

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036133**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.02

(21) Номер заявки
201792065

(22) Дата подачи заявки
2016.06.09

(51) Int. Cl. **C07C 5/09** (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 2/82 (2006.01)
C07C 11/24 (2006.01)
B01J 19/10 (2006.01)
C07C 7/11 (2006.01)
C07C 2/78 (2006.01)

(54) **КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ПИРОЛИЗА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНАТА В ОЛЕФИН**

(31) **62/183,314**

(32) **2015.06.23**

(33) **US**

(43) **2018.02.28**

(86) **PCT/US2016/036564**

(87) **WO 2016/209627 2016.12.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮОП ЛЛК (US)

(72) Изобретатель:
**Гаттупалли Раджесвар Р., Бодзано
Андреа Дж., Леонард Лаура Э., Фанк
Грегори А. (US)**

(74) Представитель:
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(56) **US-A1-20140058149
WO-A2-2005035689
US-A1-20070049647**

(57) В изобретении описан способ получения легких олефинов. Способ включает получение алкина в процессе пиролиза. Алкин подвергают каталитическому гидрированию в зоне гидрирования с образованием потока продукта, содержащего легкий олефин. Поток побочного продукта из процесса пиролиза включает оксид углерода и водород. Поток побочного продукта обрабатывают для превращения оксида углерода и водорода в оксигенатный продукт в зоне конверсии оксида углерода, который может быть дальше превращен в олефин в процессе превращения оксигената в олефин.

B1**036133****036133****B1**

Заявление о приоритете

Данная заявка испрашивает приоритет на основании предварительной патентной заявки США № 62/183310 от 23 июня 2015 г., полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Уровень техники изобретения

Этилен и пропилен (легкие олефины) являются промышленно важными химическими реагентами. Этилен и пропилен используются во множестве способов для производства пластмасс и других химических соединений.

Один из важных источников легких олефинов основан на пиролизе определенных нефтяных сырьевых материалов, например, в процессах парового или каталитического крекинга. Эти способы также дают значительные количества других углеводородных продуктов.

Превращение легких углеводородов, таких как метан, в высокоценные олефины, такие как этилен, является очень экономически привлекательным. В традиционных способах пиролиза некоторая часть сырьевого метана сжигается для достижения достаточно высоких температур для конверсии метана, но дающих низкую эффективность по углероду из-за неэффективного регулирования времени реакции.

В традиционных способах метан может быть превращен в ацетилен с помощью одноступенчатого или двухступенчатого процесса. Пример одноступенчатого процесса частичного окисления, разработанный BASF, описан в патентах US 5824834 и US 5789644. Общая конфигурация и конструкция реактора описаны в патенте US 5789644. Ацетилен также может быть получен с помощью двухступенчатого высокотемпературного пиролиза, и пример двухступенчатого реактора, разработанного HOECHST, описан в публикациях заявки на патент Великобритании GB 921305 и GB 958046.

Документ US 2014058149 описывает высокоэффективный способ производства олефинов, алкинов и водорода, полученных из легких углеводородов.

В документе WO 2005035689 раскрыт способ превращения природного газа в жидкие углеводороды, содержащий нагревание газа в выделенном интервале температур в течение достаточно периода времени и/или сжигание газа при достаточной температуре и в подходящих условиях в течение времени, достаточного для превращения части газового потока в реакционный углеводородный продукт, в основном, этиле или ацетилене.

В документе US 2007049647 раскрыт способ получения потока олефинов, основанный на конверсии исходного природного газа в синтез-газ. Полученный синтез-газ обогащают CO₂, предварительно выделенным из потока природного газа.

В традиционных способах воздухоразделительная установка может применяться для отделения кислорода от азота. Кислород или кислородсодержащий поток вместе с природным газом (состоящим главным образом из метана) предварительно нагревают и вводят в реактор частичного окисления. В одноступенчатом реакторе BASF углеводородное сырье и обогащенный кислородом газ смешивают и пропускают через блок горелок, который используется для стабилизации пламени, что приводит к частичному окислению смеси. Вторичный кислород может быть инжестрирован в блок горелок для образования запального пламени. Горение превращает одну треть метана в ацетилен, в то время как оставшаяся большая часть используется для производства тепла и менее ценных продуктов, таких как CO и CO₂. Время взаимодействия, необходимое для осуществления реакции, составляет менее 100 мс. В двухступенчатом реакторе природный газ или другое топливо смешивается с обогащенным кислородом потоком и сжигается в зоне сгорания. Продукты сгорания затем смешиваются с сырьевым природным газом или другими углеводородами, которые реагируют с образованием ацетилена. Опять же, используется время реакции менее 100 мс. После желательного времени реакции реагирующий газ гасят водой. Охлажденный газ содержит большие количества монооксида углерода и водорода, а также некоторое количество угольной сажи, диоксида углерода, ацетилена, метана и других газов.

Далее газ проходит через водяной скруббер для удаления угольной сажи. Затем газ проходит через второй скруббер, в котором газ распыляют с растворителем, таким как N-метилпирролидон, который абсорбирует ацетилен.

Растворитель затем перекачивают в разделительную колонну, и ацетилен выпаривается из растворителя и отводится в верхней части колонны в виде газа, тогда как растворитель отводится из кубовой части.

Ацетилен может использоваться для получения множества полезных продуктов. Одним из таких продуктов является этилен, который может быть получен каталитическим гидрированием ацетилена. Способ гидрирования ацетилена в этилен в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ описан в патенте US 5847250. Способ гидрирования ацетилена над катализатором на основе палладия с использованием жидкого растворителя, такого как N-метилпирролидон, описан в публикациях патентных заявок US 2005/0048658 и US 2005/0049445.

Другие известные способы превращения метана в этилен могут быть найдены в патенте US 7208647, выданном Synfuels International.

Регулирование времени реакции важно для повышения эффективности по углероду способа пиролиза метана. Таким образом, желательна технология повышения эффективности по углероду. Кроме то-

го, в дополнение к основному продукту - ацетилену, пиролиз метана дает большое количество побочных продуктов, таких как монооксид углерода, водород, диоксид углерода и другие газы. Экономичность процесса может сильно зависеть от надлежащей утилизации этих побочных продуктов.

Другим, сравнительно недавним источником легких олефинов является процесс превращения оксигенатов в олефины и, в частности, процесс превращения метанола в олефины (МТО). Процесс МТО является более эффективным для получения легких олефинов, чем традиционные системы пиролиза углеводородов. Вместо использования источника углеводородов этот процесс основан на превращении оксигената, такого как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, простой метилэтиловый эфир, простой диметилэтиловый эфир, простой диэтиловый эфир, простой диизопропиловый эфир, формальдегид, диметилкарбонат, диметилкетон, уксусная кислота и их смеси, и предпочтительно на превращении метанола в олефины в присутствии молекулярно-ситового катализатора.

Существует потребность в более эффективных путях производства легких олефинов с более высоким выходом, и особенно пропилена, из углеводородного сырья.

Сущность изобретения

Изобретение представляет собой способ получения легких олефинов. Способ включает сгорание топлива и окислителя в зоне сгорания пиролизного реактора с образованием потока газообразных продуктов горения. Скорость потока газообразных продуктов горения переходит от дозвуковой к сверхзвуковой в зоне расширения пиролизного реактора. Легкий углеводород вводится в сверхзвуковой поток газообразных продуктов горения с образованием смешанного потока, включающего легкий углеводород. Скорость смешанного потока переходит от сверхзвуковой к дозвуковой в реакционной зоне пиролизного реактора с образованием реакционной смеси, содержащей алкин, оксид углерода и водород. Реакционная смесь разделяется в абсорбере на поток алкина, содержащий алкин, и поток побочного продукта, содержащий оксид углерода и водород. Алкин подвергают каталитическому гидрированию в зоне гидрирования с образованием потока продукта, содержащего первый легкий олефин. Поток побочного продукта обрабатывают для превращения по меньшей мере части оксида углерода и водорода в оксигенатный продукт в зоне конверсии оксида углерода. Оксигенатный продукт обрабатывают в зоне конверсии оксигената для конверсии по меньшей мере части оксигенатного продукта с образованием выходящего потока, содержащего второй легкий олефин. Первый легкий олефин выделяют из потока продукта и второй легкий олефин выделяют из выходящего потока в зоне разделения продуктов. Объединяют по меньшей мере часть потока продукта, содержащего первый легкий олефин, по меньшей мере с частью выходящего потока, содержащего второй легкий олефин, с образованием смеси. Выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов включает выделение первого легкого олефина и второго легкого олефина из смеси в зоне разделения продуктов.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 проиллюстрирован один вариант осуществления способа настоящего изобретения.

На фиг. 2 проиллюстрирован один вариант осуществления пиролизного реактора, подходящего для использования в настоящем изобретении.

На фиг. 3 проиллюстрирован один вариант осуществления зоны разделения продуктов, подходящей для использования в настоящем изобретении.

Подробное описание изобретения

В процессе пиролиза метана используется сверхзвуковой реактор для превращения метана в ацетилен при очень высоких температурах. Выходящий из реактора поток содержит, главным образом, ацетилен, водород, оксиды углерода, воду и некоторое количество более тяжелых соединений. Вода удаляется в башне гашения перед тем, как газы крекинга направляются в компрессор. Сжатый газ направляется в установку абсорбции для абсорбции ацетилена в растворителе. Затем ацетилен гидрируют с образованием этилена. Сжатый газ, который не абсорбируется, содержит главным образом монооксид углерода и газообразный водород (синтез-газ).

Процесс пиролиза метана имеет лучшую экономичность, когда побочный продукт - синтез-газ превращают в полезный продукт. Один из способов осуществления этого заключается в превращении синтез-газа в оксигенат с последующей конверсией оксигената в олефины в процессе превращения оксигената в олефины.

В некоторых вариантах осуществления олефин из процесса пиролиза и олефин из процесса превращения оксигената в олефин разделяют в общей зоне разделения с получением этилена и/или пропилена.

Это комбинирование процесса пиролиза и процесса превращения оксигената в олефин снижает капитальные затраты на установку из-за общей зоны разделения. Это также уменьшает общий размер установки для заданного выхода олефинов.

На фиг. 1 проиллюстрирован один из примеров комбинированного способа 100 для конверсии легкого углеводорода (например, метана) в алкин (например, ацетилен) и далее конверсии алкина (например, ацетилена) в олефин (например, этилен) в сочетании с конверсией газообразных побочных продуктов оксида углерода и водорода в оксигенат, необязательно с последующей конверсией оксигената в дополнительный олефин.

Сначала воздухоразделительная установка 105 извлекает кислород из воздуха. Воздухоразделительная установка 105 получает воздух по воздухопроводу 110 и образует богатый азотом поток 115, в котором содержание кислорода оказывается меньше, чем в воздухе. Богатый азотом поток 115 может сбрасываться или использоваться повторно. Воздухоразделительная установка 105 также образует богатый кислородом поток 120, в котором содержание кислорода оказывается больше, чем в воздухе. Воздухоразделительная установка 105 может использовать процессы, известные в области техники, такие как криогенная сепарация, мембраны или процесс адсорбции при переменном давлении (PSA). В других вариантах осуществления кислородсодержащий поток 120 может быть получен по трубопроводу или из других источников.

В способе на фиг. 1 углеводородное сырье превращается в ацетилен в пиролизном реакторе 125. В одном неограничивающем примере углеводородное сырье представляет собой метан. Пиролизный реактор 125 получает метан (CH_4) по трубопроводу 130 метана. Пиролизный реактор 125 получает окислитель (кислород) посредством богатого кислородом потока 120. Пиролизный реактор 125 получает топливо (водород или метан) с потоком 135. Выходящий поток 140 пиролизного реактора, образованный пиролизным реактором 125, может содержать ацетилен, этилен, водород, метан, монооксид углерода, диоксид углерода и углеродные микрочастицы.

Один из примеров пиролизного реактора 125 проиллюстрирован на фиг. 2. Метановое сырье нагревается до температуры, при которой образование ацетилена будет иметь термодинамическое преимущество над образованием метана. Дополнительная энергия должна подаваться в реакционную смесь для обеспечения эндотермической реакции образования ацетилена. После времени реакции, достаточного для желаемого образования ацетилена, реакционную смесь быстро гасят для замораживания реакции, чтобы предотвратить крекинг ацетилена в водород и углерод и риформинг до метана. Топливо и окислитель сжигают для образования высокотемпературных (например, $>1500\text{ K}$) и высокоскоростных (например, $>1\text{ Мах}$) газообразных продуктов горения, чтобы способствовать образованию ацетилена. Затем обеспечивают достаточную энтальпию реакции, соответствующую 377 кДж/моль , что необходимо для образования ацетилена.

Если дополнительная энергия не обеспечивается, эндотермический характер образования ацетилена может приводить к температуре ниже 1500 K . Наконец, реакционную смесь быстро охлаждают со скоростью, превышающей скорость, с которой ацетилен может разлагаться на водород и углерод, а затем превращаться в метан. Этот процесс быстрого охлаждения иногда называют "замораживанием" реакции, когда количество ацетилена является высоким. Желательно инициировать стадию замораживания в состоянии, близком к максимальному образованию ацетилена, (т.е. в точке термодинамического равновесия) и как можно быстрее завершать стадию замораживания, чтобы предотвратить любое разложение ацетилена.

На фиг. 2 представлен продольный разрез примера пиролизного реактора 125. В одном варианте осуществления пиролизный реактор 125 является трубчатым (т.е. его поперечное сечение является круглым). Высокие температуры, необходимые для образования ацетилена, а также регулируемое время реакции и быстрое гашение могут быть достигнуты в пиролизном реакторе 125. Топливо 300 и окислитель (например, кислород) 305 инжектируют в зону 310 инжекции топлива на проксимальном конце пиролизного реактора 125. В одном варианте осуществления топливо 300 и окислитель 305 нагревают до температуры от 400 до 800°C или до температуры от 200 до 1000°C в другом варианте осуществления. В одном примере осуществления топливо представляет собой водород, окислителем является кислород и молярное отношение водорода к кислороду составляет $3/1$.

В некоторых вариантах осуществления топливо 300 и окислитель 305 смешивают перед вводом в зону 310 инжекции топлива. В некоторых вариантах осуществления топливо 300 и окислитель 305 вводятся в зону 310 инжекции топлива и смешиваются за счет турбулентных условий внутри зоны 310 инжекции топлива. В некоторых вариантах осуществления водяной пар или другие разбавители 315 также вводятся в зону 310 инжекции топлива.

Топливо 300 и окислитель 305 сгорают в зоне 320 сгорания. Образующийся в результате поток газообразных продуктов сгорания нагревается до высокой температуры за счет реакции горения. В некоторых вариантах осуществления температура потока газообразных продуктов сгорания составляет от 2500 до 3500 K в зоне 320 сгорания. В других вариантах осуществления температура потока газообразных продуктов сгорания достигает от 2000 до 4000 K в зоне 320 сгорания.

Зона 320 сгорания работает при давлении от 200 до 1000 кПа (от 2 до 10 бар) в одном варианте осуществления. В других вариантах осуществления зона 320 сгорания работает при давлении от 120 до 2000 кПа (от $1,2$ до 20 бар). Давление в зоне 320 сгорания выталкивает поток газообразных продуктов сгорания в направлении к дистальному концу пиролизного реактора 125 с высокой скоростью. В некоторых вариантах осуществления скорость потока газообразных продуктов сгорания в дистальном конце зоны 320 сгорания оказывается ниже сверхзвуковой скорости (т.е. менее 1 Мах).

Дозвуковой поток газообразных продуктов сгорания входит в зону 325 расширения и течет через конвергентно-дивергентное сопло 330. Конвергентно-дивергентное сопло 330 преобразует часть тепловой энергии в потоке газообразных продуктов сгорания в кинетическую энергию, что приводит к резко-

му увеличению скорости потока газообразных продуктов сгорания. Скорость потока газообразных продуктов сгорания переходит из дозвуковой (т.е. менее 1 Мах) в сверхзвуковую (т.е. более 1 Мах) в зоне 325 расширения. В одном варианте осуществления на дистальном конце зоны 325 расширения температура потока газообразных продуктов сгорания составляет от 1500 до 3000 К. В одном варианте осуществления на дистальном конце зоны 325 расширения средняя скорость потока газообразных продуктов сгорания (в поперечном сечении) превышает 1 Мах. В одном варианте осуществления средняя скорость потока газообразных продуктов сгорания составляет 2 Мах или более.

Сырье инжектируется в сверхзвуковой поток газообразных продуктов сгорания в зоне 335 инъекции сырья. В одном варианте осуществления сырье инжектируют при температуре от 700 до 1200 К. В еще одном варианте осуществления сырье инжектируют при температуре от 300 до 2000 К. В одном варианте осуществления сырье подают по подающим трубопроводам 340. В одном варианте осуществления, выполненном с возможностью удаления примесей, таких как соединения серы и хлориды, природный газ смешивают с водородсодержащим потоком для получения потока с 0-5 мол.% (или более) водорода, нагревают до 370°C и подают в группу сменного-циклических реакторов, которые содержат катализатор гидродесульфуризации (например, CoMo на оксиде алюминия) и адсорбент H₂S (например, ZnO) после катализатора гидрирования, в одном и том же сосуде или в разных сосудах. H₂S, образующийся в результате гидродесульфуризации, будет реагировать с адсорбентом. Эта же система будет удалять органические хлориды, присутствующие в сырьевом природном газе. Реактор, который находится в автономном состоянии, может быть регенерирован способами, известными в области техники, например, с использованием воздуха или водяного пара. Если природный газ содержит высокие концентрации H₂S (например, выше 20 ч./млн), другой вариант осуществления может использоваться для очистки природного газа с помощью известных процессов обессеривания, таких как мембранные процессы или абсорбция растворителем с помощью химических или физических растворителей, для снижения содержания H₂S в природном газе до уровней, которые являются целесообразными для системы гидросульфирования/адсорбента.

Объединенный поток, состоящий из потока газообразных продуктов сгорания и сырьевого потока, поступает в зону 345 смешивания, где объединенный поток смешивается в результате турбулентного течения в потоке. В одном варианте осуществления для облегчения смешивания могут использоваться косые или прямые ударные волны.

В некоторых вариантах осуществления зона смешивания может быть исключена. Один вариант осуществления пиролизного реактора без зоны смешивания описан в патентной заявке США № 15/787652, озаглавленной "PYROLYTIC REACTOR", дело патентного поверенного № H0046580-8269, поданной одновременно с настоящей заявкой, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления скорость смешанного потока остается на сверхзвуковом уровне в пределах реакционной зоны 350. Ударные волны образуются в реакционной зоне 350 с помощью регулирования противодавления реактора. Ударные волны снижают скорость объединенного потока и преобразуют часть кинетической энергии в тепловую энергию. Объединенный поток далее снижает скорость до уровня дозвукового потока и гасится в зоне 360 гашения.

В некоторых вариантах осуществления скорость смешанного потока переходит от сверхзвуковой к дозвуковой в пределах реакционной зоны 350. В этом месте перехода образуется ударная волна, что приводит к почти мгновенному повышению давления и температуры смешанного потока. В различных вариантах осуществления температура смешанного потока непосредственно перед ударной волной составляет от 1500 до 2300 К в сравнении с 1600-2800 К непосредственно после ударной волны. Условия в смешанном потоке ниже по потоку от ударной волны благоприятны для образования ацетилена. В связи с этим, пиролизный реактор 125 может называться ударно-волновым реактором (SWR).

В некоторых вариантах осуществления последовательность ударных волн формируется в точке, где скорость потока переходит от сверхзвукового к дозвуковому уровню. Последовательность ударных волн представляет собой серию слабых ударных волн, распространяющихся после точки перехода от сверхзвуковой до дозвуковой скорости. В то время как единственная ударная волна будет нагревать смесь почти мгновенно (в месте расположения ударной волны), последовательность ударных волн будет нагревать смесь более постепенно. Каждая ударная волна в последовательности ударных волн будет повышать температуру потока.

Температура смешанного потока повышается до величины, достаточной для облегчения образования ацетилена и обеспечения достаточной энергии для осуществления эндотермической реакции.

В одном варианте осуществления поток продукта выходит из реакционной зоны 350 и поступает в зону 360 гашения для быстрого охлаждения потока продукта. В одном варианте осуществления зона 360 гашения содержит по меньшей мере одну инжекционную форсунку для распыления воды в поток продукта. Поток продукта удаляется в местоположении 365.

Для поддержания установленного режима работы пиролизного реактора 125 в течение длительного периода времени зона 320 сгорания может охлаждаться. Например, рубашка охлаждения может быть расположена поверх стенки реактора вблизи зоны 320 сгорания, образуя, таким образом, канал для охла-

дителя. Охлаждатель, такой как вода, может вводиться в канал для охлаждателя. В одном варианте осуществления охлаждатель протекает в направлении, противоположном направлению потока газообразных продуктов сгорания в реакторе. Выходящий поток охлаждателя вытекает из канала для охлаждателя на выходе.

Возвращаясь к фиг. 1, выходящий поток 140 пиролизного реактора подается в установку 145 гашения для быстрого охлаждения реакционной смеси в выходящем потоке 140 пиролизного реактора. Установка 145 гашения может быть отдельной установкой или может быть включена в зону гашения пиролизного реактора 125. Текучая среда гашения (например, вода) распыляется в выходящий поток 140 пиролизного реактора, и текучая среда гашения предотвращает дальнейшие реакции в выходящем потоке 140 пиролизного реактора. Установка 145 гашения также удаляет твердые частицы (например, сажу) по трубопроводу 150. Выходящий поток 155 из установки 145 гашения может содержать ацетилен, этилен, водород, метан, монооксид углерода и диоксид углерода.

В зоне 160 сжатия и получения ацетилена выходящий поток 155 сжимается. Большая часть сжатого газа приводится в контакт с растворителем, который абсорбирует ацетилен, при этом растворитель и ацетилен выходят из зоны 160 получения ацетилена с потоком 165. Подходящие растворители включают N-метил-2-пирролидон, диметилформамид, ацетон, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, монометиламин и их сочетания. Меньшая часть сжатого газа направляется с потоком 170. Газ, который не поглощается в растворителе (например, водород, метан, монооксид углерода и диоксид углерода), выходит из зоны 160 получения ацетилена в виде потока 175.

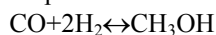
Потоки 165 и 170 объединяются в трубопроводе 180, входящем в верхнюю часть реактора 185 гидрирования. В одном неограничивающем примере конфигурации поток 170 является источником водорода для реакции гидрирования. В качестве альтернативы, водород может подаваться или пополняться из других источников по трубопроводу 170. В одном неограничивающем примере конфигурации в реакторе 185 гидрирования используется процесс жидкофазного селективного гидрирования (SHF), в котором растворителем является N-метил-2-пирролидон (NMP). Поглощенный ацетилен и растворитель приводятся в контакт с катализатором. В одном варианте осуществления катализатор содержит по меньшей мере один металл VIII группы на неорганическом носителе. В одном варианте осуществления палладий является одним из металлов VIII группы. В одном варианте осуществления катализатор также содержит по меньшей мере один металл из группы IB, IIB, IIIA, IVA, IA и VIIB. Ацетилен превращается в этилен в реакторе 185 гидрирования. Растворитель может быть рециркулирован в зону 160 получения ацетилена по трубопроводу 187.

Выходящий поток 190 зоны гидрирования выходит из реактора 185 гидрирования и поступает в зону 195 разделения продуктов, которая будет описана более подробно ниже.

Поток 175 из зоны 160 получения ацетилена, который может содержать водород, метан, монооксид углерода и диоксид углерода, может подаваться в необязательную зону 200 отделения диоксида углерода для удаления диоксида углерода. В зоне 200 отделения диоксида углерода может использоваться аминовый растворитель, такой как N-метилдиэтанолламин, для абсорбции или иного отделения CO₂ из потока веществ. Десорбер (не показан) может впоследствии использоваться для десорбции абсорбированного CO₂ из аминowego растворителя, что позволяет повторно использовать десорбированный аминовый растворитель. Одним из процессов с использованием физического растворителя для улавливания потока CO₂ является процесс Selexol, разработанный UOP. Поток 205 диоксида углерода выходит из зоны 200 отделения диоксида углерода.

Поток 210 из зоны 200 отделения диоксида углерода может содержать водород, метан и монооксид углерода. Диоксид углерода также может присутствовать в потоке, если зона отделения диоксида углерода отсутствует. Часть 211 потока 210 может быть рециркулирована в пиролизный реактор 125 при необходимости. Остальная часть потока 210 направляется в зону 215 конверсии оксида углерода, в которой оксиды углерода и водород конвертируются в оксигенатный продукт в газофазном или жидкофазном реакторе, содержащем катализатор синтеза метанола.

Например, метанол обычно синтезируют в газовой или жидкой фазе над гетерогенным катализатором. В промышленном масштабе применяются следующие реакции синтеза:



или



Реакция превращения синтез-газа в оксигенаты, такие как метанол, является экзотермической реакцией, которой благоприятствуют низкая температура и высокое давление над гетерогенным катализатором. Реакции образования метанола сопровождаются уменьшением объема. Как описано в патенте US 3326956, синтез метанола при низком давлении на основе катализатора оксида меди-оксида цинка-оксида алюминия обычно протекает при номинальном давлении 5-10 МПа и температурах в диапазоне от 150 до 450°C над разнообразными катализаторами, включающими CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/Cr₂O₃, ZnO/Cr₂O₃, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt и Pd. Выход метанола для катализаторов на основе меди обычно превышает 99,5% конвертированного CO+CO₂, присутствующего в метаноле в потоке неочищенного продукта.

Вода может быть побочным продуктом конверсии синтез-газа в оксигенаты.

Выходящий поток 220 из зоны 215 конверсии оксида углерода направляется в зону 225 конверсии оксигената, где оксигенат превращается в олефин. Наиболее широко используемым подаваемым оксигенатным сырьем является метанол.

В зоне 225 конверсии оксигената подаваемое оксигенатное сырье, например метанол, приводится в контакт с молекулярно-ситовым катализатором, обычно кремнийалюмофосфатным (SAPO) молекулярно-ситовым катализатором, в условиях, предназначенных для конверсии подаваемого оксигенатного сырья преимущественно в легкие олефины. Используемый в настоящем документе термин "легкие олефины" в общем относится к C_2 и C_3 олефинам, т.е. к этилену и пропилену, по отдельности или в сочетании. В частности, зона 225 конверсии оксигената производит или приводит к образованию выходящего потока 230 зоны конверсии оксигената, который обычно содержит углеводороды топливного газа, такие как метан, этан и пропан, легкие олефины и C_{4+} углеводороды.

Неограничивающий перечень подходящих молекулярно-ситовых катализаторов SAPO включает SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44 и их смеси. Оборудование и условия, в которых осуществляется данная реакция конверсии, хорошо известны специалистам и не нуждаются здесь в подробном описании. Многочисленные патенты описывают данный процесс для разных типов катализаторов, в том числе патент US 3928483, патент US 4025575, патент US 4252479, патент US 4496786, патент US 4547616, патент US 4677242, патент US 4843183, патент US 4499314, патент US 4447669, патент US 5095163, патент US 5191141, патент US 5126308, патент US 4973792 и патент US 4861938, описание которых включено в настоящий документ посредством ссылки.

В общем, процесс конверсии оксигенатного сырья в присутствии молекулярно-ситового катализатора может быть осуществлен во множестве реакторов, включая в качестве типичных примеров процесс с неподвижным слоем, процесс с псевдоожиженным слоем (в том числе процесс с турбулентным слоем), непрерывный процесс с псевдоожиженным слоем и непрерывный высокоскоростной процесс с псевдоожиженным слоем.

Как было отмечено, в дополнение к легким олефинам выходящий поток 230 зоны конверсии оксигената также обычно содержит метан, этан, пропан, диметиловый эфир, C_4 олефины и насыщенные углеводороды, C_{5+} углеводороды, воду и другие углеводородные компоненты в незначительных количествах.

Выходящий поток 230 зоны конверсии оксигената направляется в зону 195 разделения продуктов так же, как и выходящий поток 190 зоны гидрирования. Зона 195 разделения продуктов отделяет целевые продукты, этилен и пропилен от любых других компонентов, которые могут присутствовать. Другие компоненты могут включать водород, диоксид углерода, монооксид углерода, азот, метан или этан в качестве возможных примеров. В зоне 195 разделения продуктов могут использоваться традиционные способы разделения для получения этилена, такие как процессы криогенной дистилляции, адсорбции при переменном давлении и мембранной сепарации. Она может включать в себя дополнительные реакторы селективного гидрирования.

На фиг. 3 проиллюстрирован один пример зоны 195 разделения продуктов. Зона 195 разделения продуктов включает в себя осушительную установку 400 для осушки компонентов в выходящем потоке 190 зоны гидрирования и выходящем потоке 230 зоны конверсии оксигената. Осушительная установка 400 обычно включает одну или несколько колонн криогенного фракционирования. Очистка олефинов из углеводородсодержащих потоков хорошо известна специалистам в данной области. Как правило, выходящий газообразный поток подвергается сжатию и затем быстро охлаждается и пропускается через серию находящихся под давлением фракционирующих колонн для разделения выходящего потока на потоки, богатые его составными частями, например потоки водорода, метана, этана, пропана, этилена, пропилена и смешанных C_4 углеводородов, как известно специалистам. В качестве альтернативы также могут с успехом использоваться и другие известные специалистам процессы разделения, включая, без ограничения, селективное мембранное разделение и/или молекулярно-ситовое разделение. Настоящее изобретение не ограничивается каким-либо конкретным способом или устройством разделения.

Хотя порядок фракционирования может изменяться, на фиг. 3 представлен один подходящий вариант осуществления фракционирования потока 405 осушенного продукта. Поток 405 осушенного продукта или некоторая его часть может направляться в колонну 410 деэтанализации, где он разделяется на фракции, например, с помощью обычной перегонки, с получением головного потока 415 колонны деэтанализации, содержащего C_2 и более легкие углеводороды (т.е. C_2 углеводороды, включая метан, ацетилен, этан, этилен, и возможно также некоторые инертные соединения (N_2 , CO и др.)), и деэтанализованного кубового потока 420 C_{3+} углеводородов, содержащего компоненты, обогащенные более тяжелыми соединениями, чем этан, такие как пропилен, пропан, смешанные бутены и/или бутан.

Головной поток 415 колонны деэтанализации может обрабатываться с целью удаления ацетилена (не показано), и в конечном счете направляется в колонну 425 демеэтанализации. В колонне 425 демеэтанализации C_2 углеводородный продукт разделяется на фракции, например, с помощью обычной перегонки, с получением потока 430 топливного газа, преимущественно содержащего C_1 углеводороды, включающие метан, но также содержащий некоторое количество этана и этилена (которые могут быть отдельно извлечены из потока, например, с помощью известных процессов адсорбции (не показано)), и кубового потока

435 колонны деметанизации, содержащего преимущественно этилен и этан.

Кубовый поток 435 колонны деметанизации или по меньшей мере его часть направляется в разделительную колонну 440 C_2 . В разделительной колонне 440 C_2 кубовый поток 435 колонны деметанизации обрабатывается, например разделяется, на фракции путем обычной перегонки с получением головного потока 445 этиленового продукта и кубового потока 450, в основном состоящего из этана. Содержащий этан кубовый поток 450 или его часть можно предпочтительно рециркулировать в реактор 125 пиролиза углеводородов или в качестве альтернативы его можно использовать как топливо.

Дезэтанализованный кубовый поток 420 C_{3+} углеводородов или по меньшей мере его часть направляют в колонну 455 депропанализации. В колонне 455 депропанализации дезэтанализованный кубовый поток 420 C_{3+} углеводородов может обрабатываться или разделяться на фракции, например, с помощью обычной перегонки с получением головного потока 460 колонны депропанализации, содержащего C_3 материалы, и депропанализованного потока 465, обычно содержащего C_{4+} компоненты (потока, содержащего C_{4+} углеводороды). По меньшей мере часть этого потока 465, содержащего C_{4+} углеводороды, может быть обработана в реакторе крекинга олефинов (не показано) с целью повышения выхода легких олефинов, в частности пропилена.

Головной поток 460 колонны депропанализации или по меньшей мере его часть направляют в разделительную колонну 470 C_3 . В некоторых вариантах осуществления головной поток 460 колонны депропанализации может далее подвергаться удалению оксигенатов (не показано) для удаления любого количества диметилового эфира (DME) и других следов оксигенатов из головного потока 460 колонны депропанализации, содержащего C_3 , до его разделения в разделительной колонне 470 C_3 . В разделительной колонне 470 C_3 головной поток 460 колонны депропанализации обрабатывается, например разделяется, на фракции путем обычной перегонки, с получением головного потока 475 пропиленового продукта и кубового потока 480, в основном состоящего из пропана. Содержащий пропан кубовый поток 480 или его часть можно предпочтительно рециркулировать в реактор 125 пиролиза углеводородов или, в качестве альтернативы, его можно использовать как топливо.

Таким образом, в зоне 195 разделения продуктов обычно получают поток 430 топливного газа, поток 450 этана, поток 480 пропана, поток 445 этиленового продукта, поток 475 пропиленового продукта и поток 465, содержащий C_{4+} углеводороды. Поток 430 топливного газа обычно включает в себя большую часть метана и водорода, которые присутствовали в осушенном потоке продукта. Поток 430 топливного газа необязательно сжигается как топливо на одной или нескольких стадиях комбинированного способа.

Поток 445 этиленового продукта и/или поток 475 пропиленового продукта подходят в качестве сырья для образования полиэтилена и/или полипропилена, и/или других сополимеров.

Для максимального увеличения производства легких олефинов из потока 465, содержащего C_{4+} углеводороды, этот поток могут подвергать селективному гидрированию для каталитической конверсии диолефинов (например, бутадиена) и ацетиленов в потоке в бутены и направлять в реактор крекинга олефинов (не показано). Условия и катализатор, применяемые в реакторе селективного гидрирования, известны специалисту в данной области техники.

Конкретные варианты осуществления

Хотя ниже следует описание в связи с конкретными вариантами осуществления, следует понимать, что данное описание предназначено для иллюстрации, а не ограничения объема предшествующего описания и прилагаемой формулы изобретения.

Первый вариант осуществления изобретения представляет собой способ получения легких олефинов, включающий сгорание топлива и окислителя в зоне сгорания пиролизного реактора с образованием потока газообразных продуктов горения; переход скорости потока газообразных продуктов горения от дозвуковой к сверхзвуковой в зоне расширения пиролизного реактора; введение легкого углеводорода в сверхзвуковой поток газообразных продуктов горения с образованием смешанного потока, включающего легкий углеводород; переход скорости смешанного потока от сверхзвуковой к дозвуковой в реакционной зоне пиролизного реактора с образованием реакционной смеси, содержащей алкин, оксид углерода и водород; разделение реакционной смеси в абсорбере на поток алкина, содержащий алкин, и поток побочного продукта, содержащий оксид углерода и водород; каталитическое гидрирование алкина в зоне гидрирования с получением потока продукта, содержащего первый легкий олефин; обработку потока побочного продукта для превращения по меньшей мере части оксида углерода и водорода в оксигенатный продукт в зоне конверсии оксида углерода. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, также включающий в себя обработку оксигенатного продукта в зоне конверсии оксигената для конверсии по меньшей мере части оксигенатного продукта с образованием выходящего потока, содержащего второй легкий олефин. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, также включающий в себя выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к пер-

вому варианту осуществления в данном параграфе, также включающий в себя объединение по меньшей мере части потока продукта, содержащего первый легкий олефин, по меньшей мере с частью выходящего потока зоны конверсии оксигената, содержащего второй легкий олефин, с образованием смеси; и в котором выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов включает выделение первого легкого олефина и второго легкого олефина из смеси в зоне разделения продуктов. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, в котором второй легкий олефин содержит по меньшей мере одно вещество из этилена и пропилена. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, в котором оксид углерода включает монооксид углерода и диоксид углерода, и дополнительно включающий отделение диоксида углерода из потока побочного продукта перед обработкой потока побочного продукта. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, также включающий в себя конверсию по меньшей мере части диоксида углерода в метан; и рециркуляцию метана в пиролизный реактор. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, в котором поток побочного продукта также содержит часть легкого углеводорода, и дополнительно включающий выделение части легкого углеводорода из потока побочного продукта перед обработкой потока побочного продукта. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, также включающий в себя рециркуляцию части легкого углеводорода в пиролизный реактор. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие к первому варианту осуществления в данном параграфе, в котором топливом является водород, окислителем является кислород, легким углеводородом является метан, алкином является ацетилен, первым легким олефином является этилен и оксигенатным продуктом является метанол.

Второй вариант осуществления изобретения представляет собой способ получения легких олефинов, включающий сгорание топлива и окислителя в зоне сгорания пиролизного реактора с образованием потока газообразных продуктов горения; переход скорости потока газообразных продуктов горения от дозвуковой к сверхзвуковой в зоне расширения пиролизного реактора; введение легкого углеводорода в сверхзвуковой поток газообразных продуктов горения с образованием смешанного потока, включающего легкий углеводород; переход скорости смешанного потока от сверхзвуковой к дозвуковой в реакционной зоне пиролизного реактора с образованием реакционной смеси, содержащей алкин, оксид углерода и водород; разделение реакционной смеси в абсорбере на поток алкина, содержащий алкин, и поток побочного продукта, содержащий оксид углерода и водород; каталитическое гидрирование алкина в зоне гидрирования с получением потока продукта, содержащего первый легкий олефин; обработку потока побочного продукта для превращения по меньшей мере части оксида углерода и водорода в оксигенатный продукт в зоне конверсии оксида углерода; и обработку оксигенатного продукта в зоне конверсии оксигената для конверсии по меньшей мере части оксигенатного продукта с образованием выходящего потока, содержащего второй легкий олефин. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, дополнительно включающий в себя выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, дополнительно включающий в себя объединение по меньшей мере части потока продукта, содержащего первый легкий олефин, по меньшей мере с частью выходящего потока зоны конверсии оксигената, содержащего второй легкий олефин, с образованием смеси; и в котором выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов включает выделение первого легкого олефина и второго легкого олефина из смеси в зоне разделения продуктов. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, в котором второй легкий олефин содержит по меньшей мере одно вещество из этилена и пропилена. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, в котором оксид углерода включает монооксид углерода и диоксид углерода, и дополнительно включающий отделение диоксида углерода из потока побочного продукта перед обработкой потока побочного продукта. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, дополнительно включающий в

себя конверсию по меньшей мере части диоксида углерода в метан; и рециркуляцию метана в пиролизный реактор. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, в котором поток побочного продукта также содержит часть легкого углеводорода, и дополнительно включающий выделение части легкого углеводорода из потока побочного продукта перед обработкой потока побочного продукта. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, дополнительно включающий в себя рециркуляцию части легкого углеводорода в пиролизный реактор. Вариант осуществления изобретения представляет собой один, какой-либо или все предыдущие варианты осуществления в данном параграфе, восходящие ко второму варианту осуществления в данном параграфе, в котором топливом является водород, окислителем является кислород, легким углеводородом является метан, алкином является ацетилен, первым легким олефином является этилен и оксигенатным продуктом является метанол.

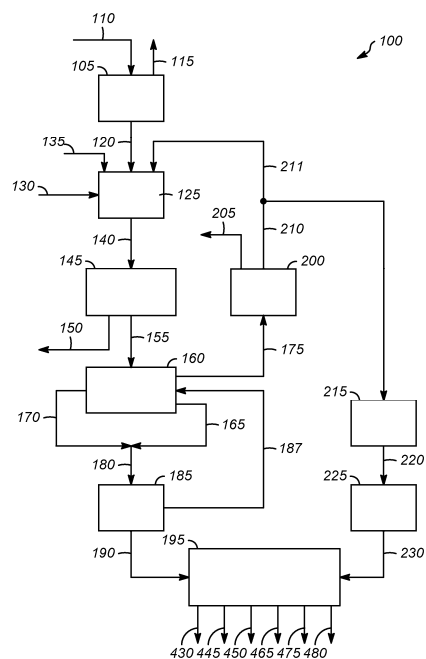
Без дополнительного уточнения считается, что специалист с помощью предшествующего описания сможет использовать настоящее изобретение в его максимальной степени и сможет легко выявить существенные характеристики данного изобретения без отклонения от его сущности и объема, чтобы осуществить различные изменения и модификации изобретения и приспособить его к различным областям применения и условиям. Поэтому приведенные выше предпочтительные конкретные варианты осуществления следует рассматривать только как иллюстративные и не ограничивающие каким бы то ни было образом остальную часть описания, и что это предполагает охват различных модификаций и эквивалентных конфигураций, включенных в объем прилагаемой формулы изобретения.

В вышеизложенном все температуры приведены в градусах Цельсия и все части и проценты являются массовыми, если не указано иное.

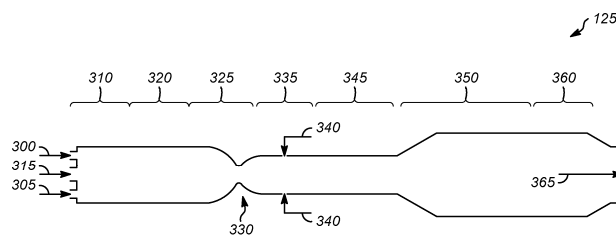
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения легких олефинов, включающий
 - сжигание топлива и окислителя в зоне сгорания пиролизного реактора с образованием потока газообразных продуктов горения;
 - перевод скорости потока газообразных продуктов горения от дозвуковой к сверхзвуковой в зоне расширения пиролизного реактора;
 - введение легкого углеводорода в сверхзвуковой поток газообразных продуктов горения с образованием смешанного потока, включающего легкий углеводород;
 - перевод скорости смешанного потока от сверхзвуковой к дозвуковой в реакционной зоне пиролизного реактора с образованием реакционной смеси, содержащей алкин, оксид углерода и водород;
 - разделение реакционной смеси в абсорбере на поток алкина, содержащий алкин, и поток побочного продукта, содержащий оксид углерода и водород;
 - каталитическое гидрирование алкина в зоне гидрирования с получением потока продукта, содержащего первый легкий олефин;
 - обработку потока побочного продукта для превращения по меньшей мере части оксида углерода и водорода в оксигенатный продукт в зоне конверсии оксида углерода;
 - обработку оксигенатного продукта в зоне конверсии оксигената для конверсии по меньшей мере части оксигенатного продукта с образованием выходящего потока, содержащего второй легкий олефин;
 - выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов;
 - объединение по меньшей мере части потока продукта, содержащего первый легкий олефин, по меньшей мере с частью выходящего потока, содержащего второй легкий олефин, с образованием смеси;
 - причем выделение первого легкого олефина из потока продукта и выделение второго легкого олефина из выходящего потока в зоне разделения продуктов включает выделение первого легкого олефина и второго легкого олефина из смеси в зоне разделения продуктов.
2. Способ по п.1, в котором второй легкий олефин содержит по меньшей мере один из этилена и пропилена.
3. Способ по п.1 или 2, в котором оксид углерода включает монооксид углерода и диоксид углерода, причем отделение диоксида углерода из потока побочного продукта проводят перед обработкой потока побочного продукта.
4. Способ по п.3, дополнительно включающий конверсию по меньшей мере части диоксида углерода в метан и рециркуляцию метана в пиролизный реактор.
5. Способ по п.1, в котором поток побочного продукта дополнительно содержит часть легкого углеводорода, причем выделение части легкого углеводорода из потока побочного продукта проводят перед обработкой потока побочного продукта.
6. Способ по п.5, дополнительно включающий рециркуляцию части легкого углеводорода в пиролизный реактор.

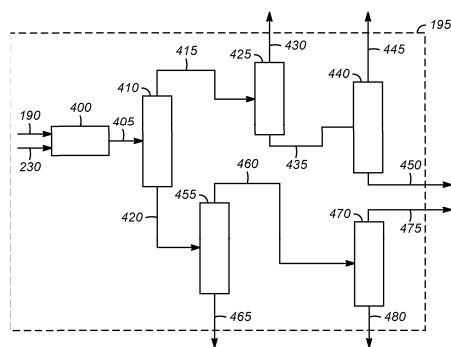
7. Способ по п.1, в котором топливо представляет собой водород, окислитель представляет собой кислород, легкий углеводород представляет собой метан, алкин представляет собой ацетилен, первый легкий олефин представляет собой этилен и оксигенатный продукт представляет собой метанол.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

