

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033638**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.12

(21) Номер заявки
201791027

(22) Дата подачи заявки
2015.12.02

(51) Int. Cl. **C07C 11/04** (2006.01)
C07C 2/82 (2006.01)
C07C 7/11 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) **14196643.2**(32) **2014.12.05**(33) **EP**(43) **2017.11.30**(86) **PCT/EP2015/078302**(87) **WO 2016/087491 2016.06.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЛИНДЕ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ
(DE)**

(72) Изобретатель:
Фриц Хельмут (DE)

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(56) WO-A1-2014011646
WO-A1-9961852
WO-A2-2013106771

(57) Предложен способ получения углеводородов, в котором поток продукта, содержащий углеводороды, получают из обогащенного метаном подаваемого потока и обогащенного кислородом подаваемого потока в реакционном блоке, который предназначен для осуществления способа окислительной конденсации метана, причем поток продукта или по меньшей мере образованный из него поток подвергают криогенной обработке по меньшей мере в одном блоке разделения с применением по меньшей мере одного жидкого, обогащенного метаном потока для извлечения смеси, которая преимущественно или исключительно содержит углеводороды из потока продукта. При этом по меньшей мере в одном блоке (10) разделения образуют рециркулируемый поток из метана, содержащегося в потоке (с) продукта и метана, содержащегося по меньшей мере в одном жидком, обогащенном метаном потоке (е, v), причем рециркулируемый поток подают в реакционный блок (1) в качестве обогащенного метаном подаваемого потока (а), и жидкий, обогащенный метаном поток (е, v) подают в блок (10) разделения из внешнего источника в качестве подпиточного потока.

B1**033638****033638****B1**

Область техники

Изобретение относится к способу получения углеводородов посредством окислительной конденсации метана в соответствии с преамбулой п.1 формулы изобретения и к соответствующему устройству.

Уровень техники

В настоящее время происходит интенсивное развитие способов получения высших углеводородов из метана посредством окислительной конденсации метана (ОКМ). При окислительной конденсации метана обогащенный метаном поток и обогащенный кислородом поток подают в реактор, в котором кислород из обогащенного кислородом потока и часть метана из обогащенного метаном потока взаимодействуют с получением высших углеводородов, в частности с получением типичного целевого продукта этилена, с образованием воды и побочных продуктов.

Выходящий из реактора поток представляет собой поток продукта, который из-за выхода, который в настоящее время все еще является низким, содержит относительно большую долю (более 60%) непрореагировавшего метана и относительно небольшую долю (менее 10%) углеводородов, содержащих два или более атомов углерода. Соответствующий поток продукта также обычно содержит от 10 до 20% других компонентов, таких как азот, аргон, водород, монооксид углерода и/или диоксид углерода. Однако изобретение также подходит для применения с потоками продукта, которые имеют более высокое содержание углеводородов с двумя или более атомами углерода.

Поэтому, в общем, как в случае потоков продукта из других способов получения углеводородов, соответствующий поток продукта также необходимо, по меньшей мере частично, разделить на содержащиеся в нем компоненты. Это можно осуществить с применением различным образом скомпонованных последовательностей операций разделения, которым подвергают соответствующий поток продукта после соответствующей обработки, например после отделения воды и/или диоксида углерода и после сжатия.

Последовательности операций разделения описаны для потоков продукта из способов парового крекинга, например в статье "Ethylene" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online edition, 15 April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10 045.pub2. Таким образом, некоторые из используемых стадий разделения также можно использовать в последовательностях операций разделения в случае окислительной конденсации метана, причем особое внимание в данном случае уделяют отделению больших количеств метана и извлечению целевых продуктов при минимально возможных потерях.

Для отделения метана можно использовать так называемые деметанизаторы, которые обычно включают дистиляционную колонну. Жидкий, обогащенный метаном поток можно подавать в качестве обратного потока в верхнюю часть дистиляционной колонны. В последовательности операций разделения данного типа также можно использовать абсорбционные колонны в форме так называемых C2 абсорберов, которые также эксплуатируют с использованием жидкого, обогащенного метаном потока в качестве обратного потока. Основное отличие между абсорбционными колоннами и дистиляционными колоннами поясняется далее.

Для разделения потоков продукта способов окислительной конденсации метана можно обходиться без использования дистиляционных колонн, т.е. способы данного типа можно также осуществлять с использованием только абсорбционных колонн, которые, однако, как указано выше, также требуют жидкого, обогащенного метаном потока в качестве обратного потока. В других местах, например в теплообменниках, поток данного типа также можно использовать в качестве жидкого охлаждающего агента, имеющего температуру значительно ниже -100°C.

Таким образом, в вышеупомянутых последовательностях операций разделения поток продукта из соответствующего способа или по меньшей мере один поток, образованный из потока продукта, подвергают криогенной обработке (охлаждение в теплообменнике, возможное разделение в дистиляционной колонне и/или поглощение в абсорбционной колонне), при которой используют по меньшей мере один жидкий, обогащенный метаном поток.

В последовательностях операций разделения для потоков продукта из способов парового крекинга образуют по меньшей мере один жидкий, обогащенный метаном поток из метана потоков продукта. Однако это не делают в случае способов окислительной конденсации метана, в частности когда, как указано выше, относительно небольшое количество углеводородов, содержащих два или более атомов углерода, вымывают из потока продукта только с помощью абсорбционной колонны. Другими словами, хотя в данном случае требуется жидкий, обогащенный метаном поток, его извлечение не предусмотрено в последовательности операций разделения, которую предпочтительно используют.

В способах окислительной конденсации метана метан, отделенный от потока продукта, преимущественно возвращают в используемый реактор, тем самым обеспечивая контур циркуляции метана, из которого метан удаляется только в результате превращения в реакторе и, возможно, потерь в ходе разделения.

Удаленный метан компенсируют подачей свежего метана (которая известна как подпитка). Например, для этой цели в соответствии с WO 2014/011646 A1 газ, содержащий метан, подают на стороне впуска соответствующего реактора. Однако в данном случае требуется тщательная очистка для предотвращения внесения вредных примесей в реактор.

В свете вышесказанного соответствием целью настоящего изобретения является улучшение способов окислительной конденсации метана.

Описание изобретения

Данной цели достигают с помощью способа и устройства для получения углеводородов посредством окислительной конденсации метана, обладающих признаками, указанными в отличительной части независимых пунктов формулы изобретения. Предпочтительные воплощения изложены зависимых пунктов формулы изобретения и нижеследующем описании.

Прежде чем описывать признаки и преимущества настоящего изобретения, поясняют основные принципы настоящего изобретения и термины, используемые для его описания.

В контексте данного документа жидкие и газообразные потоки могут быть обогащенными или обедненными одним или более компонентами, при этом "обогащенный" может означать содержание по меньшей мере 50, 75, 90, 95, 99, 99,5, 99,9 или 99,99%, а "обедненный" может означать содержание не более 50, 25, 10, 5, 1, 0,1 или 0,01% исходя из молярного, массового или объемного содержания. Термин "преимущественно" может соответствовать определению "обогащенный". Кроме того, в контексте данного документа жидкие и газообразные потоки могут быть обогащены или обеднены одним или более компонентами, причем эти термины относятся к соответствующему содержанию в исходной смеси, из которой были получены жидкие и газообразные потоки. Жидкий или газообразный поток является "обогащенным", когда содержание соответствующего компонента в нем составляет по меньшей мере 1,1, 1,5, 2, 5, 10, 100 или 1000 от содержания в исходной смеси, и "обедненным", когда содержание соответствующего компонента в нем составляет 0,9, 0,5, 0,1, 0,01 или 0,001 от содержания в исходной смеси. В данном случае термин "жидкий метан" означает жидкий поток, который обогащен метаном, но который не обязательно должен состоять исключительно из метана.

Современные способы разделения потоков продукта из способов получения углеводородов включают образование ряда фракций исходя из различной температуры кипения содержащихся в них компонентов. Специалисты для этого используют аббревиатуры, указывающие количество атомов углерода в углеводородах, которые преимущественно или исключительно содержатся в каждом конкретном случае. Таким образом, "фракция C1" - это фракция, которая преимущественно или исключительно содержит метан (и традиционно, возможно, также водород, и тогда ее также называют "фракция C1 минус"). В отличие от этого, "фракция C2" преимущественно или исключительно содержит этан, этилен и/или ацетилен. "Фракция C3" преимущественно содержит пропан, пропилен, метилацетилен и/или пропadiен. "Фракция C4" преимущественно или исключительно содержит бутан, бутен, бутадиен и/или бутин, причем соответствующие изомеры могут содержаться в различных пропорциях в зависимости от источника фракции C4. Это соответственно также справедливо в случае "фракции C5" и высших фракций. Множество таких фракций могут быть объединены. Например, "фракция C2 плюс" преимущественно или исключительно содержит углеводороды с двумя или более атомами углерода, а "фракция C2 минус" преимущественно или исключительно содержит углеводороды с одним или двумя атомами углерода.

В частности, в указанных способах можно использовать дистилляционные колонны и абсорбционные колонны, которые уже упомянуты выше. Существует соответствующая научная литература, в которой описаны конструкция и конфигурация соответствующих устройств (см., например, K. Sattler: *Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Weinheim: Wiley-VCH, 3. Edition 2001). Ниже для упоминания в общем дистилляционных и адсорбционных колонн также употребляют термин "разделительные колонны". Разделительная колонна, используемая в пределах объема настоящего изобретения, работает при криогенных температурах и предназначена для криогенного разделения газов. По меньшей мере одну жидкую фракцию ("кубовый продукт") и одну газообразную фракцию ("верхний продукт") в верхней области ("верх") и в нижней области ("низ") обычно всегда извлекают из разделительной колонны.

В контексте данного документа "дистилляционная колонна" является разделительной колонной, которая предназначена для разделения, по меньшей мере частично, смеси веществ (текучей среды), которую подают в газообразной или жидкой форме или в форме двухфазной смеси, содержащей жидкую и газообразную часть, возможно также в сверхкритическом состоянии, для получения из смеси чистых веществ или смесей веществ, в каждом случае которые обогащены или обеднены или богаты или бедны по меньшей мере одним компонентом по сравнению со смесью веществ в значении, указанном выше.

Дистилляционные колонны обычно выполнены в виде цилиндрических металлических емкостей, которые снабжены приспособлениями, например ситчатыми тарелками или структурированной или неструктурированной насадкой. Дистилляционная колонна, помимо прочего, отличается тем, что кубовый продукт нагревают с помощью куба-испарителя так, что его часть непрерывно испаряется и поднимается в газообразной форме в дистилляционной колонне. Дистилляционная колонна обычно также снабжена так называемым головным конденсатором, в котором по меньшей мере часть верхнего продукта сжижают с получением конденсата и подают в верхнюю часть дистилляционной колонны в виде жидкого обратного потока. Часть верхнего продукта, полученную из верхнего газа, можно использовать в других местах, например в качестве продукта.

В отличие от дистилляционной колонны, "абсорбционная колонна" обычно не содержит куба-испарителя. Абсорбционные колонны также хорошо известны в области разделительной технологии. Абсорбционные колонны используют для поглощения в фазе противотока и, следовательно, они также известны как противоточные колонны. В ходе абсорбции в противотоке выпускаемая газовая фаза про-

ходит вверх через абсорбционную колонну. Подаваемая сверху и извлекаемая снизу фаза поглотительного раствора протекает в противоположном направлении относительно газовой фазы. Газовую фазу "отмывают" фазой раствора. Соответствующая абсорбционная колонна также, как правило, снабжена приспособлениями, которые обеспечивают постепенный контакт фаз (тарелки, зоны распыления, вращающиеся тарелки и т.д.) или постоянный контакт фаз (произвольные набивки наполнителями, насадки и т.д.).

Преимущества изобретения

Существенным аспектом настоящего изобретения является то, что жидкий, обогащенный метаном поток, требующийся для криогенной обработки потока продукта из способа окислительной конденсации метана, не образуют из потока продукта как такового, а подают извне и одновременно используют его в качестве подпитки.

Как указано ранее, в соответствующих способах метан, содержащийся в потоке продукта, обычно рециркулируют, по меньшей мере частично (в частности, подают рециклом, насколько возможно, полностью), т.е. обеспечивают контур циркуляции, из которого удаляется только метан, подвергнутый соответствующему превращению и утраченный из-за потерь разделения. В настоящем изобретении обеспечивают восполнение по меньшей мере части метана, который удаляется из контура циркуляции, метаном, который также подают извне для криогенной обработки потока продукта.

В этой связи в изобретении предложен способ получения углеводородов, в котором поток продукта, содержащий углеводороды, получают из подаваемого обогащенного метаном потока и подаваемого обогащенного кислородом потока в реакционном блоке, который предназначен для осуществления способа окислительной конденсации метана, причем поток продукта или, по меньшей мере, образованный из него поток подвергают криогенной обработке по меньшей мере в одном блоке разделения с использованием по меньшей мере одного жидкого, обогащенного метаном потока.

Как описано ранее, "криогенная обработка" включает, например, охлаждение в теплообменнике, разделение в дистилляционной колонне и/или абсорбцию в абсорбционной колонне, где применяют по меньшей мере один жидкий, обогащенный метаном поток.

Способ в соответствии с изобретением также позволяет обеспечить образование рециркулируемого потока из метана, содержащегося в потоке продукта, и из метана, содержащегося в жидком, обогащенном метаном потоке по меньшей мере в одном блоке разделения. Указанный рециркулируемый поток подают в реакционный блок в качестве указанного подаваемого обогащенного метаном потока. Изобретение также позволяет обеспечить подачу жидкого, обогащенного метаном потока о в виде подпиточного потока. Это означает, что часть метана или весь метан этого жидкого, обогащенного метаном потока не получают из потока продукта посредством отделения метана или содержащей метан фракции, т.е. этот метан не присутствовал ранее в потоке продукта, а он поступает из внешнего источника, например из трубопровода природного газа или из резервуара. Однако подача в виде подпиточного потока не исключает обработку подаваемого извне потока для извлечения жидкого, обогащенного метаном потока.

Жидкий, обогащенный метаном поток предпочтительно получают с использованием содержащей метан газовой смеси под давлением, которую обеспечивают отдельно от потока продукта, например с использованием природного газа под давлением.

Как указано выше, для восполнения по меньшей мере части метана, удаляющегося из контура, предпочтительно обогащенный метаном поток используют в количестве, в котором метан содержится в количестве, которое по меньшей мере такое же, как количество метана, преобразуемого в реакционном блоке. Обогащенный метаном поток предпочтительно можно использовать в большем количестве, например для восполнения потерь разделения.

Таким образом, изобретение позволяет обеспечить поставку свежего метана, который не находится или не находится исключительно в газообразной форме и его подачу в соответствующий реакционный блок как таковой или со стороны его впуска, как в случае, указанном в WO 2014/011646 A1. Фактически, в соответствии с изобретением свежий метан, т.е. не рециркулируемый метан, обеспечивают, по меньшей мере частично, в жидкой форме и этот метан подают частично или исключительно в подходящее место в блоке разделения. Применение жидкого метана дает возможность предотвратить внесение вредных примесей в реактор, таким образом, упрощается очистка по сравнению с применением газообразных подаваемых потоков. Другими словами, в пределах объема защиты настоящего изобретения свежий метан подают, по меньшей мере частично, в жидкой форме в холодную часть соответствующего устройства, в то время как в известном уровне техники его подают в газообразной форме в горячую часть соответствующего устройства.

Благодаря внешней поставке жидкого метана или соответствующего обогащенного метаном потока определенного состава изобретение дает возможность эксплуатировать составляющие устройства для действующего способа окислительной конденсации метана, т.е. соответствующий реакционный блок и соответствующий блок разделения независимо от поставки метана. Как описано выше, традиционно в реакционный блок или выше по потоку от него подают свежий метан, и жидкий, обогащенный метаном поток также требуется для операции разделения. Частичная или исключительная подача в соответствии с изобретением жидкого, обогащенного метаном потока в блок разделения в данном случае дает возможность создать стандартизованную и параметризуемую границу раздела, на которой блок разделения при-

нимает соответствующий техническим условиям метан (или соответствующий обогащенный метаном поток) и на которой соответствующий техническим условиям метан (или соответствующий обогащенный метаном поток) транспортируют посредством поставки метана. Кроме того, составляющие устройства работают независимо друг от друга.

Если в пределах объема защиты настоящего изобретения используют источник метансодержащей газовой смеси под давлением, где указанная газовая смесь уже сконденсирована до подходящего давления, больше не требуются дополнительные конденсаторы для того, чтобы обеспечить жидкий, обогащенный метаном поток. В любом случае соответствующую газовую смесь необходимо расширить, посредством чего получают требуемый холод и/или полезную мощность. Предпочтительное давление такого уровня присутствует, в частности, в трубопроводах природного газа. Также можно использовать не испарившийся сжиженный природный газ, например из танкеров.

Изобретение дает определенные преимущества в случае дистилляционных колонн и адсорбционных колонн, которые уже были упомянуты выше. При использовании жидкого, обогащенного метаном обратного потока, который из-за своего происхождения, по существу, не содержит этилена, настоящее изобретение также дает возможность преимущественно извлекать фракции, которые, по существу, не содержат этилена. Тем самым минимизируют потери этилена при использовании настоящего изобретения.

Для указанных целей, т.е. для проведения операции охлаждения, по меньшей мере в одном теплообменнике, который работает по меньшей мере с одним обогащенным метаном потоком в качестве охлаждающей среды и/или операции разделения по меньшей мере в одном аппарате криогенного разделения (дистилляционной колонне и/или адсорбционной колонне), в который подают по меньшей мере один обогащенный метаном поток в качестве обратного потока, метан должен уже находиться в сжиженном состоянии или его необходимо подвергнуть сжижению, поэтому и требуется соответствующее минимальное давление.

В частности, этим требованиям удовлетворяет природный газ под давлением из соответствующего трубопровода. Природный газ, который подают таким образом, уже находится под заданным давлением, что позволяет обеспечить его сжижение и тем самым обеспечить жидкий обратный поток или соответствующий поток для теплообменника. Например, природный газ в соответствующих трубопроводах находится под давлением от 4 до 6 МПа (от 40 до 60 бар), и таким образом, давление существенно выше минимального давления по меньшей мере 2,8 МПа абс. (28 бар абс.), требуемого для сжижения (при приблизительно -97°C). Для традиционного применения в качестве топливного газа давление традиционно снижают до давления, например, менее 0,9 МПа абс. (менее 9 бар абс.). Однако в соответствии с изобретением соответствующим образом расширенный природный газ расширяют до более высоких давлений, например приблизительно до 3,6 МПа абс. (36 бар абс.), или применяют при соответствующем высоком давлении.

Перед использованием приведенную к соответствующему давлению, содержащую метан газовую смесь, например природный газ, преимущественно освобождают от вредных компонентов, если она еще не удовлетворяет соответствующим требованиям в этом отношении. Вопрос о том, какие компоненты считают "вредными" зависит от требуемого применения, т.е. от криогенной обработки, осуществляемой с применением по меньшей мере одного обогащенного метаном потока. Наконец, как указано, в пределах объема защиты настоящей заявки метан, содержащийся в подходящем жидком, обогащенном метаном потоке перемещают в описанный контур циркуляции и в реакционный блок. Таким образом, в отличие от случая, когда поток используют исключительно в качестве охлаждающей среды, также следует отметить, что жидкий, обогащенный метаном поток не только не содержит воду и диоксид углерода и возможные коррозионно-активные компоненты, а также указанный поток не содержит каких-либо компонентов, которые могут накапливаться в контуре циркуляции и/или могут наносить вред в реакционном блоке.

Жидкий, обогащенный метаном поток предпочтительно получают, по меньшей мере частично, из жидкого потока, который, в свою очередь, образуют из содержащей метан газовой смеси под давлением, например из природного газа, с использованием подходящего процесса дистилляции или ректификации. Таким образом, жидкий, обогащенный метаном поток можно освободить, в частности от указанных вредных компонентов, причем возможно скомпоновать соответствующий процесс дистилляции, ориентируясь на требуемую чистоту. В некоторых случаях можно обойтись без процесса дистилляции, например когда доступен метан соответствующей чистоты. Что касается требуемой операции очистки, следует обеспечить соответствующую предварительную обработку с применением конденсаторов, насосов, адсорберов и т.д. перед возможным проведением процесса дистилляции или ректификации.

Вначале газообразную смесь, содержащую метан, преимущественно освобождают от примесей, по меньшей мере под давлением. В частности, преимущественной является очистка под давлением, поскольку соответствующие устройства очистки предназначены только для обработки потоков относительно небольших объемов вследствие конденсации. В любом случае необходимо удалить воду и диоксид углерода из газовой смеси, содержащей метан, чтобы избежать вымораживания в ходе и после последующей процедуры охлаждения. Другие примеси удаляют в зависимости от последующего применения.

Для удаления соответствующих примесей, например соединений серы, диоксида углерода и/или ртути предпочтительно удаляют, по меньшей мере частично, посредством адсорбции из содержащей

метан газовой смеси под давлением. Для регенерации адсорберов, используемых в этой связи, также возможно использовать поток, выходящий из дистилляции или ректификации, например поток сжиженного верхнего газа (например, содержащего азот верхнего газа из разделительной колонны, используемый для обеспечения жидкого, обогащенного метаном потока) или повторно испаренный кубовый продукт.

Особенно предпочтительно обеднение содержащей метан газовой смеси под давлением азотом, водородом и/или гелием в ходе дистилляции. Удаление таких компонентов особенно предпочтительно, поскольку они могут попадать в продукты или в описанный контур циркуляции.

В данном случае особенно предпочтительно применение колонны с разделительной стенкой. Газовую смесь, содержащую метан, азот, водород и/или гелий, а также высшие углеводороды, подают в такую колонну с разделительной стенкой с одной стороны разделительной стенки, в то время как смесь жидкости и газа, обедненную высшими углеводородами и азотом, водородом и/или гелием получают с другой стороны разделительной стенки.

В изобретении также предложено устройство, которое предназначено для осуществления способа, описанного выше, и которое имеет все средства, предназначенные для осуществления соответствующего способа. В частности, такое устройство содержит средства обеспечения жидкого обогащенного метаном потока и подачи его в виде подпиточного потока. В частности, данные средства включают дистилляционную колонну, например колонну с разделительной стенкой.

Далее изобретение описано более подробно со ссылками на прилагаемые чертежи, которые демонстрируют предпочтительные воплощения изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлен схематический вид устройства для получения углеводородов в соответствии с воплощением изобретения.

На фиг. 2 представлен схематический вид устройства для получения углеводородов в соответствии с воплощением изобретения.

На фиг. 3 представлен схематический неполный вид устройства для получения углеводородов в соответствии с воплощением изобретения.

На фиг. 4 представлен схематический неполный вид устройства для получения углеводородов в соответствии с воплощением изобретения.

Подробное описание чертежей

На чертежах одинаковые элементы обозначены одинаковыми номерами позиций. С целью ясности одинаковые элементы не описаны повторно.

На фиг. 1 представлено устройство для получения углеводородов с использованием способа окислительной конденсации метана в соответствии с воплощением изобретения. Устройство обозначено везде позицией 100. В представленном примере устройство 100 включает реакционный блок 1, который предназначен для осуществления способа окислительной конденсации метана и включает, например, один или более обогреваемых реакторов, укомплектованных известным образом, содержащих подходящие катализаторы. Реакционный блок 1 также может включать, например, реакционные устройства, расположенные ниже по потоку, например устройства для последующего парового крекинга.

Обогащенный метаном подаваемый поток а и обогащенный кислородом подаваемый поток b подают в реакционное устройство 1 и извлекают поток с продукта, который может иметь состав, указанный вначале (более 60% метана, менее 10% углеводородов, содержащих два или более атомов углерода и от 10 до 20% других компонентов, таких как азот, аргон, водород, монооксид углерода и/или диоксид углерода). Этот поток продукта подвергают одной или более стадиям обработки, например отмывке водой, аминовой очистке, адсорбционной очистке, одной или более стадиям сушки, конденсации, охлаждения и т.д. В данном случае соответствующие стадии объединены в блоке 2. Могут быть обеспечены дополнительные стадии, как показано здесь прерывистыми отметками.

Соответствующим образом обработанный поток, который освобожден, в частности, от воды и диоксида углерода и теперь обозначен d, подают в блок разделения, в совокупности обозначенный 10, и там охлаждают в теплообменнике 3 и подают в абсорбционную колонну 4. В абсорбционную колонну 4 подают жидкий, обогащенный метаном поток e в виде обратного потока. Абсорбционная колонна 4 работает так, что в ее нижней части отделяют смесь, преимущественно или исключительно содержащую углеводороды с двумя или более атомами углерода, которые извлекают в виде потока f. Смесь, которая не содержит или почти не содержит углеводородов с двумя или более атомами углерода, или также чистый или почти чистый метан извлекают в виде потока a в верхней части абсорбционной колонны 4.

Вместо одной абсорбционной колонны 4 также возможно использовать любое другое подходящее устройство, позволяющее извлекать смесь, которая преимущественно или исключительно содержит углеводороды с двумя или более атомами углерода, которые возможно извлечь в виде потока f, и которая позволяет извлекать смесь, не содержащую или почти не содержащую углеводородов с двумя или более атомами углерода, или чистый или почти чистый метан, что можно извлечь в виде потока a. Например, могут быть использованы объединенные блоки, состоящие из части, работающей в режиме абсорбции, и части, работающей в режиме дистилляции, выполненные в виде двойной колонны или двух отдельных колонн. Конфигурация и вариант реализации в отношении устройства зависит от содержания отдельных

компонентов в потоке d. Важным является то, что потока a смеси или этот поток a чистого или почти чистого метана не содержит или почти не содержит углеводородов с двумя или более атомами углерода. Поток f смеси может содержать определенное количество метана. Благодаря использованию абсорбционной колонны 4 или соответствующего другого устройства компоненты, которые позже содержатся в потоке a, не следует конденсировать, чтобы получить соответствующий поток a. Таким образом, соответствующие компоненты могут быть возвращены непосредственно в реакционный блок 1. Абсорбционная колонна 4 или соответствующее устройство работают при давлении менее 3 МПа (менее 30 бар), например от 1,3 до 1,7 МПа (от 13 до 17 бар), в более общем смысле при давлении, которое приводит к температуре в верхней части абсорбционной колонны 4 или соответствующего устройства ниже -97°C . Таким образом достигают того, что поток a больше не содержит или почти не содержит углеводородов с двумя или более атомами углерода.

В соответствии с воплощением изобретения, представленным в данном документе, поток e образуют с использованием содержащей метан газовой смеси под давлением, обозначенной здесь буквой g. Поток g подают, например, из запаса 5 природного газа, в частности через трубопровод. Содержащая метан газовая смесь под давлением потока g находится, например, в трубопроводе природного газа при давлении от 4 до 6 МПа (от 40 до 60 бар) и, таким образом, поддается сжижению, если требуется, после предварительного расширения.

Часть содержащей метан газовой смеси под давлением потока g можно расширить, например, с получением потока h с помощью клапана (не показан) до давления менее 0,9 МПа (9 бар) и затем ее можно использовать в качестве топливного газа. Оставшуюся часть подают на операцию подготовки, где обеспечивают, например, давление от 1 до 5 МПа (от 10 до 50 бар), например давление от 2 до 4,5 МПа (от 20 до 45 МПа) или давление от 3 до 4 МПа (от 30 до 40 бар). В любом случае обеспечивают давление ниже критического давления метана.

Подходящие газовые смеси из трубопроводов, такие как содержащая метан газовая смесь под давлением потока g, обычно все еще содержат в следовых количествах примеси, такие как соединения серы, диоксида углерода и ртути. Такие примеси могут быть удалены в устройстве 6 адсорбционной очистки, в котором, например, потоки n и o, которые описаны далее, также можно использовать для регенерации.

Соответственно очищенный поток i может быть подвергнут любым требуемым другим стадиям 7 обработки, например удалению диоксида углерода или сушке. Дополнительно обработанный поток, теперь обозначенный k, затем охлаждают в теплообменнике 8 и подают в дистилляционную колонну 9 на подходящей высоте. Дистилляционную колонну 9 используют для извлечения обогащенного метаном верхнего потока из содержащей метан газовой смеси под давлением потоков f и k. Если поток k уже обладает достаточной чистотой, т.е., в частности, если он уже имеет надлежащее содержание метана, также возможно проводить только сжижение, без применения дистилляционной колонны 9.

Газообразный верхний поток можно извлекать из дистилляционной колонны 9, сжижать в конденсационной камере головного конденсатора 91, который работает с подходящим потоком l охлаждающего агента, и повторно загружать, по меньшей мере частично, в качестве потока m в верхнюю часть дистилляционной колонны 9. Метан, который не сжижается в головном конденсаторе 91 дистилляционной колонны 9, можно отводить в виде потока n и использовать, например, как указано, для целей регенерации. Поток e, который уже описан ранее и который, по существу, состоит из жидкого метана, можно извлекать из верхней части дистилляционной колонны 9 с помощью подходящего устройства для отвода жидкости (не показано) или его можно отводить из головного конденсатора 91 или из соответствующего контейнера. Следует понимать, что в изобретении можно использовать различные типы головных конденсаторов, например внешние головные конденсаторы, включающие особые разделительные контейнеры.

Жидкую фракцию, которая преимущественно состоит из углеводородов с двумя или более атомами углерода, отделяют в нижней части дистилляционной колонны 9. Однако дистилляционная колонна 9 может работать таким образом, что газовая смесь, также содержащая другие компоненты, подлежащие отделению, отделяют в нижней части колонны. В нижней части дистилляционной колонны 9 также все еще может присутствовать значительное количество метана. Важным является то, что в верхней части дистилляционной колонны 9 образуют фракцию, которая позволяет обеспечить указанное выше применение и которая содержит только соответствующие компоненты.

Поток o, который извлечен из нижней части дистилляционной колонны 9 и не выпарен в кубе-испарителя 92 дистилляционной колонны 9, также можно использовать в качестве топливного газа, и, следовательно, его состав менее важен по сравнению с составом потока m. Как показано, теплообменник 8 также может работать с потоком, извлекаемым из нижней части дистилляционной колонны 9. Также возможно, если требуется, обойтись без куба-испарителя 92.

Дистилляционная колонна 9 может работать в различных условиях, которые также зависят от конкретного состава газа, присутствующего в ней. Например, можно использовать давление от 1,3 до 3,6 МПа (от 13 до 36 бар) или от 2,8 до 3,6 МПа (от 28 до 36 бар).

Из верхней части абсорбционной колонны отводят поток a, который предпочтительно содержит преобладающее количество метана, содержащегося в потоке с продукта и в жидком, обогащенном метаном потоке e. Данный поток используют в качестве подаваемого потока a, обогащенного метаном. Таким

образом, в приведенном примере предусмотрено применение только потока e , который был упомянут несколько раз, для подпитки метаном. Поток e происходит из предусмотренной отдельно потока g содержащей метан газовой смеси, который обрабатывают соответствующим образом.

На фиг. 2 представлено устройство для получения углеводородов с использованием способа окислительной конденсации метана в соответствии с еще одним воплощением изобретения. Реакционный блок 1 здесь не показан, показаны только потоки a и d в соответствии с фиг. 1.

Блок 10 разделения устройства, представленного на фиг. 2, соответствует дегетанизатору процесса парового крекинга. Блок 10 разделения представлен в сильно упрощенном виде. Множество потоков, клапанов, теплообменников, контейнеров и т.д. не показаны. Блок разделения включает четыре (противоточных) теплообменника 31-34, но он также может содержать больше или меньше соответствующих теплообменников и дополнительных теплообменников. Теплообменники с 31 по 34 могут охлаждаться, в частности, с использованием соответствующих потоков охлаждающих агентов, показанных здесь пунктирными линиями, помимо потоков, описанных далее.

Поток d направляют через теплообменник 31, охлаждают в нем и затем подают в сепаратор 11 для отделения жидкости. В данном случае текучую среду, которая остается в газообразной форме, направляют через теплообменник 32, охлаждают и подают в сепаратор 12 для отделения жидкости. Здесь текучую среду, также оставшуюся в газообразной форме, направляют через теплообменник 33, дополнительно охлаждают и перемещают в абсорбционную колонну 4, например приблизительно при 3,5 МПа абс. (35 бар абс.) и приблизительно при -100°C .

Здесь также жидкий, обогащенный метаном поток e загружают в головную часть абсорбционной колонны 4 и вымывают углеводороды с двумя или более атомами углерода в нижнюю часть абсорбционной колонны. Однако в представленном примере абсорбционная колонна 4 работает так, что в нижней части колонны отделяют смесь, которая все еще содержит значительное количество метана, помимо углеводородов с двумя или более атомами углерода. Данную смесь извлекают в виде потока p и расширяют в дистиляционной колонне 13. В обычных способах обработки потоков из способов парового крекинга, конденсаты из разделительных контейнеров 11 и 12 также расширяют в указанной дистиляционной колонне. Это также можно осуществлять в способах окислительной конденсации метана, но здесь это не является обязательным.

Из верхней части абсорбционной колонны 4 отводят поток q , по существу, состоящий из метана и водорода. Данный поток охлаждают в теплообменнике 34 до температуры ниже температуры кипения метана при используемом давлении и перемещают в сепаратор 14 водорода, в котором, по существу, чистый метан отделяют в виде жидкости. Его отдельно используют в виде подаваемого обогащенного метаном потока a , тогда как водород в виде потока g используют в других местах, например для целей гидрирования.

Дистиляционная колонна 13 работает таким образом, что обогащенный метаном верхний газ, предпочтительно, по существу, чистый метан, отбирают из верхней части колонны. Его отводят, пропускают через конденсационную камеру головного конденсатора 131, который работает с использованием подходящего потока охлаждающего агента в его испарительной камере, и загружают в дистиляционную колонну 13 в виде потока s в качестве жидкого обратного потока. Часть сжиженного потока s отводят, доводят до давления абсорбционной колонны 4 с помощью насоса 15 и используют в качестве обратного потока в форме указанного потока e . Необходимо ясно подчеркнуть, что потоки s и e также можно извлечь различными способами, например посредством внешних разделительных контейнеров и/или внешних головных конденсаторов.

Возможно извлекать из нижней дистиляционной колонны 13 поток t с низким содержанием метана, который содержит преобладающее количество углеводородов с двумя или более атомами углерода, содержащихся в потоке d . Часть потока t выпаривают в кубе-испарителе 132 дистиляционной колонны 13 и повторно вводят в указанную колонну еще одну часть извлекают в виде потока u , и его можно выводить из устройства после любых требуемых возможных промежуточных стадий.

Таким образом, в воплощении, представленном на фиг. 2, поток e не обязательно обеспечивают непосредственно извне, также его изначально, по меньшей мере частично, можно образовать из метана из дистиляционной колонны 13 или из головного конденсатора 131 этой колонны. Тем не менее, здесь также метан подают извне, а именно в виде потока v . Поток v получают таким же образом, как поток e , который был описан со ссылкой на фиг. 1 Таким образом, можно сослаться на вышеуказанные подробности. Поток w , являющийся частью потока v , также можно использовать для целей охлаждения. Однако поток v также можно направлять в полном объеме таким же образом, как показано для потока w .

Вместо одной дистиляционной колонны 9 также можно использовать колонну с разделительной стенкой. При использовании колонны с разделительной стенкой учитывают тот факт, что, например, природный газ, который обеспечивают в качестве содержащей метан газовой смеси под давлением потока g , обычно содержит значительное количество азота. Для предотвращения попадания указанного азота в поток e или v проводят обеднение азотом в колонне с разделительной стенкой. В противном случае указанный азот может загрязнять продукты из соответствующего устройства. Азот также может попадать в контур циркуляции, который описан несколько раз, и накапливаться в контуре циркуляции, если

он не превращается в реакционной устройстве 1.

На фиг. 3 представлены элементы устройства в соответствии с изобретением, в котором соответствующая колонна с разделительной стенкой обозначена 9, таким же образом, как стандартная дистилляционная колонна 9 на фиг. 1 и 2. Объединение показано обозначениями соответствующих потоков. В представленном примере колонна 9 с разделительной стенкой включает головной конденсатор 91 и куб-испаритель 92. После охлаждения в теплообменнике 8, газообразный поток k , который все еще содержит азот, подают в зону колонны 9 с разделительной стенкой, показанную здесь слева. Из зоны колонны 9 с разделительной стенкой, показанной справа, извлекают обедненный азотом метан и используют в качестве потока e (см. фиг. 1) или потока v (см. фиг. 2).

На фиг. 4 представлен особенно простой вариант. В данном случае поток e или v получают просто посредством сжижения соответствующих очищенных потоков k или i . Данный вариант подходит для случаев, в которых газовая смесь потока g уже имеет состав, соответствующий техническим требованиям. Если поток g уже не содержит других вредных примесей, также возможно обойтись без устройства 6 очистки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

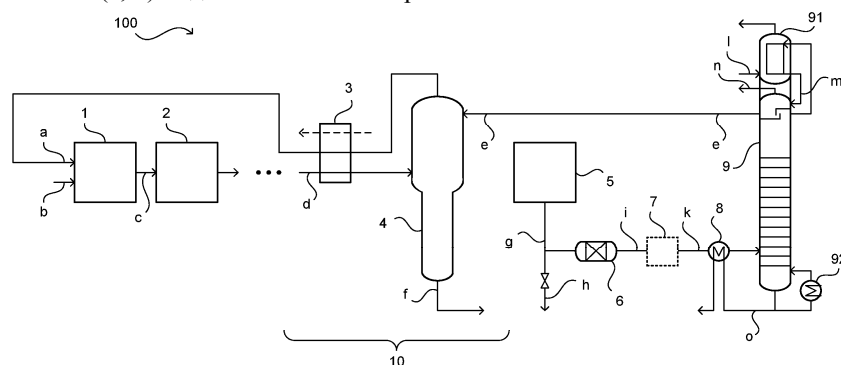
1. Способ получения углеводородов, в котором поток (с) продукта, содержащий углеводороды, получают из обогащенного метаном подаваемого потока (а) и обогащенного кислородом подаваемого потока (b) в реакционном блоке (1), который предназначен для осуществления способа окислительной конденсации метана, причем поток (с) продукта или по меньшей мере образованный из него поток подвергают криогенной обработке по меньшей мере в одном блоке (10) разделения с использованием по меньшей мере одного жидкого, обогащенного метаном потока (е, v) для извлечения смеси, которая преимущественно или исключительно содержит углеводороды из потока (с) продукта, отличающийся тем, что по меньшей мере в одном блоке (10) разделения образуют рециркулируемый поток из метана, содержащегося в потоке (с) продукта, и метана, содержащегося по меньшей мере в одном жидком, обогащенном метаном потоке (е, v), причем рециркулируемый поток подают в реакционный блок (1) в качестве обогащенного метаном подаваемого потока (а), и тем, что жидкий, обогащенный метаном поток (е, v) подают в блок (10) разделения из внешнего источника в качестве подпиточного потока.

2. Способ по п.1, в котором жидкий, обогащенный метаном поток (е, v) получают с использованием содержащей метан газовой смеси (g) под давлением, которую подают из источника, внешнего по отношению к потоку (с) продукта.

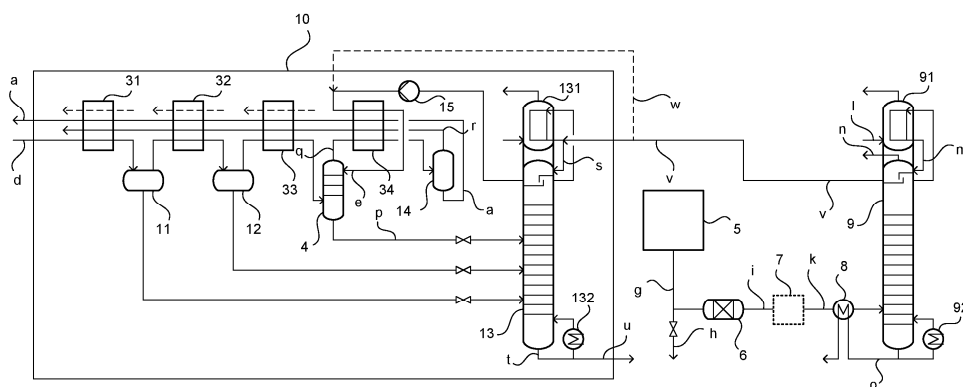
3. Способ по п.1 или 2, в котором обогащенный метаном поток (е, v) используют в количестве, содержащем метан в количестве, которое, по меньшей мере, такое же, что и количество метана, преобразуемого в реакционном блоке (1).

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором криогенная обработка включает операцию охлаждения по меньшей мере в одном теплообменнике (34), который работает по меньшей мере с одним обогащенным метаном потоком (е) в качестве охлаждающей среды.

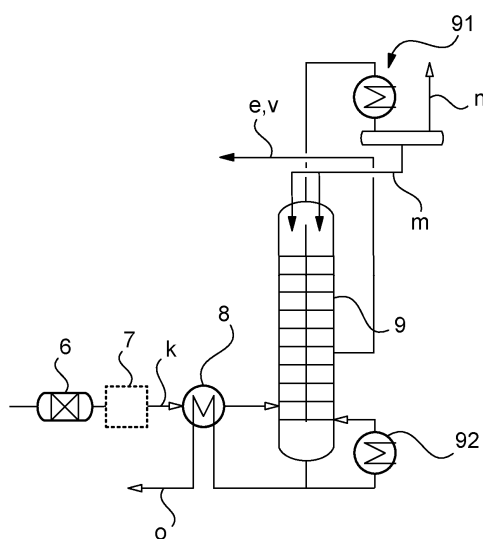
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором криогенная обработка включает операцию разделения в устройстве (4, 13) криогенного разделения, в которое по меньшей мере один обогащенный метаном поток (е, v) подают в качестве обратного потока.



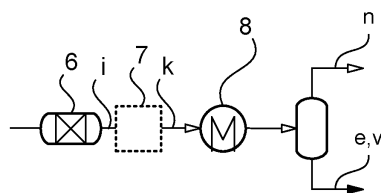
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

