines 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder Mischungen daraus umfassen, und die durch Dimerisierung von Ethylen erhalten wurden. Ferner können als Eingangsgas n-Butene enthaltende Gasgemische eingesetzt werden, die durch katalytisches Wirbelschichtkracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) erhalten wurden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das n-Butene enthaltende Eingangsgas 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 R) eingespeist und die in dem Gasgemisch enthaltenen Butene in Gegenwart eines Oxidehydrierungskatalysators oxidativ zu Butadien dehydriert.

Das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas enthält im Allgemeinen mehr als 10 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 15 Vol.-% und noch mehr bevorzugt mehr als 20 Vol.-% molekularen Sauerstoff. Bevorzugt ist es Luft. Die Obergrenze für den Gehalt an molekularem Sauerstoff beträgt im Allgemeinen 50 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 30 Vol.-% oder weniger und noch mehr bevorzugt 25 Vol.-% oder weniger. Darüber hinaus können in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas beliebige Inertgase enthalten sein. Als mögliche Inertgase können Stickstoff, Argon, Neon, Helium, CO, CO₂ und Wasser genannt werden. Die Menge an Inertgasen 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 beträgt sie im Allgemeinen 10 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Vol.-% oder weniger.

Zur Durchführung der oxidativen Dehydrierung bei Vollumsatz 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 der Eingangsgasstrom mit Sauerstoff oder mindestens einem sauerstoffhaltigem Gas, beispielsweise Luft, und gegebenenfalls zusätzlichem Inertgas

oder Wasserdampf vermischt werden. Das erhaltene sauerstoffhaltige Gasgemisch wird dann der Oxidehydrierung zugeführt.

Ferner können zusammen im Reaktionsgasgemisch auch inerte Gase wie Stickstoff und weiterhin Wasser (als Wasserdampf) enthalten sein. Stickstoff kann zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration und zur Verhinderung der Ausbildung eines explosionsfähigen Gasgemischs dienen, das gleiche gilt für Wasserdampf. Wasserdampf dient ferner zur Kontrolle des Verkokens des Katalysators und zur Abfuhr der Reaktionswärme.

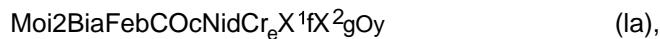
- 5 Ferner können zusammen im Reaktionsgasgemisch auch inerte Gase wie Stickstoff und weiterhin Wasser (als Wasserdampf) enthalten sein. Stickstoff kann zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration und zur Verhinderung der Ausbildung eines explosionsfähigen Gasgemischs dienen, das gleiche gilt für Wasserdampf. Wasserdampf dient ferner zur Kontrolle des Verkokens des Katalysators und zur Abfuhr der Reaktionswärme.
- 10 Für die Oxidehydrierung geeignete Katalysatoren basieren im Allgemeinen auf einem Mo-Bi-O-haltigen Multimetallocidsystem, das in der Regel zusätzlich Eisen enthält. Im Allgemeinen enthält der Katalysator 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 15 als Katalysatoren vorgeschlagen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetallocid Cobalt und/oder Nickel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetallocid Chrom. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Multimetallocid Mangan.

- 20 Beispiele für Mo-Bi-Fe-O-haltige Multimetallocide sind Mo-Bi-Fe-Cr-O- oder Mo-Bi-Fe-Zr-O-haltige Multimetallocide. Bevorzugte Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in US 4,547,615 (Moi₂BiFe_{0,5}Ni₈ZrCr₃Ko,20x und Moi₂BiFe_{0,5}Ni₈AlCr₃Ko,20x), US 4,424,141 (Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Po_{0,5}Ko,iO_x + SiO₂), DE-A 25 30 959 (Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Cro,5Ko,iO_x, 25 Moi_{3,75}BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Geo,5Ko,80x, Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Mno,5Ko,iO_x und Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Lao,5Ko,iO_x), US 3,911,039 (Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Sno,5Ko,iO_x), DE-A 25 30 959 und DE-A 24 47 825 (Moi₂BiFe₃Co_{4,5}Ni_{2,5}Wo,5Ko,iO_x).

- 30 Geeignete Multimetallocide und deren Herstellung sind weiterhin beschrieben in US 4,423,281 (Moi₂BiNi₈Po,5Cr₃Ko,20x und Moi₂BiNi₇Al₃Cro,5Ko,50x), US 4,336,409 (Moi₂BiNi₆Cd₂Cr₃Po,5O_x), DE-A 26 00 128 (Moi₂BiNi_{0,5}Cr₃Po,5Mg_{7,5}Ko,iO_x + SiO₂) und DE-A 24 40 329 (Moi₂BiCo_{4,5}Ni_{2,5}Cr₃Po,5Ko,iO_x).

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



mit

- 40 X¹ = Si, Mn und/oder Al,
X² = Li, Na, K, Cs und/oder Rb,
0,2 ≤ a ≤ 1,

0,5 < b < 10,

0 < c < 10,

0 < d < 10,

2 < c + d < 10

5 0 < e < 2,

0 < f < 10

0 < g < 0,5

y = eine Zahl, die unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (la) bestimmt wird.

10

Bevorzugt sind Katalysatoren, deren katalytisch aktive Oxidmasse von den beiden Metallen Co und Ni nur Co aufweist (d = 0). Bevorzugte ist X¹ Si und/oder Mn und X² ist vorzugsweise K, Na und/oder Cs, besonders bevorzugt ist X² = K. Besonders bevorzugt ist ein weitgehend Cr(VI)-freier Katalysator.

15

Die katalytisch aktive Multimetallocidmasse kann Chromoxid enthalten. Als Ausgangsstoffe kommen neben den Oxiden vor allem Halogenide, Nitrate, Formate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Die thermische Zersetzung von Chrom(III)verbindungen zu Chrom(III)oxid erfolgt unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff, hauptsäch-

20 lieh zwischen 70-430 °C über mehrere Chrom(VI)-haltige Zwischenstufen (siehe zum Beispiel J. Therm. Anal. Cal., 72, 2003, 135 und Env. Sei. Tech. 47, 2013, 5858). Die Anwesenheit von Chrom(VI)oxid ist für die katalytische Oxidehydrierung von Alkenen zu Dienen, speziell von Butenen zu Butadien, nicht erforderlich. Auf Grund der Toxizität und Umweltschädlichkeit von Cr(VI)oxid soll die Aktivmasse daher weitgehend frei von Chrom(VI)oxid sein. Der

25 Chrom(VI)oxid-Gehalt hängt weitgehend von Kalzinationsbedingungen ab, insbesondere der höchsten Temperatur im Kalzinerschritt ab und von dessen Haltedauer. Hier gilt, dass je höher die Temperatur ist und je länger die Haltedauer, desto geringer ist der Gehalt an Chrom(VI)oxid.

30 Die Reaktionstemperatur der Oxidehydrierung wird im Allgemeinen durch ein Wärmeaus- tauschmittel, 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 Wärmeaustausch- 35 mittels liegt zwischen 220 bis 490 °C und bevorzugt zwischen 300 bis 450 °C und besonders bevorzugt zwischen 330 und 420 °C.

40 Auf Grund 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 so genannter 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 1-150 °C, bevorzugt zwischen 10-100 °C und besonders bevorzugt zwischen 20-80 °C. Die Temperatur am Ende des Katalysatorbettes liegt im Allgemeinen zwischen 0-100 °C, vorzugsweise zwischen 0,1-50 °C, besonders bevorzugt zwischen 1-25 °C oberhalb der Temperatur des Wärmeaustauschmittels.

5

Die Oxidehydrierung kann in allen aus dem Stand der Technik bekannten Festbettreaktoren durchgeführt werden, wie beispielsweise im Hordenofen, im Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor oder im Plattenwärmetauscherreaktor. Ein Rohrbündelreaktor ist bevorzugt.

- 10 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.
- 15

- 20 Weiterhin kann die Katalysatorschicht, die im ODH-Reaktor R 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 Eingangsgas oder Komponenten aus dem Produktgas der Reaktion reagiert. Weiterhin können die Katalysatorschichten aus Vollmaterial und/oder geträgerten Schalenkatalysatoren bestehen.
- 25

- 30 Der die oxidative Dehydrierung verlassende Produktgasstrom 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, Methylvinylketon, Styrol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Fluoren, Anthrachinon und Butyraldehyd sein.
- 35

- 40 Der Produktgasstrom am Rektorausgang ist durch eine Temperatur nahe der Temperatur am Ende des Katalysatorbetts charakterisiert. Der Produktgasstrom wird dann auf eine Temperatur von 150 - 400 °C, bevorzugt 160 - 300 °C, besonders bevorzugt 170 - 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 Wärmetauscher-System 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 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 vorgesehene 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 Kohlenwasserstofflösungenmittel, wie z. B. Toluol und Xylole, Diethylbenzole, Triethylbenzole, Diisopropylbenzole, 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.

Anschließend wird aus dem Produktgasstrom 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 Q bezeichnet. Dieser Quench kann aus nur einer Stufe oder aus mehreren Stufen bestehen. Der Produktgasstrom wird also direkt mit einem vorzugsweise organischen Kühlmedium in Kontakt gebracht und dadurch gekühlt. Als Kühlmedium geeignet sind wässrige Kühlmittel oder organische Lösungsmittel, bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Toluol, o-Xylool, m-Xylool, p-Xylool oder Mesitylen, oder Gemische daraus, verwendet. Verwendet werden können auch alle möglichen Isomere von Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol und deren Gemische.

Bevorzugt ist ein zweistufiger Quench, d. h. die Stufe Ca) umfasst zwei Abkühlstufen Ca1) und Ca2), in denen der Produktgasstrom b mit dem organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird.

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.

Es wird ein Gasstrom 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 Lösungsmittel enthält. Weiterhin können in diesem Gasstrom Spuren von hochsiedenden Komponenten verbleiben, welche im Quench nicht quantitativ abgetrennt wurden.

Der Produktgasstrom aus dem Lösungsmittel-Quench wird in mindestens einer Kompressionsstufe K komprimiert und nachfolgend in dem Kühlapparat weiter abgekühlt, wobei mindestens ein Kondensatstrom entsteht. Es verbleibt ein Gasstrom 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 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 gegebenenfalls dem im Quench verwendeten organischen Lösungsmittel. Beide Ströme (wässrige und organische Phase) können daneben in geringem Umfang Nebenkomponenten wie Leichtsieder, C₄-Kohlenwasserstoffe, Oxygenate und Kohlenstoffoxide enthalten.

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 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 A als Gasstrom aus dem Prozessgasstrom durch Absorption der C₄-Kohlenwasserstoffe in einem hochsiedenden Absorptionsmittel und nachfolgender Desorption der C₄-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Vorzugsweise umfasst der Schritt D die Schritte Da1), Da2) und Db):

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

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

wobei ein mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom erhalten wird, und

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

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

15 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 20 100 bis 1000 m²/m³ wie Mellapak® 250 Y, und Füllkörperkolonnen. Es kommen aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht- und Dünnsschichtabsorber sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht.

25 In einer Ausführungsform wird einer Absorptionskolonne im unteren Bereich der Butadien, n-Butene und die leichtsiedenden und nicht kondensierbaren Gasbestandteile enthaltende Gasstrom zugeführt. Im oberen Bereich der Absorptionskolonne wird das hochsiedende Absorptionsmittel aufgegeben.

30 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 Absorptionsmittel sind vergleichsweise unpolare organische Lösungsmittel, beispielsweise 35 aliphatische Cs- bis Cis-Alkane, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie die Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, Toluol oder Ether mit sperrigen Gruppen, oder Gemische dieser Lösungsmittel, wobei diesen ein polares Lösungsmittel wie 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Geeignete Absorptionsmittel sind weiterhin Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen d -Cs-Alkanolen, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Biphenyl und Diphenyl-40 ether, deren Chlorderivate sowie Triarylalkene. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Gemisch aus Biphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyll®. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%.

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

5 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 alle möglichen Isomere von Diethylbenzol, Triethylbenzol, Diisopropylbenzol und Triisopropylbenzol und deren Gemische.

10 Am Kopf der Absorptionskolonne wird ein Gasstrom d abgezogen, der im Wesentlichen Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen), das Kohlenwasserstofflösungsmittel, gegebenenfalls C4-Kohlenwasserstoffe (Butan, Butene, Butadien), gegebenenfalls Inertgase, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls noch Wasserdampf enthält. Dieser Stoffstrom wird zumindest teilweise als Kreisgasstrom d2 dem ODH-

15 Reaktor zugeführt. Damit lässt sich zum Beispiel der Eintrittsstrom des ODH-Reaktors auf den gewünschten C4-Kohlenwasserstoffgehalt einstellen. Im Allgemeinen werden, gegebenenfalls nach Abtrennung eines Purge-Gasstroms, mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 30 Vol.-% des Gasstroms d als Kreisgasstrom d2 in die oxidative Dehydrierzone zurückgeführt.

20 Im Allgemeinen beträgt der Rückführstrom 10 bis 70 Vol.-%, bevorzugt 30 bis 60 Vol.-%, bezogen auf die Summe aller in die oxidative Dehydrierung B) eingespeisten Stoffströme.

25 Der Purge-Gasstrom kann einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennung unterzogen werden. Insbesondere kann er in einem Kraftwerk thermisch verwertet werden.

30 Am Sumpf der Absorptionskolonne werden in einerweiteren Kolonne durch die Spülung mit einem Gas Reste von im Absorptionsmittel gelöstem Sauerstoff ausgetragen. Der verbleibende Sauerstoffanteil soll so klein sein, dass der die Desorptionskolonne verlassende und Butan, Buten sowie Butadien enthaltende Strom nur noch maximal 100 ppm Sauerstoff enthält.

35 Das Ausstripfen des Sauerstoffs in Schritt Db) kann in jeder beliebigen, dem Fachmann bekannten geeigneten Kolonne durchgeführt werden. Das Strippen kann durch einfaches Durchleiten von nicht kondensierbaren Gasen, vorzugsweise von nicht oder nur schwach im Absorptionsmittelstrom absorbierbaren Gase wie Methan, durch die beladene Absorptionslösung erfolgen. Mit ausgestrippte C4-Kohlenwasserstoffe werden im oberen Teil der Kolonne 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 direkte Montage der Stripperkolonne unterhalb der Absorberkolonne erfolgen. Da der Druck im Stripperkolonnenteil und Absorptionskolonnenteil gleich ist, kann diese direkte Kopplung erfolgen. Geeignete Stripperkolonnen 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 sowie Rotationskolonnen, Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher in Betracht. Geeignete Gase sind zum Beispiel Stickstoff oder Methan.

5 In einer Ausführungsform des Verfahrens wird in Schritt Db) mit einem Methan enthaltenden Gasstrom gestript. Insbesondere enthält dieser Gasstrom (Strippgas) > 90 Vol.-% Methan.

Der mit C₄-Kohlenwasserstoffen beladene Absorptionsmittelstrom kann in einem Wärmetauscher erwärmt werden und anschließend in eine Desorptionskolonne geleitet werden. In einer Verfahrensvariante wird der Desorptionsschritt Db) durch Entspannung und Strippen des beladenen Absorptionsmittels durch einen Wasserdampfstrom durchgeführt.

10 Das in der Desorptionsstufe regenerierte Absorptionsmittel kann in einem Wärmetauscher abgekühlt werden. Der abgekühlte Strom enthält neben dem Absorptionsmittel noch Wasser, das im Phasenscheider abgetrennt wird.

15 Der im Wesentlichen aus n-Butan, n-Butenen und Butadien bestehende C₄-Produktgasstrom enthält im Allgemeinen 20 bis 80 Vol.-% Butadien, 0 bis 80 Vol.-% n-Butan, 0 bis 10 Vol.-% 1-Buten, 0 bis 50 Vol.-% 2-Butene und 0 bis 10 Vol.-% Methan, wobei die Gesamtmenge 100 Vol.-% ergibt. Weiterhin können geringe Mengen an iso-Butan enthalten sein.

20 Ein Teil des kondensierten, hauptsächlich C₄-Kohlenwasserstoffe enthaltenen Kopfaustrags der Desorptionskolonne kann in den Kolonnenkopf zurückgeführt werden, um die Trennleistung der Kolonne zu erhöhen.

25 Die den Kondensator verlassenden, flüssigen oder gasförmigen C₄-Produktströme können anschließend durch Extraktivdestillation im Schritt E) mit einem für Butadien selektiven Lösungsmittel in einen Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstrom und einen Butane und n-Butene enthaltenden Stoffstrom aufgetrennt werden.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird zusätzlich mittels eines Abschaltmechanismus verhindert, dass der oxidative Dehydrierreaktor mit einem Reaktionsgasgemisch beschickt wird, dessen Zusammensetzung eine explosive ist, wobei der Abschaltmechanismus wie folgt gestaltet ist:

35 a) in einem Rechner wird ein für das Reaktionsgasgemisch charakteristisches Explosionsdiagramm hinterlegt, in welchem in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches explosive und nicht explosive Zusammensetzungen gegeneinander abgegrenzt sind;

40 b) durch Bestimmungen der Menge und gegebenenfalls Zusammensetzung der dem Reaktor zur Erzeugung des Reaktionsgasgemisches zugeführten Gasströme wird ein Datensatz ermittelt, der an den Rechner weitergeleitet wird;

- c) aus dem unter b) erhaltenen Datensatz errechnet der Rechner einen aktuellen Betriebspunkt des Reaktionsgasgemisches im Explosionsdiagramm;
- d) fällt der Abstand des Betriebspunktes zur nächstliegenden Explosionsgrenze unter einen 5 vorgegebenen Mindestwert, wird die Zufuhr von Gasströmen zum Reaktor automatisch unterbrochen.

Bevorzugt wird der Mindestwert aus einer statistischen Fehlerbetrachtung der zur Berechnung des Betriebspunktes notwendigen Messgrößen berechnet.

- 10 Das Verfahren gestattet es, heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidationen und oxidative Dehydrierungen wenigstens einer organischen Verbindung mit erhöhter Sicherheit bei Sauerstoffgehalten des Reaktionsgasgemisches durchzuführen, die $\geq 0,5$, oder $\geq 0,75$, oder ≥ 1 , oder ≥ 2 , oder ≥ 3 , oder ≥ 5 , oder ≥ 10 Volumenprozentpunkte oberhalb der Sauerstoff-15 grenzkonzentration liegen. Unter der Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) versteht man dabei, wie bereits beschrieben, denjenigen prozentualen Volumenanteil an molekularem Sauerstoff des Reaktionsgasgemisches, bei dessen Unterschreiten unabhängig von der Quantität der Volumenanteile der anderen Bestandteile des Reaktionsgasgemisches, nämlich insbesondere der zu oxidierenden organischen Verbindung so wie dem inerten Verdünnungsgas, eine durch eine 20 örtliche Zündquelle (wie z.B. lokale Überhitzung oder Funkenbildung im Reaktor) eingeleitete Verbrennung (Explosion) bei gegebenem Druck und Temperatur des Reaktionsgasgemisches sich in selbigem nicht mehr von der Zündquelle her auszubreiten vermag.

- 25 Aus Sicherheitsgründen kann es zweckmäßig sein, als Explosionsdiagramm nicht den Verlauf der experimentell ermittelten Explosionsgrenze, sondern eine um einen Sicherheitsabstand zu dieser nach unten verschobene sogenannte Schaltkurve im Rechner zu hinterlegen. Der Sicherheitsabstand wird dabei in zweckmäßiger Weise so gewählt, dass alle bei der Ermittlung des Betriebspunktes des Reaktionsgasgemisches eingehenden Fehlerquellen und Messungenauigkeiten damit berücksichtigt werden. Der Sicherheitsabstand kann dabei sowohl durch 30 eine Absolutfehlerbetrachtung als auch durch eine statistische Fehlerbetrachtung ermittelt werden. In der Regel ist ein Sicherheitsabstand von 0,1 bis 0,4 Vol.-%-Punkten O₂ ausreichend.

- 35 Da das Explosionsverhalten von Butan und n-Butenen vergleichbar ist und sich Wasserdampf und Stickstoff in kaum unterscheidbarer Weise auf das Explosionsdiagramm von Butan und/oder Buten auswirken, kommen als ein im erfindungsgemäßen Sinn im Rechner zu hinterlegendes charakteristisches Explosionsdiagramm z.B. in Betracht:

- 40 a) das Diagramm Butene/02 - N₂;
b) das Diagramm Butane/02 - N₂;
c) das Diagramm Butene/02 - H₂O ;
d) das Diagramm Butane/02 - H₂O ;
e) das Diagramm Butene/02 - (N₂/H₂O);
f) das Diagramm Butane/02 - (N₂/H₂O);

Erfnungsgemäß bevorzugt wird man das Explosionsdiagramm Butene/02-N2 im Rechner hinterlegen.

- 5 Als Temperatur wird man bei der experimentellen Bestimmung des Explosionsdiagramms eine Temperatur wählen, die nicht zu weit von dem Temperaturbereich entfernt liegt, der bei der Partialoxidation überstrichen wird.

10 Zur Errechnung eines aussagekräftigen aktuellen Betriebspunktes des Reaktionsgasgemisches im Explosionsdiagramm ist z.B. die experimentelle Bestimmung der nachfolgenden Messgrößen ausreichend:

- 15 a) die dem Reaktor pro Zeiteinheit zugeführte Menge an Luft in Nm³;
b) die dem Reaktor pro Zeiteinheit zugeführte Menge an Butene enthaltendem Eingangsgas in Nm³;
c) die dem Reaktor pro Zeiteinheit zugeführte Menge an Wasserdampf und/oder Kreisgas in Nm³;
d) der O₂-Gehalt des Kreisgases.
- 20 25 Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Luft ist bekannt, die Butene enthaltende Eingangsgasmenge und die gegebenenfalls mitverwendete Wasserdampf-Menge ergeben sich als unmittelbares Messergebnis und das Kreisgas wird, abgesehen von seinem Sauerstoffgehalt, ausschließlich aus Stickstoff bestehend angenommen. Sollte das Kreisgas noch brennbare Bestandteile enthalten, wirken sich dies für die Frage der Sicherheit nicht nachteilig aus, da ihr Beisein im Explosionsdiagramm lediglich eine Rechtsverschiebung des realen Betriebspunktes bezüglich des errechneten Betriebspunktes bedeuten würde. Im Kreisgas in geringen Mengen enthaltener Wasserdampf bzw. enthaltene Kohlenoxide können in Bezug auf Sicherheitsrelevanz als Stickstoff gewertet werden.
- 30 35 Die Mengenmessung der dem Reaktor zugeführten Gasströme kann mit jedem dazu geeigneten Messgerät vorgenommen werden. Als solche Messgeräte kommen z.B. alle Durchflussmessgeräte wie Drosselgeräte (z.B. Blenden oder Venturi röhre), Verdrängungsdurchflussmesser, Schwebekörper-, Turbinen-, Ultraschall-, Wirbel- und Massendurchflussgeräte in Betracht. Aus Gründen des geringen Druckverlustes sind Venturirohre erfungsgemäß bevorzugt. Durch Berücksichtigung von Druck und Temperatur können die gemessenen Volumenströme in Nm³ umgerechnet werden.

40 Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Kreisgas kann z.B. inline wie in der DE-A 101 17678 beschrieben vorgenommen werden. Sie kann prinzipiell aber auch on-line durchgeführt werden, indem man dem aus der oxidativen Dehydrierung kommenden Produktgasgemisch vorab seines Eintritts in die Zielproduktabtrennung (Aufarbeitung) eine Probe entnimmt und on-line so analysiert, dass die Analyse in einem Zeitraum erfolgt, der kürzer ist als die Verweilzeit des Produktgasgemisches in der Aufarbeitung. D.h. die Gasmenge zum Analysengerät muss über

einen Analysengasbypass entsprechend groß und das Rohrleitungssystem zum Analysengerät entsprechend klein gewählt werden. Selbstredend könnte auch eine O2-Bestimmung im Reaktionsgas anstelle der Kreisgasanalyse vorgenommen werden. Natürlich kann auch beides durchgeführt werden. In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise ist die Ermittlung des Betriebspunktes zur Anwendung der erfindungsgemäßen sicherheitsgerichteten, speicherprogrammierten Steuerung (SSPS) wenigstens dreikanalig aufgebaut.

D.h., jede Mengenmessung wird mittels drei hintereinander oder parallel geschalteter Fluid Flow Indicator (FFI) durchgeführt. Das gleiche trifft auf die O2-Analyse zu. Unterschreitet einer der drei aus den drei Datensätzen errechneten Betriebspunkte des Reaktionsgasgemisches im Explosionsdiagramm den vorgegebenen Mindestabstand, wird der Gaszufluss z.B. in der Reihenfolge Luft, mit Zeitverzögerung Butene enthaltendes Eingangsgas und abschließend, gegebenenfalls Wasserdampf und/oder Kreisgas automatisch geschlossen.

Unter dem Aspekt einer späteren Wiederinbetriebnahme kann es zweckmäßig sein, Wasserdampf und/oder Kreisgas im Kreis weiterzufahren.

Alternativ kann aus den drei einzelnen Messungen auch ein mittlerer Betriebspunkt im Explosionsdiagramm errechnet werden. Unterschreitet dessen Abstand zur Explosionsgrenze einen Mindestwert, erfolgt wie vorstehend beschrieben eine automatische Abschaltung.

Prinzipiell kann das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur für den stationären Betrieb, sondern auch für das An- und Abfahren der Partialoxidation angewendet werden.

Beispiele:

Der Rohrreaktor (R) besteht aus Edelstahl 1.4571, hat einen Innendurchmesser von 29.7 mm und 5 m Länge und wird mit einem Mischoxidkatalysator (2500 ml) gefüllt. Im Zentrum des Rohrs ist eine Thermohülse (Außendurchmesser 6 mm) mit innenliegenden Thermoelementen eingebaut, um das Temperaturprofil in der Schüttung zu erfassen. Das Rohr wird mit einer Salzschmelze umspült, um die äußere Wandtemperatur konstant zu halten. Dem Reaktor werden ein Strom aus Butenen und Butanen (a1), Wasserdampf, Luft und sauerstoffhaltiges Kreisgas zugeführt. Weiterhin kann dem Reaktor Stickstoff zugeführt werden.

Das Abgas (b) wird in einer Quenchvorrichtung (Q) auf 45 °C abgekühlt, wobei die hochsiedenden Nebenprodukte abgetrennt werden. Der Strom wird in einer Kompressorstufe (K) auf 10 bar komprimiert und erneut auf 45 °C abgekühlt. Im Kühler wird ein Kondensatstrom c1 abgeführt. Der Gasstrom c2 wird einer Absorptionskolonne (A) zugeführt. Die Absorptionskolonne wird mit Mesitylen betrieben. Aus der Absorptionskolonne wird ein an organischen Produkten reichhaltiger Flüssigstrom und ein gasförmiger Strom d am Kopf der Absorptionskolonne gewonnen. Die gesamte Aufarbeitung ist so ausgelegt, dass Wasser und die organischen Komponenten vollständig abgetrennt werden. Ein Teil des Stroms d wird als Kreisgas d2 zurück in den Reaktor geführt.

Beispiel 1

- Der Reaktor und der Aufarbeitungsteil werden zunächst mit einem Strom von 1000 Nl/h Stickstoff gespült. Nach einer Stunde beträgt der gemessene Sauerstoffgehalt hinter dem Reaktor und im Kreisgas weniger als 0,5 Vol.-%. Dann werden 240 Nl/h Luft und 1000 Nl/h Stickstoff in den Reaktor eingeleitet. Der Kreisgasstrom wird auf 2190 Nl/h eingestellt. Der Kreisgasstrom wird durch Abzweigung eines entsprechend großen Purge-Gasstrom hinter der Absorptionskolonne konstant gehalten. Nach 20 Minuten beträgt die Sauerstoffkonzentration im Kreisgasström 4,1 Vol.-%. Die Luft- und Stickstoffzufuhr zum Reaktor werden gleichzeitig gestoppt und dem Reaktor 225 Nl/h Wasserdampf zugeführt. Danach werden dem Reaktor Luft und ein Strom bestehend aus 80 Vol.-% Butenen und 20 Vol.-% Butanen zugeführt, wobei das Verhältnis von Luftstrom zu Butene/Butane-Strom so geregelt ist, dass dieses Verhältnis konstant etwa 3,75 beträgt. Beginnend mit einem Strom von 44 Nl/h Butene/Butane und 165 Nl/h Luft werden die Ströme innerhalb von einer Stunde mit einer konstanten Rampe angehoben und betragen nach einer Stunde 440 Nl/h Butene/Butane und 1650 Nl/h Luft. Der Kreisgasstrom wird während des gesamten Anfahrvorganges durch Abtrennung eines entsprechenden Purge-Gasstroms konstant gehalten und beträgt 2190 Nl/h.
- Die Butene werden bei einer Salzbadtemperatur von 380 °C zu 83 % umgesetzt. Die Selektivität des Butenumsatzes zu Butadien beträgt 92 %, zu CO und CO₂ insgesamt 5 % und zu anderen Nebenkomponenten 3 %.

Die Anlage wird 4 Tage lang betrieben, wobei sich ein stationärer Zustand einstellt, in dem sich die Konzentrationen der Gaskomponenten um nicht mehr als 5 %/h ändern. Die Konzentrationen im stationären Zustand vor und hinter dem Reaktor sowie im Kreisgas sind in Tabelle 1 gezeigt. Der Konzentrationsverlauf von Butanen/Butenen (Brenngas), Sauerstoff und den restlichen Gaskomponenten (100%- Brenngas - CO₂) vor dem Reaktor ("Reaktor"), sowie zwischen Quench und Kompressionsstufe ("Absorption") und im Kreisgas ("Recycle gas") ist zusammen mit den Explosionsdiagrammen für den Reaktor ("Ex. Reaktor") und die Absorptionskolonne ("Ex. Absorption") in Figur 2 gezeigt. Alle Konzentrationen sind in Volumen-Prozent angegeben. Auf der Ordinate ist die Konzentration des Brenngases aufgetragen, auf der Abszisse die Konzentration von Sauerstoff. Unmittelbar vor Beginn der Zugabe von Brenngas (Butene und Butane) beträgt die Sauerstoffkonzentration vor und hinter dem Reaktor, zwischen Quench und Absorptionskolonne und im Kreisgas 4,1 Vol.-%. Während der Brenngas-Strom auf den Endwert angehoben wird, erhöht sich die Sauerstoffkonzentration im Kreisgas auf einen Endwert von etwa 7,6 Vol.-%. Auch vor dem Reaktor und zwischen Quench und Absorptionskolonne erhöht sich die Sauerstoffkonzentration, allerdings ohne den Explosionsbereich zu kreuzen. Somit kann ein sicheres Anfahren gewährleistet werden.

Tabelle 1

| | Reaktoreingang | Reaktorausgang | Kreisgas |
|--------------------|----------------|----------------|----------|
| Butene | 7,8 | 1,3 | 0,1 |
| Butane | 1,9 | 1,7 | 0,1 |
| O ₂ | 11,4 | 6,0 | 7,6 |
| H ₂ O | 5,0 | 12,2 | 0,5 |
| Butadien | 0,0 | 6,0 | 0,0 |
| CO+CO ₂ | 0,0 | 1,2 | 1,5 |
| N ₂ | 73,9 | 71,3 | 90,8 |
| Rest | 0,0 | 0,2 | 0,0 |

Vergleichsbeispiel 1:

- 5 Der Reaktor wird wie in Beispiel 1 zunächst mit einem Strom von 1000 Nl/h Stickstoff gespült. Nach einer Stunde beträgt der gemessene Sauerstoffgehalt hinter dem Reaktor und im Kreisgas weniger als 0,5 Vol.-%. Dann werden 620 Nl/h Luft und 1000 Nl/h Stickstoff in den Reaktor eingeleitet. Der Kreisgasstrom wird auf 2190 Nl/h eingestellt und durch Vorsehen eines entsprechend großen Purge-Gasstroms konstant gehalten. Nach 20 Minuten beträgt die Sauerstoffkonzentration im Kreisgas 7,9 Vol.-%. Die Sauerstoffkonzentration im Kreisgasstrom ist
- 10 also in etwa so hoch wie im späteren stationären Betriebszustand, vergleiche Tabelle 1. Luft und Stickstoffzufuhr zum Reaktor werden gleichzeitig gestoppt. 225 Nl/h Wasserdampf werden dem Reaktor zugeführt. Danach werden dem Reaktor Luft und ein Strom bestehend aus 80 Vol.-% Butenen und 20 Vol.-% Butanen zugeführt, wobei das Verhältnis von Luftstrom zu Butene/Butane-Strom so geregelt ist, dass es konstant etwa 3,75 beträgt. Beginnend mit einem Strom von 44 Nl/h Butene/Butane und 165 Nl/h Luft werden die Ströme innerhalb von einer Stunde mit einer konstanten Rampe angehoben. Nach einer Stunde beträgt der Butene/Butane-Strom 440 Nl/h und der Luftstrom 1650 Nl/h. Der Kreisgasstrom wird während des gesamten Anfahrvorganges durch Abtrennung eines entsprechenden Purge-Gasstroms konstant gehalten
- 15 und beträgt 2190 Nl/h.
- 20

Die Butene werden bei einer Salzbadtemperatur von 380 °C zu 83 % umgesetzt. Die Selektivität des Buten-Umsatzes zu Butadien beträgt 92 %, zu CO und CO₂ insgesamt 5 % und zu anderen Nebenkomponenten 3 %. Die Anlage wird 4 Tage lang betrieben und ein stationärer Zustand stellt sich ein, in dem sich die Konzentrationen der Gaskomponenten um nicht mehr als 5 %/h ändern. Die Konzentrationen im stationären Zustand vor und hinter dem Reaktor sowie im Kreisgas sind in Tabelle 1 gezeigt. Der Konzentrationsverlauf von Butanen/Butenen (Brenngas), Sauerstoff und den restlichen Gaskomponenten (100%- C₂renngas - CO₂) vor dem Reaktor ("Reaktor"), sowie zwischen Quench und Kompressionsstufe ("Absorption") und im Kreisgas ("Recycle gas") ist zusammen mit Explosionsdiagrammen für den Reaktor ("Ex. Reaktor") und die Absorptionskolonne ("Ex. Absorption") in Figur 3 gezeigt. Alle Konzentrationen sind in Volumen-Prozent angegeben. Auf der Ordinate ist die Konzentration des Brenngases aufgetragen, auf der Abszisse die Konzentration von Sauerstoff. Unmittelbar vor Beginn der Zugabe von Brenngas (Butene und Butane) beträgt die Sauerstoffkonzentration vor und hinter dem Reaktor, zwi-

25

30

sehen Quench und Absorptionskolonne und im Kreisgas 7,9 Vol.-%. Während der Brenngasstrom auf den Endwert angehoben wird, ändert sich die Sauerstoffkonzentration im Kreisgas nur geringfügig auf einen Endwert von etwa 7,6 Vol.-%. Vor dem Reaktor und zwischen Quench und Absorptionskolonne erhöht sich die Sauerstoffkonzentration, es ist zu sehen, dass hier 5 während der Reaktorinbetriebnahme der Abstand zum Explosionsbereich im Reaktor sehr gering ist. Ein sicherer Prozessbetrieb ist hier schwierig zu realisieren.

Vergleichsbeispiel 2:

10 Der Reaktor wird wie in Beispiel 1 zunächst mit einem Strom von 1000 Nl/h Stickstoff gespült. Nach einer Stunde beträgt der gemessene Sauerstoffgehalt hinter dem Reaktor und im Kreisgasstrom weniger als 0,5 Vol.-%. Der Kreisgasstrom wird auf 2190 Nl/h eingestellt und durch Abzweigung eines entsprechend großen Purge-Gasstroms konstant gehalten. Der Sauerstoffgehalt im Kreisgasstrom beträgt folglich 0 Vol.-%. Der Stickstoffstrom wird gestoppt und 225 15 Nl/h Wasserdampf werden dem Reaktor zugeführt. Danach werden dem Reaktor Luft und ein Strom bestehend aus 80 Vol.-% Butenen und 20 Vol.-% Butanen zugeführt, wobei das Verhältnis von Luftstrom zu Butene/Butane-Strom so geregelt ist, dass es immer etwa 3,75 beträgt. Beginnend mit einem Strom von 44 Nl/h Butene/Butane und 165 Nl/h Luft werden die Ströme innerhalb von einer Stunde mit einer konstanten Rampe angehoben. Nach einer Stunde beträgt 20 der Butene/Butane-Strom 440 Nl/h und der Luftstrom 1650 Nl/h. Der Kreisgasstrom beträgt weiterhin 2190 Nl/h.

Die Butene werden bei einer Salzbadtemperatur von 380 °C zu 83 % umgesetzt. Die Selektivität des Butenumsatzes zu Butadien beträgt 92 %, zu CO und CO₂ insgesamt 5 % und zu anderen Nebenkomponenten 3 %. Die Anlage wird 4 Tage lang betrieben und ein stationärer Zustand stellt sich ein, in dem sich die Konzentrationen der Gaskomponenten um nicht mehr als 5 %/h ändern. Die Konzentrationen im stationären Zustand vor und hinter dem Reaktor sowie im Kreisgas sind in Tabelle 1 gezeigt. Der Konzentrationsverlauf von Butanen/Butenen (Brenngas), Sauerstoff und den restlichen Gaskomponenten (100%- C_{Brenngas} - CO₂) vor dem Reaktor, sowie 25 zwischen Quench und Kompressionsstufe und im Kreisgas ist zusammen mit Explosionsdiagrammen für den Reaktor ("Ex. Reaktor") und die Absorptionskolonne ("Ex. Absorption") in Figur 4 gezeigt. Alle Konzentrationen sind in Volumen-Prozent angegeben. Auf der Ordinate ist die Konzentration des Brenngases aufgetragen, auf der Abszisse die Konzentration von Sauerstoff. Unmittelbar vor Beginn der Zugabe von Brenngas (Butene und Butane) beträgt die Sauerstoffkonzentration vor und hinter dem Reaktor ("Reaktor"), zwischen Quench und Absorptionskolonne ("Absorption") und im Kreisgas ("Recycle gas") weniger als 0,5 Vol.-%. Während der Brenngas-Strom auf den Endwert angehoben wird, steigt die Sauerstoffkonzentration im Kreisgas auf einen Endwert von etwa 7,6 Vol.-%. Auch vor dem Reaktor und zwischen Quench und Absorptionskolonne erhöht sich die Sauerstoffkonzentration, allerdings ohne den Explosionsbereich zu kreuzen. Der Nachteil bei dieser Art des Anfahrens besteht in den sehr geringen Sauerstoffgehalten zu Beginn des Anfahrvorgangs. Es ist bekannt, dass der Katalysator in Anwesenheit von Butenen bei geringen Sauerstoffgehalten zu rascher Verkokung neigt. Eine Verko- 30 35 40

kung kann langfristig zu einem Verlust der Aktivität des Katalysators und zu dessen mechanischer Zerstörung führen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butadien aus n-Butenen mit einer Anfahrphase und einer
5 Betriebsphase, wobei das Verfahren in der Betriebsphase die Schritte umfasst:

- A) Bereitstellung eines n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a 1;
- B) Einspeisung des n-Butene enthaltenden Einsatzgasstroms a 1, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2 sowie eines sauerstoffhaltigen Kreisgasstroms d2 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;
- C) Abkühlung und Kompression des Produktgasstroms b und Kondensation zumindest eines Teils der hochsiedenden Nebenkomponenten, wobei mindestens ein wässriger Kondensatstrom c 1 und ein Gasstrom c2 enthaltend Butadien, n-Butene, Wasserdampf, Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase erhalten wird;
- D) Einspeisung des Gasstroms c2 in eine Absorptionszone und Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d 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 d erhalten werden, und Rückführung, gegebenenfalls nach Abtrennung eines Purge-Gasstroms p, des Gasstroms d als Kreisgasstrom d2 in die oxidative Dehydrierzone,

wobei die Anfahrphase die Schritte umfasst:

- i) Einspeisen eines sauerstoffhaltigen Gasstroms und eines Inertgasstroms in die Dehydrierzone in einem solchen Verhältnis, dass der Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase entspricht;
- ii) Einstellen des Kreisgasstroms d2 auf mindestens 70% des Volumenstroms des Kreisgases d2 in der Betriebsphase;

- iii) optional Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines Wasserdampfstroms a3 in die Dehydrierzone;
- 5 iv) Einspeisen, bei einem anfänglichen Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 von 30 bis 80% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase, eines sauerstoffhaltigen Gasstroms a2' und eines Butene enthaltenden Einsatzgasstromes a1' mit geringeren Volumenströmen als in der Betriebsphase in einem Verhältnis $k = a2' / a1'$, und Anhebung der Volumenströme der Gasströme a1' und a2' bis 10 zum Erreichen der Volumenströme der Gasströme a1 und a2 in der Betriebsphase, wobei der Kreisgasstrom d2 mindestens 70 % und höchstens 120 % des Volumenstroms in der Betriebsphase beträgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis k 1 bis 10 beträgt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis k 1,5 bis 6 beträgt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt ii) der Kreisgasstrom d2 auf 70 bis 120% des Volumenstroms in der Betriebsphase eingestellt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) der Sauerstoffgehalt des Kreisgasstroms d2 40 bis 70% des Sauerstoffgehalts des Kreisgasstroms d2 in der Betriebsphase entspricht.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Schritt ii) und Schritt iii) die Zufuhr des Inertgasstroms gestoppt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserdampfmenge in der Dehydrierzone während des Schrittes iii) und iv) 0 bis 20 Vol.-% beträgt.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Dehydrierzone während der Anfahrphase 1 bis 5 bar beträgt.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Absorptionszone während der Anfahrphase 2 bis 20 bar beträgt.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt D) die Schritte Da) und Db):

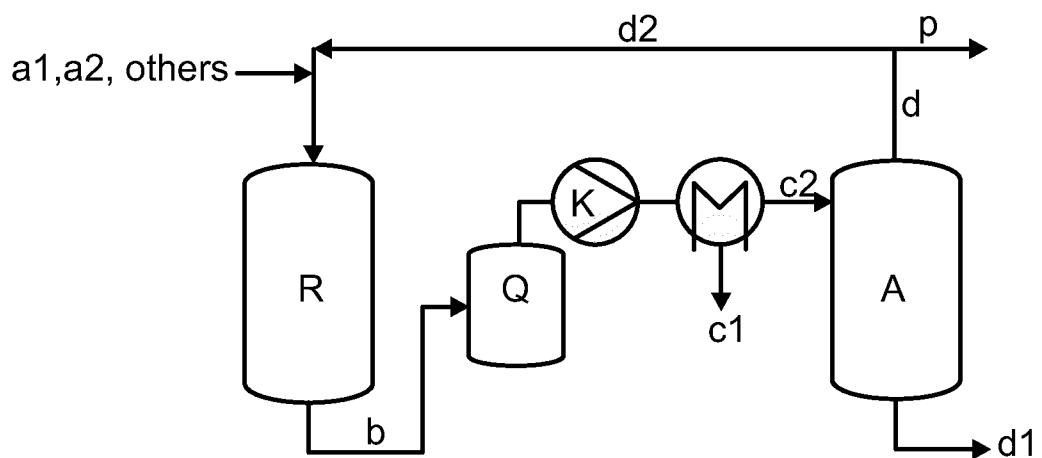
- 5 Da) Abtrennung von nicht kondensierbaren und leicht siedenden Gasbestandteilen umfassend Sauerstoff, leicht siedende Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls Kohlenstoffoxide und gegebenenfalls Inertgase als Gasstrom d aus dem Gasstrom c2 durch Absorption der C4-Kohlenwasserstoffe enthaltend Butadien und n-Butene in einem Absorptionsmittel, wobei ein mit C4-Kohlenwasserstoffen beladener Absorptionsmittelstrom und der Gasstrom d erhalten werden, und
- 10 Db) anschließende Desorption der C4-Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Absorptionsmittelstrom, wobei ein C4-Produktgasstrom d1 erhalten wird, umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10 mit den zusätzlichen Schritten:

- 15 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;
- 20 F) Destillation des Butadien und das selektive Lösungsmittel enthaltenden Stoffstroms f2 in einen im Wesentlichen aus dem selektiven Lösungsmittel bestehenden Stoffstrom g1 und einen Butadien enthaltenden Stoffstrom g2.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt D) eingesetzte Absorptionsmittel ein aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmitte ist.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass mittels eines Abschaltmechanismus verhindert wird, dass der oxidative Dehydrierreaktor mit einem Beschickungsgasgemisch beschickt wird, dessen Zusammensetzung explosiv ist, wobei der Abschaltmechanismus wie folgt gestaltet ist:
- 35 a) in einem Rechner wird ein für das Beschickungsgasgemisch charakteristisches Explosionsdiagramm hinterlegt, in welchem in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Beschickungsgasgemisches explosive und nicht explosive Zusammensetzungen gegeneinander abgegrenzt sind;
- 40 b) durch Bestimmungen der Menge und gegebenenfalls Zusammensetzung der der Dehydrierzone zur Erzeugung des Beschickungsgasgemisches zugeführten Gasströme wird ein Datensatz ermittelt, der an den Rechner weitergeleitet wird;
- c) aus dem unter b) erhaltenen Datensatz errechnet der Rechner einen aktuellen Betriebspunkt des Beschickungsgasgemisches im Explosionsdiagramm;

- d) fällt der Abstand des Betriebspunktes zur nächstliegenden Explosionsgrenze unter einen vorgegebenen Mindestwert, wird die Zufuhr von Gasströmen zum zur Dehydrierzone automatisch unterbrochen.

FIG.1



2/3

FIG.2

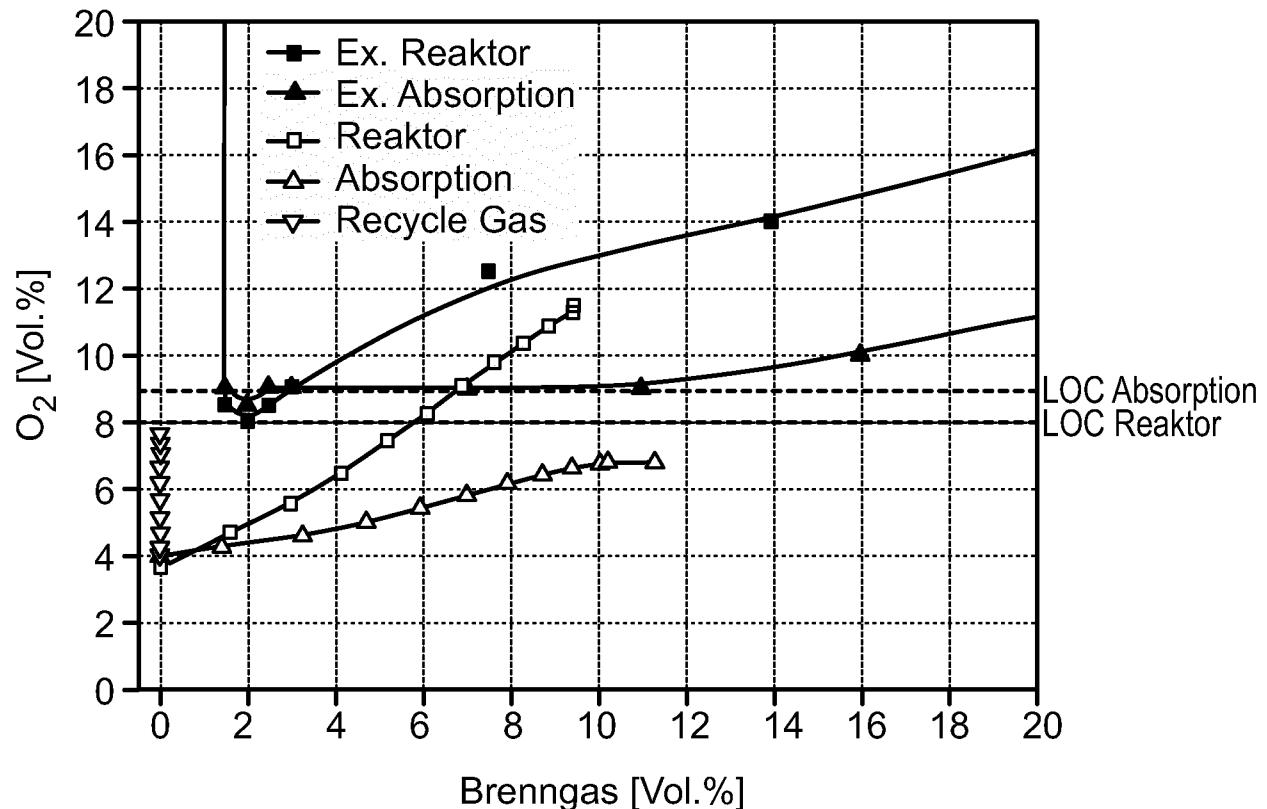


FIG.3

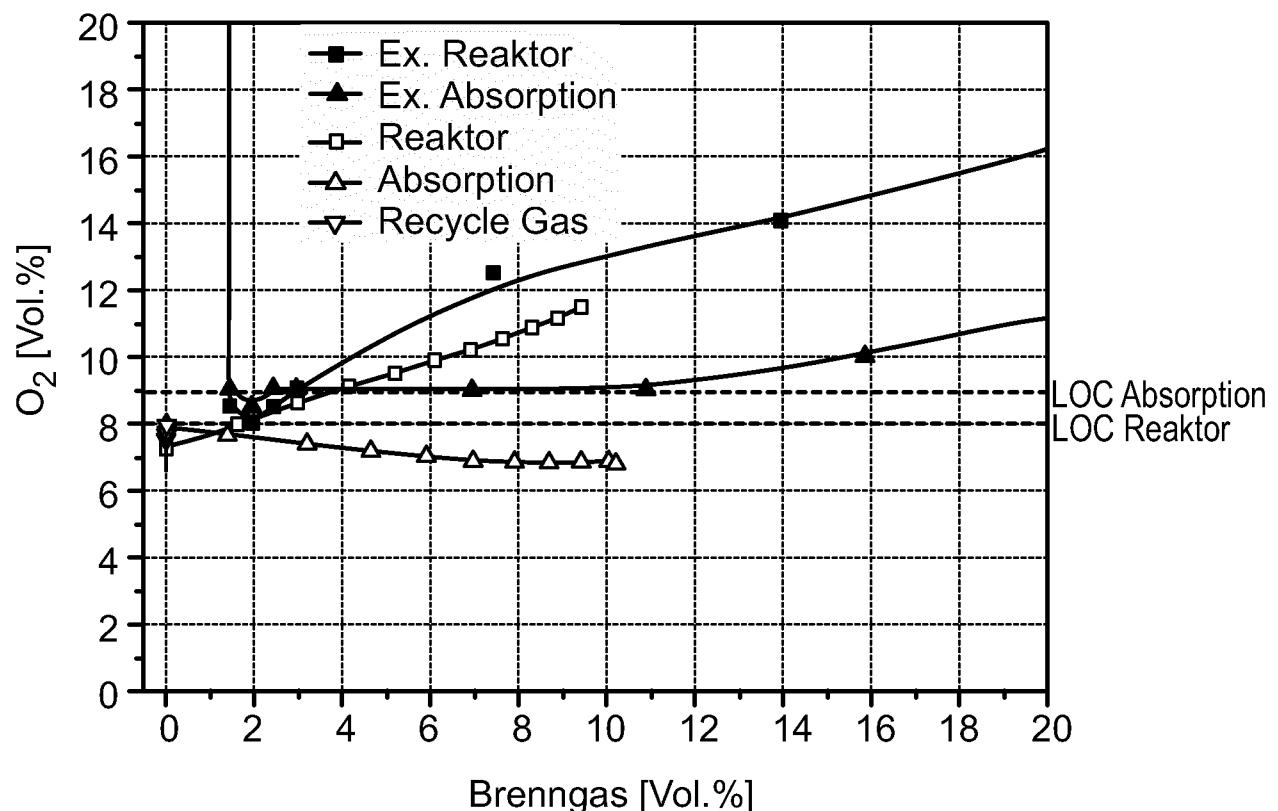
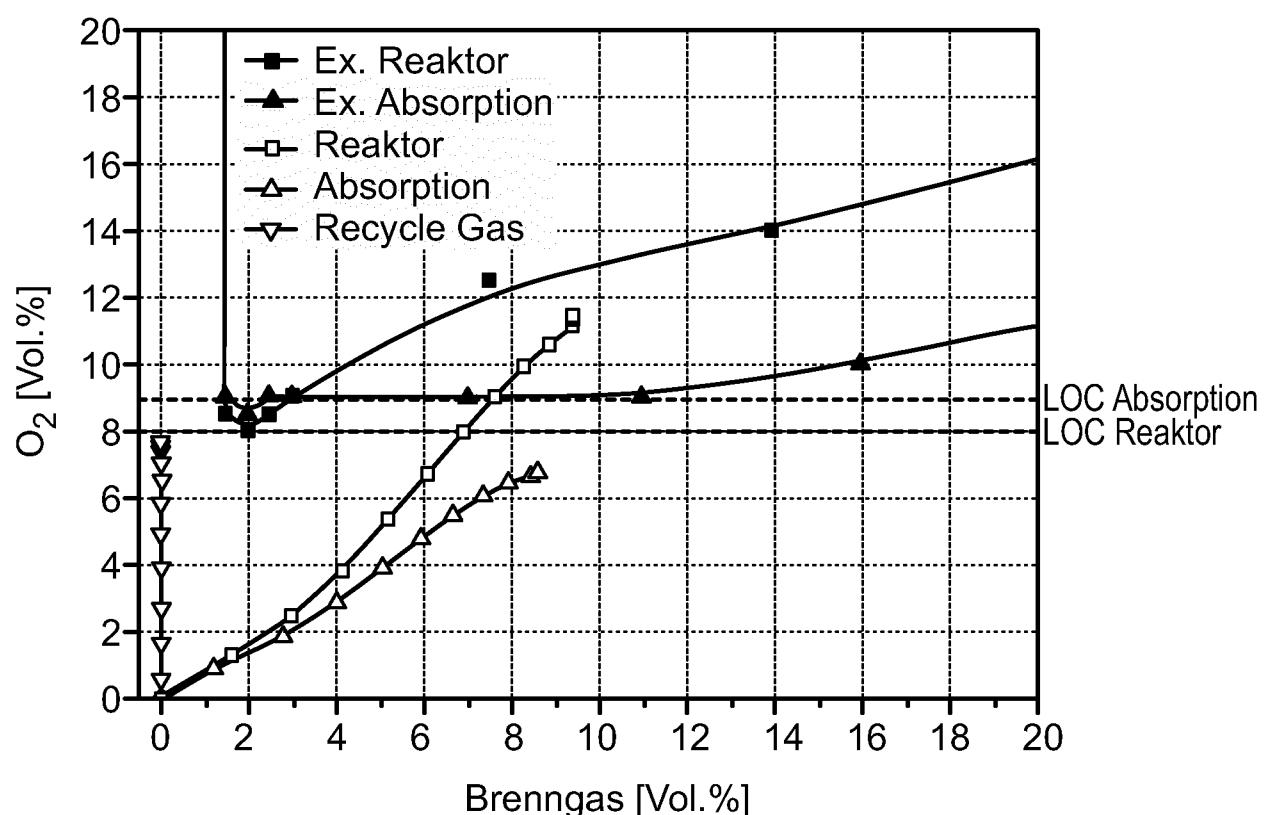


FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/050366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C5/48 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to Claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US 2012/130137 AI (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) cited in the application page 11, paragraph 148 - paragraph 155 claim 1 page 6, paragraph 0103 - page 7, paragraph 0110 ----- A WO 2012/084609 AI (BASF SE [DE] ; OLBERT GERHARD [DE] ; WEGERLE ULRIKE [DE] ; KOLIOS GRIGORI) 28 June 2012 (2012-06-28) Claims 1, 18, 22 page 16, line 35 - page 18, line 20 ----- A WO 2004/067164 AI (GUETLHUBER FRIEDRICH [DE] ; LEHR MANFRED [DE] ; MAN DWE GMBH [DE]) 12 August 2004 (2004-08-12) Claims 1, 46 page 15, line 21 - page 16, line 24 ----- | 1-13 1-13 1-13 |



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 19 March 2015 | Date of mailing of the international search report 30/03/2015 |
| 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 Guazzel 1i , Giudi tta |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2015/050366 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|--|---|--|--|
| US 2012130137 | AI 24-05-2012 | CA JP JP KR TW US WO | 2763317 5648319 2011006395 20120026049 201100372 2012130137 2010137595 | AI B2 A A A AI AI | 02-12-2010 07-01-2015 13-01-2011 16-03-2012 01-01-2011 24-05-2012 02-12-2010 |
| WO 2012084609 | AI 28-06-2012 | CN EA EP JP KR WO | 103391812 201390915 2654941 2014511342 20130130791 2012084609 | A AI AI A A AI | 13-11-2013 28-02-2014 30-10-2013 15-05-2014 02-12-2013 28-06-2012 |
| WO 2004067164 | AI 12-08-2004 | AU BR CN EP JP JP TW US WO | 2003205722 0307890 1738676 1587612 4570464 2006513026 1249432 2006133972 2004067164 | AI A A AI B2 A B AI AI | 23-08-2004 28-12-2004 22-02-2006 26-10-2005 27-10-2010 20-04-2006 21-02-2006 22-06-2006 12-08-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050366

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C5/48 C07C11/167

ADD.

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff 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 , CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 2012/130137 AI (ORITA SOUICHI [JP] ET AL) 24. Mai 2012 (2012-05-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Absatz 148 - Absatz 155 Anspruch 1 Seite 6, Absatz 0103 - Seite 7, Absatz 0110 ----- WO 2012/084609 AI (BASF SE [DE] ; OLBERT GERHARD [DE] ; WEGERLE ULRIKE [DE] ; KOLIOS GRIGORI) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Ansprüche 1, 18, 22 Seite 16, Zeile 35 - Seite 18, Zeile 20 ----- WO 2004/067164 AI (GUETLHUBER FRIEDRICH [DE] ; LEHR MANFRED [DE] ; MAN DWE GMBH [DE]) 12. August 2004 (2004-08-12) Ansprüche 1, 46 Seite 15, Zeile 21 - Seite 16, Zeile 24 ----- | 1-13 |
| A | | 1-13 |
| A | | 1-13 |



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher 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

19. März 2015

30/03/2015

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

Guazzel 1i , Gi udi tta

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/050366

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|--|
| US 2012130137 | AI 24-05-2012 | CA JP JP KR TW US WO | 2763317 AI 5648319 B2 2011006395 A 20120026049 A 201100372 A 2012130137 AI 2010137595 AI | 02-12-2010 07-01-2015 13-01-2011 16-03-2012 01-01-2011 24-05-2012 02-12-2010 |
| WO 2012084609 | AI 28-06-2012 | CN EA EP JP KR WO | 103391812 A 201390915 AI 2654941 AI 2014511342 A 20130130791 A 2012084609 AI | 13-11-2013 28-02-2014 30-10-2013 15-05-2014 02-12-2013 28-06-2012 |
| WO 2004067164 | AI 12-08-2004 | AU BR CN EP JP JP TW US WO | 2003205722 AI 0307890 A 1738676 A 1587612 AI 4570464 B2 2006513026 A 1249432 B 2006133972 AI 2004067164 AI | 23-08-2004 28-12-2004 22-02-2006 26-10-2005 27-10-2010 20-04-2006 21-02-2006 22-06-2006 12-08-2004 |