

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7055812号
(P7055812)

(45)発行日 令和4年4月18日(2022.4.18)

(24)登録日 令和4年4月8日(2022.4.8)

(51)国際特許分類

| | | | | |
|--------|------------------|-----|--------|--------|
| C 07 C | 7/08 (2006.01) | F I | C 07 C | 7/08 |
| C 07 C | 11/167 (2006.01) | | C 07 C | 11/167 |

請求項の数 10 (全16頁)

| | |
|-------------------|-----------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2019-540415(P2019-540415) |
| (86)(22)出願日 | 平成30年1月24日(2018.1.24) |
| (65)公表番号 | 特表2020-506184(P2020-506184) |
| (43)公表日 | A) 令和2年2月27日(2020.2.27) |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP2018/051613 |
| (87)国際公開番号 | WO2018/138100 |
| (87)国際公開日 | 平成30年8月2日(2018.8.2) |
| 審査請求日 | 令和2年12月11日(2020.12.11) |
| (31)優先権主張番号 | 17153120.5 |
| (32)優先日 | 平成29年1月25日(2017.1.25) |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧洲特許庁(EP) |

| | |
|----------|--|
| (73)特許権者 | 508020155 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ ピア B A S F S E ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ イッヒスハーフェン カール・ボッシュ - ストラーセ 3 8 |
| (74)代理人 | 100100354 弁理士 江藤 聰明 |
| (72)発明者 | ハイダ , ベルント ドイツ、6 7 1 5 8 エラーシュタット 、シュバイエラー シュトラーセ 2 6 |
| (72)発明者 | ケラー , トビアス ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒス ハーフェン、カール・ボッシュ - シュト 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 純粋な1, 3-ブタジエンを得る方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

純粋な1, 3-ブタジエンを粗C₄留分から選択性溶媒を用いる抽出蒸留によって単離する方法であって、以下の工程、

a) 液状の粗C₄留分を予備蒸留塔の流入領域に導入し、前記予備蒸留塔は当該予備蒸留塔の実質的に長手方向に配置された隔壁によって中間部で前記流入領域と側部抜き出し領域とに分割され、C₃-炭化水素を含む第一の低沸点留分を頂部流として抜き出し、ガス状のC₄留分を側部流として前記側部抜き出し領域から抜き出し、第一の高沸点留分を底部流として抜き出す工程、

b) 前記ガス状のC₄留分を少なくとも1つの抽出塔中で選択性溶媒と接触させ、ブタン及びブテンを含む頂部留分、及び1, 3-ブタジエン及び選択性溶媒を含む底部留分を得る工程、

c) 粗1, 3-ブタジエンを少なくとも1つのガス放出塔中で前記底部留分から脱着させ、ガス放出された選択性溶媒を得、且つ前記ガス放出された選択性溶媒を前記抽出塔に再循環させる工程、及び

d) 前記粗1-3-ブタジエンの少なくとも一部を精製蒸留塔に供給し、第二の高沸点留分を分離し、ガス状のページ流を抜き出して、第二の高沸点留分を前記予備蒸留塔の下方区域に再循環させる工程、

e) 酸素含有量を所定の濃度限界未満に保つため、ガス状のページ流が、精製蒸留塔から排出され、及び前記精製蒸留塔からの前記ガス状のページ流が前記予備蒸留塔からの蒸気

と一緒に前記予備蒸留塔の頂部凝縮器を通って運ばれる工程、
を含む方法。

【請求項 2】

前記脱着された粗 1 , 3 - ブタジエンを部分的に凝縮し、前記粗 1 , 3 - ブタジエンの凝縮された部分を還流として前記ガス放出塔に運び、前記粗 1 , 3 - ブタジエンの他の部分をガス状形態で前記精製蒸留塔に供給する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ガス状の C 4 留分を前記選択性溶媒と、抽出塔において、及び抽出及び予備ガス放出塔の上方区域において接触させ、前記粗 1 , 3 - ブタジエンを、前記抽出及び予備ガス放出塔の下方区域及びガス放出塔で底部留分から脱着させる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記粗 1 , 3 - ブタジエンが、後スクラビング圏でガス放出された選択性溶媒と接触され
及び

前記後スクラビング圏が、前記塔の実質的に長手方向に延びる隔壁によって分離された前記抽出及び予備ガス放出塔の上方区域である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記脱着された粗 1 , 3 - ブタジエンを部分的に凝縮し、前記粗 1 , 3 - ブタジエンの凝縮された部分を還流として前記後スクラビング圏に運び、前記粗 1 , 3 - ブタジエンの他の部分をガス状形態で前記精製蒸留塔に供給する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

C 4 - アセチレンを含むガスも前記底部留分から脱着させる、請求項 2 から 5 に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記 C 4 - アセチレンを含むガスを、前記ガス放出塔からの側部抜水流として抜き出す、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 C 4 - アセチレンを含むガスを、前記抽出塔からの蒸気の凝縮されない構成成分で希釈する、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記粗 C 4 - 留分が、

- 1 5 ~ 8 5 質量 % の 1 , 3 - ブタジエン、
- 4 ~ 1 3 質量 % のブタン、
- 2 4 ~ 6 4 質量 % のブテン、
- 0 . 2 ~ 0 . 5 質量 % の C 4 - アセチレン、
- 0 . 0 1 ~ 2 . 0 質量 % の C 3 - 炭化水素、及び
- 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % の C 5 + - 炭化水素

を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記選択性溶媒が少なくとも 8 0 質量 % の N - メチルピロリドンを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、粗 C 4 留分から純粋な 1 , 3 - ブタジエンを単離する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

1 , 3 - ブタジエンは一般に、C 4 留分、すなわち C 4 - 炭化水素、特に 1 - ブテン、i - ブテン及び 1 , 3 - ブタジエンが優勢を占める炭化水素の混合物から産業的に得られる。

【0 0 0 3】

C 4 留分は、例えば、エチレン及びプロピレンの熱分解による製造で、通常は蒸気クラッ

カーデ、特にナフサ又はガスクラッカーで得られる。さらに、1, 3 - ブタジエンを含有するC₄留分は、n - プタン及び/又はn - プテンの接触脱水素で得られる。n - プテンから1, 3 - ブタジエンへの酸化的脱水素のための出発ガス混合物として、n - プテンを含む任意の混合物を使用することが可能である。n - プテンを含み、n - プテンから1, 3 - ブタジエンへの酸化的脱水素において出発ガスとして使用されるガス混合物は、n - プタンを含むガス混合物の非酸化的脱水素によって製造することができる。1, 3 - ブタジエンを含有するC₄留分はその後、粗C₄留分と称される。それらは、少量のC₃ - 及びC₅ - 炭化水素だけでなく、一般にアセチレン（メチルアセチレン、エチルアセチレン及びビニルアセチレン）も含む。

【0004】

粗C₄留分からまず粗1, 3 - ブタジエンを得、次いでその粗1, 3 - ブタジエンをさらに精製してそこから純粋な1, 3 - ブタジエンを単離する、特定の工程段階の一連によつて、粗C₄留分から純粋な粗C₄留分を単離できることは、一般に知られている。粗1, 3 - ブタジエンは、約90 ~ 99.5質量%の1, 3 - ブタジエン、特に98 ~ 99質量%の1, 3 - ブタジエンを含む混合物である。純粋な1, 3 - ブタジエンに要求される規格はしばしば、純粋な1, 3 - ブタジエンの質量に対し、99.6質量%の1, 3 - ブタジエン最小含有量、及び各場合とも20 ppmのアセチレン及び1, 2 - ブタジエン最大許容含有量とされる。

【0005】

C₄留分からの1, 3 - ブタジエンの単離は、成分の相対的な揮発性の差が小さいので、複雑な分離作業である。従って、抽出蒸留、すなわち、分画されるべき混合物よりも高い沸点を有し、分離されるべき成分の相対的な揮発性の差を増大させる、選択性溶媒を添加した蒸留が行われる。このようにして得られた粗1, 3 - ブタジエンは、要求される規格を満たすために、蒸留により精製されて純粋な1, 3 - ブタジエンをもたらす。

【0006】

例えば、WO 2011 / 110562 A1によると、粗C₄留分が選択性的に水素化され、その後高沸点構成成分が選択性的に水素化されたC₄留分から分離され、次いで残りのC₄留分が抽出蒸留によってさらに後処理されて粗1, 3 - ブタジエンが得られる。粗1, 3 - ブタジエンを精製蒸留（pure distillation）によってさらに精製して、純粋な1, 3 - ブタジエンを得る。

【0007】

DE 10105660は、粗1, 3 - ブタジエンをC₄留分から選択性溶媒を使用して抽出蒸留によって得るための方法を開示している。この方法は、隔壁（T）が塔の長手方向に配置されて第一の小領域（A）、第二の小領域（B）及び下方結合塔領域（C）を形成し、抽出洗浄塔（K）が先行する隔壁塔（TK）内で行われる。

【0008】

WO 2013 / 083536によると、ガス状の精製された粗C₄留分が抽出蒸留のための供給流として供給される。ここで、液状の粗C₄留分が蒸留塔の上部3分の1に導入されて濃縮区域と蒸留分離区域を形成し、C₃ - 炭化水素を含む頂部流、C₄ - オリゴマー及び - ポリマー及びC₅ + - 炭化水素を含む底部流が蒸留塔から抜き出され、ガス状の精製された粗C₄留分が蒸留分離区域から側部流として抜き出される。

【0009】

選択性溶媒を使用するC₄留分の抽出蒸留のための全ての工程に共通しているのは、選択性溶媒がC₄留分の成分を負荷されることである。分画されるべき蒸気形態のC₄留分を液状の選択性溶媒に対して向流で、適した熱力学的条件下、一般に低温、通常20 ~ 80 °Cの範囲で、且つ適度な圧力で、高頻度で約3 ~ 約6バールで伝導することで、選択性溶媒はC₄留分に対してより高い親和性を有する。一方で、選択性溶媒がより低い親和性を有する成分は蒸気相に留まり、頂部流として抜き出される。その後、成分は適した熱力学的条件下で、すなわち、より高温及び/又はより低圧下で、負荷された溶媒流中の選択性溶媒から留分的に遊離する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

1 , 3 - ブタジエンは重合性化合物であり、プラントの様々な領域に望ましくないポリマー堆積物を形成する可能性がある。これらの付着物は、分子量及び架橋度に応じて、ゴム様又は脆いもの（ポップコーンポリマーとして知られる）である可能性がある。ゴム様堆積物は熱伝達を妨げ、導管の断面積減少につながる。ポップコーンポリマーの形成は、プラントの内部に深刻な損傷を引き起こし、凝縮器及び導管の破裂を招く可能性がある。堆積物は、塔及びパイプから定期的に除去しなければならず、これは多大な労力と中断時間を伴い、損失につながる。

【 0 0 1 1 】

より低い ppm 範囲以下の少量の分子状酸素の存在は、ポリマーが形成される主な原因として認識されている。分子状酸素は、例えば遊離ラジカル開始剤として過酸化ブタジエン又はヘマタイトを介して、1 , 3 - ブタジエンの遊離ラジカル重合を引き起こす可能性がある。分子状酸素は、プラント部分のわずかな漏出口さえ通り、及び工程に導入された流れを介して、プラントに入り込む。

10

【 0 0 1 2 】

酸素含有量を所定の濃度限界未満に保つため、酸素、窒素及び他の不活性ガスが集まる様々な凝縮器から定期的又は連続的に、気相の一部を工程からバージ流（通気）として排出することができる。バージ流を用いる工程から、非常に低い濃度でしかその中に含まれない分子状酸素及び不活性ガスに加え、相当量の価値ある生成物が失われる。従って、関連するプラント部分の酸素検出器によって酸素含有量を観察し、バージ流を、酸素含有量を濃度限界未満に保つと同時に C₄ 損失を最小限に保つのに必要な量に制限することが不可欠である。よって、プラントから意図的に通気できるガス量を経験的に決定することが可能である。酸素測定をベースとするバージ流の制御された排出の場合、バージ流中 3 ~ 10 ppm の残留酸素含有量が通常は規定されている。不利な点は、酸素検出器が誤動作を起こしやすく、高度な保守を必要とすることである。

20

【 0 0 1 3 】

ほとんどの場合、C₄ - アセチレンを含むガスもまた、抽出蒸留工程で粗 1 - 3 - ブタジエンとは別個に脱着される。C₄ - アセチレンは化学的に不安定で爆発性があるので、安全上の理由から、C₄ - アセチレンを含むガスは別の内部工程流で希釈し、C₄ - アセチレンの濃度が分解危険濃度、例えば 1 . 7 絶対バールで 30 ~ 40 体積% 未満に確実に留まるようにするのが常道である。例えば、抽出塔からのラフィネート 1 を実質的に含む蒸気流が、希釈ガスとして使用される。C₄ - アセチレンを含む希釈ガスは通常クラッカー原料に混合され、時には熱的に利用されるか又はフレアに送られる。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【 0 0 1 4 】**

【文献】 WO 2011 / 110562 A1

【 0 0 1 5 】

【文献】 DE 10105660

【 0 0 1 6 】

【文献】 WO 2013 / 083536

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【 0 0 1 7 】**

本発明の目的は、粗 C₄ 留分から純粋な 1 , 3 - ブタジエンを単離するための効率的な方法、特に製造運転を長期間維持することができ、それにもかかわらず純粋な 1 , 3 - ブタジエンの高収率が達成される方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【 0 0 1 8 】**

この目的は、純粋な 1 , 3 - ブタジエンを粗 C₄ 留分から、選択性溶媒を使用する抽出蒸

50

留によって単離する方法であって、以下の工程、

a) 粗 C₄ 留分を予備蒸留塔に導入し、C₃ - 炭化水素を含む低沸点留分を頂部流として抜き出し、ガス状のC₄ 留分を側部流として抜き出し、第一の高沸点留分を底部流として抜き出す工程、

b) ガス状のC₄ 留分を少なくとも1つの抽出塔中で選択性溶媒と接触させ、ブタン及びブテンを含む頂部留分、及び1，3 - ブタジエン及び選択性溶媒を含む底部留分を得る工程、

c) 粗1，3 - ブタジエンを少なくとも1つのガス放出塔(回収塔)中で底部留分から脱着させ、ガス放出された選択性溶媒を得、且つそのガス放出された選択性溶媒を抽出塔に再循環させる工程、及び

d) 粗1 - 3 - ブタジエンの少なくとも一部を精製蒸留塔に供給し、第二の高沸点留分を分離し、ガス状の出口流(ページ流)を抜き出す工程、

を含む方法により、達成される。

【発明を実施するための形態】

【0019】

資本コストの理由から、1つの抽出塔を使用するのではなく、2つの塔を、それらが2倍の数の理論的棚段を有する塔に熱力学的に対応するように連結することが有利であり得る。抽出塔及びガス放出塔は各々、全体的に又は部分的に統合されて、統合された抽出及びガス放出塔にすることもできる。抽出塔及びガス放出塔に、(a)さらなる抽出塔(複数可)が先行する、及び/又は(a)さらなるガス放出塔(複数可)が続く、ことができる。統合された抽出及びガス放出塔の下流にさらなるガス放出塔が設置される場合、本明細書における統合された塔の場合は、抽出及び予備ガス放出塔(予備回収塔)を参照する。

【0020】

本発明の方法の好ましい実施形態では、分子状酸素の濃度を所定の濃度限界未満に保つのに必要な、塔からのガス状のページ流は、工程において他の成分の排出のためにいずれの場合も提供される出口に集約される。関連する流れは、従来のページ流と比較して体積的に大きい流れであるので、酸素含有量を、慣例的に観察される3~10 ppmではなく、産業界で慣例の酸素検出器の検出限界未満に確実に保つことが可能である。

【0021】

精製蒸留塔からのページ流は、予備蒸留塔からの蒸気と一緒に予備蒸留塔の頂部凝縮器を通って運ばれることが好ましい。これにより、精製蒸留塔中の微量の酸素の出口としての役目を果たし、精製蒸留塔中の酸素含有量を従来の酸素検出器の検出限界未満に下げるために、精製蒸留塔からのページ流の体積流量を上昇させることができる。精製蒸留塔からのページ流中に含まれる1，3 - ブタジエンは予備蒸留塔の頂部凝縮器中で凝縮し、工程において保持される。

【0022】

粗1，3 - ブタジエンがガス放出塔からガス状形態で抜き出されてガス状形態で精製蒸留塔へ供給される場合、粗1，3 - ブタジエンが脱着されるガス放出塔からの専用ページ流は不要となる。ここで、脱着された粗1，3 - ブタジエンは部分的に凝縮され、粗1，3 - ブタジエンの凝縮された部分は還流(runback)としてガス放出塔及び/又は以下に記載する後スクラビング圏に運ばれ、粗1，3 - ブタジエンの他の部分はガス状形態で精製蒸留塔(純蒸留塔)に供給される。ガス状形態で抜き出された粗1，3 - ブタジエンの体積流量は、酸素のための従来のページ流の体積流量の何倍もある。このようにして、ガス放出塔中の酸素含有量は、従来の酸素検出器の検出限界未満に下げることができる。

【0023】

さらに、抽出塔からの酸素及び不活性ガスのためのページ流としての役目を同時に果たす流れを、C₄ - アセチレンのための希釈ガスとして使用することが提案される。C₄ - アセチレンを含むガスは、好ましくは抽出圏からの蒸気の凝縮されない構成成分で希釈される。すなわち、出口は抽出塔の蒸気空間ではなく、抽出塔の凝縮器に又はその下流に、これが特大のページ流としての役目を同時に果たすように配置される。ページ流を介したC

10

20

30

40

50

4の損失はこのように、もはや生じない。

【0024】

粗C₄留分は一般に液体の形態で予備蒸留塔に導入される。C₃-炭化水素を含む低沸点物留分は、頂部流として抜き出される。ガス状のC₄留分は、側部流として予備蒸留塔から抜き出される。第一の高沸点留分は、底部流として予備蒸留塔から抜き出される。予備蒸留塔は、粗C₄留分の予備精製及び気化を同時にもたらす。精製された粗C₄留分のための別個の気化器はもはや必要ではない。予備蒸留塔は、例えば、50~80の底部温度及び4~8バールの圧力で運転することができる。本明細書に示す圧力は全て絶対圧力である。

【0025】

粗C₄留分に含まれるC₅₊-炭化水素の主な割合及び粗C₄留分に含まれるC₄-オリゴマー及びC₄-ポリマーは、第一の高沸点留分を介して排出することができる。より少量のC₅₊成分、特に重合性C₅-ジエン、例えばイソブレン又はシス-2-ペントジエンなどは、予備蒸留から抽出蒸留へと運ばれるので、これらは選択性溶媒中により少ない程度で蓄積する。カルボニル、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン又はアクロレインなども第一の高沸点留分を介して排出される。

10

【0026】

液状の粗C₄留分は、有利には、側部で予備蒸留塔に供給されて、入口の上方に位置する濃縮区域と入口の下方に位置する回収区域(蒸留分離区域)とを形成する。予備蒸留塔は好ましくは棚板塔である。棚板塔は、特に、30~100個の実用棚板、又は特に好ましくは50~70個の実用棚板を有する。側部入口は、上方に位置する棚板の数と下方に位置する棚板の数とを20:80~80:20の比率で分割することが好ましい。

20

【0027】

好ましい実施形態では、予備蒸留塔は、予備蒸留塔の実質的に長手方向に配置された隔壁によって、中間部で流入領域と側部抜き出領域とに分割されている。液状の粗C₄留分は流入領域に導入され、ガス状のC₄留分は側部抜き出領域から抜き出される。粗C₄留分の成分は、それらが隔壁の下縁又は上縁にかけて流れる際に、下方に流れる凝縮物及び上昇する蒸気から分離されるので、側部抜き出入口及び側部流に直接達することはできない。隔壁は一般に4~40個の棚板、好ましくは6~30個の棚板にわたって延びる。

30

【0028】

別の実施形態では、予備蒸留塔は、隔壁を有しない蒸留塔として構成することもできる。次いで、ガス状のC₄留分は、粗C₄留分のための入口よりも下で抜き出される。これにより、粗C₄留分の成分が側部抜き出入口及び側部流に直接達しないことを確実にする。

【0029】

このようにして得られたガス状の精製されたC₄留分は、少なくとも1つの抽出塔中で選択性溶媒と接触させられ、ブタン及びブテンを含む頂部留分、及び1,3-ブタジエン、C₄-アセチレン及び選択性溶媒を含む底部留分が得られる。ガス状のC₄留分は通常、抽出塔(複数可)の少なくとも1つの区域において、ガス状のC₄留分を選択性溶媒に対して向流で運ぶことによって、選択性溶媒と接触させる。

40

【0030】

抽出塔における圧力及び温度は、選択性溶媒が1,3-ブタジエン、特にブタン及びブテンに対するよりも低い親和性を有するC₄留分の成分が、ほとんど気相に留まる一方で、1,3-ブタジエン及びアセチレン、及び選択性溶媒が1,3-ブタジエンに対するよりも高い親和性を有するさらなる炭化水素が、選択性溶媒によって実質的に完全に吸収されるように、設定する。抽出塔は、例えば、20~80の温度及び3~6バールの圧力で運転することができる。このようにして、ブタン及びブテンを含む頂部留分、及び1,3-ブタジエン、C₄-アセチレン及び選択性溶媒を含む底部留分が得られる。ブタン及びブテンは頂部から抜き出される。頂部留分は通常ラフィネート1と称される。

【0031】

50

底部留分は、溶媒及び 1 , 3 - プタジエンだけでなく、一般に、選択性溶媒が 1 , 3 - プタジエンに対するよりも高い親和性を有するさらなる炭化水素、例えば C₄ - アセチレンも含む。このため、選択性溶媒に吸収された炭化水素が選択性溶媒に対するそれらの親和性の逆の順序で脱着される、分画脱着 (fractional desorption) が通常行われる。よって、粗 1 , 3 - プタジエンだけでなく、好ましくは C₄ - アセチレン、特にビニルアセチレンを別個の留分として含むガスも、底部留分から脱着される。

【 0 0 3 2 】

一実施形態では、底部留分は抽出及び予備ガス放出塔に導入される。抽出及び予備ガス放出塔の上方部分は蒸留分離区域（回収区域）として作用し、そこで、なお溶剤中に溶解しているブタン及びブテン、及び他の低沸点物も、動かして頂部で抜き出すことができる。
抽出及び予備ガス放出塔からの頂部生成物は、抽出塔に供給し戻すことができる。1 , 3 - プタジエンと一緒に少量のメチルアセチレン、1 , 2 - プタジエン及び C₅₊ - 炭化水素を含む粗 1 , 3 - プタジエンは、抽出及び予備ガス放出塔からの側部抜出現として抜き出すことができる。様々な C₄ 成分、例えばビニルアセチレンなどを含む予備脱ガス溶媒は、抽出及び予備ガス放出塔の底部で得られる。抽出及び予備ガス放出塔は、例えば、20 ~ 80 の底部温度及び 3 ~ 6 バールの圧力で運転することができる。

10

【 0 0 3 3 】

抽出及び予備ガス放出塔からの底部で得られた予備脱ガス溶媒は、選択性溶媒が 1 , 3 - プタジエンに対するよりも高い親和性を有するさらなる炭化水素、例えば C₄ - アセチレンが脱着されるガス放出塔に運ばれるのが好ましい。ガス放出塔は、例えば 120 ~ 200 の温度及び 1 . 2 ~ 6 バールの圧力で運転することができる。

20

【 0 0 3 4 】

C₄ - アセチレンを含むガスは、好ましくはガス放出塔から側部抜出現として抜き出される。例えば、ガス放出塔から側部抜出現として抜き出される C₄ - アセチレンを含むガスは、選択性溶媒を回収するためにアセチレン洗浄で水を用いて洗浄することができる。アセチレン洗浄はガス放出塔の側部塔として構成することができる。洗浄水は、例えば、ガス放出塔及び / 又は抽出及び予備ガス放出塔に入れて、溶媒回路に再利用することができる。C₄ - アセチレンを含む洗浄ガスによって同伴される水蒸気は凝縮され、その全部又は一部がアセチレン洗浄に再循環され得る。

30

【 0 0 3 5 】

ガス放出塔でのみ脱着される 1 , 3 - プタジエンのその部分を回収するために、ガス放出塔からの頂部生成物を圧縮して抽出及び予備ガス放出塔に再循環させることができる。ガス放出塔からの頂部生成物は、例えば直接冷却器によって、圧縮前に適切に冷却される。

【 0 0 3 6 】

回収された選択性溶媒がガス放出塔の底部で得られ、これをまず熱回収のために使用し、最終冷却後に、以下に記述するように抽出塔及び任意に後スクラビング圏に再循環させることができる。

【 0 0 3 7 】

一般に、粗 1 , 3 - プタジエンは、後スクラビング圏において回収された選択性溶媒で処理される。これは、粗 1 , 3 - プタジエンが精製蒸留塔に入る前に、粗 1 , 3 - プタジエン中になお含まれている C₄ - アセチレンが洗い流されるという利点を有する。後スクラビング圏から流れ落ちる溶媒は、抽出及び予備ガス放出塔に導入することができる。

40

【 0 0 3 8 】

後スクラビング圏は、別個の塔、例えば、抽出及び予備ガス放出塔に割り当てられた側部塔によって形成されることがある。適切な実施形態では、後スクラビング圏は、塔の実質的に長手方向に延びる隔壁によって分離された抽出及び予備ガス放出塔の上方区域によって形成される。抽出及び予備ガス放出塔の上方領域には、次いで、隔壁が塔の長手方向に配置されて、抽出の役割を果たす第一の上方区域、後スクラビング圏を形成する第二の上方区域、及び底部で隔壁に隣接し脱着の役割を果たす第三の区域を形成する。隔壁は、後スクラビング圏の断面積が抽出圏の断面積よりも小さくなるように、非中心的に配置さ

50

れることが好ましい。

【0039】

粗1, 3-ブタジエンの少なくとも一部は、精製蒸留塔に供給される。精製蒸留塔において、純粋な1, 3-ブタジエンが単離されると共に、第二の高沸点留分が分離される。第二の高沸点留分は、精製蒸留塔の底部から抜き出される。さらに、精製蒸留塔からページ流が抜き出される。精製蒸留塔からのページ流は、実質的に微量の水蒸気、酸素及び不活性ガスを有する1, 3-ブタジエンからなる。精製蒸留塔からのページ流は、酸素及び不活性ガスを排出する役目を果たす。

【0040】

精製蒸留塔は、例えば、40~80 の底部温度及び2~8バールの圧力で運転することができる。

10

【0041】

精製蒸留塔からのページ流は精製蒸留塔の頂部で抜き出すことができ、純粋な1, 3-ブタジエンは精製蒸留塔からの側部流として抜き出すことができる。このようにして、1, 3-ブタジエン中の水の物理的溶解度よりも低い水含有量を有する純粋な1, 3-ブタジエンを得ることができる。

【0042】

有利な実施形態では、ページ流及び純粋な1, 3-ブタジエンを精製蒸留塔からの頂部蒸気として一緒に抜き出し、純粋な1, 3-ブタジエン及び水を頂部蒸気から凝縮させる。凝縮されない構成成分は、精製蒸留塔からページ流として排出されるか、又は以下に記載するように再循環される。凝縮した純粋な1, 3-ブタジエンの副流は、相分離後、ランバックとして精製蒸留塔へ導入され、他の部分は純粋な1, 3-ブタジエンとして抜き出される。このようにして得られた純粋な1, 3-ブタジエンの水含有量は、1, 3-ブタジエン中の水の物理的溶解度に対応する。

20

【0043】

本発明の方法の好ましい実施形態では、精製蒸留塔からのページ流は予備蒸留塔からの蒸気と一緒に予備蒸留塔の頂部凝縮器を通って運ばれる。一般に、精製蒸留塔は予備蒸留塔よりも幾分低い圧力で運転される。次いで、ページ流は、精製蒸留塔から圧力勾配に逆らってページ流を運ぶために、例えば送風機又は圧縮機によって、活発に運ばれる。精製蒸留塔からのページ流は、例えば、頂部で予備蒸留塔に導入することができ、又は凝縮器への供給導管に導入することができる。この実施形態は、精製蒸留塔中の微量の酸素のためのページ流としての役目を果たし、精製蒸留塔中の酸素含有量を従来の酸素検出器の検出限界未満に下げるために、精製蒸留塔からのページ流の体積流量を広い範囲内で増加させることを可能にする。最後に、ページ流は酸素の出口の役目も果たす。これにより、精製蒸留塔中に存在する1, 3-ブタジエンの重合傾向が低下し、その結果として、製造運転を今度はより長く維持することができる。精製蒸留塔からのページ流中に含まれる1, 3-ブタジエンは、この運転様式では失われない。予備蒸留塔の頂部凝縮器は、C₃-炭化水素が頂部流として分離される一方、高級炭化水素が凝縮されて予備蒸留塔へのランバックとして導入されるように運転される。従って、1, 3-ブタジエンは予備蒸留塔の頂部凝縮器中で物質収支当たり完全に凝縮し、予備蒸留塔に流入して、そこから側部流として抜き出されるガス状のC₄留分の一部を形成する。

30

【0044】

本発明の方法の好ましい実施形態では、第二の高沸点留分は、予備蒸留塔の下方区域に再循環される。第二の高沸点留分に任意に含まれる1, 3-ブタジエンは、この運転様式では失われない。これは、精製蒸留塔の運転におけるさらなる自由度、例えば粗C₄留分の組成の変化に柔軟に対応する機会を生み出し、プラントのエネルギー消費を最小限に抑える。精製蒸留塔の底部をより柔軟に加熱することが可能である。例えば、得られる純粋な1, 3-ブタジエン中の高沸点不純物の含有量が増加することが判明した場合、精製蒸留塔の底部への熱供給を低下させることができる。これにより、高沸点物が精製蒸留塔においてあまり強く動かされなくなる。しかしながら、次いで1, 3-ブタジエンがより強く

40

50

動かされる。結果として、純粋な 1, 3 - ブタジエンの含有量は、精製蒸留塔からの底部で増加する。しかしながら、塔の底部に集まる第二の高沸点留分は廃棄されずに、この好ましい実施形態では、予備蒸留塔の下方区域に再循環されるので、この 1, 3 - ブタジエンの含有量は失われない。そうでなければ、精製蒸留塔の底部への熱供給が減少するときに典型的に生じる純粋な 1, 3 - ブタジエンの損失は、よって、これにより回避される。時折底部加熱の調整を必要とする現実的な運転条件下では、これは、粗 C₄ 留分中に含まれる 1, 3 - ブタジエンをベースとする、純粋な 1, 3 - ブタジエンの純度を損うことのない、純粋な 1, 3 - ブタジエンの収率のさらなる増加というさらなる利点を提供する。これにより、工程がより効率的になり、さらなる自由度があるので、工程はより簡易且つ柔軟に運転できるようになる。

10

【0045】

さらに好ましい実施形態では、精製蒸留塔に供給される粗 1, 3 - ブタジエンは、ガス状形態で抽出及び予備ガス放出塔から抜き出され、ガス状形態で精製蒸留塔に導入される。後スクラビング圏が設けられている場合には、抽出及び予備ガス放出塔から後スクラビング圏を通る精製蒸留塔への連続的なガス経路がある。粗 1, 3 - ブタジエンは部分凝縮器中で部分的に凝縮され、粗 1, 3 - ブタジエンの凝縮された部分はランバックとして塔又は後スクラビング圏へ供給される。粗 1, 3 - ブタジエンの凝縮されない部分は、ガス状形態で精製蒸留塔に供給される。分子状酸素及び不活性ガスがガス状の粗 1, 3 - ブタジエンと共に抜き出されるので、抽出及び予備ガス放出塔からのガス状のバージ流は、もはや必要ではない。ガス状形態で抜き出された粗 1, 3 - ブタジエンの体積流量は、酸素及び不活性ガス用の従来のバージ流の体積流量の何倍もある。よって、抽出及び予備ガス放出塔中の酸素含有量は、従来の酸素検出器の検出限界未満に下がることができる。精製蒸留塔からのバージ流は、ガス状形態の粗 1, 3 - ブタジエンを介して精製蒸留塔に導入された分子状酸素のための出口としての役目を果たす。よってこの実施形態は、精製蒸留塔からのバージ流が予備蒸留塔からの蒸気と一緒に予備蒸留塔の頂部凝縮器を通って運ばれる場合に、特に好ましい。そして精製蒸留塔への分子状酸素の追加導入は、精製蒸留塔の頂部で抜き出されるバージ流の量を増加させ、よってこれを介してより多くの分子状酸素を抜き出すことにより、特に経済的に補償できる。

20

【0046】

さらなる好ましい実施形態では、抽出塔からのガス状のバージ流が提供される。出口は、凝縮器に又はその下流に、例えば蒸留物捕集器、すなわち抽出塔の頂部凝縮器で凝縮されない残りのガス構成成分が排出されるところに配置するのが好ましい。これらの凝縮されない構成成分は、実質的にブタン、ブテン、窒素などの不活性ガス、及び少量の分子状酸素からなる。抽出塔からのバージ流は、ガス放出塔で脱着されて C₄ - アセチレンを含むガスを希釈するために有利に使用することができる。

30

【0047】

粗 C₄ 留分は、少なくとも 1, 3 - ブタジエン、ブタン、ブテン及び C₄ - アセチレンを含む。多くの場合、粗 C₄ 留分は、1, 3 - ブタジエン、ブタン、ブテン及び C₄ - アセチレン、C₃ - 炭化水素及び C₅ + - 炭化水素を含む。

40

【0048】

粗 C₄ 留分は、例えばナフサクラッカーからの粗 C₄ 留分である。

【0049】

ナフサクラッカーからの典型的な粗 C₄ 留分は、質量パーセントで次に示す成分を有する。

【0050】

| | |
|---------|-----------|
| プロパン | 0 ~ 0 . 5 |
| プロペン | 0 ~ 0 . 5 |
| プロパジエン | 0 ~ 0 . 5 |
| プロピン | 0 ~ 0 . 5 |
| n - ブタン | 3 ~ 1 0 |
| i - ブタン | 1 ~ 3 |

50

| | |
|----------------|-----------|
| 1 - プテン | 1 0 ~ 2 0 |
| i - プテン | 1 0 ~ 3 0 |
| トランス - 2 - プテン | 2 ~ 8 |
| シス - 2 - プテン | 2 ~ 6 |
| 1 , 3 - ブタジエン | 1 5 ~ 8 5 |
| 1 , 2 - ブタジエン | 0 . 1 ~ 1 |
| エチルアセチレン | 0 . 1 ~ 2 |
| ビニルアセチレン | 0 . 1 ~ 3 |
| C 5 - 炭化水素 | 0 ~ 0 . 5 |

【 0 0 5 1 】

10

ナフサクラッカーからの粗 C 4 留分はこのように、主にブタン、ブテン及び 1 , 3 - ブタジエンを含む。さらに、少量の他の炭化水素が含まれる。C 4 - アセチレンはしばしば最大で 5 質量 % まで、さらには最大で 2 質量 % までの割合で含まれる。

【 0 0 5 2 】

可能な選択性溶媒は、一般に、分画されるべき混合物の沸点よりも高い沸点を有し、及び单一の二重結合及び単結合に対するよりも共役二重結合及び三重結合に対して高い親和性を有する物質又は混合物、好ましくは双極性溶媒、特に好ましくは双極性非プロトン性溶媒である。技術的な理由から、腐食性ではないか、又は腐食性がほとんどない物質が好ましい。本発明の方法に適した選択性溶媒は、例えば、ニトリル、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、ケトン、例えばアセトン、フルフラール、N - アルキル置換低級脂肪酸アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N - ホルミルモルホリン、N - アルキル置換環式酸アミド(ラクタム)、例えば N - アルキルピロリドン、特に N - メチルピロリドン(N M P)である。一般に、N - アルキル置換低級脂肪酸アミド又はN - アルキル置換環式酸アミドが使用される。ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、フルフラール、及び特に N - メチルピロリドンが特に有利である。

20

【 0 0 5 3 】

しかしながら、これらの溶媒と互いとの混合物、例えば N - メチルピロリドンとアセトニトリルとの混合物、これらの溶媒と共に溶媒、例えば水、アルコール、特に 5 以下の炭素原子を有するもの、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - プチルアルコール、イソブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、n - ペンチルアルコール、又は脂環式アルコール、例えばシクロヘキサン、ジオール、例えばエチレングリコール及び / 又は tert - ブチルエーテル、例えばメチルtert - ブチルエーテル、エチルtert - ブチルエーテル、プロピルtert - ブチルエーテル、n - ブチル又はイソブチルtert - ブチルエーテルとの混合物を使用することも可能である。

30

【 0 0 5 4 】

本発明の方法の好ましい実施形態では、選択性溶媒は少なくとも 8 0 質量 % の N - メチルピロリドンを含む。選択性溶媒は、好ましくは 8 5 ~ 9 5 質量 % の N M P 及び 5 ~ 1 5 質量 % の水を含む。好ましくは水溶液中の、特に 7 ~ 9 質量 % の水、特に好ましくは 8 . 3 質量 % の水を有する、N - メチルピロリドンが、特に適している。

40

【 0 0 5 5 】

さらに、選択性溶媒は、特に、補助剤、抑制剤、消泡剤、有機副成分を不純物としてさらに含むことができる。

【 0 0 5 6 】

本発明を添付の図面及び以下の実施例によって詳細に説明する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 7 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の方法を実施するための好ましいプラントを概略的に示す。

【 0 0 5 8 】

50

液状の粗 C₄ 留分、流れ 1 を予備蒸留塔 K₁ に導入する。予備蒸留塔 K₁ は、予備蒸留塔 K₁ の実質的に長手方向に配置された隔壁 2 によって、中間部で流入領域 3 と側部抜出領域 4 とに分割されている。流入領域 3 及び側部抜出領域 4 は、各々隔壁 2 の上方から下端へ垂直方向に延びる。ガス状の C₄ 留分 7 は、側部抜出領域 4 から抜き出される。予備蒸留塔 K₁ からの蒸気は、頂部凝縮器 5 を通過する。その内で形成された凝縮物は、予備蒸留塔 K₁ に供給し戻される。蒸気の凝縮されない部分は頂部流 6 を形成し、これは予備蒸留塔 K₁ から低沸点留分として抜き出される。さらに、第一の高沸点留分は、予備蒸留塔 K₁ から底部流 9 として抜き出される。予備蒸留塔 K₁ の底部は気化器 8 によって加熱される。

【 0 0 5 9 】

ガス状の C₄ 留分 7 は、抽出塔 K₂ の下方区域に導入され、その抽出塔 K₂ の上方区域に供給される回収された選択性溶媒 10 と接触する。凝縮器 11 における抽出塔 K₂ からの蒸気の凝縮は、ブタン及びブテン及び蒸気の凝縮されない部分 13 を含む頂部留分 12 (ラフィネート I として知られる) をもたらす。流れ 13 は、安全上の理由からアセチレン 32 に必要な希釈ガスとしての役目を果たす。同時に、流れ 13 は、抽出塔 K₂ のガス空間における分子状酸素の含有量を制御し、それを検出限界未満に保つための、抽出塔 K₂ のためのバージ流である。さらに、1, 3 - ブタジエン、及びメチルアセチレン、ビニルアセチレン、エチルアセチレン及び C₅ + - 炭化水素が溶解している選択性溶媒から実質的になる、底部留分 14 が得られる。

【 0 0 6 0 】

底部留分 14 は、抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の上方区域 15 に供給される。粗 1, 3 - ブタジエンのかなりの部分は、抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の下方区域 18 において脱着される。粗 1, 3 - ブタジエンを、C₄ - アセチレンを分離するために、回収された選択性溶媒 23 と後スクラビング圏において接触させる。後スクラビング圏は、塔の実質的に長手方向に延びる隔壁によって分離される、抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の上方区域 16 である。抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の最上部で、後スクラビング圏のすぐ上に位置する洗浄区域から排出された粗 1, 3 - ブタジエン 19 は、凝縮器 20 で部分的に凝縮される。粗 1, 3 - ブタジエンの凝縮部分 21 は、ランバックとして洗浄区域に運ばれ、ランバックはそこを通って後スクラビング圏に流れこむ。粗 1, 3 - ブタジエンの他の部分 22 は、ガス状形態で精製蒸留塔 K₅ に供給される。抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の底部は、気化器 25 によって加熱される。

【 0 0 6 1 】

抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の頂部で区域 15 から排出されるブタン及びブテンを含むガス 17 は、抽出塔 K₂ の下方区域に運び戻される。熱力学的には、抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の区域 15 及び抽出塔 K₂ は一緒に単独の抽出塔に対応し、これは塔の高さが理由で、垂直に 2 つに分割されている。

【 0 0 6 2 】

抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の底部からの予備脱気された溶媒は、流れ 26 としてガス放出塔 K₄ にさらに運ばれる。ガス放出塔 K₄ において、さらなる粗 1, 3 - ブタジエンが脱着され、これが導管 27、直接冷却器 K₆、圧縮装置 31 及び導管 24 を介して、抽出及び予備ガス放出塔 K₃ の下方区域に運ばれる。冷却媒体は、導管 29 及び 30 を介して導入及び排出される。実質的に選択性溶媒の成分、例えば水及び NMP からなる本質的な凝縮物は、冷却媒体としての役目を果たす。ガス放出塔 K₄ の底部は、気化器 37 によって加熱される。

【 0 0 6 3 】

C₄ - アセチレンを含むガス 28 は、ガス放出塔 K₄ から側部抜出手として抜き出される。アセチレン洗浄 K₇ において、C₄ - アセチレンを含むガス 28 は、導管 36 を介して導入される水で洗浄される。アセチレン洗浄 K₇ の最上部で得られた流れ 32 は、抽出塔 K₂ からのバージ流 13 で希釈される。凝縮した構成成分は凝縮器 33 で凝縮されて、ランバック 35 としてアセチレン洗浄 K₇ に部分的に導入することができる。残りは実質的

10

20

30

40

50

に工程廃水である。凝縮されない構成成分は、流れ 3 4 (希釀されたアセチレン流)として排出される。

【0064】

精製蒸留塔 K 5において、第二の高沸点留分 4 3が粗 1 , 3 - ブタジエン 2 2から分離される。蒸気は凝縮器 3 9に導入される。蒸気の凝縮されない部分は、バージ流 3 8を形成する。純粋な 1 , 3 - ブタジエンは、凝縮物として凝縮器 3 9において得られ、流れ 4 0として抜き出される。副流はランバックとして、蒸留塔 K 5に導入される。精製蒸留塔 K 5の底部は、気化器 4 2によって加熱される。

【0065】

第二の高沸点留分 4 3は、予備蒸留塔 K 1の下方区域に再循環される。脱気流 3 8は、送風機 4 1を介して予備蒸留塔 K 1の蒸気に運ばれる。

10

【実施例】

【0066】

実施例 1

本発明の方法を、図 1に示すようなプラントをベースとしてシミュレーションした。シミュレーション計算のために BASF 社内ソフトウェアの Chemasim を使用した。同等の結果は、市販のソフトウェア、例えば Aspen Plus (製造者: Aspentech, Burlington / Massachusetts、米国) 又は PRO II (Fullerton、米国) を使用して得られるであろう。パラメーター式は、包括的な平衡測定、実験室塔に関する研究、及び様々なプラントの運転データをベースとした。純粋な 1 , 3 - ブタジエンの目標規格は、少なくとも 99.5 % の 1 , 3 - ブタジエン、20 ppm 以下の 1 , 2 - ブタジエン、20 ppm 以下のアセチレンであった。

20

【0067】

1300 ppm の C₃ - 炭化水素、2.0 % の n - ブタン、0.6 % のイソブタン、19.0 % の n - ブテン、28.3 % のイソブテン、5.5 % のトランス - 2 - ブテン、4.4 % のシス - 2 - ブテン、39.0 % の 1 , 3 - ブタジエン、0.2 % の 1 , 2 - ブタジエン、1200 ppm の 1 - ブチン、4500 ppm のビニルアセチレン、及び各場合とも 3000 ppm の C₅ - 炭化水素を含む粗 C₄ 留分を出発点とした。

【0068】

表 1 は、質量流量及び相対流の組成をまとめたものである。表中のこれらの流れの呼称は、図 1 の呼称に関連している。

30

【0069】

【表 1】

表 1

| 実施例 1 | 流れ | | | |
|---------------------------|--------|--------|-------|-------|
| | 1 | 7 | 9 | 43 |
| 質量流量 [kg/h] | 32 000 | 31 935 | 200 | 37 |
| 1,2-ブタジエン [質量 %] | 0.15 | 0.07 | 12.13 | 40.00 |
| アセチレン [質量 %] | 0.57 | 0.57 | 0.38 | 0.20 |
| C ₅₊ 成分 [質量 %] | 0.30 | 0.02 | 45.00 | 8.97 |
| 1,3-ブタジエン [質量 %] | | | 3.63 | 35.94 |

40

【0070】

約 7 kg / h の 1 , 3 - ブタジエンの損失が単独の高沸点バージ流 9 から生じる。分離するのが最も困難な高沸点物としての C₅ 成分の含有量は、予備蒸留塔において約 94 % 減少する。

【0071】

比較例 2

先行技術による方法をシミュレートした。粗 C₄ 留分の組成及び純粋な 1 , 3 - ブタジエ

50

ンの目標規格は、実施例 1 と同じであった。ベースとして使用したプラントは、WO 2 0 1 3 / 0 8 3 5 3 6 A 1 に従った先行する蒸留塔を有しており、隔壁 2 を備えた予備蒸留塔 K 1 の代わりに、液状の粗 C₄ 留分を供給した。精製蒸留塔から予備蒸留塔への高沸点留分の再循環は行わなかった。

【 0 0 7 2 】

表 2 に、質量流量及び関連する成分の流れを要約する。

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

表 2

| 比較例 2 | 流れ | | | | |
|--------------------------|--------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------|
| | | 粗 C ₄ 液状 ¹ | 粗 C ₄ 精製 ² | 底部 蒸留 ³ | 底部 純 ⁴ |
| 質量流量 [kg/h] | 32 000 | 31 743 | 110 | 69 | |
| 1,2-ブタジエン [質量%] | 0.15 | 0.14 | 40.00 | 40.00 | |
| アセチレン [質量%] | 0.57 | 0.57 | 0.21 | 0.18 | |
| C ₅₊ 成分 [質量%] | 0.30 | 0.13 | 8.38 | 30.18 | |
| 1,3-ブタジエン [質量%] | | | 29.88 | 14.88 | |

10

【 0 0 7 4 】

1 液状の粗 C₄ 留分 (WO 2 0 1 3 / 0 8 3 5 3 6 A 1 の図 1 の参照符号 1)

2 蒸気状の精製された粗 C₄ 留分 (WO 2 0 1 3 / 0 8 3 5 3 6 A 1 の図 1 の参照符号 4)

3 上流の蒸留塔から得られた底部流 (WO 2 0 1 3 / 0 8 3 5 3 6 A 1 の図 1 の参照符号 3)

4 精製蒸留で得られた底部流

【 0 0 7 5 】

この方法では、廃棄される 2 つの C₅₊ - 含有高沸点流が得られた：上流の蒸留塔からの底部流及び精製蒸留で得られる底部流である。約 4 3 k g / h の 1 , 3 - ブタジエンの損失があった。比較例 2 の上流の蒸留塔では、ほんのわずかな割合の C₅₊ 成分のみが分離された (5 5 %)。はるかに高い割合の C₅₊ 成分が、ガス状の精製された粗 C₄ 留分を介して抽出塔に運ばれた。

30

【 0 0 7 6 】

実施例 3 : 酸素除去のためのバージ流の比較

表 3 は、酸素除去のための従来のバージ流の質量流量を、酸素除去のための本発明によって提案された内部流と比較する。この表は、内部流によるバージ流の置換により、その質量流量を貴重な生産物の損失なしに増やすことができることを示している。先行技術によると、1 時間当たり約 3 0 ~ 6 0 k g の 1 , 3 - ブタジエンを含む全ガスが、バージ流を介して慣例的に排出される。流れ 1 3 、 2 2 、及び 3 8 は各々、図 1 のプラント内のバージ流を 1 つ置き換える。それにもかかわらず、これらの流れを介して生じる貴重な生産物の損失は、流れが工程に再循環されるので、より低い。質量流量を 1 0 ~ 2 0 k g / h から 3 6 0 k g / h 、 1 8 3 7 6 k g / h 及び 3 6 0 k g / h に各々増加させると、塔からより多くの酸素が排出される。その結果、酸素含有量を従来の検出器の検出限界未満に下げることができ、それ故 1 , 3 - ブタジエンの望ましくない重合傾向もまた低下させることができる。

40

【 0 0 7 7 】

50

【表 3】

表 3

| 先行技術 | | 本発明による方法(図1) | |
|--------------|------------|--------------|-------------|
| ページ流 | | 流れ | |
| 抽出塔頂部 | 10~20 kg/h | 13 | 360 kg/h |
| 抽出及び予備回収塔の頂部 | 10~20 kg/h | 22 | 18 376 kg/h |
| 純蒸留塔の頂部 | 10~20 kg/h | 38 | 200 kg/h |
| 合計 | 30~60 kg/h | 合計 | 18 936 kg/h |
| 損失 | 30~60 kg/h | 損失 | 0 |

10

20

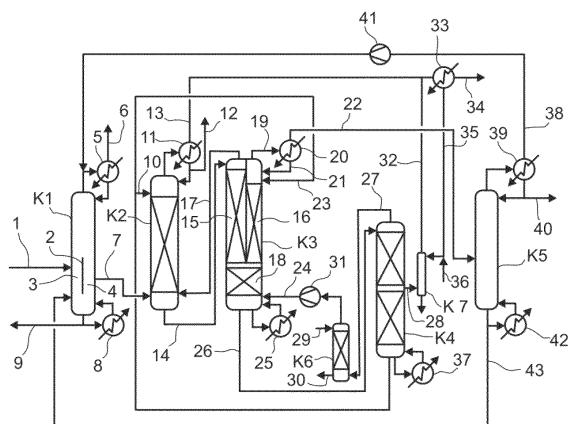
30

40

50

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ラーセ 38

(72)発明者 ヴァイデルト, ヤン - オリファー

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 38

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 特開昭57-123123 (JP, A)

特表2004-513931 (JP, A)

国際公開第2016/200111 (WO, A1)

特表2007-520519 (JP, A)

特表2007-525481 (JP, A)

特表2011-528655 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 07 C