

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991860** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.01.23

(51) Int. Cl. *C07C 5/333* (2006.01)
C07C 5/48 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.02.20

**(54) ОЧИСТКА ВЫХОДЯЩЕГО ГАЗОВОГО ПОТОКА ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНА**

(31) 17386008.1; 17386007.3

(32) 2017.02.22

(33) EP

(86) PCT/EP2018/054084

(87) WO 2018/153831 2018.08.30

(71) Заявитель:

**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Миткидис Георгиос, Ван Россум Гус,
Сан Роман Масия Мария, Схонебек
Роналд Ян, Верхак Михал Йоханнес
Франсискус Мария (NL)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения алкена окислительным дегидрированием алкана, включающему (а) подвержение потока, содержащего алкан, условиям окислительного дегидрирования, включающим приведение в контакт алкана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин; (b) удаление воды по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (а), в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин; (с) удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (b), причем монооксид углерода и, необязательно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода; (d) необязательно, удаление диоксида углерода по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, полученного на этапе (с), в результате чего получают поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан; (е) необязательно, разделение по меньшей мере части потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, полученного на этапе (d), на поток, содержащий алкен, и поток, содержащий непрореагировавший алкан; (f) необязательно, возврат непрореагировавшего алкана по меньшей мере из части потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученный на этапе (е), на этап (а).

A1

201991860

201991860

A1

**ОЧИСТКА ВЫХОДЯЩЕГО ГАЗОВОГО ПОТОКА ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНА**Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения алкена путем окислительного дегидрирования алканов (оксидегидрирование; ОДГ), который включает этап удаления непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина из выходящего потока ОДГ алкана.

Уровень техники

Известно, что окислительное дегидрирование (оксидегидрирование; ОДГ) алканов, таких как алканы, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, например, этан или пропан, приводит к получению этилена и пропилена, соответственно. Примеры способов ОДГ алканов, включая катализаторы и другие условия процесса, описаны, например, в US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432. В качестве таких катализаторов оксидегидрирования, могут быть использованы смешанные металлооксидные катализаторы, содержащие в качестве металлов молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и, необязательно, теллур (Te).

В частности, в указанном способе ОДГ алкана, в качестве окислителя может быть использован кислород. Помимо алкена и непрореагировавшего алкана, выходящий поток ОДГ алкана может содержать непрореагировавший кислород. В общем случае, для устранения возможности реализации процесса ОДГ алкана в условиях недостатка кислорода, в реактор подают больше кислорода, чем требуется, и в этом случае выходящий поток ОДГ алкана содержит непрореагировавший кислород. Кроме того, в некоторых случаях, через некоторое время, для восстановления уменьшившейся активности катализатора, может потребоваться дополнительное количество кислорода. Таким образом, в общем случае, возможность использования относительно большого количества кислорода в процессе ОДГ алкана создает преимущество, поскольку обеспечивает гибкость функционирования реактора ОДГ в желательных условиях. Менее желательная альтернатива состоит в подаче меньшего количества кислорода и/или в полной конверсии кислорода в реакторе ОДГ. Тем не менее, с другой стороны, наличие непрореагировавшего кислорода в выходящем потоке ОДГ повышает

взрывоопасность, обусловленную присутствием углеводородов (алканов; алкенов) в комбинации с кислородом в относительно высокой концентрации, в секции разделения на завершающей стадии, в которой, для достижения нужных разделений, может применяться секция дистилляции. Кроме того, такой непрореагировавший кислород может вовлекаться в некоторые нежелательные реакции с микропримесями с образованием, например, пероксидов, присутствие которых также может обуславливать нежелательный риск взрыва.

С учетом вышеизложенного, желательно удалять непрореагировавший кислород из выходящего потока ОДГ до того, как тот поступит в вышеупомянутую секцию разделения на завершающей стадии.

Помимо непрореагировавшего кислорода, выходящий поток ОДГ может содержать монооксид углерода. Монооксид углерода может создавать проблемы в последующих процессах конверсии. Например, монооксид углерода может быть ядом для катализатора, используемого в таком последующем процессе конверсии, который приводит к снижению активности катализатора. Примером такого последующего процесса конверсии является процесс, в котором происходит дополнительная конверсия алкенового продукта процесса ОДГ алкана. Кроме того, в секции разделения завершающей стадии, которая также является последующей относительно стадии ОДГ алкана, могут отсутствовать достаточные мощности для удаления монооксида углерода и любых других легких компонентов, например, путем дистилляции. Кроме того, в любом последующем реакторе метанирования могут отсутствовать достаточные мощности для превращения оксида углерода и воды в метан.

Следовательно, с учетом вышеизложенного, может быть желательным также удаление монооксида углерода из выходящего потока ОДГ до того, как тот поступит в вышеупомянутую секцию разделения завершающей стадии.

Помимо непрореагировавшего кислорода и монооксида углерода, выходящий поток ОДГ может содержать алкин. Такой алкин может быть получен дополнительным окислительным дегидрированием нужного алкена. Например, таким способом может быть получен ацетилен из этилена. Алкины, такие как ацетилен, могут создавать проблемы в последующих процессах конверсии. Например, они могут быть ядом для катализатора, используемого в таком последующем процессе конверсии, который приводит к снижению активности катализатора. Примером такого последующего процесса конверсии

является процесс, в котором происходит дополнительная конверсия алкенового продукта процесса ОДГ алкана. Кроме того, в секции разделения завершающей стадии, которая также является последующей относительно стадии ОДГ алкана, могут отсутствовать достаточные мощности для удаления алкинов, например, путем дистилляции или гидрирования. Например, отделение ацетиленов от этилена, обычно, путем экстракционной дистилляции и/или селективного гидрирования до соответствующего алкена, например, от ацетиленов до этилена, является высокочувствительным процессом.

Поэтому, с учетом вышеизложенного, может быть желательным также удаление из выходящего потока ОДГ алкинов, таких как ацетилен, до того, как этот поток поступит в вышеупомянутую секцию разделения завершающей стадии.

В WO2010115108 раскрыт способ окислительного дегидрирования этана в этилен, включающий: приведение в контакт этанового сырья и кислородсодержащего газа в присутствии катализатора окислительного дегидрирования в реакционной зоне окислительного дегидрирования в условиях для окислительного дегидрирования по меньшей мере части этана, для получения потока продукта, содержащего этилен, оксиды углерода, воду и непрореагировавшие кислород и этан, причем концентрация кислорода в потоке продукта составляет по меньшей мере 0,1 мол. %; приведение в контакт потока продукта с катализатором элиминирования кислорода в зоне реакции элиминирования кислорода для сжигания по меньшей мере части кислорода; извлечение из зоны реакции элиминирования кислорода выходящего потока с пониженным содержанием кислорода; отделение воды от выходящего потока; отделение оксидов углерода и любого неконденсируемого газа(ов) от этилена и непрореагировавшего этана; и отделение этилена от непрореагировавшего этана.

В способе по вышеупомянутому WO2010115108, удаление кислорода (элиминирование кислорода) осуществляется перед удалением воды (отделение воды). Кроме того, в соответствии с указанным WO2010115108, можно использовать катализатор окисления, чтобы кислород в выходящем потоке реактора ОДГ этана сжигал монооксид углерода. В последнем случае кислород и монооксид углерода превращаются в диоксид углерода, что приводит к одновременному удалению как кислорода, так и монооксида углерода.

Кроме того, в соответствии с указанным W02010115108, другой тип реактора для элиминирования кислорода может включать добавление H_2 и катализатора гидрирования для гидрирования кислорода (вместо катализатора окисления для реализации сжигания). Согласно упомянутому W02010115108, такая система может иметь дополнительное преимущество, связанное с возможностью гидрирования различных побочных продуктов, таких как ацетилен и оксигенаты, в той степени, в которой они могут присутствовать. В последнем случае, кислород и алкин (например, ацетилен) гидрируют путем добавления, в качестве гидрирующего агента, газообразного водорода (H_2), что приводит к одновременному удалению как кислорода, так и алкина. Однако обычно считается затруднительным вводить в процесс другое химическое вещество (в данном случае, гидрирующий агент H_2) для преобразования загрязнителя. Кроме того, использование H_2 может быть опасным, особенно в комбинации с кислородом. В частности, в отношении реакции с кислородом, водород (H_2) является более реакционноспособным, чем ацетилен. Кроме того, как правило, такое введение может привести к другим проблемам разделения, например, отделения воды сразу после ее образования. Кроме того, может быть затруднительно контролировать нежелательное гидрирование нужного алкенового продукта в исходный алкан.

Цель может состоять в создании способа, включающего этап удаления непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина (например, ацетилена) из выходящего потока, получаемого на этапе ОДГ алкана, посредством конверсии, причем на таком этапе удаления кислорода и монооксида углерода конверсия алкенового продукта и/или непрореагировавшего алкана предотвращается в максимально возможной степени. Кроме того, целью может быть создание такого способа, в котором удаление из выходящего потока ОДГ алкана кислорода, монооксида углерода и, возможно, алкина, является технически целесообразным, эффективным и недорогим этапом. Такой технически целесообразный способ предпочтительно приведет к снижению потребления энергии и/или капитальных затрат.

Сущность изобретения

Было обнаружено, что одна или несколько из вышеупомянутых целей могут быть достигнуты в процессе, в котором после удаления воды из выходящего потока окислительного дегидрирования (ОДГ) алкана, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду,

диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, удаляют из этого потока, причем монооксид углерода и, возможно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего образуется поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения алкена путем окислительного дегидрирования алканов, включающему:

(a) подвержение потока, содержащего алкан, условиям окислительного дегидрирования, включающим приведение в контакт алкана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(b) удаление воды по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (a), в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(c) удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (b), причем монооксид углерода и, необязательно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего образуется поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода;

(d) необязательно, удаление диоксида углерода по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, полученного на этапе (c), в результате чего получают поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан;

(e) необязательно, разделение по меньшей мере части потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, полученного на этапе (d), на поток, содержащий алкен, и поток, содержащий непрореагировавший алкан;

(f) необязательно, возврат непрореагировавшего алкана по меньшей мере из части потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученного на этапе (e), на этап (a).

Краткое описание графических материалов

На Фигуре 1 представлен вариант реализации способа по настоящему изобретению, в котором кислород, монооксид углерода и алкин удаляют из потока, полученного на этапе окислительного дегидрирования (ОДГ) алкана, после удаления воды.

Подробное описание изобретения

Способ по настоящему изобретению включает этапы (a), (b) и (c) и необязательные этапы (d), (e) и (f). Указанный способ может включать один или несколько промежуточных этапов между этапами (a) и (b), между этапами (b) и (c), между этапами (c) и (d), между этапами (d) и (e) и между этапами (e) и (f). Кроме того, указанный способ может включать один или несколько дополнительных этапов, предшествующих этапу (a) и/или следующих после этапа (f).

Хотя способ по настоящему изобретению и поток или потоки, используемые в указанном способе, описаны в терминах «включающий», «содержащий» или «включающий в себя» один или несколько различных описанных этапов или компонентов, они могут также «состоять по существу из» или «состоять из» указанных одного или нескольких различных описанных этапов или компонентов.

В контексте настоящего изобретения, в случае, когда поток содержит два или более компонентов, эти компоненты должны быть выбраны в общем количестве, не превышающем 100% об. или 100% мас.

В настоящем описании, выражение «по существу отсутствует» означает отсутствие обнаружимого количества рассматриваемого компонента.

Настоящий способ получения алкена окислительным дегидрированием алкана может включать:

(a) подвержение потока, содержащего алкан, условиям окислительного дегидрирования, включающим приведение в контакт алкана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(b) удаление воды из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (a), в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(c) удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (b), причем монооксид углерода и, необязательно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего образуется поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода;

(d) необязательно, удаление диоксида углерода из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (c), в результате чего получают поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан;

(e) необязательно, разделение потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, предпочтительно потока, полученного на этапе (d), на поток, содержащий алкен, и поток, содержащий непрореагировавший алкан;

(f) необязательно, возврат на этап (a) непрореагировавшего алкана из потока, содержащего непрореагировавший алкан, предпочтительно, из потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученного на этапе (e).

Этап (a) способа по настоящему изобретению включает создание для потока, содержащего алкан, условий окислительного дегидрирования (ОДГ), включающих приведение в контакт алкана с кислородом (O_2) в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин.

На этапе (a) ОДГ алкана, алкан может представлять собой алкан, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, который, предпочтительно, представляет собой линейный алкан и, в этом случае, указанный алкан может быть выбран из группы, состоящей

из этана, пропана, бутана, пентана и гексана. Кроме того, предпочтительно, указанный алкан содержит от 2 до 4 атомов углерода, и выбран из группы, состоящей из этана, пропана и бутана. Более предпочтительно, указанный алкан представляет собой этан или пропан. Наиболее предпочтительно, указанный алкан представляет собой этан.

Продукт этапа (а) ОДГ алкана может содержать дегидрированный эквивалент алкана, т. е., соответствующий алкен. Например, в случае этана, такой продукт может содержать этилен, в случае пропана, такой продукт может содержать пропилен и т. д. Такой дегидрированный эквивалент алкана исходно образуется в процессе окислительного дегидрирования алкана. Тем не менее, в том же указанном процессе, указанный дегидрированный эквивалент может быть далее окислен в тех же условиях до соответствующей карбоновой кислоты, которая может содержать или не содержать одну или несколько ненасыщенных углерод-углеродных двойных связей. Как указано выше, предпочтительно, чтобы алкан представлял собой этан или пропан. В случае этана, продукт указанного процесса окислительного дегидрирования алкана может содержать этилен и/или уксусную кислоту, предпочтительно, этилен. Кроме того, в случае пропана, продукт указанного процесса окислительного дегидрирования алкана может содержать пропилен и/или акриловую кислоту, предпочтительно, акриловую кислоту.

Поток, полученный на этапе (а) ОДГ алкана, может содержать алкин. Такой алкин представляет собой дегидрированный эквивалент нужного алкенового продукта. Например, в случае ОДГ этана, такой алкин может включать ацетилен (этин). В случае ОДГ пропана, такой алкин может включать пропин (метилацетилен).

На этапе (а) ОДГ алкана, алкан и кислород (O_2) можно подавать в реактор. Указанные компоненты могут быть поданы в реактор вместе или по отдельности. Т. е., в реактор можно подавать один или несколько потоков сырья, соответственно, в виде газовых потоков, содержащих один или более из указанных 2 компонентов. Например, в реактор может подаваться один поток сырья, содержащий кислород и алкан. В альтернативном варианте, в реактор можно подавать два или более газовых потоков, которые образуют объединенный поток внутри реактора. Например, один поток сырья, содержащий кислород, и другой поток сырья, содержащий алкан, могут подаваться в реактор отдельно.

На этапе (а) ОДГ алкана, алкан и кислород, предпочтительно, подают в реактор в газовой фазе.

Предпочтительно, на этапе (а) ОДГ алкана, т. е., в течение контакта алкана с кислородом в присутствии катализатора, температура составляет от 300 до 500 °С. Более предпочтительно, указанная температура составляет от 310 до 450 °С, еще более предпочтительно, от 320 до 420 °С, наиболее предпочтительно, от 330 до 420 °С.

Кроме того, на этапе (а) ОДГ алкана, т. е., в течение контакта алкана с кислородом в присутствии катализатора, типичные давления составляют 0,01–3 Мпа или 0,01–2 Мпа (0,1–30 или 0,1–20 бар абс. (т.е., «бар абсолютного давления»)). Кроме того, предпочтительно, указанное давление составляет от 0,01 до 1,5 Мпа (от 0,1 до 15 бар абс.), более предпочтительно, от 0,1 до 0,8 Мпа (от 1 до 8 бар абс.), наиболее предпочтительно, от 0,3 до 0,8 Мпа (от 3 до 8 бар абс.).

В дополнение к кислороду и алкану, может также подаваться инертный газ. Инертный газ может быть выбран из группы, состоящей из благородных газов и азота (N₂). Инертный газ, предпочтительно, представляет собой азот или аргон, более предпочтительно, азот.

Указанный кислород является окислителем, который обуславливает окислительное дегидрирование алкана. Указанный кислород может происходить из любого источника, такого как, например, воздух. Подходящие диапазоны молярного отношения кислорода и алкана составляют от 0,01 до 1, более предпочтительно, от 0,05 до 0,5. Указанное отношение кислорода к алкану определено до того, как кислород и алкан вступают в контакт с катализатором. Другими словами, указанное отношение кислорода к алкану представляет собой отношение подаваемого кислорода к подаваемому алкану. Очевидно, что после контакта с катализатором по меньшей мере часть кислорода и алкана будут израсходованы.

На стадии (а), катализатор ОДГ алкана представляет собой катализатор, содержащий смешанный оксид металла. Предпочтительно катализатор ОДГ представляет собой гетерогенный катализатор. Кроме того, предпочтительно, катализатор ОДГ представляет собой смешанный металлоксидный катализатор, содержащий, в качестве металлов, молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур, причем этот катализатор может иметь следующую формулу:



где:

a , b , c и n представляют собой отношение молярного количества данного элемента к молярному количеству молибдена (Mo);

a (для V) составляет от 0,01 до 1, предпочтительно, от 0,05 до 0,60, более предпочтительно, от 0,10 до 0,40, еще более предпочтительно, от 0,20 до 0,35, наиболее предпочтительно, от 0,25 до 0,30;

b (для Te) равно 0 или любому числу от > 0 до 1, предпочтительно, от 0,01 до 0,40, более предпочтительно, от 0,05 до 0,30, еще более предпочтительно, от 0,05 до 0,20, наиболее предпочтительно, от 0,09 до 0,15;

c (для Nb) равно любому числу от > 0 до 1, предпочтительно, от 0,01 до 0,40, более предпочтительно, от 0,05 до 0,30, еще более предпочтительно, от 0,10 до 0,25, наиболее предпочтительно, от 0,14 до 0,20; и

n (для O) обозначает число, которое определяется валентностью и периодичностью элементов, отличных от кислорода.

Количество катализатора на этапе (а) ОДГ алкана не является существенным. Предпочтительно, используют каталитически эффективное количество катализатора, другими словами, количество, достаточное для ускорения реакции оксидегидрирования алкана.

Реактор ОДГ, который можно использовать на этапе (а) ОДГ алкана, может представлять собой любой реактор, включая реакторы с неподвижным слоем и псевдоожиженным слоем. Соответственно, реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем.

Примеры способов оксидегидрирования, включая катализаторы и другие условия процесса, раскрыты, например, в вышеупомянутых US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

На этапе (а) ОДГ алкана образуется вода, которая попадает в поток продукта в дополнение к нужному алкеновому продукту. Кроме того, указанный поток продукта содержит непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин. Т. е., этап (а) ОДГ алкана приводит к получению потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода,

непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, возможно, алкин.

Этап (b) способа по настоящему изобретению включает удаление воды из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (a), в частности, из по меньшей мере части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (a), в результате чего образуется поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин.

На этапе (b) удаления воды, воду удаляют конденсацией. Вода в потоке, содержащем алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, можно конденсировать охлаждением этого потока до более низкой температуры, например, до комнатной температуры, после чего конденсированную воду можно отделить, в результате чего формируется поток, содержащий конденсированную воду, и поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин.

На этапе (b) удаления воды температура может составлять от 10 до 150 °С, например, от 20 до 80 °С. Соответственно, на указанном этапе (b) температура составляет по меньшей мере 10 °С или по меньшей мере 20 °С, или по меньшей мере 30 °С. Кроме того, на указанном этапе (b) температура составляет, не более, 150 °С или, не более, 120 °С, или, не более, 100 °С, или, не более, 80 °С или, не более, 60 °С.

Кроме того, на этапе (b) удаления воды, типичные давления составляют 0,1–30 или 0,1–20 бар абс. (т.е., «бар абсолютного давления»). Кроме того, предпочтительно, указанное давление составляет от 0,1 до 15 бар абс., более предпочтительно, от 1 до 8 бар абс., наиболее предпочтительно, от 3 до 8 бар абс.

В случае, когда поток, каким он был подан на этап (b) удаления воды, дополнительно содержит карбоновую кислоту, например, уксусную кислоту и/или акриловую кислоту, указанную карбоновую кислоту удаляют на этапе (b) удаления воды вместе с водой из указанного потока, соответственно, вместе с водой,

конденсированной из указанного потока. В течение или после этапа (b) удаления воды, для облегчения удаления любой карбоновой кислоты может быть добавлена дополнительная вода.

Этап (c) способа по настоящему изобретению включает удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, возможно, алкин, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (b), в частности, из по меньшей мере части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (b), причем на этапе (c) монооксид углерода и, необязательно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода. Как и при любом окислении углеводородов, таких как алкины, образуется вода.

На этапе (c) удаления кислорода и монооксида углерода, температура может варьироваться в широких пределах и обычно составляет от 50 до 500 °C, например от 100 до 400 °C. Предпочтительно, на указанном этапе (c) температура находится в диапазоне от 100 до 400 °C, более предпочтительно, от 150 до 300 °C, наиболее предпочтительно, от 200 до 260 °C. На указанном этапе (c), температура может составлять по меньшей мере 50 °C, или по меньшей мере 100 °C, или по меньшей мере выше, чем 100 °C, или по меньшей мере 110 °C, по меньшей мере выше, чем 110 °C, или по меньшей мере 120 °C или по меньшей мере выше, чем 120 °C, или по меньшей мере 130 °C или по меньшей мере выше, чем 130 °C, или по меньшей мере 140 °C или по меньшей мере выше, чем 140 °C, или по меньшей мере 150 °C или по меньшей мере выше, чем 150 °C, или по меньшей мере 160 °C или по меньшей мере выше, чем 160 °C, или по меньшей мере 170 °C или по меньшей мере выше, чем 170 °C, или по меньшей мере 180 °C или по меньшей мере выше, чем 180 °C, или по меньшей мере 190 °C или по меньшей мере выше, чем 190 °C, или по меньшей мере 200 °C или по меньшей мере выше, чем 200 °C, или по меньшей мере 210 °C, или по меньшей мере 220 °C, или по меньшей мере 230 °C, или по меньшей мере 240 °C. Кроме того, на указанном этапе (c) температура может составлять не более 500 °C или не более 400 °C, или не более 350 °C, или не более 340 °C, или не более 330 °C, или не более 320 °C, или не более 310

°С, или не более 300 °С, или не более 290 °С, или не более 280 °С, или не более 270 °С, или не более 260 °С, или не более 250 °С.

Кроме того, на этапе (с) удаления кислорода и монооксида углерода типичные давления составляют 0,1–30 или 0,1–20 бар абс. (т. е., «бар абсолютного давления»). Кроме того, предпочтительно, указанное давление составляет от 0,1 до 15 бар абс., более предпочтительно, от 1 до 8 бар абс., наиболее предпочтительно, от 2 до 7 бар абс.

Кроме того, в способе по настоящему изобретению, на этапе (с) удаления кислорода и монооксида углерода может подаваться дополнительный кислород. Такой дополнительный кислород добавляют в дополнение к кислороду из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, который подают на указанный этап (с). Такой дополнительный кислород может потребоваться в случае, когда этот поток не содержит непрореагировавший кислород в количестве, достаточном для окисления всего монооксида углерода и любого алкина из того же потока до диоксида углерода. Такой дополнительный кислород может добавляться прямо или непрямо на этапе (с) удаления кислорода и оксида углерода, в частности, в любой момент до и/или в течение этапа (с) удаления кислорода и монооксида углерода.

На этапе (с) удаления кислорода и монооксида углерода, кислород и, необязательно, алкин удаляют из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, путем окисления монооксида углерода и любого алкина до диоксида углерода. Т. е., непрореагировавший кислород из этого потока используется для окисления монооксида углерода и любого алкина до диоксида углерода. Как упомянуто выше, дополнительный кислород может подаваться для полного превращения всего монооксида углерода и алкина (если он присутствует) в диоксид углерода. Такое окисление может также упоминаться как сжигание. Таким образом, указанный этап (с) приводит к получению потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода.

Предполагается также, что в случае, когда алкин (например, ацетилен) генерируется в ОДГ алкана на этапе ОДГ (а), такой алкин может быть удален перед этапом (с) удаления кислорода и

монооксида углерода, например, между этапами (b) и (c), и, в частности, посредством гидрирования алкина в соответствующий алкен.

Соответственно, на этапе (c) удаления кислорода и монооксида углерода, кислород может быть удален в такой степени, что поток, полученный на указанном этапе (c), не содержит кислорода или остаточного количества кислорода, которое составляет не более 10000 об. ч./млн. или не более 1000 об. ч./млн., или не более 500 об. ч./млн., или не более 100 об. ч./млн., или не более 50 об. ч./млн., или не более 10 об. ч./млн., или не более 2 об. ч./млн., или не более 1 об. ч./млн., относительно общего объема потока, полученного на указанном этапе (c). Кроме того, соответственно, на этапе (c) удаления кислорода и монооксида углерода, монооксид углерода и любой алкин могут быть удалены в такой степени, что поток, полученный на указанном этапе (c), не содержит монооксида углерода и алкина или остаточного количества монооксида углерода и алкина, которое составляет не более 15 об. % или не более 10 об. %, или не более 5 об. %, или не более 1 об. %, или не более 500 частей на миллион по объему (об. ч./млн.), или не более 100 об. ч./млн., или не более не более 50 об. ч./млн., или не более 10 об. ч./млн., или не более 2 об. ч./млн., или не более 1 об. ч./млн., относительно общего объема потока, полученного на указанном этапе (c).

Этап (c) удаления кислорода и монооксида углерода может проводиться в присутствии катализатора, соответственно, катализатора окисления. Соответственно, указанный катализатор окисления катализирует окисление монооксида углерода и любого алкина до диоксида углерода. В частности, соответственно, указанный катализатор окисления катализирует превращение оксида углерода и любого алкина и кислорода в диоксид углерода посредством окисления монооксида углерода и любого алкина до диоксида углерода.

На этапе (c) удаления кислорода и оксида углерода может быть использован любой катализатор окисления, который катализирует окисление монооксида углерода в диоксид углерода. Например, на указанном этапе (c) можно использовать один из катализаторов окисления монооксида углерода, описанных в EP499402A1, US4956330, EP306945A1, EP421169A1, US5157204 и US5446232, содержание которых включено в данный документ

посредством ссылки. Предпочтительно, указанный катализатор также катализирует окисление любого алкина, например ацетилена, до диоксида углерода.

Предпочтительно, катализатор окисления, который может быть использован на этапе (с) удаления кислорода и окиси углерода, содержит переходный металл. Более предпочтительно, указанный катализатор содержит один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля (Ni), меди (Cu), цинка (Zn), палладия (Pd), серебра (Ag), платины (Pt), золота (Au), железа (Fe), марганца (Mn), церия (Ce), олова (Sn), рутения (Ru) и хрома (Cr), более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, серебра, платины и рутения, еще более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, платины и рутения, еще более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка и серебра, еще более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди и цинка. Наиболее предпочтительно, указанный катализатор содержит медь и/или платину. Соответственно, указанный катализатор содержит медь или платину, более предпочтительно, медь. Например, указанный катализатор может содержать медь и цинк. В частности, указанный катализатор может быть металлоксидным катализатором, который может быть частично восстановленным металлоксидным катализатором, причем содержащиеся в нем металл(ы) описан(ы) выше, например, катализатор может содержать оксид меди и, возможно, оксид цинка. Катализатор может представлять собой катализатор на носителе, в котором один или несколько из указанных металлов находятся на носителе, или катализатор без носителя. В случае, когда катализатором является катализатор на носителе, носителем может быть любой носитель, например оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния, диоксид циркония или карбид кремния, соответственно, оксид алюминия. Кроме того, катализатор на носителе может иметь любую форму, включая таблетки и экструдаты, или он может быть нанесен на подложку.

Кроме того, в настоящем изобретении, вышеуказанный катализатор окисления, который можно использовать на этапе (с) удаления кислорода и монооксида углерода, может содержать один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из

палладия, серебра, платины, золота, меди и рутения, или один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из палладия, серебра, платины и золота или платины.

Как описано выше, в способе по WO2010115108, удаление кислорода и любого монооксида углерода и ацетилен (алкина) осуществляют перед удалением воды. Это отличается от способа по настоящему изобретению, в котором только после удаления воды из выходящего потока окислительного дегидрирования (ОДГ) алкана, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, осуществляют удаление из этого потока непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина, путем окисления монооксида углерода и любого алкина до диоксида углерода.

Такое изменение порядка этапов, т. е., этапа удаления воды и этапа удаления кислорода и монооксида углерода, приводит к следующим преимуществам настоящего изобретения.

Так как в способе по настоящему изобретению вода была уже удалена на этапе (b), перед этапом (c) удаления кислорода и монооксида углерода, на этом этапе (c) может обрабатываться поток, имеющий относительно небольшой объем. Например, это может обеспечить то преимущество, что реактор, используемый на указанном этапе (c), может быть относительно небольшим.

Кроме того, в способе по WO2010115108, в течение этапа удаления кислорода и любого монооксида углерода и ацетилен, который осуществляется перед удалением воды, вода все еще присутствует. В течение этого этапа следует предотвращать конденсацию воды, чтобы избежать смачивания катализатора удаления кислорода. Отсюда следует, что этап удаления кислорода в способе по WO2010115108 должен осуществляться при относительно высокой температуре.

Из-за использования такой высокой температуры, на этапе удаления кислорода в способе по WO2010115108 может иметь место реакция конверсии водяного газа, что нежелательно. Реакция конверсии водяного газа, которая может происходить при температуре 200 °C или выше, включает реакцию монооксида углерода с водой, в результате которой образуются водород (H₂) и диоксид углерода. Тем не менее, предпочтительно, на этапе (b) способа по настоящему изобретению, вода может быть удалена при относительно низкой температуре (например, от 10 до 150 °C),

поэтому преимущественно реакция конверсии водяного газа на указанном этапе (b) отсутствует или по существу отсутствует. Так как на указанном этапе (b) реакция конверсии водяного газа может быть сведена к минимуму, может не происходить образования водорода, или его образование будет существенно меньше, в противном случае, водород может осуществлять нежелательное восстановление алкенового продукта до алкана.

Кроме того, в способе по настоящему изобретению, на этапе (c) удаления кислорода и монооксида углерода, удаление монооксида углерода и любого алкина (например, ацетилена) можно осуществлять путем сжигания с образованием диоксида углерода, при этом по прежнему сохраняется преимущество минимизации нежелательного окисления непрореагировавшего алкана и алкенового продукта.

Кроме того, на указанном этапе (c) могут присутствовать вода и другие кислородсодержащие соединения, образовавшиеся на этапе (b) удаления воды, не предотвращающие указанного удаления монооксида углерода и, возможно, алкина. Другие такие кислородсодержащие соединения могут включать карбоновые кислоты (например, уксусную кислоту), альдегиды (например, ацетальдегид) и кетоны (например, ацетон). Указанная вода и другие кислородсодержащие соединения могут, например, присутствовать в количестве, которое находится в диапазоне от 10 об. ч./млн. до 2 об. %, предпочтительно, от 50 об. ч./млн. до 1 об. %, более предпочтительно, от 100 об. ч./млн. до 1000 об. ч./млн. Предпочтительно, чтобы другие указанные кислородсодержащие соединения, особенно карбоновые кислоты, также можно было удалять путем конверсии, в дополнение к удалению монооксида углерода и, необязательно, алкина путем сжигания с образованием диоксида углерода.

Предпочтительно, чтобы в потоке, включающем алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, который направляют на этап (c), по существу не присутствовала карбоновая кислота или чтобы она присутствовала в количестве не более 2 об. % или не более 1 об. %, или не более 1000 об. ч./млн., или не более 500 об. ч./млн., или не более 100 об. ч./млн., или не более 50 об. ч./млн., или не более 20 об. ч./млн., или не более 10 об. ч./млн.

Из сказанного выше следует, что в настоящем изобретении предложен способ, в котором удаление из выходящего потока ОДГ алкана кислорода, монооксида углерода и, возможно, алкина, является технически целесообразным, эффективным и недорогим этапом. Использование такого технически целесообразного способа, предпочтительно, приведет к снижению потребления энергии и/или капитальных затрат.

В одном варианте реализации настоящего способа, этап (с) может совмещаться с превращением алкена в продукт. В частности, этап (с) настоящего способа может совмещаться с окислением алкена в продукт, отличный от монооксида углерода и двуоксида углерода, например, с окислением этилена в этиленоксид. Таким образом, в последнем случае, (i) окисление монооксида углерода, полученного на этапе (а) ОДГ алкана, до диоксида углерода и (ii) окисление этилена в этиленоксид можно осуществлять одновременно, например, с использованием серебросодержащего катализатора, который подходит для производства этиленоксида из этилена с использованием кислорода. В другом варианте реализации настоящего способа, на этапе (с) алкен по существу не превращается в продукт, отличный от монооксида углерода или диоксида углерода, что приводит к образованию потока, включающего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, т. е., потока, который по существу не содержит алкенового продукта, отличного от монооксида углерода и диоксида углерода. В частности, в последнем варианте реализации, этап (с) настоящего способа приводит к получению потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, причем этот поток по существу не содержит этиленоксида и по существу не содержит винилацетата, соответственно, получается поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, который по существу не содержит этиленоксида.

В некоторых случаях, на этапе (с) удаления кислорода и оксида углерода может оказаться невозможным или нежелательным полное удаление кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина путем окисления монооксида углерода и, необязательно, алкина в диоксид углерода с использованием непрореагировавшего кислорода и любого дополнительного кислорода, как описано выше. Если это так, и если после указанного окисления желательно удалить какое-либо оставшееся количество кислорода и/или монооксида углерода, и/или алкина, то, как часть этапа (с)

удаления кислорода и монооксида углерода, может быть проведена дополнительная обработка для удаления указанных компонентов. Такая дополнительная обработка для удаления компонентов может включать пропускание потока через абсорбер, содержащий сорбент (адсорбент и/или абсорбент), который способен селективно сорбировать любой оставшийся кислород, монооксид углерода и алкин.

Этап (d) способа по настоящему изобретению является необязательным и включает удаление диоксида углерода из потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, предпочтительно, из потока, полученного на этапе (c), в частности, из по меньшей мере части потока содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, полученного на этапе (c), в результате чего образуется поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан.

На этапе (d) удаления диоксида углерода, диоксид углерода может быть удален любым из широко известных способов. Подходящий реагент для удаления диоксида углерода, который можно подавать на указанный этап (d), может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия и/или амина. После такого удаления диоксида углерода поток, из которого удален этот компонент, может быть высушен для удаления любой остаточной воды перед подачей потока на следующий этап. Приведение в контакт водного раствора амина с потоком, содержащим диоксид углерода, является предпочтительным в случае, когда количество диоксида углерода является относительно высоким, например, в случае выходящего потока ОДГ алкана. Приведение в контакт водного раствора гидроксида натрия с потоком, содержащим диоксид углерода, является предпочтительным в случае, когда количество диоксида углерода является относительно низким, например, в случае выходящего потока ОДГ алкана, который был обработан водным раствором амина, и который еще содержит немного остаточного диоксида углерода.

В настоящем изобретении предполагается, что на этапе (d) удаления диоксида углерода по настоящему способу, поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, предпочтительно, поток полученный на этапе (c) удаления кислорода и монооксида углерода по настоящему способу, в частности, по меньшей мере часть потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, полученного на

указанном этапе (с), может быть объединен потоком, содержащим диоксид углерода, который был образован в другом процессе.

В случае, когда поток, полученный на этапе (d) удаления диоксида углерода, содержит также воду, образованную из реагента использованного для удаления диоксида углерода, такой поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и воду, может быть высушен, в результате чего получится поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан, который может быть подан на этап (e) по настоящему способу.

Этап (e) способа по настоящему изобретению является необязательным и включает разделение потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, предпочтительно, потока, полученного на этапе (d), в частности, по меньшей мере части потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, полученного на этапе (d), в поток, содержащий алкен, и поток, содержащий непрореагировавший алкан. Нужный алкен (например, этилен) и непрореагировавший алкан (например, этан) могут быть отделены друг от друга любым способом, например, путем дистилляции, абсорбции или адсорбции. Например, известен способ отделения этана от этилена с помощью криогенной дистилляции в так называемых «C2 этаноотгонных» колонках. При такой криогенной дистилляции, для отделения этана от этилена применяются относительно высокое давление и относительно низкая (криогенная) температура.

Кроме того, на этапе (e) способа по настоящему изобретению, подлежащий разделению поток может содержать компоненты, имеющие температуру кипения ниже, чем у алкенов и алканов, имеющих 2 или более атомов углерода. Такие компоненты, имеющие более низкую температуру кипения, могут содержать любой монооксид углерода, который не удален на этапе (с) настоящего способа; любой метан из сырья, подаваемого на этап (a) настоящего способа; азот из любого воздуха, подаваемого на этап (a) настоящего способа, чтобы предоставить кислород в качестве окислителя; любой аргон; и т. д. В этом случае, указанные компоненты, имеющие более низкую температуру кипения, могут сначала быть отделены от других компонентов, включающих алкен и непрореагировавший алкан, имеющих 2 или более атомов углерода, после чего алкен, имеющий 2 или более атомов углерода, может быть отделен от непрореагировавшего алкана, имеющего 2 или более атомов углерода. В качестве альтернативы, указанные компоненты, имеющие

более низкую температуру кипения, могут быть отделены вместе с алкеном, имеющим 2 или более атомов углерода, от непрореагировавшего алкана, имеющего 2 или более атомов углерода, после чего алкен, имеющий 2 или более атомов углерода, может быть отделен от указанных компонентов, имеющих более низкую точку кипения. Все указанные разделения могут быть выполнены с помощью криогенной дистилляции.

Этап (f) способа по настоящему изобретению является необязательным и включает возврат на этап (a) непрореагировавшего алкана из потока, содержащего непрореагировавший алкан, предпочтительно, из потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученного на этапе (e), в частности, по меньшей мере из части потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученного на этапе (e).

Способ по настоящему изобретению дополнительно проиллюстрирован на Фигуре 1.

На Фигуре 1 поток 1, содержащий этан, и поток 2, содержащий кислород, подают в реактор 3 окислительного дегидрирования (ОДГ), содержащий катализатор ОДГ, включающий смешанный металлоксид и работающий в условиях ОДГ, при которых этан превращается в этилен на вышеописанном этапе (a) способа по настоящему изобретению. Поток продукта 4, выходящий из реактора 3 ОДГ, содержит воду, этан, этилен, кислород, монооксид углерода, ацетилен, диоксид углерода и любую уксусную кислоту. Указанный поток 4 подают в блок 5 конденсации воды. На описанном выше этапе (b) способа по настоящему изобретению, воду и любую уксусную кислоту удаляют конденсацией с помощью потока 6 в блоке 5 конденсации воды. Необязательно, в блок 5 для удаления воды подают дополнительную воду с помощью потока 23. Поток 7, выходящий из блока 5 конденсации воды, содержащий этан, этилен, кислород, монооксид углерода, ацетилен и диоксид углерода, подают в блок 8 удаления кислорода и монооксида углерода. В блоке 8 удаления кислорода и окиси углерода, кислород, ацетилен и монооксид углерода удаляют в соответствии с описанным выше этапом (c) способа по настоящему изобретению, по которому монооксид углерода и любой алкин (например, ацетилена) окисляют до диоксида углерода. Необязательно, в блок 8 удаления кислорода и монооксида углерода подают дополнительный кислород с помощью потока 24. Поток продукта 9, выходящий из блока 8 удаления кислорода и окиси углерода, содержит этан, этилен и диоксид

углерода. Указанный поток 9 подают в блока 10 удаления диоксида углерода. Реагент для удаления диоксида углерода подают в блок 10 удаления диоксида углерода в потоке 11. Указанный реагент для удаления диоксида углерода представляет собой водный раствор основания, например гидроксида натрия и/или амина. В соответствии с описанным выше этапом (d) способа по настоящему изобретению, диоксид углерода удаляют с помощью водного потока 12. Поток 13, выходящий из блока 10 удаления диоксида углерода, который содержит этан, этилен и воду, подают в сушильный блок 14. В сушильном блоке 14 вода удаляется потоком 15. Поток 16, выходящий из сушильного блока 14, содержащий этан и этилен, подают в сепарационный блок 17, в котором указанный поток разделяется в соответствии с описанным выше этапом (e) способа по настоящему изобретению. В сепарационном блоке 17 указанный поток 16 разделяется на верхний поток 18, содержащий этилен, и нижний поток 19, содержащий этан, который возвращают в блок 3 ОДГ в соответствии с вышеописанным этапом (f) способа по настоящему изобретению. В случае, когда указанный верхний поток 18 дополнительно содержит компоненты, имеющие температуру кипения ниже, чем у этилена и этана, указанный поток 18 подают в сепарационный блок 20. В сепарационном блоке 20, поток 18, содержащий этилен и компоненты с этими низкими температурами кипения, разделяют на верхний поток 21, содержащий компоненты, имеющие температуру кипения ниже, чем у этилена и этана, и нижний поток 22, содержащий этилен.

Пример 1

В экспериментах Примера 1, поток газа, имеющий состав, описанный в приведенной ниже Таблице 1, подавали в верхнюю часть вертикально ориентированного трубчатого кварцевого реактора, а затем направляли вниз через слой катализатора в нижнюю часть реактора. Реактор имел внутренний диаметр 4 мм и длину 480 мм. Реактор находился в радиационной печи с регулируемой температурой. Часовая объемная скорость газа составляла 10666 нл/л катализатора/час. «Нл» означает «нормальный литр», измеренный при стандартных температуре и давлении, а именно 32 °F (0 °C) и 1 бар абс. (100 кПа). Давление в реакторе составляло 4,1 бар абс.

Таблица 1

	Нл/час	Об. %
--	--------	-------

Кислород (O ₂)	0,06	1,13
Азот (N ₂)	5,224	98,01
Монооксид углерода (CO)	0,0135	0,253
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0081	0,152
Этилен (C ₂ H ₄)	0,0081	0,152
Этан (C ₂ H ₆)	0,0081	0,152
Диоксид углерода (CO ₂)	0,0081	0,152
Итого	5,33	100

В изотермическую температурную зону реактора загрузили катализатор, который содержал 41% мас. CuO, 31% мас. ZnO и 28% мас. оксида алюминия. Катализатор находился в виде таблеток диаметром 5,2 мм и длиной 3,0 мм. Кроме того, катализатор имел объемную плотность 1,380 кг/м³ и прочность на раздавливание (в осевом направлении) 220 кгс. Катализатор имел размер 40–80 меш. Количество используемого катализатора составляло 0,375 г (0,502 мл). Высота слоя катализатора в реакторе составляла 4 см.

Реактор нагревали: температура катализатора показана в приведенной ниже Таблице 2. Далее, экспериментальные результаты представлены в Таблице 2 применительно к процентному содержанию ацетилена (C₂H₂) из сырья, которое было превращено в диоксид углерода (CO₂). Процентное содержание монооксида углерода (CO) в сырье, которое было превращено в CO₂, также приведено в Таблице 2. Кроме того, в Таблице 2 приведено процентное содержание общего количества этилена (C₂H₄) и этана (C₂H₆) в сырье, которое было превращено в CO₂.

Таблица 2

Эксп.	Темп. °C	C ₂ H ₂ до CO ₂ (%)	CO до CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ до CO ₂ (%)
1	225	97	25	<1
2	233	100	100	<3

Из экспериментальных результатов, представленных в приведенной выше Таблице 2, следует, что и монооксид углерода, и ацетилен могут быть успешно удалены их сжиганием до диоксида углерода в присутствии других компонентов, таких как этилен и этан, при одновременной успешной минимизации нежелательного окисления указанных этилена и этана.

Пример 2

В экспериментах Примера 2 поток газа, имеющий состав, описанный в приведенной ниже Таблице 3, подавали в верхнюю часть вертикально ориентированного трубчатого реактора из нержавеющей стали, а затем направляли вниз через слой катализатора к нижней части реактора. Реактор имел внутренний диаметр 7,05 мм и длину 715 мм. Реактор находился в радиационной печи с контролируемой температурой излучения. Часовая объемная скорость газа составляла 2,399 нл/л катализатора/час. Давление в реакторе составляло 2,6 бар абс.

Таблица 3

	Нл/час	Об. %
Кислород (O ₂)	0,082	1,01
Азот (N ₂)	1,558	19,148
Монооксид углерода (CO)	0,287	3,527
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,00179	0,022
Этилен (C ₂ H ₄)	2,827	34,745
Этан (C ₂ H ₆)	3,091	37,989
Диоксид углерода (CO ₂)	0,142	1,745
Вода (H ₂ O)	0,147	1,807
Уксусная кислота (C ₂ H ₄ O ₂)	0,00072	0,0088
Итого	8,136	100

В изотермическую температурную зону реактора загрузили катализатор, который содержал 41% мас. CuO, 31% мас. ZnO и 28% мас. оксида алюминия. Катализатор имел форму таблеток диаметром 5,2 мм и длиной 3,0 мм. Кроме того, катализатор имел объемную плотность 1,091 кг/м³ и прочность на раздавливание (в осевом направлении) 220 кгс. Катализатор имел размер 40–80 меш. Количество использованного катализатора составило 3,701 г (3,342 мл). Высота слоя катализатора в реакторе составляла 8,5 см.

Реактор нагревали: температура катализатора показана в приведенной ниже таблице 4. Далее, экспериментальные результаты представлены в Таблице 4 применительно к процентному содержанию ацетилена (C₂H₂) из сырья, которое было превращено в диоксид углерода (CO₂). Процентное содержание монооксида углерода (CO) в сырье, которое было превращено в CO₂, также приведено в таблице 4. Кроме того, в таблице 4 приведена степень конверсии кислорода (O₂). Кроме того, в таблице 4 показано процентное содержание

общего количества этилена (C_2H_4) и этана (C_2H_6) в сырье, которое было превращено в CO_2 .

Таблица 4

Эксп.	Темп. °С	C_2H_2 до CO_2 (%)	Конверсия O_2 (%)	CO до CO_2 (%)	$C_2H_4+C_2H_6$ до CO_2 (%)
3	166	100	28	9	<1
4	171	100	33,7	12,4	<1
5	176	100	40,7	13,9	<1
6	199	100	96,5	41,5	<1
7	203	100	100	56,2	<1
8	216	100	100	57,2	<1
9	227	100	100	52,5	<1
10	247	100	100	53,0	<1

Результаты экспериментов в приведенной выше Таблице 4 свидетельствуют, что и окись углерода, и ацетилен могут быть успешно удалены сжиганием до диоксида углерода в присутствии других компонентов, таких как этилен, этан, вода и уксусная кислота, при одновременной успешной минимизации нежелательного окисления указанных этилена и этана и при одновременном удалении кислорода.

Кроме того, для экспериментов 7 и 8 в приведенной выше таблице 4 также была определена степень конверсии уксусной кислоты ($C_2H_4O_2$) (с помощью ионной хроматографии), эта степень конверсии составила 77,8% (Эксп. 7, при 203 °С). и 51,4% (Эксп. 8, при 216 °С, соответственно. Из этого следует, что не только монооксид углерода и ацетилен могут быть успешно удалены в присутствии уксусной кислоты путем сжигания в диоксид углерода, а и сама уксусная кислота также успешно конвертируется.

Пример 3

Эксперимент в Примере 3 проводили так же, как и в Примере 2, за исключением того, что в потоке газа, подаваемого в реактор, не было воды и уксусной кислоты (см. состав, представленный в приведенной ниже Таблице 5), применялась другая температура (см. приведенную ниже Таблицу 6) и использовалась другая GHSV, а именно 2,407 нл/литр катализатора/час.

Таблица 5

	Нл/час	Об. %

Кислород (O ₂)	0,085	1,041
Азот (N ₂)	1,595	19,528
Моноксид углерода (CO)	0,286	3,502
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,00162	0,0198
Этилен (C ₂ H ₄)	2,827	34,612
Этан (C ₂ H ₆)	3,230	39,546
Диоксид углерода (CO ₂)	0,143	1,751
Итого	8,168	100

Таблица 6

Эксп.	Темп. °C	C ₂ H ₂ до CO ₂ (%)	Конверсия O ₂ (%)	CO до CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ до CO ₂ (%)
11	206	100	100	50,4	<1

Из результатов экспериментов в приведенной выше Таблице 6 следует, что и моноксид углерода, и ацетилен могут быть успешно удалены сжиганием в диоксид углерода в присутствии других компонентов, таких как этилен и этан, при одновременной успешной минимизации нежелательного окисления указанных этилена и этана и одновременном удалении кислорода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкена окислительным дегидрированием алкана, включающий следующие этапы:

(a) подвержение потока, содержащего алкан, условиям окислительного дегидрирования, включающим приведение в контакт алкана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(b) удаление воды по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, воду, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (a), в результате чего получают поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин;

(c) удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и, необязательно, алкина по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и, необязательно, алкин, полученного на этапе (b), причем монооксид углерода и, необязательно, алкин окисляются до диоксида углерода, в результате чего образуется поток, содержащий алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода;

(d) необязательно, удаление диоксида углерода по меньшей мере из части потока, содержащего алкен, непрореагировавший алкан и диоксид углерода, полученного на этапе (c), в результате чего получают поток, содержащий алкен и непрореагировавший алкан;

(e) необязательно, разделение по меньшей мере части потока, содержащего алкен и непрореагировавший алкан, полученного на этапе (d), на поток, содержащий алкен, и поток, содержащий непрореагировавший алкан;

(f) необязательно, возврат непрореагировавшего алкана из по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший алкан, полученный на этапе (e), на этап (a).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что температура на этапе (c) находится в диапазоне от 100 до 400 °С,

предпочтительно, от 150 до 300 °С, более предпочтительно, от 200 до 260 °С.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что температура на этапе (с) составляет по меньшей мере 50 °С или по меньшей мере 100 °С, или по меньшей мере выше, чем 100 °С, или по меньшей мере 110 °С, или по меньшей мере выше, чем 110 °С, или по меньшей мере 120 °С, или по меньшей мере выше, чем 120 °С, или по меньшей мере 130 °С, или по меньшей мере выше, чем 130 °С, или по меньшей мере 140 °С, или по меньшей мере выше, чем 140 °С, или по меньшей мере 150 °С, или по меньшей мере выше, чем 150 °С, или по меньшей мере 160 °С, или по меньшей мере выше, чем 160 °С, или по меньшей мере 170 °С, или по меньшей мере выше, чем 170 °С, или по меньшей мере 180 °С, или по меньшей мере выше, чем 180 °С, или по меньшей мере 190 °С, или по меньшей мере выше, чем 190 °С, или по меньшей мере 200 °С, или по меньшей мере выше, чем 200 °С, или по меньшей мере 210 °С, или по меньшей мере 220 °С, или по меньшей мере 230 °С, или по меньшей мере 240 °С.

4. Способ по п. 1 или 3, отличающийся тем, что температура на этапе (с) составляет не более 500 °С или не более 400 °С, или не более 350 °С, или не более 340 °С, или не более 330 °С, или не более 320 °С, или не более 310 °С, или не более 300 °С, или не более 290 °С, или не более 280 °С, или не более 270 °С, или не более 260 °С, или не более 250 °С.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что на этапе (с) подают дополнительный кислород.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что этап (с) осуществляют в присутствии катализатора окисления, предпочтительно, катализатора окисления, который содержит переходный металл.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что катализатор окисления содержит один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, палладия, серебра, платины, золота, железа, марганца, церия, олова, рутения и хрома, предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, серебра, платины и рутения, более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, платины и рутения, более предпочтительно один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди цинка и серебра,

еще более предпочтительно, один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди и цинка.

8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что катализатор окисления содержит медь и/или платину, соответственно, медь или платину, более предпочтительно, медь.

По доверенности

