



등록특허 10-2597623



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월02일
(11) 등록번호 10-2597623
(24) 등록일자 2023년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/08 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 7/08 (2013.01)
C07C 11/167 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7026443
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월12일
심사청구일자 2021년03월12일
- (85) 번역문제출일자 2019년09월09일
- (65) 공개번호 10-2019-0120769
- (43) 공개일자 2019년10월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/056050
- (87) 국제공개번호 WO 2018/166961
국제공개일자 2018년09월20일
- (30) 우선권주장
17160642.9 2017년03월13일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020030051827 A*
KR1020060009363 A*
KR1020140109400 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 16 항

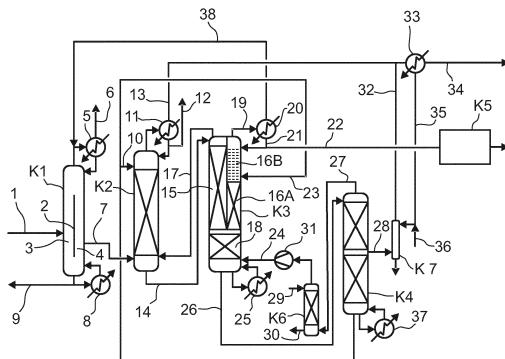
심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 순수 1,3-부타디엔을 얻기 위한 단순화된 방법

(57) 요약

본 발명은, 조 C₄ 분획으로부터 순수 1,3-부타디엔을 단리하는 방법으로서, 각 경우에 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 및 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량을 갖는 순수 1,3-부타디엔을 생성하며, 여기서 a) 조 C₄ 분획으로부터 증류에 의해 저비등 분획 및 고비등 분획을 분리하여,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물 함량이 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 이하이고, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 1,2-부타디엔의 함량이 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량 이하인 정제된 C_4 분획을 형성하고; b) 정제된 C_4 분획을 선택적 용매를 사용하는 적어도 하나의 추출 증류에 적용하여, 적어도, 부탄 및 부텐을 포함하는 분획 및 순수 1,3-부타디엔 분획을 형성하는 것인 방법에 관한 것이다. 방법은 순수 증류 칼럼을 불필요하게 한다.

명세서

청구범위

청구항 1

조 C₄ 분획으로부터 순수 1,3-부타디엔을 단리하는 방법으로서, 각 경우에 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 및 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량을 갖는 순수 1,3-부타디엔을 생성하며, 여기서

조 C₄ 분획을 칼럼의 종방향으로 전개되는 분할 벽을 갖는 예비증류 칼럼 내로 도입하고, 오버헤드 스트림으로서 C₃ 탄화수소를 포함하는 저비등 분획을 취출하고, 저부 스트림으로서 고비등 분획을 취출하고, 측부 스트림으로서 정제된 C₄ 분획을 취출하고;

조 C₄ 분획으로부터 증류에 의해 저비등 분획 및 고비등 분획을 분리하여, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물 함량이 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 이하이고, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 1,2-부타디엔의 함량이 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량 이하인 정제된 C₄ 분획을 형성하고;

정제된 C₄ 분획을 선택적 용매를 사용하는 적어도 하나의 추출 증류에 적용하여, 적어도, 부탄 및 부텐을 포함하는 분획 및 순수 1,3-부타디엔 분획을 형성하는 것인

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 저비등물이 프로핀인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 프로핀의 미리 정해진 최대 함량이, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 20 ppm인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량이, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 25 ppm인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

- 추출 증류에서 1,3-부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 로딩된 용매 분획을 얻고, 로딩된 용매 분획으로부터 조 1,3-부타디엔을 탈착시키고,
- 조 1,3-부타디엔을, 적어도 2개의 이론단을 포함하는 정류 구역에서, 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기의 응축에 의해 얻어진 액체 1,3-부타디엔으로 스크러빙하여 순수 1,3-부타디엔을 형성하는 것인

방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 로딩된 용매 분획으로부터 아세틸렌 분획을 또한 탈착시켜, 탈기된 선택적 용매를 형성하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 액체 1,3-부타디엔을 사용한 스크러빙 전에 조 1,3-부타디엔을 탈기된 선택적 용매로 추출하는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

- 정제된 기체상 C₄ 분획을 적어도 하나의 추출 칼럼에서 선택적 용매와 접촉시켜, 부탄 및 부텐을 포함하는 오버헤드 분획 및 1,3-부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 저부 분획을 형성하고,
- 저부 분획으로부터 조 1,3-부타디엔을 탈착시켜, 예비탈기된 선택적 용매를 형성하고,
- 예비탈기된 선택적 용매로부터 아세틸렌을 탈착시켜, 탈기된 선택적 용매를 형성하고,
- 조 1,3-부타디엔을 후-스크러빙 구역에서 탈기된 선택적 용매로 추출하고,
- 추출된 조 1,3-부타디엔을 정류 구역에서 액체 1,3-부타디엔으로 스크러빙하여, 순수 1,3-부타디엔을 형성하는 것인

방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 정류 구역이 칼럼 또는 칼럼 섹션 내의 후-스크러빙 구역 위에 배열되는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 정제된 C₄ 분획을 추출 칼럼에서 및 추출 및 예비탈기 칼럼의 상부 섹션에서 선택적 용매와 접촉시키고, 조 1,3-부타디엔을 저부 분획으로부터 추출 및 예비탈기 칼럼의 하부 섹션 및 탈기 칼럼에서 탈착시키는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 후-스크러빙 구역 및 정류 구역이, 칼럼의 본질적으로 종방향으로 전개되는 분할 벽에 의해 분리된 추출 및 예비탈기 칼럼의 상부 섹션에 형성되는 것인 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 탈기 칼럼이 추출 및 예비탈기 칼럼과 동일한 압력 수준에서 작동되고, 탈기 칼럼으로부터의 오버헤드 생성물이 압력 증가 없이 추출 및 예비탈기 칼럼으로 재순환되는 것인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 정류 구역의 상단에서 응축되지 않은 증기의 부분을, 예비증류 칼럼의 오버헤드 응축기를 통해 예비증류 칼럼으로부터의 증기와 함께 이송하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 용해된 물을 순수 1,3-부타디엔으로부터 분리하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 물의 제거를 냉각 및 상 분리에 의해 및/또는 스트리핑 칼럼에서의 스트리핑에 의해 수행하는 것인 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적 용매가 적어도 80 중량%의 N-메틸파롤리돈을 포함하는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 조 C_4 분획으로부터 순수 1,3-부타디엔을 단리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

산업적으로, 1,3-부타디엔은 일반적으로 C_4 분획으로부터, 즉 C_4 -탄화수소, 특히 1-부텐, i-부텐 및 1,3-부타디엔이 지배적인 탄화수소의 혼합물로부터 얻어진다.

[0003]

C_4 분획은, 예를 들어, 통상적으로 스텀 크래커에서의, 특히 나프타 또는 가스 크래커에서의 열 크래킹에 의한 에틸렌 및 프로필렌의 제조에서 얻어진다. 또한, 1,3-부타디엔-포함 C_4 분획은 n-부탄 및/또는 n-부텐의 촉매적 탈수소화에서 얻어진다. n-부텐을 포함하는 임의의 혼합물이 n-부텐의 1,3-부타디엔으로의 산화적 탈수소화에 대한 공급 기체 혼합물로서 사용될 수 있다. n-부텐의 1,3-부타디엔으로의 산화적 탈수소화에서 공급 기체로서 사용되는 n-부텐을 포함하는 기체 혼합물은, n-부탄을 포함하는 기체 혼합물의 비-산화적 탈수소화에 의해 제조될 수 있다. 이하에서, 1,3-부타디엔을 포함하는 C_4 분획은 조 C_4 분획으로서 언급될 것이다. 이들은 소량의 C_3 - 및 C_5 -탄화수소 뿐만 아니라 일반적으로 아세틸렌 (메틸아세틸렌, 에틸아세틸렌 및 비닐아세틸렌)을 포함한다.

[0004]

순수 1,3-부타디엔은 조 C_4 분획으로부터, 먼저 조 C_4 분획으로부터 조 1,3-부타디엔을 단리하고, 이어서 조 1,3-부타디엔을 추가로 정제하여 이로부터 순수 1,3-부타디엔을 얻는 일련의 특정한 방법 단계에 의해 단리될 수 있다고 공지되어 있다. 조 1,3-부타디엔은 약 90 내지 99.5 중량%의 1,3-부타디엔, 특히 98 내지 99 중량%의 1,3-부타디엔을 포함하는 혼합물이다. 순수 1,3-부타디엔에 대한 규격은, 빈번하게는 99.6 중량%의 1,3-부타디엔의 최소 함량 및 각 경우에, 순수 1,3-부타디엔의 질량을 기준으로 하여, 20 ppm의 아세틸렌 및 1,2-부타디엔의 최대 허용 함량을 제공한다.

[0005]

C_4 분획으로부터의 1,3-부타디엔의 단리는, 성분들의 상대적 휘발성의 작은 차이로 인해 복잡한 분리 작업이다. 이러한 이유로, 추출 증류, 즉 분리하려는 혼합물의 비점보다 높은 비점을 갖고 분리하려는 성분들의 상대적 휘발성의 차이를 증가시키는 선택적 용매를 첨가하는 증류가 수행된다. 이러한 방식으로 얻어진 조 1,3-부타디엔을, 규격을 충족시키기 위해, 증류에 의해 정제하여 순수 1,3-부타디엔을 얻는다.

[0006]

선택적 용매를 사용한 C_4 분획의 추출 증류를 위한 모든 방법에서, 선택적 용매는, 분리하려는 C_4 분획이 적합한 열역학적 조건 하에, 일반적으로 저온에서, 통상적으로 20 내지 80°C의 범위에서, 또한 적당한 압력, 빈번하게는 약 3 내지 약 6 bar에서, 액체 선택적 용매에 대해 역류로 증기 형태로 이송되는 결과로, 이것이 보다 큰 친화도를 갖는 C_4 분획의 성분들이 로딩되면서, 선택적 용매가 보다 낮은 친화도를 갖는 성분들은 증기 상으로 남아있고, 오버헤드 스트림으로서 취출된다. 이어서, 성분들은, 적합한 열역학적 조건 하에, 즉 승온 및/또는 비교적 낮은 압력에서, 로딩된 용매 스트림 중의 선택적 용매로부터 부분적으로 유리된다.

[0007]

예를 들어, WO 2011/110562 A1에 따르면, 조 C_4 분획을 선택적으로 수소화시키고, 이어서 선택적으로 수소화된 C_4 분획으로부터 고비등 구성성분을 분리하고, 이어서 남아있는 C_4 분획을 추출 증류에 의해 추가로 후처리하여 조 1,3-부타디엔을 얻는다. 조 1,3-부타디엔을 순수 증류에 의해 추가로 정제하여 순수 1,3-부타디엔을 얻는다.

[0008]

DE 101 05 660에는, 선택적 용매를 사용한 추출 증류에 의해 C_4 분획으로부터 조 1,3-부타디엔을 단리하는 방법이 개시되어 있다. 방법은 분할 벽 칼럼(TK)에서 수행되며, 여기서 분할 벽(T)은 칼럼의 종방향으로 배열되어 제1 서브영역(A), 제2 서브영역(B) 및 하부 연결 칼럼 영역(C)을 형성하고, 그 이전에 추출 스크러빙 칼럼(K)이 선행된다.

[0009]

WO 2013/083536에 따르면, 기체상 정제된 조 C_4 분획은, 액체 조 C_4 분획을 증류 칼럼의 상부 1/3로 공급하여 풍부화 섹션 및 스트리밍 섹션을 형성함으로써 추출 증류에 대한 공급 스트림으로서 제공되고, C_3 -탄화수소를 포함하는 오버헤드 스트림 및 C_4 올리고머 및 C_4 중합체 및 또한 C_{5+} -탄화수소를 포함하는 저부 스트림은 증류 칼럼

으로부터 취출되고, 기체상 정제된 조 C_4 분획은 스트리핑 섹션으로부터 측부 스트림으로서 취출된다.

[0010] 보다 앞선 유럽 특허 출원 17153120.5에는, 선택적 용매를 사용한 추출 중류에 의해 조 C_4 분획으로부터 순수 1,3-부타디엔을 단리하는 방법이 개시되어 있다. 방법에서는 예비중류 칼럼을 사용하며, 이로부터 C_3 -탄화수소를 포함하는 제1 저비등 분획이 오버헤드 스트림으로서 취출되고, 기체상 C_4 분획은 측부 스트림으로서 취출되고, 제1 고비등 분획은 저부 스트림으로서 취출된다. 예비중류 칼럼은 예비중류 칼럼의 종방향으로 전개되는 분할 벽에 의해 유입 영역 및 측부 인출 영역으로 분할된다. 기체상 C_4 분획은 선택적 용매와 접촉되어, 부탄 및 부텐을 포함하는 오버헤드 분획 및 1,3-부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 저부 분획을 형성한다. 조 1,3-부타디엔은 저부 분획으로부터 탈착된다. 조 1,3-부타디엔은 순수 중류 칼럼에서 제2 고비등 분획으로부터 분리된다.

[0011] 1,3-부타디엔은 중합가능 화합물이고, 분자량 및 가교도에 따라, 플랜트의 다양한 영역에서 고무-유사 또는 취성일 수 있는 바람직하지 않은 중합체 침착물 (팝콘 중합체로서 공지됨)을 형성할 수 있다. 고무-유사 코팅은 열 전달을 저해하고, 도관의 단면 감소를 초래한다. 팝콘 중합체의 형성은 플랜트 내부에서 심각한 손상을 야기하고 응축기 및 도관의 파열을 초래할 수 있다. 침착물은 통상적으로 많은 노력 및 손실-유발 비가동시간 하에 칼럼 및 파이프로부터 제거되어야 한다.

[0012] 예비중류 칼럼, 추출 및 탈기 칼럼 및 순수 중류 칼럼을 포함하는 1,3-부타디엔 추출 플랜트의 구성 및 작동은 높은 특유 자본 및 작동 비용을 발생시킨다. 순수 중류 칼럼에서는, 높은 1,3-부타디엔 농도로 인한 팝콘 중합체의 형성에 기인하여 높은 안전성 위험이 존재한다. 따라서, 플랜트 및 그의 작동을 단순화하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0013] 목적은, 조 C_4 분획으로부터 순수 1,3-부타디엔을 단리하는 방법으로서, 각 경우에 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 및 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량을 갖는 순수 1,3-부타디엔을 생성하며, 여기서

[0014] a) 조 C_4 분획으로부터 중류에 의해 저비등 분획 및 고비등 분획을 분리하여, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 적어도 하나의 저비등물 함량이 적어도 하나의 저비등물의 미리 정해진 최대 함량 이하이고, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 1,2-부타디엔의 함량이 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량 이하인 정제된 C_4 분획을 형성하고;

[0015] b) 정제된 C_4 분획을 선택적 용매를 사용하는 적어도 하나의 추출 중류에 적용하여, 적어도, 부탄 및 부텐을 포함하는 분획 및 순수 1,3-부타디엔 분획을 형성하는 것인

[0016] 방법에 의해 달성된다.

[0017] 조 C_4 분획 중에 포함된, 저비등물, 즉 (단계 a))에서 중류의 작동 압력에서) 1,3-부타디엔의 비점보다 낮은 비점을 갖는 성분은 저비등 분획을 통해 제거된다. 저비등물은, 특히, C_3 -탄화수소, 예컨대 프로판 또는 프로핀 (메틸아세틸렌)이다. 적어도 하나의 저비등물은 바람직하게는 프로핀이다. 프로핀은, 프로판 등의 임의의 다른 C_3 -탄화수소는 또한 라피네이트 1과 함께 검출 한계 미만으로 단계 b)에서 제거되기 때문에, 중대한 C_3 성분이다. 따라서, 예비중류와 같이 조기에 프로핀의 함량을 순수 1,3-부타디엔에 대한 요망되는 규격 한계 미만의 값으로 감소시키는 것이 바람직하다. 프로핀의 미리 정해진 최대 함량은, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 일반적으로 20 ppm, 바람직하게는 10 ppm이다 (모든 ppm 수치는 질량 기준 ppm임).

[0018] 1,3-부타디엔 및 1,2-부타디엔은 선택적 용매 중에서 유사한 용해도를 갖기 때문에, 이들은 추출 중류에 의해 쉽게 분리될 수 없다. 따라서, 본 발명에 따르면, C_4 분획 중의 1,2-부타디엔의 함량을 예비중류와 같이 조기에 순수 1,3-부타디엔에 대한 요망되는 1,2-부타디엔 규격 한계 미만의 값으로 감소시킨다. 1,2-부타디엔은, 1,3-부타디엔에 비해 최소 비점 차이를 갖는 조 C_4 분획 중의 고비등 성분이다. 일반적으로, 1,2-부타디엔 규격을 충족시키는 C_4 분획은 마찬가지로 1,3-부타디엔에 대한 C_{5+} -탄화수소 규격을 충족시킨다.

[0019] 1,2-부타디엔의 미리 정해진 최대 함량은, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 일반적으로 25 ppm, 특히 15

ppm이다.

[0020] 순수 1,3-부타디엔은 종종 또한, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, C₅₊-탄화수소의 미리 정해진 최대 함량을 갖고, 정제된 C₄ 분획의 C₅₊-탄화수소의 함량은 C₅₊-탄화수소의 미리 정해진 최대 함량 이하이다. C₅₊-탄화수소의 미리 정해진 최대 함량은, 1,3-부타디엔을 기준으로 하여, 일반적으로 20 ppm, 바람직하게는 10 ppm이다.

[0021] 1,3-부타디엔의 비점보다 높은 비점을 갖고 조 C₄ 분획 중에 포함되는 성분은 고비등 분획을 통해 제거된다. 핵심 성분으로서 1,2-부타디엔은 규격 한계 미만의 함량으로 제거된다. 조 C₄ 분획 중에 포함된 C₅₊-탄화수소 및 C₄ 올리고머 및 C₄ 중합체는 전체적으로 배출된다. 카르보닐, 예컨대 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, n-부티르알데히드, 크로톤알데히드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아크릴레이인 또한 고비등 분획을 통해 전체적으로 배출된다. C₅₊ 성분, 특히 매우 쉽게 중합가능한 C₅-디엔, 예컨대 이소프렌 또는 시스-2-펜타디엔은, 예비증류로부터 추출 증류로 이송되지 않기 때문에, 이들은 선택적 용매 중에 축적되지 않는다.

[0022] 저비등 분획 및 고비등 분획은 일련의 증류 칼럼에 의해 분리될 수 있으며, 여기서 저비등 분획은 제1 칼럼으로부터 상단에서 분리되고, 제1 칼럼으로부터의 저부 생성물은 제2 칼럼에서 증류되고, 정제된 C₄ 분획은 상단에서 취출되고, 제2 칼럼으로부터의 저부 생성물은 고비등 분획으로서 취출된다. 고비등물이 먼저 분리되고, 저비등 물이 이후에 분리될 수도 있다.

[0023] 그러나, 저비등 분획 및 고비등 분획은 바람직하게는 분할 벽 칼럼 또는 열적으로 커플링된 증류 칼럼에서 분리된다. 분할 벽 칼럼 및 열적으로 커플링된 칼럼의 구조 및 기능에 대한 설명은, 예를 들어, 문헌 [Chem.-Ing. Techn. 61(1989) No. 2, pp. 104-112] 및 [Gas Separation and Purification, 4(1990) No. 2, pp. 109-114]에서 찾아볼 수 있다. 분할 벽 칼럼 또는 열적으로 커플링된 증류 칼럼은 3개 이상의 성분으로 구성된 공급 혼합물이 낮은 에너지 소비 하에 실질적으로 순수한 개개의 성분으로 분리될 수 있게 한다. 에너지 벨런스에 있어 동등하더라도, 2개의 별도의 증류 칼럼 대신에 단일 칼럼이 사용되는 분할 벽 칼럼은 열적으로 커플링된 칼럼에 비해 추가의 이점을 갖는다.

[0024] 분할 벽 칼럼은 중앙 섹션에서 예비증류 칼럼의 본질적으로 종방향으로 전개되는 분할 벽에 의해 유입 영역 및 축부 인출 영역으로 분할된다. 여기서, 액체 조 C₄ 분획은 유입 영역 내로 도입되고, 기체상 C₄ 분획은 축부 인출 영역으로부터 취출된다. C₃-탄화수소를 포함하는 저비등 분획은 오버헤드 스트림으로서 취출되고, 고비등 분획은 저부 스트림으로서 취출된다.

[0025] 분할 벽 칼럼은 분리-활성 내장물, 예컨대 분리 트레이, 구조화된 패킹 또는 무질서 층을 포함한다. 분리 트레이 또는 무질서 층이 바람직하다. 분리 트레이 중, 버블 캡 트레이 및 벨브 트레이를 사용하는 것이 바람직하고; 무질서 층에 대한 바람직한 패킹 요소는 IMTP®, 인탈록스(Intalox)®, 울트라, 라시히(Raschig)®, 슈퍼 링, 캐스케이드 미니 링(Cascade Mini Ring)®, 또는 누터(Nutter)®, 링이다. 분할 벽 칼럼은, 예를 들어, 50 내지 100°C의 저부 온도 및 4 내지 10 bar의 압력에서 작동될 수 있다. 본원에 나타낸 모든 압력은 절대압이다.

[0026] 증류 칼럼 또는 칼럼 섹션의 분리력은 통상적으로 그 안에 존재하는 이론단수로서 보고된다. 문헌에서 종종 또한 "이론적 분리단"으로서 언급되는 이론단은, 단일 증류 이벤트로 액체와 증기 사이의 열역학적 평형에 상응하는 보다 휘발성인 성분의 풍부화를 일으키는 칼럼 유닛이다. 분할 벽 칼럼은, 특히, 30 내지 100개의 이론단 또는 특히 바람직하게는 50 내지 80개의 이론단을 갖는다. 분할 벽은 일반적으로 4 내지 60개, 바람직하게는 6 내지 50개의 이론단에 걸쳐 연장된다.

[0027] 하나의 실시양태에서, 정제된 C₄ 분획은 분할 벽 칼럼으로부터 축부 스트림으로서 기체상 형태로 취출된다. 따라서, 분할 벽 칼럼은 동시에 조 C₄ 분획의 정제 및 기화를 수행한다. 다른 실시양태에서, 액체 형태로 취출된 정제된 C₄ 분획은 별도의 기화기에서 기화된다.

[0028] 정제된 C₄ 분획은 선택적 용매를 사용하는 적어도 하나의 추출 증류에 적용되어, 적어도, 부탄 및 부텐을 포함하는 분획 및 순수 1,3-부타디엔 분획을 형성한다. 부탄 및 부텐을 포함하는 분획은 통상적으로 라피네이트 1로서 언급된다. 일반적으로, 적어도 하나의 추가의 분획, 즉 C₄-아세틸렌, 에틸아세틸렌 및 비닐아세틸렌을 포함하는 아세틸렌 분획이 추가로 얻어진다. 아세틸렌으로부터 분리된 선택적 용매는 또한 본원에서 탈기된 선택적 용매로서 언급될 것이다.

- [0029] 본 발명의 방법에서 얻어진 라피네이트 1은 주로, 하류 플랜트에서 다양한 방식으로 방해할 수 있는 C_3 -탄화수소, C_{5+} -탄화수소 및 카르보닐을 갖지 않는다.
- [0030] 1,3-부타디엔의 높은 반응성으로 인해, 1,3-부타디엔 및 또한 4-비닐시클로헥센(이하, 비닐시클로헥센) (이는 1,3-부타디엔의 이량체화 생성물임)의 반응성 올리고머 및 중합체가 추출 및 선택적 용매의 탈기 동안 필연적으로 형성된다. 1,3-부타디엔 올리고머 및 비닐시클로헥센은 마찬가지로, C_4 -탄화수소에 의해 이들의 높은 비점으로 인해 선택적 용매 중에 축적된다. 1,3-부타디엔 중합체 및 올리고머 및 또한 비닐시클로헥센이 예비증류 칼럼에서 실질적으로 완전히 제거되는 경우에도, 이들의 재형성이 완전히 억제될 수는 없다. 방법에서 비닐시클로헥센의 축적을 피하기 위해, 바람직하게는 비닐시클로헥센을 마찬가지로 선택적 용매로부터 탈착시키거나 스트리핑할 수 있다. 비닐시클로헥센은 바람직하게는 아세틸렌 분획을 통해 제거될 수 있다.
- [0031] 1,3-부타디엔 올리고머 및 중합체를 제거하는 가장 단순한 방식은, 도입된 양에 상응하는 1,3-부타디엔 올리고머 및 중합체의 양을 제거하는 용매의 양을 배출하는 것이다. 그러나, 선택적 용매의 서브스트림을, 1,3-부타디엔 올리고머 및 중합체를 예를 들어 증류에 의해 제거하는 후처리에, 연속적으로 또는 주기적으로 적용하는 것이 바람직하다. 이러한 공정 후처리 단계는, 탈기된 용매로부터 소포제 또는 억제제, 중합체, 올리고머 및 선택적 용매의 분해 생성물 등의 다양한 화학물질을 제거하기 위해 부타디엔 추출 플랜트에서 임의의 경우에 존재한다.
- [0032] 1,3-부타디엔 및 선택적 용매를 포함하는 로딩된 용매 분획이 추출 증류에서 얻어진다. 조 1,3-부타디엔은 로딩된 용매 분획으로부터 탈착된다. 탈기된 선택적 용매가 유한한 농도의 비닐시클로헥센을 포함하기 때문에, 조 1,3-부타디엔은, 전형적인 규격 한계 초과일 수 있는 비닐시클로헥센의 농도를 가질 수 있다. 따라서, 하나의 실시양태에서, 조 1,3-부타디엔이, 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기의 응축에 의해 얻어진 액체 1,3-부타디엔으로 정류 구역에서 스크러빙될 것이 제안된다. 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기는 응축기에서 응축된다. 응축물의 일부는 환류 분할기를 통해 정류 구역으로 런백으로서 되돌아갈 수 있으며, 다른 부분은 순수 1,3-부타디엔으로서 배출된다. 환류의 결과로, 비닐시클로헥센 및 용매 잔류물은 응축되고, 정류 구역의 상단에서 얻어진 순수 1,3-부타디엔은 규격 기준을 충족시킨다.
- [0033] 정류 구역은 분리-활성 내장물, 바람직하게는 분리 트레이, 보다 바람직하게는 체 트레이, 버블 캡 트레이 및 밸브 트레이를 포함한다. 정류 구역은 적어도 2, 바람직하게는 적어도 4, 특히 4 내지 8개의 이론단을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 정류 구역은 6 내지 10개의 실용 트레이를 포함한다.
- [0034] 일반적으로, 얻어진 순수 1,3-부타디엔은, 특히 1,2-부타디엔 및/또는 C_{5+} -탄화수소 (C_4 -올리고머 및 C_4 -중합체 포함)의 제거를 위한, 임의의 추가의 증류에 적용되지 않는다.
- [0035] 로딩된 용매 분획으로부터 탈착된, 여전히 C_4 -아세틸렌을 포함할 수 있는 조 1,3-부타디엔은 전형적으로 탈기된 선택적 용매를 사용하여 추출된다. 이를 위해, 조 1,3-부타디엔은 후-스크러빙 구역에서 탈기된 선택적 용매와 접촉된다. 여기서, 조 1,3-부타디엔 중에 여전히 포함된 C_4 -아세틸렌이 추출된다. 후-스크러빙 구역으로부터, C_4 -아세틸렌이 분리된 조 1,3-부타디엔은 상기에 기재된 정류 구역 내로 공급될 수 있다.
- [0036] 단계 b)는 2개의 추출 증류 단계를 포함할 수 있다. 제1 섹션에서, 정제된 C_4 분획 및 선택적 용매는 제1 추출 증류 칼럼 내로 공급되며, 여기서 정제된 C_4 분획은 분별분리되어 2개의 분획을 형성한다: 선택적 용매 중에서 덜 가용성인 성분 부탄 및 부텐을 포함하는 라피네이트 1 오버헤드 생성물, 및 선택적 용매와 함께 그 안에 용해된 부타디엔 및 C_4 -아세틸렌, 예컨대 비닐아세틸렌(이는 보다 가용성인 성분을 나타냄)을 포함하는 저부 생성물. 선택적 용매와 함께 그 안에 용해된 부타디엔 및 C_4 -아세틸렌은 제1 스트리퍼 내로 공급되며, 여기서 부타디엔 및 C_4 -아세틸렌이 선택적 용매로부터 스트리핑되고 상단을 통해 제2 추출 증류 칼럼 내로 이송된다. 스트리핑된 선택적 용매는 제1 추출 증류 칼럼 내로 다시 전송된다.
- [0037] 제2 추출 증류 칼럼에서, 제1 섹션으로부터의 부타디엔/아세틸렌 스트림은 다시 한번 분별분리되어 2개의 분획을 형성한다: 1,3-부타디엔 오버헤드 분획, 및 선택적 용매 및 선택적 용매 중에서 1,3-부타디엔에 의해 더 쉽게 가용성인 C_4 -아세틸렌을 포함하는 저부 분획. 제2 추출 증류로부터의 저부 생성물은 제2 스트리퍼에서 처리되며, 여기서 C_4 -아세틸렌-풀부 생성물이 선택적 용매로부터 스트리핑된다. 동일한 선택적 용매 또는 상이한 선

택적 용매가 제1 추출 중류 칼럼 및 제2 추출 중류 칼럼에서 사용될 수 있다.

[0038] 바람직한 실시양태에서, 단계 b)는 분별분리 탈착에 의한 단일-단계 추출을 포함한다. 여기서, 선택적 용매 중에 흡수된 탄화수소는, 선택적 용매와의 이들의 친화도 순서의 역순으로 탈착된다.

[0039] 기체상 정제된 C₄ 분획은 적어도 하나의 추출 칼럼에서 선택적 용매와 접촉되어, 부탄 및 부텐을 포함하는 오버헤드 분획 및 1,3-부타디엔, C₄-아세틸렌 및 선택적 용매를 포함하는 저부 분획을 형성한다. 기체상 C₄ 분획은 통상적으로, 기체상 C₄ 분획을 추출 칼럼(들)의 적어도 하나의 섹션에서 선택적 용매에 대해 역류로 이송함으로써 선택적 용매와 접촉된다.

[0040] 단일 추출 칼럼을 사용하는 것 대신에, 자본 비용의 이유로, 2개의 칼럼을, 이들이 단일 칼럼과 열역학적으로 동일한 총 이론단수를 갖는 방식으로 커플링하는 것이 유리할 수 있다. 추출 칼럼 및 탈기 칼럼(들)은 각각 또한, 통합된 추출 및 탈기 칼럼으로 완전히 또는 부분적으로 통합될 수 있다. 추출 및 탈기 칼럼 이전에 추가의 추출 칼럼(들)이 선행되고/거나 그 이후에 추가의 탈기 칼럼(들)이 후속될 수 있다. 추가의 탈기 칼럼이 통합된 추출 및 탈기 칼럼의 하류에 설치되는 경우, 통합된 칼럼은 본원에서 추출 및 예비탈기 칼럼으로서 언급될 것이다.

[0041] 방법 파라미터, 예컨대 압력, 온도 및 용매 비율은, 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대한 것보다 낮은 친화도를 갖는 C₄ 분획의 성분들, 특히 부탄 및 부텐은 주로 기체 상으로 남아있으면서, 1,3-부타디엔 및 아세틸렌, 및 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대한 것보다 높은 친화도를 갖는 추가의 탄화수소는 선택적 용매에 의해 실질적으로 완전히 흡수되는 방식으로 추출 칼럼에서 셋팅된다. 이에 따라 부탄 및 부텐을 포함하는 오버헤드 분획 및 1,3-부타디엔, C₄-아세틸렌 및 선택적 용매를 포함하는 저부 분획이 얻어진다. 오버헤드 분획은 통상적으로 라피네이트 1로서 언급된다. 추출 칼럼은, 예를 들어, 20 내지 80°C의 온도 및 3 내지 6 bar의 압력에서 작동될 수 있다. 압력은 유리하게는, 추출 칼럼의 오버헤드 응축기가 냉각수와 같은 쉽게 이용가능한 냉각제를 사용하여 작동될 수 있도록 선택된다.

[0042] 저부 분획은 용매 및 1,3-부타디엔 뿐만 아니라 일반적으로, 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대한 것보다 높은 친화도를 갖는 추가의 탄화수소, 예를 들어 C₄-아세틸렌을 포함한다.

[0043] 하나의 실시양태에서, 추출 칼럼으로부터의 저부 분획은 추출 및 예비탈기 칼럼 내로 이송된다. 추출 및 예비탈기 칼럼의 상부 부분은 스트리핑 섹션으로서 작용하며, 여기서 용매 중에 여전히 용해되어 있는 부탄 및 부텐 및 또한 다른 저비등물이 상단에서 제거 및 취출될 수 있다. 추출 및 예비탈기 칼럼으로부터의 오버헤드 생성물은 추출 칼럼 내로 다시 공급될 수 있다. 추출 및 예비탈기 칼럼의 저부에서 탈착되고 1,3-부타디엔 이외에도 C₄-아세틸렌 및 비닐시클로헥센을 소량 포함하는 조 1,3-부타디엔은 추출 및 예비탈기 칼럼으로부터 측부 인출 스트리밍으로서 취출될 수 있다. 비닐아세틸렌 등의 다양한 C₄ 성분을 여전히 포함하는 예비탈기된 용매가 추출 및 예비탈기 칼럼의 저부에서 얻어진다. 추출 및 예비탈기 칼럼은, 예를 들어, 20 내지 80°C의 저부 온도 및 3 내지 6 bar의 압력에서 작동될 수 있다.

[0044] 추출 및 예비탈기 칼럼의 저부에서 얻어진 예비탈기된 용매는 바람직하게는 탈기 칼럼 내로 공급되며, 여기서 선택적 용매가 1,3-부타디엔에 대한 것보다 높은 친화도를 갖는 추가의 탄화수소, 예를 들어 C₄-아세틸렌이 탈착된다. 바람직하게는 비닐시클로헥센이 또한 C₄-아세틸렌과 함께 탈착된다. 탈기 칼럼은, 예를 들어, 120 내지 200°C의 온도 및 1.2 내지 6 bar의 압력에서 작동될 수 있다.

[0045] C₄-아세틸렌 및 비닐시클로헥센을 포함하는 기체는 바람직하게는 탈기 칼럼으로부터 측부 인출 스트리밍으로서 취출된다. 예를 들어, 탈기 칼럼으로부터 측부 인출 스트리밍으로서 취출된 C₄-아세틸렌을 포함하는 기체는 선택적 용매의 회수를 위해 아세틸렌 스크러버에서 물로 스크러빙될 수 있다. 아세틸렌 스크러버는 탈기 칼럼의 측부 칼럼으로서 구성될 수 있다. 스크러빙 물은 용매 회로로, 예를 들어 탈기 칼럼 및/또는 추출 및 예비탈기 칼럼으로 재순환될 수 있다. C₄-아세틸렌을 포함하는 스크러빙된 기체에 의해 동반되는 수증기는 응축되고 전체적으로 또는 부분적으로 아세틸렌 스크러버로 재순환될 수 있다.

[0046] 단지 탈기 칼럼에서 탈착된 1,3-부타디엔의 부분을 회수하기 위해, 탈기 칼럼으로부터의 오버헤드 생성물은 압축되고 추출 및 예비탈기 칼럼으로 재순환될 수 있다. 탈기 칼럼으로부터의 오버헤드 생성물은, 압축 전에, 예

를 들어 직접 냉각기에 의해 적절히 냉각된다.

- [0047] 대안으로서, 탈기 칼럼으로부터의 오버헤드 생성물이 압력 증가 없이 추출 및 예비탈기 칼럼으로 재순환될 수 있도록, 탈기 칼럼은 추출 및 예비탈기 칼럼과 동일한 압력 수준에서 작동된다. 중합가능한 C₅-디엔, 예컨대 이소프렌 또는 시스--2-펜타디엔은 본 발명의 방법에서 예비증류와 같이 조기에 제거되기 때문에, 탈기 칼럼에서 오손 위험은 존재하지 않는다.
- [0048] 탈기된 선택적 용매가 탈기 칼럼의 저부에서 얻어지고, 이는 먼저 열 회수에 사용될 수 있고, 최종 냉각 후, 부분적으로는 추출 칼럼으로, 또한 부분적으로는 후-스크러빙 구역으로 (하기에 기재됨) 재순환된다.
- [0049] 다양한 C₄ 성분 및 비닐시클로헥센을 여전히 포함할 수 있는, 추출 및 예비탈기 칼럼으로부터의 저부 분획으로부터의 탈착된 조 1,3-부타디엔은, 바람직하게는 탈기된 선택적 용매로 후-스크러빙 구역에서, 또한 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기의 응축에 의해 얻어진 액체 1,3-부타디엔으로 정류 구역에서 연속적으로 처리된다. 후-스크러빙 구역에서, 조 1,3-부타디엔은 탈기된 선택적 용매와 접촉된다. 여기서는, 조 1,3-부타디엔 중에 여전히 포함된 C₄-아세틸렌이 추출된다. 후-스크러빙 구역으로부터 유출되는 용매는 추출 및 예비탈기 칼럼 내로 이송될 수 있다.
- [0050] 정류 구역에서, 아세틸렌이 분리된 조 1,3-부타디엔은, 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기의 응축에 의해 얻어진 액체 1,3-부타디엔으로 스크러빙된다. 정류 구역의 상단에서 얻어진 증기는 응축기에서 응축된다. 응축물의 일부는 환류 분할기를 통해 정류 구역으로 런백으로서 되돌아갈 수 있으며, 다른 부분은 순수 1,3-부타디엔으로서 배출된다. 환류의 결과로, 비닐시클로헥센 및 용매 잔류물은 응축되고, 정류 구역의 상단에서 얻어진 순수 1,3-부타디엔은 규격 기준을 충족시킨다.
- [0051] 후-스크러빙 구역 및 정류 구역은 별도의 칼럼에 의해 형성될 수 있다. 하나의 적합한 실시양태에서, 후-스크러빙 구역 및 정류 구역은, 칼럼의 본질적으로 종방향으로 전개되는 분할 벽에 의해 분리된 추출 및 예비탈기 칼럼의 상부 섹션에 형성된다. 이어서, 추출 및 예비탈기 칼럼의 상부 영역에서, 분할 벽은 칼럼의 종방향으로 배열되어 상부 섹션 내의 후-스크러빙 및 정류 구역 및 저부에서 분할 벽에 인접하고 탈착을 위해 제공되는 하부 섹션을 형성한다. 분할 벽은 바람직하게는, 후-스크러빙 및 정류 구역의 단면적이 추출 구역의 단면적보다 작도록 중앙으로부터 멀리 떨어져 배열된다.
- [0052] 정류 구역의 상단에서 응축된 순수 1,3-부타디엔의 수분 함량은 1,3-부타디엔 중의 물의 물리적 용해도에 상응한다. 대부분의 경우, 보다 낮은 수분 함량이 요망되거나 미리 정해진다. 이들 경우, 순수 1,3-부타디엔은 추가의 단계에서 물의 제거에 적용될 수 있다.
- [0053] 물을 제거하기 위해, 순수 1,3-부타디엔은, 예를 들어, 냉각될 수 있고; 이는 1,3-부타디엔 중의 물의 물리적 용해도를 감소시키고, 이제 더 이상 완전히 가용성이 아닌 물이 분리가능한 별도의 상을 형성한다. 대안으로서, 스트리핑 칼럼에서 물이 제거될 수 있다. 스트리핑 칼럼에서, 순수 1,3-부타디엔은, 스트리핑 칼럼의 저부에서 순수 1,3-부타디엔의 부분적 기화에 의해 얻어지는 스트리핑 증기에 의해 스트리핑된다. 스트리핑 칼럼의 상단에서 얻어진 증기는 응축되고, 응축물은 수성 상 및 유기 상으로의 상 분리에 적용된다. 유기 상은 스트리핑 칼럼 내로 런백으로서 이송될 수 있다. 탈수된 순수 1,3-부타디엔은 저부에서 취출된다. 순수 1,3-부타디엔의 다른 탈수 방법, 예를 들어 역삼투 또는 흡착도 마찬가지로 고려가능하다.
- [0054] 정류 구역의 상단에서 응축되지 않은 증기의 부분은 유출구 스트림으로서 취출된다. 유출구 스트림은 본질적으로 1,3-부타디엔과 미량의 수증기, 산소 및 불활성 기체로 이루어진다. 유출구 스트림은 산소 및 불활성 기체를 배출하기 위해 제공된다. 이러한 방식으로, 추출 및 예비탈기 칼럼 중의 산소 함량은 종래의 산소 검출기의 검출 한계 미만으로 될 수 있다. 보다 낮은 ppm 범위 또는 그 미만의 소량의 분자 산소의 존재는 칼럼 및 플랜트 구성요소에서의 부타디엔 중합체의 바람직하지 않은 형성의 주요 원인으로서 인식되었다.
- [0055] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 정류 구역으로부터의 유출구 스트림은 예비증류 칼럼의 오버헤드 응축기를 통해 예비증류 칼럼으로부터의 증기와 함께 이송된다. 정류 구역으로부터의 유출구 스트림은, 예를 들어, 예비증류 칼럼의 상단에 또는 응축기로의 공급 도관 내로 도입될 수 있다. 정류 구역으로부터의 유출구 스트림 중에 포함된 1,3-부타디엔은 이러한 방법 수행 방식에서 손실되지 않는다. 예비증류 칼럼의 오버헤드 응축기는, C₃-탄화수소는 오버헤드 스트림으로서 분리되면서 보다 고급 탄화수소는 응축되고 예비증류 칼럼으로 런백으로서 되돌아가는 방식으로 작동된다. 따라서, 1,3-부타디엔은 예비증류 칼럼의 오버헤드 응축기에서 질량밸런스에 있어 실질적으로 완전히 응축되고, 예비증류 칼럼 내로 유동되고, 그로부터 측부 스트림으로서 취출되

는 기체상 C₄ 분획의 부분을 형성한다.

[0056] 추가의 바람직한 실시양태에서, 추출 칼럼으로부터의 기체상 유출구 스트림이 또한 제공된다. 유출구는 바람직하게는 응축기에 또는 그의 하류에, 예를 들어 증류물 수집기에 배열되고, 즉 추출 칼럼의 오버헤드 응축기에서 응축되지 않은 남아있는 기체 구성성분이 배출된다. 이들 비-응축 구성성분은 본질적으로 부탄, 부텐, 불활성 기체, 예컨대 질소 및 부수적 양의 분자 산소로 이루어진다. 추출 칼럼으로부터의 유출구 스트림은 유리하게는, 탈기 칼럼에서 탈착되는 C₄-아세틸렌-포함 기체를 회석하는데 사용될 수 있다.

[0057] 조 C₄ 분획은 적어도 1,3-부타디엔 및 부텐을 포함한다. 대부분의 경우, 조 C₄ 분획은 1,3-부타디엔, 부탄, 부텐 및 C₄-아세틸렌을 포함한다. 많은 경우, 조 C₄ 분획은 1,3-부타디엔, 1,2-부타디엔, 부탄, 부텐 및 C₄-아세틸렌, C₃-탄화수소 및 C₅₊-탄화수소를 포함한다. 본 목적상, C₅₊-탄화수소는 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소이다.

[0058] 조 C₄ 분획은, 예를 들어, 나프타 크래커로부터의 조 C₄ 분획이다.

[0059] 나프타 크래커로부터의 전형적인 조 C₄ 분획은 중량 기준 퍼센트로 하기 조성을 갖는다:

[0060] 프로판 0 ~ 0.5

[0061] 프로펜 0 ~ 0.5

[0062] 프로파디엔 0 ~ 0.5

[0063] 프로핀 0 ~ 0.5

[0064] n-부탄 3 ~ 10

[0065] i-부탄 1 ~ 3

[0066] 1-부텐 10 ~ 20

[0067] i-부텐 10 ~ 30

[0068] 트랜스-2-부텐 2 ~ 8

[0069] 시스-2-부텐 2 ~ 6

[0070] 1,3-부타디엔 15 ~ 85

[0071] 1,2-부타디엔 0.1 ~ 1

[0072] 에틸아세틸렌 0.1 ~ 2

[0073] 비닐아세틸렌 0.1 ~ 3

[0074] C₅-탄화수소 0 ~ 0.5

[0075] 따라서, 나프타 크래커로부터의 조 C₄ 분획은 주로 부탄, 부텐 및 1,3-부타디엔을 포함한다. 추가로, 소량의 다른 탄화수소가 포함된다. C₄-아세틸렌은 때때로 5 중량% 이하, 또한 빈번하게는 2 중량% 이하의 비율로 포함된다.

[0076] 가능한 선택적 용매는, 일반적으로 분별분리하려는 혼합물의 비점보다 높은 비점 및 또한 단리 이중 결합 및 단일 결합에 대한 것보다 커뮤게이션된 이중 결합 및 삼중 결합에 대해 보다 높은 친화도를 갖는 물질 또는 혼합물, 바람직하게는 쌍극성 용매, 특히 바람직하게는 쌍극성 비-양성자성 용매이다. 장치 보호의 이유로, 부식성이 거의 없거나 부식성이 아닌 물질이 바람직하다. 본 발명의 방법에서 적합한 선택적 용매는, 예를 들어, 니트릴, 예컨대 아세토니트릴, 프로파이오니트릴, 메톡시프로파이오니트릴, 케톤, 예컨대 아세톤, 푸르푸릴 알콜, N-알킬-치환된 저급 지방산 아미드, 예컨대 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디에틸아세트아미드, N-포르밀모르폴린, N-알킬-치환된 시클릭 산 아미드 (락탐), 예컨대 N-알킬파롤리돈, 특히 N-메틸파롤리돈 (NMP)이다. 일반적으로 N-알킬-치환된 저급 지방산 아미드 또는 N-알킬-치환된 시클릭 산 아미드가 사용된다. 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 푸르푸릴 알콜 및 특히 N-메틸파롤리돈이 특히 유리하다.

- [0077] 그러나, 이를 용매의 서로와의, 예를 들어 N-메틸피롤리돈과 아세토니트릴의 혼합물, 및 이를 용매와 공용매, 예컨대 물, 및 알콜 (특히 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 것들), 예를 들어 메틸 알콜, 에틸 알콜, n-프로필 알콜, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 이소부틸 알콜, sec-부틸 알콜, tert-부틸 알콜, n-펜틸 알콜, 또는 지환족 알콜, 예컨대 시클로펜坦올, 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜 및/또는 tert-부틸 에테르, 예를 들어 메틸 tert-부틸 에테르, 에틸 tert-부틸 에테르, 프로필 tert-부틸 에테르, n-부틸 또는 이소부틸 tert-부틸 에테르의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0078] 본 발명의 방법의 하나의 바람직한 실시양태에서, 선택적 용매는 적어도 80 중량%의 N-메틸피롤리돈을 포함한다. 선택적 용매는 바람직하게는 85 내지 95 중량%의 NMP 및 5 내지 15 중량%의 물을 포함한다. 바람직하게는 수용액 중의, 특히 7 내지 9 중량%의 물, 특히 바람직하게는 8.3 중량%의 물을 갖는 N-메틸피롤리돈이 특히 유용하다.
- [0079] 추가로, 선택적 용매는, 특히, 억제제 또는 소포제 등의 보조제를 추가로 포함할 수 있다. 유기 2차 성분이 불순물로서 포함될 수 있다.
- [0080] 본 발명을 첨부 도면 및 하기 실시예에 의해 예시한다.
- [0081] 도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 바람직한 플랜트를 개략적으로 제시한다.
- [0082] 액체 조 C₄ 분획(1)이 예비증류 칼럼(K1) 내로 도입된다. 예비증류 칼럼(K1)은 중앙 섹션에서 예비증류 칼럼(K1)의 본질적으로 종방향으로 전개되는 분할 벽(2)에 의해 유입 영역(3) 및 축부 인출 영역(4)으로 분할된다. 유입 영역(3) 및 축부 인출 영역(4)은 각각 분할 벽(2)의 상단으로부터 하단까지 수직 방향으로 연장된다. 기체상 C₄ 분획(7)이 축부 인출 영역(4)으로부터 취출된다. 예비증류 칼럼(K1)으로부터의 증기는 오버헤드 응축기(5)를 통해 이송된다. 여기서 형성된 응축물은 예비증류 칼럼(K1)으로 되돌아간다. 증기의 비-응축 부분은 오버헤드 스트림(6)을 형성하고, 이는 예비증류 칼럼(K1)으로부터 저비등 분획으로서 취출된다. 추가로, 고비등 분획이 예비증류 칼럼(K1)으로부터 저부 스트림(9)으로서 취출된다. 예비증류 칼럼(K1)의 저부는 기화기(8)에 의해 가열된다.
- [0083] 기체상 C₄ 분획(7)은 추출 칼럼(K2)의 하부 섹션 내로 공급되고, 이 칼럼에서, 추출 칼럼(K2)의 상부 섹션 내로 공급된 탈기된 선택적 용매(10)와 접촉된다. 응축기(11)에서의 추출 칼럼(K2)으로부터의 증기의 응축은 부탄 및 부텐을 포함하는 오버헤드 분획(12) (라피네이트 I로서 공지됨) 및 또한 증기의 비-응축 부분(13)을 형성한다. 스트림(13)은 아세틸렌(32)에 대한 희석 기체로서 제공된다. 동시에, 스트림(13)은, 추출 칼럼(K2)의 기체 공간 내에서 문자 산소의 함량을 제어하기 위한 추출 칼럼(K2)에 대한 유출구 스트림이다. 추가로, 본질적으로 1,3-부타디엔 뿐만 아니라 비닐아세틸렌, 에틸아세틸렌 및 비닐시클로헥센 및 또한 부탄 및 부텐이 용해되어 있는 선택적 용매로 이루어진 저부 분획(14)이 얻어진다.
- [0084] 저부 분획(14)은 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 상부 섹션(15) 내로 도입된다. 후-스크러빙 구역(16A) 및 정류 구역(16B)은, 칼럼의 본질적으로 종방향으로 전개되는 분할 벽에 의해 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 상부 섹션으로부터 분리된다. 조 1,3-부타디엔의 상당 부분이 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 하부 섹션(18)에서 탈착된다. 후-스크러빙 구역(16A)에서, 조 1,3-부타디엔은, C₄-아세틸렌의 분리를 위해 축부 유입구(23)를 통해 공급된 탈기된 선택적 용매와 접촉된다. 정류 구역(16B)은 후-스크러빙 구역(16A) 위에 배열된다. 정류 구역(16B)은 다수의 이론단을 포함한다. 응축기(20)에서의 증기(19)의 응축은 액체 순수 1,3-부타디엔(21) 및 정류 증기의 비-응축 부분(38)을 형성한다. 1,3-부타디엔의 응축물(21)의 부분은 정류 구역으로 런백으로서 재순환된다. 여기에서, 1,3-부타디엔은, 비닐시클로헥센 등의 고비등물 및 선택적 용매의 잔류물의 분리를 위해 역류하는 응축물과 접촉된다. 1,3-부타디엔 응축물의 다른 부분(22)은 임의적 물 제거(K5)에 대한 순수 1,3-부타디엔으로서 공급된다. 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 저부는 기화기(25)에 의해 가열된다. 정류 증기의 비-응축 부분(38)은 예비증류 칼럼(K1)의 오버헤드 응축기(5) 내로 다시 공급된다.
- [0085] 부탄 및 부텐을 포함하며 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 상단에서 섹션(15)으로부터 배출되는 기체(17)는 추출 칼럼(K2)의 하부 섹션으로 재순환된다. 열역학적으로, 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 섹션(15) 및 추출 칼럼(K2)은 함께, 칼럼 높이의 이유로 수직으로 둘로 분할된 단일 추출 칼럼에 상응한다.
- [0086] 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 저부로부터의 예비탈기된 용매는 추가로 스트림(26)으로서 탈기 칼럼(K4) 내로 이송된다. 추가의 조 1,3-부타디엔은 탈기 칼럼(K4)에서 탈착되고, 이는 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 하부 섹션 내로 공급된다. 제시된 실시양태에서, 탈기 칼럼(K4)에서 탈착된 조 1,3-부타디엔은 도관(27), 임의적 배열의

직접 냉각기(K6) 및 응축기(31) 및 도관(24)을 통해 추출 및 예비탈기 칼럼(K3)의 하부 섹션 내로 이송된다. 냉각 매질은 도관(29 및 30)을 통해 도입되고 배출된다. 본질적으로 선택적 용매, 예를 들어 물 및 NMP의 성분으로 이루어진, 플랜트로부터의 응축물이 냉각 매질로서 제공된다. 탈기 칼럼(K4)의 저부는 기화기(37)에 의해 가열된다.

[0087] C_4 -아세틸렌 및 비닐시클로헥센 및 또한 1,3-부타디엔 및 선택적 용매, 예를 들어 물 및 NMP의 성분을 포함하는 기체(28)는, 탈기 칼럼(K4)으로부터 측부 인출 스트림으로서 취출된다. C_4 -아세틸렌 및 비닐시클로헥센을 포함하는 기체(28)는 아세틸렌 스크러버(K7)에서 도관(36)을 통해 공급된 물로 스크러빙된다. 아세틸렌 스크러버(K7)의 상단에서 얻어진 스트림(32)은 추출 칼럼(K2)으로부터의 유출구 스트림(13)으로 흐석된다. 응축가능한 구성성분 (주로 물 및 소량의 비닐시클로헥센)은 응축기(33)에서 응축되고 아세틸렌 스크러버(K7)로 런백(35)으로서 되돌아갈 수 있고; 아세틸렌 스크러버(K7)로부터의 배출물은 주로 가공처리된 폐수이고, 이는 상 분리에 적용되고 처분될 수 있다. 비-응축 구성성분은 스트림(34) (흐석 아세틸렌 스트림)으로서 배출된다.

[0088] 예를 들어, 스트리핑 칼럼으로서 구성되는, 임의적 물 제거(K5)에서, 물 상이 1,3-부타디엔(21)으로부터 분리된다.

[0089] 실시예 1

[0090] 본 발명의 방법을 도 1에 제시된 바와 같은 플랜트에 기초하여 시뮬레이션하였다. 바스프(BASF) 인-하우스 소프트웨어 케마심(Chemasim)을 시뮬레이션 계산에 사용하였고; 아스펜 플러스(Aspen Plus, 제조업체: 아스펜텍(AspenTech, 미국 매사추세츠 벌링تون) 또는 PRO II (미국 풀러턴)와 같은 상업적으로 입수 가능한 소프트웨어를 사용하여 유사한 결과를 얻었다. 파라미터의 세트는 종합적 평형 측정, 실험실 칼럼에서의 연구, 및 다양한 플랜트로부터의 작업 데이터에 기초하였다. 순수 1,3-부타디엔에 대한 표적 규격은, 적어도 99.5%의 1,3-부타디엔, 20 ppm 이하의 1,2-부타디엔, 20 ppm 이하의 아세틸렌이었다.

[0091] 1300 ppm의 C_3 -탄화수소, 2.0%의 n-부탄, 0.6%의 이소부탄, 19.0%의 n-부텐, 28.3%의 이소부텐, 5.5%의 트랜스-2-부텐, 4.4%의 시스-2-부텐, 39.0%의 1,3-부타디엔, 0.2%의 1,2-부타디엔, 1200 ppm의 1-부텐, 4500 ppm의 비닐아세틸렌 및 각 경우에 3000 ppm의 C_5 -탄화수소를 포함하는 조 C_4 분획을 가정하여 계산을 수행하였다.

[0092] 관련 스트림의 질량 유동 및 조성을 표 1에 요약하였다. 표에서 스트림의 명칭은 도 1에서의 명칭에 대한 것이다.

[0093] 표 1

실시예 1	스트림			
	1	7	9	22
질량 스트림 [kg/h]	32000	31585	550	12667
1,2-부타디엔 [중량%]	0.15	0.0012	8.66	0.0019
아세틸렌 [중량%]	0.57	0.57	0.36	0.02
C_{5+} 성분 [중량%]	0.30	0.002	45.00	
1,3-부타디엔 [중량%]	39.0	40.2	20.0	99.53

[0094]

[0095] 단일 고비등 유출구 스트림(9)을 통해 약 7 kg/h의 1,3-부타디엔 손실이 나타난다. C_5 성분의 함량 및 고비등 물로서의 1,2-부타디엔의 함량 (가장 분리하기 어려움) 둘 다 예비증류 칼럼에서 약 99%만큼 감소된다.

[0096] 비교 실시예

[0097] 선행 기술에 따른 방법을 시뮬레이션하였다. 조 C_4 분획의 조성 및 순수 1,3-부타디엔에 대한 표적 규격은 실시예 1에서의 것들에 상응하였다. 기초로서 사용된 플랜트는, 분할 벽(2)이 제공된 예비증류 칼럼(K1) 대신에 WO 2013/083536 A1에 따른 상류 중류 칼럼을 가졌고 액체 조 C_4 분획이 여기로 공급되었다. 추가로, 비교 실시예의 플랜트는 순수 중류 칼럼을 가졌다.

[0098] 관련 스트림의 질량 유동 및 조성을 표 2에 요약하였다.

[0099]

표 2

비교 실시예 2	스트림			
	조 C ₄ , 액체 ¹	조 C ₄ , 정제됨 ²	증류로부터의 저부 스트림. ³	순수 증류로부터의 저부 스트림. ⁴
질량 스트림 [kg/h]	32000	31743	110	69
1,2-부타디엔 [중량%]	0.15	0.14	40.00	40.00
아세틸렌 [중량%]	0.57	0.57	0.21	0.18
C ₅₊ 성분 [중량%]	0.30	0.13	8.38	30.18
1,3-부타디엔 [중량%]			29.88	14.88

[0100]

¹ 액체 조 C₄ 분획 (WO 2013/083536 A1의 도 1에서 참조 부호 1)

² 기체상 정제된 조 C₄ 분획 (WO 2013/083536 A1의 도 1에서 참조 부호 4)

³ 상류 증류 칼럼으로부터 얻어진 저부 스트림 (WO 2013/083536 A1의 도 1에서 참조 부호 3)

⁴ 순수 증류에서 얻어진 저부 스트림

[0105] 이 방법에서는, 2개의 C₅₊-포함 고비등 스트림 (이들은 폐기됨)이 얻어진다: 상류 증류 칼럼으로부터의 저부 스트림 및 순수 증류로부터 얻어진 저부 스트림. 약 43 kg/h의 1,3-부타디엔의 손실이 있다. 비교 실시예 2의 상류 증류 칼럼에서는, 단지 비교적 작은 비율의 C₅₊ 성분만이 분리되었다 (55%). C₅₊ 성분은 기체상 정제된 조 C₄ 분획을 통해 추출 칼럼 내로 훨씬 더 높은 비율로 연행되었다. 추가로, 보다 작은 비율의 1,2-부타디엔 (75%)이 비교 실시예 2의 상류 증류 칼럼에서 분리되었다. 그 결과, 20 ppm의 1,2-부타디엔 규격을 얻기 위해 비교 실시예에서는 순수 칼럼에서의 1,2-부타디엔의 추가의 제거가 필요하다. 이러한 추가의 후속 분리는 본 발명의 방법을 사용할 때에는 더 이상 필요하지 않다.

도면

도면1

