



(10) **DE 10 2017 114 902 A1** 2019.01.10

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 114 902.3**

(22) Anmeldetag: **04.07.2017**

(43) Offenlegungstag: **10.01.2019**

(51) Int Cl.: **C07C 7/08 (2006.01)**

**C07C 9/10 (2006.01)**

**C07C 11/08 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**thyssenkrupp AG, 45143 Essen, DE;**  
**thyssenkrupp Industrial Solutions AG, 45143**  
**Essen, DE**

(72) Erfinder:  
**Streich, Thomas, Dr., 63755 Alzenau, DE; Kömpel,**  
**Harald, 61118 Bad Vilbel, DE; Geng, Jin, Dr., 61440**  
**Oberursel, DE**

(74) Vertreter:  
**Meissner Bolte Patentanwälte Rechtsanwälte**  
**Partnerschaft mbB, 80538 München, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

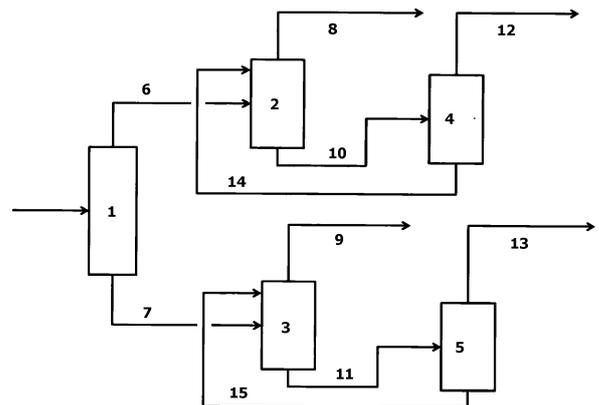
<b>DE</b>	<b>11 97 076</b>	<b>A</b>
<b>EP</b>	<b>0 149 145</b>	<b>A2</b>

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTES VERFAHREN UND ANLAGE ZUR TRENNUNG VON C<sub>4</sub>-  
KOHLENWASSERSTOFFEN DURCH EXTRAKTIVE DESTILLATION**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen durch extraktive Destillation, bei dem die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einer zweistufigen Trennung, umfassend (i) eine Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, und (ii) eine extraktive Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion unterworfen werden. Das beschriebene Verfahren weist gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, insbesondere bei der Verwendung von Feed-Gemischen, die reich an n-Butan und 1-Buten/Isobuten sind, den Vorteil auf, dass verminderte Lösungsmittelumlaufmengen realisiert werden können, was trotz des zusätzlichen Verfahrensschritts zu einem geringeren Energiebedarf des Verfahrens führt. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Anlagen zur Durchführung eines solchen Verfahrens sowie die Verwendung einer Trennungssequenz mit den Verfahrensschritten (i) und (ii) zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, insbesondere bei der Verwendung von Feed-Gemischen, die reich an n-Butan und 1-Buten/Isobuten sind.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von C<sub>4</sub>-Stoffströmen durch extractive Destillation, das neben der extractiven Destillation selbst eine dieser vorgeschaltete Stufe der Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion umfasst. Durch diese Vorfraktionierung können in einer Extraktivdestillation nur schwer trennbare Stoffe, wie insbesondere 1-Buten/Isobuten und n-Butan, vor der Extraktivdestillation getrennt werden, was insbesondere bei Feed-Gemischen für die C<sub>4</sub>-Trennung, die reich an n-Butan und 1-Buten/Isobuten sind, mit dem Vorteil eines verminderten Lösungsmittelbedarfs bei der Trennung verbunden ist.

### Stand der Technik

**[0002]** Der Begriff „C<sub>4</sub>-Stoffströme“ bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 (vier) Kohlenstoffatomen pro Molekül, also Gemische, deren Hauptbestandteile Verbindungen mit 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül darstellen (d.h. mehr als 85 Gew.-% des Gemischs, insbesondere mindestens 95 Gew.-% des Gemischs, typischerweise von mehr als 98 Gew.-% des Gemisches), wobei in diesen Gemische zusätzlich auch geringe Mengen an Verbindungen enthalten sein können, beispielsweise Kohlenwasserstoffe mit drei oder fünf Kohlenstoffatomen pro Molekül. C<sub>4</sub>-Stoffströme werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches oder katalytisches Spalten einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin fallen C<sub>4</sub>-Stoffströme bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten sowie der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien an.

**[0003]** C<sub>4</sub>-Stoffströme enthalten in der Regel n-Butan, Isobutan, Isobuten, 1-Buten und cis-/trans-2-Buten, 1,3-Butadien, 1,2-Butadien sowie Butin, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen), und Butenin (Vinylacetylen). Daneben können C<sub>4</sub>-Stoffströme auch geringe Anteile an Cyclobutan aufweisen.

**[0004]** C<sub>4</sub>-Stoffströme aus dem Fluid Catalytic Cracking (FCC) und Steam Cracking (SC) bestehen meistens aus zwei Butanisomeren (Isobutan und n-Butan), vier Butenisomeren (Isobuten, 1-Buten sowie cis- und trans-2-Buten) und 1,3-Butadien als Hauptkomponenten. Neben 1,3-Butadien, das ein wichtiges Ausgangsmaterial für synthetischen Kautschuk darstellt, sind vor allem die Butenisomere von wirtschaftlicher Bedeutung, da sie z.B. durch Umsetzung von Isobuten mit Methanol zu Methyl-tert-butylether (MTBE) umgesetzt werden können oder durch Dehydrierung und gegebenenfalls Doppelbindungs-Isomerisierung von n-Butenen (1-Buten und 2-Butene) zu 1,3-Butadien umgesetzt werden können. n-Butene sind auch Ausgangsmaterial für 2-Butanol, welche oft weiter zu Methylethylketon (MEK) dehydriert wird.

**[0005]** Darüber hinaus kann 1-Buten als Monomer für die Herstellung von LDPE und LLDPE verwendet werden oder über eine Dimerisierung zu Octen weiterverarbeitet werden. Ein weiteres wichtiges Industrieprodukt, das durch Oxidation aus 1-Buten oder n-Butan hergestellt werden kann, ist Maleinsäureanhydrid.

**[0006]** Die Trennung von Butan und Buten in einer solchen Mischung ist allerdings mit konventionellen Trennverfahren, wie einer Destillation, wegen der relativ nahe beieinander bzw. übereinander liegenden Siedetemperaturen nicht möglich (sh. Tabelle 1).

Tabelle 1: Normale Siedepunkte der C<sub>4</sub>-Komponenten

C4-Komponente	NBP* [°C]
Isobutan	-11,7
1-Buten	-6,3
Isobuten	-6,9
1,3-Butadien	-4,4
n-Butan	-0,5
2-trans-Buten	+0,9
2-cis-Buten	+3,7
* Normalsiedepunkt	

**[0007]** Unter einer „übereinander liegenden Siedetemperatur“ versteht man, z.B. im Falle der n-Butan/Butenisomere, dass die Komponente n-Butan eine Siedetemperatur, aufweist, die zwischen den Siedetemperaturen der Butenisomere liegt. Im Gegensatz dazu siedet Isobutan bei einer im Vergleich zu allen Butenisomeren niedrigeren Siedetemperatur. Dies führt dazu, dass Isobutan und n-Butan (gemeinsam als Butanfraktion) nicht auf einmal durch Destillation aus der Mischung abgetrennt werden können.

**[0008]** Für die Abtrennung von Butenen aus C<sub>4</sub>-Stoffströmen kann man sich das Phänomen zunutze machen, dass sich die verschiedenen C<sub>4</sub>-Komponenten unterschiedlich in bestimmten polaren Lösungsmitteln lösen. Dieses Phänomen wurde zunächst im Extraktionsprozess für die Trennung von Butan und Buten genutzt, welches später zur Extraktivdestillation weiterentwickelt wurde.

**[0009]** Das Uhde Butenex<sup>®</sup>-Verfahren ist ein Extraktivdestillationsverfahren, in dem eine Mischung aus n-Formylmorpholin (NFM) sowie Morpholin (MOR) als Lösungsmittel genutzt wird. Da sich n-Butan und Isobutan nicht signifikant in diesem Lösungsmittel lösen, können diese als Kopfprodukt der Extraktivdestillation abgetrennt werden, während die im Lösungsmittelgemisch gelösten Butene als Sumpfprodukt weiter in eine Rückgewinnungskolonnen überführt werden können, in der Lösungsmittel und Butenfraktion wieder voneinander getrennt werden. Die Rückgewinnungskolonnen kann z.B. als Stripperkolonnen ausgeführt sein.

**[0010]** Eine Schwachstelle des konventionellen Extraktivdestillationsverfahrens besteht allerdings darin, dass bei bestimmten Zusammensetzungen des C<sub>4</sub>-Ausgangsmaterials der Extraktivdestillationsprozess mit relativ hohen Energieanforderungen verbunden ist. Dies führt dazu, dass das Trennverfahren für bestimmte Einsatzfälle nicht wirtschaftlich ist, da hohe Lösungsmittelumläufe erforderlich sind, um die gewünschten Produktspezifikationen zu erreichen. Diese Schwachstelle stellt sich insbesondere in Fällen, in denen hohe Produktausbeuten gewünscht sind. Hier sind bei C<sub>4</sub>-Ausgangsmaterialien mit hohem Anteil an n-Butan, 1-Buten und gegebenenfalls Isobuten (d.h. 30 Gew.-% oder mehr) und einem hohen Anteil von n-Butan (mehr als 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an n-Butan, 1-Buten und Isobuten) große Lösungsmittelumläuferraten erforderlich, um eine Ausbeute über 90% mit moderater Produktreinheit zu erreichen. Wird für solche Einsatzstoffe zusätzlich eine hohe Reinheit, z.B. von 99% angestrebt, wird die notwendige Lösungsmittelumläuferrate noch größer.

**[0011]** Ursächlich hierfür könnte sein, dass sich n-Butan zu den meisten Butenisomeren als Schwertsieder verhält, was die Einstellung der Prozessparameter, um n-Butan gemeinsam mit Isobutan als Kopfprodukt der Extraktivdestillationskolonnen zu erhalten, schwierig macht.

**[0012]** 1-Buten stellt demgegenüber im Vergleich zu n-Butan einen Leichtsieder dar und kann nur mit Hilfe von Lösungsmittel als Sumpfprodukt der Extraktivdestillationskolonnen realisiert werden. In der Folge ist ein C<sub>4</sub>-Feed (d.h. ein dem Prozess zugeführtes C<sub>4</sub>-Ausgangsmaterial) mit einem relativ hohen Anteil an n-Butan oder 1-Buten „ungünstig“ für das Verfahren, weil pro Einsatzmenge relativ mehr Lösungsmittel für die Trennung benötigt wird.

**[0013]** Nach dem Vorstehenden besteht ein Bedarf an einem Verfahren, in dem relativ geringe Lösungsmittelumläuferraten unabhängig von dem Butan- und insbesondere den n-Butangehalt eines C<sub>4</sub>-Feeds sowie unabhängig von der Butenzusammensetzung des C<sub>4</sub>-Produkts realisiert werden können. Die vorstehende Erfindung befasst sich mit diesem Bedarf.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0014]** Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen durch extraktive Destillation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einer zweistufigen Trennung, umfassend

- (i) Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, und
- (ii) extraktive Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion,

unterworfen werden.

**[0015]** Wenn im Vorstehenden von einer Leichtfraktion und einer Schwerfraktion die Rede ist, so soll dies die tiefersiedenden Bestandteile der betrachteten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einerseits (Leichtfraktion) sowie die höhersiedenden Bestandteile der betrachteten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe andererseits (Schwerfraktion) bezeichnen.

Die Angaben „tiefersiedend“ und „höhersiedend“ bezeichnen eine im Vergleich zu anderen Bestandteilen der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe niedrigere bzw. höhere Siedetemperatur.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Leichtfraktion vorzugsweise Isobutan und 1-Buten/Isobuten. Dementsprechend umfasst die Schwerfraktion vorzugsweise n-Butan und 2-Butene. Die Leichtfraktion umfasst bevorzugt C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt (NBP) unter -2°C. Die Schwerfraktion umfasst gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt (NBP) von mehr als -2°C. Die Bezeichnung „NBP“ bezeichnet hierbei nach allgemeinem Fachverständnis den „normal boiling point“ bei einem Druck von 101,3 kPa.

**[0017]** Wenn im Folgenden von „n-Buten“ die Rede ist, so bezeichnet dies lineare Butene einschließlich 1-Buten, 2-cis-Buten und 2-trans-Buten, nicht jedoch das nichtlineare Isobuten. Die Angabe „Buten“ umfasst hingegen alle Butenisomere, lineares Buten ebenso wie nicht-lineares und zyklisches Buten.

**[0018]** Wenn in der vorliegenden Erfindung von Anteilen in Prozent die Rede ist, so ist dies als eine Massenprozentangabe aufzufassen, soweit nichts Anderes angegeben ist.

**[0019]** Wenn im Folgenden im Zusammenhang mit der Extraktivdestillation von „Lösungsmittel“ die Rede ist, so umfasst diese Bezeichnung - soweit nicht ausdrücklich anderweitig benannt - auch Gemische von Lösungsmitteln.

**[0020]** Die Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion kann gemäß gängigen Verfahren zur destillativen Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktionen erfolgen. Die destillative Trennung kann dabei in für die Auftrennung solcher Kohlenwasserstoffgemische üblicherweise eingesetzten Apparaturen durchgeführt werden. Solche Apparaturen beinhalten zum Beispiel Destillations- oder Fraktionierungskolonnen.

**[0021]** Bevorzugt wird die Trennung in einer Superfraktionierungskolonne durchgeführt. Der Zulauf zu dieser Kolonne erfolgt vorzugsweise in der unteren Hälfte, bevorzugt im unteren Drittel der Kolonne. Wegen der engen Siedelage des zu trennenden Gemischs weist die Kolonne vorzugsweise 20 oder mehr, bevorzugt 35 oder mehr, und besonders bevorzugt 45 oder mehr theoretische Trennstufen auf. Andererseits wird die Trennung mit mehr als 120 Trennstufen nicht mehr wesentlich besser, so dass als sinnvolle Obergrenze für die Zahl der Trennstufen eine Anzahl von 120, insbesondere 100 und bevorzugt 90 angegeben werden kann. Ganz besonders bevorzugt weist die Trennkolonne etwa 50 bis 80 theoretische Trennstufen auf. Das Rücklaufverhältnis (Rücklaufmenge zu Destillatabnahme) beträgt, in Abhängigkeit von der realisierten Stufenzahl und vom Betriebsdruck, vorzugsweise ≤ 20, bevorzugt < 16, und besonders bevorzugt < 14. Das Rücklaufverhältnis sollte andererseits mindestens 2, und bevorzugt mindestens 3 betragen. Als besonders geeignet für das Rücklaufverhältnis kann ein Bereich von etwa 4 bis 12 angegeben werden, Die Kondensation kann gegen Kühlwasser oder Luft durchgeführt werden.

**[0022]** Der Destillatbehälter wird vorzugsweise als Flüssigkeit-Flüssigkeit-Abscheider ausgeführt. Dadurch kann gegebenenfalls im Zulaufstrom enthaltenes Wasser als zweite Phase im Destillatbehälter abgetrennt werden und es kann ein technisch wasserfreies Sumpfprodukt erhalten werden.

**[0023]** Die Trennung im Rahmen der Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion wird vorzugsweise bei einem Druck von 4 bis 12 bar absolut (bara), bevorzugt bei einem Druck von 5 bis 8 bara, durchgeführt. Die Temperatur, bei welcher die Trennung durchgeführt wird, beträgt vorzugsweise 35 bis 80°C, bevorzugt 40 bis 60°C.

**[0024]** Zur Beheizung des Verdampfers der Kolonne kann ein üblicher Wärmeträger, wie zum Beispiel Dampf oder Warmwasser, sowie bevorzugt Abwärme aus anderen Prozessen eingesetzt werden. Im letzteren Fall kann es vorteilhaft sein, die Kolonne mit mehr als einem Verdampfer auszustatten. Die Kolonne wird bevorzugt als einfache Kolonne mit mindestens einem Verdampfer und mindestens einem Kondensator ausgerüstet. Wegen des hohen Energiebedarfs und der kleinen Temperaturdifferenz zwischen Sumpf und Kopf der Kolonne sind Energiesparschaltungen besonders bevorzugte Ausführungsformen. Exemplarisch sei hier die Methode der Brüden-Verdichtung erwähnt.

**[0025]** Eine weitere besonders bevorzugte Schaltung ist eine Zweidruckschaltung (Double Effect Distillation) in Integration mit einer zweiten Kolonne. Die zweite Kolonne kann bevorzugt eine nachgeschaltete Kolonne mit

gleicher oder unterschiedlicher Trennaufgabe sein. Dabei wird eine der Kolonnen bei einem so hohen Druck betrieben, dass ihre Kondensationstemperatur zur Beheizung der anderen Kolonne ausreicht.

**[0026]** Im Rahmen der extraktiven Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion (Schritt (ii)) ist es bevorzugt, wenn n-Formylmorpholin (NFM) als Hauptlösungsmittel einbezogen wird. Die Bezeichnung „Hauptlösungsmittel“ hat die Bedeutung, dass das n-Formylmorpholin den größten Massenprozentanteil des Lösungsmittels in der extraktiven Destillation stellt, d.h. bei einem Gemisch aus zwei Lösungsmitteln mindestens **50** Massenprozent des gesamten Lösungsmittels und bei einem Gemisch aus drei Lösungsmitteln den höchsten Massenprozentanteil der beteiligten Komponenten. Das Hauptlösungsmittel kann auch 100% des verwendeten Lösungsmittels ausmachen.

**[0027]** Das Hauptlösungsmittel kann gegebenenfalls mit einem oder mehreren Co-Lösungsmitteln kombiniert werden. Ein geeignetes Co-Lösungsmittel ist beispielsweise Morpholin. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die Verwendung dieser Lösungsmittel oder dieses Lösungsgemischs beschränkt, so dass auch andere Lösungsmittelgemische, wie beispielsweise n-Formylmorpholin im Gemisch mit Methyläthylketon (MEK) oder auch n-Formylmorpholin im Gemisch mit N,N'-Diformylpiperazin (DFP) in Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens einbezogen werden können. Ein weiteres verwendbares Lösungsmittel ist N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N-Ethylpyrrolidon (NEP) oder eine Mischung aus NMP und NEP. Ebenso kann Acetonitril, Dimethylformamid oder Hexan unter Zumischung von Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet werden, wie dies in EP 0 505 238 B1 oder dem dort angegebenen Stand der Technik beschrieben wird.

**[0028]** Geeignete C<sub>4</sub>-Feeds-, die in das erfindungsgemäße Verfahren einbezogen werden können, sind wie vorstehend angegeben vor allem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme aus dem Fluid Catalytic Cracking (FCC) und Steam Cracking (SC). Beispielhafte Zusammensetzungen solcher C<sub>4</sub>-Stoffströme sind in der folgenden Tabelle angegeben:

C4-Komponente	SC	FCC
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
1,3 Butadien	35-50	0-0,5
Isobuten	15-30	10-25
2-cis-Buten	5-10	10-20
2-trans-Buten	5-10	10-20
1-Buten	5-20	10-25
Isobutan	1-5	20-40
n-Butan	1-10	10-20

**[0029]** Wenn das C<sub>4</sub>-Feedmaterial signifikante Anteile an Butadien enthält, können diese bei Bedarf aus der Mischung entfernt werden, bevor das Feedmaterial in das erfindungsgemäße Verfahren aufgegeben wird. Ein geeignetes, hierzu verwendbares Verfahren ist z.B. eine Extraktivdestillation zur Butadiengewinnung oder eine selektive Hydrierung zur Umwandlung von Butadien zu 1-Buten und 2-Buten. Isobuten kann bei Bedarf durch eine Veretherung, z.B. MTBE-Synthese vorab entfernt werden.

**[0030]** Wie vorstehend geschildert, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der Energiebedarf für die Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, die reich an n-Butan und 1-Buten/Isobuten sind, signifikant reduziert werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es entsprechend bevorzugt, wenn die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, die als Feed in das Verfahren einbezogen werden, einen Anteil von mindestens **30** Gew.-% und bevorzugt mehr als **50** Gew.-% an n-Butan, 1-Buten und Isobuten bezogen auf die Feedmenge aufweisen und wobei der n-Butananteil, bezogen auf die Gesamtmenge an n-Butan, 1-Buten und Isobuten im Bereich von **20** bis **80** Gew.-% und bevorzugt **40** bis **60** Gew.-% liegt.

**[0031]** Für ein konventionelles Trennverfahren ist der Energiebedarf am höchsten, wenn n-Butan und 1-Buten/Isobuten im zu trennenden Gemisch in einem Verhältnis von etwa 1:1 vorliegen. Im Rahmen der geschilderten Erfindung lassen sich daher besonders große Energieeinsparungen realisieren, wenn das Verhältnis von Butan und 1-Buten/Isobuten im Bereich von 2:1 bis 1:2 und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5 liegt. C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, die diese Vorgaben erfüllen, sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

**[0032]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Anlage zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, die eine Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, mindestens eine dieser Vorrichtungen in Fließrichtung nachgeschaltete Destillationskolonne für eine extraktive Destillation und mindestens eine der Destillationskolonnen in Fließrichtung nachgeschaltete Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel aufweist.

**[0033]** Für bevorzugte Ausgestaltungen der Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion kann auf die vorstehenden Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen werden.

**[0034]** In der Destillationskolonne für die extraktive Destillation werden die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe mit einem Lösungsmittelgemisch in Kontakt gebracht, so dass sich die ungesättigten Bestandteile in dem Lösungsmittel lösen und als Sumpfprodukt abgetrennt werden können. Gesättigte C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe können hingegen aus der Gasphase des Extraktionsverfahrens abgetrennt werden (Kopfprodukt).

**[0035]** In der Destillationskolonne für die extraktive Destillation nachgeschalteten Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel werden die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe beispielsweise durch Verminderung des Drucks aus dem Lösungsmittel ausgetrieben. Hierzu kann es zweckmäßig sein, wenn der Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel ein Verdampfer nachgeschaltet wird, der mit einem Druck P<sub>2</sub> betrieben wird, der niedriger ist als der Druck P<sub>1</sub> im Sumpf der Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der Extraktivdestillation verwendeten Lösungsmittel, wobei die aus dem Verdampfer austretenden Dämpfe kondensiert, gesammelt und in die Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel zurückgeführt werden, während das Lösungsmittel im flüssigen Zustand aus dem Sumpf des Verdampfers abgezogen und in die Destillationskolonne für eine extraktive Destillation zurückgeleitet wird. Entsprechende Vorrichtungen sind beispielsweise in der DE 41 31 938 A1 beschrieben.

**[0036]** In einer besonders bevorzugten ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage weist diese Zuleitungen für die Leichtfraktion und die Schwerfraktion zu jeweiligen Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation der Leichtfraktion und der Schwerfraktion auf, wobei den Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation jeweils Vorrichtungen zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel in Fließrichtung nachgeschaltet sind. Demzufolge weist diese Ausführungsform der Anlage zwei Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation und zwei Vorrichtungen zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel auf.

**[0037]** Alternativ weist die Anlage in einer zweiten bevorzugten Ausführungsform Zuleitungen für die Leichtfraktion und die Schwerfraktion und zu jeweiligen Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation auf, wobei jedoch die Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation Überleitungen zu einer gemeinsamen Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel aufweisen. Während diese Ausführungsform gegenüber der vorgenannten den Vorteil aufweist, dass weniger apparativer Aufbau erforderlich ist, weist sie den Nachteil auf, dass als Produkt zwangsläufig ein Gemisch aller Butenisomere erhalten wird. Die erstgenannte Ausführungsform liefert hingegen Butenprodukte, indem 1-Buten und Isobuten räumlich getrennt von 2-Butenen (cis und trans) erhalten werden.

**[0038]** In einer dazu alternativen dritten bevorzugten Ausführungsform weist die Anlage gemäß der vorliegenden Erfindung Vorratsbehälter, bevorzugt zwei Vorratsbehälter, auf, die der Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion in Fließrichtung nachgeschaltet sind und denen demzufolge die Leichtfraktion und die Schwerfraktion zugeleitet werden. Von diesen Vorratsbehältern sollte mindestens einer fließfähig, insbesondere offen, mit einer Vorrichtung zur extraktiven Destillation verbunden sein. Bevorzugt weist die Anlage Zuleitungen von den Vorratsbehältern in die Vorrichtung zur Extraktivdestillation auf, die durch entsprechende Durchflusseinrichtungen, z.B. in Form von Armaturen, Ventilen oder Hähnen, regelbar geschaltet sind, so dass in der Anlage nach Bedarf entweder die Zuleitung vom ersten Vorratsbehälter oder die Zuleitung vom zweiten Vorratsbehälter geöffnet ist.

**[0039]** Diese Ausführungsform weist den Vorteil auf, dass sie eine semikontinuierliche Prozessführung erlaubt, wobei die Leichtfraktion und die Schwerfraktion aus der Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe zunächst in den Vorratsbehältern zwischengelagert werden, und, je nach Bedarf, der Destillationskolonne für eine extraktive Destillation und der dieser in Fließrichtung nachgeschalteten Vorrichtung zur Abtrennung von

C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel zugeführt werden können. Da die Prozessführung in Bezug auf das verwendete Lösungsmittel und die Verfahrensbedingungen für die Schwerfraktion und die Leichtfraktion vergleichbar ist, kann so die gleiche Destillationskolonne und Vorrichtung zur nachgeschalteten Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel für die Trennung in die Endprodukte verwendet werden.

**[0040]** Durch die Verwendung eines Wärmepumpensystems kann der Energiebedarf für die Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion minimiert werden. Für die erfindungsgemäße Anlage ist es daher bevorzugt, wenn die Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion ein Wärmepumpensystem aufweist. Ein Beispiel für ein geeignetes Wärmepumpensystem beruht auf der Kompression der Kopfdämpfe. Dabei ist der Fraktionierungskolonnen ein Kompressor nachgeschaltet, mit dem die Leichtfraktion komprimiert und dadurch weiter erhitzt wird. Nach der Kompression wird die Leichtfraktion zu einem flüssigen Produkt abgekühlt, indem in einem Aufkocher der Fraktionierungskolonnen im Gegenzug Wärme zur Verdampfung der Schwerfraktion übertragen wird. Sowohl der im Wärmetauscher erwärmte Teil der Schwerfraktion als auch ein Teil der im Wärmetauscher abgekühlten Leichtfraktion (Kolonnenrücklauf) wird anschließend zurück in die Fraktionierungskolonnen geleitet.

**[0041]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Trennungssequenz, umfassend eine Fraktionierung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion und eine extraktive Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion, wobei die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einen Anteil von mindestens 30 Gew.-% und bevorzugt mehr als 50 Gew.-% an n-Butan, 1-Buten und Isobuten aufweisen und wobei der n-Butananteil, bezogen auf das Gesamtgewicht an n-Butan, 1-Buten und Isobuten im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% und bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% liegt.

**[0042]** Das erfindungsgemäße Verfahren und die beschriebenen Anlagen eignen sich insbesondere für die Trennung von für die Extraktivdestillation „ungünstigen“ Ausgangsmaterialien (mit originär hohem Lösungsmittelumlauf), da bei diesen der Energieverbrauch des Trennverfahrens nunmehr aufgrund der geringeren Lösungsmittelumlaufzeiten signifikant reduziert werden kann.

#### Figurenliste

**Fig. 1** zeigt eine Anlage gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform, wie vorstehend beschrieben, bei der der Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion **1** zwei Destillationskolonnen zur extraktiven Destillation **2, 3** nachgeschaltet sind und diesen Destillationskolonnen jeweils Vorrichtungen zur Abtrennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel **4, 5** nachgeschaltet sind. Über die Zuleitungen **6** und **7** wird die Leicht- bzw. die Schwerfraktion aus der Vorrichtung **1** zu den Vorrichtungen **2** und **3** geleitet. Aus diesen Vorrichtungen entweicht das Kopfprodukt über die Ableitungen **8** und **9**, während das Sumpfprodukt über die Überleitungen **10** und **11** in jeweilige Vorrichtungen zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel **4, 5** übergeleitet wird. Das über diesen Prozess zurückgewonnene Lösungsmittel wird anschließend über die Leitungen **14, 15** zurück in die Destillationskolonnen zur Extraktivdestillation **2, 3** geleitet, während die aus dem Lösungsmittel freigesetzten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktionen über die Ableitungen **12** und **13** abgeleitet werden.

**Fig. 2** zeigt eine Anlage gemäß der vorstehend beschriebenen bevorzugten zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wobei diese Vorrichtung eine für die Extraktivdestillation **2, 3** gemeinsame Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel **4** aufweist.

**Fig. 3** zeigt schließlich eine Anlage gemäß der oben beschriebenen dritten bevorzugten Ausführungsform, die der Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion **1** nachgeschaltete Vorratsbehälter **16, 17** aufweist. In **Fig. 3A** ist der Vorratsbehälter **16** über eine Zuleitung **6A** mit der Vorrichtung zur Extraktivdestillation **2** verbunden. In **Fig. 3B** ist alternativ dazu der Vorratsbehälter **17** über die Zuleitung **7A** mit der Vorrichtung zur Extraktivdestillation **2** verbunden. Wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, weist die entsprechende Vorrichtung zweckmäßig sowohl Zuleitungen vom Vorratsbehälter **16**, als auch vom Vorratsbehälter **17** in die Vorrichtung zur Extraktivdestillation **2** auf, die durch entsprechende Ventile regelbar geschaltet sind, so dass in der Vorrichtung nach Bedarf entweder die Zuleitung **6A** oder die Zuleitung **7A** geöffnet sein.

**[0043]** Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher illustriert werden, die jedoch in keiner Weise maßgeblich für die Bewertung des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung sein sollen.

Beispiele:

**[0044]** In der folgenden Tabelle wird illustriert, wie sich die Normalsiedepunkte der Butanisomere durch den Zusatz von NFM/MOR als Lösungsmittel verändern.

C4-Komponente	NBP* [°C]	NBP [°C] in NFM/MOR*
Isobutan	-11,7	-11,7
1-Buten	-6,3	ca. +10
Isobuten	-6,9	ca. +7
1,3-Butadien	-4,4	ca. +12
2-trans-Buten	+0,9	ca. +16
n-Butan	-0,5	-0,5
2-cis-Buten	+3,7	ca. +21
* NFM/MOR = 1:1		

**[0045]** Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass alle Butenisomere in einer NFM/MOR-Lösungsmittelmischung höhere Siedepunkte aufweisen als die Butanisomere. Dennoch liegen die Siedepunkte von Isobuten (ca. +7°C) und n-Butan (-0,5°C) noch recht nah beieinander. Trennt man in einem ersten Schritt die C<sub>4</sub>-Komponenten in eine Schwerfraktion (n-Butan und 2-Butenisomere) und eine Leichtfraktion (Isobutan, 1-Buten, Isobuten und 1,3-Butadien), so besteht bei der anschließenden Extraktivdestillation der Leichtfraktion ein Siedepunktunterschied zwischen Isobutan und dem Butenisomer mit dem niedrigsten Siedepunkt (Isobuten) von etwa 19°C. Bei der Schwerfraktion besteht ein minimaler Siedepunktunterschied zwischen n-Butan und Butenisomeren von etwa 16,5°C. Dies hat einen geringeren Lösungsmittelbedarf zur Folge, um in Bezug auf Reinheit oder Ausbeute ähnliche Spezifikationen zu erreichen.

Beispiel 1:

**[0046]** Im Folgenden wurde eine theoretische Berechnung der Energiebilanz einer konventionellen Trennung (nur extraktive Destillation) gegenüber einer Trennung mit einer der extraktiven Destillation vorgeschalteten destillativen Vortrennung durchgeführt. Die hierfür zugrunde gelegte C<sub>4</sub>-Feedzusammensetzung enthielt ca. 57 Gew.-% an n-Butan, Buten-1 und Isobuten, wobei n-Butan etwa 40 Gew.-% der Gesamtmenge an n-Butan, Buten-1 und Isobuten ausmachte. Die zugrunde gelegte Zusammensetzung ergibt sich wie folgt:

1,3 Butadien	0,1 Gew.-%
Isobuten	1,6 Gew.-%
2-cis-Buten	13,2 Gew.-%
2-trans-Buten	18,0 Gew.-%
1-Buten	31,9 Gew.-%
Isobutan	12,0 Gew.-%
n-Butan	23,2 Gew.-%

Prozessperformance:

**[0047]** Der eingeführte spezifische Aufwandsindex ist ein Maß für den Bedarf an Betriebsmitteln (Dampf, Kühlwasser, Elektrizität) und ist damit relevant sowohl für OPEX als auch für CAPEX.

	KONV	Erfindung	Verbesserung/ Ersparnis
spezifischer Aufwandsindex	100	62.5	- 37.5%
Produkte			(absolut)
Butan Ausbeute	0.95	0.98	+ 0.03

	KONV	Erfindung	Verbesserung/ Ersparnis
Butan Reinheit	0.78	0.90	+ 0.12
Buten Ausbeute	0.85	0.90	+ 0.05
Buten Reinheit	0.97	0.99	+ 0.02
Betriebsmittel [normiert]			(relativ)
Kühlwasser	100	67	- 33.3%
HD Dampf (230°C für Stripper)	1.50	0.65	- 55.5%
MD Dampf (160°C für ED)	0.80	0.65	- 18.8%
ND Dampf (80°C für Vorkolonne)	0.00	0.60	n.a.
HD + MD Dampf	2.30	1.30	- 42.5%
Dampf Summe (HD + MD + ND)	2.30	1.90	- 16%

**[0048]** Gegenüber dem konventionellen destillativen Verfahren ohne Vortrennung (KONV), bei dem Butane und Butene nur mit einem hohen Aufwand getrennt werden können, erreicht das erfindungsgemäße Verfahren (Erfindung) mit Vorkolonne mit moderatem Aufwand eine deutlich bessere Prozessperformance (d.h. eine bessere Produktausbeute und eine höhere Produktreinheit).

**[0049]** Die Dampf- und Kühlwasserverbräuche sind beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls niedriger. Weiterhin werden die Hochdruck(HD)- und Mitteldruck(MD)-Dampfverbräuche wesentlich reduziert. Der im erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich benötigte Niederdruck(ND)-Dampf ist weniger wertvoll als der HD- oder MD-Dampf und ist als dem Prozess abzuführender Dampf (Abdampf) oftmals schon vorhanden. Zudem kann der Verbrauch durch verschiedene Wärmeintegrationsmöglichkeiten noch weiter reduziert werden.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Trennvorrichtung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in Leicht- und Schwerfraktion
- 2 Vorrichtung zur extraktiven Destillation
- 3 Vorrichtung zur extraktiven Destillation
- 4 Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel
- 5 Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel
- 6 Zuleitung
- 6A Zuleitung
- 7 Zuleitung
- 7A Zuleitung
- 8 Ableitung für Kopfprodukt
- 9 Ableitung für Kopfprodukt
- 10 Überleitung
- 11 Überleitung
- 12 Ableitung für C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem Sumpfprodukt
- 13 Ableitung für C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe aus dem Sumpfprodukt
- 14 Leitung zur Rückführung von Lösungsmittel

- 15 Leitung zur Rückführung von Lösungsmittel
- 16 Vorratsbehälter
- 17 Vorratsbehälter

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- EP 0505238 B1 [0027]
- DE 4131938 A1 [0035]

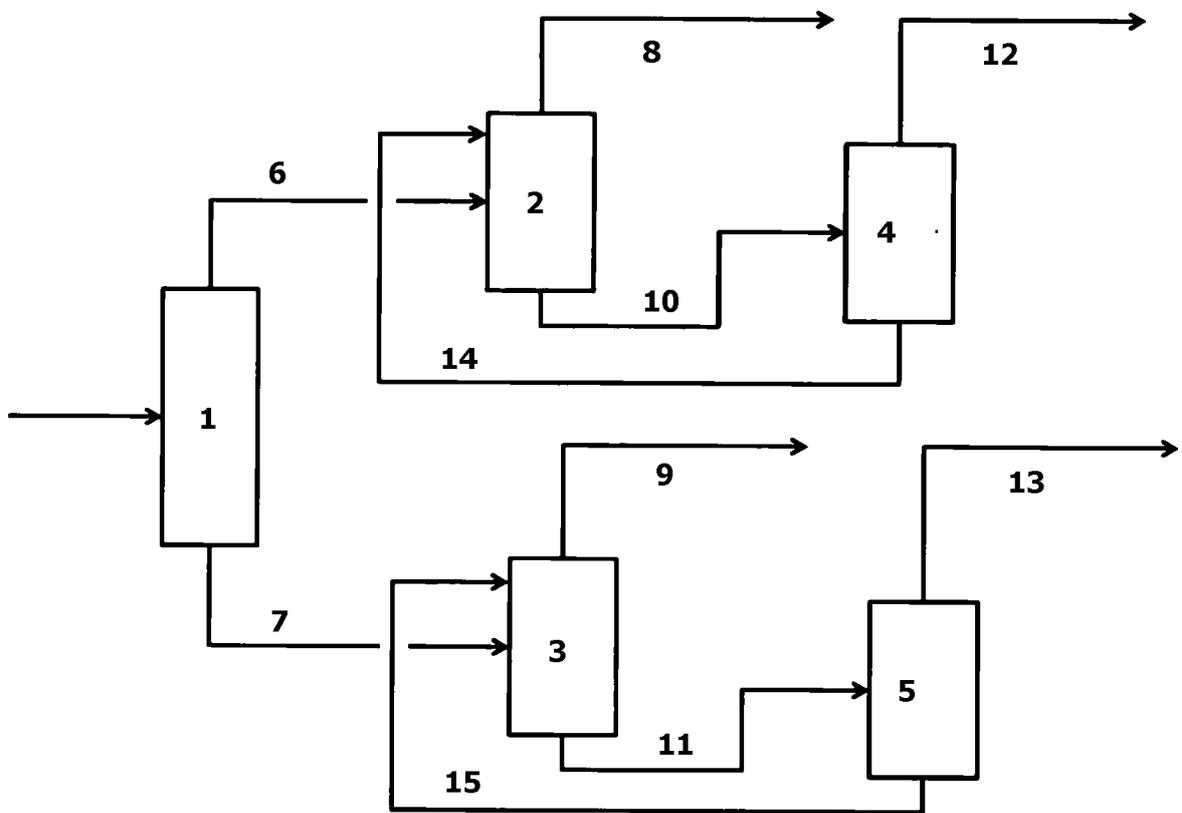
**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen durch extraktive Destillation, **dadurch gekennzeichnet**, dass die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einer zweistufigen Trennung umfassend
  - (i) Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, und
  - (ii) extraktive Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion unterworfen werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Leichtfraktion Isobutan und 1-Buten, gegebenenfalls Isobuten, umfasst.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Schwerfraktion n-Butan und 2-Buten umfasst.
4. Verfahren gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei N-Formylmorpholin als Hauptlösungsmittel gegebenenfalls mit einem oder mehreren Co-Extraktionsmitteln in der extraktiven Destillation einbezogen wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe einen Anteil von mindestens 30 Gew.-% und bevorzugt mehr als 50 Gew.-% an n-Butan, 1-Buten und Isobuten aufweisen und wobei der n-Butananteil, bezogen auf das Gesamtgewicht an n-Butan, 1-Buten und Isobuten, im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% und bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% liegt.
6. Anlage zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, umfassend eine Vorrichtung zu Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, mindestens eine dieser Vorrichtung in Fließrichtung nachgeschaltete Destillationskolonne für eine extraktive Destillation unter Verwendung eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und mindestens eine der Destillationskolonne in Fließrichtung nachgeschaltete Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.
7. Anlage gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Zuleitungen für die Leichtfraktion und die Schwerfraktion zu jeweiligen Vorrichtungen zur extraktiven Destillation aufweist, und dass den Vorrichtungen zur extraktiven Destillation jeweils Vorrichtungen zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in Fließrichtung nachgeschaltet sind.
8. Anlage gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie Zuleitungen für die Leichtfraktion und die Schwerfraktion zu jeweiligen Vorrichtungen zur extraktiven Destillation aufweist, und dass die Vorrichtungen zur extraktiven Destillation Überleitungen zu einer gemeinsamen Vorrichtung zur Abtrennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen aus dem in der extraktiven Destillation verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufweisen.
9. Anlage gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion Vorratsbehälter nachgeschaltet sind, von denen mindestens einer fließfähig mit einer Vorrichtung zur extraktiven Destillation verbunden ist.
10. Anlage gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung zur Trennung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion ein Wärmepumpensystem aufweist.
11. Verwendung einer Trennungssequenz umfassend eine Fraktionierung der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe in eine Leichtfraktion und eine Schwerfraktion, und eine extraktive Destillation der Leichtfraktion und/oder der Schwerfraktion zur Trennung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, die einen Anteil von mindestens 30 Gew.-% und bevorzugt mehr als 50 Gew.-% an n-Butan, 1-Buten und Isobuten aufweisen und wobei der n-Butananteil, bezogen auf das Gesamtgewicht an n-Butan, 1-Buten und Isobuten, im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% und bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% liegt.

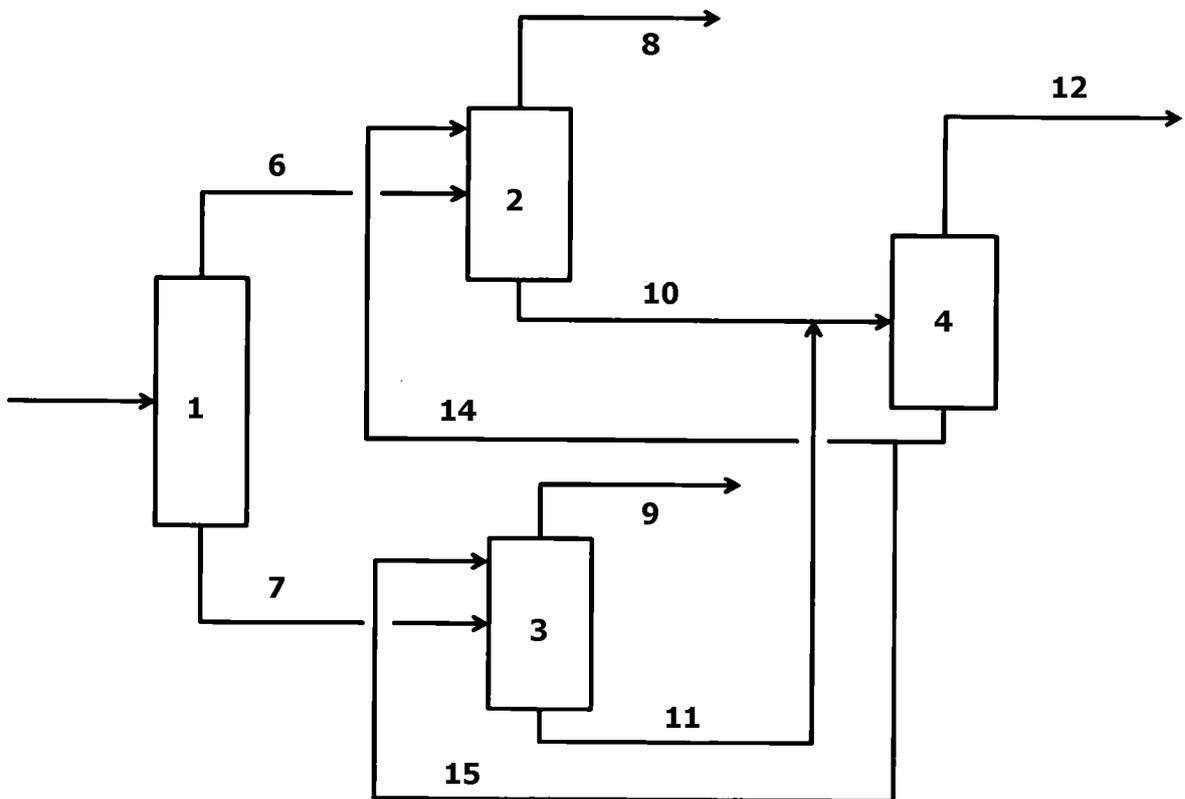
Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

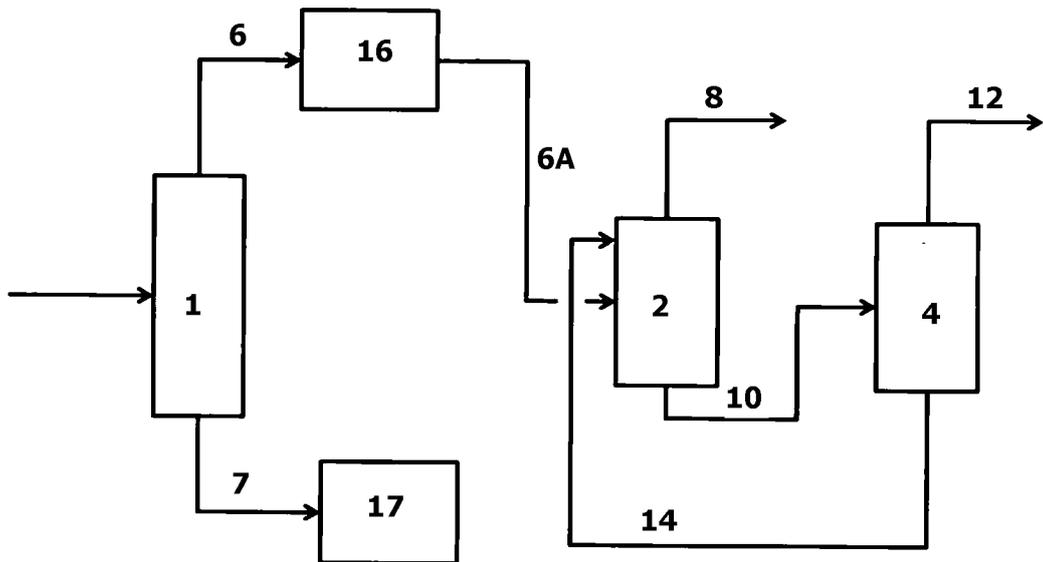


Figur 2



Figur 3

A



B

