



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141286

DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 C 7/00  
C 07 C 11/16

(21) Ansøgning nr. 2137/75 (22) Indleveret den 15. maj 1975

(23) Løbedag 15. maj 1975

(44) Ansøgningen fremlagt og  
fremlæggeskriftet offentliggjort den 18. feb. 1980

(30) Prioritet begæret fra den  
21. maj 1974, 23008/74, IT

---

(71) SNAMPROGETTI S.P.A., Milano, Corso Venezia, 16, IT.

(72) Opfinder: Carlo Rescalli, Via della Libertà, 20, San Donato Milanese, IT:  
Alessandro Ginnaši, Via Piadena, 4, San Donato Milanese, IT.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:  
Internationalt Patent-Bureau.

---

(54) Fremgangsmåde til fraskillelse af butadien fra C<sup>4</sup>-carbonhydridstrømme  
vundet ved vanddampkrakning.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fraskillelse af butadien fra  $C_4$ -carbonhydridstrømmen vundet ved vanddampkrakning og indeholdende, foruden butadien, lineære mættede og olefiniske  $C_4$ -carbonhydrider, isobutylene og acetyleniske forbindelser.

Det er kendt, at  $C_4$ -strømmen, der kommer fra vanddampkrakning, er den væsentligste kilde for butadien, der anvendes i industrien som polymer- og/eller copolymer-erstatning for naturlig kautsjuk. En typisk sammensætning af nævnte strøm er følgende:

Mættede $C_4$ -carbonhydrider	~ 6 vægt%
lineære olefiniske $C_4$ -carbonhydrider	~ 28 vægt%
isobutylene	~ 28 vægt%
butadien	~ 37 vægt%
acetyleniske forbindelser	~ 1 vægt%

Det er også kendt, at butadien af "polymerisationskvalitet" skal opfylde bestemte renhedskrav og navnlig:

- det skal have en renhed  $\geq 99,5$  vægtprocent,
- indholdet af acetyleniske forbindelser skal være lavere end 50 ppm efter vægt.

Udvindingen af butadien fra  $C_4$ -strømmen, der kommer fra vanddampkrakning, gennemføres hovedsageligt ved ekstraktion i nærværelse af egnede opløsningsmidler, såsom dimethylformamid, N-methylpyrrolidon, acetonitril, formylmorpholin. I praksis omfatter fraskillelsen af butadien følgende trin:

- fjernelse ved ekstraktiv destillation eller væske-væske-vask eller ved luftart-væske-vask, af n-butan, isobutan, 1-buten, isobutylene, 2-buten transform og 2-buten cisform (forbindelser mindre polære

- end butadien),
- 2) fjernelse ved ekstraktiv destillation af 1-butyn, vinylacetylen, diacetylen (forbindelser mere polære end butadien) og en del af propynmængden,
  - 5 3) fjernelse ved rektifikation af den resterende del af propyn.

De væsentligste problemer, der skal løses ved udvindingen af butadien ifølge ovennævnte skema er:

- 10 - Den mængde opløsningsmiddel, der anvendes til fraskillelsen af de mindre polære forbindelser, skal begrænses til den laveste værdi, da nævnte mængde mærkbart indvirker på operationsomkostningerne (vanddampforbrug til opvarmning af opløsningsmidlet) og anlægsomkostninger (overdimensionering af kolonner og apparater, der er nødvendige for den partielle genvinding af den fri varme fra opløsningsmidlet med henblik på at begrænse løbende omkostninger til et minimum),
- 15 - undgåelse af høje koncentrationer af acetyleniske forbindelser, da disse og navnlig vinylacetylen og diacetylen er meget ustabile forbindelser, der indebærer risiko for meget farlige situationer i anlægget (det er kendt, at butadien-ekstraktionsanlæg har lidt store skader på grund af eksplosioner, der skyldtes mangler, som har bragt koncentrationen af ovennævnte forbindelser til værdier uden for sikkerhedsgrænserne).
- 20
- 25

For at undgå ovennævnte ulemper må der normalt tolereres temmeligt betydelige tab af butadien (de acetyleniske strømme fjernes fra kredsløbet ved et lavt koncentrationsniveau).

30

Det har overraskende vist sig, at det er muligt at udvinde butadien i forbindelse med både lavere omkostninger og højere arbejdssikkerhed ved simpelthen at etherificere isobuten og acetyleniske forbindelser.

35

Den foreliggende fremgangsmåde til fraskillelse af butadien fra C<sub>4</sub>-carbonhydridstrømmen vundet ved vanddamp-

krakning og indeholdende, foruden butadien, lineære mættede og olefiniske  $C_4$ -carbonhydrider, isobutylene og acetyleniske forbindelser, er ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at isobutylene etherificeres i en første reaktor 5 med methanol eller anden alkohol i nærværelse af en sur ionbytterharpiks, og at de acetyleniske forbindelser etherificeres med methanol eller anden alkohol i en anden reaktor i nærværelse af samme sure ionbytterharpiks med et yderligere indhold af mercuriioner, der er tilstrækkeligt 10 til i hvert fald delvis at neutralisere de sure ioner, eller i nærværelse af en anden mercuriionholdig sur ionbytterharpiks, og at blandingen indeholdende etherne underkastes destillationsoperationer for at fraskille både mættede og olefiniske carbonhydrider og dannede et- 15 here fra butadien.

En ifølge opfindelsen hensigtsmæssig udførelsesform for den foreliggende fremgangsmåde består i, at etherificeringen af isobutylene og etherificeringen af de acetyleniske forbindelser gennemføres i samme reaktor i hver sin 20 reaktionszone deri. Herved opnås en simplificering og billiggørelse af anlægget.

Det har vist sig, at etherificeringen ved den foreliggende fremgangsmåde forløber, uden at der indtræder nogen reaktion mellem butadien og anvendt alkohol.

25 Som sur ionbytterharpiks kan vælges en hvilken som helst af de i handelen værende, men det har ifølge opfindelsen vist sig særligt velegnet, at den sure ionbytterharpiks indeholder sulfongrupper ( $-SO_3H$ ). Harpiksen kan imidlertid også indeholde carboxylgrupper. Den anvendte 30 harpiks kan for eksempel have en polystyren- eller polyphenol-matrice.

Mercuriionerne kan sættes til harpiksen i form af kviksølvsalte, for eksempel navnlig i form af Hg-nitrat. Indholdet af mercuriioner i harpiksen kan også være lave- 35 re end harpiksens totale kationiske kapacitet.

En ifølge opfindelsen foretrukket udførelsesform for den foreliggende fremgangsmåde er ejendommelig ved,

at 85 til 95 vægtprocent af tilført isobutylen etherificeres med methanol i en første reaktor, og at den dannede methyl-t.butyl-ether fraskilles ved destillation i en kolonne, og at det i carbonhydridstrømmen tilbageværende  
5 isobutylen og alle acetyleniske forbindelser i samme strøm derefter etherificeres med methanol i en anden reaktor, og at mættede og olefiniske  $C_4$ -carbonhydrider fjernes som topprodukt fra en påfølgende kolonne for ekstraktiv destillation fungerende med et over for butadien  
10 og ethere selektivt opløsningsmiddel, under opnåelse som bundprodukt af en blanding af opløsningsmiddel, ethere og butadien, fra hvilken ved stripping i en kolonne butadien fjernes som topprodukt, hvorhos etherne udtages i dampfase fra en intermediær plade af samme kolonne og sendes  
15 til den kolonne, der udfører fraskillelsen af t-butylether, og idet det udvundne opløsningsmiddel anvendes igen i kolonnen for ekstraktiv destillation.

Ved denne udførelsesform har det ifølge opfindelsen vist sig hensigtsmæssigt, at reaktionen i den første reaktor gennemføres ved en temperatur i området fra 20 til 80°C med et arbejdsstryk mindst lig damptrykket for den tilførte blanding og LHSV (rumhastighed udtrykt som volumen væske pr. time og pr. volumen katalysator) i området 2 til 30 vol/vol/h.

25 Endvidere har det ifølge opfindelsen vist sig hensigtsmæssigt, at reaktionen i den anden reaktor gennemføres inden for området fra 20 til 80°C med et arbejdsstryk mindst lig damptrykket for den tilførte blanding og med LHSV inden for området fra 1 til 30 vol/vol/h.

30 Ovennævnte foretrukne udførelsesform for den foreliggende fremgangsmåde er illustreret på tegningen, der viser:

- Etherificering med methanol, tilført ved 2, af det meste af isobutylen (85-95% af isobutylen til  
35 stede i den tilførte strøm 1) i en reaktor 3 ved at arbejde i nærværelse af en sur ionbytterharpiks under ovennævnte reaktionsbetingelser.

- Udvinning af den dannede methyl-t.butyl-ether, udtaget ved 5, fra bunden af en destillationskolonne 4.
  - Etherificering med methanol, tilført ved 7, af isobuten, der er tilbage i carbonhydridstrømmen 6, og af alle acetyleniske forbindelser, der er til stede i samme strøm 6, i en reaktor 8 ved at arbejde i nærværelse af en sur ionbytterharpiks, hvortil er sat mercurioner, og ved ovennævnte reaktionsbetingelser.
  - Fraskillelse af lineære, mættede og olefiniske carbonhydrider fra butadien ved ekstraktiv destillation i kolonne 9. De mættede og olefiniske carbonhydrider udtages som topprodukt gennem 10. Et over for butadien og ethere selektivt opløsningsmiddel anvendes.
- Som eksempler på selektive opløsningsmidler kan nævnes N-formylmorpholin, N-methyl-pyrrolidon, dimethylformamid, acetonitril, dimethylacetamid, N-methylimidazol, 1,3-imidazolydin-2-on og  $\beta$ -methoxypropionitril.
- Fraskillelse i stripningskolonne 11 af butadien (udtaget ved 12) fra ekstraktivt opløsningsmiddel (udtaget ved 13) anvendt i den foregående kolonne.
- Fra dampfasen ved en intermediær plade af 11 udtages en strøm 14, der er rig på de etherificeringsprodukter, der efter at være dannet i 8 er ført til 9. Disse produkter fjernes fra kredsløbet ved at gencirkulere selve strømmen til destillationskolonnen 4.
- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal beskrives nærmere gennem følgende eksempel.

#### Eksempel.

Der henvises til tegningen.

- Sammen med 16,7 kg/time af methanol (tilført ved 2) (isobuten/methanol = 1,0 mol/mol) førtes til reaktoren 3 100 kg/time af en  $C_4$ -udgangsstrøm 1 bestående af:

6

	n-butan	3,73 vægt%
	isobutan	0,86 vægt%
	1-buten	16,44 vægt%
	isobuten	29,19 vægt%
5	2-buten, trans	5,89 vægt%
	2-buten, cis	4,29 vægt%
	1,3-butadien	39,07 vægt%
	propyn	0,03 vægt%
	vinylacetylen	0,40 vægt%
10	1-butyn	0,10 vægt%

Reaktoren 3 fungerede under følgende betingelser:

Temperatur:	60°C
tryk:	10 at.
LHSV:	5

15 harpiks: Amberlist 15

Den strøm, der forlod reaktoren, blev ført til kolonne 4, der fungerede under følgende betingelser:

Tryk ved kolonnetop:	4 at.
plader:	30

20 tilbageløbsforhold (L/D): 1

Mens bundstrømmen 5, der indeholdt al dannet methyl-t.butyl-ether, blev fjernet fra kredsløbet, blev strømmen 6, der blev udtaget som topprodukt, ført til reaktor 8 sammen med 0,35 kg/time af methanol (tilført

25 ved 7). Reaktoren 8 fungerede ved følgende betingelser:

Temperatur:	40°C
tryk:	7 at.
LHSV:	5

30 Harpiks: Amberlist 15, hvortil var sat  $Hg^{++}$ -ioner i sådan mængde, at 20% af harpiksens grupper  $SO_3H^-$  var neutraliseret.

35 Den strøm, der forlod reaktoren 8, blev ført til kolonne 9 for ekstraktiv destillation, til hvis top der samtidigt blev ført en strøm 13 bestående af 900 kg/time af ekstraktivt opløsningsmiddel (formylmorpholin-vand =

95/5 efter vægt).

Funktionsbetingelserne for kolonne 9 var:

	Tryk ved kolonnetop:	4 at.
	L/D:	1,2
5	plader:	90

Som topprodukt blev udtaget en strøm 10 bestående af:

	n-butan	3,73 kg/time
	isobutan	0,86 kg/time
10	1-butan	16,43 kg/time
	2-buten, trans	5,85 kg/time
	2-buten, cis	4,14 kg/time
	1,3-butadien	0,35 kg/time

Bundstrømmen førtes til kolonne 11, der fungerede under følgende betingelser:

	Tryk:	1,2 at.
	L/D:	1
	plader:	30

Mens der fra den 5. plade fra nedden (dampfase) blev udtaget en strøm 14, der (efter kondensation) blev gencirkuleret til kolonnen 4, og som foruden methyl-t.-butylether også indeholdt alle i reaktoren 8 dannede vinyl-ethere og methanol i overskud i forhold til, hvad der var nødvendigt for reaktionen, blev der fra toppen udtaget en strøm 12 af butadien med den ønskede renhed (38,0 kg/time).

Opløsningsmiddel udtaget ved 13 fra bunden af stripningskolonne 11 anvendtes igen som ekstraktivt opløsningsmiddel i kolonne 9.

### 30 P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fraskillelse af butadien fra C<sub>4</sub>-carbonhydridstrømmen vundet ved vanddampkrakning og indeholdende, foruden butadien, lineære mættede og olefiniske C<sub>4</sub>-carbonhydrider, isobutylene og acetyleniske forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at isobutylene etherificeres i en første reaktor med methanol eller an-



den alkohol i nærværelse af en sur ionbytterharpiks, og at de acetyleniske forbindelser etherificeres med methanol eller anden alkohol i en anden reaktor i nærværelse af samme sure ionbytterharpiks med et yderligere indhold af mercuriioner, der er tilstrækkeligt til i hvert fald delvis at neutralisere de sure ioner, eller i nærværelse af en anden mercuriionholdig sur ionbytterharpiks, og at blandingen indeholdende etherne underkastes destillationsoperationer for at fraskille både mættede og olefiniske carbonhydrider og dannede ethere fra butadien.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at etherificeringen af isobutylene og etherificeringen af de acetyleniske forbindelser gennemføres i samme reaktor i hver sin reaktionszone deri.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at 85 til 95 vægtprocent af tilført isobutylene etherificeres med methanol i en første reaktor, og at den dannede methyl-t.butyl-ether fraskilles ved destillation i en kolonne, og at det i carbonhydridstrømmen tilbageværende isobutylene og alle acetyleniske forbindelser i samme strøm derefter etherificeres med methanol i en anden reaktor, og at mættede og olefiniske C<sub>4</sub>-carbonhydrider fjernes som topprodukt fra en påfølgende kolonne for ekstraktiv destillation fungerende med et over for butadien og ethere selektivt opløsningsmiddel, under opnåelse som bundprodukt af en blanding af opløsningsmiddel, ethere og butadien, fra hvilken ved stripping i en kolonne butadien fjernes som topprodukt, hvorhos etherne udtages i dampfase fra en intermediær plade af samme kolonne og sendes til den kolonne, der udfører fraskillelsen af t-butylether, og idet det udvundne opløsningsmiddel anvendes igen i kolonnen for ekstraktiv destillation.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den sure ionbytterharpiks indeholder sulfongrupper (-SO<sub>3</sub>H).

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g -  
n e t ved, at reaktionen i den første reaktor gennemfød-  
res ved en temperatur i området fra 20 til 80°C med et  
arbejdstryk mindst lig damptrykket for den tilførte  
blanding og LHSV i området fra 2 til 30 vol/vol/h.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g -  
n e t ved, at reaktionen i den anden reaktor gennemfødres  
inden for området fra 20 til 80°C med et arbejdstryk  
mindst lig damptrykket for den tilførte blanding og med  
LHSV inden for området fra 1 til 30 vol/vol/h.

Fremdragne publikationer:

---

