

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090503** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.05.28

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

(22) Дата подачи заявки
2018.08.02

(54) **ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА**

(31) 17386027.1

(32) 2017.08.16

(33) EP

(86) PCT/EP2018/070939

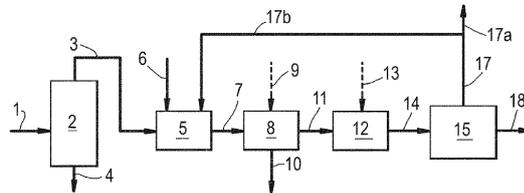
(87) WO 2019/034434 2019.02.21

(71) Заявитель:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Ван Россум Гус, Схонебек Роналд Ян,
Кальво Лаура Мариэль, Эспозито
Кассибба Ивана Даниэла, Миткидис
Георгиос, Паджанд Педжман (NL),
Сан Роман Масия Мария (QA),
Клюсенер Петер Антон Аугуст (NL)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу окислительного дегидрирования этана, включающему этапы: (а) воздействие на поток, содержащий этан, условий окислительного дегидрирования; (б) удаление воды по меньшей мере из части выходящего потока, полученного на этапе (а); (в) необязательное удаление непрореагировавшего кислорода, и/или монооксида углерода, и/или ацетилена по меньшей мере из части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, полученного на этапе (б); (г) удаление этилена по меньшей мере из части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (б) или (в), с помощью способа разделения комплексобразованием; (д) частичное и избирательное удаление диоксида углерода по меньшей мере из части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г); (е) рециркуляцию по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (д), на этап (а).



A1

202090503

202090503

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-561252EA/081

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА

Область техники

Данное изобретение относится к способу окислительного дегидрирования этана (ОДГ).

Уровень техники

Известно, что этан дегидрируют в окислительных условиях во время процесса окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ этана, включая катализаторы и другие условия процесса, описаны, например, в US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 и US20100256432. В качестве катализаторов оксидегидрирования этана могут быть использованы смешанные металлооксидные катализаторы, содержащие в качестве металлов молибден (Mo), ванадий (V), ниобий (Nb) и, необязательно, теллур (Te).

Дополнительно, известно, что диоксид углерода используется в качестве разбавителя в таких процессах ОДГ этана. Подача разбавителя, содержащего диоксид углерода, на этап ОДГ этана раскрыта, например, в US20160326070. В дополнение к этилену и воде выходящий поток, полученный на таком этапе ОДГ этана, также содержит непрореагировавший этан и диоксид углерода. Желательно рециркулировать как непрореагировавший этан, так и разбавитель на основе диоксида углерода на этап ОДГ этана. Однако, недостатком способа в US 20160326070 (см. Фиг. 1-5) является то, что диоксид углерода и непрореагировавший этан отделяют от выходящего потока после ОДГ этана на двух разных этапах. После удаления воды из выходящего потока после ОДГ этана, полученного в результате способа, изображенного на Фиг. 1 в US20160326070, диоксид углерода удаляют, например, путем очистки, и возвращают в реактор. Наконец, на этапе разделения указанного способа, этан отделяют от этилена в этаноотгонной колонне, и этан повторно возвращают в реактор отдельно от диоксида углерода.

Задачей данного изобретения является предложить способ ОДГ этана, который включает подачу диоксида углерода в качестве разбавителя на этап ОДГ этана, в котором непрореагировавший этан и разбавитель на основе диоксида углерода могут быть повторно возвращены на этап ОДГ этана, а этиленовый продукт может быть извлечен таким способом, который является технически выгодным, простым, эффективным и доступным. В частности, желательно рециркулировать как можно большее количество непрореагировавшего этана. Такой технически целесообразный способ предпочтительно приведет к снижению потребления энергии и/или снижению капитальных затрат.

Сущность изобретения

Неожиданно было обнаружено, что вышеупомянутая задача может быть достигнута путем совместного отделения непрореагировавшего этана и разбавителя на основе диоксида углерода, и в то же время извлечения этиленового продукта с помощью этапа, который включает разделение с помощью комплексообразования и который

включает контактирование по меньшей мере части потока, содержащего указанный этан, диоксид углерода и этилен, с жидким растворителем, содержащим комплексообразующий агент, причем на этом этапе образуется поток, содержащий этилен, и поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, причем из последнего потока затем частично и избирательно удаляют диоксид углерода, и полученный поток, характеризующийся пониженным содержанием диоксида углерода возвращают на этап ОДГ этана.

Соответственно, данное изобретение относится к способу окислительного дегидрирования этана, включающему этапы:

(а) воздействие на поток, содержащий этан, условий окислительного дегидрирования, включающее контактирование этана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, причем разбавитель, содержащий диоксид углерода, подают на этап (а), в результате которого образуется выходящий поток, содержащий этилен, необязательно уксусную кислоту, непрореагировавший этан, воду, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен;

(б) удаление воды из по меньшей мере части выходящего потока, полученного на этапе (а), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, а также поток, содержащий воду и необязательно уксусную кислоту;

(в) необязательное удаление непрореагировавшего кислорода и/или монооксида углерода и/или ацетилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, полученного на этапе (б), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода;

(г) удаление этилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с помощью способа разделения комплексообразованием, который включает контактирование по меньшей мере части указанного потока с жидким растворителем, содержащим комплексообразующий агент, в результате чего образуется поток, содержащий этилен, и поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода;

(д) частичное и избирательное удаление диоксида углерода из по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), в результате чего образуется поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, и характеризующийся пониженным содержанием диоксида углерода;

(е) рециркуляцию по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (д), на этап (а).

Краткое описание графических материалов

На Фиг. 1 изображен вариант реализации изобретения, охватывающий этапы от (а) до (е) способа по данному изобретению.

На Фиг. 2 изображен вариант реализации изобретения, относящийся к этапу (г) способа по данному изобретению.

Подробное описание изобретения

Способ по данному изобретению включает этапы от (а) до (е), причем этап (в) является необязательным этапом. Эти этапы и необязательные дополнительные этапы описаны более подробно ниже.

Следовательно, способ по данному изобретению включает этапы (а) и (б), необязательный этап (в) и этапы (г), (д) и (е). Указанный способ может включать один или несколько промежуточных этапов между этапами (а) и (б), между этапами (б) и (в), между этапами (в) и (г), между этапами (г) и (д) и между этапами (д) и (е). Дополнительно, указанный способ может включать один или несколько дополнительных этапов, предшествующих этапу (а) и/или следующих после этапа (е).

Хотя способ по данному изобретению и состав или поток, применяемый в указанном способе, описаны с использованием терминов «содержащий» или «включающий» один или более различных описанных этапов и компонентов, соответственно, они могут также «состоять в основном из» или «состоять из» указанных одного или более различных описанных этапов и компонентов, соответственно.

В контексте данного изобретения, в случае, если состав или поток содержит два или более компонентов, общее количество этих отобранных компонентов не должно превышать 100% об. или 100% мас.

В данном описании, «практически отсутствует» означает, что в составе или потоке не содержится какого-либо определенного количества рассматриваемого компонента.

Дополнительно, ссылка в данном описании на «свежий этан» сделана на этан, который не содержит непрореагировавший этан. Ссылка в данном описании на «непрореагировавший этан» сделана на этан, на который воздействовали условиям окислительного дегидрирования на этапе (а) способа по данному изобретению, но который не прореагировал.

Этап (а)

Этап (а) данного способа включает воздействие на поток, содержащий этан, условий окислительного дегидрирования (ОДГ), включающее контактирование этана с кислородом (O_2) в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, причем разбавитель, содержащий диоксид углерода, подают на этап (а), в результате чего образуются выходящий поток, содержащий этилен, необязательно уксусную кислоту, непрореагировавший этан, воду, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен.

На этапе (а) ОДГ этана этилен получают окислительным дегидрированием этана. Изначально образуется этилен. Однако, на этом же этапе этилен может быть окислен до уксусной кислоты. Дополнительно, на этом же этапе этилен может быть дегидрирован до

ацетилена (этина). Этан также может быть непосредственно превращен в уксусную кислоту или ацетилен. Дополнительно, на этом же этапе могут образоваться монооксид углерода (CO) и диоксид углерода (CO₂), например, при горении этана и/или этилена, и/или уксусной кислоты, и/или ацетилена.

На этапе (а) ОДГ этана в реактор могут быть поданы этан, кислород (O₂) и диоксид углерода (CO₂). Указанные компоненты могут быть поданы в реактор вместе или по отдельности. То есть, в реактор можно подавать один или более потоков исходного материала, предпочтительно газовых потоков, содержащих один или более из указанных компонентов. Например, в реактор можно подавать один поток исходного материала, содержащий кислород, этан и диоксид углерода. В альтернативном варианте, в реактор можно подавать два или более потоков исходного материала, предпочтительно газовых потоков, причем эти потоки исходного материала могут образовывать объединенный поток внутри реактора. Например, один поток исходного материала, содержащий кислород, другой поток исходного материала, содержащий этан, и еще один поток исходного материала, содержащий диоксид углерода, можно подавать в реактор отдельно. На этапе (а) ОДГ этана, этан, кислород и диоксид углерода подают в реактор предпочтительно в газовой фазе.

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

Дополнительно, на этапе (а) ОДГ этана, т.е., во время контактирования этана с кислородом в присутствии катализатора, типичные значения давления составляют 0,1-30 или 0,1-20 Бар абс. (т.е., «Бар абсолютного давления»). Дополнительно, указанное давление предпочтительно составляет от 0,1 до 15 Бар абс, более предпочтительно от 1 до 10 Бар абс., наиболее предпочтительно от 3 до 10 Бар абс. Указанное давление относится к общему давлению.

В дополнение к кислороду и этану диоксид углерода также подают на этап (а) ОДГ этана в качестве разбавителя. На этап (а) ОДГ этана могут быть поданы один или более дополнительных разбавителей, выбранных из группы, состоящей из благородных газов, азота (N₂), пара (H₂O) и метана, предпочтительно азота и метана. Однако, поскольку по данному способу диоксид углерода уже подается в качестве разбавителя на этап (а) ОДГ этана, нет необходимости добавлять какой-либо дополнительный разбавитель. Следовательно, на этап (а) ОДГ этана предпочтительно не подают никакого дополнительного разбавителя, в частности пара. Некоторое количество метана может попадать на этап (а) в качестве примеси при подаче этана на этап (а). Дополнительно, некоторое количество азота может попадать на этап (а) в качестве примеси при подаче кислорода на этап (а). В этих случаях метан и азот действуют как дополнительный разбавитель, в дополнение к углекислому газу.

Как правило, доля общего потока исходного материала на этапе (а), которая относится к разбавителю, находится в диапазоне от 5 до 90% об., предпочтительно от 25 до 75% об. Предпочтительно, в случае реактора изотермического типа доля общего потока исходного материала на этапе (а), которая относится к разбавителю, находится в диапазоне от 5 до 90% об., предпочтительно от 25 до 75% об. и более предпочтительно от 40 до 60% об. Дополнительно, в случае реактора адиабатического типа доля общего потока исходного материала на этапе (а), которая относится к разбавителю, находится предпочтительно в диапазоне от 50 до 95% об., предпочтительно от 60 до 90% об. и более предпочтительно от 70 до 85% об.

Предпочтительно, разбавитель, подаваемый на этап (а), содержит от 1 до 100% об., более предпочтительно от 5 до 100% об., более предпочтительно от 10 до 100% об., более предпочтительно от 20 до 100% об., более предпочтительно 40 до 100% об., более предпочтительно от 60 до 100% об., более предпочтительно от 80 до 100% об., более предпочтительно от 90 до 100% об., более предпочтительно от 95 до 100% об. и наиболее предпочтительно от 99 до 100% об. диоксида углерода, остаток состоит из одного или более других разбавителей, выбранных из группы, состоящей из благородных газов, азота (N_2), пара (H_2O) и метана, предпочтительно азота и метана. Разбавители, отличные от диоксида углерода, могут использоваться в любом желаемом соотношении относительно друг друга. Если один или более из указанных дополнительных разбавителей, отличных от диоксида углерода, подают на этап (а), верхний предел доли диоксида углерода в разбавителе может составлять 20% об., предпочтительно 40% об., более предпочтительно 60% об., более предпочтительно 80% об., более предпочтительно 90% об., более предпочтительно 95% об. и наиболее предпочтительно 99% об.

Кислород, подаваемый на этап (а) ОДГ этана, является окислителем, что приводит к окислительному дегидрированию этана. Указанный кислород может происходить из любого источника, такого как, например, воздух. Подходящие диапазоны молярного отношения кислорода к этану охватывают диапазоны ниже, при и выше стехиометрического молярного отношения (которое составляет 0,5 для реакции ОДГ этана); предпочтительно от 0,01 до 1,1, более предпочтительно от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,05 до 0,8, наиболее предпочтительно от 0,05 до 0,7. В одном варианте реализации изобретения молярное отношение кислорода к этану составляет от 0,05 до 0,5, более предпочтительно от 0,05 до 0,47, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,45. Дополнительно, в другом варианте реализации изобретения молярное отношение кислорода к этану составляет от 0,5 до 1,1, более предпочтительно от 0,53 до 1, наиболее предпочтительно от 0,55 до 0,9. Указанное отношение кислорода к этану представляет собой отношение перед контактированием кислорода и этана с катализатором. Т.е., указанное отношение кислорода к этану представляет собой отношение подаваемого кислорода к подаваемому этану. Очевидно, что после контактирования с катализатором по меньшей мере часть кислорода и этана расходуется. Дополнительно, указанный «этан»

в указанном молярном отношении кислорода к этану включает как свежий этан, так и рециркулированный (непрореагировавший) этан.

Предпочтительно в качестве окислителя на этапе (а) способа по данному изобретению используют чистый или практически чистый кислород (O_2). Ссылка в данном описании на «чистый или практически чистый кислород» сделана на кислород, который может содержать относительно небольшое количество одного или более загрязняющих веществ, включая, например, азот (N_2), причем количество последнего может составлять самое большее 1% об., предпочтительно, не более 7000 объемных частей на миллион (об. ч./млн.), более предпочтительно, не более 5000 об. ч./млн., более предпочтительно, не более 3000 об. ч./млн., более предпочтительно, не более 1000 об. ч./млн., более предпочтительно, не более 500 об. ч./млн., более предпочтительно, не более 300 об. ч./млн., более предпочтительно не более 200 об. ч./млн., более предпочтительно не более 100 об. ч./млн., более предпочтительно не более 50 об. ч./млн., более предпочтительно не более 30 об. ч./млн., наиболее предпочтительно не более 10 об. ч./млн.

В альтернативном варианте, однако, также можно использовать воздух или обогащенный кислородом воздух в качестве окислителя на этапе (а). Такой воздух или обогащенный кислородом воздух все еще будет содержать азот (N_2) в количестве, превышающем от 1% об. и до 78% об. (воздух), предпочтительно от 1 до 50% об., более предпочтительно от 1 до 30% об., более предпочтительно от 1 до 20% об., более предпочтительно от 1 до 10% об., наиболее предпочтительно от 1 до 5% об. Указанный азот будет действовать как дополнительный разбавитель, в дополнение к диоксиду углерода, и попадать в поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный в результате этапа разделения с помощью комплексообразования (г) по данному способу; по меньшей мере часть потока повторно возвращают на этап (а) ОДГ этана по данному способу после частичного и избирательного удаления диоксида углерода из этого потока на этапе (д).

Чтобы предотвратить накопление азота в данном способе, азот может быть удален перед рециркуляцией с этапа (е), например, с помощью трудоемкой криогенной дистилляции. Дополнительно, указанное накопление может быть предотвращено путем продувки части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода и полученного на этапе (г) или этапе (д), перед рециркуляцией, как это дополнительно описано ниже. Однако, при продувке части указанного потока часть непрореагировавшего этана теряется и не возвращается на этап (а). Следовательно, поскольку в качестве разбавителя используется диоксид углерода, который рециркулирует в данном способе, вышеописанный чистый или практически чистый кислород, предпочтительно, используется в качестве окислителя на этапе (а) способа по данному изобретению. Однако, в случае, если при подаче кислорода на этап (а) он все еще содержит относительно небольшое количество азота, такое небольшое количество азота все же можно продуть перед рециркуляцией с этапа (е) вместе с дополнительным диоксидом

углерода, полученным в результате образования диоксида углерода на этапе (а) и, возможно, на необязательном этапе (в).

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



где:

а, b, c и n представляют отношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo);

а (для V) составляет 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;

b (для Te) составляет 0 или 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;

c (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) представляет собой число, определяемое валентностью и повторяемостью элементов, отличных от кислорода.

Количество катализатора на этапе (а) ОДГ этана не является существенным. Предпочтительно, используется каталитически эффективное количество катализатора, то есть, количество, достаточное для ускорения реакции оксидегидрирования этана.

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

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

На этапе (а) ОДГ этана образуется вода, которая попадает в поток готового продукта в дополнение к целевому этиленовому продукту. Дополнительно, как упоминалось выше, на этапе (а) могут образовываться уксусная кислота, ацетилен, монооксид углерода и диоксид углерода. Дополнительно, диоксид углерода подают в качестве разбавителя на этап (а). Дополнительно, некоторое количество этана на этапе (а) остается непрогреагировавшим, и может случиться так, что не весь кислород

прореагирует на этапе (а). То есть, на этапе (а) ОДГ этана образуется выходящий поток, содержащий этилен, необязательно уксусную кислоту, непрореагировавший этан, воду, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен.

Этап (б)

Этап (б) данного способа включает удаление воды из по меньшей мере части выходящего потока, полученного на этапе (а), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, и поток, содержащий воду и необязательно уксусную кислоту.

На этапе удаления воды (б), воду предпочтительно удаляют конденсацией. Вода из выходящего потока, полученного на этапе (а), может быть сконденсирована путем охлаждения указанного выходящего потока до более низкой температуры, например, до комнатной температуры, после чего сконденсированная вода может быть отделена, в результате чего образуется жидкий поток, содержащий сконденсированную воду.

На этапе удаления воды (б) температура может составлять от 10 до 150 °С, например, от 20 до 80 °С. На указанном этапе (б) температура предпочтительно составляет по меньшей мере 10 °С или по меньшей мере 20 °С, или по меньшей мере 30 °С. Дополнительно, на указанном этапе (б) температура предпочтительно 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.

Дополнительно, на этапе удаления воды (б), типичные давления составляют 0,1-30 или 0,1-20 Бар абс. (т.е., «Бар абсолютного давления»). Дополнительно, указанное давление предпочтительно составляет от 0,1 до 15 Бар абс, более предпочтительно от 1 до 10 Бар абс., наиболее предпочтительно от 3 до 10 Бар абс. Указанное давление относится к общему давлению.

В случае, если поток, подаваемый на этап удаления воды (б), дополнительно содержит уксусную кислоту, указанная уксусная кислота может быть удалена вместе с водой из указанного потока на этапе удаления воды (б), предпочтительно вместе с водой, конденсируемой из указанного потока. В течение или после этапа удаления воды (б), для облегчения удаления любого количества уксусной кислоты может быть добавлена дополнительная вода.

Следовательно, на этапе удаления воды (б) образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, и поток, содержащий воду и необязательно уксусную кислоту. Последний поток может представлять собой жидкий поток, содержащий сконденсированную воду и, необязательно, уксусную кислоту.

Необязательный этап (в)

Необязательный этап (в) данного способа включает необязательное удаление непрореагировавшего кислорода и/или монооксида углерода и/или ацетилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, полученного на этапе (б), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода.

В случае если поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (б), дополнительно содержит непрореагировавший кислород и/или монооксид углерода, и/или ацетилен, эти дополнительные компоненты могут быть удалены на необязательном этапе (в) перед этапом разделения с помощью комплексообразования (г). В альтернативном варианте, эти дополнительные компоненты могут быть удалены во время и/или после этапа разделения с помощью комплексообразования (г), как дополнительно описано ниже. Однако, предпочтительно удалять эти дополнительные компоненты перед этапом разделения с помощью комплексообразования (г), чтобы предотвратить любые трудности при их удалении во время и/или после разделения с помощью комплексообразования. Например, ацетилен может образовывать прочную связь с комплексообразующим агентом на этапе (г). Следовательно, удаление любого количества ацетилена на необязательном этапе (в) успешно предотвращает потенциальные проблемы, связанные с присутствием ацетилена на этапе (г). Аналогично, в дополнение к целевому этиленовому продукту на этапе (г) монооксид углерода также может образовывать комплексные соединения с комплексообразующим агентом. Монооксид углерода образует устойчивые комплексные соединения с Cu (I), который может находиться в комплексообразующем агенте, используемом на этапе (г). Наконец, кислород может окислять металл, например Cu (I), из соли металла или комплексного соединения металла, который можно использовать в качестве комплексообразующего агента на этапе (г). Следовательно, также предпочтительным является удаление любого непрореагировавшего кислорода и/или монооксида углерода перед этапом разделения с помощью комплексообразования (г).

На необязательном этапе (в) данного способа любое количество ацетилена может быть удалено любым известным способом. Например, ацетилен может быть удален путем селективного гидрирования или процесса абсорбции, в котором используются ацетон или диметилформамид. Водород (H_2) представляет собой гидрирующий агент, который можно использовать для гидрирования ацетилена в этилен. Дополнительно, предпочтительно использовать селективный катализатор гидрирования ацетилена, который в большей степени способствует катализируемому гидрированию ацетилена в этилен по сравнению с гидрированием этилена в этан.

Дополнительно, на необязательном этапе (в) данного способа любой непрореагировавший кислород и/или монооксид углерода также может быть удален любым известным способом. Например, непрореагировавший кислород и монооксид углерода могут быть удалены каталитическим окислением монооксида углерода в

диоксид углерода, при котором предпочтительно используется катализатор окисления, содержащий платину или палладий (см., например, вышеупомянутый US20160326070). Соответственно, в случае, когда на необязательном этапе (в) удаляют как ацетилен, так и непрореагировавший кислород и монооксид углерода, это можно сделать, выполнив сначала описанное выше селективное гидрирование ацетилена с помощью водорода в качестве агента гидрирования, а затем вышеописанное окисление монооксида углерода в диоксид углерода, так что любой остаточный водород может реагировать с кислородом с образованием воды.

В альтернативном варианте, на необязательном этапе (в) непрореагировавший кислород и монооксид углерода могут быть сначала удалены дистилляцией, например, криогенной дистилляцией, с последующим описанным выше селективным гидрированием ацетилена с помощью водорода в качестве агента гидрирования. Дополнительно, можно сначала выполнить вышеописанное селективное гидрирование ацетилена с помощью водорода в качестве агента гидрирования с последующей дистилляцией для удаления непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и любого остаточного водорода.

Однако в вышеописанных случаях применение нескольких этапов для удаления непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и ацетилена перед этапом разделения с помощью комплексообразования (г) является трудоемким. Было обнаружено, что в одном варианте реализации необязательного этапа (в) данного способа, в случае, когда поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (б), дополнительно содержит непрореагировавший кислород, монооксид углерода и необязательно ацетилен, эти дополнительные компоненты успешно удаляют преимущественно в одном этапе окислением монооксида углерода и любого количества ацетилена с образованием диоксида углерода. Следовательно, в указанном предпочтительном варианте реализации изобретения, необязательный этап (в) включает необязательное удаление непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и необязательно ацетилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и необязательно ацетилен, полученного на этапе (б), причем монооксид углерода и необязательно ацетилен окисляются до диоксида углерода, что приводит к образованию потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода. Как и в случае любого окисления углеводородов, например, ацетилена, в указанном предпочтительном варианте реализации изобретения вода образуется в случае присутствия ацетилена.

В указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) непрореагировавший кислород может успешно использоваться для окисления как монооксида углерода, так и ацетилена в диоксид углерода. Нет никакой необходимости добавлять дополнительный окислитель или любой другой химический реагент, такой как водород, который можно использовать в качестве гидрирующего агента для гидрирования ацетилена, как это описано выше. Дополнительно, в указанном предпочтительном

варианте реализации изобретения также нет какой-либо необходимости применять трудоемкий этап дистилляции (криогенной) для удаления непрореагировавшего кислорода, монооксида углерода и любого количества водорода.

В указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в), температура может варьироваться в широких пределах и, как правило, составляет от 20 до 500 °С и может составлять от 50 до 500 °С или от 100 до 400 °С. Предпочтительно, на указанном этапе (в) температура находится в диапазоне от 100 до 400 °С, более предпочтительно от 150 до 300 °С, более предпочтительно от 170 до 260 °С, наиболее предпочтительно от 200 до 260 °С. На указанном этапе (в), температура может составлять по меньшей мере 20 °С, или по меньшей мере 50 °С, или по меньшей мере выше, чем 100 °С, или по меньшей мере 110 °С, 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. Дополнительно, на указанном этапе (в) температура может составлять 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.

Дополнительно, в указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) типичные давления составляют 0,1-30 или 0,1-20 Бар абс. (то есть «Бар абсолютного давления»). Дополнительно, указанное давление предпочтительно составляет от 0,1 до 15 Бар абс., более предпочтительно от 1 до 8 Бар абс., наиболее предпочтительно от 2 до 7 Бар абс. Указанное давление относится к общему давлению.

Дополнительно, в указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) дополнительный кислород может подаваться на указанный этап (в). Такой дополнительный кислород добавляют в дополнение к кислороду из потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и необязательно ацетилен, который подают на указанный этап (в). Такой дополнительный кислород может потребоваться в случае, когда этот поток не содержит непрореагировавший кислород в количестве, достаточном для окисления всего монооксида углерода и любого количества ацетилена из того же потока до диоксида углерода. Такой дополнительный кислород можно добавлять непосредственно или опосредовано на этап (в), в частности, в любой момент до и/или во время проведения этапа (в).

В указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) кислород, монооксид углерода и необязательно ацетилен удаляют из потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, непрореагировавший кислород, монооксид углерода и необязательно ацетилен, путем окисления монооксида углерода и любого количества ацетилена до диоксида углерода. Т.е., непрореагировавший кислород из этого потока используется для окисления монооксида углерода и любого количества ацетилена до диоксида углерода. Как указано выше, дополнительный кислород может подаваться для полного превращения всего монооксида углерода и ацетилена (если он присутствует) в диоксид углерода. Такое окисление может также упоминаться как горение. Следовательно, указанный этап (в) приводит к получению потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода.

Также предусматривается, что в случае, когда ацетилен получают на этапе (а) ОДГ этана, удаление такого ацетилена может быть частью указанного предпочтительного варианта реализации необязательного этапа (в), после этапа удаления воды (б), но до вышеописанного этапа окисления, в частности посредством гидрирования ацетилена в этилен, как это описано выше.

Соответственно, в предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) кислород может быть удален в такой степени, что поток, полученный на указанном этапе (в), не содержит кислорода или содержит остаточное количество кислорода, которое составляет не более 10000 объемных частей на миллион (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. от общего объема потока, полученного на указанном этапе (в). Дополнительно, соответственно, в предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в), монооксид углерода и любое количество ацетилена могут быть удалены в такой степени, что поток, полученный на указанном этапе (в), не содержит монооксида углерода и ацетилена или содержит остаточное количество монооксида углерода и ацетилена, 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 объемных частей на миллион (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. от общего объема потока, полученного на указанном этапе (в).

Указанный предпочтительный вариант реализации необязательного этапа (в) может проводиться в присутствии катализатора, предпочтительно катализатора окисления. Соответственно, указанный катализатор окисления катализирует окисление монооксида углерода и любого количества ацетилена до диоксида углерода. В частности, указанный катализатор окисления предпочтительно катализирует превращение монооксида углерода и любого количества ацетилена и кислорода в диоксид углерода посредством окисления монооксида углерода и любого количества ацетилена до диоксида углерода.

В указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) может быть использован любой катализатор окисления, который катализирует окисление монооксида углерода в диоксид углерода. Например, на указанном этапе (в) 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 количества ацетилена до диоксида углерода.

Предпочтительно, вышеуказанный катализатор окисления, который может быть использован в указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в), содержит переходный металл. Более предпочтительно, указанный катализатор содержит один или более 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 более металлов, выбранных из группы, состоящей из никеля, меди, цинка, платины и рутения, еще более предпочтительно, один или более 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 металл(ы) описан(ы) выше; например, катализатор, содержащий оксид меди и, необязательно, оксид цинка. Катализатор может представлять собой катализатор на носителе, в котором один или более из указанных металлов находятся на носителе, или катализатор без носителя. В случае, когда катализатор представляет собой катализатор на носителе, носителем может быть любой носитель, например оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния, диоксид циркония или карбид кремния, предпочтительно оксид алюминия. Дополнительно, катализатор на носителе может иметь любую форму, включая таблетки и экструдаты, или он может быть нанесен на подложку.

В некоторых случаях, в указанном предпочтительном варианте реализации необязательного этапа (в) может оказаться невозможным или нежелательным полное удаление кислорода, монооксида углерода и необязательно ацетилена путем окисления монооксида углерода и необязательно ацетилена до диоксида углерода с помощью непрореагировавшего кислорода и любого дополнительного кислорода, как это описано выше. Если это так, и если после указанного окисления желательно удалить любое оставшееся количество кислорода и/или монооксида углерода, и/или ацетилена, то, как часть указанного предпочтительного варианта реализации необязательного этапа (в) 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 ацетилен.

Этап (г)

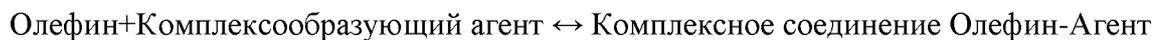
Этап (г) данного способа включает удаление этилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с помощью способа разделения комплексобразованием, который включает контактирование по меньшей мере части указанного потока с жидким растворителем, содержащим комплексобразующий агент, что приводит к образованию потока, содержащего этилен, и потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода.

На этапе (г) данного способа, по меньшей мере часть потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), подвергают способу разделения с помощью комплексобразования. В таком способе разделения с помощью комплексобразования олефины (этилен) могут быть селективно удалены из неолефинов (непрореагировавший этан). В данном изобретении этилен не только успешно селективно отделяют от непрореагировавшего этана методом разделения с помощью комплексобразования, но также и от разбавителя на основе диоксида углерода, который может присутствовать в относительно большом количестве и который также необходимо рециркулировать, так же как и непрореагировавший этан. При подаче на этап (г) данного способа количество диоксида углерода от общего количества этилена, непрореагировавшего этана и диоксида углерода может составлять от 1 до 99% об., предпочтительно от 5 до 95% об., более предпочтительно от 10 до 90% об., более предпочтительно от 20 до 85% об., более предпочтительно от 30 до 80% об., более предпочтительно от 40 до 75% об., наиболее предпочтительно от 50 до 70% об. Дополнительно, указанное количество диоксида углерода может составлять по меньшей мере 1% об. или по меньшей мере 5% об., или по меньшей мере 10% об., или по меньшей мере 20% об., или по меньшей мере 30% об., или по меньшей мере 40% об., или по меньшей мере 50% об. Дополнительно, указанное количество диоксида углерода может составлять не более 99% об. или не более 95% об., или не более 90% об., или не более 85% об., или не более 80% об., или не более 75% об., или не более 70% об.

В данном изобретении вышеупомянутый способ разделения с помощью комплексобразования включает контактирование по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с жидким растворителем, содержащим комплексобразующий агент. Комплексобразующий агент растворен в указанном жидком растворителе. То есть, способ разделения с помощью комплексобразования на этапе (г) данного способа включает так называемое разделение с помощью комплексобразования и абсорбции. При таком разделении с помощью комплексобразования и абсорбции этилен

предпочтительно образует комплексное соединение с комплексообразующим агентом, который растворен в жидком растворителе.

Как правило, при разделении с помощью комплексообразования олефинов используется комплексообразующий агент для селективного образования обратимого комплексного соединения, предпочтительно комплексного соединения с π -связью, с олефинами:



Обратимость реакции комплексообразования позволяет связывать и высвобождать олефин путем смещения направления равновесия реакции. Прямой реакции комплексообразования способствуют более высокое парциальное давление олефина и более низкая температура, тогда как обратной реакции десорбции способствует более низкое парциальное давление олефина и более высокая температура. Следовательно, цикл комплексообразования/десорбции можно создать, изменяя давление, температуру или и то, и другое.

Предпочтительно, в данном изобретении этап разделения с помощью комплексообразования (г) включает следующий цикл подэтапов:

(г1) контактирование по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с жидким растворителем, содержащим комплексообразующий агент, в результате чего образуется поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, по меньшей мере часть которого подают на этап (д), и жидкий поток, содержащий растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена; и

(г2) десорбция комплексного соединения этилена из по меньшей мере части жидкого потока, содержащего растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, полученного на этапе (г1), в результате чего образуется поток, содержащий десорбированный этилен, и жидкий поток, содержащий растворитель и комплексообразующий агент; и

(г3) рециркуляция по меньшей мере части жидкого потока, содержащего растворитель и комплексообразующий агент, полученного на этапе (г2), на этап (г1).

На этапе (г) данного способа подходящий комплексообразующий агент представляет собой агент, который селективно и обратимо образует комплексное соединение с этиленом, и не образует или практически не образует комплексное соединение с непрореагировавшим этаном и диоксидом углерода. Комплексообразующий агент может находиться в виде соли металла или комплексного соединения металла, который растворим в жидком растворителе. Могут применяться соли или соединения серебра (I) или меди (I), либо сами по себе, либо в сочетании с другим металлом, а именно алюминием. Комплексообразующий агент предпочтительно представляет собой соль металла, которая предпочтительно дополнительно содержит ион серебра (I) или ион меди (I), более предпочтительно ион серебра (I). Необязательно, может применяться смесь комплексообразующих агентов, например, смесь солей меди и серебра.

Подходящие соли, содержащие ионы серебра (I), включают нитрат серебра, тетрафторборат серебра, гексафторсиликат серебра, гидрокситрифторборат серебра, трифторацетат серебра, перхлорат серебра, трифлат серебра ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-\text{Ag}^+$) и гексафторантимонат серебра (V) ($\text{SbF}_6^-\text{Ag}^+$). Подходящие соли, содержащие ионы меди (I), включают нитрат меди; галогениды меди, а именно хлорид меди; сульфат меди; сульфонат меди; карбоксилаты меди; соли меди с фторкарбоновыми кислотами, а именно трифторацетат меди и перфторацетат меди; фторированный ацетилацетонат меди; гексафторацетилацетонат меди; додецилбензолсульфонат меди; галогениды меди и алюминия, а именно тетрахлорид алюминия и меди; $\text{CuAlCH}_3\text{Cl}_3$; $\text{CuAlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$; цианотрихлорид алюминия и меди. Нитрат серебра является наиболее предпочтительным комплексообразующим агентом.

Концентрация комплексообразующего агента в жидком растворителе должна быть такой, чтобы практически весь комплексообразующий агент растворялся в этом растворителе, что зависит от (максимальной) растворимости указанного агента в указанном растворителе. Например, нитрат серебра имеет растворимость (в воде) 10,9 молей (75,4% мас.) при 35 °С. Как правило, концентрация комплексообразующего агента может составлять от 1 до 10 молей, более предпочтительно от 1 до 8 молей, более предпочтительно от 1 до 6 молей, более предпочтительно от 2 до 5 молей, наиболее предпочтительно от 2,5 до 4 молей.

Любой подходящий жидкий растворитель или смесь жидких растворителей можно использовать на этапе (г) для растворения комплексообразующего агента. В данном описании ссылка «жидкий растворитель» сделана на растворитель, который находится в жидком состоянии при температуре 25 °С и давлении 1 атмосфера. Предпочтительно, указанный жидкий растворитель представляет собой воду, органический растворитель, ионную жидкость или их смесь. Вода является наиболее предпочтительной.

Воду можно использовать в качестве растворителя для солей серебра или меди, тогда как углеводородные растворители, а именно ароматические растворители, можно использовать для солей, которые содержат органические лиганды. Вода является предпочтительным растворителем, потому что этан и другие неолефины, а именно азот, чрезвычайно трудно растворимы в водных растворах. Напротив, этан имеет более высокую растворимость в углеводородных растворителях. Олефины, а именно этилен, обладают достаточной растворимостью в воде, чтобы массоперенос к растворенному комплексообразующему агенту происходил с приемлемой скоростью.

Как упоминалось выше, жидкий растворитель, который предназначен для растворения комплексообразующего агента, может представлять собой ионную жидкость. Как определено Wasserscheid и Keim в «*Angewandte Chemie*, 2000, 112, стр. 3926-3945», ионные жидкости представляют собой соли, которые плавятся при относительно низкой температуре. Следовательно, ионные жидкости уже являются жидкими при относительно низких температурах. Кроме того, они, как правило, не горючи и не имеют измеримого

давления паров. В данном описании «ионная жидкость» означает соль, которая имеет температуру плавления или диапазон плавления ниже 100 °С.

Ионные жидкости образуются из положительных ионов и отрицательных ионов (катионов и анионов, соответственно), но в целом имеют нейтральный заряд. Положительные, а также отрицательные ионы являются преимущественно одновалентными, но также возможны многовалентные анионы и/или катионы, которые имеют до пяти, предпочтительно до четырех, особенно предпочтительно до трех и особенно предпочтительно до двух электрических зарядов. Заряды внутри соответствующих ионов либо локализованы, либо делокализованы.

В случае, когда в данном изобретении ионная жидкость используется для растворения комплексообразующего агента, указанная ионная жидкость может содержать катион, который представляет собой ион N, N'-диалкилимидазолия или ион N-алкилпиридиния, предпочтительно ион N, N'-диалкилимидазолия.

Алкильные группы в вышеупомянутом ионе N, N'-диалкилимидазолия и ионе N-алкилпиридиния могут представлять собой C₁-C₁₀-алкильные группы, предпочтительно C₁-C₄-алкильные группы. Примерами подходящих C₁-C₁₀-алкильных групп являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, 2,4,4-триметилпентил и децил. Предпочтительно, катион в ионной жидкости представляет собой ион N, N'-диалкилимидазолия, предпочтительно ион N, N'-диалкилимидазолия, причем алкильные группы представляют собой C₁-C₁₀-алкильные группы, как это описано выше, предпочтительно C₁-C₄-алкильные группы, как это описано выше.

Особенно предпочтительным ионом N, N'-диалкилимидазолия является ион 1-бутил-3-метилимидазолия (ион БМИМ). Другим особенно предпочтительным ионом N, N'-диалкилимидазолия является ион 1,3-диметилимидазолия (ион ДМИМ). Еще одним особенно предпочтительным ионом N, N'-диалкилимидазолия является ион 1-этил-3-метилимидазолия (ион ЭМИМ).

В случае, когда в данном изобретении ионная жидкость используется для растворения комплексообразующего агента, указанная ионная жидкость может содержать анион, выбранный из группы, состоящей из тетрафторборат-иона (BF₄⁻), алкоксифосфонат-ионов, алкилсульфонат-ионов, гексафторфосфат-иона (PF₆⁻) и амид-ионов. Более предпочтительно, указанный анион выбирают из группы, состоящей из тетрафторборат-иона, алкоксифосфонат-ионов и амид-ионов. Наиболее предпочтительно, указанный анион представляет собой тетрафторборат-ион.

Вышеупомянутый алкоксифосфонат-ион имеет формулу RO-PH(=O)O⁻, где R представляет собой алкильную группу, предпочтительно C₁-C₁₀-алкильную группу, более предпочтительно C₁-C₄-алкильную группу. Примерами подходящих C₁-C₁₀-алкильных групп являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, 2,4,4-триметилпентил и децил. Особенно предпочтительным алкоксифосфонат-ионом является метоксифосфонат-ион.

Вышеупомянутый алкилсульфонат-ион имеет формулу $RS(=O)_2O^-$, где R представляет собой алкильную группу, предпочтительно C_1 - C_{10} -алкильную группу, более предпочтительно C_1 - C_4 -алкильную группу. Примерами подходящих C_1 - C_{10} -алкильных групп являются метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, 2,4,4-триметилпентил и децил.

Вышеупомянутый амидный ион имеет формулу $R-N-R'$, где R и R' могут быть одинаковыми или разными, и предпочтительно электроноакцепторными заместителями. Как правило, электроноакцепторные заместители представляют собой заместители, которые оттягивают электроны от обогащенного электронами участка в молекуле, в данном случае от обогащенного электронами атома азота в указанном амидном ионе. Предпочтительно, R и R' выбирают из группы, состоящей из циано и алкансульфонила.

Особенно предпочтительным амидным ионом является дицианамидный ион, т.е., ион указанной формулы $R-N-R'$, где R и R' являются циано.

Указанный алкансульфонильный заместитель в указанном амидном ионе имеет формулу $RS(=O)_2^-$, где R представляет собой алкильную группу, предпочтительно C_1 - C_{12} -алкильную группу, более предпочтительно C_1 - C_4 -алкильную группу, например метил, этил или н-бутил. Указанные алкильные группы могут быть линейными или разветвленными. Дополнительно, указанная алкильная группа может быть замещена одним или более атомами галогена. Указанный алкансульфонильный заместитель предпочтительно представляет собой тригалогенметансульфонильный заместитель, который имеет формулу $CX_3-S(=O)_2^-$, где X представляет собой атом галогена, выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода. Более предпочтительно, указанный атом галогена представляет собой фтор. Наиболее предпочтительно, указанный тригалогенметансульфонильный заместитель представляет собой трифторметансульфонил ($CF_3-S(=O)_2^-$).

В случае, когда в данном изобретении для растворения комплексообразующего агента используется ионная жидкость, ионная жидкость предпочтительно содержит ион N, N'-диалкилимидазолия, описанный выше, в качестве катиона, и ион тетрафторбората в качестве аниона. Предпочтительно, указанный ион N, N'-диалкилимидазолия представляет собой ион 1-бутил-3-метилимидазолия или ион 1-этил-3-метилимидазолия, более предпочтительно ион 1-бутил-3-метилимидазолия.

Подходящие ионные жидкости, которые можно использовать для растворения комплексообразующего агента, в общем, описаны в "Potential of Silver-Based Room-Temperature Ionic Liquids for Ethylene/Ethane Separation", Galan Sanchez et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, pages 10650-10656, в частности в Таблице 1 указанной статьи, раскрытие которой включено в данный документ посредством ссылки. Дополнительные подходящие ионные жидкости описаны в "Olefin Paraffin Separation Using Ionic Liquids", Goodrich, Cat. Rev., 2015, 28, pages 9-13, раскрытие которой включено в данный документ посредством ссылки. Дополнительные подходящие ионные жидкости раскрыты в

WO201108664, WO200359483, WO200198239 и GB2383328, раскрытия которых включены в данный документ посредством ссылки.

Дополнительно, предусматривается, что на этапе разделения с помощью комплексообразования (г) по данному способу в качестве жидкого растворителя, содержащего комплексообразующий агент, используется ионная жидкость. В таком случае ионная жидкость одновременно является как указанным жидким растворителем, так и указанным комплексообразующим агентом. Предпочтительно, такая ионная жидкость содержит ион серебра (I) или ион меди (I), более предпочтительно ион серебра (I). Дополнительно, анион в такой ионной жидкости может представлять собой анион, описанный выше. Примеры таких ионных жидкостей, которые могут быть использованы таким образом, представляют собой бис(трифторметансульфонил)амид серебра (I), который имеет формулу $[(CF_3-S(=O)_2)_2N]^- Ag^+(Ag[NTf_2])$, и трис(перфторэтил)трифторфосфат серебра (I), имеющий формулу $[(CF_3CF_2)_3F_3P]^- Ag^+(Ag[FAP])$. Эти и другие подходящие ионные жидкости, содержащие ионы серебра (I), описаны в “Liquid silver tris(perfluoroethyl) trifluoro phosphate salts as new media for propene/propane separation”, Pliquette et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, pages 28242-28253. Однако, для этих ионных жидкостей все еще предпочтительно добавлять дополнительный жидкий растворитель, например другую ионную жидкость, которая не содержит ион металла в качестве катиона, с целью сжижения и/или разбавления ионной жидкости, содержащей ион металла.

В дополнение к комплексообразующему агенту жидкий растворитель может содержать модификатор или смесь модификаторов, а именно кислоту, соль, которая не образует комплексных соединений, окислитель или органическое соединение с функциональными группами. Такой модификатор может быть использован для увеличения растворимости и/или стабильности комплексообразующего агента в растворителе. Подходящими примерами кислотных модификаторов являются азотная кислота (HNO_3) и фторборная кислота (HBF_4). Дополнительно, такой кислотный модификатор, особенно азотная кислота, может снижать физическую растворимость диоксида углерода в жидком растворителе, что успешно упрощает отделение диоксида углерода от этилена на этапе разделения с помощью комплексообразования (г). В случае, когда в данном изобретении для растворения комплексообразующего агента используется ионная жидкость, предпочтительно, чтобы анион кислотного модификатора (например, HBF_4) соответствовал аниону ионной жидкости.

Нитрат серебра является наиболее предпочтительным комплексообразующим агентом при практической реализации данного изобретения. Нитрат серебра обладает высокой растворимостью и очень стабилен в воде. Дополнительно, любое элементарное серебро, которое может быть образовано, может быть легко преобразовано в нитрат серебра с помощью небольшого количества азотной кислоты. Следовательно, на этапе (г) данного изобретения предпочтительно используется водный раствор, который содержит

нитрат серебра в качестве комплексообразующего агента. Этот водный раствор предпочтительно дополнительно содержит азотную кислоту в качестве модификатора.

На вышеупомянутом этапе комплексообразования (г1) по меньшей мере часть потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), контактирует с жидким растворителем, содержащим комплексообразующий агент. Парциальное давление этилена на указанном этапе (г1) может составлять от 0,5 до 30 Бар, более предпочтительно от 1 до 20 Бар, наиболее предпочтительно от 2 до 10 Бар. Парциальное давление этилена на этапе (г1) может быть по меньшей мере примерно таким же, как парциальное давление этилена в потоке, содержащем этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученном на этапе (б) или (в), или выше. Предпочтительно, парциальное давление этилена увеличивают перед этапом (г1), например, посредством сжатия в компрессоре. Дополнительно, температура жидкого растворителя, подаваемого на указанный этап (г1), предпочтительно составляет ниже 50 °С, более предпочтительно ниже 40 °С и может составлять от -20 до 75 °С, более предпочтительно от 0 до 50 °С, наиболее предпочтительно от 10 до 40 °С. На этапе (г1) чрезмерного повышения температуры можно избежать за счет внутреннего охлаждения.

Этап (г1) может проводиться в колонне с противотоком. Предпочтительно, по меньшей мере часть потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), подают в нижнюю часть указанной колонны, а жидкий растворитель, содержащий комплексообразующий агент, подают в верхнюю часть указанной колонны. Указанная колонна может содержать насадку или тарелки, предпочтительно насадку. Степень извлечения этилена на этапе комплексообразования (г1) составляет предпочтительно более 95%, более предпочтительно более 98%.

На вышеупомянутом этапе десорбции (г2) комплексное соединение этилена десорбируется из по меньшей мере части жидкого потока, содержащего растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, и полученного на этапе (г1). В данном изобретении на десорбцию на этапе (г2) может влиять снижение парциального давления этилена или повышение температуры, или оба способа. Комбинация, включающая снижение парциального давления этилена и повышение температуры, является предпочтительной. Общее давление на указанном этапе (г2) может составлять от 1 мБар до 5 Бар, более предпочтительно от 1 мБар до 3 Бар, наиболее предпочтительно от 0,5 до 1,5 Бар. Дополнительно, температура потока жидкости, подаваемого на указанный этап (г2), может составлять от 55 до 130 °С, более предпочтительно от 65 до 130 °С, наиболее предпочтительно от 80 до 120 °С. Предпочтительно, температуру упомянутого жидкого потока повышают перед подачей на этап (г2), например, с помощью нагревания. Степень извлечения этилена на этапе десорбции (г2) составляет предпочтительно более 95%, более предпочтительно более 98%. Жидкий поток, содержащий растворитель и комплексообразующий агент,

полученный на этапе десорбции (г2), возвращают на этап комплексообразования (г1), предпочтительно после охлаждения.

На вышеупомянутом этапе комплексообразования (г1) часть непрореагировавшего этана и диоксида углерода физически абсорбируется (растворяется) в жидком растворителе, а не образует комплексные соединения с комплексообразующим агентом (в данном документе это именуется «абсорбированным» непрореагировавшим этаном и диоксидом углерода). В случае, когда жидкий поток, полученный на этапе (г1), содержит растворитель, комплексообразующий агент, комплексное соединение этилена, абсорбированный непрореагировавший этан и диоксид углерода, предпочтительным является отделение указанного непрореагировавшего этана и диоксида углерода от указанного жидкого потока перед подачей его на этап десорбции (г2). В таком случае, абсорбированный непрореагировавший этан и диоксид углерода предпочтительно удаляют из по меньшей мере части указанного жидкого потока путем контактирования с потоком, содержащим этилен, в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, по меньшей мере часть которого подают на этап (г1), и жидкий поток, содержащий растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, по меньшей мере часть которого подают на этап (г2). Предпочтительно, на упомянутом этапе очистки парциальное давление этилена и температура практически не изменяют, чтобы избежать преждевременной десорбции перед этапом (г2).

Вышеупомянутый этап очистки можно проводить в противоточной колонне. Предпочтительно, по меньшей мере часть жидкого потока, полученного на этапе (г1), подают в верхнюю часть указанной колонны, а очищающий поток, содержащий этилен, подают в нижнюю часть указанной колонны.

Если ацетилен образуется на этапе (а) ОДГ этана и не удаляется на необязательном этапе (в), ацетилен может присутствовать в исходном материале, подаваемом на этап разделения с помощью комплексообразования (г). Как упоминалось выше, ацетилен может образовывать прочную связь с комплексообразующим агентом на этапе (г). Алкины, которые содержат активный водород, могут образовывать соединения ацетилида серебра или меди, которые имеют ограниченную растворимость в водном растворе и не разлагаются во время десорбции, поэтому они могут накапливаться до выпадения в осадок. Это приводит к потреблению комплексообразующего агента, может мешать потоку и создавать угрозу безопасности. Эти осадки чувствительны к детонации, особенно в сухом состоянии, поэтому необходимо принимать меры предосторожности для их эффективного устранения. Одним из способов решения этой проблемы является поддержание концентрации ацетилида серебра на безопасном уровне с помощью перманганата серебра в качестве окислителя. Небольшой боковой поток может быть выведен из десорбера и нагрет, например, до 75 °С в условиях частичного вакуума. Твердый перманганат серебра добавляют для разрушения ацетилида, который образует диоксид углерода и свободный ион серебра. Полученный диоксид марганца осаждается и

отфильтровывается из раствора. Это приводит к восстановлению серебра без добавления постороннего иона. Данные и обработка ацетилидов серебра приведены в патенте США №4174353, описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Если монооксид углерода образуется на этапе (а) ОДГ этана и не удаляется на необязательном этапе (в), монооксид углерода может находиться в исходном материале, подаваемом на этап разделения с помощью комплексообразования (г). Как упоминалось выше, вместе с целевым этиленовым продуктом монооксид углерода также может образовывать комплексное соединение с комплексообразующим агентом на этапе (г). Монооксид углерода образует устойчивые комплексные соединения с Cu (I) , который может находиться в комплексообразующем агенте, используемом на этапе (г). В последнем случае такое комплексное соединение монооксида углерода не удаляется на вышеупомянутом этапе очистки, но будет десорбироваться вместе с этиленом на вышеупомянутом этапе десорбции (г2), в результате чего образуется поток, содержащий как этилен, так и монооксид углерода.

Если не весь кислород прореагирует на этапе (а) ОДГ этана, и непрореагировавший кислород не удаляется на необязательном этапе (в), кислород может находиться в исходном материале, подаваемом на этап разделение с помощью комплексообразования (г). Как упоминалось выше, кислород может окислять металл, например, Cu (I) , из соли металла или комплексного соединения металла, который можно использовать в качестве комплексообразующего агента на этапе (г). Любой кислород может быть удален на вышеупомянутом этапе комплексообразования (г1) как часть потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода.

Дополнительно, водород (H_2) может находиться в исходном материале, подаваемом на этап разделения с помощью комплексообразования (г). Водород может вызвать постепенное восстановление Ag (I) до металлического серебра. Предпочтительно исключать такое восстановление серебра, чтобы предотвратить потерю серебра путем образования коллоидных частиц и осаждения на поверхности. Добавление небольших количеств пероксида водорода в сочетании с поддержанием уровня азотной кислоты в растворе может сделать растворенное серебро устойчивым к выпадению в осадок. Более подробная информация о таком способе приведена в патенте США № 4174353, раскрытие которого включено в данный документ посредством ссылки.

Этап (д)

Этап (д) данного способа включает частичное и селективное удаление диоксида углерода из по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксида углерода, полученного на этапе (г), в результате чего образуется поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, и характеризующийся пониженным содержанием диоксида углерод.

Предпочтительно, на этапе (д) данного способа удаляется преимущественно только часть диоксида углерода, после чего оставшийся диоксид углерода может быть возвращен с этапа (е) в качестве разбавителя на этап (а) ОДГ этана. Предпочтительно, чтобы на этапе

(д) удалялся только дополнительный диоксид углерода, полученный при производстве диоксида углерода на этапе (а) и, возможно, на необязательном этапе (в). На этапе (д) может быть удалена часть или весь такой дополнительный диоксид углерода. Примером случая, когда на этапе (д) удаляется только часть такого дополнительного диоксида углерода, может быть случай, когда часть рециркулирующего потока продувают (неселективно) перед рециркуляцией, как это дополнительно описано ниже. Путем удаления такого дополнительного диоксида углерода перед рециркуляцией на этапе (д) и на любом дополнительном этапе продувки уровень разбавителя на основе диоксида углерода на этапе (а) ОДГ этана можно успешно поддерживать постоянным.

Дополнительно, преимущественно на этапе (д) данного способа диоксид углерода избирательно удаляется, что означает, что другие компоненты по существу не удаляются. Преимущество этого заключается в том, что на этапе (д) практически не теряется непрореагировавший этан, что делает возможным рециркуляцию как можно большего количества непрореагировавшего этана на этап (а). Это отличается от случая, когда дополнительный диоксид углерода, образующийся при производстве диоксида углерода на этапе (а) и, возможно, на необязательном этапе (в), удаляется только путем продувки части рециркулирующего потока перед рециркуляцией; причем эта продувка является способом неселективного удаления, который также приводит к удалению ценного непрореагировавшего этана из процесса.

Как правило, количество дополнительного диоксида углерода, получаемого при производстве диоксида углерода на этапе (а), и, возможно, на необязательном этапе (в), по сравнению с количеством диоксида углерода, которое применяется в качестве разбавителя на этапе (а) ОДГ этана, относительно небольшое. Следовательно, предпочтительно, чтобы на этапе (д) данного способа диоксид углерода частично и селективно удалялся только из части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г). В частности, предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), была разделена на по меньшей мере два подпотока; причем по меньшей мере часть одного отделенного подпотока подается на этап (д), и по меньшей мере часть одного отделенного подпотока возвращают на этап (а). Вышеизложенное преимущественно обуславливает то, что поток, который проходит этап (д), является меньшим, поэтому можно использовать относительно небольшую установку для проведения этапа (д), что приводит к дополнительному сокращению капитальных затрат.

На этапе (д) данного способа могут удаляться от 1 до 15%, предпочтительно от 3 до 12%, более предпочтительно от 5 до 10% от количества диоксида углерода из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г); причем удаление является избирательным, в результате чего образуется поток с пониженным содержанием диоксида углерода. Ссылка «количество диоксида углерода из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г)» сделана на количество диоксида углерода в потоке, содержащем непрореагировавший

этан и диоксид углерода, полученном на этапе (г), перед любым этапом; при этом последний поток разделяют. В случае, если часть рециркулирующего потока продувают (удаляют из процесса) перед рециркуляцией, причем эта продувка является неизбирательной, как это дополнительно описано ниже, тогда указанное количество диоксида углерода, подлежащего удалению на этапе (д), может быть ниже. Предпочтительно, чтобы общее количество (1) диоксида углерода, удаленного на этапе (д), и (2), диоксида углерода, удаленного на любом этапе, в котором часть рециркулирующего потока продувают перед рециркуляцией, составляло от 1 до 15%, предпочтительно от 3 до 12%, более предпочтительно от 5 до 10% от количества диоксида углерода из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г). Указанное общее количество удаленного диоксида углерода может составлять по меньшей мере 0,5%, или по меньшей мере 1%, или по меньшей мере 2%, или по меньшей мере 3%, или по меньшей мере 5% от диоксида углерода из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г). Дополнительно, указанное общее количество удаленного диоксида углерода может составлять не более 15%, не более 12%, не более 10% или не более 8% от содержания диоксида углерода в потоке, содержащем непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученном на этапе (г). Предпочтительно, чтобы указанное общее количество удаленного диоксида углерода соответствовало общему количеству дополнительного диоксида углерода, полученного при производстве диоксида углерода на этапе (а) и, возможно, на необязательном этапе (в).

На этапе (д) данного способа диоксид углерода может быть избирательно удален из по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), любым из известных способов. Подходящий реагент для удаления диоксида углерода, который можно подавать на указанный этап (г), может представлять собой водный раствор основания, например гидроксида натрия и/или амина. Дополнительно, на указанном этапе (д) может быть использована частично проницаемая мембрана для диоксида углерода. Дополнительно, удаление только части диоксида углерода на указанном этапе (г) может быть достигнуто, например, за счет расчета количества реагента для удаления диоксида углерода на основе количества диоксида углерода, которое необходимо удалить на этапе (г). Другим примером того, как этого можно достичь, является использование мембраны, частично проницаемой для диоксида углерода, у которой способность к извлечению диоксида углерода соответствует количеству диоксида углерода, которое необходимо удалить на этапе (г).

Этап (е)

Этап (е) данного способа включает рециркуляцию по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (д), на этап (а).

Необязательные дополнительные этапы

Необязательно, любой пропан удаляют из потока, содержащего этан, на этапе предварительного разделения перед подачей на этап (а), например, с помощью дистилляции. Следовательно, в случае когда пропан находится в исходном материале, содержащем этан, предпочтительно, чтобы на этапе, предшествующем этапу (а) данного способа, поток, содержащий этан и пропан, подавался в дистилляционную колонну для получения потока, содержащего пропан, и потока, содержащего этан. Последний поток, содержащий этан и не содержащий или практически не содержащий пропан, подают на этап (а) данного способа. Поскольку на указанном этапе (а) пропан отсутствует или практически отсутствует, на этапе (а) не образуется или практически не образуется пропилен из пропана посредством ОДГ. Это успешно предотвращает трудоемкий этап последующего отделения, заключающийся в удалении пропилена из этилена, который извлекается на этапе (г), поскольку и пропилен, и этилен могут образовывать комплексные соединения с комплексообразующим агентом, используемым на этапе (г). Этап предварительного разделения, заключающийся в удалении пропана из потока, содержащего этан, перед подачей на этап ОДГ этана, раскрыт в заявке WO2017072086, содержание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Дополнительно, в случае когда поток, содержащий этилен, полученный на этапе (г), дополнительно содержит одну или более загрязняющих примесей, выбранных из группы, состоящей из пропилена, монооксида углерода, кислорода, диоксида углерода и воды, эта или эти загрязняющие примеси могут быть удалены в один или более дополнительных этапов. Однако, такое дополнительное очищение не всегда необходимо. В некоторых случаях поток неочищенного этилена может быть отправлен без дополнительной очистки в установку, где этилен далее преобразовывают. В случае, если указанная(ые) загрязняющая(ие) примесь(и) должна быть удалена, это может быть сделано любым способом, известным специалисту в данной области техники. Пропилен можно удалить дистилляцией. Монооксид углерода может быть удален путем преобразования (окисления) в диоксид углерода, например, с помощью оксида меди в качестве катализатора окисления, и последующего удаления диоксида углерода. Кислород можно удалить, используя его в качестве окислителя, например, при окислении металлической меди. Углекислый газ можно удалить с помощью промывания едкой щелочью. Воду можно удалить сушкой, например, с помощью молекулярных сит.

Дополнительно, (1) часть потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), и/или (2) часть потока, происходящего из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), может быть продута перед рециркуляцией на этап (а) ОДГ, как это дополнительно описано ниже. Например, такая продувка может выполняться между этапами (г) и (д) и/или между этапами (д) и (е).

Поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (г), может содержать от 5 до 90% об. диоксида углерода, более предпочтительно от 10 до 80% об., наиболее предпочтительно от 20 до 70% об. Дополнительно, указанный

рециркулирующий поток может содержать от 10 до 95% об. непрореагировавшего этана, более предпочтительно от 20 до 90% об., наиболее предпочтительно от 30 до 80% об. Дополнительно, указанный рециркулирующий поток может содержать метан, азот, монооксид углерода и/или кислород. Количество метана предпочтительно составляет менее 20% об., более предпочтительно менее 10% об., более предпочтительно менее 5% об., еще более предпочтительно менее 500 объемных частей на миллион (об. ч./млн.). Дополнительно общее количество азота, монооксида углерода и/или кислорода предпочтительно составляет менее 10% об., более предпочтительно менее 5% об., более предпочтительно менее 3% об., еще более предпочтительно менее 500 об. ч./млн. Указанный метан может находиться в исходном материале, содержащем свежий этан и подаваемом на этап (а) ОДГ этана. Дополнительно, указанный азот может находиться в исходном материале, содержащем свежий кислород и подаваемом на этап (а) ОДГ этана.

Перед рециркуляцией этана на этап (а) ОДГ вышеупомянутый (1) поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученный на этапе (г), и/или (2) поток, происходящий из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), может быть разделен на по меньшей мере два подпотока, причем по меньшей мере один отделенный подпоток удаляют из процесса. Дополнительно, предпочтительно, чтобы по меньшей мере часть по меньшей мере одного отделенного подпотока подавалась на этап (д) или возвращалась на этап (а) ОДГ. Указанный по меньшей мере один отделенный подпоток, который удаляют (продувают) из процесса, может быть сброшен.

Указанный поток, полученный из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), как указано выше в подпункте (2), может, например, представлять собой: поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода и характеризующийся пониженным содержанием диоксида углерода, полученный на этапе (д); и/или поток, полученный в результате разделения по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), на по меньшей мере два подпотока, причем по меньшей мере один отделенный подпоток подается на этап (д) и по меньшей мере один отделенный подпоток возвращают на этап (а). В последнем случае часть одного или обоих из указанных отделенных подпотоков очищают (удаляют из процесса) перед подачей на этап (д) или возвратом на этап (а) ОДГ, соответственно.

В вышеупомянутом случае, когда выполняется продувка, по меньшей мере часть потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), может быть разделена на по меньшей мере три подпотока, причем, по меньшей мере один отделенный подпоток подается на этап (д), по меньшей мере один отделенный подпоток возвращается на этап (а), и по меньшей мере один отделенный подпоток удаляется из способа (продувается).

Дополнительно, в вышеупомянутом случае, когда выполняется продувка, доля (1) отделенного(ых) подпотока(ов), который(е) не удаляется(ются) (не продувается(ются)) из

способа, к (2) общему потоку, полученному на этапе (г) перед каким-либо разделением, предпочтительно составляет от 90 до 99,9% об., более предпочтительно от 93 до 99% об., более предпочтительно от 95 до 99% об., наиболее предпочтительно от 97 до 99% об. Дополнительно, указанная доля может составлять по меньшей мере 90% об. или по меньшей мере 93% об., или по меньшей мере 95% об., или по меньшей мере 97% об., или по меньшей мере 98% об., или по меньшей мере 99% об., или по меньшей мере 99,5% об. Дополнительно, указанная доля может составлять не более 99,9% об. или не более 99,7% об., или не более 99,5% об., или не более 99,3% об., или не более 99% об.

Преимущественно, в случае когда на этапе (а) ОДГ этана и, возможно, на необязательном этапе (в) образуется дополнительный диоксид углерода, такой дополнительный диоксид углерода может быть удален путем разделения рециркулирующего потока перед рециркуляцией, так что количество разбавителя на основе диоксида углерода, подаваемый на этап (а) ОДГ этана, может поддерживаться постоянным. Однако недостаток такой методики разделения и продувки заключается в том, что ценный непрореагировавший этан теряется. Следовательно, в данном изобретении предпочтительно, чтобы непрореагировавший этан практически не удалялся или удалялась относительно небольшая часть непрореагировавшего этана. В данном изобретении это возможно преимущественно благодаря частичному и избирательному удалению диоксида углерода на этапе (д), тем самым экономя непрореагировавший этан.

В вышеупомянутом случае разделения перед рециркуляцией, включая продувку одного из отделенных подпотоков, накопление определенных компонентов в данном способе может быть предотвращено путем продувки части рециркулирующего потока перед рециркуляцией. Указанные дополнительные компоненты, которые могут быть удалены продувкой, включают, например, метан из исходного материала, содержащего свежий этан, и азот из исходного материала, содержащего кислород, как это упоминалось выше. Однако, поскольку эта методика разделения и продувки имеет недостаток, заключающийся в потере ценного непрореагировавшего этана, предпочтительно, чтобы исходный материал, содержащий свежий этан, на этапе (а) практически не содержал бы примеси метана или содержал бы количество примеси метана, которое предпочтительно составляет до 3% об. или до 2% об., или до 1% об., или до 5000 объемных частей на миллион (об. ч./млн.), или до 2000 об. ч./млн., или до 1000 об. ч./млн., или до 500 об. ч./млн., или до 200 об. ч./млн. Подходящим примером относительно чистого этансодержащего потока является этансодержащий поток, полученный после крекинга этана или нефти, который содержит этан, который не был превращен в процессе крекинга, и который практически не содержит метана, пропана или каких-либо высших углеводородов. Использование такого чистого этансодержащего потока также имеет дополнительное преимущество в том, что описанный выше этап предварительного отделения пропана не требуется. В альтернативном варианте, низкий уровень метана в исходном материале, содержащем свежий этан, на этапе (а) может быть получен с помощью этапа предварительного отделения метана, например, с использованием

деметанизатора (дистилляции) перед этапом (а). Аналогично, предпочтительно, чтобы исходный материал, содержащий кислород, подаваемый на этап (а) практически не содержал бы примеси азота или содержал бы количество примеси азота, которое предпочтительно составляет до 3% об. или до 2% об., или до 1% об., или до 5000 объемных частей на миллион (об. ч./млн.), или до 2000 об. ч./млн., или до 1000 об. ч./млн., или до 500 об. ч./млн., или до 200 об. ч./млн.

Фигуры 1 и 2

Способ по данному изобретению дополнительно проиллюстрирован на Фигурах 1 и 2.

На Фиг. 1 изображен вариант реализации изобретения, охватывающий этапы (а) - (е) способа по данному изобретению. На Фиг. 1 поток 1, содержащий свежий этан и некоторое количество пропана, подают в дистилляционную колонну 2, где он разделяется на верхний поток 3, содержащий свежий этан, и нижний поток 4, содержащий пропан. Указанный поток 3, поток 6, содержащий кислород, и рециркулирующий поток 25, содержащий диоксид углерода (разбавитель) и непрореагировавший этан, подают в установку 5 окислительного дегидрирования (ОДГ), содержащую катализатор ОДГ этана, содержащий смешанный оксид металла, и работающую в условиях ОДГ, при которых этан превращается в этилен в соответствии с вышеописанным этапом (а) способа по данному изобретению. Поток продукта 7, выходящий из установки 5 ОДГ, содержит воду, этан, этилен, кислород, монооксид углерода, ацетилен, диоксид углерода и уксусную кислоту. Указанный поток 7 подают в установку 8 конденсации воды. В установке 8 конденсации воды воду и уксусную кислоту удаляют конденсацией с помощью потока 10 в соответствии с вышеописанным этапом (б) способа по данному изобретению. Необязательно, в установку 8 для удаления воды подают дополнительную воду с помощью потока 9. Поток 11, поступающий из установки 8 для конденсации воды, который содержит этан, этилен, кислород, монооксид углерода, ацетилен и диоксид углерода, подается в реактор 12 для очистки газа. В реакторе 12 для очистки газа кислород, ацетилен и монооксид углерода удаляются в соответствии с вышеописанным этапом (в) способа по данному изобретению. В частности, монооксид углерода и ацетилен окисляются до диоксида углерода с помощью вышеописанного катализатора окисления, в частности катализатора окисления, который содержит медь. Необязательно, дополнительный кислород подают в реактор 12 для очистки газа через поток 13. Поток продукт 14, поступающий из реактора 12 для очистки газа, содержит этан, этилен и диоксид углерода. Поток 14 подают в установку 15 для разделения с помощью комплексообразования. В установке 15 для разделения с помощью комплексообразования способ разделения с помощью комплексообразования применяется в соответствии с вышеописанным этапом (г) способа по данному изобретению. Установка 15 для разделения с помощью комплексообразования дополнительно описана ниже со ссылкой на Фиг. 2. Поток 18, выходящий из установки 15 для разделения с помощью комплексообразования, содержит этилен. Поток 17, выходящий из установки 15 для

разделения с помощью комплексообразования, содержит диоксид углерода и (непрореагировавший) этан. Указанный поток 17 разделяют на подпоток 17b, который подается в установку 22 для удаления диоксида углерода, и рециркулирующий подпоток 17a, который подается в установку 5 ОДГ. Реагент для удаления диоксида углерода подают в установку 22 для удаления диоксида углерода с помощью потока 23. Указанный реагент для удаления диоксида углерода представляет собой водный раствор основания, например гидроксида натрия и/или амина. В соответствии с описанным выше этапом (г) способа по данному изобретению, диоксид углерода удаляют с помощью потока 24. Поток 25, поступающий из установки 10 для удаления диоксида углерода, который содержит непрореагировавший этан и диоксид углерода, и который характеризуется пониженным содержанием диоксида углерода, подается в установку 5 ОДГ. Потоки 17a и 25 могут быть объединены перед рециркуляцией в установку 5 ОДГ (как это изображено на Фиг. 1).

В случае, когда поток 17, поступающий из установки 15 для разделения с помощью комплексообразования, содержит метан, азот, монооксид углерода и/или кислород (и/или любую другую загрязняющую примесь) в дополнение к диоксиду углерода и (непрореагировавшему) этану, накопление такой(их) загрязняющей(их) примеси(ей) может быть предотвращено с помощью методики разделения и продувки. Такая методика разделения и продувки включает разделение потока на подпоток, который продувают (удаляют из процесса), и подпоток, который не продувают. Указанная методика разделения и продувки может применяться к потоку 17 (либо до, либо одновременно с разделением потока 17 на подпотоки 17a и 17b); или к потоку 17b; или к потоку 17a; или к потоку 25; или к любому потоку, образующемуся в результате объединения потоков 17a и 25 перед возвратом в установку 5 ОДГ. Во всех последних потоках отношение такой(их) загрязняющей(их) примеси(ей) к (непрореагировавшему) этану практически одинаково, поскольку в установке 22 для удаления диоксида углерода диоксид углерода удаляется избирательно, так что при применении указанной методики разделения и продувки к любому из этих потоков будет теряться одинаковое количество (непрореагировавшего) этана.

На Фиг. 2 изображен вариант реализации изобретения относительно этапа (г) способа, включающего этапы (а) - (е), как это изображено на Фиг. 1. На Фиг. 2 поток 14, содержащий этан, этилен и диоксид углерода, который поступает из реактора 12 для очистки газа, подается в нижнюю часть абсорбера 15a, который является частью установки 15 для разделения с помощью комплексообразования. Перед подачей указанного потока 14 в абсорбер 15a его сжимают в компрессоре (не изображен на Фиг. 1 или 2). В абсорбере 15a указанный поток 14 контактирует с жидким растворителем, содержащим комплексообразующий агент, в соответствии с вышеописанным этапом (г1), причем этот жидкий растворитель подают в верхнюю часть абсорбера 15a с помощью потока 16. Парциальное давление этилена в абсорбере 15a может составлять около 4 Бар, а температура жидкого потока 16, подаваемого в абсорбер 15a, может составлять около 30 °С. Верхний поток 17, выходящий из абсорбера 15a, содержит диоксид углерода и этан.

Нижний поток 19, выходящий из абсорбера 15а, представляет собой жидкий поток, содержащий растворитель, комплексообразующий агент, комплексное соединение этилена, абсорбированный этан и диоксид углерода, причем этот поток подают в верхнюю часть отпарной колонны 15b, которая также является частью установки 15 для разделения с помощью комплексообразования. В отпарной колонне 15b указанный абсорбированный этан и диоксид углерода десорбируются путем контактирования с потоком 18b, содержащим этилен, описанный выше, причем поток 18b подают в нижнюю часть отпарной колонны 15b. Парциальное давление этилена в отпарной колонне 15b может составлять около 4 Бар, а температура жидкого потока 19, подаваемого в отпарную колонну 15b, может составлять около 30 °С. Верхний поток 20, поступающий из отпарной колонны 15b, содержит этилен, этан и диоксид углерода, и его сжимают в компрессоре (не изображен на Фиг. 2), а затем подают в абсорбер 15а с помощью потока 14. Нижний поток 21, поступающий из отпарной колонны 15b, представляет собой жидкий поток, который содержит растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, и его подают в десорбер 15с, который также является частью установки 15 для разделения с помощью комплексообразования. В десорбере 15с этилен десорбируется в соответствии с вышеописанным этапом (г2). Общее давление в десорбере 15с может составлять около 500 мБар, а температура жидкого потока 21, подаваемого в десорбер 15с, может составлять около 80 °С. Верхний поток 18, выходящий из десорбера 15с, содержит десорбированный этилен и его разделяют на два подпотока 18а и 18b. Подпоток 18b сжимают в компрессоре (не изображен на Фиг. 2) и затем подают в отпарную колонну 15b. Подпоток 18а может быть дополнительно очищен. Нижний поток 16, выходящий из десорбера 15с, представляет собой жидкий поток, который содержит растворитель и комплексообразующий агент, и его возвращают в абсорбер 15а в соответствии с вышеописанным этапом (г3).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительного дегидрирования этана, включающий этапы:

(а) воздействие на поток, содержащий этан, условий окислительного дегидрирования, включающее контактирование этана с кислородом в присутствии катализатора, содержащего смешанный оксид металла, причем разбавитель, содержащий диоксид углерода, подают на этап (а), в результате которого образуется выходящий поток, содержащий этилен, необязательно уксусную кислоту, непрореагировавший этан, воду, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен;

(б) удаление воды из по меньшей мере части выходящего потока, полученного на этапе (а), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, а также поток, содержащий воду и необязательно уксусную кислоту;

(в) необязательное удаление непрореагировавшего кислорода и/или монооксида углерода и/или ацетилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан, диоксид углерода, необязательно непрореагировавший кислород, необязательно монооксид углерода и необязательно ацетилен, полученного на этапе (б), в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода;

(г) удаление этилена из по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с помощью способа разделения комплексобразованием, который включает контактирование по меньшей мере части указанного потока с жидким растворителем, содержащим комплексобразующий агент, в результате чего образуется поток, содержащий этилен, и поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода;

(д) частичное и избирательное удаление диоксида углерода из по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), в результате чего образуется поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, и характеризующийся пониженным содержанием диоксида углерода;

(е) рециркуляцию по меньшей мере части потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (д), на этап (а).

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что этап (г) включает:

(г1) контактирование по меньшей мере части потока, содержащего этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (б) или (в), с жидким растворителем, содержащим комплексобразующий агент, в результате чего образуется поток, содержащий непрореагировавший этан и диоксид углерода, по меньшей мере часть этого потока подают на этап (д), и жидкий поток, содержащий растворитель, комплексобразующий агент и комплексное соединение этилена; и

(г2) десорбцию комплексного соединения этилена из по меньшей мере части жидкого потока, содержащего растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, полученного на этапе (г1), в результате чего образуется поток, содержащий десорбированный этилен, и жидкий поток, содержащий растворитель и комплексообразующий агент; и

(г3) рециркуляцию по меньшей мере части жидкого потока, содержащего растворитель и комплексообразующий агент, полученного на этапе (г2), на этап (г1).

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что жидкий поток, полученный на этапе (г1), содержит растворитель, комплексообразующий агент, комплексное соединение этилена, абсорбированный непрореагировавший этан и диоксид углерода, в котором абсорбированный непрореагировавший этан и диоксид углерода отгоняются из по меньшей мере части указанного жидкого потока путем контактирования с потоком, содержащим этилен, в результате чего образуется поток, содержащий этилен, непрореагировавший этан и диоксид углерода, по меньшей мере часть которого подают на этап (г1), и жидкий поток, содержащий растворитель, комплексообразующий агент и комплексное соединение этилена, по меньшей мере часть этого жидкого потока подают на этап (г2).

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что исходный материал, подаваемый на этап (г), содержит количество диоксида углерода, которое, исходя из общего количества этилена, непрореагировавшего этана и диоксида углерода, составляет от 1 до 99% об., предпочтительно от 5 до 95% об., более предпочтительно от 10 до 90% об., более предпочтительно от 20 до 85% об., более предпочтительно от 30 до 80% об., более предпочтительно от 40 до 75% об., наиболее предпочтительно от 50 до 70% об.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что комплексообразующий агент на этапе (г) представляет собой соль металла.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что соль металла содержит ион серебра (I) или ион меди (I) предпочтительно ион серебра (I).

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что соль металла представляет собой нитрат серебра.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что жидкий растворитель на этапе (г) представляет собой воду, органический растворитель, ионную жидкость или их смесь, предпочтительно воду.

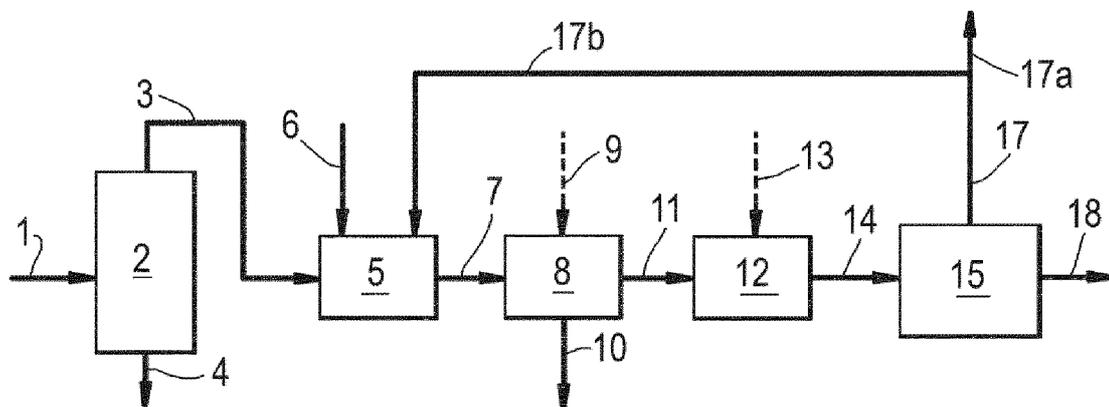
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере часть потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г), разделяют на по меньшей мере два подпотока, причем по меньшей мере часть одного разделенного подпотока подают на этап (д), и по меньшей мере часть одного разделенного подпотока возвращают на этап (а).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что общее количество (1) диоксида углерода, удаленного на этапе (д), и (2) диоксида углерода,

удаленного на любой этапе, на котором часть рециркулирующего потока продувают перед рециркуляцией, составляет от 1 до 15%, более предпочтительно от 3 до 12%, наиболее предпочтительно от 5 до 10% от количества диоксида углерода из потока, содержащего непрореагировавший этан и диоксид углерода, полученного на этапе (г).

По доверенности

Фиг. 1



Фиг. 2

