

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037796**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.21

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

(21) Номер заявки
201991234

(22) Дата подачи заявки
2017.12.22

(54) **СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНА**

(31) **16206476.0**

(56) EP-A1-3029402
DE-A1-102012020470

(32) **2016.12.22**

(33) **EP**

(43) **2020.01.31**

(86) **PCT/EP2017/084502**

(87) **WO 2018/115494 2018.06.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЛИНДЕ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ
(DE)**

(72) Изобретатель:
**Пешель Андреас, Обермайер Андреас,
Фриц Хельмут, Цельхубер Матье
(DE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(57) Предложен способ получения олефина, имеющего N атомов углерода, в котором с использованием дегидрирования формируют технологический газ, который содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, парафин, имеющий N атомов углерода, и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, и в котором с использованием по меньшей мере части технологического газа формируют входной поток сепарации, который подвергают низкотемпературной сепарации, при которой входной поток сепарации охлаждают ступенчато через множество уровней температуры, а конденсаты отделяют от входного потока сепарации, при этом конденсаты, по меньшей мере частично, подвергают первой низкотемпературной ректификации с получением первой газовой фракции и первой жидкой фракции, при этом первая газовая фракция содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, в более низкой пропорции, чем в конденсатах, и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, в более высокой пропорции, чем в конденсатах. Предусмотрено, что первую газовую фракцию, по меньшей мере частично, подвергают второй низкотемпературной ректификации с использованием жидкой флегмы, содержащей преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, при которой происходит обеднение первой газовой фракции олефином, имеющим N атомов углерода. Соответствующая установка (100) также является объектом изобретения.

037796 B1

037796 B1

Изобретение относится к способу получения олефина и соответствующей установке в соответствии с ограничительными частями независимых пунктов формулы изобретения.

Уровень техники

Окислительное дегидрирование (ОДГ) парафинов, имеющих от двух до четырех атомов углерода, в принципе известно. При ОДГ указанные парафины реагируют с кислородом, образуя, среди прочего, олефины с идентичным числом атомов углерода и воду.

ОДГ может быть выгодным по сравнению с известными способами получения олефинов, такими как паровой крекинг или каталитическое дегидрирование. Например, отсутствуют ограничения для термодинамического равновесия из-за экзотермичности происходящих реакций. Энергии АГ образования для этана, пропана и н-бутана составляют -102, -115 и -118 кДж/моль соответственно. ОДГ можно проводить при сравнительно низких температурах реакции. Регенерация используемых катализаторов в принципе не является необходимой, поскольку присутствие кислорода обеспечивает регенерацию *in situ*. Наконец, по сравнению с паровым крекингом образуется меньшее количество бесполезных побочных продуктов, таких как кокс.

Для получения дополнительной информации относительно ОДГ здесь дана ссылка на соответствующую техническую литературу, например Ivars, F. and López Nieto, J.M., *Light Alkanes Oxidation: Targets Reached and Current Challenges*, in: Duprez, D. and Cavani, F. (ed.), *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, London 2014: Imperial College Press, pages 767-834, или Gartner, C.A. et al., *Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects*, *ChemCatChem*, vol. 5, no. 11, 2013, pages 3196-3217.

Далее изобретение будет описано, в частности, в отношении ОДГ этана (сокращенно ОДГ-Э). Однако использование указанного изобретения в принципе возможно и выгодно также для ОДГ высших парафинов, таких как пропан и бутан. В дополнение к окислительному дегидрированию метана в принципе может быть проведено и неокислительное дегидрирование этана для получения этилена. Настоящее изобретение также подходит для такого процесса.

Чтобы обеспечить устойчивую активность катализаторов в ОДГ, требуется минимальное содержание кислорода на выходе из реактора, чтобы избежать восстановления катализатора и, следовательно, потери его производительности. Поэтому, как правило, невозможно работать с полной конверсией кислорода в реакторе. Кроме того, при более высоких конверсиях в качестве побочных продуктов образуются заметные количества монооксида углерода и диоксида углерода и, возможно, карбоновых кислот. Метан также может образовываться в качестве побочного продукта или уже присутствовать при входе в реактор и проходить через реактор практически без изменений в качестве компонента, проявляющего инертное поведение. Указанные компоненты в соответствующем технологическом газе, т.е. газовой смеси из реактора, должны быть удалены на последующих стадиях сепарации.

Ниже также будет пояснено, в частности, что из-за низкого содержания метана в технологическом газе при ОДГ-Э не всегда можно легко использовать известные способы сепарации и устройства для сепарации, используемые для отделения технологических газов от продуктов парового крекинга, например, без возможных потерь продукта и реагентов. Это относится, в частности, к стадии сепарации, на которой метан и компоненты с более низкой температурой кипения отделяют от компонентов с более высокой температурой кипения, т.е. к так называемой деметанизации или соответствующему деметанизатору. Ниже также будет пояснено, что такая сепарация может также привести к обогащению монооксидом углерода и кислородом, в частности, сверх нежелательных и опасных концентраций. То же самое относится и к технологическим газам при других дегидрогенизациях и ОДГ высших парафинов, таких как пропан и бутан, которые также содержат лишь относительно небольшую долю соединений с более низкой температурой кипения, чем соответственно используемые реагенты и образующиеся продукты.

Соответственно, задача, решаемая настоящим изобретением, заключается в улучшении соответствующих способов и установок и в решении перечисленных проблем при соответствующей сепарации, в частности, технологического газа, полученного при ОДГ и, в частности, технологического газа, полученного при ОДГ-Э.

Раскрытие изобретения

По сравнению с уровнем техники настоящее изобретение предлагает способ получения олефина и соответствующую установку, имеющие признаки независимых пунктов формулы изобретения. Воплощения являются в каждом случае предметом зависимых пунктов формулы изобретения и описания, которое следует ниже.

Потоки материалов, газовые смеси и т.д. в контексте настоящего использования могут быть богатыми или бедными одним или более компонентами, причем термин "богат" означает, что содержание может составлять не менее 99, 99,5, 99,9 или 99,99%, а термин "беден" означает, что содержание может составлять не более 1, 0,5, 0,1 или 0,01% в молярном, массовом или объемном выражении. Если сообщается о множестве компонентов, то термины "богат" или "беден" относятся к сумме всех компонентов. Если сделана ссылка, например, на "кислород" или "метан", то может быть использован чистый газ или смесь, богатая соответствующим компонентом. Газовая смесь, содержащая "преимущественно" один или более компонентов, представляет собой, в частности, смесь, богатую данным компонентом или данными

компонентами в указанном выше смысле.

Потоки материалов, газовые смеси и т.д. в контексте настоящего использования могут также быть "обогащенными" или "обедненными" одним или более компонентами, причем эти термины употребляют относительно содержания в исходной смеси. Они являются "обогащенными", когда содержание одного или нескольких компонентов в них не менее чем в 1,5 раза, 2,5 раза, 10 раз, 100 раз или 1000 раз больше, чем содержания в исходной смеси, и "обедненными", когда содержание одного или нескольких компонентов в них составляет не более 0,75, 0,5, 0,1, 0,01 или 0,001 относительно содержания в исходной смеси.

Термины "уровень давления" и "уровень температуры" используют ниже для характеристики давлений и температур, причем они предназначены для выражения того, что давление и температура не должны быть представлены в форме точных значений давления/температуры. Уровень давления или температуры может, например, быть в пределах ± 1 , 5, 10, 20 или 50% от среднего значения. Множество уровней давления и температуры может представлять собой непересекающиеся или пересекающиеся диапазоны. Тот же самый уровень давления/температуры может, например, все еще присутствовать, даже когда давление и температура уменьшились из-за потерь при передаче или охлаждения. Уровни давления, указанные здесь в барах, являются абсолютными давлениями.

"Ректификационная колонна" в контексте настоящего использования представляет собой сепаратор, выполненный с возможностью, по меньшей мере частичного, фракционирования смеси веществ, введенной в газообразной или жидкой форме или в форме двухфазной смеси, имеющей жидкую и газообразную части, возможно также в сверхкритическом состоянии, путем ректификации, т.е., соответственно, получения из смеси веществ чистых веществ или, по меньшей мере, смесей веществ, имеющих другие составы. Ректификационные колонны обычно выполнены в виде цилиндрических металлических контейнеров, снабженных внутренними элементами, например разделительными тарелками или упорядоченными или неупорядоченными насадками. Ректификационная колонна содержит нижний испаритель. Это устройство, имеющее теплообменник, который нагревают, и предназначенное для нагрева жидкой фракции, накапливающейся в нижней части ректификационной колонны, также известной как кубовая жидкость. С помощью нижнего испарителя часть кубовой жидкости непрерывно испаряют и рециркулируют в газообразной форме в ректификационную колонну.

Настоящее изобретение относится к способам сепарации и соответствующим устройствам для сепарации, аналогичным с точки зрения базовой концепции, но не осуществления, реализованного в соответствии с изобретением, к способам сепарации и устройствам для сепарации, известным для других технологических газов, например технологических газов, полученных при паровом крекинге. Они описаны в специальной литературе, например в статье "Ethylene" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Edition, 15 April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2. Важной стадией в таких способах сепарации часто является так называемая деметанизация, при которой из технологического газа, возможно после удаления дополнительных компонентов, метан и соединения с более низкой температурой кипения, чем метан, отделяют от компонентов с более высокой температурой кипения. Для подробного рассмотрения известных способов деметанизации следует обратиться к процитированной специализированной литературе.

Преимущества изобретения

Как было указано в начале, типичный технологический газ, образованный при ОДГ, содержит не только первичные продукты, такие как олефины (и, как правило, карбоновые кислоты), но также, среди прочего, непрореагировавшие парафины, метан, кислород, монооксид углерода и диоксид углерода. Технологический газ обычно также содержит воду и, возможно, небольшие количества инертных газов, причем под "инертными газами" следует понимать, как правило, газы, которые реагируют только в небольших пропорциях, если они вообще реагируют, при ОДГ, а не только классические инертные газы, такие как азот или благородные газы. Например, метан также демонстрирует, по существу, инертное поведение при ОДГ-Э.

Аналогичным образом, то же самое относится к технологическим газам из других способов получения олефинов, например дегидратации этана, при этом ниже, как неоднократно упоминалось, для простоты дана ссылка на ОДГ и, в частности, ОДГ-Э. Указанные компоненты должны быть удалены при сепарации после ОДГ.

Сепарацию обычно осуществляют, что также проиллюстрировано со ссылкой на прилагаемую фиг. 1, после сжатия технологического газа. Затем указанный технологический газ обычно освобождают посредством водяного охлаждения, по меньшей мере, от большей части любых присутствующих карбоновых кислот и присутствующей воды. Затем следуют стадии очистки для удаления диоксида углерода.

Технологический газ, по-прежнему содержащий в основном олефины, непрореагировавшие парафины, кислород, монооксид углерода, а также меньшее количество инертных газов, освобождают от остаточной воды и предварительно охлаждают. Затем осуществляют ступенчатую конденсацию технологического газа с последующей низкотемпературной сепарацией. Оставшиеся газовые фракции в каждом случае подают на следующую стадию конденсации. Конденсаты разделяют путем низкотемпературной ректификации, где, в свою очередь, образуются газовая фракция и жидкая фракция. Газовую фракцию после низкотемпературной ректификации обычно объединяют с газовой фракцией, оставшейся после

последней стадии конденсации, чтобы получить дополнительную газовую фракцию, так называемую фракцию топливного газа/фракцию остаточного газа, и, как правило, после теплоинтеграционного использования направляют на термическую утилизацию. Жидкую фракцию после низкотемпературной ректификации подвергают дальнейшим стадиям сепарации.

Фракция топливного газа должна содержать, по меньшей мере, преобладающую часть монооксида углерода и кислорода, присутствующих в технологическом газе, подаваемом на низкотемпературную сепарацию, и оставшихся компонентов, имеющих более низкие температуры кипения, чем требуемые олефины. Требуемые олефины должны, по меньшей мере, преимущественно переходить в жидкую фракцию после низкотемпературной ректификации вместе с непрореагировавшими парафинами, имеющими более высокие температуры кипения.

Эффективность сепарации при низкотемпературной ректификации существенно зависит от содержания легких компонентов в технологическом газе, подаваемом на низкотемпературную ректификацию, потому что здесь используют жидкую флегму, образованную, по существу, из соответствующих легких компонентов. В случае ОДГ-Э это метан. Если содержания соответствующих легких компонентов являются чрезмерно низкими, то флегма не может быть обеспечена в достаточном количестве. Таким образом, чрезмерно малые количества легких соединений приводят к значительным потерям ценного продукта, в частности, требуемых олефинов, этилена в случае ОДГ-Э, а также, возможно, и непрореагировавших реагентов, этана в случае ОДГ-Э. Они переходят во фракцию остаточного газа, что приводит к экономическим убыткам по сравнению с другими способами.

Кроме того, соответственно образующаяся газовая смесь подвергается все большему обогащению кислородом и монооксидом углерода при низкотемпературной сепарации. В таких газовых смесях может быть заметно превышен как предел взрываемости, так и пороговая концентрация кислорода (см. ниже). Как правило, даже при содержании кислорода 3000 объемных миллионных долей (ppm) в типичном технологическом газе, поступающем из выхода реактора ОДГ-Э, т.е. в технологическом газе непосредственно после реактора (реакторов), используемого для ОДГ-Э, может образоваться газовая смесь при низкотемпературной ректификации с содержаниями монооксида углерода и кислорода 66 об.% и 13 об.% соответственно.

(Нижний) порог взрываемости газа указывает на такое содержание в газовой смеси, выше которого возможно воспламенение/взрыв при одновременном достаточном содержании кислорода. Для монооксида углерода указанный порог представляет собой содержание заметно выше 10 мол.% и зависит, среди прочего, от содержания водорода и воды в газовой смеси, рассматриваемой в каждом случае. В стандартных условиях указанный порог составляет 12,5 мол.%. В изученных газовых фракциях, сформированных при типичной низкотемпературной сепарации ниже по ходу технологического потока относительно ОДГ-Э, содержание монооксида углерода составляет от по меньшей мере 40 до 70 мол.%, что также объяснено со ссылкой на прилагаемую фиг. 2 и только что изложено, и поэтому порог взрываемости был заметно превышен.

Когда порог взрываемости превышен, взрыв может произойти при условии, что так называемая пороговая концентрация кислорода также была превышена. Она указывает на содержание кислорода, выше которого может произойти взрыв. Другими словами, чтобы взрыв был возможен, должны быть превышены и порог взрываемости, и пороговая концентрация кислорода.

Пороговая концентрация кислорода для монооксида углерода чрезвычайно низка и составляет приблизительно половину от пороговой концентрации кислорода для метана и приблизительно равна пороговой концентрации кислорода для этилена. В смесях из различных компонентов горючего газа обычно устанавливают промежуточные значения. В настоящем случае, т.е. в газовых смесях, сформированных при низкотемпературной сепарации, пороговая концентрация кислорода составляет около 6 мол.% при условии, что никаких дополнительных мер не предпринимают. Поэтому взрыв и, возможно, даже детонация в принципе могут произойти.

Настоящее изобретение решает эти проблемы в способе получения олефина, имеющего N атомов углерода, в котором с использованием дегидрирования формируют технологический газ, который содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, парафин, имеющий N атомов углерода, и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, и, в частности, монооксид углерода и кислород, и в котором с использованием по меньшей мере части технологического газа формируют входной поток сепарации, который подвергают первой низкотемпературной сепарации, при которой входной поток сепарации охлаждают ступенчато через множество уровней температуры, а конденсаты отделяют от входного потока сепарации, при этом конденсаты, по меньшей мере частично, подвергают первой низкотемпературной ректификации для получения первой газовой фракции и первой жидкой фракции, при этом первая газовая фракция содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, в более низкой пропорции, чем в конденсатах, и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, в более высокой пропорции, чем в конденсатах.

Согласно изобретению предусмотрено, что первую газовую фракцию, по меньшей мере частично, подвергают второй низкотемпературной ректификации с использованием жидкой флегмы, содержащей преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, при которой проис-

ходит обеднение первой газовой фракции олефином, имеющим N атомов углерода. В контексте настоящего изобретения, таким образом, предусмотрено в дополнение к использованию ("первой") низкотемпературной ректификации, которую обычно используют в соответствующей низкотемпературной сепарации, использование дополнительной ("второй") низкотемпературной ректификации, при которой ценные продукты и, возможно, реагенты, перешедшие в верхнюю фракцию первой низкотемпературной ректификации, т.е. в "первую газовую фракцию", могут быть извлечены. Это может быть достигнуто с помощью относительно небольшой ректификационной колонны, так что стоимость и сложность дополнительного устройства ограничены и могут быть более чем компенсированы заметно меньшими потерями продукта.

Вторую низкотемпературную ректификацию выполняют с использованием обеспечиваемой извне жидкой флегмы, и поэтому эффективность сепарации не зависит от легких компонентов, присутствующих в технологическом газе. Обеспечение соответствующей жидкой флегмы может быть осуществлено простым и экономически эффективным образом из-за присутствия среды, соответственно требующейся в соответствующей установке.

Часть входного потока сепарации, которая остается газообразной при ступенчатом охлаждении, т.е. относительно легкая фракция, не отделенная в виде конденсатов, также может быть, по меньшей мере частично, подвергнута второй низкотемпературной сепарации. Таким образом, олефины, содержащие N атомов углерода, присутствующие в указанной части, также могут быть получены в качестве продукта.

Предпочтительно, когда при второй низкотемпературной ректификации образуются вторая газовая фракция, обедненная олефином, имеющим N атомов углерода, или не содержащая его, и вторая жидкая фракция, содержащая олефин, имеющий N атомов углерода, в более высокой пропорции, чем в первой газовой фракции. Вторая жидкая фракция, в частности, может быть рециркулирована на первую низкотемпературную ректификацию, так что олефин, имеющий N атомов углерода, может, в итоге, быть переведен в первую жидкую фракцию и, таким образом, во фракцию продукта.

Жидкая флегма может быть обеспечена уже в жидком состоянии, т.е. в виде сжиженного газа. Например, при ОДГ-Э, когда N равно двум, т.е. флегма, содержащая преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, содержит преимущественно или исключительно метан, можно обратиться к использованию сжиженного природного газа. То же самое возможно и для других значений N, например, при использовании жидкого этана, пропана, бутана и т.д., которые могут быть предоставлены, например, в резервуарах.

Особенно предпочтительно, когда жидкую флегму формируют с использованием жидкой фракции, образованной при частичной конденсации газа, содержащего преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода. Частичная конденсация может включать, в частности, охлаждение соответствующего сжатого газа и последующее снижение давления.

Часть, которая остается газообразной при частичной конденсации газа, содержащего преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, может быть, по меньшей мере частично, введена в низкотемпературную сепарацию. Эту часть, например, вводят в первую низкотемпературную ректификацию и/или, по меньшей мере частично, добавляют к входному потоку сепарации после отделения по меньшей мере одного из конденсатов от входного потока сепарации. Таким образом, посредством соответствующего разбавления может быть достигнуто снижение содержания кислорода в соответствующих областях/фракциях, что приводит к двойной выгоде от мер, предложенных согласно этому воплощению. В принципе, введение можно осуществлять в любом месте, когда по соображениям безопасности полезно снижать содержание кислорода, в частности, в сепараторы, в которых отделяют указанные конденсаты, в ректификационную колонну, используемую при первой низкотемпературной ректификации или в соответствующие трубопроводы. Введение, в частности, осуществляют в количестве, при котором содержание кислорода снижается до значения ниже 6 мол.% или 5 мол.%.

Сжиженный газ или сжиженная фракция в дополнение к использованию в качестве жидкой флегмы могут быть частично использованы соответствующим образом. Варианты введения такие же, как пояснено для газовой части. Введение жидкости в принципе также может привести к разбавлению. Однако введение сжиженного газа в жидком состоянии может дополнительно сэкономить энергию или площадь теплообменника, необходимого для охлаждения.

Как было указано, способ по настоящему изобретению может быть использован, в частности, для окислительного или неокислительного дегидрирования этана, т.е. в процессах, в которых N равно двум, так что олефин, имеющий N атомов углерода, представляет собой этилен, парафин, имеющий N атомов углерода, представляет собой этан, а углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, представляет собой метан. В частности, способ пригоден для окислительного дегидрирования, т.е., в частности, для ОДГ-Э. В других случаях N также может быть равно трем или четырем.

В тех случаях, когда N равно двум, уровни температур, до которых ступенчато охлаждают входной поток сепарации, предпочтительно включают первый уровень температуры от -20 до -40°C, и/или второй уровень температуры от -40 до -60°C, и/или третий уровень температуры от -70 до -80°C, и/или четвертый уровень температуры от -95 до -105°C. Такие уровни температуры могут быть достигнуты с помощью известных контуров циркуляции хладагента, например контуров циркуляции пропиленового хлада-

гента и контуров циркуляции этиленового хладагента, при различных давлениях. Первая низкотемпературная ректификация предпочтительно включает конденсацию верхнего газа до уровня температуры от -90 до -100°C.

В тех случаях, когда N равно двум, т.е. жидкая флегма содержит преимущественно или исключительно метан, указанную флегму преимущественно обеспечивают в виде сжиженного природного газа или формируют с использованием по меньшей мере части жидкой фракции, полученной путем охлаждения газа, содержащего преимущественно или исключительно метан, при уровне давления от 3000 до 7000 кПа (от 30 до 70 бар) до уровня температуры от -70 до -100°C и снижение давления до уровня давления от 1000 до 2000 кПа (от 10 до 20 бар). Таким образом, можно использовать любые доступные источники метана, такие как, например, трубопроводный метан при соответственно высоких уровнях давления, без необходимости дальнейшего сжатия.

Как было указано, в частности, при второй низкотемпературной ректификации в способе можно использовать сравнительно небольшие и экономически эффективные ректификационные колонны, например такие, которые имеют от 1 до 10 теоретических или практических тарелок.

Как было указано, технологический газ, в частности, также содержит кислород и монооксид углерода, и поэтому варианты разбавления для защиты от взрыва и детонации также возможные в соответствии с изобретением, являются, таким образом, особенно предпочтительными.

Настоящее изобретение также относится к установке для получения олефина, имеющего N атомов углерода, включающей по меньшей мере один реакторный блок, выполненный с возможностью использования дегидрирования для формирования технологического газа, который содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, парафин, имеющий N атомов углерода и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, и содержащей средства, выполненные с возможностью использования по меньшей мере части технологического газа для формирования входного потока сепарации и подвергания указанного входного потока первой низкотемпературной сепарации, которая включает ступенчатое охлаждение входного потока сепарации через множество уровней температуры и отделение конденсатов от входного потока сепарации, и, по меньшей мере частично, подвергание конденсатов первой низкотемпературной ректификации для получения первой газовой фракции и первой жидкой фракции, при этом первая газовая фракция содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, в более низкой пропорции, чем в конденсатах, и углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, в более высокой пропорции, чем в конденсатах.

Согласно изобретению установка включает средства, предназначенные, по меньшей мере, для частичного подвергания первой газовой фракции второй низкотемпературной ректификации с использованием жидкой флегмы, содержащей преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, при которой происходит обеднение первой газовой фракции олефином, имеющим N атомов углерода.

Что касается признаков и преимуществ соответствующей установки, дана ссылка на приведенные выше пояснения, касающиеся признаков и преимуществ способа. В частности, такая установка предназначена для осуществления способа в соответствии с конкретными воплощениями, описанными выше, и включает подходящие для этого средства. В этом отношении также дана ссылка на приведенные выше пояснения.

Изобретение будет пояснено более конкретно ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых проиллюстрированы, среди прочего, предпочтительные воплощения настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показана установка для получения олефинов в соответствии с одним воплощением настоящего изобретения,

на фиг. 2 - низкотемпературная сепарация для использования в установке для получения олефинов согласно варианту не по настоящему изобретению,

на фиг. 3 - низкотемпературная сепарация для использования в установке для получения олефинов в соответствии с одним воплощением настоящего изобретения.

Подробное описание чертежей

На нижеследующих чертежах функционально или структурно эквивалентные элементы обозначены одинаковыми ссылочными позициями и для простоты их не упоминают повторно. Когда части установки описаны ниже, то пояснения, касающиеся их, также применимы соответственно к стадиям способа, осуществляемым с помощью этих частей установки, и наоборот.

На фиг. 1 показана установка для получения олефинов в соответствии с одним воплощением настоящего изобретения в виде значительно упрощенной схемы установки, которая в совокупности обозначена как 100. Несмотря на то, что ниже описана установка 100 для ОДГ этана (ОДГ-Э), настоящее изобретение также подходит, как указано, для использования в ОДГ высших углеводородов или для неокислительного дегидрирования. В этом случае последующие разъяснения можно применять соответствующим образом.

На установке 100 входной поток сепарации в виде потока а материала подают в блок 101 ректификации, имеющий, например, одну или более ректификационных колонн, и подвергают ректификации. В

изображенном примере входной поток сепарации содержит, по меньшей мере, этан и высшие углеводороды, в частности, соответствующие высшие парафины. В блок 101 ректификации также можно подавать один или более дополнительных входных потоков сепарации.

В блоке 101 ректификации входной поток сепарации подвергают ректификации отдельно или вместе с дополнительным(и) входным(и) потоком (потоками) сепарации для получения продукта сепарации, который содержит этан, но обеднен высшими углеводородами. Продукт сепарации извлекают в виде потока с материала и подают в блок 102 предварительного нагрева. В блоке 102 предварительного нагрева газовую смесь предварительно нагревают, причем в изображенном примере в блок 102 предварительного нагрева также подают поток d воды или пара. Также можно подавать дополнительные потоки материалов. Дополнительный поток b материала, упомянутый ниже, может быть добавлен к потоку с материала.

Поток e материала, выходящий из блока 102 предварительного нагрева, подают в реакционный блок 103 для формирования входного потока реакции. Вследствие его образования с использованием продукта сепарации из блока 101 ректификации входной поток реакции содержит этан, но обеднен высшими углеводородами. Входной поток реакции может дополнительно содержать один или более разбавителей, таких как вода или инертные газы, и дополнительные компоненты. Они также могут быть поданы в реакционный блок 103 в виде дополнительных потоков материалов (не показаны).

В изображенном примере в реакционный блок 103 подают поток f материала, содержащего кислород. Он может быть обеспечен с использованием воздухоразделительной установки 104. С этой целью в воздухоразделительную установку 104 подают воздушный поток g. Поток f материала, содержащего кислород, может быть, по существу чистым кислородом, но в зависимости от работы воздухоразделительной установки 104 также могут присутствовать фракции азота и благородных газов. Таким образом, также можно подавать разбавитель.

Из реакционного блока 103 технологический газ выходит в форме потока h технологического газа, который содержит этилен, образовавшийся в реакционном блоке 103 с помощью ОДГ части этана во входном потоке реакции. Смесь продуктов дополнительно содержит уксусную кислоту, также образовавшуюся из этана во время ОДГ в реакционном блоке 103, воду, монооксид углерода, диоксид углерода, непрореагировавший кислород и разбавитель (разбавители), а также дополнительные соединения, если они были добавлены или ранее получены в реакционном блоке 103.

Понятно, что реакционный блок 103 может включать реактор или даже множество реакторов, которые, например, работают параллельно. В последнем случае в каждый из этих реакторов подают соответствующие входные потоки реакции, которые могут иметь идентичные или разные составы, и соответствующие потоки f материалов, содержащих кислород, при этом в каждом случае образуются соответствующие потоки h технологического газа. Последние, например, могут быть объединены и поданы вместе в качестве технологического газа в блоки, описанные ниже.

Технологический газ подают в охлаждающую установку 104, в которой, например, в охлаждающей колонне, он может быть приведен в контакт с охлаждающей водой или подходящим водным раствором. В охлаждающей установке 104 технологический газ, в частности, охлаждают, а уксусную кислоту, образовавшуюся в реакционной установке 103, удаляют из технологического газа. Насыщенная уксусной кислотой технологическая вода вытекает из охлаждающей установки 104 в виде потока i материала, а по меньшей мере, в значительной степени освобожденный от уксусной кислоты технологический газ выходит из охлаждающей установки 104 в виде потока k материала.

В необязательном блоке 105 извлечения уксусной кислоты уксусную кислоту отделяют от насыщенной уксусной кислотой технологической воды в виде ледяной уксусной кислоты, которую выводят из установки 100 в виде потока l материала. Чистую технологическую воду, которую также извлекают в блоке 105 извлечения уксусной кислоты, можно подавать в блок 102 предварительного нагрева в виде потока d материала, описанного ранее. Технологическая вода, которую подают в реактор, также может быть частично или полностью обеспечена в виде пресной воды, подаваемой извне. Вода, которая больше не пригодна для использования или больше не нужна, может быть слита из установки 100 и подана на очистку сточных вод в виде потока m сточных вод.

Технологический газ, присутствующий в виде потока k материала и, по меньшей мере, в значительной степени освобожденный от уксусной кислоты, сжимают до подходящего уровня давления, например от 1500 до 2500 кПа (от 15 до 25 бар), в компрессорном блоке 106 и в виде потока n сжатого материала подают в блок 107 аминной очистки. В нем, в частности, происходит очистка от части диоксида углерода, присутствующего в технологическом газе. После регенерации амина очищенный диоксид углерода может быть выведен из установки в виде потока q материала.

Таким образом, технологический газ, частично освобожденный от диоксида углерода, перемещают в виде потока o материала в блок 108 щелочной очистки и дополнительно очищают в нем от диоксида углерода. В блоке 108 щелочной очистки образуется отработанный щелок, который в виде потока p материала перемещают в блок 109 обработки отработанной щелочи и, наконец, выгружают из установки.

Технологический газ, дополнительно очищенный в блоке 108 щелочной очистки, перемещают в виде потока r материала в блок 110 предварительного охлаждения и сушки, где он может быть, в частности, освобожден от остаточной воды. Высушенный технологический газ перемещают в виде потока s мате-

риала в низкотемпературный блок 111, а затем в дополнительно охлажденном виде в виде одного или более потоков t материалов в блок деметанизации 112. В низкотемпературном блоке 111 и блоке деметанизации 112 компоненты с более низкой температурой кипения, чем у этилена, в частности монооксид углерода и кислород, отделяют от технологического газа, причем остальная часть остается в конденсированной форме. Если технологический газ содержит высшие углеводороды, образовавшиеся в качестве побочного продукта во время ОДГ в реакционной установке 103, они также превращаются в конденсат.

Отделенные компоненты с более низкой температурой кипения, чем у этилена, рециркулируют в виде одного или более потоков и материала через низкотемпературный блок 111 и блок 110 предварительного охлаждения и сушки, в которых, при необходимости, их объединяют с другими соответствующими потоками материала, которые используют для целей охлаждения, и выгружают из установки 100. Если требуется, углеводороды, имеющие два и возможно более атомов углерода, подают в виде потока v материала в установку 113 гидрирования, в которой может быть гидрирован, в частности, ацетилен, который также образуется в качестве побочного продукта во время ОДГ в реакционной установке 103. После гидрирования поток материала, теперь называемый потоком w , перемещают в блок 114 удаления этилена.

В блоке 114 удаления этилена этилен, по меньшей мере, в значительной степени отделяют от других компонентов, и после использования в блоке 115 охлаждения этилена он может быть выгружен из установки 100 в газообразной форме в виде потока x материала. Остальные компоненты, преимущественно этен и, возможно, высшие углеводороды, выводят в виде потока y материала и рециркулируют в блок 102 предварительного нагрева в виде потока b материала.

В проиллюстрированном воплощении настоящего изобретения поток z , обогащенный жидким метаном, может быть введен в блок 112 деметанизации, как подробно будет объяснено ниже.

На фиг. 2 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке для получения олефинов согласно варианту не по настоящему изобретению. Данная низкотемпературная сепарация включает использование низкотемпературной установки и установки деметанизации, которые могут быть использованы в варианте установки 100 не по настоящему изобретению, как показано на фиг. 1, и в которой не предусмотрено введение метана в виде потока z , обогащенного метаном. Низкотемпературная установка и установка деметанизации поэтому обобщены здесь как 111' и 112'. Потоки s , t , u и v материалов, ранее изображенные на фиг. 1, также показаны здесь. Изображение соответствующих элементов не соответствует положению и не соответствует масштабу.

Технологический газ подают в низкотемпературный блок 111' в виде потока s материала. Технологический газ последовательно пропускают через теплообменники 201-204 и охлаждают в них до все более низких уровней температуры. Для этой цели теплообменники 201-204 могут быть охлаждены потоками этилена (не показаны). Для охлаждения можно дополнительно использовать поток u материала (также не показан), который в изображенном примере содержит компоненты технологического газа с более низкой температурой кипения, чем у этана, которые удаляют в низкотемпературном блоке 111' и блоке 112' деметанизации.

Ниже по потоку относительно теплообменников 201-204 технологический газ/двухфазную смесь, образованный(ую) в каждом случае путем охлаждения в теплообменниках 201-204, в каждом случае перемещают в сепараторы 205-208, где в каждом случае конденсат отделяют от технологического газа. Конденсаты вводят в ректификационную колонну 209 установки 112 деметанизации, так называемый деметанизатор, на высоте, соответствующей их вещественному составу, в виде потоков t материалов. Меньшая часть технологического газа также может быть введена непосредственно в ректификационную колонну 209 (не показано).

Нижний испаритель 210 ректификационной колонны 209 нагревают, используя, например, пропан или пропилен из холодильного контура, а верхний конденсатор 211 охлаждают, например, с использованием этилена низкого давления. Ректификационная колонна 209 работает так, что преимущественно метан и низкокипящие компоненты подвергаются обогащению в ее верхней части, а высококипящие соединения подвергаются обогащению в ее нижней части. Таким образом, часть потока u материала, обозначенная здесь как u_1 , может быть отведена из верхней части ректификационной колонны 209, а поток v материала может быть отведен из нижней части ректификационной колонны 7. Часть технологического газа, оставшаяся в газообразной форме в сепараторе 208 и обозначенная здесь в виде потока u_2 материала, также может быть использована при формировании потока u материала.

В типичном примере, например, около 67 т/ч технологического газа в виде потока s материала подают в низкотемпературный блок 111' при давлении, например, около 2000 кПа (20 бар). Температура ниже по потоку относительно теплообменника 201 составляет, например, около -30°C , температура ниже по потоку относительно теплообменника 202 составляет, например, около -50°C , температура ниже по потоку относительно теплообменника 203 составляет, например, около -75°C и температура ниже по потоку относительно теплообменника 204 составляет, например, около -99°C . Нижний испаритель 210 работает при уровне температуры, например, около -17°C , верхний конденсатор 211 работает при уровне температуры, например, около -97°C .

В этом примере поток u_1 материала включает общий массовый расход, например, около 2 т/ч, из

которых, например, около 190 кг/ч составляет этилен и, например, 13 мол.% составляет кислород. Поток u_2 материала включает общий массовый расход, например, около 1 т/ч, из которых, например, около 40 кг/ч составляет этилен и, например, 13 мол.% составляет кислород.

Таким образом, очевидно, что значительные количества этиленового продукта теряются в виде потоков u_1 и u_2 материала, т.е. потока и материала, который должен был фактически переходить в поток v материала. Как было указано, это связано, в частности, со сравнительно низким содержанием метана в технологическом газе потока s материала, который в указанных условиях невозможно удовлетворительно отделить в ректификационной колонне 209. Кроме того, критически важна высокая концентрация кислорода, особенно с учетом присутствующего монооксида углерода.

На фиг. 3 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке для получения олефинов в соответствии с одним воплощением настоящего изобретения, в котором эти проблемы были устранены. Данная низкотемпературная сепарация также включает использование низкотемпературного блока и блока деметанизации, которые можно использовать, например, в установке 100 в соответствии с настоящим изобретением, как показано на фиг. 1. Низкотемпературный блок и блок деметанизации поэтому обобщены здесь как 111 и 112. Потоки s , t , u и v материалов, ранее изображенные на фиг. 1, также показаны здесь. Изображение соответствующих элементов не соответствует положению и не соответствует масштабу. Если не указано иное, приведена ссылка на пояснения, касающиеся блока 111' и 112' деметанизации, ранее приведенные в отношении фиг. 3.

В отличие от низкотемпературной сепарации, показанной на фиг. 2, при низкотемпературной сепарации, показанной на фиг. 3, поток материала, образованный путем объединения потоков u_1 и u_2 материала, не отводят непосредственно в виде потока u материала, а указанный поток, обозначенный здесь как u_3 , вводят во вторую ректификационную колонну 212. Жидкий, обогащенный метаном поток z подают в верхнюю часть второй ректификационной колонны 212 в виде флегмы.

Таким образом, для массового расхода, например, от 3 до 4 т/ч, массовый расход этилена в потоке и материала может быть в целом снижен до, например, только 5 кг/ч. Поток u материала также содержит, например, только 6 мол.% кислорода и поэтому должен рассматриваться как не критический.

Чтобы обеспечить обогащенную метаном флегму во второй ректификационной колонне 212, используют поток сжатого материала z_0 , обогащенного метаном, например около 1,5 т/ч при уровне давления, например, около 4000 кПа (40 бар), и охлаждают его в теплообменнике 213 до уровня температуры, например, около -90°C . Снижение давления в клапане 214 обеспечивает двухфазную смесь, которую вводят в сепаратор 215 и разделяют в нем на фазы.

В изображенном примере жидкую фазу полностью вводят в ректификационную колонну 212, а газовую фазу в каждом случае можно частично или полностью вводить в разделительные сосуды 205, 206, 207 и 208, ректификационную колонну 209 и сепаратор, присоединенный ниже по потоку относительно верхнего конденсатора 211. Все эти введения являются необязательными и представляют собой возможные альтернативы друг другу и поэтому показаны пунктирными стрелками. Их используют, в частности, для снижения критического содержания кислорода в указанных установках.

В нижней части второй ректификационной колонны 212 получают жидкость, которая содержит, в частности, этилен, извлеченный с использованием жидкой флегмы, и которая обогащена метаном. Указанная жидкость может быть введена в виде потока с материала в сепаратор, присоединенный ниже по потоку относительно верхнего конденсатора 211, или альтернативно, как показано пунктирной стрелкой, ее рециркулируют непосредственно в ректификационную колонну 209.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения олефина, имеющего N атомов углерода, в котором с использованием дегидрирования формируют технологический газ, который содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, парафин, имеющий N атомов углерода, и углеводород, имеющий $N-1$ атомов углерода, и в котором с использованием по меньшей мере части технологического газа формируют входной поток сепарации, который подвергают первой низкотемпературной сепарации, при которой входной поток сепарации охлаждают ступенчато через множество теплообменников с разными уровнями температуры, а конденсаты отделяют от входного потока сепарации, при этом конденсаты, по меньшей мере частично, подвергают первой низкотемпературной ректификации для получения первой газовой фракции и первой жидкой фракции, при этом первая газовая фракция содержит, по меньшей мере, олефин, имеющий N атомов углерода, в более низкой пропорции, чем в конденсатах, и углеводород, имеющий $N-1$ атомов углерода, в более высокой пропорции, чем в конденсатах, отличающийся тем, что первую газовую фракцию, по меньшей мере частично, подвергают второй низкотемпературной ректификации с использованием жидкой флегмы, содержащей преимущественно или исключительно углеводород, имеющий $N-1$ атомов углерода, при которой происходит обеднение первой газовой фракции олефином, имеющим N атомов углерода.

2. Способ по п.1, в котором часть входного потока сепарации, которая остается газообразной при ступенчатом охлаждении, также, по меньшей мере частично, подвергают второй низкотемпературной

ректификации.

3. Способ по п.1 или 2, в котором при второй низкотемпературной ректификации образуются вторая газовая фракция, обедненная олефином, имеющим N атомов углерода, или свободная от него, и вторая жидкая фракция, содержащая олефин, имеющий N атомов углерода, в большей пропорции, чем в первой газовой фракции.

4. Способ по п.3, в котором вторую жидкую фракцию рециркулируют на первую низкотемпературную ректификацию.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкая флегма предоставлена в виде сжиженного газа или в котором жидкую флегму формируют с использованием жидкой фракции, образованной путем частичной конденсации газа, содержащего преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода.

6. Способ по п.5, в котором часть, которая остается газообразной при частичной конденсации газа, содержащего преимущественно или исключительно углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, по меньшей мере частично, вводят в низкотемпературную сепарацию.

7. Способ по п.5 или 6, в котором сжиженный газ или сжиженную фракцию частично вводят в низкотемпературную сепарацию.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором N равно двум, так что олефин, имеющий N атомов углерода, представляет собой этилен, парафин, имеющий N атомов углерода, представляет собой этан, а углеводород, имеющий N-1 атомов углерода, представляет собой метан.

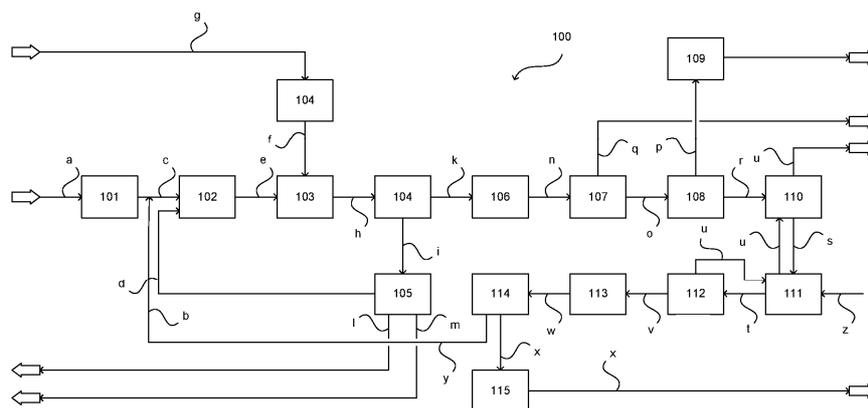
9. Способ по п.6, в котором дегидрирование проводят окислительно.

10. Способ по п.8 или 9, в котором уровни температур, до которых ступенчато охлаждают входной поток сепарации, включают первый уровень температуры от -20 до -40°C , и/или второй уровень температуры от -40 до -60°C , и/или третий уровень температуры от -70 до -80°C , и/или четвертый уровень температуры от -95 до -105°C .

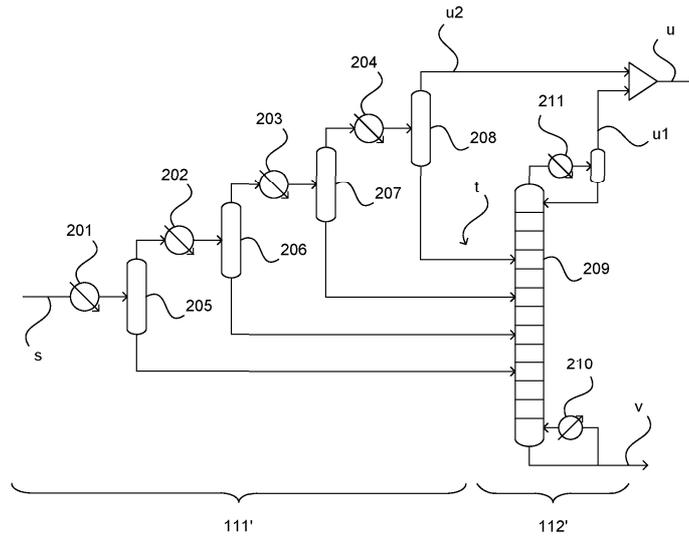
11. Способ по любому из пп.8-10, в котором жидкая флегма, которая содержит преимущественно или исключительно метан, предоставлена в виде сжиженного природного газа или сформирована с использованием по меньшей мере части жидкой фракции, полученной путем охлаждения газа, содержащего преимущественно или исключительно метан, при уровне давления от 3000 до 7000 кПа (от 30 до 70 бар) до уровня температуры от -70 до -100°C и снижения давления до уровня давления от 1000 до 2000 кПа (от 10 до 20 бар).

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором для второй низкотемпературной ректификации используют ректификационную колонну, имеющую от 1 до 10 теоретических или практических тарелок.

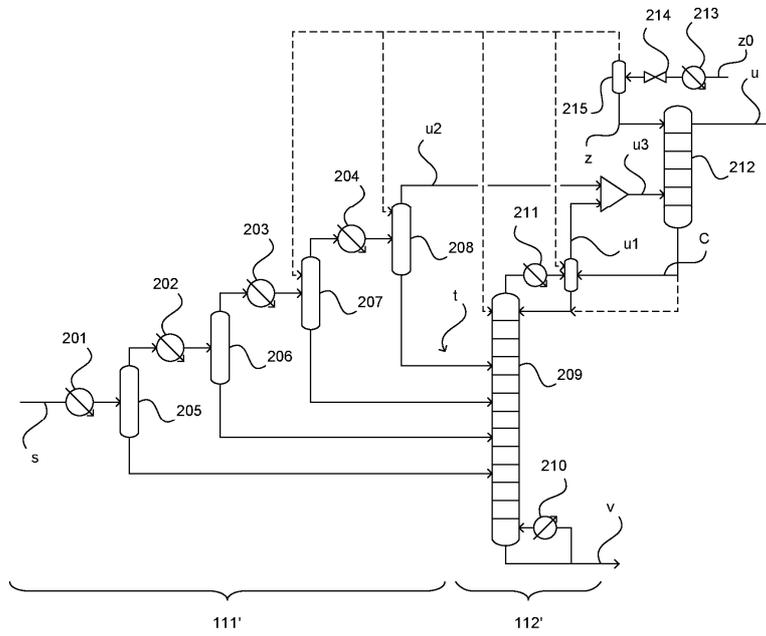
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором технологический газ дополнительно содержит кислород и монооксид углерода.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

