

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 3681

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.05.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.05.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10022465**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.04.2003**
(Věstník č. 4/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/05279**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/085656**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 11/167

C 07 C 7/163

C 07 C 7/08

B 01 D 3/40

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Meyer Gerald, Ludwigshafen, DE;

Kaibel Gerd, Lampertheim, DE;

Bohner Gerd, Malsch, DE;

Kindler Klaus, Harthausen, DE;

Adrian Till, Bobenheim-Roxheim, DE;

Pickenäcker Karin, Lampertheim, DE;

Pahl Melanie, Mannheim, DE;

Hill Thomas, Mannheim, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob a zařízení pro zpracování C₄-frakce

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu zpracování C₄-frakce, který zahrnuje kroky extraktivní destilace (I); selektivní hydrogenace na heterogenním katalyzátoru (II), přičemž v krocích (I) a (II) vzniká surový 1,3-butadien; a destilace surového 1,3-butadienu pro získání čistého 1,3-butadienu (III). Kroky (I) a (II) se provádí v jediné koloně nebo v tepelně propojených krocích a krok (III) se provádí ve druhé koloně.

Štátní ústav pro výzkum
a vývoj
v oboru chemie a hutnictví
Praha, Husova 2

Způsob a zařízení pro zpracování C₄-frakce

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby 1,3-butadienu zpracováním C₄-frakce a zařízení pro provádění způsobu. V krakovacím zařízení vznikající takzvaná C₄-frakce obsahuje směs uhlovodíků, přičemž převažují C₄-uhlovodíky, zejména 1-buten, isobuten a 1,3-butadien. Vedle malých množství C₃- a C₅-uhlovodíků obsahuje C₄-frakce zpravidla C₃- a C₅-acetyleny, např. 1-butin, butenin a propin, zejména 1-butin (ethylacetylen) a butenin (vinylacetylen).

Dosavadní stav techniky

Získávání 1,3-butadienu z takovýchto směsí je kvůli malým rozdílům relativních těkavostí komplikovaný problém destilační techniky. Proto se provádí separace takzvanou extraktivní destilací, to znamená destilací za přídavku extrakčního prostředku, který má vyšší teplotu bodu varu než směs která se má separovat, a zvyšuje rozdíly relativních těkavostí složek které se mají separovat. Prostřednictvím použití vhodného extrakčního prostředku je možno z takzvané C₄-frakce pomocí extraktivní destilace získat surovou frakci 1,3-butadienu, která se dále přečišťuje na rafinační destilační koloně, dále proud obsahující uhlovodíky méně rozpustné než 1,3-butadien, zejména butan a buten (rafinát 1), jakož i proud obsahující uhlovodíky snadněji rozpustné než 1,3-butadien, zejména butin a popřípadě 1,2-butadien. Takovýto způsob je popsán například v EP-B 0 284 971. Tento způsob má však tu nevýhodu, že složky rozpustné v extrakčním prostředku snadněji než 1,3-butadien, zejména butenin a popřípadě 1,2-butadien, se nepřevádějí na hodnotný produkt

1,3-butadien.

Další nevýhodu představují ztráty rafinátu, neboť proud bohatý na acetylen musí být z bezpečnostně technických důvodů zředěn rafinátem 1.

Extraktivní destilace pro získávání 1,3-butadienu může být zjednodušena předřazenou selektivní hydrogenací acetylenických sloučenin, to znamená butinu. Takovýto způsob je popsán v Proc. Ethylene Prod. Conf. 5(1996), str. 631 až 636. Podle tohoto způsobu se za použití takzvaného KLP-katalyzátoru, to znamená katalyzátoru, který obsahuje jemné měděné částice na vysoce čistém γ -oxidu hlinitém s definovanou strukturou pórů jako nosiči, dosahuje vysokého stupně přeměny vinylacetyleny při nízkých ztrátách butadienu při dlouhé době životnosti katalyzátoru. Prostřednictvím předřazené selektivní hydrogenace může být dvoustupňová extraktivní destilace butadienu zjednodušena na jednostupňový proces, a aparátová náročnost následné rafinační destilace může být snížena o jednu separační kolonu. Tento způsob však má tu nevýhodu, pro předřazenou selektivní hydrogenaci acetylenického znečištění je nezbytné zvláštní zařízení.

Z US 4 277 313 je znám další způsob získávání 1,3-butadienu, podle kterého se nejprve provádí selektivní hydrogenace a následně extraktivní destilace 1,3-butadienu. Selektivní hydrogenace se může provádět v kapalně nebo plynné fázi, v přítomnosti katalyzátorů VIII. skupiny periodického systému, například na katalyzátoru paladium/oxid hlinitý. Jako extrakční prostředek je možno uvést dimethyl- nebo diethylformamid, N-methylpyrolidon nebo acetonitril. Tento způsob má, analogicky výše popsanému způsobu, tu nevýhodu, že pro předřazenou selektivní hydrogenaci acetylenického znečištění je nezbytné zvláštní zařízení.

Z US 6 040 489 je znám způsob separace 1,3-butadienu z C_4 -frakce, při kterém se C_4 -frakce hydrogenuje na koloně a selektivně extrahuje rozpouštědlem, z kolony se jako hlavový produkt odtahuje proud alespoň butanů a butenů, a rozpouštědlo obohacené butadienem se odtahuje ze spodku a následně se na stripovací koloně dělí na hlavový produkt obsahující butadien a zbytkový produkt obsahující rozpouštědlo. Hlavový produkt obsahující butadien se na butadienové destilační koloně dělí na hlavový produkt obsahující 1,3-butadien a zbytkový proud obsahující 1,2-butadien.

Pro destilativní separaci vícesložkových směsí jsou známy takzvané kolony s přepážkami, to znamená destilační kolony s vertikálními přepážkami, které v dílčích oblastech zamezují příčnému mísení kapalně a parní fáze. Přepážka, která sestává z rovinného plechu, rozděluje kolonu v podélném směru v její střední oblasti na přívodní a odváděcí část.

Obdobného výsledku může být dosaženo s takzvanými tepelně propojenými kolonami, to znamená s uspořádáním alespoň dvou kolon, přičemž každá z kolon má s každou z ostatních kolon alespoň dvě propojení v prostorově oddělených místech.

EP-B 0 126 288 popisuje kolonu s přepážkami, ve které probíhají chemické reakce. Prostřednictvím definovaného přídatku homogenního katalyzátoru je pak možno chemické reakce cíleně omezit na určité dílčí oblasti kolony s přepážkami.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je poskytnout způsob získávání 1,3-butadienu z C_4 -frakce, který nemá nevýhody dosavadního

stavu techniky, zejména který vyžaduje menší aparátové náklady.

Jako surový 1,3-butadien se zde označuje směs uhlovodíků, která obsahuje hodnotný produkt 1,3-butadien v množství alespoň 80 % hmotn., s výhodou 90 % hmotn. a zvláště výhodně 95 % hmotn., přičemž zbytek tvoří nečistoty.

Naproti tomu jako čistý 1,3-butadien se zde označuje směs uhlovodíků, která obsahuje hodnotný produkt 1,3-butadien v množství alespoň 99 % hmotn., s výhodou 99,5 % hmotn. a zvláště výhodně 99,7 % hmotn., přičemž zbytek tvoří nečistoty.

Řešení vychází ze způsobu zpracování C₄-frakce, zahrnujícího kroky

- extraktivní destilace (I),
- selektivní hydrogenace na heterogenním katalyzátoru (II), přičemž po krocích (I) a (II) je získán surový 1,3-butadien, a
- destilace surového 1,3-butadienu pro získání čistého 1,3-butadienu (III).

Řešení se vyznačuje tím, že kroky (I) a (II) se provádí v jediné koloně a krok (III) se provádí ve druhé koloně.

Alternativně je možné provádět kroky (I) a (II) v tepelně propojených kolonách a krok (III) v další koloně.

Ze známých způsobů nevyplývá žádné vodítko pro výrobu C₄-frakce extraktivní destilací a selektivní hydrogenací heterogenní katalýzou za získání surového 1,3-butadienu v jediné koloně. Naopak se dosud vycházelo z toho, že pro oddělení 1,3-butadienu z rozpouštědla, jím obohaceného, je potřebný přídatný aparát, zejména stripovací kolona, která

musí být provozována za jiných provozních podmínek, zejména za jiného tlaku. Důvodem toho je silný sklon dienických a acetylenických sloučenin k polymeraci při zvýšené teplotě. K tomuto zvýšení teploty dochází ve spodní části kolony a ve vařáku, když se nízkovroucí uhlovodíky oddělují z vysokovroucího extrakčního prostředku destilativně za tlakových podmínek extraktivní destilace, tzn. při absolutním tlaku asi 4 až 6 bar (400 až 600 kPa).

Takzvaná C₄-frakce, používaná zde jako výchozí směs, je směs uhlovodíků s převážně čtyřmi atomy uhlíku v molekule. C₄-frakce se získává například při výrobě ethylenu a/nebo propylenu tepelným štěpením ropné frakce, jako například kapalných plynů, lehkého benzínu nebo plynového oleje. Kromě toho se C₄-frakce získává katalytickou dehydrohenací n-butanu a/nebo n-buteny. C₄-frakce obsahují zpravidla butan, buten, 1,3-butadien, a malá množství C₃- a C₅-uhlovodíků, jako například butin, zejména 1-butin (ethylacetylen) a butenin (vinylacetylen). Obsah 1,3-butadienu je obecně 10 až 80 % hmotn., s výhodou 20 až 70 % hmotn., zvláště 30 až 60 % hmotn., zatímco obsah vinylacetyleny a ethylacetyleny obecně nepřevyšuje 5 % hmotn.

Typická C₄-frakce má následující složení v hmotnostních procentech:

propan	0-0,5
propen	0-0,5
propadien	0-0,5
propin	0-0,5
n-butan	3-10
isobutan	1-3
1-buten	10-20
isobuten	10-30
trans-2-buten	2-8

cis-2-buten	2-6
1,3-butadien	30-60
1,2-butadien	0,1-1
ethylacetylen	0,1-2
vinylacetylen	0,1-3
C ₅ -frakce	0-0,5

Pro výše uvedenou extraktivní destilaci a tento separační problém, totiž získávání 1,3-butadienu z C₄-frakce, jako selektivní rozpouštědla přicházejí v úvahu obecně látky nebo směsi, které mají vyšší teplotu bodu varu než separovaná směs, a vyšší afinitu ke konjugovaným dvojným vazbám a trojným vazbám než k jednoduchým dvojným vazbám a jednoduchým vazbám, s výhodou dipolární, zvláště výhodně dipolární aprotická rozpouštědla. Z hlediska aparátové techniky se dává přednost málo korozivním nebo nekorozivním látkám.

Vhodná selektivní rozpouštědla pro způsob podle vynálezu jsou například butyrolakton, nitrily jako například acetonitril, propionitril, methoxypropionitril, ketony jako například aceton, furfurol, N-alkylamidy nižších alifatických kyselin, jako například dimethylformamid, diethylformamid, dimethylacetamid, diethylacetamid, N-formylmorfolin, vnitřní N-alkylamidy kyselin (laktamy) jako například N-alkylpyrolidon, zejména N-methylpyrolidon. Zpravidla se použijí N-alkylamidy nižších alifatických kyselin nebo vnitřní N-alkylamidy kyselin. Zvláště výhodné jsou dimethylformamid a zejména N-methylpyrolidon.

Mohou však být použity také vzájemné směsi těchto rozpouštědel, například N-methylpyrolidon s acetonitrilem, směsi těchto rozpouštědel se spolurozpouštědly jako například s vodou a/nebo terc.butyletherem, například methyltercbutyletherem, ethyltercbutyletherem, propyl-

tercbutyletherem, n- nebo isobutyltercbutyletherem.

Zvláště vhodný je N-methylpyrolidon, s výhodou ve vodném roztoku, zejména s 8 až 10 % hmotn. vody, zvláště výhodně s 8,3 % hmotn. vody.

Pro selektivní hydrogenaci heterogenní katalýzou v kroku (II) přicházejí v úvahu v zásadě všechny známé způsoby. Je možno použít známé katalyzátory na bázi paládia, jaké jsou popsány například v EP-A 0 738 540, EP-A 0 722 776 nebo US 4 587 369, nebo katalyzátory na bázi mědi, jaké jsou popsány například v US 4 493 906 nebo US 4 704 492.

Katalyzátory pro selektivní hydrogenaci mohou být nanášeny na obvyklých destilačních vestavbách, to znamená patrech, tvarových tělesech nebo výplních, které mohou být uloženy v ve vacích z drátového pletiva nebo svinuty do balíků, jak je popsáno v US 4 215 011. Zvláště výhodně však mohou být použity jako takzvané TLC-výplně (Thin Layer Catalyst, katalyzátor v tenké vrstvě).

Zvláště vhodné jsou TLC-katalyzátory nanášené napařováním a/nebo naprašováním, popsané ve spise DE-A 196 24 130, jehož obsah se tímto zahrnuje do popisu předloženého vynálezu. Navíc vedle tkanin nebo fólií, uvedených jako nosičové materiály v DE-A 196 24 130, je možné jako nosičový materiál pro katalyzátorovou výplň použít pleteninu nebo úplet. Nanesení katalyticky aktivních a/nebo promotorových látek může být dosaženo, vedle napařování a/nebo naprašování popsaného v DE-A 196 24 130, také napouštěním.

Destilace surového 1,3-butadienu pro získání čistého 1,3-butadienu (krok III) se provádí ve druhé destilační koloně, známým způsobem, zejména v koloně s příčkou nebo ve dvou kolonách. Nástrík pro krok (III) se s výhodou odebírá jako parní boční proud z první kolony a přivádí se do druhé

destilační kolony.

Pokud jde o kolony použitelné pro provádění kroků (I) a (II) pro získání proudu surového 1,3-butadienu, neplatí pro ně v podstatě žádná omezení.

Do kolony se v její střední oblasti přivádí C₄-frakce, v její horní části rozpouštědlo, a vodík pod přívodem C₄-frakce.

Kolona je vybavena separačně účinnými vestavbami, v oblasti pod přívodem selektivního s výhodou výplňovými tělesy nebo orientovanými výplněmi. Nad přívodem selektivního rozpouštědla je s výhodou uspořádáno jedno nebo více pater.

Kolona se s výhodou provozuje při tlaku v hlavě kolony v rozmezí absolutního tlaku 3 až 7 bar (300 až 700 kPa), zejména 4 až 6 bar (400 až 600 kPa); tím je možno použít jako chladicí médium v kondenzátoru v hlavě kolony vodu, a nejsou potřebné nákladné chladicí prostředky.

Ve spodku kolony se přitom nastavují teploty v rozmezí 140 až 200 °C, zejména 180 až 190 °C, často asi 185 °C.

Alespoň separačně účinné vestavby pod přívodem C₄-frakce, zejména výplňová tělesa nebo orientované výplně, jsou vytvořeny jako reaktivní vestavby, tzn. byly na ně, jak je popsáno výše, nanесeny katalyzátory pro selektivní hydrogenaci. S výhodou se použijí takzvané TLC-výplně.

V hlavě koloně se odtahuje proud, který obsahuje složky C₄-frakce, rozpustné v selektivním rozpouštědlem méně než 1,3-butadien, zejména butan a buten, a ze spodku kolony se odtahuje selektivní rozpouštědlo, které je ještě znečištěno uhlovodíky, které se s výhodou oddělují ve vařáku a znovu se přivádějí do spodku kolony, a čisté rozpouštědlo se s výhodou alespoň částečně recykluje do horní části kolony.

Výhodná varianta způsobu se vyznačuje tím, že z kolony, ve které se provádí kroky (I) a (II), se ze zóny se zvýšenou koncentrací acetyleny odtahuje proud, který se znovu zavádí do kolony, s výhodou v horní části katalyticky aktivní zóny. Tím je dosaženo zvýšení výtěžku 1,3-butadienu.

Způsob se s výhodou provádí tak, že se činí alespoň jedno opatření pro snížení teploty ve spodku kolony. Podle této varianty způsobu se snižuje teplotní namáhání reakční směsi.

Teplota kapaliny ve spodku kolony je snížena s výhodou o 10 až 80 °C, zejména na hodnotu 100 až 170 °C, s výhodou 140 až 160 °C.

Výhodné opatření pro snížení teploty kapaliny ve spodku kolony podle vynálezu je přivádění proudu středněvroucích složek do spodní části kolony nebo do vařáku kolony. Termín středněvroucí složky zde označuje uhlovodík nebo směs uhlovodíků, které jsou definovány teplotou bodu varu, která musí být vyšší než teplota bodu varu 1,3-butadienu a nižší než teplota bodu varu rozpouštědla resp. směsi rozpouštědel.

S výhodou se jako proud středně vroucích složek přivádí látka nebo směs látek, kterou jsou v procesu již přítomny.

Jako středně vroucí složky jsou vhodné látky nebo směsi látek vždy s 5 atomy uhlíku v molekule, s výhodou jeden nebo více alkanů a/nebo alkenů.

Zvláště výhodně se jako středně vroucí složky přivádí jedna nebo více látek zvolených ze skupiny 2-methyl-2-buten, 3-methyl-1-buten, n-pentan, isopentan, n-1-penten a n-2-penten.

S výhodou je množství poměr proudu středně vroucích složek k proudu přiváděné C₄-frakce 0,001/1 až 0,25/1, s výhodou 0,002/1 až 0,15/1, zvláště výhodně 0,004/1 až

0,008/1.

Zejména je možné přivádět jako proud středně vroucích složek zbytkový proud z destilační kolony pro získávání čistého 1,3-butadienu.

Druhé opatření, které je možno podle vynálezu učinit pro snížení teploty kapaliny ve spodku kolony navíc nebo alternativně k výše uvedenému přivádění proudu středně vroucích složek, spočívá v tom, že se zvýší obsah níževroucích složek ze selektivního rozpouštědla, zejména obsah vodní páry ve spodní části kolony, tím, že se do spodní části kolony přivádí proud níževroucích složek selektivního rozpouštědla, zejména vodní páry, a proud selektivního rozpouštědla odtahovaného z kolony se před jeho částečným nebo úplným recyklováním do kolony obohacuje o níževroucí složky, zejména vodní páru.

S výhodou je množstevní poměr proudu níževroucích složek, zejména vodní páry, k proudu C₄-frakce přiváděné do kolony 0,2/1 až 6/1, s výhodou 1,2 ku 1.

Níževroucí složky selektivního rozpouštědla, zejména voda, se vhodným způsobem přivádějí do kolony ve formě páry, s výhodou při tlaku rovnajícím se nebo poněkud vyšším než je tlak ve spodku kolony.

Selektivní rozpouštědlo zvláště vhodné podle předloženého vynálezu je výše uvedený N-methylpyrolidon, zkráceně NMP, s výhodou ve vodném roztoku, zejména s 8 až 10 % hmotn. vody, zvláště výhodně s 8,3 % hmotn.

Proud selektivního rozpouštědla může být před recyklací obohacen o přiváděný podíl níževroucí složky, zejména vodní páry. Tím zůstává složení selektivního rozpouštědla, které je podstatné pro jeho selektivitu, nezměněno nebo téměř nezměněno.

Alternativně je možno, jako opatření pro snížení teploty ve spodku kolony, připustit v kapalině ve spodku kolony zvýšený obsah 1,3-butadienu, zejména 0,5 až 5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost kapaliny ve spodku, s výhodou 1 až 3 % hmotn. a zvláště výhodně 1,8 % hmotn., a kapalinu ze spodku po odtažení z kolony obohacovat ve stripovací koloně o 1,3-butadien, přičemž jako stripovací pára se s výhodou používá parní hlavový produkt z kolony.

Stripovací kolonu je možno také opatřit přídavným vařákem.

Je však také možné, namísto ve zvláštní stripovací koloně, provádět obohacování butadienem v přídavné, ve spodní oblasti kolony se nacházející dílčí oblasti.

Podle jedné varianty provedení se kroky (I) a (II) provádějí v koloně s příčkou.

K tomu se použije zařízení s

- kolonou s příčkou, ve které je uspořádána příčka v podélném směru, vytvářející horní společnou oblast kolony, spodní společnou oblast kolony, přívodní oblast a odváděcí oblast,
- s přívodem nástřikové směsi ve střední oblasti přívodní části, a s přívodem extrakčního prostředku v horní oblasti přívodní části,
- s přívodem vodíku ve spodní společné oblasti kolony, odlučováním nezreagovaného vodíku z parního proudu kondenzovatelných nízkovroucích složek v kondenzátoru v hlavě kolony s příčkou, a zpětným vedením přes kompresor do spodní společné oblasti kolony,
- s odvodem surového 1,3-butadienu v kapalně nebo parní

formě z odváděcí části kolony s příčkou v místě nacházejícím se pod příslušným přívodním místem v přívodní části, a

- s odvodem surového 1,3-butadienu k rafinační destilaci (III).

Výchozí směs, C₄-frakce, se předem zplyňuje a v plynné formě se přivádí do střední oblasti kolony s příčkou. V horní oblasti přívodní části kolony s příčkou se přivádí extrakční prostředek, přičemž místo přidávání je voleno tak, že je uspořádáno pod horním koncem příčky, takže je zajištěno, že žádný extrakční prostředek se nedostává do horní společné oblasti kolony a do horní oblasti odváděcí části.

Z parního proudu se v kondenzátoru, který je uspořádán v hlavě kolony s příčkou, kondenzují kondenzovatelné nízkovroucí složky, zejména butan, buten a popřípadě C₃-uhlovodíky, s výhodou se částečně odevzdávají jako zpětný tok na hlavu kolony s příčkou a zbytek se vypouští jako proud nízkovroucích složek. Vodík nespotřebovaný k hydrogenaci se v plynném stavu prostřednictvím kompresoru znovu vede do spodní společné části kolony. Spotřebovaný vodík se doplňuje čerstvým vodíkem. Je však také možné, alternativně nebo navíc kromě zpětného vedení spotřebovaného vodíku do spodní společné oblasti kolony, vést jej zpět přes vařák kolony. Napájení vodíku do vařáku poskytuje výhodu značného poklesu teploty zbytkového produktu a umožňuje lepší separaci uhlovodíků ze zbytkového produktu, aniž by byla překročena maximální přípustná provozní teplota extrakčního prostředku.

Proud surového 1,3-butadienu se odtahuje v parní nebo kapalně formě ze spodní oblasti odváděcí části kolony s příčkou, v místě, které se nachází pod příslušným přívodním

místem C₄-frakce v přívodní části. Přitom musí být odtah uspořádán tak daleko nad spodním koncem příčky, aby bylo zajištěno, že se extrakční prostředek nedostane ze spodní společné oblasti kolony do oblasti odváděcí části, která se nachází nad odtahem proudu obsahujícího 1,3-butadien.

Všechny oblasti kolony mohou být opatřeny destilačními vestavbami. Navíc musí být alespoň jedna oblast odváděcí části opatřena reaktivními vestavbami, to znamená vestavbami, které katalyzují selektivní hydrogenaci. K tomu mohou být použity, jak již bylo uvedeno, obvyklé destilační vestavby, na které jsou naneseny heterogenní katalyzátory nebo s výhodou takzvané TLC-výplně. Navíc k výše uvedené dílčí oblasti odváděcí části může být také celá horní oblast odváděcí části opatřena reaktivními vestavbami.

Další varianta provedení poskytuje zařízení pro provádění způsobu podle vynálezu, kde je kolona s příčkou nahrazena tepelně spojenými kolonami, s výhodou vždy s vlastním vařákem a/nebo kondenzátorem.

Toto uspořádání je, pokud jde o spotřebu energie, rovnocenné s jednou separační kolonou. U této varianty zařízení je možné provozovat obě kolony s různými tlaky. Protože parciální tlak vodíku pro selektivní hydrogenaci je asi 1 až 10 bar (100 kPa až 1 MPa), musí být části zařízení pracující s vodíkem vytvořeny pro příslušně vyšší tlak. Prostřednictvím použití tepelně propojených kolon, z nichž jen jedna musí být dimenzována na zvýšený pracovní tlak, je možno snížit investiční náklady. Varianta zařízení s tepelně propojenými kolonami je dále výhodná při použití katalyzátorů s kratší životností. Prostřednictvím uspořádání katalyzátoru v boční koloně je možné ji připravit zdvojenou, takže je možno zcela zamezit nebo alespoň podstatně snížit prostoje při potřebné regeneraci, promývání nebo výměně katalyzátoru.

Kolonám s příčkou se z nákladových důvodů dává přednost v případě nových zařízení, zatímco tepelně propojeným kolonám se dává přednost při přestrojení již existujících destilačních kolon.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude nyní popsán na příkladech za pomoci schematických výkresů, na kterých představuje

- obr. 1 schematické znázornění zařízení podle vynálezu s kolonou s příčkou,
- obr. 2a-2d schematická znázornění tepelně propojených kolon se společným vařákem a kondenzátorem,
- obr. 3a-3d schematická znázornění tepelně propojených kolon vždy s vlastním vařákem a kondenzátorem,
- obr. 4 schematické znázornění varianty způsobu s přívodem proudu středněvroucích složek,
- obr. 5 schematické znázornění varianty způsobu s přívodem vodní páry, a
- obr. 6 a 7 schematická znázornění dvou různých variant způsobu s udržováním vyššího obsahu 1,3-butadienu ve spodku kolony.

Na výkresech jsou použity stejné vztahové značky pro stejné nebo odpovídající proudy.

Varianta provedení znázorněná na obr. 1 představuje kolonu TK s příčkou, jejíž příčka T uspořádaná v podélném směru kolony dělí kolonu TK s příčkou na horní společnou oblast 1 kolony, spodní společnou oblast 6 kolony, přívodní část 2a, 2b, 4 a odváděcí část 3a, 3b, 5a, 5b. C₄-frakce se přivádí prostřednictvím přívodu F mezi dílčí oblasti 2b a 4

přívodní části, extrakční prostředek E se přivádí mezi dílčí oblasti 2a a 2b přívodní části, a vodík H se přivádí do spodní společné oblasti 6 kolony. Z parního proudu se v kondenzátoru K oddělují kondenzovatelné nízkovroucí složky, částečně se vracejí jako zpětný tok na hlavu kolony a zbytek se odtahuje jako proud A nízkovroucích složek. Plynný vodík se prostřednictvím kompresoru V znovu přivádí do kolony TK s příčkou do její spodní společné oblasti 6 kolony. Kolona je opatřena vařákem S, přes který se zbytkový produkt vrací do spodní společné oblasti 6 kolony, přičemž část zbytkového produktu se bez vracení přes vařák odtahuje z kolony s příčkou jako proud C vysokovroucích složek.

Přívodní část kolony TK s příčkou je tvořena dílčími oblastmi 2a, 2b a 4, přičemž dílčí oblast 2a leží nad přívodem extrakčního prostředku E, dílčí oblast 2b je uspořádána mezi přívodem extrakčního prostředku E a C_4 -frakce F, a dílčí oblast 4 je uspořádána pod přívodem C_4 -frakce F. Odváděcí část kolony s příčkou je tvořena dílčími oblastmi 3a, 3b, 5a a 5b. Dílčí oblast 5b je dimenzována tak že se extrakční prostředek ze spodní společné oblasti 6 kolony nemůže dostat do dílčí oblasti 5a odváděcí části opatřené reaktivními vestavbami. Proud B obsahující 1,3-butadien se odtahuje z odváděcí části kolony TK s příčkou mezi dílčími oblastmi 3b a 5a.

Obr. 2a až 2d schematicky znázorňují různá provedení a varianty zařízení s tepelně spojenými destilačními kolonami vždy se společným vařákem a společným kondenzátorem. Přitom jsou oblasti 1, 2a, 2b, 3a, 3b, 4, 5a, 5b a 6 kolony TK s příčkou z obr. 1 různými způsoby rozděleny vždy mezi dvě jednotlivé kolony.

Obr. 3a až 3d znázorňují další varianty tepelně propojených kolon, přičemž každá kolona má vlastní vařák a vlastní kondenzátor. Zpětný tok pro každou jednotlivou

kolonu se vytváří kondenzací ve vlastním kondenzátoru. Pro snížení spotřeby energie jsou kondenzátory s výhodou vytvořeny jako parciální kondenzátory.

Obr. 4 schematicky znázorňuje zařízení pro provádění varianty způsobu bez příčky s přívodem proudu středně vroucích složek. Do jediné kolony 10 se přivádí rozpouštědlo E v její horní oblasti, C₄-frakce F v její střední oblasti a proud vodíku H pod přívodem proudu F. Proud surového 1,3-butadienu B se odtahuje jako boční proud. Kolona je v oblasti nad přívodem proudu E opatřena patry a pod ním výplňovými tělesy nebo orientovanými výplněmi, které musí být alespoň částečně katalyticky aktivní. Parní proud se kondenzuje a odtahuje se jako proud A nízkovroucích složek, který obsahuje převážně butan a buten. Ze spodku kolony se ve vařáku S odtahuje rozpouštědlo, částečně se čistí a recykluje do proudu E. Do vařáku S se přivádí proud středněvroucích složek C₅.

Obr. 5 představuje schematické znázornění zařízení pro provádění výhodné varianty způsobu s přívodem vody, s výhodou ve formě páry (H_2O pára), do spodní oblasti. Toto množství vody se recykluje do kolony prostřednictvím kondenzace surového 1,3-butadienu a separace vodné fáze v děliči fází.

V alternativě znázorněné na obr. 6, která se týká způsobu s připuštěním zvýšené koncentrace 1,3-butadienu ve vařákové kapalině, se vařáková kapalina stripuje v oddělené stripovací koloně KS. K tomu může být použit, jak je v příkladu znázorněno, použit parní proud z kolony 10.

Obr. 7 představuje schematické znázornění zařízení pro provádění výhodné varianty způsobu se zvýšenou koncentrací 1,3-butadienu. V této variantě je uspořádána stripovací kolona KS jako přídatná nejspodnější část Z kolony 10 a

plynotěsně a kapalinotěsně od ní oddělena.

Příklady provedení vynálezu

Do kolony s celkem 70 teoretickými patry, s tlakem v hlavě 4,5 bar (450 kPa), bylo na 45. patro zdola přiváděno množství 1,5 kg/h C₄-frakce s výše uvedeným složením. Na patře 65 byl, jako selektivní rozpouštědlo, přiváděn vodný roztok obsahující 8,3 % hmotn. NMP. Proud 15 g/h vodíku byl přiváděn na patro 11. Z patra 10 byl odtahován surový 1,3-butadien. Ve spodku kolony se ustavila teplota 186 °C.

Za výše uvedených zkušebních podmínek bylo do spodku kolony přiváděno vždy dále uvedené množství středněvroucího 2-methylbutenu.

Dosažené snížení teploty vařákové kapaliny je uvedeno v následující tabulce:

Příklad č.	Množstevní proud C ₅ -frakce (g/h)	Teplota vařákové kapaliny (°C)
1	3	184,6
2	6	183,4
3	30	175,2
4	60	168,1
5	120	159,2
6	240	150,2

Příklad 7

Za týchž zkušebních podmínek byl místo proudu C₅-frakce do spodní oblasti kolony přiváděn proud vodní páry 300 kg/h. Tím bylo dosaženo snížení teploty vařákové kapaliny ze 186 na 180 °C.

Příklad 8

Bylo postupováno analogicky příkladu 7, avšak bylo přiváděno větší množství páry, 2010 g/h. Tím bylo dosaženo snížení teploty vařákové kapaliny na 165 °C.

JUDr. Miroslav Větešník
advokát
Věšnická 2, Praha 2

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování C₄-frakce, zahrnující kroky
 - extraktivní destilace (I),
 - selektivní hydrogenace na heterogenním katalyzátoru (II), přičemž po krocích (I) a (II) je získán surový 1,3-butadien, a
 - destilace surového 1,3-butadienu pro získání čistého 1,3-butadienu (III),

vyznačující se tím, že kroky (I) a (II) se provádí v jediné koloně a krok (III) se provádí ve druhé koloně.

2. Způsob zpracování C₄-frakce, zahrnující kroky
 - extraktivní destilace (I),
 - selektivní hydrogenace na heterogenním katalyzátoru (II), přičemž po krocích (I) a (II) je získán surový 1,3-butadien, a
 - destilace surového 1,3-butadienu pro získání čistého 1,3-butadienu (III),

vyznačující se tím, že kroky (I) a (II) se provádějí v tepelně propojených kolonách a krok (III) se provádí v další koloně.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím,** že jako extrakční prostředek pro krok (I) se použije N-methylpyrolidon, s výhodou ve vodném roztoku, ještě výhodněji s 8 až 10 % hmotn. vody, zvláště výhodně s 8,3 % hmotn. vody.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jako heterogenní katalyzátor pro selektivní hydrogenaci (krok II) se použije TLC-výplň.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že z kolony, ve které se provádí kroky (I) a (II), se z oblasti se zvýšenou koncentrací acetyleny odtahuje proud, který se znovu zavádí do kolony, s výhodou do nejhořejší oblasti katalyticky aktivní zóny.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se provádí alespoň jedno opatření pro snížení teploty kapaliny ve spodku kolony.

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že teplota kapaliny ve spodku kolony se snižuje o 10 až 80 °C, s výhodou na teplotu 100 až 170 °C, ještě výhodněji na teplotu 140 až 160 °C.

8. Způsob podle nároku 6 nebo 7, **vyznačující se tím**, že do spodní oblasti kolony nebo do vařáku kolny se přivádí proud středněvroucích složek.

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že jako středněvroucí složky se přivádí látka nebo směs látek, které již jsou ve způsobu přítomny.

10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že jako středněvroucí složky se přivádí látka nebo směs látek s 5 atomy uhlíku v molekule, s výhodou jeden nebo více alkanů a/nebo alkenů.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že jako středně vroucí složky se přivádí jedna nebo více látek zvolených ze skupiny 2-methyl-2-buten, 3-methyl-1-buten,

n-pentan, isopentan, n-1-penten a n-2-penten.

12. Způsob podle některého z nároků 8 až 11, **vyznačující se tím**, že množstevní poměr proudu středně vřoucích složek k proudu přiváděné C₄-frakce je 0,001/1 až 0,25/1, s výhodou 0,002/1 až 0,15/1, zvláště výhodně 0,004/1 až 0,008/1.

13. Způsob podle některého z nároků 6 nebo 7, **vyznačující se tím**, že se zvyšuje obsah níževřoucích složek ze selektivního rozpouštědla, zejména obsah vodní páry ve spodní části kolony, tím, že se do spodní části kolony přivádí proud níževřoucích složek selektivního rozpouštědla, zejména vodní páry, a proud selektivního rozpouštědla odtahovaného z kolony se před jeho částečným nebo úplným recyklováním do kolony obohacuje o níževřoucí složky, zejména vodní páru.

14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že množstevní poměr proudu níževřoucích složek, zejména vodní páry, k proudu C₄-frakce přiváděné do kolony je 0,2/1 až 1,6/1, s výhodou 1,2 ku 1.

15. Způsob podle nároku 13 nebo 14, **vyznačující se tím**, že níževřoucí složky selektivního rozpouštědla, zejména voda, se přivádějí do kolony ve formě páry při tlaku rovnajícím se nebo poněkud vyšším než je tlak ve spodku kolony.

16. Způsob podle nároku 6 nebo 7, **vyznačující se tím**, že ve vařákové kapalině se ponechává zvýšený obsah 1,3-butadienu, s výhodou 0,5 až 5 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost vařákové kapaliny, s výhodou 1 až 3 % hmotn. a zvláště výhodně 1,8 % hmotn., a vařáková kapalina se po odtažení z kolony obohacuje ve stripovací

koloně o 1,3-butadien, přičemž jako stripovací pára se s výhodou používá parní hlavový produkt z kolony.

17. Způsob podle některého z nároků 1,3,4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že kroky (I) a (II) se provádí v koloně s příčkou.

18. Zařízení pro provádění způsobu podle nároku 17 s

- kolonou (TK) s příčkou, ve které je uspořádána příčka (T) v podélném směru, vytvářející horní společnou oblast (1) kolony, spodní společnou oblast (6) kolony, přívodní oblast (2a, 2b, 4) a odváděcí oblast (3a, 3b, 5a, 5b),
- s přívodem C₄-frakce (F) ve střední oblasti přívodní části (2a, 2b, 4), mezi jejími dílčími oblastmi (2b a 4), a s přívodem extrakčního prostředku (E) v horní oblasti přívodní části (2a, 2b, 4) mezi jejími dílčími oblastmi (2a a 2b),
- s přívodem vodíku (H) pod spodní dílčí oblastí (5a), odlučováním nezreagovaného vodíku z parního proudu kondenzovatelných nízkovroucích složek v kondenzátoru (K) v hlavě kolony (TK) s příčkou, a zpětným vedením přes kompresor (V) do spodní společné oblasti (6) kolony,
- s odvodem proudu obsahujícího 1,3-butadien (B) z odváděcí části (3a, 3b, 5a, 5b) kolony (TK) s příčkou, v místě mezi dílčími oblastmi (3b) a (5a), a
- s následným odvodem proudu (B) k rafinační destilaci (krok III).

19. Zařízení podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že nízkovroucí složky zkondenzované z parního proudu

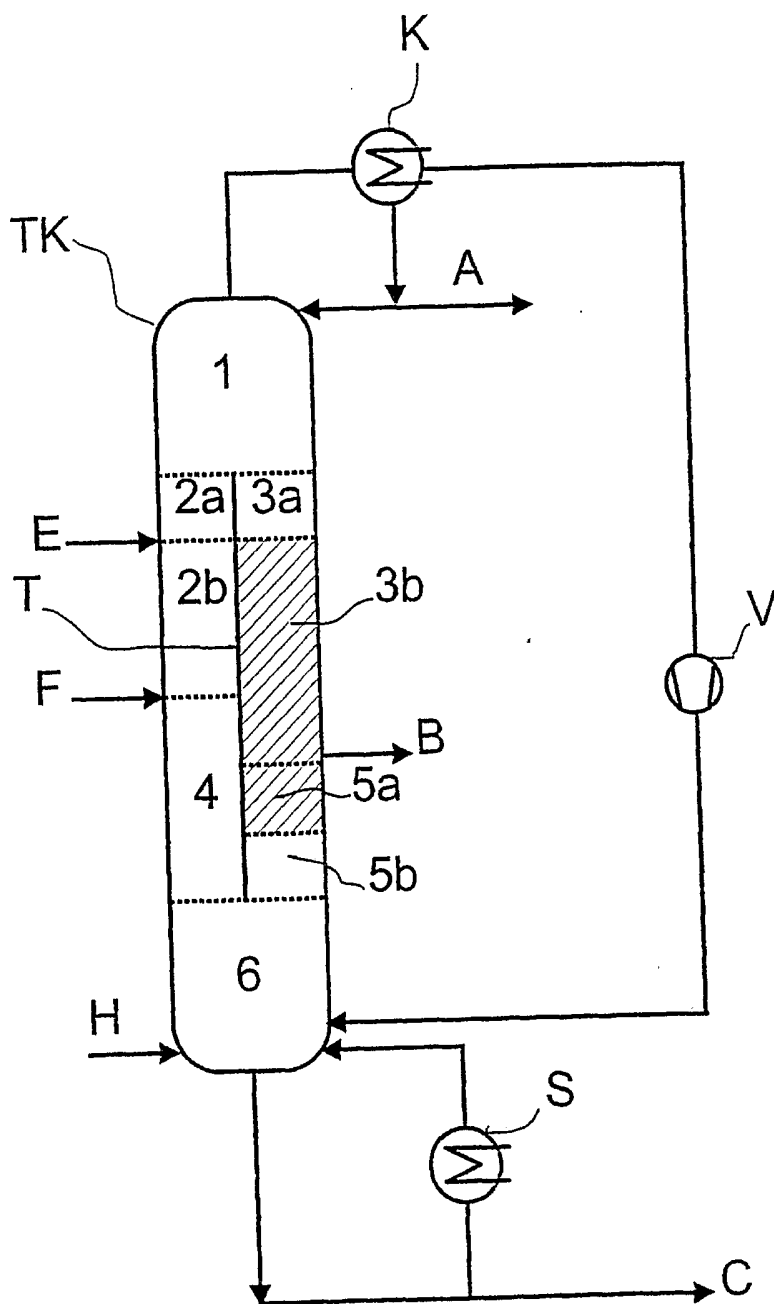
v kondenzátoru (K), se částečně odevzdávají jako zpětný tok na hlavu kolony (TK) s příčkou a zbytek se vypouští jako proud (A) nízkovroucích složek.

20. Zařízení podle nároku 18 nebo 19, **vyznačující se tím**, že v koloně (TK) s příčkou jsou uspořádány reaktivní vestavby v dílčí oblasti (5a) odváděcí části (3a, 3b, 5a, 5b) mezi místem odpovídajícím přívodu (F) a odvodem proudu obsahujícího (1,3-butadien) z odváděcí části kolony (TK) s příčkou.

21. Zařízení podle nároku 20, **vyznačující se tím**, že reaktivní vestavby se nacházejí navíc v horních dílčích oblastech odváděcí části (3a, 3b, 5a, 5b), s výhodou v dílčí oblasti (3b), zvláště výhodně v dílčích oblastech (3a a 3b).

27.11.02

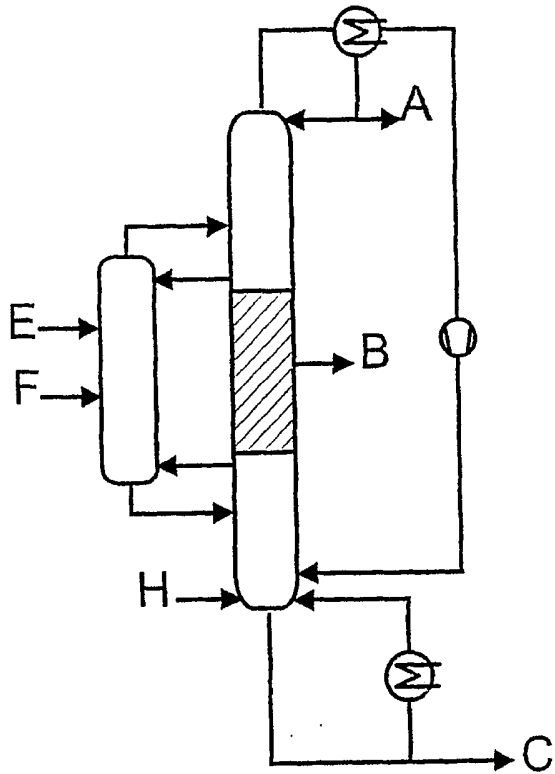
obr. 1



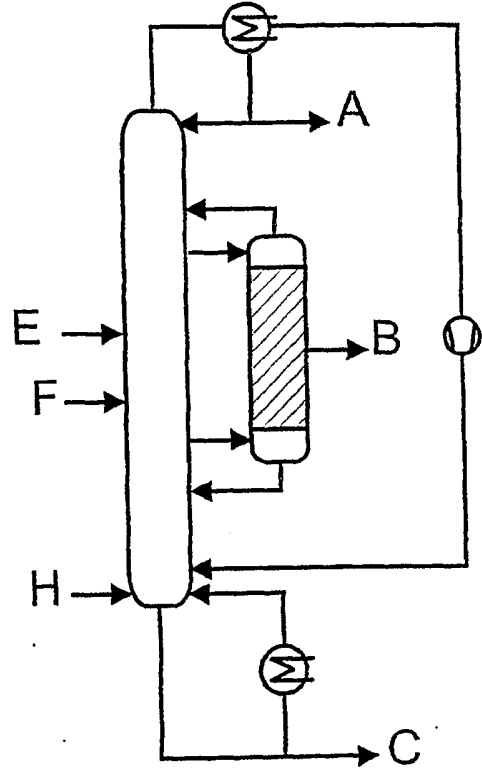
Handwritten signature

27.11.02

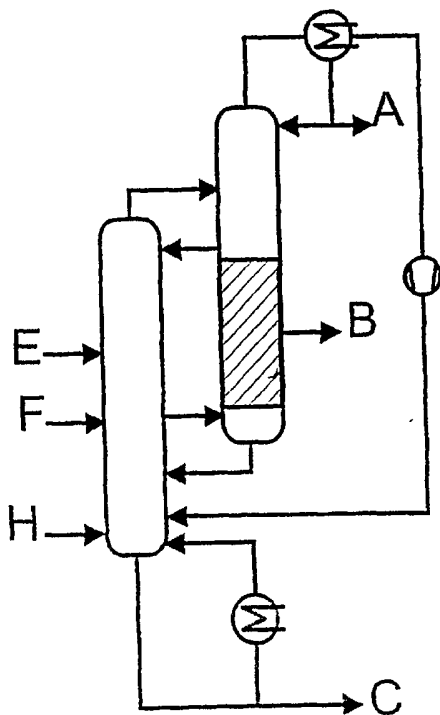
obr. 2a



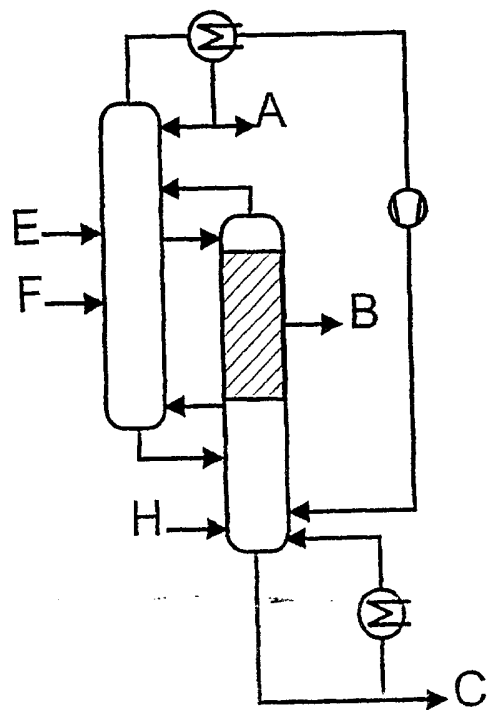
obr. 2b



obr. 2c

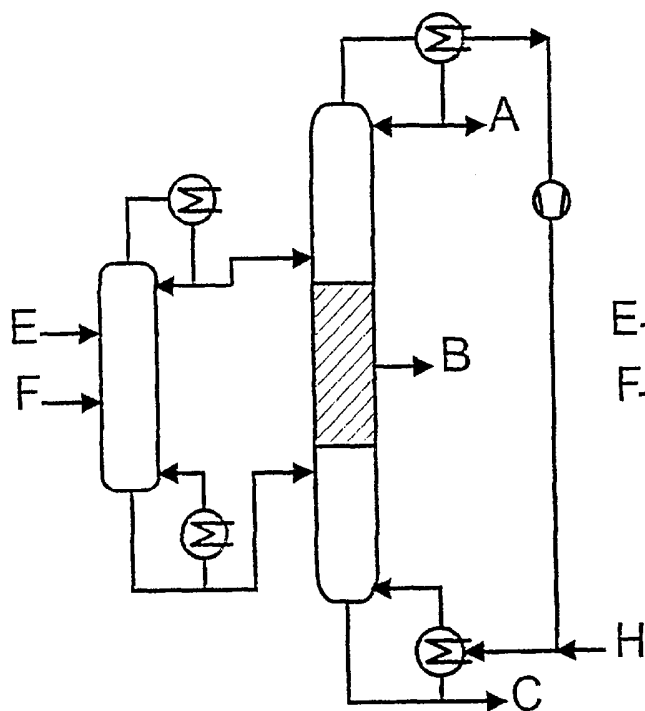


obr. 2d

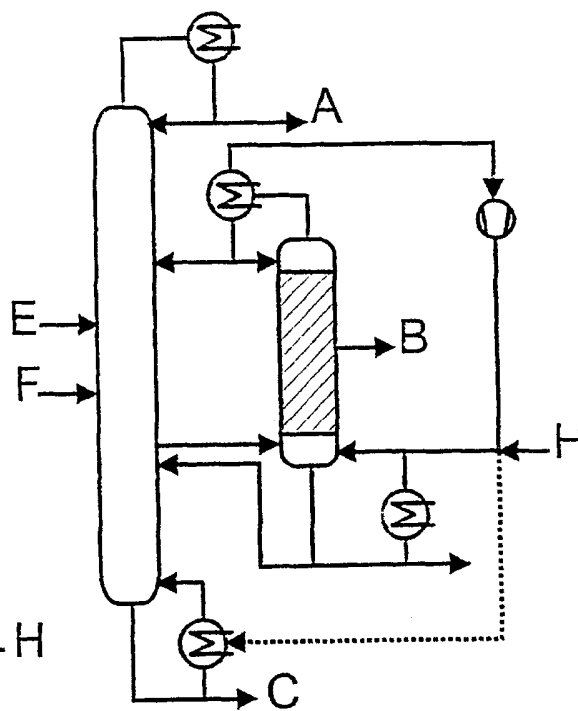


27.11.02

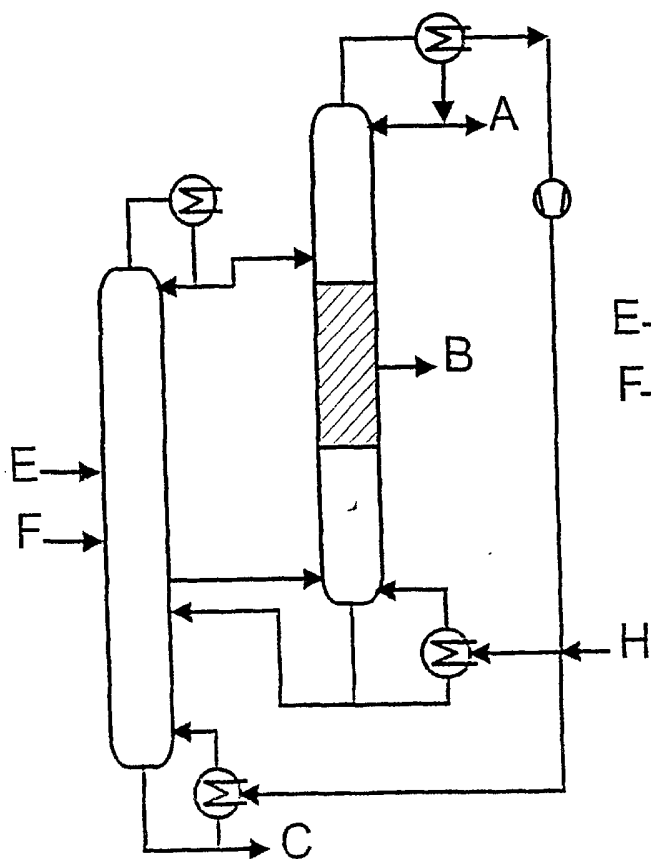
obr. 3a



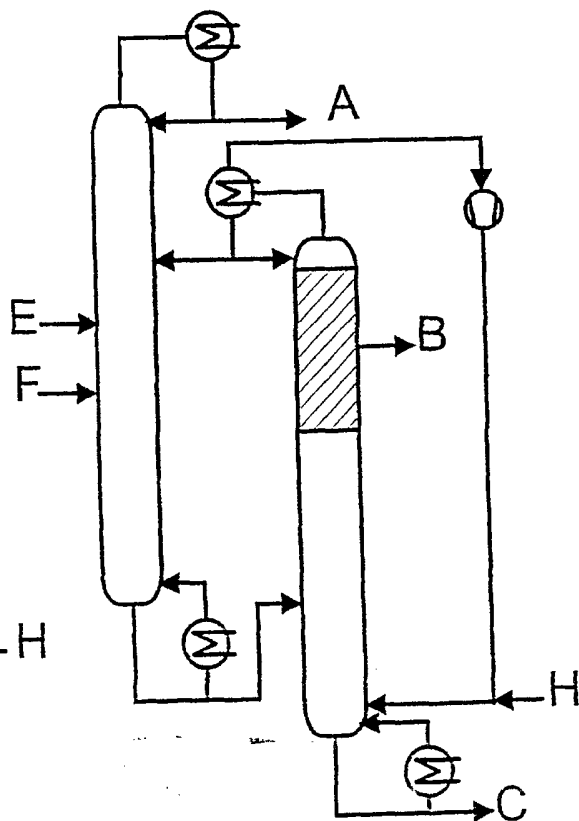
obr. 3b



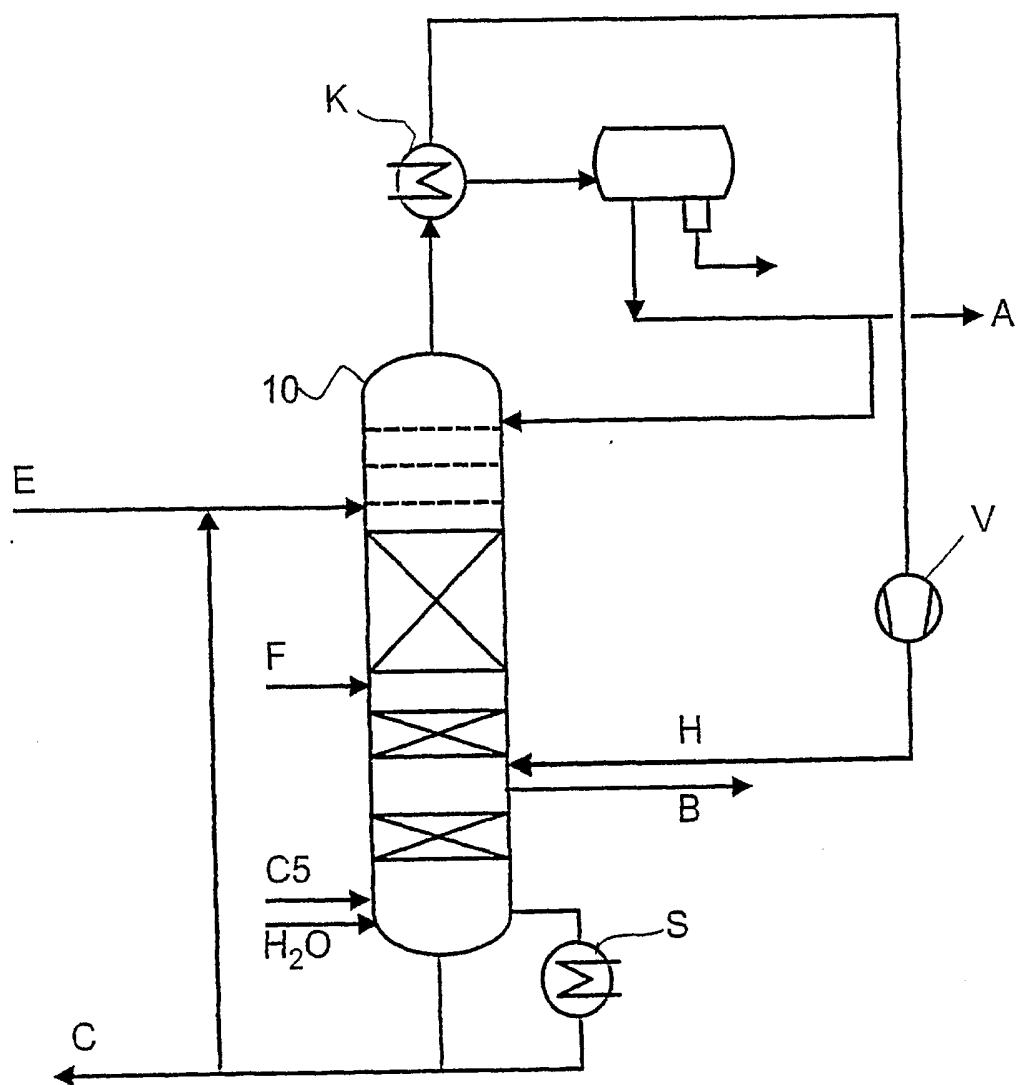
obr. 3c



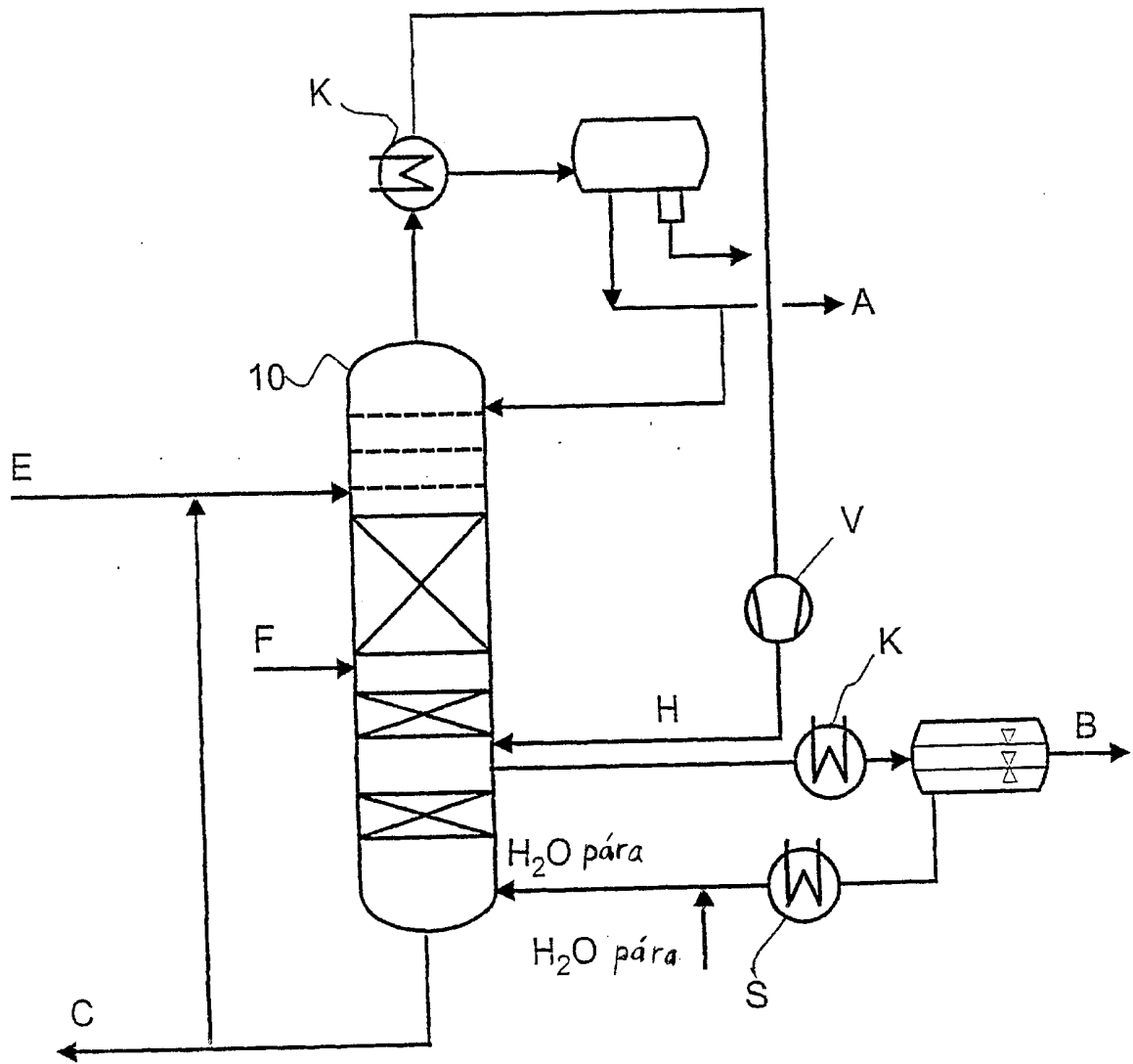
obr. 3d



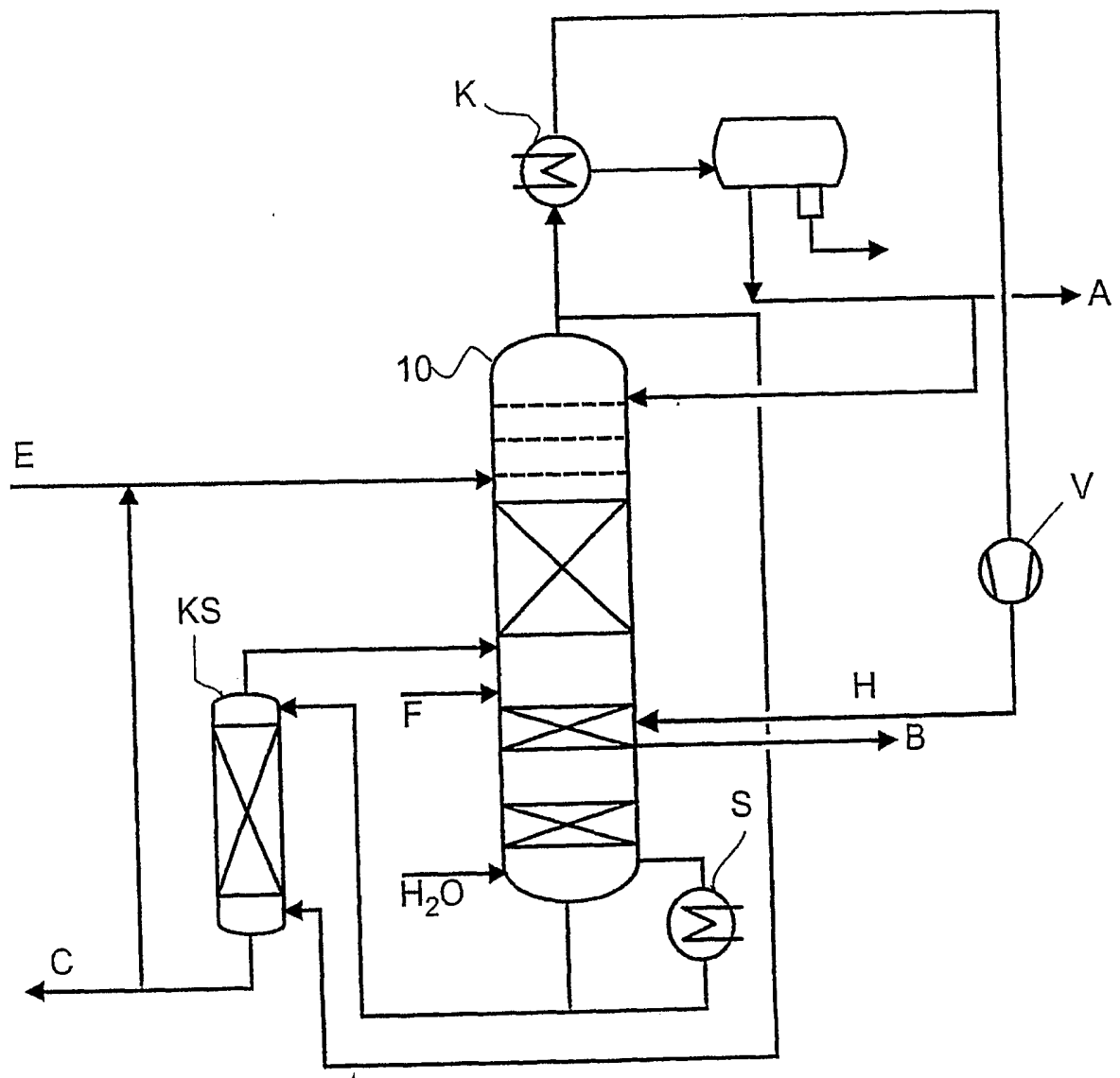
obr. 4



obr. 5



obr. 6



obr. 7

