

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992545** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.03.18

(51) Int. Cl. *C07C 2/84* (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 5/42 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.05.15

(54) ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА

(31) 17386019.8

(32) 2017.05.16

(33) EP

(86) PCT/EP2018/062437

(87) WO 2018/210782 2018.11.22

(71) Заявитель:

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

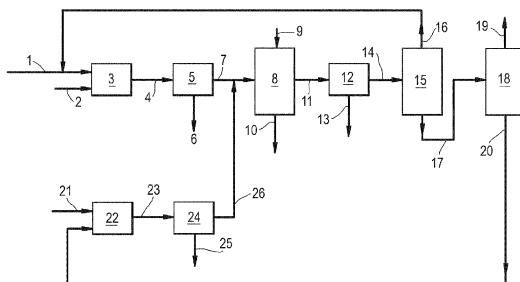
(72) Изобретатель:

**Миткидис Георгиос (NL), Сан Роман
Масия Мария (QA)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу окислительной димеризации метана (ОДМ), включающему следующие этапы, на которых (a) в реакторе осуществляют соприкосновение кислорода и метана с катализатором ОДМ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду; (b) по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, полученной на этапе (a), охлаждают с целью получения жидкого потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода; (c) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (b) и содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан; (d) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, извлекают поток, содержащий метан, поток, содержащий этан, и поток, содержащий этилен; (e) по меньшей мере часть потока, полученного на этапе (d) и содержащего метан, возвращают на этап (a); (f) в потоке, полученном на этапе (d) и содержащем этан, проводят превращение этана в этилен путем помещения этана в условия окислительного дегидрирования (ОДГ).



A1

201992545

201992545

A1

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к способу окислительной димеризации метана (ОДМ).

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Метан является ценным ресурсом, который используется не только в качестве топлива, но также используется для синтеза химических соединений, включая высшие углеводороды.

Превращение метана в другие химические соединения может происходить посредством непрямого превращения, при котором путем риформинга из метана получают синтез-газ (водород и монооксид углерода) с последующим преобразованием синтез-газа в процессе Фишера–Тропша. Однако такое не прямое превращение является дорогостоящим и потребляет много энергии.

Вследствие этого в промышленности требуется возможность непосредственного превращения метана в другие химические соединения, не приводящего к образованию промежуточных соединений, в том числе синтез-газа. С этой целью в последние годы все больше внимания уделяется разработке процессов окислительной димеризации метана (ОДМ).

Окислительная димеризация метана (ОДМ) превращает метан в насыщенные и ненасыщенные неароматические углеводороды, имеющие 2 или более атомов углерода, включая этилен. В этом процессе газовый поток, содержащий метан, входит в соприкосновение с катализатором ОДМ и с окислителем, например кислородом. В таком процессе происходит адсорбция кислорода на поверхности катализатора. Затем молекулы метана превращаются в метильные радикалы. Вначале происходит димеризация двух метильных радикалов в одну молекулу этана, которая затем через промежуточный этильный радикал дегидрируется до этилена.

Как правило, в процессе ОДМ может быть достигнут относительно низкий уровень конверсии. Кроме того, при более высоком уровне конверсии уменьшается селективность, вследствие чего обычно требуется поддерживать низкие уровни конверсии. В результате реактор ОДМ покидает относительно большое количество переработанного метана. Доля переработанного метана в газовом потоке на выходе ОДМ может достигать 60–80% мол. в расчете на общий молярный объем газового потока. Как правило, на выходе реактора ОДМ газопродуктовая смесь содержит этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду. Непереработанный метан необходимо извлекать из такой газопродуктовой смеси и затем возвращать в процесс ОДМ.

Известно, что поток газа, покидающий зону ОДМ, разделяют следующим образом. Кислый газ (преимущественно CO_2) удаляют в две стадии, из которых первая стадия представляет собой абсорбцию в водных растворах амина с использованием, например,

моноэтаноламина (МЭА), а на второй стадии удаляют следовые количества CO_2 путем очистки водным NaOH . Очищенный от CO_2 газ высушивают в слое влагопоглотителя и обрабатывают в секциях сепаратора, аналогичного тому, который используется на традиционных участках производства этилена. Последовательные секции сепаратора содержат переднюю секцию выделения метана, секцию выделения этана, разделитель C_2 , секцию выделения пропана, разделитель C_3 и секцию выделения бутана. Метан может быть выделен путем криогенной дистилляции в так называемых колоннах выделения метана – «деметанизаторах». Использование криогенной дистилляции после процесса ОДМ раскрыто, например, в патентах США №№ 5113032 и 5025108.

Как было упомянуто выше, газовый поток, полученный в результате процесса ОДМ, содержит этилен, этан и (непереработанный) метан. В случае, когда этилен является целевым продуктом, помимо возвращения упомянутого непереработанного метана на этап выполнения ОДМ также может потребоваться возвращение этана на этап ОДМ, с тем чтобы увеличить выход производимого этилена, поскольку этан представляет собой промежуточный продукт при изготовлении этилена с помощью ОДМ. Однако недостатком является то, что после возвращения на этап ОДМ, на котором используется катализатор ОДМ, этан более склонен к сгоранию с образованием диоксида углерода, чем к дегидрированию в этилен.

Поэтому целью данного изобретения является предложить улучшенный способ окислительной димеризации метана, в котором может быть максимально увеличен выход производимого этилена, то есть в котором можно добиться повышения селективности и/или выхода по этилену, и который не имеет вышеупомянутых и нижеупомянутых недостатков. Другой целью является уменьшение количества энергии, необходимой для такого процесса, при возможности максимального увеличения выхода производимого этилена.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Неожиданно было установлено, что вышеуказанная цель может быть достигнута с помощью способа ОДМ по данному изобретению.

Настоящее изобретение относится к способу окислительной димеризации метана (ОДМ), включающему следующие этапы:

(а) в реакторе осуществляют соприкосновение кислорода и метана с катализатором ОДМ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду;

(b) охлаждают по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, полученной на этапе (а), с целью получения жидкостного потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода;

(с) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (b) и содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан;

(d) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (с) и

содержащего этилен, этан и метан, извлекают поток, содержащий метан, поток, содержащий этан, и поток, содержащий этилен;

(е) по меньшей мере часть потока, полученного на этапе (d) и содержащего метан, возвращают на этап (a);

(f) в потоке, полученном на этапе (d) и содержащем этан, проводят превращение этана в этилен путем помещения этана в условия окислительного дегидрирования (ОДГ).

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На фиг. 1 представлен вариант реализации данного изобретения, в котором газопродуктовую смесь из блока конденсации воды системы окислительного дегидрирования (ОДГ), причем упомянутая газопродуктовая смесь содержит непереработанный этан и этилен, подают в систему окислительной димеризации метана (ОДМ).

На фиг. 2 представлен вариант реализации данного изобретения, в котором газопродуктовую смесь из блока удаления диоксида углерода системы ОДГ, причем упомянутая газопродуктовая смесь содержит непереработанный этан и этилен, подают в систему ОДМ.

На фиг. 3 представлен вариант реализации данного изобретения, в котором газопродуктовую смесь из сушильного блока системы ОДГ, причем упомянутая газопродуктовая смесь содержит непереработанный этан и этилен, подают в систему ОДМ.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Оказалось, что в описанном выше способе по данному изобретению в процессе окислительной димеризации метана (ОДМ) общий выход производимого из метана этилена может быть максимально увеличен за счет превращения этана из выделенного потока, содержащего этан, в этилен, путем помещения этана в условия окислительного дегидрирования (ОДГ) на этапе (f) данного способа. Сочетание упомянутого этапа (f) ОДГ с этапом (е) по данному способу, в котором непереработанный метан возвращают на этап (a) ОДМ, позволяет максимально увеличить общий выход производимого этилена. В таком комбинированном способе, включающем этап ОДМ в качестве основного этапа производства этилена и этап ОДГ в качестве дополнительного этапа производства этилена, может быть получено преимущество, заключающееся в повышении общих величин селективности и/или выхода по этилену.

Кроме того, превращение этана в этилен на таком дополнительном этапе как ОДГ, а не возвращение упомянутого этана на этап ОДМ, в котором используют катализатор ОДМ, предотвращает этан от сгорания на этапе ОДМ. Как упоминалось выше, причиной является то, что после возвращения на этап ОДМ этан более склонен к сгоранию с образованием диоксида углерода, чем к дегидрированию в этилен. Такое сгорание возвращенного этана на этапе ОДМ с использованием катализатора ОДМ имеет тенденцию происходить чаще по сравнению со сгоранием этана на стадии ОДГ с использованием катализатора ОДГ. В результате это также приводит к получению

преимущества, которое дает вклад в возможность повышения максимального выхода производимого этилена в данном комбинированном способе.

Кроме того, в качестве альтернативного варианта превращению этана в этилен на этапе (f) ОДГ данного комбинированного способа этан может быть превращен в этилен иными методами, не включающими ОДГ либо ОДМ. Например, этилен может быть получен из этана под воздействием нагрева в обедненной кислородом атмосфере путем парового крекинга (пиролиза) потока этана в поток конечного продукта, содержащего этилен и водород. Однако по сравнению с этапом (f) ОДГ данного комбинированного способа такой альтернативный этап крекинга этана имеет недостаток, заключающийся в том, что крекинг этана сочетает низкую селективность по этилену, высокое энергопотребление, большой объем выделяемого диоксида углерода (CO_2) и высокую капиталоемкость. Следовательно, преимущество использования данного способа заключается в ОДГ этана, которое сочетает высокую селективность по этилену, низкое энергопотребление, небольшой объем выделяемого диоксида углерода (CO_2) и низкую капиталоемкость.

И ОДМ, и ОДГ этана являются экзотермическими химическими процессами, в то время как крекинг этана является эндотермическим процессом. Это означает, что в настоящем комбинированном способе общее потребление энергии для производства этилена и выделения потоков продуктов является относительно низким. Более того, может быть получено преимущество, заключающееся в использовании количества тепла, выделяемого на этапах ОДМ и ОДГ данного комбинированного способа, на других участках упомянутого способа, например, на участке выделения продукта. Вследствие этого возникает преимущество, заключающееся в более высокой энергоэффективности данного комбинированного способа. Аналогичным образом, объем выделяемого CO_2 по данному комбинированному способу может оставаться относительно небольшим.

Кроме того, оба этапа (a) ОДМ и (f) ОДГ требуют подачи кислорода (O_2). Вследствие этого может быть получено преимущество, заключающееся в дополнительном синергическом эффекте от совместного использования общего источника O_2 для обоих упомянутых этапов (a) и (f) производства этилена.

Более того, за исключением относительно большого количества метана в газопродуктовой смеси ОДМ, составы газопродуктовых смесей ОДМ и ОДГ весьма сходны в том, что они оба содержат этилен, этан, диоксид углерода и воду. Напротив, газопродуктовая смесь этанового крекинга содержит этилен, переработанный этан, водород и, как правило, относительно большое количество углеводородов, имеющих 3 или более атомов углерода. В соответствии с этим, как рассматривается ниже, в данном способе может быть получено преимущество, заключающееся в использовании участка выделения продуктов ОДМ для разделения компонентов газопродуктовой смеси ОДГ, полученной на этапе ОДГ (f). Кроме того, могут быть получены преимущества, заключающиеся в использовании в данном комбинированном способе следующих дополнительных вариантов интеграции, например: 1) использования аналогичного

оборудования паровой системы для генерирования пара из экзотермически выделяемой в процессах ОДМ и ОДГ теплоты; 2) использования аналогичных компрессоров для создания давления в аналогичных потоках, генерируемых в системах ОДМ и ОДГ; 3) использования одного квенчера для удаления воды, полученной в процессах ОДМ и ОДГ; и 4) использования аналогичных блоков генерации кислорода поскольку, как было показано выше, возможно совместное использование общего источника O_2 .

Эти и другие особенности и синергии данного комбинированного способа приводят к тому, что выход производимого этилена может быть максимально увеличен и, дополнительно, к тому, что количество энергии, необходимое для осуществления такого способа, может быть относительно низким.

Как рассматривается ниже, способ по данному изобретению включает несколько этапов. Между этими рассмотренными этапами упомянутый способ может включать один или несколько промежуточных этапов. Кроме того, упомянутый способ может включать один или несколько дополнительных этапов, предшествующих описанному первому этапу и/или следующих после описанного последнего этапа.

Поскольку способ по настоящему изобретению и поток, или потоки, используемые в упомянутом способе, описаны при помощи терминов «включающий», «содержащий» или «включающий в себя» один или несколько различных описанных этапов или компонентов, они могут также «состоять по сути из» или «состоять из» упомянутых одного или нескольких различных описанных этапов или компонентов.

В контексте данного изобретения, в случае, когда поток содержит два или более компонентов, общее количество этих компонентов не должно превышать 100% об. или 100% масс.

Этап (а)

На этапе (а) данного комбинированного способа в реакторе осуществляют соприкосновение кислорода и метана с катализатором ОДМ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду;

На этапе (а) реактор может представлять собой любой реактор, пригодный для окислительной димеризации метана, в том числе реактор с неподвижным слоем с осевым или радиальным потоком и с промежуточным охлаждением, или реактор с псевдооживленным слоем, оснащенный внутренними и внешними теплообменными устройствами.

В одном варианте реализации данного изобретения состав катализатора, представляющего собой катализатор окислительной димеризации метана (ОДМ), может быть упакован совместно с инертным упаковочным материалом, например кварцем, в реактор с неподвижным слоем, имеющий требуемый внутренний диаметр и длину.

Необязательно, состав такого катализатора может быть предварительно обработан при высокой температуре для удаления из него влаги и примесей. Данную предварительную обработку можно проводить, например, при температурах в диапазоне

от 100 °С до 300 °С в течение около одного часа в присутствии инертного газа, например гелия.

Применительно к ОДМ описаны различные способы и реакторные установки, и способ по данному изобретению в этом отношении не ограничивается. При реализации способа по настоящему изобретению специалист в данной области техники может беспрепятственно использовать любой из таких способов на этапе проведения химических реакций.

Пригодные способы включают способы, описанные в патентах EP0206042A1, US4443649, CA2016675, US6596912, US20130023709, WO2008134484 и WO2013106771.

В контексте данного документа принимается, что термин «реакционная смесь» относится ко всем газовым потокам на впускных отверстиях реактора. Следовательно, как понятно специалисту в данной области техники, реакционная смесь часто состоит из сочетания одного или нескольких газовых потоков, в том числе потока метана, потока кислорода, потока воздуха, потока возвращаемого газа и т.п. Например, в одном варианте реализации изобретения в реактор подают газовый поток, содержащий метан, и другой газовый поток, содержащий кислород. В другом варианте реализации изобретения в реактор подают газовый поток, содержащий метан и кислород.

Один газовый поток или несколько газовых потоков, которые могут подаваться в реактор, могут дополнительно содержать инертный газ. Инертный газ определяют как газ, который не принимает участия в окислительной димеризации метана. 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. Если в реактор подают воздух, один или несколько газовых потоков содержат кислород, а также азот.

Во время окислительной димеризации метана на этапе (а) в реактор может быть введена реакционная смесь, содержащая метан и кислород, так что метан и кислород вступают в соприкосновение с катализатором окислительной димеризации метана внутри этого реактора.

Газовый поток, содержащий кислород (для объединения с метаном на этапе (а)), может представлять собой поток кислорода высокой степени очистки. Такой кислород высокой степени очистки может иметь чистоту более 90%, предпочтительно более 95%, более предпочтительно более 99%, и наиболее предпочтительно более 99,4%.

На этапе (а) способа по данному изобретению метан и кислород могут добавляться в реактор в виде смеси, необязательно содержащей дополнительные компоненты, в одно и то же впускное отверстие реактора. В качестве альтернативного варианта метан и кислород могут подаваться в реактор в отдельных потоках, необязательно содержащих дополнительные компоненты, через одно и то же впускное отверстие реактора или через отдельные впускные отверстия реактора. В еще одном альтернативном варианте подача кислорода может осуществляться через катализатор из оксида металла, предпочтительно смешанного оксида металла, причем этот катализатор действует и как источник

кислорода, и как катализатор процесса окислительной димеризации метана. Металлооксидный катализатор вводят в реактор ОДМ с метаном в условиях, при которых атомы кислорода легко мигрируют на поверхность катализатора и активируют метан, ограничивая при этом количество свободного кислорода, доступного в процессе сгорания требуемых реакционных продуктов до СО и СО₂. Металлооксидные катализаторы могут высвобождать один или несколько атомов кислорода до их восстановления и регенерации воздухом в отдельном реакторном сосуде перед повторным помещением в реактор ОДМ. Описанный выше способ подачи кислорода для процесса окислительной димеризации метана также относится к организации химических циклов и может привести к увеличению выхода и селективности по С₂⁺ углеводороду.

На этапе (а) способа по настоящему изобретению молярное отношение метана к кислороду в реакционной смеси может находиться в пределах от 2:1 до 10:1, более предпочтительно от 3:1 до 6:1. В случае, когда в данном изобретении в качестве окислителя на этапе (а) используют воздух, указанные молярные отношения метана к кислороду соответствуют молярным отношениям метана к кислороду в пределах от 2:4,8 до 10:4,8 и от 3:4,8 до 6:4,8 соответственно.

Метан может присутствовать в реакционной смеси в концентрации по меньшей мере 35% мол., более предпочтительно по меньшей мере 40% мол. по отношению к составу реакционной смеси. Кроме того, метан может присутствовать в реакционной смеси в концентрации не более чем 90% мол., более предпочтительно не более чем 85% мол. наиболее предпочтительно не более чем 80% мол. по отношению к составу реакционной смеси. В результате этого в данном изобретении метан может, например, присутствовать в реакционной смеси в концентрации в пределах от 35% мол. до 90% мол., более предпочтительно от 40% мол. до 85% мол., наиболее предпочтительно от 40% мол. до 80% мол. по отношению к составу реакционной смеси. В контексте данного изобретения компоненты упомянутой реакционной смеси газового потока следует выбирать таким образом, чтобы общее их количество не превышало 100% об.

В общем случае концентрация кислорода в реакционной смеси должна быть меньше такой концентрации кислорода, которая в обычных рабочих условиях могла бы образовывать легковоспламеняющуюся смесь либо вблизи впускного отверстия реактора, либо вблизи выпускного отверстия реактора.

Отношение метана к кислороду и объемные процентные значения для различных компонентов в реакционной смеси представляют собой отношение и объемные процентные значения соответственно на входе в слой катализатора. Очевидно, что после попадания в слой катализатора расходуется по меньшей мере часть кислорода и этана из газового потока.

На этапе (а) реакционная смесь, содержащая метан и кислород, может вступать в соприкосновение с катализатором окислительной димеризации метана (ОДМ) с превращением метана в один или несколько С₂⁺ углеводородов, включая этилен. На данном этапе процесса надлежащая температура реактора находится в диапазоне от 500

°C до 1000 °C. Предпочтительно упомянутое превращение осуществляется при температуре реактора в диапазоне от 700 °C до 1100 °C, более предпочтительно от 700 °C до 1000 °C, еще более предпочтительно от 750 °C до 950 °C.

В предпочтительном варианте реализации изобретения упомянутое превращение метана в один или несколько C₂+ углеводородов осуществляется при давлении в реакторе в диапазоне от 0,1 бар до 20 бар, более предпочтительно от 0,5 бар до 20 бар, более предпочтительно от 1 бар до 15 бар, более предпочтительно от 2 бар до 10 бар.

Согласно данному изобретению вышеупомянутый катализатор окислительной димеризации метана может представлять собой любой катализатор окислительной димеризации метана. В общем случае катализатор может содержать один или несколько из марганца, одного или нескольких щелочных металлов (например, натрия) и вольфрама. Предпочтительно катализатор содержит марганец, один или несколько щелочных металлов (например, натрия) и вольфрам. Упомянутый носитель может быть не использовать подложку или использовать подложку. В частности, катализатор может представлять собой катализатор на смешанных оксидах, содержащий марганец, один или несколько щелочных металлов (например, натрия) и вольфрам. Кроме того, катализатор может представлять собой катализатор на носителе, включая катализатор, содержащий марганец, один или несколько щелочных металлов (например, натрия) и вольфрам на носителе. Носитель может представлять собой любой носитель, включая диоксид кремния или металлсодержащий носитель. Конкретный пригодный катализатор содержит марганец, вольфрам и натрия на носителе из диоксида кремния (Mn–Na₂WO₄/SiO₂).

Пригодные катализаторы окислительной димеризации метана описаны в следующих публикациях.

Авторы Chua et al. изучали окислительную димеризацию метана для производства этилена на катализаторе на основе натрия, вольфрама, марганца на носителе на основе диоксида кремния (Na–W–Mn/SiO₂) в Applied Catalysis A: General 343 (2008) 142–148.

Рабочие характеристики катализатора Mn–Na₂WO₄/SiO₂ были дополнительно рассмотрены авторами Arndt et al. в Applied Catalysis A: General 425–426 (2012) 53–61 и Lee et al. Fuel 106 (2013) 851–857.

В патенте США US20130023709 описаны результаты объемного скрининга библиотек катализаторов для окислительной димеризации метана и тестирования различных катализаторов, включая катализаторы, содержащие натрия, марганец и вольфрам, на носителях из диоксида кремния и диоксида циркония.

В патенте США US20140080699 описан конкретный способ приготовления катализаторов, в том числе катализатора Mn–Na₂WO₄/SiO₂, указанный авторами в качестве способа, позволяющего получать каталитический материал с улучшенными свойствами.

Различные марганецсодержащие и титансодержащие катализаторы окислительной димеризации метана рассмотрены в литературе и раскрыты в различных патентных публикациях, включая Gong et al. Catalysis Today 24 (1995), 259–261, Gong et al. Catalysis

Today 24 (1995), 263–264, Jeon et al. Applied Catalysis A: General 464–465 (2013) 68–77, US4769508 и US20130178680.

Количество катализатора в упомянутом способе не является существенным. Предпочтительно используют каталитически эффективное количество катализатора, другими словами количество, достаточное для ускорения процесса окислительной димеризации на этапе (a).

На этапе (a) способа по данному изобретению объемная скорость подачи газа (ОСПГ; в $\text{м}^3 \text{ газа} / \text{м}^3 \text{ катализатора} / \text{ч}$) может, как правило, составлять от 100 ч^{-1} до 50000 ч^{-1} . Данную величину ОСПГ измеряют при стандартных значениях температуры и давлении, а именно 32°F (0°C) и 1 бар абс. (100 кПа). В предпочтительном варианте реализации данного изобретения указанная величина ОСПГ составляет от 2500 ч^{-1} до 25000 ч^{-1} , более предпочтительно от 5000 ч^{-1} до 20000 ч^{-1} , наиболее предпочтительно от 7500 ч^{-1} до 15000 ч^{-1} .

Катализатор, используемый на этапе (a), может представлять собой катализатор, состоящий из твердых частиц, предпочтительно гетерогенный катализатор в виде твердых частиц. Частицы могут быть любого размера, пригодного для использования в реакторе. Частицы могут быть достаточно малыми, чтобы их можно было использовать в реакторе с псевдооживленным слоем. В качестве альтернативного варианта частицы могут быть расположены в слое катализатора в реакторе. В этом случае реактор может представлять собой (много)трубный реактор с неподвижным слоем. Такой слой катализатора может содержать гранулы, экструдаты или катализатор на металлическом носителе (таком как металлическая проволока или металлическая пластинка). В дополнение к частицам катализатора слой катализатора также может содержать инертные, то есть каталитически неактивные частицы.

На этапе (a) в результате окислительной димеризации метана образуется этан, этилен и вода. Кроме того, в качестве побочного продукта образуется диоксид углерода. На этапе (a) газ подают в реактор, а газопродуктовую смесь выводят из реактора. Газопродуктовая смесь содержит этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду. Данный метан содержит непереработанный метан.

Этап (b)

На этапе (b) данного комбинированного способа по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, полученной на этапе (a), охлаждают с целью получения жидкостного потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода. Этот процесс также может именоваться шоковым охлаждением, которое может выполняться в квенчере.

На этапе (b) газопродуктовая смесь может быть охлаждена от температуры реакции до более низкой температуры, например комнатной температуры, с тем чтобы происходила конденсация воды с возможностью ее последующего удаления из газового потока (газопродуктовой смеси).

На этапе (b) путем охлаждения газопродуктовой смеси получают жидкостный

поток, содержащий воду, и газовый поток, содержащий этилен, этан, метан и диоксид углерода.

Этап (с)

На этапе (с) данного комбинированного способа по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (b) и содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан.

Этап (с) предпочтительно выполняют с использованием одного или нескольких аминов и/или с помощью обработки щелочным раствором. Обработки щелочным раствором может быть выполнена, например, с использованием раствора гидроксида натрия. Пригодный для удаления диоксида углерода реагент может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия или амина.

Этап (d)

На этапе (d) данного комбинированного способа по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (с) и содержащего этилен, этан и метан, извлекают поток, содержащий метан, поток, содержащий этан, и поток, содержащий этилен,

Эти 3 потока могут быть извлечены на этапе (d) любым способом разделения, известным специалисту, например, путем дистилляции, абсорбции или адсорбции, или любого сочетания вышеуказанного.

В одном варианте реализации этапа (d) (далее в данном документе – «1-й вариант»), по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (с) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан. Упомянутый поток, содержащий этилен и этан, затем дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан. Как рассматривается ниже, этот вариант реализации этапа (e) представлен на фиг. 1–3.

В другом варианте реализации этапа (d) (далее в данном документе – «2-й вариант»), по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (с) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий метан и этилен, и поток, содержащий этан. Затем упомянутый поток, содержащий метан и этилен, дополнительно разделяют на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен.

Преимущественно вышеупомянутый 1-й вариант реализации изобретения является предпочтительным. Тем не менее, вышеупомянутый 2-й вариант реализации изобретения может быть пригодным в случае относительно низкого содержания метана и/или относительно высокого содержания этана в потоке или сочетании питающих потоков, подаваемых на этап (d). Содержание метана в упомянутых потоках может быть относительно низким в случае относительно высокой конверсии метана на этапе (a). Содержание этана в упомянутых потоках может быть относительно высоким в случае, когда помимо этана из потока, полученного на этапе (d) и содержащего этан, на этапе (f) также подают дополнительный этан, и по меньшей мере часть потока, полученного на этапе (f), обрабатывают на одном из этапов, включающих в себя обработку

газопродуктовой смеси, полученной на этапе (а), например, на этапе (b), (с) или (d).

Этап (е)

На этапе (е) данного комбинированного способа по меньшей мере часть потока, полученного на этапе (d) и содержащего метан, возвращают на этап (а). Это повторное использование помогает максимально увеличить выход производимого этилена в данном комбинированном способе, как было рассмотрено выше.

Этап (f)

На стадии (f) данного комбинированного способа в потоке, полученном на этапе (d) и содержащем этан, проводят превращение этана в этилен путем помещения этана в условия окислительного дегидрирования (ОДГ). Это превращение также помогает максимально увеличить выход производимого этилена в данном комбинированном способе, как было рассмотрено выше.

Продукт этапа ОДГ (f) содержит дегидрированный эквивалент этана, то есть этилен. Образование этого дегидрированного эквивалента первоначально происходит в упомянутом процессе ОДГ этана. Тем не менее, в упомянутом аналогичном способе в аналогичных условиях может происходить дальнейшее окисление данного дегидрированного эквивалента до соответствующей карбоновой кислоты. В случае этана конечный продукт упомянутого процесса ОДГ содержит этилен и, необязательно, уксусную кислоту.

На этапе (f) ОДГ этана кислород и этан, причем упомянутый этан берут из потока, полученного на этапе (d) и содержащего этан, могут входить в соприкосновение с катализатором ОДГ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду. Этан и кислород (O_2) могут подаваться в реактор совместно или по отдельности. Иными словами, в реактор может подаваться один или несколько потоков реакционных смесей преимущественно в виде газовых потоков, содержащих один или несколько из упомянутых 2 компонентов. Например, в реактор может подаваться один поток реакционной смеси, содержащий кислород и этан. В альтернативном варианте в реактор могут подаваться два или более потоков реакционных смесей преимущественно в виде газовых потоков, которые внутри реактора могут образовывать совместный поток. Например, один поток реакционной смеси, содержащий кислород, и другой поток реакционной смеси, содержащий этан, могут подаваться в реактор отдельно.

На этапе (f) ОДГ этана этан и кислород надлежащим образом подают в реактор в газовой фазе.

Предпочтительно на этапе (f) ОДГ этана, иными словами, во время соприкосновения этана с кислородом в присутствии катализатора ОДГ температура составляет от 300 °С до 500 °С. Более предпочтительно указанная температура составляет от 310 °С до 450 °С, еще более предпочтительно от 320 °С до 420 °С, наиболее предпочтительно от 330 °С до 420 °С.

Кроме того, на этапе (f) ОДГ этана, иными словами, во время соприкосновения

этана с кислородом в присутствии катализатора ОДГ типичные значения давления составляют 0,1–30 бар абс. или 0,1–20 бар абс. (т.е., «бар абсолютного давления»). Кроме того, предпочтительно указанное давление составляет от 0,1 бар абс. до 15 бар абс., более предпочтительно от 1 бар абс. до 8 бар абс., наиболее предпочтительно от 3 бар абс. до 8 бар абс.

Дополнительно к кислороду и этану на этапе (f) может также подаваться инертный газ. Инертный газ может быть выбран из группы, состоящей из благородных газов и азота (N_2). Инертный газ предпочтительно представляет собой азот или аргон, более предпочтительно азот. Упомянутый кислород является окислителем, вследствие чего приводит к окислительному дегидрированию этана. Упомянутый кислород может происходить из любого источника, в том числе, например, воздуха. В альтернативном варианте подача кислорода может осуществляться через катализатор из оксида металла, предпочтительно смешанного оксида металла, причем этот катализатор действует и как источник кислорода, и как катализатор процесса оксидегидрирования этана. Металлооксидный катализатор вводят в реактор ОДГ с этаном в условиях, при которых атомы кислорода легко мигрируют на поверхность катализатора и активируют этан, ограничивая при этом количество свободного кислорода, доступного в процессе сгорания требуемых реакционных продуктов до CO и CO_2 . Металлооксидные катализаторы могут высвобождать один или несколько атомов кислорода до их восстановления и регенерации воздухом в отдельном реакторном сосуде перед повторным помещением в реактор ОДГ. Описанный выше способ подачи кислорода для процесса оксидегидрирования этана также относится к организации химических циклов и может привести к увеличению выхода и селективности по этилену.

Пригодные диапазоны значений молярного отношения кислорода к этану составляют от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,05 до 0,5. Указанное отношение кислорода к этану представляет собой отношение, полученное до момента соприкосновения кислорода и этана с катализатором ОДГ. Иными словами указанное отношение кислорода к этану представляет собой отношение кислорода в подаваемой реакционной смеси к этану в подаваемой реакционной смеси. Очевидно, что после соприкосновения с катализатором расходуется по меньшей мере часть кислорода и этана.

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



где:

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

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

б (для Te) равно 0 или составляет от >0 до 1, предпочтительно от 0,01 до 0,40, более предпочтительно от 0,05 до 0,30, более предпочтительно от 0,05 до 0,20, наиболее предпочтительно от 0,09 до 0,15;

с (для Nb) составляет от >0 до 1, предпочтительно от 0,01 до 0,40, более предпочтительно от 0,05 до 0,30, более предпочтительно от 0,10 до 0,25, наиболее предпочтительно от 0,14 до 0,20; и

n (для O) равно числу, которое определяется валентностью и частотой элементов, отличных от кислорода.

Количество катализатора на этапе (f) ОДГ этана не является существенным. Предпочтительно используют каталитически эффективное количество катализатора, другими словами количество, достаточное для ускорения процесса оксидегидрирования этана.

Реактор ОДГ, который можно использовать на этапе (f) ОДГ этана, может представлять собой любой реактор, включая реакторы с неподвижным слоем и псевдооживленным слоем. Преимущественно реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем.

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

На этапе (f) ОДГ этана образуется вода, которая попадает в поток газопродуктовой смеси в дополнение к требуемому этиленовому продукту. Кроме того, указанный поток газопродуктовой смеси содержит непереработанный этан и диоксид углерода. Иными словам этап (f) ОДГ этана может привести к получению газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, диоксид углерода и воду.

По меньшей мере часть потока газопродуктовой смеси, которая может быть получена на этапе (f), содержащей этилен, этан, диоксид углерода и воду, может быть отправлена на вышеупомянутый этап (b), на котором удаляют воду. Кроме того, в последнем случае по меньшей мере часть потока газопродуктовой смеси, полученной на этапе (a), может быть подана на этап (f). В указанных случаях и газопродуктовая смесь ОДМ, и газопродуктовая смесь ОДГ проходят аналогичный этап удаления воды (b).

Этап (g)

На необязательном этапе (g) данного комбинированного способа по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, которая может быть получена на этапе (f), охлаждают с целью получения жидкого потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан и диоксид углерода. Этапы (b) и (g) не являются аналогичными. Этот процесс также может именоваться шоковым охлаждением, которое может выполняться в квенчере.

На этапе (g) газопродуктовая смесь может быть охлаждена от температуры реакции до более низкой температуры, например комнатной температуры, с тем чтобы происходила конденсация воды с возможностью ее последующего удаления из газового потока (газопродуктовой смеси).

На этапе (g) путем охлаждения газопродуктовой смеси получают жидкий поток, содержащий воду, и газовый поток, содержащий этилен, этан и диоксид углерода. В случае, когда поток реакционной смеси, подаваемой на этап (g) дополнительно содержит уксусную кислоту, упомянутая уксусная кислота может быть удалена на этапе (g) вместе с водой из данного потока, предпочтительно вместе с водой в виде конденсата из данного потока. Во время или после этапа (g) для облегчения удаления уксусной кислоты может быть добавлено дополнительное количество воды.

По меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (g) и содержащего этилен, этан и диоксид углерода, может подаваться на вышеупомянутый этап (c), на котором удаляют диоксид углерода. Это показано на фиг 1, как дополнительно обсуждено ниже.

Этап (h)

На необязательном этапе (h) данного комбинированного способа по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (g) и содержащего этилен, этан и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен и этан. Этапы (c) и (h) не являются аналогичными.

Этап (h) предпочтительно выполняют с использованием одного или нескольких аминов и/или с помощью обработки щелочным раствором. Обработки щелочным раствором может быть выполнена, например, с использованием раствора гидроксида натрия. Пригодный для удаления диоксида углерода реагент может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия или амина.

По меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, может быть подана на вышеупомянутый этап (d), на котором происходит выделение потока, содержащего метан, потока, содержащего этан, и потока, содержащего этилен. Как рассматривается ниже, это показано на фиг. 2 и 3.

В вышеупомянутом 1-м варианте реализации этапа (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан, причем последний поток, содержащий этилен и этан, затем дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан. В указанном 1-м варианте реализации этапа (d) предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, подавалась на упомянутый подэтап этапа (d), на котором выделенный поток, содержащий этилен и этан, дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан. Как рассматривается ниже, это показано на фиг 3. Кроме того, в указанном 1-м варианте реализации этапа (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, может

подаваться на упомянутый подэтап этапа (d), на котором по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан. Как рассматривается ниже, это также показано на фиг 3. Примером, в котором такой вариант пригоден, является случай, когда газовый поток, полученный на этапе (h) и содержащий этилен и этан, дополнительно содержит монооксид углерода и/или метан, и/или H_2 , и/или инертный газ, например N_2 .

В вышеупомянутом 2-м варианте реализации этапа (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий этан, и поток, содержащий метан и этилен, причем последний поток, содержащий метан и этилен, затем дополнительно разделяют на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен. Предпочтительно в указанном 2-м варианте реализации этапа (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, может подаваться на упомянутый подэтап этапа (d), на котором по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, разделяют на поток, содержащий этан, и поток, содержащий метан и этилен.

Необязательный этап сушки после этапа (c)

На необязательном этапе сушки между этапами (c) и (d) из газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, может быть удалена вода, поскольку данный поток может дополнительно содержать воду, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан. Данная вода может появляться из реагента для удаления диоксида углерода, используемого на этапе (c).

В случае выполнения такого необязательного этапа сушки между этапами (c) и (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, может подаваться на данный этап сушки. Как рассматривается ниже, это показано на фиг. 2. Газовый поток, полученный на этапе (h) и содержащий этилен и этан, может дополнительно содержать воду. Данная вода может появляться из реагента для удаления диоксида углерода, используемого на этапе (h).

Необязательный этап сушки после этапа (h)

На необязательном этапе сушки после этапа (h) из газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, может быть удалена вода, поскольку данный поток может дополнительно содержать воду, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен и этан. Данная вода может появляться из реагента для удаления диоксида углерода, используемого на этапе (h). Данный необязательный этап сушки после этапа (h) и вышеупомянутый необязательный этап сушки между этапами (c) и (d) не являются аналогичными.

В случае выполнения такого необязательного этапа сушки после этапа (h) и вышеупомянутого 1-го варианта реализации этапа (d) предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть газового потока, полученного на данном этапе сушки и содержащего

этилен и этан, подавалась на упомянутый подэтап этапа (d), на котором выделенный поток, содержащий этилен и этан, дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан. Как рассматривается ниже, это показано на фиг 3. Кроме того, в случае выполнения такого необязательного этапа сушки после этапа (h) и вышеупомянутого 1-го варианта реализации этапа (d) по меньшей мере часть газового потока, полученного на данном этапе сушки и содержащего этилен и этан, может подаваться на упомянутый подэтап этапа (d), на котором получают поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан. Как рассматривается ниже, это также показано на фиг 3. Примером, в котором такой вариант пригоден, является случай, когда газовый поток, полученный на этапе (h) и содержащий этилен и этан, дополнительно содержит монооксид углерода и/или метан, и/или H_2 , и/или инертный газ, например N_2 .

Кроме того, в случае выполнения такого необязательного этапа сушки после этапа (h) и вышеупомянутого 2-го варианта реализации этапа (d) предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть газового потока, полученного на данном этапе сушки и содержащего этилен и этан, подавали на упомянутый подэтап этапа (d), на котором получают поток, содержащий этан, и поток, содержащий метан и этилен.

ГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Способ по данному изобретению представлен на фиг. 1–3.

На фиг. 1 показана схема окислительной димеризации метана (ОДМ). Данная схема ОДМ содержит блок 3 ОДМ, блок 5 конденсации воды, блок 8 удаления диоксида углерода, сушильный блок 12 и разделительные блоки 15 и 18. Данные разделительные блоки 15 и 18 представляют собой ректификационные колонны. Кроме того, на фиг. 1 также показана схема окислительного дегидрирования (ОДГ), объединенная с указанной схемой ОДМ. Указанная схема ОДГ содержит блок 22 ОДГ и блок 24 конденсации воды.

На указанной фиг. 1 поток 1, содержащий метан, и поток 2, содержащий окислитель, подают в блок 3 ОДМ, работающий в условиях ОДМ. Поток газопродуктовой смеси 4, поступающий из блока 3 ОДМ, содержит этан, этилен, метан, диоксид углерода и воду. Данный поток 4 подают в блок 5 конденсации воды. В блоке 5 конденсации воды осуществляют удаление воды путем конденсации через поток 6. На фиг. 1, поток 7, выходящий из блока 5 конденсации воды, который содержит этан, этилен, метан и диоксид углерода, подают в блок 8 удаления диоксида углерода.

Реагент для удаления диоксида углерода подают в блок 8 удаления диоксида углерода в потоке 9. Упомянутый реагент для удаления диоксида углерода может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия или амина. Блок 8 удаления диоксида углерода может содержать узел, в котором диоксид углерода удаляют водным раствором амина, и расположенный ниже по потоку модуль, в котором диоксид углерода удаляют водным раствором гидроксида натрия. Диоксид углерода удаляют с водным потоком 10. Поток 11, выходящий из блока 8 удаления диоксида углерода, который содержит этан, этилен, метан и воду, подают в сушильный блок 12. В сушильном блоке 12 воду удаляют с потоком 13. Поток 14, выходящий из сушильного

блока 12, который содержит этан, этилен и метан подают в разделительный блок 15.

В разделительном блоке 15 поток 14, содержащий этан, этилен и метан разделяют на верхний поток 16, содержащий метан и нижний поток 17, содержащий этан и этилен. Поток 17 подают в разделительный блок 18. В разделительном блоке 18 поток 17 разделяют на верхний поток 19, содержащий этилен и нижний поток 20, содержащий этан.

Поток 16, содержащий метан, возвращают в блок 3 ОДМ.

Кроме того, на указанной фиг. 1, поток 20, содержащий этан и поток 21, содержащий окислитель, подают в блок 22 ОДГ, содержащий катализатор ОДГ и работающий в условиях ОДГ. Источник кислорода, подаваемого в блок 3 ОДМ и блок 22 ОДГ, может быть аналогичным. Например, один и тот же блок генерации кислорода (не показан на фиг.1) может быть использован для генерации потоков 2 и 21. Поток 23 газопродуктовой смеси, поступающий из блока 22 ОДГ, содержит воду, этан, этилен, диоксид углерода и какое-либо количество уксусной кислоты. Указанный поток 23 подают в блок 24 конденсации воды. В блоке 24 конденсации воды воду и какое-либо количество уксусной кислоты удаляют путем конденсации с помощью потока 25.

На фиг. 1, поток 26, выходящий из блока 24 конденсации воды, который содержит этан, этилен, метан и диоксид углерода, подают в блок 8 удаления диоксида углерода, который является частью схемы ОДМ.

На фиг. 2 показана схема ОДМ и схема ОДГ, объединенная с данной схемой ОДМ. Схема ОДМ аналогична схеме ОДМ по фиг. 1. На фиг. 2 схема ОДГ содержит блок 22 ОДГ, блок 24 конденсации воды и блок 28 удаления диоксида углерода.

Способ по фиг. 2 представляет собой способ, аналогичный способу по фиг. 1, за исключением того, что поток 26, приходящий из блока 24 конденсации воды, который является частью схемы ОДГ, причем поток 35 содержит этан, этилен и диоксид углерода, не подают в блок 8 удаления углекислого газа, который является частью схемы ОДМ, а направляют в потоке 27 в блок удаления диоксида углерода 28, который является частью схемы ОДГ. Реагент для удаления диоксида углерода подают в блок 28 удаления диоксида углерода в потоке 29. Упомянутый реагент для удаления диоксида углерода может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия или амина. Блок 28 удаления диоксида углерода может содержать узел, в котором диоксид углерода удаляют водным раствором амина, и расположенный ниже по потоку модуль, в котором диоксид углерода удаляют водным раствором гидроксида натрия. Диоксид углерода удаляют с водным потоком 30. На фиг. 2, поток 31, выходящий из блока 28 удаления диоксида углерода, который содержит этан, этилен и воду, подают в сушильный блок 12, который является частью схемы ОДМ.

На фиг.3 показана схема ОДМ и схема ОДГ, объединенная с данной схемой ОДМ. Схема ОДМ аналогична схеме ОДМ по фиг. 1 и 2. На фиг. 3 схема ОДГ содержит блок 22 ОДГ, блок 24 конденсации воды, блок 28 удаления диоксида углерода и сушильный блок 33.

Способ по фиг. 3 представляет собой способ, аналогичный способу по фиг. 2, за

исключением того, что поток 31, приходящий из блока 28 удаления диоксида углерода, который является частью схемы ОДГ, причем поток 31 содержит этан, этилен и воду, не подают в сушильный блок 12, который является частью схемы ОДМ, а направляют в потоке 32 в сушильный блок 33, который является частью схемы ОДГ. В сушильном блоке 33 воду удаляют с потоком 34. Поток 35, выходящий из сушильного блока 33, содержит этан и этилен. Указанный поток 35 подают в разделительный блока 18, который является частью схемы ОДМ. В альтернативном варианте, например, в случае, когда данный поток 35 дополнительно содержит монооксид углерода и/или метан, и/или H_2 , и/или инертный газ, например N_2 , данный поток 35 может подаваться в потоке 37 в разделительный блок 15, который является частью схемы ОДМ.

На фиг. 1–3 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать один или несколько компрессоров (не показаны на фиг. 1–3), как показано в нижеследующем примере.

На фиг. 1 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать 1 компрессор. Данный компрессор может быть размещен между блоком 8 удаления диоксида углерода и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26.

Кроме того, на фиг. 1 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать 2 компрессора. Первый компрессор может быть размещен между блоком 8 удаления диоксида углерода и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26; при этом второй компрессор может быть размещен между блоком 8 удаления диоксида углерода и сушильным блоком 12. В альтернативном варианте первый компрессор может быть размещен между блоком 5 конденсации воды и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26; и при этом второй компрессор может быть размещен между блоком 24 конденсации воды и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26.

Кроме того, на фиг. 1 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать 3 компрессора. Первый компрессор может быть установлен между блоком 8 удаления диоксида углерода и сушильным блоком 12; при этом второй компрессор может быть размещен между блоком 5 конденсации воды и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26; и при этом третий компрессор может быть размещен между блоком 24 конденсации воды и точкой, в которой объединяются потоки 7 и 26.

На фиг. 2 и 3 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать 2 компрессора. Первый компрессор может быть размещен между блоком 5 конденсации воды и блоком 8 удаления диоксида углерода; при этом второй компрессор может быть размещен между блоком 24 конденсации воды и блоком 28 удаления диоксида углерода.

Кроме того, на фиг. 2 объединенная схема ОДМ и ОДГ может содержать 3 компрессора. Первый компрессор может быть размещен между блоком 5 конденсации воды и блоком 8 удаления диоксида углерода; при этом второй компрессор может быть размещен между блоком 24 конденсации воды и блоком 28 удаления диоксида углерода; при этом третий компрессор может быть помещен между сушильным блоком 12 и точкой, в которой объединяются потоки 11 и 31.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительной димеризации метана (ОДМ), включающий этапы, на которых:

(а) в реакторе осуществляют соприкосновение кислорода и метана с катализатором ОДМ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, метан, диоксид углерода и воду;

(b) по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, полученной на этапе (а), охлаждают с целью получения жидкого потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода;

(с) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (b) и содержащего этилен, этан, метан и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан;

(d) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (с) и содержащего этилен, этан и метан, извлекают поток, содержащий метан, поток, содержащий этан, и поток, содержащий этилен;

(е) по меньшей мере часть потока, полученного на этапе (d) и содержащего метан, возвращают на этап (а);

(f) в потоке, полученном на этапе (d) и содержащем этан, проводят превращение этана в этилен путем помещения этана в условия окислительного дегидрирования (ОДГ).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на этапе (f) в реакторе выполняют соприкосновение кислорода и этана из потока, полученного на этапе (d) и содержащего этан, с катализатором ОДГ, что приводит к получению на выходе реактора газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, диоксид углерода и воду, причем данный способ дополнительно включает этап, на котором:

(g) по меньшей мере часть газопродуктовой смеси, полученной на этапе (f), охлаждают с целью получения жидкого потока, содержащего воду, и газового потока, содержащего этилен, этан и диоксид углерода.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (g) и содержащего этилен, этан и диоксид углерода, подают на этап (с).

4. Способ по п. 2, дополнительно включающий этап, на котором:

(h) по меньшей мере из части газового потока, полученного на этапе (g) и содержащего этилен, этан, и диоксид углерода, удаляют диоксид углерода, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен и этан.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, подают на этап (d).

6. Способ по п. 4, отличающийся тем, что на этапе (d) выполняют разделение по меньшей мере части газового потока, полученного на этапе (с) и содержащего этилен, этан и метан на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан, и дальнейшее разделение последнего потока, содержащего этилен и этан, на поток,

содержащий этилен, и поток, содержащий этан, причем по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, подают на упомянутый подэтап этапа (d), в котором выделенный поток, содержащий этилен и этан, дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан.

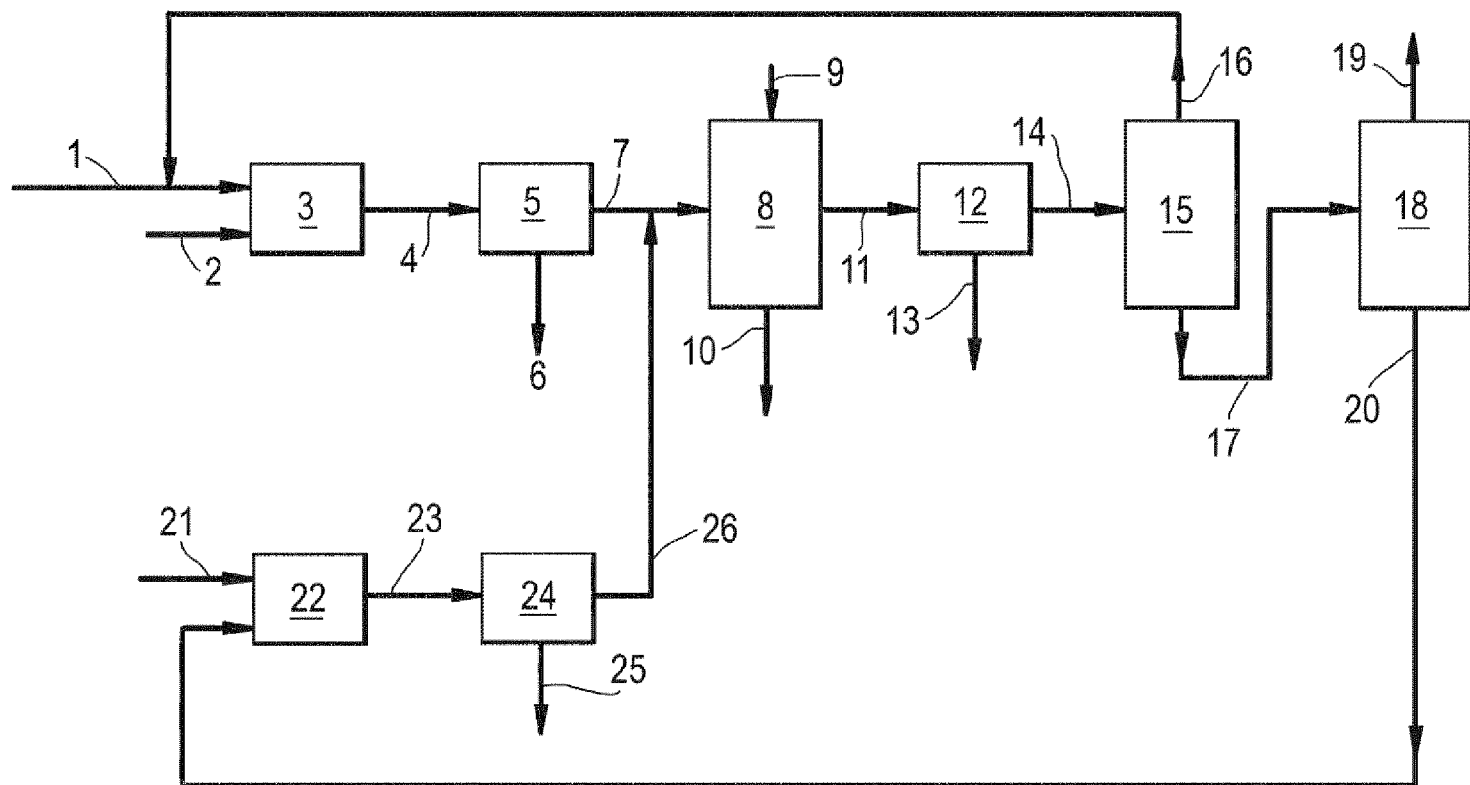
7. Способ по п. 4, отличающийся тем, что на этапе сушки между этапами (c) и (d), удаляют воду из газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, который дополнительно содержит воду, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен, этан и метан, и в котором по меньшей мере часть газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, который дополнительно содержит воду, подают на упомянутый этап сушки.

8. Способ по п. 4, отличающийся тем, что на этапе (d) выполняют разделение по меньшей мере части газового потока, полученного на этапе (c) и содержащего этилен, этан и метан, на поток, содержащий метан, и поток, содержащий этилен и этан, и выполняют дальнейшее разделение последнего потока, содержащего этилен и этан, на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан, при этом после выполнения этапа (h) на этапе сушки удаляют воду из газового потока, полученного на этапе (h) и содержащего этилен и этан, который дополнительно содержит воду, в результате чего получают газовый поток, содержащий этилен и этан, и при этом по меньшей мере часть газового потока, полученного на упомянутом этапе сушки, и содержащего этилен и этан, подают на указанный подэтап этапа (d), на котором выделенный поток, содержащий этилен и этан, дополнительно разделяют на поток, содержащий этилен, и поток, содержащий этан.

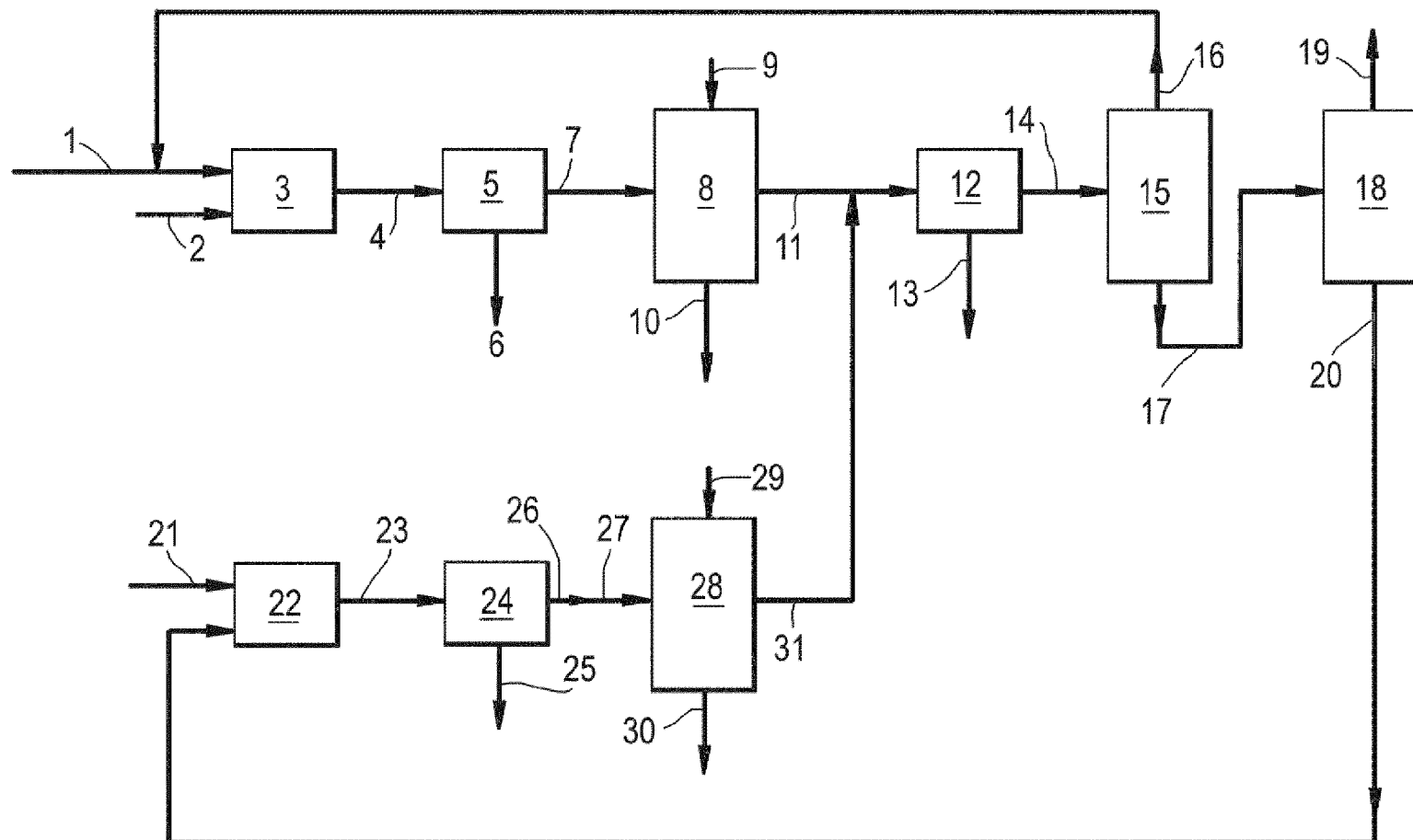
9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что на этапе (f) в реакторе осуществляют соприкосновение кислорода и этана из потока, полученного на этапе (d) и содержащего этан, с катализатором ОДГ, что приводит к получению в реакторе газопродуктовой смеси, содержащей этилен, этан, диоксид углерода и воду, и в котором по меньшей мере часть газопродуктовой смеси ректора, полученной на этапе (f) и содержащей этилен, этан, диоксид углерода и воду, подают на этап (b).

По доверенности

Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

