

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036181**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.10.12**

(51) Int. Cl. **C07C 5/09** (2006.01)  
**C07C 11/04** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201692444**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.04.24**

---

(54) **СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН**

---

(31) **14/298,041**

(56) US-A1-20120190117  
CN-A-102060647  
US-A1-20020025907

(32) **2014.06.06**

(33) **US**

(43) **2017.05.31**

(86) **PCT/US2015/027423**

(87) **WO 2015/187257 2015.12.10**

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

(72) Изобретатель:  
**Воскобойников Тимур, Мезера  
Винсент, Леонард Лаура Е., Барджер  
Пол Т., Садлер Клейтон Колин, Смит  
Майкл Рой, Бодзано Андреа Дж. (US)**

(74) Представитель:  
**Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)**

---

(57) В изобретении представлен способ селективной жидкофазной гидрогенизации ацетилен в этилен в реакционной зоне. С целью снижения селективности по углеводородам C<sub>4</sub>+ концентрация ацетилен в растворителе уменьшается посредством рециркулирования растворителя с помощью введения разделенного сырьевого потока или обоими этими способами. Потoki могут быть разделены на равные или неравные части. Для отделения растворителя от выходящего потока реактора может использоваться горячий сепаратор, при этом данный растворитель может извлекаться и использоваться для снижения концентрации ацетилен в растворителе.

**B1**

**036181**

**036181**  
**B1**

Для данной заявки испрашивается приоритет по заявке на патент США № 14/298041, поданной 6 июня 2014 г., содержание которой во всей его полноте включено сюда посредством ссылки.

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Данное изобретение в общем смысле относится к способам селективного превращения алкинов в олефины и, более конкретно, к селективной гидрогенизации ацетилена в этилен.

### **Уровень техники**

Легкие олефиновые материалы, включающие этилен и пропилен, составляют значительную долю общемирового спроса в нефтехимической промышленности. Легкие олефины используются в производстве многочисленных химических продуктов, осуществляемом с помощью полимеризации, олигомеризации, алкилирования и других известных химических реакций. Эти легкие олефины для современных отраслей нефтехимической и химической промышленности представляют собой незаменимые структурные элементы производства таких товарных групп, как, например, полиэтилен. Поэтому производство больших количеств материала легких олефинов экономичным способом является в нефтехимической промышленности предметом пристального рассмотрения.

Производство легких олефинов и, в частности, этилена может осуществляться способами парового или каталитического крекинга. При процессах крекинга берутся крупные углеводороды, такие как парафины, и эти крупные углеводороды превращаются в продукты, представляющие более легкие углеводороды. Основным продуктом является этилен. Однако в ходе процесса образуются и многочисленные другие соединения. Среди прочих побочных продуктов имеются водород, метан, ацетилен и этан.

Исторически крекинг нефти обеспечивает наиболее значительный источник этилена, вслед за которым следуют пиролиз, крекинг или дегидрогенизация этана и пропана. Однако из-за большого спроса на этилен и другие легкие олефиновые материалы стоимость этого традиционного сырья неуклонно возрастает.

Расход энергии является еще одним фактором стоимости, влияющим на пиролитическое производство химических продуктов из различного исходного сырья. За несколько прошедших десятилетий были выполнены значительные усовершенствования эффективности процесса пиролиза, которые снизили производственные затраты.

Более современные попытки снижения издержек производства легких олефинов включают использование альтернативных способов и/или сырьевых потоков. При одном подходе в качестве альтернативного источника сырья для получения легких олефиновых продуктов используются оксигенаты (кислородсодержащие соединения) углеводородов, и, более конкретно, метанол или диметиловый эфир (DME). Оксигенаты могут быть получены из доступных материалов, таких как уголь, природный газ, рециклированные пластмассы, различные углеродсодержащие потоки промышленных отходов и побочных продуктов сельскохозяйственного производства. Изготовление метанола и других оксигенатов из сырьевых материалов такого типа хорошо отработано и в типичном случае включает один или несколько общеизвестных способов, таких как производство синтез-газа с помощью никелевого или кобальтового катализатора на стадии парового риформинга с последующей стадией синтеза метанола при относительно высоком давлении с использованием катализатора на основе меди.

После получения оксигенатов способ включает каталитическое превращение оксигенатов, таких как метанол, в желаемые легкие олефиновые продукты в ходе выполнения процесса "оксигенат в олефин" (oxxygenate to olefin, ОТО). Методы конверсии оксигенатов, таких как метанол, в легкие олефины (methanol to light olefins, МТО) описаны в патенте США № 4387263, где раскрывается способ, использующий зону каталитической конверсии, содержащую катализатор цеолитного типа. Этот непрямой путь производства часто ассоциируется с проигрышем вследствие повышения энергопотребления и увеличения затрат, часто сокращающего преимущество, получаемое за счет использования менее дорогого исходного материала.

Другой альтернативный способ, используемый для производства этилена, включает использование пиролиза для превращения природного газа в этилен. Патент США №7183451 раскрывает нагревание природного газа до температуры, при которой некоторая его доля превращается в водород и углеводородный продукт, такой как ацетилен или этилен. Поток продукта затем охлаждается, чтобы остановить дальнейшую реакцию, и затем в присутствии катализатора приводится в реакцию с образованием жидкостей, предназначенных для транспортировки.

Подобный способ раскрывается в патенте США № 7208647, в котором природный газ сжигается в условиях, подходящих для превращения природного газа прежде всего в этилен и ацетилен. Ацетилен в потоке газообразного продукта отделяется от остальных продуктов и превращается в этилен.

В последнее время усилия сосредотачиваются на использовании сверхзвуковых реакторов для пиролиза природного газа в ацетилен. Например, в патентной публикации США № 2014/0058149 раскрывается реактор, в котором топливо сжигается и разгоняется до сверхзвуковой скорости. Природный газ впрыскивается в реактор ниже по потоку от сверхзвукового газового потока сгорания и превращается в ацетилен в качестве промежуточного продукта. Реакция для ее прекращения гасится жидкостью и ацетилен может быть превращен в являющийся желаемым продуктом этилен в гидрогенизационной зоне.

Вне зависимости от того, будет ли ацетилен являться нежелательным побочным продуктом или од-

ним из целевых продуктов, он оказывается необратимо связанным со многими последующими катализаторами, в частности с катализаторами полимеризации. Поэтому потоки продуктов, которые содержат ацетилен, должны подвергаться обработке по удалению или снижению количества ацетилена. Помимо этого, при тех способах, которые приводят к получению ацетилена в качестве промежуточного продукта, большая часть ацетилена должна быть превращена в этилен. Одним из способов такой конверсии или снижения количества ацетилена является селективная гидрогенизация.

Способ селективной гидрогенизации может использоваться для снижения концентрации ацетилена до достаточно низкого уровня и может быть осуществлен как в газовой, так и в жидкой фазе. Так как селективная гидрогенизация представляет собой высокоэкзотермическую реакцию, в ряде случаев предпочтительна жидкая фаза, поскольку она позволяет лучше управлять температурой реакции. Например, патент США № 8460937 раскрывает способ, при котором ацетилен поглощается растворителем и передается в реактор, в котором присутствуют катализатор и водород. Под надлежащими условиями реакции ацетилен превращается в этилен. Мольное отношение водорода к ацетилену в реакторе невелико и никогда не превышает четырех. Помимо этого, концентрация ацетилена в потоке растворителя, который направляется в реактор, никогда не составляет менее 1%.

Побочным продуктом селективной гидрогенизации являются углеводороды  $C_4+$  (углеводороды с четырьмя или более атомами углерода). Углеводороды  $C_4+$  нежелательны, поскольку они могут накапливаться на катализаторах, вызывая образование кокса и обрастание катализатора. Помимо этого, образование углеводородов  $C_4+$  приводит к бесполезному потреблению ацетилена и может сделать отделение этилена из остальной части продуктов более сложным.

Поэтому было бы желательно иметь способ, который снижает образование углеводородов  $C_4+$  при селективной гидрогенизации ацетилена в этилен.

#### **Раскрытие изобретения**

Было обнаружено, что посредством снижения концентрации ацетилена в потоке, поступающем в реактор гидрогенизации, снижается селективность по отношению к углеводородам  $C_4+$  и возрастает селективность по этилену.

В этой связи первое осуществление данного изобретения может быть описано как способ жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен, в котором осуществляют контактирование ацетилена из обогащенного ацетиленом потока с водородом в реакционной зоне в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации с получением выходящего потока реакции; осуществляют разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток, при этом головной поток представляет собой поток, обогащенный этиленом; и осуществляют уменьшение количества углеводородов  $C_4+$  в нижнем потоке посредством снижения концентрации ацетилена по меньшей мере в части обогащенного ацетиленом потока. Зона разделения может быть зоной горячего разделения.

Фракция нижнего потока из зоны разделения может быть объединена по меньшей мере с частью обогащенного ацетиленом потока. Обогащенный ацетиленом поток и нижний поток из зоны разделения оба предпочтительно содержат растворитель.

Данный способ может дополнительно включать деление обогащенного ацетиленом потока по меньшей мере на два обогащенных ацетиленом разделенных потока и введение в реакционную зону каждого такого обогащенного ацетиленом разделенного потока. Предусматривается, что реакционная зона содержит реактор по меньшей мере с двумя слоями, при этом каждый слой содержит катализатор. Часть обогащенного ацетиленом потока предпочтительно вводится в каждый слой реакционной зоны. Обогащенный ацетиленом поток может делиться в неравных количествах.

Данный способ может дополнительно включать абсорбцию ацетилена в растворителе и направление смеси ацетилена и растворителя в реакционную зону. В некоторых осуществлениях предусматривается, что концентрация ацетилена в растворителе, который подается в реакционную зону, составляет менее 1,0 мас. %.

Второе осуществление изобретения может быть описано как способ жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен, в котором пропускают по меньшей мере один поток, содержащий ацетилен и растворитель, в реакционную зону; вводят ацетилен в контакт с водородом в реакционной зоне в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации; пропускают выходящий поток реакции из реакционной зоны в зону разделения; осуществляют разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток, при этом головной поток представляет собой поток, обогащенный этиленом, а нижний поток содержит растворитель; и объединяют часть нижнего потока из зоны разделения по меньшей мере с одним потоком, подаваемым в реакционную зону.

Предусматривается, что в реакционную зону направляются по меньшей мере два потока, каждый из которых содержит ацетилен и растворитель. Каждый поток, который направляется в реакционную зону, может быть введен в реакционную зону в различных точках.

В еще одном осуществлении настоящее изобретение может быть описано как способ уменьшения селективности по углеводородам  $C_4+$  при жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен посредством того, что направляют по меньшей мере два потока в реакционную зону, имеющую по меньшей мере два слоя, при этом каждый поток содержит ацетилен и растворитель, а каждый слой со-

держит катализатор, и получают по меньшей мере один поток, подаваемый в реакционную зону; направляют водород в реакционную зону; и осуществляют контактирование водорода и ацетилена в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации для получения выходящего потока реакции.

Предусматривается разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток. Головной поток является потоком, обогащенным этиленом, а нижний поток содержит растворитель.

Часть нижнего потока из зоны разделения может быть объединена по меньшей мере с одним из этих по меньшей мере двух потоков, подаваемых в реакционную зону. Также предусматривается, чтобы каждый поток, который подается в реакционную зону, получал часть нижнего потока из зоны разделения. Первый поток, который подается в реакционную зону, может получать первое количество части нижнего потока из зоны разделения, а второй поток, который подается в реакционную зону, может получать второе количество части нижнего потока из зоны разделения. Второе количество может быть таким же или отличающимся от первого количества.

В любом из осуществлений настоящего изобретения концентрация ацетилена в направляемом в реакционную зону потоке может быть менее 5 мас.%, или составлять от 5 до 1 мас.%, или от 3 до 1 мас.%, или от 3 до 0,1 мас.%, или от 2 до 0,5 мас.%, или составлять менее 1,0 мас.%.

Эти и другие касающиеся настоящего изобретения осуществления будут понятны среднему специалисту в данной области из следующего подробного описания изобретения.

#### **Краткое описание чертежей**

Чертежи предназначены для восприятия в качестве иллюстраций настоящего изобретения, в котором:

фиг. 1 представляет схему технологического процесса для жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен согласно одному или нескольким осуществлениям настоящего изобретения;

фиг. 2 представляет схему технологического процесса для жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен согласно одному или нескольким осуществлениям настоящего изобретения.

#### **Осуществление изобретения**

Как упоминалось выше, при жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен согласно настоящему изобретению концентрация ацетилена в потоке, проходящем в реактор гидрогенизации, уменьшена для снижения селективности по углеводородам  $C_4+$  и повышения селективности по этилену. Концентрация ацетилена (в растворителе) может быть менее 5 мас.%, или составлять от 5 до 1 мас.%, или от 3 до 1 мас.%, или от 3 до 0,1 мас.%, или от 2 до 0,5 мас.%.

Один способ обеспечения более низкой концентрации ацетилена показан на фиг. 1, где обогащенный ацетиленом паровой поток 10 направляется в зону 12 абсорбции. Содержащий ацетилен поток 10 предпочтительно образован в результате пиролиза углеводородного сырьевого потока, содержащего метан, например природного газа; однако предусматривается, что поток 10 может быть получен в любом производственном процессе, выходящие потоки которого содержат ацетилен.

В зоне 12 абсорбции, в типичном случае внутри абсорбционной колонны 13, ацетилен абсорбируется в растворитель, такой как *n*-метил-2-пирролидон (NMP), диметилформамид (DMF), ацетонитрил (ACN) и их смеси. Из зоны 12 абсорбции отводится первый поток 14, являющийся жидкостью и содержащий растворитель и ацетилен. Также из зоны 12 абсорбции выходит второй поток 16, являющийся паровым потоком, обедненным ацетиленом и содержащим газообразный водород. Чтобы обеспечить возможность функционирования располагающихся ниже по ходу реакторов при более высоких давлениях, второй поток 16 (или его часть) может быть направлен в зону 18 сжатия для получения сжатого второго потока 20.

Сжатый второй поток 20 и первый поток 14 из зоны 12 абсорбции объединяются в объединенный поток 21, который подается в зону 22 гидрогенизации. Помимо этого, в зону 22 гидрогенизации может быть направлен монооксид углерода. При том, что второй поток 16 из зоны 12 абсорбции может содержать монооксид углерода, монооксид углерода может также извлекаться из выходящего потока последующей реакции или же монооксид углерода может добавляться к процессу из другого источника. Концентрация монооксида углерода в потоке 16 может варьировать в зависимости от источника обогащенного ацетиленом потока 10, поступающего в зону 12 абсорбции. В одном осуществлении концентрация монооксида углерода будет находиться в диапазоне от 1 до 50 мол.%, или от 5 до 35 мол.%, или от 5 до 20 мол.%.

Зона 22 гидрогенизации может включать по меньшей мере один реактор 24 гидрогенизации. Как известно, каждый реактор 24 гидрогенизации содержит гидрогенизирующий катализатор, в типичном случае гидрогенизирующий металл на носителе в количестве от 0,01 до 5,0 мас.%, при том, что гидрогенизирующий металл предпочтительно выбран из металлов группы VIII. Предпочтительно такой металл является платиной (Pt), палладием (Pd), никелем (Ni) или их смесью. Более предпочтительно металл группы VIII модифицирован одним или несколькими металлами, выбранными из групп с IV по IVA, такими как цинк (Zn), индий (In), олово (Sn), свинец (Pb), медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au), в количестве от 0,01 до 5 мас.%. Предпочтительные носители представлены оксидами алюминия (глинозем), чистыми или легированными другими оксидами металлов, синтетическими или натуральными (то есть гли-

нами). Более предпочтительным носителем является альфа-оксид алюминия различных форм и размеров (то есть сферы, экструдаты), с высокой степенью превращения в альфа-фазу.

В реакторе 24 гидрогенизации в присутствии катализатора, в подходящих для осуществления гидрогенизации условиях водород реагирует с ацетиленом с предпочтительным образованием этилена. Водород может находиться во втором потоке 16 из зоны 12 обработки или водород может поступать из части выходящего потока последующей реакции, или же водород может добавляться к процессу.

Типичные условия реакции гидрогенизации в реакторе 24 гидрогенизации включают температуру, которая может составлять от 50 до 250°C, предпочтительно от 100 до 200°C. Помимо этого, реактор 24 гидрогенизации эксплуатируется при высоком давлении, которое может составлять от 0,69 МПа (100 фунт/кв.дюйм избыточного давления) до 3,4 МПа (500 фунт/кв.дюйм избыточного давления), предпочтительно от 1,0 МПа (150 фунт/кв.дюйм избыточного давления) до 2,8 МПа (400 фунт/кв.дюйм избыточного давления). Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) на входе в реактор реакции гидрогенизации может составлять от 1 до 100 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно находясь в пределах от 5 до 50 ч<sup>-1</sup>, от 5 до 25 ч<sup>-1</sup> и от 5 до 15 ч<sup>-1</sup>.

Продукты реакции гидрогенизации могут быть извлечены из реактора 24 гидрогенизации в потоке 26. Выходящий поток 26 из реактора направляется в зону 28 разделения, которая содержит, например, сепараторную емкость 30. В одном осуществлении зона 28 разделения представлена горячей зоной разделения, функционирующей при номинально той же температуре, что и реактор 24 гидрогенизации. Под "горячей зоной разделения" имеется в виду, что выходящие потоки реакции не подвергаются активному охлаждению перед подачей в зону разделения (выходящий поток может потерять некоторое количество тепла в процессе передачи). В другом осуществлении выходящий поток 26 из реактора может быть охлажден перед поступлением в зону 28 разделения для снижения температуры в целях достижения желательных композиций в потоке 32 пара и жидком потоке 34. Это было бы особенно желательным, если бы реактор гидрогенизации эксплуатировался с относительно невысокой степенью превращения, например, менее 95%.

В сепараторной емкости 30 зоны 28 разделения выходящий поток реакции разделяется на головной поток 32 пара и нижний поток 34 жидкости. Головной поток 32 пара обогащен этиленом и может содержать другие газы. Этот поток 32 может быть направлен к другим зонам обработки и разделения, подробное описание которых не является необходимым для понимания и осуществления настоящего изобретения. Помимо этого, так как этот поток может содержать монооксид углерода и водород, часть этого потока 32 может быть возвращена обратно в поток 21, поступающий в зону 22 гидрогенизации, для снабжения монооксидом углерода и водородом реакций гидрогенизации.

Нижний поток 34 жидкости обогащен растворителем. Этот поток 34 может также выводиться из зоны 28 разделения и направляться к зонам последующей обработки. Дальнейшая обработка может включать зоны разделения, предназначенные для удаления побочных продуктов, образующихся в реакторе 24 гидрогенизации, таких как углеводороды C<sub>4</sub><sup>+</sup> или вода, по меньшей мере из одной части циркулирующего растворителя. Такое разделение также может быть необходимым для обеспечения возможности рециркуляции растворителя к зоне 12 абсорбции. Специалистам в данной области понятно, что частота таких разделений и затраты на них будут снижаться при минимизации получения в реакторе 24 гидрогенизации побочных продуктов, таких как углеводороды C<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Как показано на фиг. 1, в различных осуществлениях настоящего изобретения по меньшей мере одна часть 36 этого потока 34 отделяется и рециркулируется вместе с первым потоком 14 из зоны 12 абсорбции или с потоком 21, поступающим в зону 22 гидрогенизации. Благодаря рециркуляции по меньшей мере части 36 обогащенного растворителем потока 34 концентрация ацетилена в поступающем в зону 22 гидрогенизации растворителе будет снижена.

Помимо этого, рециркуляция растворителя также "отвяжет" концентрацию ацетилена на впуске(-ах) в реактор от условий в расположенной выше по потоку зоне 12 абсорбции. Это является предпочтительным, поскольку позволяет оптимизировать условия в зоне 12 абсорбции для обеспечения более эффективной и менее затратной с точки зрения энергоэффективности и стоимости оборудования технологической схемы. Если условия в абсорбере и реакторе гидрогенизации связаны, то общая скорость циркуляции и запас растворителя при данном способе могут быть выше по сравнению с предложенной технологической схемой, при которой обеспечивается короткий путь рециркулирования к впуску в реактор гидрогенизации и при которой желательным является снижение концентрации ацетилена, и позволяет максимизировать концентрацию ацетилена в растворителе в зоне 12 абсорбции. Дополнительное преимущество этого пути 36 рециркулирования состоит в меньшем количестве оборудования в зоне 12 абсорбции и в меньшей поэтому его стоимости, чем если бы концентрация ацетилена в растворителе снижалась бы посредством увеличения скорости циркуляции растворителя к зоне 12 абсорбции. Поток растворителя к зоне 12 абсорбции при предлагаемой технологической схеме может быть снижен от 2 до 10 раз по сравнению с вариантом регулирования концентрации направляемого к реактору 24 гидрогенизации ацетилена посредством регулирования условий в зоне 12 абсорбции.

Снижение концентрации ацетилена может быть оценено на следующем примере, в котором концентрация ацетилена в потоке из зоны абсорбции составляет 2 мас.% в растворителе (на впуске в реактор

гидрогенизации). Посредством рециркуляции растворителя, выделяемого из выходящего потока реактора гидрогенизации при отношении между рециклом и сырьем, соответствующем 1, концентрация ацетилена в потоке из зоны абсорбции будет уменьшена до 1 мас.%. По мере увеличения отношения рециркулянта к сырью концентрация будет еще больше снижаться, например, при отношении между рециклом и сырьем, составляющем 10, концентрация будет составлять 0,2 мас.%. Таким образом, использование рециркуляции растворителя обеспечивает эффективный способ снижения концентрации ацетилена во входящем потоке в реактор гидрогенизации.

В другом осуществлении настоящего изобретения концентрация ацетилена в растворителе снижается с помощью введения разделенными потоками.

Как показано на фиг. 2, обогащенный ацетиленом паровой поток 110 может быть получен с помощью любого обсуждавшегося выше производственного процесса, при котором образуется ацетилен. Предпочтительный источник обогащенного ацетиленом пара представляет собой пиролиз потока, содержащего метан, такого как природный газ, который будет также содержать, например, водород и монооксид углерода.

Обогащенный ацетиленом паровой поток 110 подается к зоне 112 абсорбции, в которой в колонне 113 ацетилен абсорбируется в растворитель, такой как NMP, DMF, ACN и их смеси. Из зоны 112 абсорбции отводится первый паровой поток 114, содержащий растворитель и ацетилен. Также из зоны 112 абсорбции отходит второй поток 116, содержащий газообразный водород и монооксид углерода.

Второй поток 116 подается в зону сжатия 118 для обеспечения сжатого второго потока 120 с тем, чтобы следующие далее реакторы могли функционировать при более высоких давлениях. Сжатый второй поток 120 может быть направлен в реактор 124 гидрогенизации в одной или нескольких точках.

Например, в одном осуществлении весь поток 120 может быть объединен с потоком 114а для образования объединенного сырьевого потока 121а. В другом осуществлении поток 120 может быть поделен по меньшей мере на две части 120а, 120б, при этом часть объединяется с частью 114а, 114б первого потока 114 для образования, например, объединенных сырьевых потоков 121а и 121б, которые направляются в зону 122 гидрогенизации, как описано ниже.

Зона 122 гидрогенизации содержит по меньшей мере один реактор 124 гидрогенизации. Реактор 124 гидрогенизации описан выше в том, что касается первого осуществления, описание которого включено сюда посредством ссылки.

Как упоминалось выше, в этом осуществлении концентрация ацетилена в растворителе разбавляется с помощью введения в реактор 124 гидрогенизации разделенных потоков. Таким образом, жидкий сырьевой поток 114, подаваемый в реактор 124 гидрогенизации, делится на множество потоков 114а, 114б. Разделенные потоки 114а, 114б могут быть количественно равными или же они могут различаться. Поскольку реактор 124 гидрогенизации может содержать множество слоев на различных вертикальных уровнях, каждый слой может принимать разделенный поток 114а, 114б. При введении разделенного потока растворитель в потоках, вводимых в реакторные слои сверху реактора 124, будет протекать в реакторе 124 вниз. Это будет разбавлять концентрацию ацетилена в реакторных слоях по направлению к основанию реактора 124.

Воздействие на концентрацию ацетилена введения разделенного потока будет понятно из рассмотрения следующего примера для потока, имеющего концентрацию ацетилена 3 мас.%. Если поток делится на две равные части и вводится в два слоя, концентрация ацетилена на первом, или самом верхнем слое будет 3 мас.%. При этом концентрация ацетилена во втором, более низком, слое будет составлять 1,5 мас.%, поскольку растворитель из первого слоя будет, по существу, истощен по ацетилену и будет стекать вниз и разбавлять ацетилен в потоке, поступающем во второй слой. Поток в типичном случае рассматривается в качестве, по существу, истощенного по ацетилену, когда его концентрация снижается на 90% относительно потока 114 из зоны 112 абсорбции. Таким образом, посредством увеличения количества используемых слоев и разделенных потоков может быть достигнута более низкая концентрация.

В наиболее предпочтительном осуществлении применение введения разделенными потоками объединяется с применением рециркулирующего потока растворителя, описанного выше с обращением к фиг. 1. Таким образом, как показано на фиг. 2, выходящий поток 126 из реактора может быть направлен в зону 128 разделения, которая содержит сепараторную емкость 130. Предпочтительно, хотя не обязательно, чтобы зона 128 разделения была горячей зоной разделения, что означает ее функционирование при температуре, номинально равной температуре выходящего потока из реактора. В еще одном осуществлении выходящий поток из реактора может быть охлажден перед входом в зону 128 разделения или внутри зоны 128 разделения.

В сепараторной емкости 130 зоны 128 разделения выходящий поток из реактора разделяется на головной поток 132 пара и нижний поток 134 жидкости. Головной поток 132 пара обогащен этиленом и может содержать другие газы. Этот поток 132 может быть направлен к другим зонам обработки и разделения, детальное описание которых не является необходимым для понимания и осуществления настоящего изобретения. Как и в первом осуществлении, этот поток 132 или его часть может быть рециркулирован для обеспечения подачи к зоне 122 гидрогенизации водорода, монооксида углерода или их обоих.

Нижний поток 134 жидкости является обогащенным растворителем и, по существу, исчерпанным

по ацетилену. Этот поток 134 может выводиться из зоны 128 разделения и также направляться к зонам дальнейшей обработки для удаления углеводородов  $C_4+$  и воды, как описано выше. Подобно первому осуществлению настоящего изобретения, по меньшей мере часть 136 этого потока 134 может быть отделена и рециркулирована в поток 121а, поступающий в первый слой катализатора в зоне 122 гидрогенизации.

Использование и рециркуляция растворителя, и разделенного потока позволяет использовать более низкое отношение между рециклом и сырьем в целях достижения более низких концентраций. Например, в случае обсуждавшегося выше модельного потока первого осуществления (имевшего концентрацию ацетилена 2 мас.%), если бы поток разделялся на две равные части, то для достижения 0,2 мас.% ацетилена необходим был бы коэффициент рециркуляции, составляющий лишь 5:1 (в противоположность коэффициенту рециркуляции 10:1, требующемуся при отсутствии применения разделения питающего потока). Таким образом, посредством использования рециркулирующего потока и разделения потока на два равных разделенных потока и при введении каждого разделенного потока в слой катализатора в вертикальном наборе степеней рециркулирования, необходимая для обеспечения отношения между рециклом и сырьем, позволяющего достигнуть концентрации ацетилена на впуске в каждый слой в 0,2 мас.%, может быть снижена на 50%.

С целью демонстрации преимуществ более низкой концентрации ацетилена при реакциях гидрогенизации были собраны экспериментальные данные по гидрогенизации ацетилена в жидком растворителе NMP. В каждом эксперименте использовался биметаллический катализатор Pd-Ag/альфа-Al, состоящий из Pd и Ag на носителе из альфа-оксида алюминия, с потоком, имеющим скорость LHSV  $10\text{ ч}^{-1}$  (на основе NMP). Условия реакций включали давление 1,72 МПа (250 фунт/кв.дюйм избыточного давления) и мольное отношение водорода к ацетилену, равное 1,5, при мольном отношении водорода к монооксиду углерода, соответствующему 2. В попытке поддержания степени превращения ацетилена на уровне от 90 до 95% температура во всех экспериментах равнялась  $140^\circ\text{C}$ . Результаты экспериментов представлены ниже в таблице.

	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3	Эксперимент 4
$C_2H_2$ в NMP (масс.%)	1,5	1,5	0,9	0,45
Конверсия (масс.%)	94,7	89,5	96,3	87,4
Селективность (масс.%)				
Этилен	90,5	89,9	93,5	95,5
Этан	0,14	0,28	0,69	1,8
Оксигенаты $C_3$	~2,4	2,2	1,8	1,2
$C_4+$ (масс.%)	6,6	6,8	3,8	1,3

При том, что в экспериментальных данных имеются некоторые различия в возрасте катализатора, общая тенденция к снижению селективности по углеводородам  $C_4+$  и к величинам выхода, как к результатам снижения концентрации ацетилена в NMP, очевидна. Эта тенденция особенно хорошо заметна при сравнении селективности по углеводородам  $C_4+$  в эксперименте 1 и эксперименте 3. В каждом из этих экспериментов степень превращения ацетилена составляла 95%. Можно видеть, что снижение концентрации ацетилена с 1,5 мас.% в эксперименте 1 до 0,9 мас.% в эксперименте 3 привело к более высокой селективности по этилену и снижению селективности по углеводородам  $C_4+$ . Подобный эффект виден и при сравнении экспериментов 2 и 4 при немного более низкой степени превращения. Таким образом, из этих данных можно заключить, что сниженная концентрация ацетилена в растворителе благоприятствует производству желаемого продукта этилена и уменьшает образование нежелательных побочных продуктов, таких как углеводороды  $C_4+$  и оксигенаты. Без привязки к какой-либо конкретной теории, предполагается, что это является следствием бимолекулярной природы реакций олигомеризации.

В этой связи одно или несколько осуществлений настоящего изобретения обеспечивают способ, который снижает селективность как по углеводородам  $C_4+$ , так и по оксигенатам при селективной гидрогенизации ацетилена в этилен. Это создает возможность лучшего извлечения желаемых продуктов, лучшей утилизации ацетилена и снижения образования нежелательных компонентов.

Среднему специалисту в данной области понятно и он должен учитывать, что на чертежах не показаны другие различные компоненты, такие как клапаны, насосы, фильтры, охладители и т.д., поскольку полагается, что их конкретные особенности находятся в объеме знаний среднего специалиста в данной области и их описание для понимания или реализации осуществления настоящего изобретения не требуется.

### Конкретные осуществления

При том что следующее далее представляется в отношении конкретных осуществлений, понимается, что это описание предназначается лишь для иллюстрирования, а не ограничения объема предшествующего описания и предлагаемой формулы изобретения.

Первое осуществление изобретения представляет собой способ жидкофазной селективной гидрогенизации ацетилена в этилен, включающий контактирование ацетилена из обогащенного ацетиленом потока с водородом в реакционной зоне в условиях реакции гидрогенизации и в присутствии катализатора с получением выходящего потока реакции; разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток, при этом головной поток представляет собой поток, обогащенный эти-

леном; и уменьшение количества углеводородов  $C_4+$  в нижнем потоке посредством снижения концентрации ацетиленов по меньшей мере в части обогащенного ацетиленового потока. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, дополнительно включающее объединение фракции нижнего потока из зоны разделения по меньшей мере с частью обогащенного ацетиленового потока. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, в котором обогащенный ацетиленовый поток содержит растворитель и в котором нижний поток из зоны разделения содержит растворитель. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, дополнительно включающее деление обогащенного ацетиленового потока по меньшей мере на два обогащенных ацетиленовых разделенных потока; и введение каждого обогащенного ацетиленового разделенного потока в реакционную зону. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, в котором реакционная зона содержит реактор по меньшей мере с двумя слоями, при том, что каждый слой содержит катализатор, и дополнительно включает введение части обогащенного ацетиленового потока в каждый такой слой реакционной зоны. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, в котором обогащенный ацетиленовый поток делится в неравных количествах. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, дополнительно включающее объединение фракции нижнего потока по меньшей мере с частью обогащенного ацетиленового потока. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, в котором обогащенный ацетиленовый поток содержит растворитель и в котором нижний поток из зоны разделения содержит растворитель. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, дополнительно включающее абсорбирование ацетиленов в растворителе; и подачу смеси ацетиленов и растворителя в реакционную зону. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до первого в этом абзаце осуществления, в котором концентрация ацетиленов в растворителе, который подается в реакционную зону, составляет менее 1,0 мас. %.

Второе осуществление изобретения представляет собой способ уменьшения селективности по углеводородам  $C_4+$  при селективной жидкофазной гидрогенизации ацетиленов в этилен, включающий подачу по меньшей мере одного потока, содержащего ацетилен и растворитель, в реакционную зону; введение ацетиленов в контакт с водородом в реакционной зоне в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации; пропускание выходящего потока реакции из реакционной зоны в зону разделения; разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток, при этом головной поток представляет собой поток, обогащенный этиленом, а нижний поток содержит растворитель; и объединение части нижнего потока из зоны разделения по меньшей мере с одним потоком, подаваемым в реакционную зону. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до второго осуществления в этом абзаце, в котором концентрация ацетиленов в потоке, который подается в реакционную зону, составляет менее 5 мас. %. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до второго осуществления в этом абзаце, в котором концентрация ацетиленов в потоке, подаваемом в реакционную зону, составляет от 0,1 до 3 мас. %. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до второго осуществления в этом абзаце, в котором стадия пропускания по меньшей мере одного потока, содержащего ацетилен и растворитель, в реакционную зону, включает пропускание по меньшей мере двух потоков в реакционную зону, при этом каждый поток содержит ацетилен и растворитель. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до второго осуществления в этом абзаце, в котором каждый поток вводится в реакционную зону в различных точках.

Третье осуществление изобретения представляет собой способ уменьшения селективности по углеводородам  $C_4+$  при селективной жидкофазной гидрогенизации ацетиленов в этилен, включающий пропускание в реакционную зону, имеющую по меньшей мере два слоя, по меньшей мере двух потоков, при этом каждый поток содержит ацетилен и растворитель, а каждый слой содержит катализатор, и получения по меньшей мере одного потока, подаваемого в реакционную зону; направления в реакционную зону водорода; и введения в контакт водорода и ацетиленов в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации с получением выходящего потока реакции. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до третьего осуществления в этом абзаце, дополнительно включающее разделение выходящего потока реакции в зоне разделения на головной поток и нижний поток, при этом головной поток является потоком, обога-



шенным этиленом, а нижний поток содержит растворитель; и объединение части нижнего потока из зоны разделения по меньшей мере с одним из этих по меньшей мере двух потоков, подаваемых в реакционную зону. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до третьего осуществления в этом абзаце, в котором каждый поток, направляемый в реакционную зону, получает часть нижнего потока из зоны разделения. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до третьего осуществления в этом абзаце, в котором первый направляемый в реакционную зону поток получает первое количество части нижнего потока из зоны разделения и в котором второй направляемый в реакционную зону поток получает второе количество части нижнего потока из зоны разделения, при этом второе количество является отличным от первого количества. Одно осуществление изобретения является одним, любым или всеми из представленных выше в этом абзаце осуществлений вплоть до третьего осуществления в этом абзаце, в котором концентрация ацетилена в потоке, подаваемом в реакционную зону, составляет от 0,1 до 5 мас. %.

При том что в вышеприведенном подробном описании изобретения был представлен по меньшей мере один пример его осуществления, следует учитывать возможность существования большого количества вариантов. Также следует понимать, что данный пример осуществления или примеры осуществления являются лишь иллюстративными и никоим образом не предназначаются для какого-либо ограничения объема, применимости или представления данного изобретения. Напротив, представленное выше подробное описание предоставит специалистам в данной области удобный план действий по реализации одного или нескольких осуществлений данного изобретения, при этом понимается, что без отступления от объема изобретения, как он излагается в прилагаемой формуле изобретения и ее юридических эквивалентах, в описанные в примере осуществления функции и порядок расположения элементов могут быть внесены различные изменения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективной жидкофазной гидрогенизации ацетилена в этилен в реакционной зоне (122), причем указанная реакционная зона содержит реактор по меньшей мере с двумя слоями, каждый из которых содержит катализатор, в котором:

а) осуществляют деление обогащенного ацетиленом потока, содержащего ацетилен и растворитель, по меньшей мере на две части, причем указанный обогащенный ацетиленом поток содержит от 2 до 0,5 мас. % ацетилена;

б) осуществляют введение каждой части указанного обогащенного ацетиленом потока в каждый слой, при этом растворитель стекает вниз в реакторе;

в) осуществляют контактирование ацетилена из каждой из указанных частей обогащенного ацетиленом потока (114) с водородом в каждом слое указанной реакционной зоны (122) в присутствии катализатора в условиях реакции гидрогенизации для получения выходящего потока (126) реакции, причем катализатор в каждом слое состоит из Pd и Ag на носителе из альфа-оксида алюминия, при этом концентрация ацетилена снижается в направлении вниз в реакторе;

г) осуществляют разделение выходящего потока (126) реакции в зоне (128) разделения на головной поток (132) и нижний поток (134), при этом головной поток (132) является обогащенным этиленом потоком; и

е) осуществляют уменьшение количества углеводородов  $C_4+$  в нижнем потоке посредством снижения концентрации ацетилена по меньшей мере в части обогащенного ацетиленом потока (114).

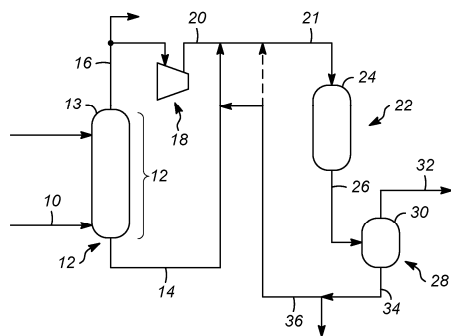
2. Способ по п. 1, в котором дополнительно осуществляют объединение фракции (136) нижнего потока (134) из зоны (128) разделения по меньшей мере с одной из указанных по меньшей мере двух частей обогащенного ацетиленом потока (114).

3. Способ по п. 1, в котором обогащенный ацетиленом поток (114) на стадии а) делят в неравных количествах.

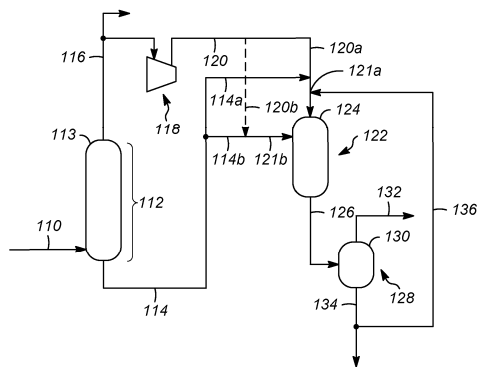
4. Способ по п. 1, в котором обогащенный ацетиленом поток (114) содержит растворитель и в котором нижний поток (134) из зоны (128) разделения содержит растворитель.

5. Способ по п. 1, в котором дополнительно осуществляют абсорбирование ацетилена в растворителе и пропускают указанную смесь ацетилена и растворителя в реакционную зону (122).

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором концентрация ацетилена в растворителе, проходящем в реакционную зону (122), составляет менее 1,0 мас. %.



Фиг. 1



Фиг. 2