



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006131680/04, 04.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.02.2005(30) Конвенционный приоритет:
06.02.2004 (пп.1-11) DE 102004005930.6

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2008

(45) Опубликовано: 27.07.2008 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 10105660 A1, 14.08.002. DE 3302525
A1, 26.07.1984. DE 10102168 A1, 20.06.2000.
SU 1032726 A1, 20.09.1996.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
06.09.2006(86) Заявка РСТ:
EP 2005/001152 (04.02.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/075388 (18.08.2005)

Адрес для переписки:
105064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):
ХАЙДА Бернд (DE)(73) Патентообладатель(и):
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

RU 2 330 005 C2

RU 2 330 005 C2

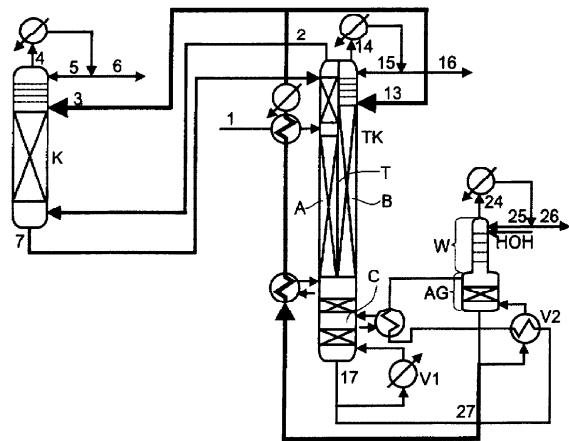
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОЧИЩЕННОГО 1,3-БУТАДИЕНА

(57) Реферат:

Описан способ получения неочищенного 1,3-бутадиена при помощи экстрактивной дистилляции из C₄-фракции, содержащей C₄-ацетилены в качестве вторичных компонентов, с использованием селективного растворителя. Способ осуществляют в колонне с разделительной перегородкой, содержащей в донной части испаритель, в которой в продольном направлении установлена разделительная перегородка, образующая первую зону, вторую зону и нижележащую объединенную зону колонны, соединенную по верхнему потоку с экстрактивной промывочной колонной. Подвод энергии к колонне с разделительной перегородкой через нижний

испаритель регулируют так, что из колонны с разделительной перегородкой отводят нижний поток, содержащий растворитель, насыщенный C₄-ацетиленами, в котором доля 1,3-бутадиена ограничена с таким расчетом, что потери 1,3-бутадиена являются экономически приемлемыми. При этом нижний поток подают в дегазатор для ацетиленов, из которого отгоняют C₄-ацетилены, а очищенный растворитель отводят из него в виде нижнего потока. Технический результат - повышение срока эксплуатации установки между циклами очистки в 2 раза за счет снижения температуры в кубе. 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.

RU 2330005 C2



RU 2330005 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 7/08 (2006.01)*C07C 11/167* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006131680/04, 04.02.2005**(24) Effective date for property rights: **04.02.2005**(30) Priority:
06.02.2004 (cl.1-11) DE 102004005930.6(43) Application published: **20.03.2008**(45) Date of publication: **27.07.2008 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **06.09.2006**(86) PCT application:
EP 2005/001152 (04.02.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/075388 (18.08.2005)

Mail address:
**105064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,
Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):
KhAJDA Bernd (DE)(73) Proprietor(s):
BASF AKTsiENGEZEL'SHAFT (DE)**(54) METHOD OF OBTAINING UNREFINED 1, 3-BUTADIENE**

(57) Abstract:

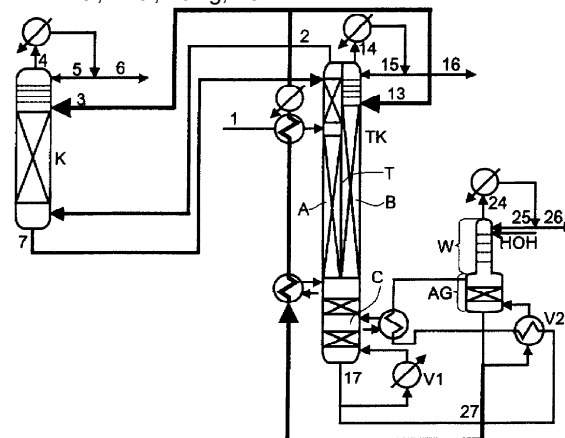
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is the method of obtaining unrefined 1, 3-butadiene with the help of extractive distillation from C₄-fractions, which contain C₄-acetylenes as the secondary components, with the use of a selective solvent. The method is achieved in a column with dividing partitions, which contains in the bottom part an evaporator, in which lengthwise there is a dividing partition, which forms the first zone, the second zone and the underlying combined zone of the column, connected along the upper flow with the extractive washing column. Supply of energy to the column with the dividing partition through the lower evaporator is regulated such that from the column with the dividing partition draw off the lower stream, which contains the solvent, saturated with C₄-acetylenes, in which the portion of 1, 3-butadiene is limited with the estimation that the 1, 3-butadiene lost is economically acceptable. In this case the lower stream is

submitted into the decontaminator for acetylenes, from which C₄-acetylenes are removed and the purified solvent is removed from it from the lower stream.

EFFECT: increase in the periods of the operation of the device between the cleaning cycles.

11 cl, 1 tbl, 1dwg, 1ex



Настоящее изобретение относится к способу получения неочищенного 1,3-бутадиена из C₄-фракции, содержащей C₄-ацетилены в качестве вторичных компонентов, путем экстрактивной дистилляции с использованием селективного растворителя в колонне с разделительной перегородкой или в термически сочлененных колоннах.

5 Из-за незначительного различия в относительной летучести компонентов C₄-фракции, получение 1,3-бутадиена из C₄-фракции представляет собой трудную задачу в части дистилляции. В связи с этим разделение осуществляют путем экстрактивной дистилляции, т.е. дистилляции с добавлением экстрагента, который имеет точку кипения выше, чем
10 точка кипения смеси, которую необходимо разделить, и увеличивает различия в относительной летучести компонентов, которые подвергаются разделению. Использование пригодных экстрагентов позволяет путем экстрактивной дистилляции получать из упомянутой C₄ фракции неочищенную фракцию 1,3-бутадиена, которую впоследствии дополнительно очищают в очистительных дистилляционных колоннах.

В контексте настоящего изобретения под неочищенным 1,3-бутадиеном понимают
15 углеводородную смесь, полученную из C₄-фракции, из которой были удалены, по меньшей мере, 90 вес.% суммарного содержания бутанов и бутенов, предпочтительно, по меньшей мере, 98 вес.% суммарного содержания бутанов и бутенов, более предпочтительно, по меньшей мере, 99 вес.% суммарного содержания бутанов и бутенов, и одновременно, по меньшей мере, 90 вес.% C₄-ацетиленов, предпочтительно, по меньшей мере, 96
20 вес.% C₄-ацетиленов, более предпочтительно, по меньшей мере, 99 вес.% C₄-ацетиленов. Неочищенный 1,3-бутадиен содержит целевой 1,3-бутадиен, зачастую в соотношении, по меньшей мере, 80 вес.%, предпочтительно 90 вес.%, более предпочтительно более, чем 95 вес.% остальных примесей.

Соответственно, под очищенным 1,3-бутадиеном понимают углеводородную смесь,
25 которая содержит целевой 1,3-бутадиен в соотношении, по меньшей мере, 98 вес.%, предпочтительно, по меньшей мере, 99,5 вес.%, более предпочтительно от 99,7 до 99,9 вес.% остальных примесей.

В DE-A 10105660 описан способ, отличающийся упрощенной конструкцией устройства по сравнению с ранее известным устройством: C₄-фракцию отделяют в колонне с
30 разделительной перегородкой, в которой такая разделительная перегородка достигает верхнего края колонны, и в экстрактивной промывочной колонне, расположенной над колонной с разделительной перегородкой. Согласно способу, описанному в DE-A 10105660, наполовину дегазированный поток растворителя отводят из нижней части колонны с разделительной перегородкой, которую используют для экстрактивной дистилляции.
35 Термин "полудегазированный растворитель" известен специалистам в данной области, которые работают с экстрактивной дистилляцией для получения 1,3-бутадиена, и означает селективный растворитель, который все еще содержит растворенные компоненты из C₄-фракции, подлежащей разделению, в частности, компоненты, которые имеют самое высокое сродство с таким селективным растворителем. Такими компонентами, в частности,
40 являются C₄-ацетилены, а именно этилацетилен и винулацетилен.

Однако поток растворителя, который был только наполовину дегазирован, не может повторно использоваться для экстрактивной дистилляции, поскольку, в противном случае, будут накапливаться ацетилены, ухудшающие протекание процесса. Поэтому перед рециркуляцией на стадии экстрактивной дистилляции потока, который отводят из нижней
45 части колонны с разделительной перегородкой, этот поток сначала необходимо направить в дегазационную колонну, как описано, например, в DE-A 2724365, которая работает при более низком давлении по сравнению с колонной, из нижней части которой отводят полудегазированный поток. В дегазационной колонне полудегазированный поток растворителя обрабатывают с целью получения очищенного, т.е. полностью
50 дегазированного, растворителя в нижней части и газообразный углеводородный поток в верхней части дегазационной колонны, который через компрессор рециркулируют в нижнюю зону экстрактивной дистилляционной колонны. Ацетилены выгружаются через боковой погон.

Однако согласно способу, описанному в DE-A 2724365, нижний поток, который отводится из колонны с разделительной перегородкой и подается в дегазационную колонну, в дополнение к C₄-ацетиленам также содержит значительное количество целевого 1,3-бутадиена. Целевой 1,3-бутадиен направляется в верхнюю часть дегазационной колонны, где такой поток по экономическим соображениям не может быть выгружен, а, напротив, рециркулируется через компрессор в экстрактивную дистиляционную колонну, которая работает при более высоком давлении по сравнению с дегазационной колонной. Упомянутый компрессор поглощает значительное количество энергии. Тем не менее способ согласно DE-A 2724365 имеет преимущества по сравнению с ранее известными способами, в которых использовались компрессоры, потребляющие в три раза больше энергии. Однако на дату подачи заявки DE-A 2724365 специалистам в данной отрасли не было известно, что способ, в котором полностью обходятся без использования компрессора, может быть технически простым в реализации.

В DE-A 10322655 описан способ, в котором могут использоваться контроль за потребляемой энергией в колонне с разделительной перегородкой, где подача энергии обеспечивается через нижний испаритель, а также изменение числа теоретических тарелок в нижней объединенной зоне колонны для настройки колонны с разделительной перегородкой, что обеспечивает возможность отвода нижнего потока, который уже содержит очищенный растворитель, из этой колонны.

Соответственно, нет необходимости в применении как дегазационной колонны, так и компрессора для рециркуляции потока, содержащего 1,3-бутадиен, в экстрактивную дистиляционную колонну.

В контексте настоящего изобретения под очищенным растворителем или полностью дегазированным растворителем понимают растворитель, из которого были удалены компоненты C₄-фракции в количестве, обеспечивающем возможность его использования в качестве селективного растворителя для экстрактивной дистиляции C₄-фракции, при этом соблюдаются ранее установленные требования к неочищенному 1,3-бутадиену и рафинату 1. Основными компонентами в данном случае являются C₄ ацетилены, в частности этилацетилен и винилацетилен.

Соответственно, в основу настоящего изобретения положена задача разработки усовершенствованного способа экстрактивной дистиляции 1,3-бутадиена в установке, не содержащей компрессора, что, в частности, обеспечивает уменьшение засорения колонн, повышенную надежность установок и устойчивость к условиям использования.

Следовательно, был разработан способ получения неочищенного 1,3-бутадиена экстрактивной дистиляцией из C₄-фракции, содержащей C₄-ацетилены, в качестве вторичных компонентов, с применением селективного растворителя, в колонне (ТК) с разделительной перегородкой, содержащей в донной части испаритель (V1), в которой в продольном направлении установлена разделительная перегородка (Т), образующая первую зону (А), вторую зону (В) и нижележащую объединенную зону колонны (С), и к которой предвключена экстрактивная промывочная колонна (К), при этом подвод энергии к колонне (ТК) с разделительной перегородкой через нижний испаритель (V1) регулируют так, что из колонны (ТК) с разделительной перегородкой отводят нижний поток (17), содержащий растворитель, нагруженный C₄-ацетиленами, в котором доля 1,3-бутадиена ограничена с таким расчетом, что потери 1,3-бутадиена являются экономически приемлемыми, при этом нижний поток (17) подают в дегазатор (AG) для ацетиленов, из которого отгоняют C₄-ацетилены, а очищенный растворитель отводят из него в виде нижнего потока (27).

Было установлено, что большую часть углеводородов из C₄-фракции в колонне с разделительной перегородкой можно удалить, с тем, чтобы в селективном растворителе, по существу, оставались только те углеводороды, которые обладают самой лучшей способностью к растворению в растворителе, а именно C₄-ацетилены. Следовательно, для получения очищенного растворителя, который успешно рециркулирует на стадии экстрактивной дистиляции, необходимо попросту извлечь C₄-ацетилены из нижнего

потока в колонне с разделительной перегородкой. Поскольку содержание 1,3-бутадиена в нижнем потоке экстрактивной дистилляционной колонны может быть сокращено до малых величин, экономически оправдано не рециркулировать этот поток на стадию экстрактивной дистилляции, что повлекло бы за собой необходимость использования энергоемкого компрессора.

C₄-фракция, которую используют в данном изобретении в качестве сырьевой смеси, представляет собой смесь углеводородов, содержащих, главным образом, четыре атома углерода в молекуле. C₄-фракции получают, например, в процессе получения этилена и/или пропилена при помощи термического крекинга нефтяной фракции, такой как сжиженный нефтяной газ, петролейный эфир или легкое дизельное топливо. C₄-фракции также получают в процессе каталитического дегидрирования н-бутана и/или н-бутена. В общем, C₄-фракции содержат бутаны, н-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, а также дополнительные незначительные количества C₃- и C₅-углеводородов, а также бутины, в частности 1-бутин (этилацетилен) и бутенин (винилацетилен). Содержание 1,3-бутадиена обычно составляет от 10 до 80 вес.%, предпочтительно от 20 до 70 вес.%, в частности от 30 до 60 вес.%, тогда как содержание винилацетилена и этилацетилена обычно не превышает 5 вес.%.

Используемые экстрагенты, а именно селективные растворители для экстрактивной дистилляции, уже упомянутые вначале постановки данной проблемы разделения, в частности получения 1,3-бутадиена из C₄-фракции, обычно представляют собой вещества или смеси с более высокой точкой кипения, чем у смеси, подлежащей разделению, а также более высокое сродство к растворителям с сопряженными двойными связями и тройными связями, чем с простыми двойными связями или одинарными связями, предпочтительно с диполярными, более предпочтительно с диполярными апротонными растворителями. Учитывая особенности устройства, предпочтительными являются вещества с низкой коррозионной активностью или не обладающие такой активностью.

Пригодными селективными растворителями для способа согласно изобретению являются, например, бутиролактон, нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, метоксипропионитрил, кетоны, такие как ацетон, фурфурол, N-алкил-замещенные низшие алифатические амиды, такие как диметилформаид, диэтилформаид, диметилацетаид, диэтилацетаид, N-формилморфолин, N-алкил-замещенные амиды (лактамы), такие как N-алкилпирролидоны, в частности N-метилпирролидон. Обычно используют N-алкил-замещенные низшие алифатические амиды или N-алкил-замещенные циклические амиды. Особо предпочтительными являются диметилформаид, ацетонитрил, фурфурол и, в особенности, N-метилпирролидон.

Однако также можно использовать смеси этих растворителей друг с другом, например смесь N-метилпирролидона с ацетонитрилом, смеси этих растворителей с соразтворителями, такими как вода и/или трет.-бутиловые эфиры, например, метил-трет.-бутиловый эфир, этил-трет.-бутиловый эфир, пропил-трет.-бутиловый эфир, н- или изобутил-трет.-бутиловый эфир.

N-метилпирролидон, сокращенное название, используемое в данном описании, NMP, является особо пригодным растворителем, предпочтительно в водном растворе, содержащем, в частности, от 7 до 10 вес.% воды, более предпочтительно 8,3 вес.% воды.

Экстрактивную дистилляцию осуществляют в колонне с разделительной перегородкой, в которой такая перегородка установлена в продольном направлении, образуя первую зону, вторую зону и нижележащую объединенную зону колонны, и которая соединена с расположенной выше по потоку экстрактивной промывочной колонной.

Колонны с разделительными перегородками, как известно, используют для относительно сложных целей разделения, обычно для смесей, по крайней мере, из трех компонентов, каждый из которых должен быть получен в чистом виде. Они имеют разделительную перегородку, т.е. плоский гладкий лист, который обычно расположен в продольном направлении колонны и предотвращает пересекающееся смешивание жидкости и потока пара в зонах колонны.

Для настоящих целей используют особый тип колонны с разделительной перегородкой, чья разделительная перегородка простирается до наивысшей точки колонны и, таким образом, позволяет смешиваться потокам жидкости и пара только в нижележащей объединенной зоне колонны. Зоны, упоминаемые как первая и вторая зоны, отделены друг от друга разделительной перегородкой.

Как известно специалистам в данной области, колонна с разделительной перегородкой может быть заменена на надлежащим образом соединенные, термически сочлененные колонны.

Экстрактивная промывочная колонна представляет собой противоточную промывочную колонну. Во всех колоннах количество используемых внутренних разделительных элементов не ограничено. Из экономических соображений предпочтительным является случайное расположение зерен.

Дегазатор для ацетиленов представляет собой колонну для отгона легких фракций. Нижний поток, содержащий C_4 -ацетилены из экстрактивной дистилляционной колонны, подают в верхней зоне дегазатора, и C_4 -ацетилены дегазируют, приводя их в противоточный контакт с поднимающимся потоком горячего газа.

Предпочтительно к ацетиленовому дегазатору подсоединен скруббер с водяным орошением, в котором остатки растворителя из потока дегазированных ацетиленов вымывают орошающей и свежей водой. Скруббер с водяным орошением предпочтительно имеет значительно меньший диаметр по сравнению с дегазатором для ацетиленов. В верхней части скруббера с водяным орошением получают поток, содержащий C_4 -ацетилены, который конденсируют и частично возвращают в скруббер в виде обратного потока или же, в противном случае, выгружают из установки, в частности загружают в крекинг-аппарат или же сжигают.

Нижний поток в ацетиленовом дегазаторе содержит очищенный растворитель и предпочтительно возвращается в экстрактивную дистилляционную колонну.

В предпочтительном варианте способа:

- C_4 -фракцию загружают в первую зону колонны с разделительной перегородкой, предпочтительно в ее среднюю секцию,
- верхний поток (2) из первой зоны (А) колонны (ТК) с разделительной перегородкой загружают в нижнюю зону экстрактивной промывочной колонны (К),
- в экстрактивной промывочной колонне (К) осуществляют противоточную экстракцию путем обработки первым субпоток (3) селективного растворителя в верхней зоне экстрактивной промывочной колонны (К),
- компоненты C_4 -фракции с более низкой растворимостью в селективном растворителе, чем 1,3-бутадиен, удаляются (4) через верх экстрактивной промывочной колонны (К),
- нижний поток (7) из экстрактивной промывочной колонны (К) рециркулируют в верхнюю зону первой зоны (А) колонны (ТК) с разделительной перегородкой,
- второй субпоток (13) селективного растворителя загружают в колонну (ТК) с разделительной перегородкой в верхней секции второй зоны колонны (В),
- извлекают продукт (14) в верхней зоне второй зоны (В) колонны (ТК) с разделительной перегородкой в виде сырого 1,3-бутадиена (16),
- из нижней объединенной зоны (С) колонны (ТК) с разделительной перегородкой отводят нижний поток (17), включающий растворитель, нагруженный C_4 -ацетиленами, в котором содержание 1,3-бутадиена ограничено с таким расчетом, что потери 1,3-бутадиена экономически приемлемы,
- нижний поток (17) загружают в дегазатор (АГ) для ацетиленов, в котором C_4 ацетилены отгоняют и отбирают через верх, а очищенный растворитель получают в виде нижнего потока (27), который рециркулируют в процесс.

Таким образом, подлежащую разделению C_4 -фракцию предпочтительно подают в первую зону колонны с разделительной перегородкой, более предпочтительно в ее среднюю секцию;

верхний поток из первой зоны колонны с разделительной перегородкой подают в

нижнюю зону расположенной выше по потоку экстрактивной промывочной колонны, осуществляют противоточную экстракцию в экстрактивной промывочной колонне путем обработки первым субпотоком селективного растворителя в верхней зоне этой колонны, отводят компоненты C₄-фракции, которые имеют более низкую, чем у 1,3-бутадиена, растворимость в селективном растворителе, через верх экстрактивной промывочной колонны, и частично возвращают их в виде обратного потока в экстрактивную промывочную колонну, в остальном отводят как побочный продукт, содержащий, главным образом, бутаны и бутены, зачастую также упоминаемый как рафинат 1.

Подача нижнего потока из экстрактивной промывочной колонны, а именно потока, содержащего, кроме селективного растворителя, также 1,3-бутадиен, бутаны, бутены и компоненты C₄-фракции с лучшей растворимостью в селективном растворителе, чем у 1,3-бутадиена, в верхнюю зону первой зоны колонны с разделительной перегородкой за счет массопереноса между этим потоком и C₄-фракцией, подаваемой в виде пара в верхнюю зону первой зоны колонны с разделительной перегородкой, обеспечивает то, что экстрагирование в противотоке происходит в верхней части первой зоны колонны с разделительной перегородкой с уменьшением количества компонентов с более низкой растворимостью в селективном растворителе, чем у 1,3-бутадиена.

В нижней части колонны с разделительной перегородкой получают парообразный поток, который, кроме 1,3-бутадиена, содержит компоненты C₄-фракции, в частности C₄-ацетилены, которые обладают лучшей растворимостью в селективном растворителе, чем 1,3-бутадиен. Такие компоненты вымываются из поднимающегося парообразного потока в противотоке со вторым субпотоком селективного растворителя, который подают в верхнюю зону второй зоны колонны с разделительной перегородкой. Парообразный продукт в верхней части второй зоны колонны с разделительной перегородкой отводят, предпочтительно путем его конденсации в конденсаторе, расположенном в верхней части колонны, и субпоток конденсированного верхнего потока подают обратно в зону В колонны с разделительной перегородкой в виде обратного потока, и, в противном случае, конденсированный верхний поток отводят как неочищенный 1,3-бутадиен.

В нижней объединенной зоне колонны растворитель дегазируют с получением в нижней части экстрактивной дистилляционной колонны растворителя, содержащего C₄-ацетилены и 1,3-бутадиен в количестве, потери которого являются экономически приемлемыми.

При определении подачи энергии, необходимой для данных целей, через нижний испаритель инженер-технолог принимает во внимание термоустойчивость вещества или смеси веществ, которые используются в качестве селективного растворителя в каждом отдельном случае.

Если позволяет термоустойчивость селективного растворителя, температуру в нижней части экстрактивной дистилляционной колонны предпочтительно устанавливают на достаточно высоком уровне, благодаря чему все еще возможно осуществить конденсацию в верхней части экстрактивной дистилляционной колонны с использованием недорогих охлаждающих агентов, например речной воды.

Однако если термоустойчивость селективного растворителя, используемого в отдельном случае, является недостаточной для температуры, необходимой для получения растворителя в нижней зоне, в котором количественное содержание 1,3-бутадиена ограничено, что делает его потери экономически приемлемыми, существует необходимость работы при температуре в нижней части колонны, которая все еще является допустимой для селективного растворителя и, соответственно, для охлаждения верхней зоны колонны с использованием более дорогого охлаждающего агента, чем речная вода.

Особо предпочтительным селективным растворителем, как указывалось ранее, является NMP, предпочтительно в водном растворе, содержащем, в частности, от 7 до 10 вес.% воды, более предпочтительно 8,3 вес.% воды.

При условии что в качестве селективного растворителя используется NMP, температуру в нижней части испарителя экстрактивной дистилляционной колонны предпочтительно

устанавливают в интервале от 150 до 210°C, более предпочтительно на уровне 178°C. Соответственно, давление в головной части второй зоны экстрактивной дистилляционной колонны, имеющей конструкцию колонны с разделительной перегородкой, устанавливается на уровне от 1 до 10 абсолютных бар (далее: «бар абс.»), предпочтительно от 2 до 5 бар абс., более предпочтительно на уровне 3,5 бар абс. Предпочтительно дегазатор для ацетиленов работает при давлении в головной части в интервале от 1 бар абс. до 5 бар абс. до давления в нижней части колонны с разделительной перегородкой (ТК).

В принципе, нет необходимости осуществлять восстановление побочного продукта, состоящего из бутанов и бутенов, известного как рафинат 1, в расположенной вверх по потоку экстрактивной промывочной колонне, отделенной от экстрактивной дистилляционной колонны. Также можно интегрировать экстрактивную промывочную колонну в первую зону колонны с разделительной перегородкой, используемой в качестве экстрактивной дистилляционной колонны, в случае, когда технически и экономически возможно принимать во внимание специфические граничные условия процесса, в частности состав C₄-фракции, подлежащей разделению, и характеристики рафината 1 с тем, чтобы соответствующим образом увеличить число теоретических тарелок в первой зоне колонны с разделительной перегородкой.

Предпочтительные варианты способа, описанные далее, которые были раскрыты для способа по DE-A 10105660, являются также применимыми для способа согласно настоящему изобретению.

Согласно предпочтительному варианту поток пара в нижней части разделительной перегородки в колонне с разделительной перегородкой разделяют при помощи соответствующих средств таким образом, чтобы субпоток, подаваемый в первую зону колонны с разделительной перегородкой был большим, чем субпоток, подаваемый во вторую зону колонны с разделительной перегородкой. Регулировка разделения потока пара в нижней части разделительной перегородки позволяет надежным и простым способом обеспечить необходимые характеристики потока неочищенного 1,3-бутадиена, который извлекают в верхней части второй зоны колонны с разделительной перегородкой.

Такое неравное разделение потока пара в нижней части разделительной перегородки особо предпочтительно достигается за счет того, что разделительная перегородка установлена не по центру, вследствие чего вторая зона колонны с разделительной перегородкой меньше, чем первая зона этой колонны.

Разделительную перегородку предпочтительно устанавливают не по центру так, чтобы соотношение поперечного сечения первой зоны к поперечному сечению второй зоны составляло от 8:1 до 1.5:1, в частности 2,3:1.

Как альтернатива или в дополнение к нецентральному расположению разделительной перегородки поток пара в нижней части разделительной перегородки может разделяться в желаемом соотношении между двумя зонами колонны при помощи дополнительных средств, например заслонок или направляющих пластин.

Еще одним дополнительным или альтернативным средством для разделения потока пара в нижней части разделительной перегородки является установка теплоотвода конденсатора в верхней части второй зоны колонны с разделительной перегородкой.

В предпочтительном варианте способа давление в верхних участках двух зон колонны с разделительной перегородкой может регулироваться автономно. Это позволяет обеспечить получение необходимых свойств неочищенного 1,3-бутадиена.

Давление в каждом из верхних участков двух зон колонны с разделительной перегородкой предпочтительно устанавливают при помощи разъемного переключателя. Термин разъемный переключатель, как известно, означает приспособление, в котором отвод регулятора давления одновременно подсоединен к трубопроводу для инертного газа и к вентиляционной трубе. Клапан, который устанавливает диапазон регулятора давления разделен таким образом, что лишь один клапан является активным в определенный момент, т.е. либо проходит инертный газ, либо происходит выпуск газа. Это позволяет свести к минимуму потери инертного газа и продукта, связанные с потоком отработанного

воздуха.

В дополнение или как альтернатива к разъемному переключателю давление в каждом из верхних участков двух зон колонны с разделительной перегородкой может регулироваться при помощи источника теплоотвода в конденсаторах в верхней части второй зоны колонны с

5 разделительной перегородкой и в верхней части экстрактивной промывочной колонны.

В предпочтительном варианте можно интегрировать ацетиленовый дегазатор путем его установки в нижней зоне колонны с разделительной перегородкой. С этой целью число теоретических тарелок в нижней объединенной зоне колонны с разделительной

10 перегородкой должно быть, соответственно, увеличено, и в точке колонны с разделительной перегородкой, которая соответствует верхнему концу ацетиленового дегазатора, должна быть установлена газонепроницаемая перегородка, хотя целесообразно обеспечить сообщение жидкости, например путем ее отвода над

перегородкой и обратной подачи под этой перегородкой. Тепло, содержащееся в нижнем потоке из экстрактивной дистилляционной колонны,

15 может успешно использоваться для интегрирования тепла в самом процессе, в особенности для нагрева при помощи косвенного теплопереноса к нижнему потоку, который отводят из ацетиленового дегазатора, и/или к жидкости, которую отводят на одной или более стадиях разделения в колонне с разделительной перегородкой, нагревают и/или выпаривают за счет косвенного теплообмена с горячим нижним потоком и

20 рециркулируют в нижнюю объединенную зону колонны с разделительной перегородкой, при этом разделительную стадию(-и) предпочтительно выбирают таким образом, чтобы требования к общим затратам энергии для экстрактивной дистилляции в соответствующей колонне были минимальными.

Также или альтернативно тепло, содержащееся в нижнем потоке очищенного

25 растворителя из ацетиленового дегазатора, может использоваться для непрямого теплопереноса к жидкости, которую отводят на одной или более стадиях разделения в экстрактивной дистилляционной колонне, нагревают и/или выпаривают и подают обратно в экстрактивную дистилляционную колонну, и/или для теплопереноса путем непрямого теплообмена с С₄-фракцией, которую загружают в экстрактивную дистилляционную

30 колонну.

Было обнаружено, что интеграция тепла в данном способе, благодаря значительно более крутому спаду в тепловом профиле экстрактивной дистилляционной колонны, который наблюдается в нижнем испарителе на самых нижних стадиях экстрактивной

35 дистилляции, является более благоприятной по сравнению с существующими способами, в особенности по сравнению со способом согласно DE-A 10322655, в частности приблизительно на 10% по сравнению с этим способом.

В настоящем способе особый рабочий режим экстрактивной дистилляции, в котором удаление С₄-ацетиленов осуществляют в устройстве или отделенной от него части

40 устройства, обеспечивает повышенную надежность способа, поскольку исключается риск накопления ацетиленов свыше их границы распада.

Кроме того, особый рабочий режим обеспечивает довольно благоприятный температурный профиль в колонне с разделительной перегородкой: невзирая на то, что нижний испаритель в колонне с разделительной перегородкой работает только при слегка

45 является критической для засорения, т.е. температура обычно >150°C, не достигается ни в одной из колонн, используемых в способе согласно изобретению, в частности в колонне с разделительной перегородкой и ацетиленовом дегазаторе. В отличие от этого, температура в зоне, в которой ацетилены проходят дегазацию, заметно снижена, приблизительно на 30-40°C по сравнению с известными способами, что, в частности,

50 приводит к снижению засорения.

Далее изобретение детально иллюстрируется при помощи чертежа и рабочего примера.

На чертеже 1 показана схема установки согласно изобретению.

В колонне ТК с разделительной перегородкой Т, установленной в продольном

направлении, которая разделяет колонну на первую зону А, вторую зону В и нижнюю объединенную зону С колонны, С₄-фракцию 1 подают в первую зону А. Например, вторая зона В содержит 40 теоретических тарелок, а нижняя объединенная зона С содержит 10 теоретических тарелок. Верхний поток 2 из зоны А пропускают в нижнюю зону

5 расположенной выше по потоку экстрактивной промывочной колонны К, имеющей, например, 20 теоретических тарелок. В верхнюю зону экстрактивной промывочной колонны К загружают первый субпоток 3 растворителя, где происходит экстрагирование в противотоке, в результате которого получают нижний поток 7, который перенаправляют назад в верхнюю зону зоны А колонны ТК с разделительной перегородкой, и верхний поток
10 4, который конденсируют в конденсаторе, установленном в верхней части экстрактивной промывочной колонны К, и субпоток конденсата загружают повторно в виде потока 5 в экстрактивную промывочную колонну К, или же, в противном случае, конденсат отводят как поток 6.

Во второй зоне В в колонну ТК с разделительной перегородкой загружают второй
15 субпоток 13 растворителя. Из второй зоны В верхний поток 14 отводят и конденсируют, а субпоток 15 из конденсированного верхнего потока 14 вводят во вторую зону В колонны с разделительной перегородкой в виде обратного потока, или же, в противном случае, конденсированный верхний поток 14 отводят как неочищенный 1,3-бутадиен (поток 16).

Из нижней части колонны с разделительной перегородкой (ТК) энергия подается извне к
20 установке через нижний испаритель (V1) колонны с разделительной перегородкой (ТК). Соответствующая интеграция тепла в этом способе предпочтительно позволяет внешнюю подачу энергии к установке исключительно на этом этапе.

Нижний поток 17, растворитель, содержащий С₄-ацетилены, содержание 1,3-бутадиена в котором не превышает верхнюю границу, при которой его потери являются экономически
25 приемлемыми, предпочтительно после интеграции тепла с нижним потоком из ацетиленового дегазатора (AG) и более предпочтительно с жидкостью, которую отводят из нижней объединенной зоны (С) колонны с разделительной перегородкой (ТК), подают в ацетиленовый дегазатор (AG) через его верхнюю зону. В ацетиленовом дегазаторе (AG) нижний поток 27, содержащий очищенный растворитель, отводят и, как показано на
30 чертеже, предпочтительно после интеграции тепла с жидкостью, отводимой из нижней объединенной зоны (С) колонны с разделительной перегородкой, а также с С₄-фракцией, которую подают в колонну с разделительной перегородкой как поток 1, рециклизуют в данном процессе как поток 3 и поток 13.

К ацетиленовому дегазатору (AG) подсоединен скруббер с водяным орошением, в
35 котором остатки растворителя вымываются из дегазированного потока ацетиленов с использованием орошающей и свежей воды. В верхней части скруббера с водяным орошением (W) поток 24, содержащий ацетилены, отводят, конденсируют в конденсаторе в верхней части колонны, частично возвращают в виде обратного потока 25 назад в скруббер с водяным орошением (W) или, в противном случае, выгружают из установки в
40 виде потока 26.

Пример осуществления способа представлен в таблице.

Указанные потоки относятся к установке, представленной на чертеже. В качестве растворителя используют N-метилпирролидон, содержащий 8,3 вес.% воды. Под
45 низкокипящими компонентами понимаются содержащиеся в разделяемой смеси вещества, которые имеют более низкую точку кипения, чем 1,3-бутадиен, а под высококипящими компонентами - содержащиеся в разделяемой смеси вещества, которые имеют более высокую точку кипения, чем 1,3-бутадиен.

Внимание эксперта обращается на состав исходной фракции С₄, подаваемой по линии 1, и кубового продукта, отводимого по линии 17. Кубовый продукт содержит используемый
50 растворитель, практически все количество ацетиленов С₄, высококипящие компоненты (в частности углеводороды С₅), а также небольшую долю 1,3-бутадиена, составляющую примерно 1,2% от веса содержания 1,3-бутадиена в исходной фракции С₄. Как видно из приложенной таблицы, предлагаемый способ позволяет эксплуатировать колонну с

разделительной перегородкой при температуре в кубе, равной 179°C. В способе же по указанному в описании ближайшему аналогу (DE 10322655) необходимо работать при температуре в кубе, которая на 10°C выше, что в результате повышения скорости реакций приводит к увеличению степени засорения в колонне. Более низкая кубовая температура согласно изобретению обеспечивает почти двойной срок эксплуатации установки между двумя циклами очистки.

Таблица										
Пример осуществления предлагаемого способа										
Поток		1	3	5	4	6	13	15	14	16
Температура	°C	40	38	42	32	42	38	42	33	42
Давление	бар	5,1	3,5	4,6	4,6	4,6	3,6	4,6	3,6	4,6
Количество потока	кг/ч	30000	252519	23070	40405	17301	78635	4430	16739	12265
1,3-бутадиен	Вес.%	41,0600	0,0000	0,0500	0,0500	0,0500	0,0000	99,0578	98,7990	99,0578
Рафинат II (Бутаны+Бутены)	Вес.%	57,8100	0,0000	99,6545	99,5704	99,6545	0,0000	0,3503	0,3494	0,3503
Ацетилены C ₄	Вес.%	0,6300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0030	0,0030	0,0030
Низкокипящие компоненты	Вес.%	0,1300	0,0000	0,0864	0,0864	0,0864	0,0000	0,1956	0,1951	0,1956
Высокипящие компоненты	Вес.%	0,1720	0,0000	0,0012	0,0012	0,0012	0,0000	0,1654	0,1650	0,1654
Растворитель (N-метилпирролидон+вода)	Вес.%	0,0000	100,0000	0,0915	0,1757	0,0915	100,0000	0,1502	0,4111	0,1502

Поток		27	17	НОН	25	24	2	7	26
Температура	°C	142	179	44	49	99	51	50	49
Давление	бар	1,4	3,9	1,5	1,5	1,5	3,6	3,6	1,5
Количество потока	кг/ч	331164	331439	111	259	646	54180	289320	386
1,3-бутадиен	Вес.%	0,0000	0,0447	0,0000	0,0978	22,9809	37,6645	7,0503	38,3233
Рафинат II (Бутаны+Бутены)	Вес.%	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020	0,0008	60,9173	5,4336	0,0000
Ацетилены C ₄	Вес.%	0,0060	0,0568	0,0000	0,2124	26,1778	0,0000	0,0000	43,5867
Низкокипящие компоненты	Вес.%	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0010	0,1158	0,0165	0,0010
Высокипящие компоненты	Вес.%	0,0000	0,0094	0,0000	0,0301	4,8014	0,0093	0,0017	8,0004
Растворитель (N-метилпирролидон+вода)	Вес.%	99,9932	99,8802	100,0000	99,5952	41,8207	0,3880	87,3355	3,0848

Формула изобретения

1. Способ получения неочищенного 1,3-бутадиена экстрактивной дистилляцией из C₄-фракции, содержащей C₄-ацетилены в качестве вторичных компонентов, с применением селективного растворителя, в колонне с разделительной перегородкой, содержащей в донной части испаритель, в которой в продольном направлении установлена разделительная перегородка, образующая первую зону, вторую зону и нижележащую объединенную зону колонны, соединенная по верхнему потоку с экстрактивной промывочной колонной, при этом подвод энергии к колонне с разделительной перегородкой через нижний испаритель регулируют так, что из колонны с разделительной перегородкой отводят нижний поток, содержащий растворитель, насыщенный C₄-ацетиленами, в котором доля 1,3-бутадиена ограничена с таким расчетом, что потери 1,3-бутадиена являются экономически приемлемыми, при этом нижний поток подают в дегазатор для ацетиленов, из которого отгоняют C₄-ацетилены, а очищенный растворитель отводят из него в виде нижнего потока.

2. Способ по п.1, в котором содержание 1,3-бутадиена в нижнем потоке колонны с разделительной перегородкой ограничивают до количества, которое максимум в 0,1-2 раза превышает количество C₄-ацетиленов.

3. Способ по п.2, в котором содержание 1,3-бутадиена в нижнем потоке колонны с разделительной перегородкой ограничивают до количества, в 0,3 раза превышающего количество C₄-ацетиленов.

4. Способ по п.1, в котором энергию нижнего потока колонны с разделительной перегородкой используют для косвенного теплообмена с нижним потоком из дегазатора для ацетиленов и/или с жидкостью, которую отводят на одной или нескольких стадиях

разделения из нижней объединенной зоны колонны с разделительной перегородкой, при этом стадию разделения, на которой отводят жидкость, осуществляют таким образом, чтобы расход энергии в колонне с разделительной перегородкой был минимальным.

5 5. Способ по п.1, в котором тепло, содержащееся в нижнем потоке из дегазатора для ацетиленов, используют для косвенного теплообмена с жидкостью, которую отводят на одной или нескольких стадиях разделения из нижней объединенной зоны колонны с разделительной перегородкой, при этом стадию(-и) разделения, на которой(-ых) отводят жидкость, осуществляют таким образом, чтобы расход энергии в колонне с разделительной перегородкой был минимальным, и/или тепло, содержащееся в нижнем потоке, используют
10 для косвенного теплообмена с подлежащей разделению C_4 -фракцией, загружаемой в колонну с разделительной перегородкой.

6. Способ по п.1, в котором

C_4 -фракцию загружают в первую зону колонны с разделительной перегородкой, верхний поток из первой зоны колонны с разделительной перегородкой загружают в
15 нижнюю зону экстрактивной промывочной колонны, в экстрактивной промывочной колонне осуществляют противоточную экстракцию путем обработки первой части потока селективного растворителя в верхней зоне экстрактивной промывочной колонны,

компоненты C_4 -фракции с более низкой растворимостью в селективном растворителе,
20 чем 1,3-бутадиен, удаляются через верх экстрактивной промывочной колонны,

нижний поток из экстрактивной промывочной колонны рециркулируют в верхнюю зону первой зоны колонны с разделительной перегородкой,

вторую часть потока селективного растворителя загружают в колонну с разделительной перегородкой в верхней секции второй зоны колонны,

25 извлекают продукт в верхней зоне второй зоны колонны с разделительной перегородкой в виде сырого 1,3-бутадиена,

из нижней объединенной зоны колонны с разделительной перегородкой отводят нижний поток, включающий растворитель, насыщенный C_4 -ацетиленами, в котором содержание 1,3-бутадиена ограничено с таким расчетом, что потери 1,3-бутадиена экономически

30 приемлемы,

нижний поток загружают в дегазатор для ацетиленов, в котором C_4 -ацетилены отгоняют и отбирают через верх, а очищенный растворитель получают в виде нижнего потока, который рециркулируют в процесс.

35 7. Способ по п.6, в котором C_4 -фракцию загружают в среднюю секцию первой зоны колонны с разделительной перегородкой.

8. Способ по п.1, в котором температуру в нижней части испарителя колонны с разделительной перегородкой устанавливают в интервале от 150 до 210°C, давление в головной части второй зоны колонны с разделительной перегородкой устанавливают на уровне от 1 до 10 бар абс., а давление головной части в дегазаторе для ацетиленов
40 устанавливают в интервале от 1 бар абс. до давления в нижней части колонны с разделительной перегородкой.

9. Способ по одному из пп.1-8, в котором дегазатор для ацетиленов интегрируют путем его размещения в нижней объединенной зоне колонны с разделительной перегородкой за счет установки большего числа теоретических тарелок в нижней объединенной зоне и за
45 счет размещения газонепроницаемой перегородки в точке колонны с разделительной перегородкой, которая соответствует верхнему концу дегазатора для ацетиленов, интегрированного в нижнюю объединенную зону колонны.

10. Способ по п.8, в котором температуру в нижней части испарителя колонны с разделительной перегородкой устанавливают на уровне 178°C, а давление в головной части второй зоны колонны с разделительной перегородкой устанавливают на уровне от 2
50 до 5 бар абс.

11. Способ по п.8, в котором давление в головной части второй зоны колонны с разделительной перегородкой устанавливают на уровне 3,5 бар абс.