

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034435**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента 2020.02.07	(51) Int. Cl. <i>C07C 4/06</i> (2006.01) <i>C07C 5/48</i> (2006.01) <i>C07C 7/08</i> (2006.01) <i>C07C 7/09</i> (2006.01) <i>C07C 7/11</i> (2006.01) <i>C07C 7/148</i> (2006.01) <i>C07C 11/167</i> (2006.01) <i>C07C 11/08</i> (2006.01)
(21) Номер заявки 201791044	
(22) Дата подачи заявки 2015.11.09	

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-БУТАДИЕНОВ ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-БУТЕНОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОТОКА ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩЕГО БУТАНЫ И 2-БУТЕНА

(31) 14193247.5	(72) Изобретатель: Унгеленк Ян, Грюнэ Филипп, Вальсдорф Кристиан, Ёш Ян Пабло, Бендер Михаел (DE)
(32) 2014.11.14	
(33) EP	
(43) 2017.11.30	
(86) PCT/EP2015/076018	(74) Представитель: Беляева Е.Н. (BY)
(87) WO 2016/075065 2016.05.19	
(71)(73) Заявитель и патентовладелец: БАСФ СЕ; ЛИНДЭ АГ (DE)	(56) US-A1-2013281748 WO-A1-2014160825 US-A-3914332

(57) Изобретение касается способа получения 1,3-бутадиена из н-бутенов, включающего следующие этапы: А) получение потока а исходного газа, содержащего бутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутен и, при необходимости, 1,3-бутадиен, из установки каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора; В) отделение изобутена из потока а исходного газа, причем получают поток b вещества, содержащий бутан, 1-бутен, 2-бутен и, при необходимости, 1,3-бутадиен; С) подачу потока b вещества, содержащего бутан, 1-бутен и 2-бутен, и, при необходимости, кислородсодержащего газа, а также, при необходимости, водяного пара по меньшей мере в одну зону дегидрирования и дегидрирование 1-бутена и 2-бутена с получением 1,3-бутадиена, причем получают поток с газового продукта, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, 2-бутен, водяной пар, при необходимости, кислород, низкокипящие углеводороды, высококипящие побочные компоненты, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы; D) охлаждение и сжатие газового потока с продукта, причем получают по меньшей мере один водный поток d1 конденсата и один газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, 2-бутен, водяной пар, при необходимости, кислород, низкокипящие углеводороды, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы; Eа) отделение неконденсируемых и низкокипящих газовых компонентов, содержащих низкокипящие углеводороды, при необходимости, кислород, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы, в качестве газового потока e2 из газового потока d2 посредством абсорбции C₄-углеводородов, содержащих 1,3-бутадиен, бутан и 2-бутен, в абсорбенте, причем получают поток абсорбента, насыщенный C₄-углеводородами, и газовый поток e2, и Eб) последующую десорбцию C₄-углеводородов из из насыщенного потока абсорбента, причем получают поток e1 C₄-углеводородов; F) разделение потока e1 C₄-углеводородов путем экстрактивной дистилляции селективным по 1,3-бутадиену растворителем на поток f1 вещества, содержащий 1,3-бутадиен и селективный растворитель, и поток f2 вещества, содержащий бутан и 2-бутен, отличающийся тем, что на этапе С) преобразуют по меньшей мере 90% 1-бутена, содержащегося в потоке b, и на этапе F получают поток f2 вещества, содержащий бутан и 2-бутен.

034435
B1

034435
B1

Изобретение касается способа получения 1,3-бутадиена путем дегидрирования *n*-бутенов из фракции C_4 -продукта в установке каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC-установке) с получением потока вещества, содержащего бутан и 2-бутены.

Бутадиен является важным химическим веществом и используется, например, для синтетических каучуков (гомополимеров бутадиена, бутадиен-стирольных каучуков или бутадиен-нитрильных каучуков) или для получения термопластичных фторполимеров (акрилонитрил-бутадиен-стирольных сополимеров). Затем бутадиен превращают в сульфолан, хлоропрен и 1,4-гексаметилендиамин (через 1,4-дихлорбутен и динитрил адипиновой кислоты). Затем посредством димеризации бутадиена можно получить винилциклогексен, который можно дегидрировать в этилбензол или стирол.

1,3-Бутадиен можно получить путем термического крекинга насыщенных углеводородов. Обычным способом является парофазный крекинг в присутствии водяного пара нефти, причем получают углеводородную смесь из метана, этана, этена, ацетилена, пропана, пропена, пропиена, аллена, бутанов, бутенов, бутадиенов, бутинена, метилаллена, C_5 - и высших углеводородов. Количество бутадиенов в продукции из установок парофазного крекинга зависит от условий производства ("силы") этапа крекинга, также, прежде всего, от состава поступающего потока. Так как выход 1,3-бутадиенов при использовании бензино-лигроиновой фракции в качестве подаваемого материала в соответствии с тенденцией выше, чем при использовании низкокипящих углеводородов, то во время применения этана в качестве подаваемого материала практически не образуется существенного количества бутадиенов в процессе крекинга. Поэтому при изменении обеспечения сырьем установки парофазного крекинга или при увеличении спроса в бутадиенах может возникать локальное, местное или глобальное недостаточное обеспечение бутадиеном, причем количество бутадиенов только из установки парофазного крекинга оказывается недостаточным.

Поэтому необходим способ целенаправленного получения бутадиена, например, путем дегидрирования *n*-бутенов, а также комбинация таких способов с классическим способом крекинга для максимизации общего выхода бутадиенов.

Так, например, описывают способ получения бутадиенов путем дегидрирования *n*-бутенов в WO 2013/106039. Недостатками такого неокислительного способа, как правило, являются превращения, сильно ограниченные состоянием термодинамического равновесия. Также часто требуется большое количество пара для смещения равновесия или сохранения стабильности катализатора.

1,3-Бутадиен также может быть получен посредством окислительного дегидрирования *n*-бутенов (1-бутен и/или 2-бутенов). Способ окислительного дегидрирования бутена в бутадиены принципиально известен.

US 2012/0130137 A1 описывает, например, такой способ применения катализаторов, которые содержат оксиды, как молибден, висмут и, как правило, другие металлы. Для постоянной активности таких катализаторов для окислительного дегидрирования необходим критический минимум парциального давления кислорода в газовой среде для предотвращения значительного раскисления и, таким образом, потери рабочих способностей катализаторов. По этой причине также можно, как правило, работать с нестехиометрическим применением кислорода или при полном превращении кислорода в реакторе оксидгидрирования (ОДГ-реакторе). В US 2012/0130137 A1 описано, например, содержание кислорода 2,5-8 об.% в исходном газе.

Значительным препятствием для экономического использования способа окислительного дегидрирования *n*-бутенов в 1,3-бутадиен являются технологические затраты, которые приводят к высоким специфическим инвестициям и производственным расходам для получаемого таким способом 1,3-бутадиена. 1,3-бутадиен более выгодно можно получить путем экстракции из C_4 -фракции установки парофазного крекинга.

WO 2013/098760 описывает способ повышения экстрагируемого количества бутадиенов из C_4 -рафинированного продукта, который возникает в установке парофазного крекинга, включающий следующие этапы:

а) отделение 1,3-бутадиена из смеси, содержащей бутаны, бутены и 1,3-бутадиен, путем экстрактивной дистилляции в экстракционном блоке, причем получают так называемый рафинированный продукт, содержащий бутаны и бутены;

б) дегидрирование рафинированного продукта в дегидрирующем блоке в присутствии катализатора дегидрирования и инертного разбавляющего газа, таким образом получают отработанный газовый поток, содержащий 1,3-бутадиен;

в) возвращение отработанного газового потока, содержащего 1,3-бутадиен, после отделения неконденсируемых компонентов прямо в экстракционный блок.

Недостатком описанного в WO 2013/098760 способа, в частности, является то, что изменяется качество рафинированного продукта, покидающего ступень экстракции, из-за возвращения потока отработанного газа, содержащего 1,3-бутадиен, со ступени дегидрирования на ступень экстракции, таким образом увеличивается количество тех компонентов, которые хуже превращаются в 1,3-бутадиен на этапе дегидрирования. Во многих способах окислительного дегидрирования в присутствии кислорода (ОДГ), в основном, превращают только линейные бутены в 1,3-бутадиены, в то время как *n*- и изобутан ведут себя инертно, и изобутен превращается неселективно, оказывая негативное влияние на работу катализатора, и образуя-

щиеся из изобутена побочные продукты, например метакролеин, могут мешать этапам переработки.

WO 2014/160825 A1 описывает способ, схожий со способом в WO 2013/098760, повышения экстрагируемого количества бутadiens из C₄-рафинированного продукта, который возникает в установке парофазного крекинга, включающий следующие этапы:

- a) отделение 1,3-бутадиена из смеси, содержащей бутаны, бутены и 1,3-бутадиен, путем экстрактивной дистилляции в экстракционном блоке, причем получают первый поток C₄ (рафинированный продукт), содержащий бутаны и бутены;
- b) отделение изобутена из первого потока C₄, причем получают второй поток C₄;
- c) дегидрирование второго потока C₄ в дегидрирующем блоке с получением отработанного газового потока, содержащего 1,3-бутадиен;
- d) введение отработанного газового потока, содержащего 1,3-бутадиен, в экстракционный блок или возвращение отработанного газового потока, содержащего 1,3-бутадиен, в экстракционный блок, названную a).

Отделение изобутена означает, что основную часть изобутена отделяют из потока а исходного газа. Обычно отделяют более 60% изобутена, предпочтительно более 80%, особенно предпочтительно более 90% и весьма предпочтительно более 95%. Тогда соотношение изобутена к n-бутенам в потоке b вещества обычно составляет менее 0,2, предпочтительно менее 0,1 и весьма предпочтительно менее 0,05.

Описанный в WO 2014/160825 A1 способ отличается от описанного в WO 2013/098760 способа, в основном, тем, что отработанный газовый поток дегидрирующего блока перед возвращением в экстракционный блок перерабатывают на нескольких этапах с применением больших затрат. В частности, перед возвращением отделяют бутан, который ведет себя инертно в дегидрирующем блоке. Очистка связана с большими затратами энергии или является дорогостоящей.

KR 20130046259 A1 описывает процесс применения потока, названного рафинат-3, из метатезиса олефинов в качестве входящего потока для получения 1,3-бутадиена путем окислительного дегидрирования n-бутена. В форме выполнения полученную в лигроиновой крекинг-установке (установка парофазного крекинга с лигроиновой фракцией) неочищенную C₄-фракцию сначала отправляют на ступень экстракции. При этом отделяют бутадиен и получают так называемый рафинат-1. На другой ступени способа из рафината-1 отделяют изобутен и получают так называемый рафинат 2. Затем этот рафинат-2 добавляют на следующую ступень процесса (метатезис), на которой превращают часть присутствующего n-бутена с добавлением этилена к пропилену. Затем покидающий метатезис, насыщенный бутаном поток C₄ (рафинат-3) добавляют для использования оставшихся n-бутенов другой ступени способа для окислительного дегидрирования. Покидающую окислительное дегидрирование смесь веществ разделяют на различных, не описанных отдельно ступенях способа.

При этом получают поток, содержащий бутадиен, а также бутан и другие соединения. Способ является невыгодным для получения бутадиена, так как, с одной стороны, применяют поток, относительно обедненный n-бутенами, (рафинат-3), в то время как, с другой стороны, требуется сложная переработка для отделения бутадиенов. Это приводит к высоким специфическим затратам.

Основной проблемой окислительного дегидрирования бутена в 1,3-бутадиен является то, что при увеличении превращения снижается селективность для 1,3-бутадиена. При степени превращения выше 50%, в частности, выше 80% и, в частности, выше 90% несоразмерно сильно увеличивается образование оксидов углерода, органических оксигенантов или также коксовидных компонентов, что может привести к увеличению затрат из-за потерь применяемого вещества, а также к увеличению проблем при производстве или переработке. Обычно в потоке применяемого вещества присутствуют несколько изомеров бутена, причем в нескольких каталитических системах 1-бутен более реактивный, чем 2-бутен, поэтому 1-бутен превращается быстрее, чем 2-бутены. Соответственно необходимые для высокой степени превращения 2-бутенов условия реакции способствуют последующему превращению бутадиенов, быстро образовавшихся из 1-бутена, в нежелательные побочные продукты. Для решения этой проблемы уже были предложены различные решения.

Так, US 2013/0281748 A1 описывает способ максимизации выхода 1,3-бутадиенов, в котором 1-бутен и 2-бутены превращают параллельно друг к другу, отдельно друг от друга каждый в отдельном реакторе в 1,3-бутадиен, с использованием различных активных катализаторов. Однако этот способ требует отделения изомеров и двойного количества реакторов. Поэтому превращение требует высоких затрат.

В WO 2014/160825 A1 описан вариант вышеупомянутого способа, в котором приведенный поток C₄ разделяют на поток, насыщенный 1-бутеном и изобутаном, а также на поток, насыщенный 2-бутеном и n-бутаном. Поток, насыщенный 1-бутеном и изобутаном, предназначен для других целей. Насыщенный 2-бутеном и n-бутаном поток напротив используют для окислительного дегидрирования. Поток входящего газа окислительного дегидрирования проходит через различные этапы переработки экстракционного блока. В варианте этого способа происходит только частичное превращение 2-бутена, и непревращенный 2-бутен в потоке выходящего газа после отделения 1,3-бутадиена возвращается в окислительное дегидрирование. Отделенный 1,3-бутадиен напротив проходит через несколько этапов переработки и возвращается в экстракционный блок крекинг-установки, из которой извлекают первоначально применяемый поток C₄. Этот сложный способ и его варианты скрывают много недостатков. Это является не-

благоприятным для получения бутадиенов, так как применяемый поток вещества состоит преимущественно из инертного бутана и менее реактивного 2-бутена. В варианте способа с частичным превращением менее реактивного 2-бутена отделение и возвращение непревращенного 2-бутена технически возможно, но также связано с большими затратами энергии или инвестициями. Одновременно требуется длительная переработка для отделения 1,3-бутадиена. В качестве возможно переработки ранее отделенного потока из 1-бутена- и изобутана предлагают производство полиэтилена. Для производства полиэтилена 1-бутен используют только в виде сомономера, который к тому же необходимо отделять от изобутана. Хорошая возможность последующей переработки полученного, отделенного потока не описана в WO 2014/160825 A1.

US 4504692 описывает процесс окислительного дегидрирования бутенов из потока C_4 , очищенного от изобутена, в котором непревращенные *n*-бутены возвращают обратно в процесс дегидрирования и для этого отделяют бутаны, таким образом получают два выходящих потока, содержащих, в основном, бутадиен или, в основном, бутаны. Такое разделение бутанов и бутенов требует применения сложно оборудования и является энергозатратным.

Вообще в способах, которые включают в себя отделение парциальных потоков, возникает вопрос об использовании возникающих потоков. То же самое относится к способам с частичным превращением, в которых отказываются от затратного возвращения бутенов. При этом стремятся к максимально выгодному использованию содержащего бутены потока C_4 , возникшему после отделения 1,3-бутадиенов.

Поэтому задачей данного изобретения также является получение способа, в котором кроме одного потока вещества, содержащего 1,3-бутадиен, получают содержащий бутены поток вещества, который можно максимально выгодно и удобно перерабатывать, что благоприятно влияет на экономичность способа благодаря минимальным инвестициям и затратам энергии.

WO 2004/039757 описывает способ получения бутеновых олигомеров. В нем применяют поток C_4 -углеводородов, не содержащий бутадиены, из FCC-установки, содержащий бутен и бутан. Дегидрирование не описано.

WO 2006/089956 описывает способ получения этена или пропена с помощью метатезиса олефинов исходного потока C_4 -углеводородов. Исходный поток C_4 можно получить из потока C_4 -углеводородов из FCC-установки, в то время как при экстрактивной дистилляции его практически освобождают от бутадиена, причем получают рафинат I, который содержит 0-5 мас.% 1-бутена. Однако экстрактивная дистилляция для отделения бутадиенов без предварительного обогащения бутадиенами в обычных потоках из FCC-установки (< 1 мас.% бутадиена) является нерентабельной.

US 5324419 описывает способ использования FCC-установки для минимизации выхода бутадиенов в C_4 -фракции, так как содержание бутадиенов в продукте C_4 -фракции FCC-установки, как правило, является совсем незначительным для экономически рационального извлечения. Конечно бутадиен мешает работе на многих следующих этапах, вследствие чего его постоянно удаляют путем селективного гидрирования. Так как для этого используют водород, то имеет смысл удерживать образование бутадиена в FCC-установке на минимальном уровне.

US 2009/0030251 A1 описывает способ получения алкилатов из насыщенных и олефиновых C_4 -побочных продуктов установки крекинга. Исходный поток C_4 -углеводородов первоначально исходит из FCC-установки, причем путем гидрирования 1,3-бутадиена, в основном, высвобождают потоки, и соотношение 2-бутена к 1-бутену увеличивается из-за изомеризации 1-бутена к 2-бутену.

Способ алкилирования изобутана и *n*-бутенов, которые имеют значение для рафинирования, также описан Corma и Martínez (Catal. Rev. - Sci. Eng., 35(4), 483-570, 1993), а также Albright (Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 1409-1413). При этом очевидно, что, в частности, при использовании серной кислоты в качестве катализатора могут быть получены наиболее выгодные составы продукции при использовании 2-бутенов по сравнению с 1-бутеном.

CN 101492334 В описывает способ получения пропилена из исходного потока C_4 -углеводородов путем олефинового метатезиса. Исходный поток C_4 -углеводородов может первоначально исходить из FCC-установки, причем путем гидрирования 1,3-бутадиена, в основном, высвобождают поток, и соотношение 2-бутена к 1-бутену увеличивается из-за изомеризации 1-бутена к 2-бутену. Кроме того, посредством дистилляции освобождают изобутен.

CN 101492335 В описывает способ получения пропилена из исходного потока C_4 -углеводородов путем олефинового метатезиса. Исходный поток C_4 -углеводородов может первоначально исходить из FCC-установки, причем поток путем экстрактивной дистилляции освобождают от бутадиена, и соотношение 2-бутена к 1-бутену увеличивается из-за изомеризации. Экстрактивная дистилляция для отделения бутадиена из обычных потоков FCC-установки (< 1 мас.% бутадиена) без предыдущего обогащения бутадиенов является затратной и экономически менее привлекательной.

Итак, задачей изобретения является получение предпочтительного способа производства 1,3-бутадиенов путем дегидрирования *n*-бутенов из FCC-установки, в котором оптимально используют углеводороды, присутствующие в потоке исходного газа дегидрирования.

Эту задачу решают с помощью способа получения 1,3-бутадиена из *n*-бутенов, включающего следующие этапы:

А) получение потока а исходного газа, содержащего бутан, 1-бутен, 2-бутен и изобутен, а также,

при необходимости, 1,3-бутадиен, из FCC-установки; в предпочтительном варианте способа получение можно проводить через блок для селективного гидрирования, которая служит, например, для превращения алкинов в олефины, или для превращения диолефинов в олефины;

В) отделение изобутена из потока а исходного газа, причем получают поток b вещества, содержащий бутан, 1-бутен и 2-бутен, а также, при необходимости, 1,3-бутадиен;

С) подачу потока b вещества, содержащего бутаны, 1-бутен и 2-бутен, и, при необходимости, кислородсодержащего газа, а также, при необходимости, водяного пара в по меньшей мере одну зону дегидрирования и дегидрирование 1-бутена и 2-бутена в 1,3-бутадиен, причем получают газовый поток с продукта, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, 2-бутен, водяной пар, при необходимости, кислород, низкокипящие углеводороды, высококипящие побочные компоненты, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы;

Д) охлаждение и сжатие газового потока с продукта, причем получают по меньшей мере один водный поток d1 конденсата и один газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, n-бутен, водяной пар, кислород, низкокипящие углеводороды, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы;

Еа) отделение неконденсируемых и низкокипящих газовых компонентов, содержащих низкокипящие углеводороды, при необходимости, кислород, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы, в виде газового потока e2 из газового потока d2 путем абсорбции C₄-углеводородов, содержащих 1,3-бутадиен, бутан и 2-бутен в абсорбенте, причем получают насыщенный C₄-углеводородами поток абсорбента и газовый поток e2, и

Еb) последующую десорбцию C₄-углеводородов из насыщенного потока абсорбента, причем получают поток e1 C₄-углеводородов;

Ф) разделение потока e1 C₄-углеводородов путем экстрактивной дистилляции селективным по бутадиену растворителем на поток f1 вещества, содержащий 1,3-бутадиен и селективный растворитель, и поток f2 вещества, содержащий бутан и 2-бутен,

отличающегося тем, что

на этапе С) превращается по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95% и особенно предпочтительно по меньшей мере 99% содержащегося в потоке b 1-бутена, и на этапе F получают поток вещества, содержащий бутан и 2-бутен.

В предпочтительной форме выполнения превращают полученный на этапе F), содержащий бутан и 2-бутен поток f2 вещества согласно одному или нескольким этапам G1), G2) или G3) посредством G1) алкилирования 2-бутена бутаном в изооктан; G2) метатезиса олефинов 2-бутена этеном в пропен; G3) олигомеризации 2-бутена.

Полученный поток f2 вещества можно использовать на одном из возможных этапов G1), G2) или G3), или, при необходимости, подвергнуть предварительной обработке. Например, при необходимости, путем селективного гидрирования можно удалить присутствующий в незначительных количествах бутадиен.

Согласно изобретению очищенный от изобутиенов поток C₄-углеводородов из FCC-установки, содержащий бутан и n-бутены (1-бутен и 2-бутен) и, при необходимости, незначительное количество 1,3-бутадиенов, можно отправить на ступень дегидрирования.

Отделенную из газовой смеси веществ ступени дегидрирования C₄-фракцию (преимущественно бутаны, 1,3-бутадиен и 2-бутен) отправляют для экстрагирования бутадиена, таким образом, оставшийся поток, в основном, содержит бутаны (n-бутан и изобутан) и 2-бутен (цис- и транс-2-бутен). При этом этап дегидрирования можно проводить таким образом, особенно в случае окислительного дегидрирования, что 1-бутен почти полностью превращается, однако, непревращенный 2-бутен остается в газовом потоке веществ дегидрирования. Этапы С), D), E) и F) способа согласно изобретению в обычной инфраструктуре рафинирования могут заменять блок гидроизомеризации для обогащения 2-бутенами по отношению к 1-бутену и блок для удаления оксигенатов. Может быть предварительно предусмотрен блок гидрирования для подготовки подходящего входящего газового потока для дегидрирования, например, для удаления ацетилена, алкинов или 1,2-бутадиенов. Бутаны на этапе дегидрирования ведут себя инертно. Оксигенаты, как например, формальдегид, муравьиная кислота, ацетилдегид, уксусная кислота, акролеин, акриловая кислота, пропиональдегид, пропионовая кислота, метакролеин, метакриловая кислота, кротоновый альдегид, кротоновая кислота, метилвинилкетон, фуран, малеиновый ангидрид, стирпол, бензальдегид, бензойная кислота, фталевый ангидрид, флуоренон, антрахинон и бутилальдегид, разделяют в способе согласно изобретению, на этапах D), E) и F). Если разделяющая способность является недостаточной для оксигенатов или для последующего проведения способа, в частности, для этапов G1), G2) и G3) требуется более высокая разделяющая способность, то в предпочтительном варианте можно проводить другие технологические операции после этапа С) или более поздних этапов, которые понижают концентрацию оксигенатов в потоке f2 вещества.

Таким образом, с помощью способа согласно изобретению, добиваются следующих преимуществ:

- (i) часть смеси C₄-углеводородов, выходящей из FCC-установки перерабатывается в 1,3-бутадиен;
- (ii) этап дегидрирования можно проводить в области с относительно низким превращением бутена и относительно высокой селективностью, причем кроме бутадиена образуется другой выходящий поток,

содержащий, в основном, 2-бутены и бутаны, который также можно очень выгодно использовать, в частности, в отношении содержащихся 2-бутинов, не отделяя их и не проводя последующее гидрирование;

(iii) оставшийся после отделения 1,3-бутадиенов с помощью экстрактивной дистилляции поток f_2 C_4 -углеводородов насыщен 2-бутином и бутанами и обеднен 1-бутином. Он подходит для последующего использования, в частности, для последующей переработки:

- а) посредством алкилирования 2-бутена бутаном в изооктан,
- б) посредством олефинового метатезиса с этиленом в пропилен,
- в) посредством олигомеризации в бутеновые олигомеры, в частности, в C_8 - и C_{12} -олефины; их можно выборочно снова возвращать в FCC-установку.

На этапе А) из FCC-установки получают поток а исходного газа, содержащий н-бутены и изобутен, а также, при необходимости, незначительное количество 1,3-бутадиена. В предпочтительном варианте посредством селективного дегидрирования удаляют, при необходимости, присутствующее количество 1,3-бутадиена и также, при необходимости, присутствующие в незначительном количестве диены или алкины.

Обычно C_4 -фракция, полученная в виде потока а исходного газа из FCC-установки, содержит в зависимости от "силы крекинга" примерно 0,2-1,0 об.% 1,3-бутадиенов, примерно 10-20 об.% 1-бутена, 10-30 об.% 2-бутена (цис- и транс-2-бутена), примерно 15-25 об.% изобутена, 5-15 об.% н-бутана и 25-40 об.% изобутана.

Обычный состав компонентов (об.%) C_4 -фракции FCC-установки при средней "мощности крекинга-установки" согласно Энциклопедии промышленной химии Ульмана (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), опубликованной в Интернете: 31 янв 2014, бутен

Компонент	FCC	Установка парофазного крекинга
изобутан	37	2
н-бутан	13	6
изобутен	15	26
1-бутен	12	14
транс-2-бутен	12	5
цис-2-бутен	11	4
1,3-бутадиен	<0,5	43

C_4 -фракция из FCC-установки отличается низким содержанием 1,3-бутадиенов и высоким содержанием 1-бутена, 2-бутена, а также бутанов. В противоположность этому C_4 -фракция установки парофазного крекинга нефтяных фракций обычно содержит большое количество 1,3-бутадиена (примерно до 50 об.%), однако, незначительное количество изобутана.

В известном FCC-процессе (см. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, изд. Wiley-VCH ООО, Вайнхайм, Германия, 6-е изд., 2000 Electronic Release, Chapter Oil Refining, 3.2. Catalytic Cracking) выпаривают соответствующий углеводород и в реакторе лифтного типа - в так называемом "райзере" - в газовой фазе соединяют с порошкообразным, гетерогенным катализатором при температуре 450-500°C. Обычно в FCC-блок подают фракцию со средней молярной массой примерно 200-600 г/моль и интервалом кипения примерно 340-560°C. Подходящими для этого являются тяжелый газойль, вакуумный газойль (ВГО), "деасфальтированная нефть" (ДАН) или фурфурала экстракт. Частицы катализатора транспортируются углеводородным потоком вдоль райзера и затем попадают в вихревую часть FCC-установки. Там отделяют порошкообразный катализатор от газообразного потока фракции веществ и отправляют в регенерирующую часть FCC-установки.

Из потока сырья FCC-процесса во время нескольких этапов переработки получают различные потоки веществ. В основной части дистилляционной колонны (англ. main fractionator) сначала отделяют суспензию в нефтепродукте и тяжелое масло (англ. fuel oil), а также высококипящие побочные продукты (англ. side products), например, тяжелый лигроин и легкий рецикловый газойль в дистилляционной колонне из потока сырья. Затем оставшийся поток веществ переводят в зону конденсации (англ. Gas concentration unit) и там сжижают FCC-неочищенный бензин (англ. Overhead liquid). Затем этот поток разделяют в зоне разделения сжиженного газа на FCC-бензин (англ. cracked naphtha), фракцию сжиженного газа (LPG - liquified petroleum gas) и оставшийся FCC-остаточный газ (fuel gas). Фракция сжиженного газа содержит упомянутые здесь C_4 -углеводороды, а также C_3 -углеводороды. Последние отделяют от C_4 -фракции чаще всего в другой части установки, так называемое получение пропилена (блок восстановления пропилена), вследствие чего наконец получают FCC- C_4 -фракцию.

Катализаторами для FCC-процесса обычно служат синтетические кристаллические цеолиты, на кислотных центрах которых каталитически расщепляют углеводородные молекулы применяемого вещества.

На этапе В) отделяют изобутен из потока а исходного газа, причем получают поток б вещества, со-

держащий бутаны и н-бутены. Разделение, в общем, проводят с помощью получения производных изобутена и последующего отделения производного с помощью термического способа разделения. Предпочтительно превращают изобутен с помощью метанола в метил-трет-бутиловый эфир (МТВЕ) или с помощью этанола в этил-трет-бутиловый эфир (ЕТВЕ) и затем отделяют производное посредством дистилляции. Такие способы принципиально известны специалисту и описаны, например, в US 7932428 В2. Получение производных, например, с помощью переэтерификации в МТВЕ или ЕТВЕ и отделения производного посредством дистилляции, можно проводить, например, на общей стадии технологического процесса в реактивной дистилляционной колонне.

На этапе С) поток b вещества, содержащий бутаны и н-бутены, и, при необходимости, кислородсодержащий газ и водяной пар подают по меньшей мере в одну зону дегидрирования и дегидрируют н-бутены в 1,3-бутадиены, причем получают газовый поток с продукта, содержащий 1,3-бутадиен, бутаны, непревращенные н-бутены, в частности 2-бутен, водяной пар, при необходимости, кислород, низкокипящие углеводороды, высококипящие побочные компоненты, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертный газ. Этап С) проводят таким образом, что присутствующий в потоке b вещества 1-бутен превращается по меньшей мере на 90%, предпочтительно по меньшей мере на 95% и особенно предпочтительно по меньшей мере на 99%.

Этап С) можно проводить как неокислительное дегидрирование. В этом случае поток b вещества, содержащий бутаны и н-бутены, и водяной пар подают по меньшей мере в одну зону дегидрирования и дегидрируют н-бутены в 1,3-бутадиены, причем получают газовый поток с продукта, содержащий 1,3-бутадиен, непревращенные н-бутены, в частности 2-бутен, водяной пар, низкокипящие углеводороды и высококипящие побочные компоненты.

Предпочтительно этап С) проводят как окислительное дегидрирование (оксидегидрирование, ОДГ). В этом случае поток b вещества, содержащий бутаны и н-бутены, и кислородсодержащий газ подают по меньшей мере в одну зону дегидрирования и дегидрируют н-бутены в 1,3-бутадиены, причем получают газовый поток с продукта, содержащий 1,3-бутадиен, бутаны, непревращенные н-бутены, в частности 2-бутен, водяной пар, кислород, низкокипящие углеводороды, высококипящие побочные компоненты, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертный газ.

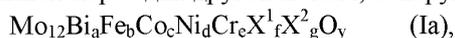
Катализаторы, подходящие для оксидегидрирования основаны, в основном, на Мо-Ві-О-содержащей системе оксидов мультиметаллов, которая, как правило, также содержит железо. В общем, система катализаторов содержит еще такие другие дополнительные компоненты, как, например, калий, цезий, магний, циркон, хром, никель, кобальт, кадмий, олово, свинец, германий, лантан, марганец, вольфрам, фосфор, церий, алюминий или кремний. В качестве катализаторов предлагают содержащие железо ферриты.

В предпочтительной форме выполнения оксид мультиметалла содержит кобальт и/или никель. В дальнейшей предпочтительной форме выполнения оксид мультиметалла содержит хром. В дальнейшей предпочтительной форме выполнения оксид мультиметалла содержит марганец.

Примерами Мо-Ві-Fe-О-содержащих оксидов мультиметаллов являются Мо-Ві-Fe-Сг-О- или Мо-Ві-Fe-Зг-О-содержащие оксиды мультиметаллов. Предпочтительные системы описаны, например, в US 4547615 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4424141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), DE-A2530959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3911039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 2530959 и DE-A 2447825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Далее подходящие оксиды мультиметаллов и их получение описаны в US 4423281 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ и $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_b\text{Ni}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4336409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), DE-A 2600128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$) и DE-A 2440329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

Особенно предпочтительные оксиды мультиметаллов общей формулы (I), содержащие каталитически активный молибден и по меньшей мере один другой металл, обнаруживают



где X^1 - Si, Mn и/или Al,

X^2 - Li, Na, K, Cs и/или Rb,

$0,2 \leq a \leq 1$,

$0,5 \leq b \leq 10$,

$0 \leq c \leq 10$,

$0 \leq d \leq 10$,

$2 \leq c+d \leq 10$

$0 \leq e \leq 2$,

$0 \leq f \leq 10$

$0 \leq g \leq 0,5$

y - число, которое определяют при условии нейтральности заряда с помощью валентности и пространственности отличных от кислорода элементов в (Ia).

Предпочтительными являются катализаторы, каталитически активная оксидная масса которых из

двух металлов Co и Ni обнаруживает только Co ($d = 0$). Предпочтительно X^1 означает Si и/или Mn и X^2 предпочтительно означает K, Na и/или Cs, особенно предпочтительно $X^2 = K$. Далее особенно предпочтительным является свободный от Cr(VI) катализатор.

Весьма предпочтительно окислительное дегидрирование проводят с применением катализаторов, содержащих оксиды висмута и молибдена, как описано, например, в US 2012/0130137 A1. Они особенно хорошо подходят для проведения почти полного превращения 1-бутена и частичного превращения 2-бутенов. В качестве возможного источника C_4 -газового потока в US 2012/0130137 A1 названа в том числе FCC-крекинг-установка.

Для проведения окислительного дегидрирования (ОДГ) при полном превращении n-бутенов предпочтительной является газовая смесь, которая обнаруживает соотношение молярный кислород:n-бутены по меньшей мере 0,5. Предпочтительно работают при соотношении кислород:n-бутен 0,55:10. Для получения этого значения можно смешивать газ исходного вещества с кислородом или кислородсодержащим газом и, при необходимости, с дополнительным инертным газом, метаном или водяным паром. Затем полученную кислородсодержащую смесь используют для оксидегидрирования.

Температуру реакции оксидегидрирования контролируют, в общем, с помощью средства теплообмена, которое находится вокруг трубы реактора. В качестве таких жидких средств теплообмена принимают во внимание, например, плавление таких солей или смесей солей, как нитрат калия, нитрит калия, нитрит натрия и/или нитрат натрия, а также плавление металлов, как натрий, ртуть и сплавы различных металлов. Также используют ионные жидкости или масла теплоносителя. Температура средства теплообмена составляет 220-490°C и предпочтительно 300-450°C и весьма предпочтительно 350-420°C.

По причине экзотермии протекающей реакции температура на определенных участках внутренних частей реактора во время реакции может быть выше, чем температура средства теплообмена, и образуется так называемый "активный участок". Длина и высота активного участка определяется условиями реакции, но их также можно регулировать степенью разбавления слоя катализатора или потоком газовой смеси. Разница между температурой активного участка и температурой средства теплообмена составляет, в общем, 1-150°C, предпочтительно 10-100°C и весьма предпочтительно 20-80°C. Температура в конце слоя катализатора, в общем, составляет 0-100°C, предпочтительно 0,1-50°C, особенно предпочтительно 1-25°C выше температуры средства теплообмена.

Оксидегидрирование можно проводить во всех реакторах с неподвижным слоем, как, например, в хордовой печи, трубчатом реакторе с неподвижным слоем или кожухотрубном реакторе, или в реакторе с пластинчатым теплообменником. Предпочтительным является кожухотрубный реактор.

Если отдельные трубы имеют термооболочки, то потерю давления через эти трубы предпочтительно согласовывают с другими трубами.

Предпочтительно проводят окислительное дегидрирование в трубчатых реакторах с неподвижным слоем или кожухотрубном реакторе с неподвижным слоем. Трубы реактора (также, как и другие элементы кожухотрубного реактора), как правило, изготавливают из стали. Толщина стенок реакционных труб обычно составляет 1-3 мм. Их внутренний диаметр, как правило (стандартно), составляет 10-50 мм или 15-40 мм, часто 20-30 мм. Количество труб реактора, помещенных в кожухотрубный реактор, составляет, как правило, по меньшей мере 1000, или 3000, или 5000, предпочтительно по меньшей мере 10000. Часто количество труб реактора, помещенных в кожухотрубный реактор, составляет 15000-30000, или до 40000, или до 50000. Длина труб реактора составляет обычно до нескольких метров, часто длина труб составляет 1-8 м, чаще 2-7 м, чаще всего 2,5-6 м.

Далее слой катализатора, который находится в ОДГ-реакторе, может состоять из одного слоя или из 2 или нескольких слоев. Эти слои могут состоять из чистого катализатора или быть разбавлены веществом, которое не реагирует с первичным газом или компонентами газа продуктов реакции. Далее слои катализатора могут состоять из сплошного вещества и/или оболочных катализаторов.

Для многих систем катализаторов 1-бутены являются более реактивными, чем 2-бутены, таким образом они предпочтительно реагируют в реакторе в данных условиях, прежде чем наступит полное превращение 2-бутенов. Таким образом, полное превращение бутенов в указанных условиях реакции также зависит от точного соотношения 1-бутенов к 2-бутенам. Полное превращение бутенов в техническом способе может быть установлено специалистом на основании экспериментальных результатов с помощью определенного катализатора и, при необходимости, соответствующего моделирования. На определенное желаемое превращение могут оказывать влияние разные факторы, например температура соляной ванны, диаметр и длина труб реактора и длина или объем засыпки катализатора, при необходимости, разбавление катализаторов инертными материалами или загрузка реактора поступающими потоками и т.д. Превращение всех бутенов по меньшей мере на 48%, при наличии 1-бутена в общей массе бутенов, обычно зависит от практически полного превращения 1-бутена (более 98%). Для регулирования этого процесса также можно использовать соответствующий анализ потока, выходящего из реактора.

Газовый поток с продукта после окислительного дегидрирования кроме бутадиенов, в общем, содержит еще бутаны и непревращенные n-бутены, кислород, а также водяной пар. 1-Бутен согласно изобретению превращается почти полностью, и 2-бутен имеет неполное превращение. В качестве других компонентов он далее, в общем, содержит монооксид углерода, диоксид углерода, инертные газы (в ос-

новном азот), при необходимости, низкокипящие углеводороды, как метан, этан, этен, пропан и пропилен, бутан и изобутан, а также кислородсодержащие углеводороды, так называемые оксигенаты. Оксигенатами могут быть, например, формальдегид, фуран, уксусная кислота, малеиновый ангидрид, муравьиная кислота, метакролеин, метакриловая кислота, кротоновый альдегид, кротоновая кислота, пропионовая кислота, акриловая кислота, метилвинилкетон, стирол, бензальдегид, бензойная кислота, фталевый ангидрид, фторенон, антрахинон и бутиральдегид.

В общем, образовавшийся газовый поток с продукта содержит еще макс. 10%, предпочтительно макс. 5%, особенно предпочтительно менее 1% присутствующего в загружаемой газовой смеси оксигидрогенизации (поток b) 1-бутена. В общем, образовавшийся газовый поток с продукта содержит еще по меньшей мере 10%, предпочтительно по меньшей мере 15% присутствующего в загружаемой газовой смеси оксигидрирования (поток b) 2-бутена. На этапе D) газовый поток с продукта охлаждают и сжимают, причем получают по меньшей мере один водный поток d1 конденсата и один газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, н-бутен, водяной пар, кислород, низкокипящие углеводороды, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы.

В общем, этап D) содержит следующие этапы:

Da) охлаждение газового потока с продукта путем контактирования с охлаждающим средством и конденсации по меньшей мере части высококипящих побочных компонентов;

Db) сжатие газового потока с продукта по меньшей мере на одной ступени сжатия, причем получают по меньшей мере один водный поток d1 конденсата и один газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, н-бутен, водяной пар, кислород, низкокипящие углеводороды, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы.

В общем, на этапе охлаждения Da) применяют водное охлаждающее средство или органический растворитель.

При необходимости, на этапе охлаждения Da) применяют органический растворитель. В общем, они имеют растворяющую способность для высококипящих побочных продуктов, которые могут приводить в частях устройства ОДГ-реактора к отложениям и закупоркам, намного выше, чем вода или щелочно-водные растворы. Предпочтительно применяемыми в качестве охлаждающих средств органическими растворителями являются ароматические углеводороды, например, толуол, о-ксилол, m-ксилол, p-ксилол, диэтилбензолы, триэтилбензолы, диизопропилбензолы, триизопропилбензолы и мезитилен или их смеси. Особенно предпочтительным является мезитилен.

Нижеследующие формы выполнения являются предпочтительными или особенно предпочтительными вариантами способа согласно изобретению.

Этап Da) проводят многоступенчато на этапах Da1)-Dan), предпочтительно двухступенчато в два этапа Da1) и Da2). При этом особенно предпочтительно добавляют по меньшей мере одну часть растворителя после второго этапа Da2) в качестве охлаждающего средства первого этапа Da1).

Этап Db), в общем, включает по меньшей мере один этап сжатия Dba) и по меньшей мере один этап охлаждения Dbb). Предпочтительно по меньшей мере на одном этапе охлаждения Dbb) газ, сжатый во время этапа сжатия Dba), соединяют с охлаждающим средством. Особенно предпочтительно охлаждающее средство этапа охлаждения Dbb) содержит такой же органический растворитель, который применяют на этапе Da) в качестве охлаждающего средства. В особенно предпочтительном варианте добавляют по меньшей мере одну часть охлаждающего средства, по меньшей мере, после проведения этапа охлаждения Dbb) в качестве охлаждающего средства этапа Da).

Предпочтительно этап Db) содержит несколько этапов сжатия Dba1)-Dban) и этапы охлаждения Dbb1)-Dbbn), например четыре этапа сжатия Dba1)-Dba4) и четыре этапа охлаждения Dbb1)-Dbb4).

Затем на этапе абсорбции Ea) отделяют неконденсируемые и низкокипящие газовые компоненты, содержащие низкокипящие углеводороды, при необходимости, кислород, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы, в виде газового потока e2 из газового потока d2 при помощи абсорбции C₄-углеводородов, содержащих 1,3-бутадиен, бутан и н-бутен в абсорбенте, причем получают поток абсорбента, насыщенный C₄-углеводородами, и газовый поток e2, и на последующем этапе десорбции Eb) десорбируют C₄-углеводороды из насыщенного потока абсорбента, причем получают поток e1 C₄-углеводородов.

В общем, после отделения потока продувочного газа кислородсодержащий газовый поток e2 в виде циркулирующего потока возвращают в процесс окислительного дегидрирования. В общем, продувочный поток отправляют в отсек обработки ОГ и могут сжигать, например, в факеле, с помощью каталитической нейтрализации ОГ или в технологической горелке.

Газовый поток e2 также можно отправлять в отсек обработки ОГ. Предпочтительно этап Ea) содержит этапы Ea1), Ea2) и Eb):

Ea1) абсорбцию C₄-углеводородов, содержащих 1,3-бутадиен, н-бутен и бутан, в высококипящем абсорбенте, причем получают поток абсорбента, насыщенный C₄-углеводородами, и газовый поток f2,

Ea2) извлечение кислорода из потока абсорбента, насыщенного C₄-углеводородами, из этапа Ea1) с помощью отгонки с неконденсируемым газовым потоком, и

Eb) десорбцию C₄-углеводородов из насыщенного потока абсорбента, причем получают поток f1

C₄-углеводородов, который, в основном, состоит из C₄-углеводородов и содержит менее 100 ч./млн кислорода.

В форме выполнения высококипящий абсорбент, применяемый на этапе Ea), является ароматическим углеводородным растворителем, особенно предпочтительно применяемым на этапе Da) ароматическим углеводородным растворителем, весьма предпочтительно мезитиленом. Также можно применять диэтилбензолы, триэтилбензолы, диизопропилбензолы и триизопропилбензолы.

Степень абсорбции можно проводить в любой, известной специалисту подходящей абсорбционной колонне. Абсорбцию можно проводить с помощью простого пропускания газового потока d2 продукта через абсорбент. Также ее можно проводить в колоннах или в ротационных абсорберах. При этом можно работать в однонаправленном потоке, обратном потоке или перекрестном потоке. Предпочтительно абсорбцию проводят в обратном потоке. Подходящими абсорбционными колоннами являются, например, тарельчатая колонны с колпачковой, центробежной и/или ситчатой тарелкой, колонны со структурированной тарой, например жестяная тара со специфической поверхностью 100-1000 м²/м³ как Mellapak® 250 Y, и насадочные колонны. Также принимают во внимание скрубберы и оросительные колонны, абсорбер графитовых блоков, поверхностный абсорбер, как толстопленочный абсорбер и абсорбер со смачиваемыми стенками, а также ротационные колонны, тарельчатый скруббер, горизонтальный скруббер с механическим перемешиванием и ротационный скруббер.

В форме выполнения в абсорбционную колонну в нижней зоне подают газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, бутаны, n-бутен и неконденсируемые газовые компоненты. В верхней зоне абсорбционной колонны загружают высококипящие абсорбенты.

Инертные абсорбенты, применяемые на стадии абсорбции, в общем, являются высококипящими неполярными растворителями, в которых отделяемая C₄-углеводородная смесь обнаруживает более высокую растворимость, чем остальные отделяемые газовые компоненты. Подходящими абсорбентами в качестве сравнения являются неполярные органические растворители, например алифатические C₈-C₁₈-алканы, или ароматические углеводороды, как средние нефтяные фракции из дистилляции парафина, группы, содержащие в большом количестве толуол или простые эфиры, или смеси этих растворителей, причем к ним можно добавлять полярный растворитель, как 1,2-диметилфталат. Далее подходящими абсорбентами являются сложные эфиры бензойной и фталевой кислоты с C₁-C₈-алканолами с прямой цепью, а также так называемые масла теплоносителей, как бифенил и дифениловый эфир, их хлоропроизводные, а также триарилалкены. Подходящим абсорбентом является смесь из бифенила и дифенилового эфира, предпочтительно с азеотропным составом, например, известная под торговым названием Di-Phyl®. Часто эта смесь растворителей содержит диметилфталат в количестве 0,1-25 мас. %.

В предпочтительной форме выполнения на этапе Ea1) абсорбции применяют такой же растворитель, как на этапе Da) охлаждения.

Предпочтительными абсорбентами являются растворители, которые обнаруживают растворяющую способность для органических пероксидов по меньшей мере 1000 ч./млн (мг активного кислорода/кг растворителя). Предпочтительными являются ароматические углеводороды, особенно предпочтительно толуол, о-ксилол, p-ксилол и мезитилен, или их смеси. Также можно применять диэтилбензол, триэтилбензол, диизопропилбензол и триизопропилбензол.

В верхней части абсорбционной колонны перегоняют газовый поток e2, который, в основном, содержит кислород, низкокипящие углеводороды (метан, этан, этен, пропан, пропен), при необходимости, C₄-углеводороды (бутан, бутен, 1,3-бутадиен), при необходимости, инертные газы, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, еще водяной пар.

В отстойнике абсорбционной колонны остатки кислорода, растворенного в абсорбенте, можно выносить в другую колонну во время промывания газом. Оставшееся количество кислорода предпочтительно настолько мало, что поток, покидающий десорбционную колонну и содержащий бутан, бутены, а также 1,3-бутадиен, содержит максимально только 100 ч./млн кислорода. С помощью ограничения содержания кислорода предотвращают образование пероксидов и объемных полимеров ("попкорна").

Отгонку кислорода на этапе Eb) можно проводить в любой, известной специалисту колонне. Отгонка может проводиться с помощью простого пропускания неконденсированных газов, предпочтительно неабсорбируемых или плохо абсорбируемых в потоке абсорбента газов как метан, через насыщенный абсорбционный раствор. C₄-углеводороды, прошедшие отгонку, вымывают обратно в верхней части колонны в абсорбционный раствор, в то время как газовый поток направляют назад в эту абсорбционную колонну. Это можно проводить как с помощью системы трубопроводов стриппинг-колонны, так и с помощью прямого монтажа стриппинг-колонны под абсорбционной колонной. Так как давление в части стриппинг-колонны и в части абсорбционной колонны является одинаковым, то можно проводить эту прямую связь. Подходящими стриппинг-колоннами являются, например, тарельчатая колонны с колпачковой, центробежной и/или ситчатой тарелкой, колонны со структурированной тарой, например, жестяная тара со специфической поверхностью 100-1000 м²/м³ как Mellapak® 250 Y, и насадочные колонны. Также принимают во внимание скрубберы и оросительные колонны, а также ротационные колонны, тарельчатый скруббер, горизонтальный скруббер с механическим перемешиванием и ротационный скруб-

бер. Подходящими газами являются, например, азот или метан.

На этапе F) разделяют поток e1 C₄-углеводородов с помощью экстрактивной дистилляции селективным по бутадиену растворителем на поток f1 вещества, содержащий 1,3-бутадиен и селективный растворитель, и поток f2 вещества, содержащий бутаны и 2-бутен.

Экстрактивную дистилляцию, например, можно проводить так, как описано в "Нефть и уголь - природный газ - петрохимия", т. 34 (8), стр. 343-346 или "Энциклопедия технической химии Ульмана", т. 9, 4. изд. 1975, стр. 1-18. Для этого C₄-газовый получаемый поток приводят в контакт в экстракционной зоне с экстрагентом, предпочтительно смесью N-метилпирролидон(NMP)/вода. Экстракционная зона, в общем, выполнена в виде промывной колонны, которая содержит основания, насадки или тару в качестве встроенных элементов. В общем, она обнаруживает 30-70 теоретических разделительных степеней для достижения достаточно хорошей разделительной способности. Предпочтительно промывная колонна обнаруживает в верхней части зону обратной промывки. Эта зона обратной промывки служит для регенерации экстрагента, содержащегося в газовой фазе, с помощью жидкого углеводородного возвращенного потока, для сего начальную фракция прежде конденсируют. Весовое отношение экстрагента к C₄-газовому потоку продукта в приемном канале зоны экстрагирования составляет, в общем, 10:1-20:1. Экстрактивную дистилляцию предпочтительно проводят при температуре низа колонны 100-250°C, особенно предпочтительно при температуре 110-210°C, температуре верха колонны 10-100°C, особенно предпочтительно 20-70°C и давлении 1-15 бар, особенно предпочтительно 3-8 бар. Экстрактивная дистилляционная предпочтительно обнаруживает 5-70 теоретических ступеней разделения.

Поток f2 вещества, содержащий бутаны и 2-бутен, в основном, содержит только бутаны (изо- или н-бутан). Присутствующие н-бутены, как правило, означают, в основном, цис- или транс-2-бутен с незначительным количеством 1-бутена, прежде всего, тогда, когда в качестве оксидегидрирования предварительно провели дегидрирование. Итак, поток f2 отличается из потока b способа согласно изобретению большим содержанием бутанов и более высоким содержанием 2-бутена, по сравнению с 1-бутеном. Присутствующие в потоке f2 н-бутены, как правило, означают преимущественно 2-бутены. Затем, при необходимости, проводят неселективное превращение присутствующих в небольшом количестве в потоке b, неполностью разделенных изо-бутенов с помощью процесса оксидегидрирования.

Поток f2 вещества обычно образуется при давлении 4-6 бар. Это давление соответствует обычному давлению H₂SO₄/катализируемого алкилирования в изооктан. При HF-катализируемом алкилировании давление обычно составляет 8-20 бар.

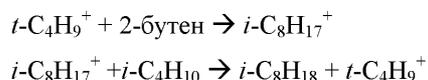
Поток f1 вещества, полученный в кубе экстракционной дистилляционной колонны, в общем, содержит экстрагент, 1,3-бутадиен и, в незначительных количествах, 2-бутен и бутаны.

Поток f2 можно превращать далее согласно изобретению согласно одному или нескольким этапам G1), G2) или G3), посредством G1) алкилирования 2-бутена бутаном в изооктан; G2) метатезиса олефинов 2-бутена этеном в пропен; G3) олигомеризации 2-бутена.

На этап G1) алкилирования подают поток f2 и, при необходимости, другие бутаны. В общем, алкилирование проводят при температурах 40-120°C и давлении 3,5-42 бар. Подходящие катализаторы алкилирования содержат серную и фтористоводородную кислоты, а также кислоты твердых веществ, как хлорированный оксид алюминия, алюмосиликаты и алюмофосфаты.

Получают смесь из изооктанов (так называемый алкилат-бензин).

Лежащие в основе химические процессы можно просто описать с помощью двух химических уравнений



Желаемый продукт, более разветвленный триметилпентан, образуется при реакции 2-бутенов, в то время как при реакции с 1-бутеном в большом количестве образуется менее разветвленный диметилгексан. Поэтому стремятся к насыщению 2-бутенами, по сравнению с 1-бутеном, во входящем газовом потоке.

На этап метатезиса G2) подают поток f2 и этен, причем на моль присутствующего в потоке f2 2-бутена (цис- и транс-2-бутена) применяют 0,5-2, предпочтительно 0,9-1,2 моль этена. Поток f2 перед введением на этап метатезиса можно выборочно с помощью селективного гидрирования освободить от оставшегося количества 1,3-бутадиена, или других диолефинов, или алкинов.

Для метатезиса подходят принципиально разные типы катализаторов, например: а) катализаторы, содержащие рений, которые используют при температурах 0-150°C, предпочтительно 35-110°C и б) катализаторы, содержащие вольфрам и не содержащие рений, которые используют в газовой фазе при температурах 200-600°C, предпочтительно 220-450°C.

Катализаторы, содержащие рений, предпочтительно содержат 1 мас.% рения в оксидной форме на носителе, который по меньшей мере на 75 мас.% состоит из высокоповерхностного оксида алюминия, весьма предпочтительно из гамма-формы оксида алюминия. Особенно предпочтительными являются катализаторы, которые обнаруживают содержание рения 5-12 мас.% и нанесены на чистый Al₂O₃. Для повышения активности катализаторы могут дополнительно содержать легирующие примеси, например, оксиды Nb, Ta, Zr, Ti, Fe, Mn, Si, Mo, W, фосфат или сульфат. Катализаторы имеют поверхность по

меньшей мере 50 м²/г, предпочтительно по меньшей мере 100 м²/г, и объем пор по меньшей мере 0,3 мл/г, предпочтительно по меньшей мере 0,4 мл/г. Подходящие катализаторы, содержащие рений, описаны, например, в DE-A-102004009804, DE-A-102004009805 или DE-A-102004009803.

Подходящие вольфрамсодержащие катализаторы, не содержащие рений, предпочтительно содержат по меньшей мере 3 мас.% вольфрама, по меньшей мере, в оксидной форме на носителе, выбранном из группы оксидов алюминия, алюмосиликатов, цеолитов или предпочтительно SiO₂. Катализаторы предпочтительно обнаруживают поверхность по меньшей мере 50 м²/г и объем пор по меньшей мере 0,3 мл/г, особенно предпочтительно по меньшей мере 0,5 мл/г. Активность или изомеризационную активность можно изменять с помощью введения примесей, например соединениями щелочных и щелочно-земельных металлов, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, или соединениями или элементами из группы, состоящей из Ag, Sb, Mn, W, Mo, Zn и Si.

Специалисту известно, что все виды катализаторов метатезиса постоянно подвергать окислительному восстановлению. Для этого или выбирают устройство с неподвижными слоями катализатора и по меньшей мере два реактора, из которых по меньшей мере один реактор постоянно находится в режиме регенерации, или альтернативно используют способ с движущимся слоем, в котором извлекают дезактивированный катализатор и регенерируют снаружи.

Образовавшийся на этапе метатезиса углеводородный поток разделяют, в общем, с помощью общеизвестных способов дистилляции, при необходимости, на нескольких этапах.

На этап олигомеризации G3) подводят поток f2. Предпочтительно 2-бутен олигомеризуют в октены и додецены. При этом, в общем, применяют никелевые катализаторы.

Октены или додецены представляют собой ценные промежуточные продукты, которые, в частности, можно превращать с помощью гидроформилирования и последующего гидрирования в нонанол или тридеканол.

В качестве Ni-катализаторов применяют, прежде всего, такие содержащие никель катализаторы, которые, как известно, способствуют незначительному разветвлению олигомеров, как описано в DE 4339713 и WO 01/37989 и в источниках литературы, упомянутых в техническом положении. Особенно предпочтительными являются катализаторы, которые содержат как серу, так и Ni в качестве активных компонентов.

Весьма предпочтительно комбинируют катализаторы, которые отличаются по своему S:Ni-соотношению. Предпочтительно на первой ступени реакции применяют катализатор с соотношением S:Ni < 0,5 моль/моль, более предпочтительно - катализатор согласно WO 01/37989 или DE 4339713 и на последней ступени реакции применяют катализатор с соотношением S:Ni > 0,5 моль/моль, предпочтительно катализатор согласно EP 272970, US 3959400, FR 2641477 или US 4511750 с соотношением S:Ni > 0,8, особенно предпочтительно 1,0.

Вышеназванные катализаторы применяют, например, в способах, которые описаны в WO 99/25668 и WO 01/72670 и принимаются во внимание.

Если Ni-катализатор расположен в реакторе в нескольких неподвижных слоях, то подаваемый материал можно разделить и вводить в реактор в нескольких местах, например перед первым неподвижным слоем в направлении движения реакционной смеси и/или между отдельными неподвижными слоями Ni-катализатора. При использовании каскада реакторов, например, можно полностью подавать загрузочный материал в первый реактор каскада или распределить его по нескольким подводным трубопроводам в отдельные реакторы каскада, как описано для случая с отдельным реактором.

Реакция олигомеризации происходит, как правило, при температурах 30-280°C, предпочтительно 30-190°C и особенно предпочтительно 40-130°C и давлении, как правило, 1-300 бар, предпочтительно 5-100 бар и особенно предпочтительно 10-50 бар. При этом давление выбирают целесообразно таким образом, чтобы загрузочный материал при заданной температуре был сверхкритическим и в жидком состоянии.

Как правило, реактор представляет собой цилиндрический реактор, снабженный Ni-катализатором; альтернативно можно применять каскад из нескольких, предпочтительно двух-трех, таких последовательно подключенных реакторов.

В реакторе или в отдельных реакторах каскада реактора может быть расположен Ni-катализатор в одном или нескольких неподвижных слоях Ni-катализатора. Кроме того, также можно применять в отдельных реакторах каскада различные Ni-катализаторы. Далее в отдельных реакторах каскада реактора можно установить разные условия реакции относительно давления и/или температуры в рамках вышеупомянутого давления и температуры.

При этом на первой стадии реакции должно происходить > 50%, предпочтительно > 70% и особенно предпочтительно > 90% общего превращения олефинов, в то время как на последней стадии реакции обеспечивают общее окончательное превращение олефинов > 91%, предпочтительно > 95% и наиболее предпочтительно > 97%. Это также принципиально возможно только с применением катализатора первой стадии реакции, но по сравнению с изобретением требует или высокой температуры реакции, которая приводит к относительно быстрой дезактивации катализатора, или к использованию большого объема катализатора, что поставило бы под сомнение рентабельность способа.

При этом первая и последняя стадии реакции могут состоять из одного или нескольких последова-

тельно подключенных реакторов, как описано в WO 99/25668 и 01/72670.

Затем полученные олигомеры 2-бутена можно возвращать в FCC-установку, причем с помощью крекинга и реакций изомеризации также снова получают 1-бутен. Таким образом получают увеличенный выход 1,3-бутадиена.

Неиспользованный н-бутан может быть предложен на продажу.

Обычно на этапе дегидрирования в потоке f2 вещества относительно инертные бутаны находятся в избытке, по сравнению с 2-бутенами, что является преимуществом для алкилирования после хранения, при необходимости, можно добавлять дополнительный изобутан для получения предпочтительного соотношения веществ, участвующих в реакции. При этом дополнительный добавленный изобутан может также быть получен во время возвращения неотреагировавшего изобутана.

На другом этапе H) дистиллируют поток f1 вещества, содержащий 1,3-бутадиен и селективный растворитель, и разделяют на поток h1 вещества, содержащий селективный растворитель, и газовый поток h2 вещества, содержащий 1,3-бутадиен.

В куб дистилляционной колонны поступает поток h1 вещества, содержащий экстрагент, причем состав потока экстрагента h1, в основном, соответствует составу экстрагента при добавлении к соответствующей ступени экстракции. Поток h1 вещества, содержащий экстрагент, можно возвращать на ступень F) экстрактивной дистилляции.

В общем, часть потока h1 экстрагента подают на ступень предварительной очистки экстрагента, в общем, 0,01-0,5% всего потока циркуляции растворителя. Для этого растворитель можно непрерывно или периодически извлекать из куба колонны десорбера и непрерывно или периодически перегонять. Предпочтительно дистилляцию проводят периодами. После конденсации растворителя его можно возвращать для экстрактивной дистилляции.

1,3-Бутадиен можно получать из верхней части или из бокового потока десорбционной колонны. Если 1,3-бутадиен извлекают через боковой отвод (как например, описано в главе "Бутадиены" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2012 на рис. 3 для так называемого BASF-способа), то полученный таким образом экстракционный раствор отправляют в зону десорбции, причем из экстракционного раствора еще раз десорбируют 1,3-бутадиен и проводят обратную промывку. Зона десорбции может быть выполнена в виде промывной колонны, которая содержит 2-30, предпочтительно 5-20 теоретических ступени и, при необходимости, зону обратной промывки, например, с 4 теоретическими ступенями. Эта зона обратной промывки служит для регенерации экстрагента, содержащегося в газовой фазе, с помощью жидкого углеводородного возвращенного потока, для сего начальную фракция прежде конденсируют. В качестве встроенных элементов предусмотрены тара, основания или насадки. Дистилляцию предпочтительно проводят при температуре низа колонны 100-300°C, особенно предпочтительно 150-200°C и температуре верха колонны 0-70°C, особенно предпочтительно 10-50°C. При этом давление в дистилляционной колонне составляет 1-10 бар. В общем, в зоне десорбции по сравнению с экстракционной зоной преобладает пониженное давление и/или повышенная температура.

Поток образовавшегося нужного вещества в верхней части колонны, в общем, содержит 90-100 об.% 1,3-бутадиенов, 0-10 об.% 2-бутенов и 0-10 об.% н-бутана и изобутана. Для дальнейшей очистки бутадиена можно проводить последующую дистилляцию согласно техническому положению.

В потоке h2 вещества, содержащем 1,3-бутадиен, могут присутствовать еще и другие примеси, например пропин (метилацетилен), 1,2-бутадиен, C₅-углеводороды или, при необходимости, также незначительное количество оксигенатов. В форме выполнения способа на одном или нескольких последующих этапах из потока h2 вещества удаляют высококипящие компоненты. Это осуществляют, например, с помощью двухступенчатой дистилляции. Во время первой дистилляции можно удалить такие высококипящие компоненты, как, например, пропин, через верхнюю часть. Во время второй дистилляции потока из низа предшествующей колонны (из куба) можно удалить 1,3-бутадиены через верхнюю часть, в то время как низкокипящие компоненты, как например, 1,2-бутадиен или C₆-углеводороды остаются в потоке в кубе колонны. Спектр примесей в потоке h2 вещества зависит от различных параметров. C₅-углеводороды, 1,2-бутадиен или пропин, в общем, попадают в поток h2 вещества через поток b1 вещества. Спектр загрязнений в потоке b1 вещества также зависит от состава применяемого в крекинг-установке материала и от мощности крекинг-установки. При необходимости, оксигенаты со ступени дегидрирования отправляют в поток f1 вещества и из него они могут, при необходимости, попасть в поток h2 вещества. Спектр загрязнений в потоке f1 вещества также зависит от условий проведения способа на этапе дегидрирования и разделяющей способности на этапах способа D, Ea) и Eb). Этап способа E), в общем, проводя таким образом, что, при необходимости, присутствующие еще в потоке e1 вещества оксигенаты, в основном, отделяют в поток f1 вещества, перед тем, как отправить их в поток f2 вещества.

Фигура схематично показывает форму выполнения способа согласно изобретению. При этом означают

- A - этап отделения изобутена;
- B - этап дегидрирования;
- C - этапы абсорбции и десорбции;
- D - этап экстрактивной дистилляции;

- E1 - блок для олигомеризации;
 E2 - блок для метатезиса и образования пропилена;
 E3 - алкилирование;
 F - райзер FCC-установки, выборочно FCC-установки, которая служит для получения исходного потока 1;
 1 - C₄-фракция из FCC-установки, содержащая 1,3-бутадиен, 1-бутен, цис- и транс-2-бутен, изобутен, изобутан, н-бутан;
 2 - метанол или этанол;
 3 - поток, содержащий производное изобутена, например метил-трет-бутиловый эфир или этил-трет-бутиловый эфир;
 4 - поток, содержащий 1-бутен, 2-бутен, изобутан, н-бутан;
 5 - газовый поток вещества дегидрирования;
 6 - неконденсируемые компоненты;
 7 - поток, содержащий 1,3-бутадиен, 1-бутен, 2-бутены, изобутан, н-бутан;
 8 - поток экстрагирующего растворителя, содержащий 1,3-бутадиен;
 9 - поток, содержащий 2-бутены, изобутан, н-бутан и, при необходимости, 1-бутен;
 10 - поток, содержащий алкилаты, н-бутан;
 11 - поток, содержащий пропилен;
 12 - этилен (выборочно из FCC-установки, которая служит для получения исходного потока 1);
 13 - поток, содержащий олигомеры, предпочтительно C₈ и C₁₂-олигомеры.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ получения 1,3-бутадиена из н-бутенов, включающий следующие этапы:
 - получение потока а исходного газа, содержащего бутан, 1-бутен, 2-бутен и изобутен из установки каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора;
 - отделение изобутена из потока а исходного газа, причем получают поток b вещества, содержащий бутан, 1-бутен и 2-бутен;
 - подачу потока b вещества, содержащего бутан, 1-бутен и 2-бутен, по меньшей мере в одну зону дегидрирования и дегидрирование 1-бутена и 2-бутена с получением 1,3-бутадиена, причем получают газовый поток с продукта, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, 2-бутен, водяной пар, низкокипящие углеводороды и высококипящие побочные компоненты;
 - охлаждение и сжатие газового потока с продукта, причем получают по меньшей мере один водяной поток d1 конденсата и один газовый поток d2, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, 2-бутен, водяной пар и низкокипящие углеводороды;
 - отделение неконденсируемых и низкокипящих газовых компонентов, содержащих низкокипящие углеводороды в качестве газового потока e2 из газового потока d2 посредством абсорбции C₄-углеводородов, содержащих 1,3-бутадиен, бутан и 2-бутен, в абсорбенте, причем получают поток абсорбента, насыщенный C₄-углеводородами, и газовый поток e2, и
 - последующую десорбцию C₄-углеводородов из насыщенного потока абсорбента, причем получают поток e1 C₄-углеводородов;
 - разделение потока e1 C₄-углеводородов путем экстрактивной дистилляции селективным по 1,3-бутадиену растворителем на поток f1 вещества, содержащий 1,3-бутадиен и селективный растворитель, и поток f2 вещества, содержащий бутан и 2-бутен, отличающийся тем, что на этапе C) преобразуют по меньшей мере 90% 1-бутена, содержащегося в потоке b, и на этапе F) получают поток f2 вещества, содержащий бутан и 2-бутен.
- Способ по п.1, отличающийся тем, что полученный на этапе F) содержащий бутан и 2-бутен поток f2 вещества далее превращают согласно одному или нескольким этапам G1), G2) или G3) посредством:
 - алкилирования 2-бутена бутаном в изооктан;
 - метатезиса олефинов 2-бутена этеном в пропен;
 - олигомеризации 2-бутена.
- Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что дегидрирование на этапе C) проводят в виде окислительного дегидрирования.
- Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что на этапе G3) получают C₈- и C₁₂-олигомеры 2-бутена.
- Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что полученные на этапе G3) 2-бутен-олигомеры подают в установку каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора.
- Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что этап D) содержит следующие этапы:
 - охлаждение газового потока d продукта путем контактирования с охлаждающим средством и конденсации по меньшей мере части высококипящих побочных компонентов;
 - сжатие остаточного газового потока d продукта по меньшей мере на одной ступени сжатия,

причем получают по меньшей мере один водный поток e1 конденсата и один газовый поток e2, содержащий 1,3-бутадиен, бутан, н-бутен, водяной пар, при необходимости, кислород, низкокипящие углеводороды, при необходимости, оксиды углерода и, при необходимости, инертные газы.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что абсорбент, применяемый на этапе Ea), является ароматическим углеводородным растворителем.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что селективный по 1,3-бутадиену растворитель, применяемый на этапе F), содержит N-метилпирролидон.

9. Способ по одному из пп.1-8, включающий следующий этап:

Н) дистилляцию потока f1 вещества, содержащего 1,3-бутадиен и селективный растворитель, из этапа F) и разделение на поток h1 вещества, содержащий селективный растворитель, и газовый поток h2 продукта, содержащий 1,3-бутадиен.

10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что поток a исходного газа и поток b вещества дополнительно содержат 1,3-бутадиен.

11. Способ по одному из пп.1-10, отличающийся тем, что на стадию C) дополнительно подают кислородсодержащий газ и/или водяной пар по меньшей мере в одну зону дегидрирования.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что газовый поток с продукта, газовый поток d2 и газовый поток e2 дополнительно содержат кислород, оксиды углерода и/или инертные газы.

