

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038070**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.01

(21) Номер заявки
201990379

(22) Дата подачи заявки
2017.07.24

(51) Int. Cl. **C07C 5/48** (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)

(54) ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ (ОДГ) ЭТАНА

(31) **16181303.5**(32) **2016.07.26**(33) **EP**(43) **2019.06.28**(86) **PCT/EP2017/068615**(87) **WO 2018/019761 2018.02.01**

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

(72) Изобретатель:
**Бос Алауиснус Николас Ренз (NL),
Стефенс Райан Марк (US), Ван Россум
Гус (NL)**

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

(56) EP-A1-2716622
WO-A2-0185333

(57) Предложены способы и соответствующие реакционные системы для окислительного дегидрирования этана. В частности, предложен способ, который включает подачу сырьевого газа, содержащего этан и кислород, в многотрубный реактор с неподвижным слоем и обеспечение приведения в контакт этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования с образованием выходящего потока реактора, содержащего этилен; и подачу холодильного агента во внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем в виде потока, параллельного потоку сырьевого газа через реактор.

B1**038070****038070****B1**

Область техники

Изобретение относится к способу окислительного дегидрирования этана.

Уровень техники

Известно, что этан окислительно дегидрируют с образованием этилена в способе окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ этана описаны, например, в патентах US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432. Окислительное дегидрирование этана превращает этан в этилен. В данном способе этан взаимодействует с кислородом в присутствии катализатора ОДГ с получением потока продукта, содержащего преимущественно этилен, наряду с непрореагировавшими реагентами (такими как этан и кислород) и, как правило, другими газами и/или побочными продуктами (такими как монооксид углерода, диоксид углерода, вода).

В общем, выход этилена в способе ОДГ уменьшается из-за нежелательных реакций сгорания этана и этилена, обе из которых являются высокоэкзотермическими и выделяют диоксид углерода и/или монооксид углерода. Как обычно имеет место в таких экзотермических реакциях, важно контролировать температуру реакции в определенном диапазоне, чтобы поддерживать эффективную и безопасную работу установки, продлевать срок службы катализатора и ингибировать нежелательные побочные реакции. Известно, что для проведения таких экзотермических реакций может использоваться многотрубный реактор с неподвижным слоем, в таком реакторе используется множество трубок, содержащих неподвижный слой частиц катализатора, и оболочка, в которой находятся трубки, через которые циркулирует холодильный агент, для облегчения отвода тепла реакции.

Как правило, желательно поддерживать изотермические условия в полости реактора со стороны холодильного агента. Обычно это достигается либо использованием кипящей среды (например, воды/пара, керосина) в качестве холодильного агента, при этом низкотемпературный поступающий сырьевой газ предварительно нагревается до температуры реакции за счет холодильного агента, который поступает в оболочку при более высокой температуре, или посредством циркуляции холодильного агента, находящегося в противотоке, по отношению к потоку реагентов, через трубки с достаточно высокой скоростью циркуляции, чтобы быстро отводить тепло. Однако реакторы с неподвижным слоем, используемые в экзотермических реакциях, могут, тем не менее, иметь склонность к образованию одной или нескольких "горячих точек" в различных областях реактора.

В попытке избежать нежелательного образования так называемой "горячей точки" (локализованного пика температуры) в слое катализатора, одним из обычно предлагаемых решений является уменьшение диаметра трубок для увеличения скорости теплопередачи на единицу объема катализатора. Однако такое решение обычно увеличивает стоимость, связанную со строительством реактора, и увеличивает количество времени, необходимое для загрузки и выгрузки катализатора в трубки. Аналогично, это также может несколько ограничить размер/форму катализатора, который может быть использован. Кроме того, если длины трубок значительно увеличиваются, перепад давления в реакторе также может нежелательно увеличиваться. Другим обычно предлагаемым решением является работа с более низкой производительностью или более низкой конверсией, например, посредством разбавления катализатора инертным веществом. Однако такое решение также имеет недостаток, заключающийся в увеличении стоимости и, как правило, увеличивает сложность последующего извлечения отработанного катализатора из реактора для регенерации в случае необходимости.

Соответственно, авторы настоящего изобретения стремились предложить улучшенные способы окислительного дегидрирования этана. В частности, авторы настоящего изобретения стремились предложить способы ОДГ, в которых используется многотрубный реактор с неподвижным слоем, в котором предотвращается или уменьшается образование горячих точек в слое катализатора, тем самым предотвращая или сводя к минимуму риск выхода реактора из под контроля.

Сущность изобретения

В одном аспекте предложен способ окислительного дегидрирования этана в этилен, включающий многотрубный реактор с неподвижным слоем, включающий впускное отверстие реактора, внутреннее пространство оболочки и множество реакторных трубок, при этом множество реакторных трубок содержит слой катализатора, который включает катализатор окислительного дегидрирования;

подачу сырьевого газа, содержащего этан и кислород, к впускному отверстию реактора и обеспечение приведения в контакт этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования с образованием выходящего из реактора потока, содержащего этилен; и

подачу холодильного агента во внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем в виде потока, параллельного потоку сырьевого газа через множество реакторных трубок.

Краткое описание графических материалов

Некоторые конкретные примерные варианты осуществления описания могут быть поняты посредством ссылки, частично, на последующее описание и прилагаемые графические материалы.

На фиг. 1 и 2 схематически проиллюстрированы типовые варианты осуществления описания.

Хотя данное описание допускает различные модификации и альтернативные формы, конкретные примерные варианты осуществления изображены на фигурах и описаны более подробно в данном доку-

менте. Однако следует понимать, что описание конкретных примерных вариантов осуществления не предназначено для ограничения изобретения конкретными описанными формами, а наоборот, данное описание должно охватывать все модификации и эквиваленты, как проиллюстрировано, частично, посредством прилагаемой формулы изобретения.

Подробное описание сущности изобретения

Изобретение использует наблюдение того, что в способе ОДГ, в котором используют мультитрубный реактор с неподвижным слоем, горячие точки почти всегда возникают в верхней части слоя катализатора; следовательно, холодильный агент с низкой температурой было бы лучше разместить в данной точке. Тем не менее, при такой более низкой температуре холодильного агента имеется некоторое пространство для осевого повышения температуры вдоль длины реактора без риска образования горячей точки в нижней части слоя катализатора.

Соответственно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что, используя описанные в данном документе способы, можно минимизировать или избежать образования горячих точек в верхней части слоя катализатора, одновременно достигая относительно высокой производительности по всему слою катализатора без необходимости уменьшения диаметра трубки и/или увеличения длины трубки. В частности, было обнаружено, что указанные преимущества могут быть достигнуты посредством подачи холодильного агента во внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем в схеме потока, где в отличие от обычной практики изотермичность полости реактора со стороны холодильного агента намеренно нарушается посредством циркуляции холодильного агента, который находится параллельно потоку реагентов через множество реакторных трубок, что обычно считается недостаточной скоростью потока.

В общем, холодильный агент подают в реактор со скоростью потока, которая является достаточно низкой, чтобы привести к увеличению температуры холодильного агента, например к увеличению на от около 5 до 30°C, во время прохождения через внутреннее пространство оболочки реактора (от впускного отверстия для холодильного агента выше по потоку от или около верхней части реакторных трубок до выпускного отверстия для холодильного агента ниже по потоку от или около нижней части реакторных трубок), благодаря отводу тепла реакции, образуемого в верхней части слоя катализатора. По существу, реактор работает таким образом, что изотермичность полости реактора со стороны холодильного агента преднамеренно нарушается посредством использования параллельного потока холодильного агента, что обычно считается слишком низкой скоростью потока, что, таким образом, наоборот, позволяет способу стать на удивление изотермическим.

В соответствии со способами окислительного дегидрирования данного описания сырьевой газ, содержащий этан и кислород, подают к впускному отверстию многотрубного реактора с неподвижным слоем. Как используется в данном документе, термин "сырьевой газ" понимается как относящийся ко всему газообразному потоку(ам) на впускном отверстии(ях) реактора. Таким образом, как будет понятно специалисту в данной области техники, сырьевой газ часто состоит из комбинации одного или нескольких газообразных потоков, таких как поток этана, кислородсодержащий поток, поток рециркулирующего газа и т.д. Необязательно, в дополнение к этану и кислороду, сырьевой газ может дополнительно содержать другие алканы (например, метан, пропан), монооксид углерода, диоксид углерода, водород, пар, инертный газ (такой как азот, гелий и/или аргон), и/или различные побочные продукты реакции ОДГ (например, ацетилен, уксусная кислота).

В раскрытых в данном документе способах этан и кислород могут подаваться в реактор в виде смешанного потока сырья, необязательно содержащего дополнительные компоненты, в то же впускное отверстие реактора. Альтернативно, этан и кислород могут подаваться в отдельных потоках сырья, необязательно содержащих дополнительные компоненты, в реактор в то же впускное отверстие реактора или в отдельные впускные отверстия реактора. Кроме того, порядок и способ, которым компоненты сырьевого газа подают во впускное отверстие реактора, конкретно не ограничены, и, следовательно, компоненты могут комбинироваться одновременно или последовательно. Кроме того, компоненты сырьевого газа могут быть, необязательно, выпарены, предварительно нагреты и смешаны (при желании) перед подачей во впускное отверстие реактора с использованием способов, известных специалистам в данной области техники. Например, способы предварительного нагрева могут включать, например, теплообмен с паром, теплоносителем (например, холодильным агентом), выходящими потоками реактора и/или печь.

Этан в сырьевом газе может быть из любого подходящего источника, включая природный газ, при условии, что примеси из него удалены достаточно, и может включать свежий этан, рециркулированный непрореагировавший этан из выходящего потока реактора или их комбинацию. Точно так же кислород может быть из любого подходящего источника, такого как воздух или поток кислорода высокой чистоты. Такой кислород высокой чистоты может иметь чистоту более 90%, предпочтительно более 95%, более предпочтительно более 99% и наиболее предпочтительно более 99,4%.

Как правило, молярное соотношение молекулярного кислорода к этану в сырьевом газе у впускного отверстия реактора может находиться в диапазоне от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,05 до 0,5. Предпочтительно, чтобы сырьевой газ содержал от 5 до 35 об.% кислорода по отношению к общему объему сырьевого газа, более предпочтительно от 20 до 30 об.% кислорода и от 40 до 80 об.% этана, более

предпочтительно от 50 до 70 об.% этана и менее 80 (от 0 до 80) об.% инертного газа, более предпочтительно менее 50 (от 0 до 50) об.% инертного газа, более предпочтительно от 5 до 35 об.% инертного газа, наиболее предпочтительно от 10 до 20 об.% инертного газа. Соответственно, концентрация кислорода в сырьевом газе должна быть меньше концентрации кислорода, которая могла бы образовать легко воспламеняющуюся смесь либо около впускного отверстия реактора, либо около выпускного отверстия реактора при преобладающих рабочих условиях.

Многотрубные реакторы с неподвижным слоем, подходящие для использования в изобретении, конкретно не ограничены и могут включать в себя любые из множества известных в данной области техники. В общем, подходящий многотрубный реактор с неподвижным слоем включает впускное отверстие реактора, внутреннее пространство оболочки, сообщающееся по текучей среде с впускным отверстием для холодильного агента выше по потоку и выпускным отверстием для холодильного агента ниже по потоку, и множество реакторных трубок, причем множество реакторных трубок содержит слой катализатора, который включает катализатор окислительного дегидрирования. Необязательно, в дополнение к слою катализатора, реакторные трубки могут дополнительно содержать слой инертного материала.

Внутри реактора верхние концы реакторных трубок обычно фиксируются верхней пластиной трубок и сообщаются по текучей среде с впускным отверстием реактора. Аналогично, нижние концы реакторных трубок обычно фиксируются нижней пластиной трубки и сообщаются по текучей среде с выпускным отверстием реактора. Предпочтительно, реакторные трубки расположены внутри реактора по существу вертикально, таким образом, что они расположены не более чем в 5° от вертикали, и пластины верхних и нижних трубок расположены внутри реактора по существу горизонтально, таким образом, чтобы они расположены не более чем в 3° от горизонтали.

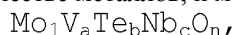
Хотя размер и количество реакторных трубок в многотрубном реакторе с неподвижным слоем может изменяться в широких пределах от реактора к реактору, реакторные трубки, используемые в промышленном реакторе, обычно могут иметь длину от 1 до 25 м и внутренний диаметр трубки от 10 до 80 мм. Кроме того, количество реакторных трубок может варьироваться и может варьироваться в тысячах, например до 50000.

Как упоминалось ранее, в соответствии со способами ОДГ, описанными в данном описании, этан и кислород могут взаимодействовать в присутствии катализатора окислительного дегидрирования с образованием выходящего потока реактора, содержащего этилен. В целом, различные способы ОДГ известны и описаны в данной области техники, и способы ОДГ по настоящему изобретению в этом отношении не ограничены. Таким образом, специалисту в данной области техники может быть удобно использовать любой из способов в соответствии со способами ОДГ настоящего изобретения. Например, подходящие способы ОДГ, включая катализаторы и другие условия способа, включают таковые, которые описаны в вышеупомянутых патентах US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432, которые включены в данный документ посредством ссылки.

Соответственно, температура во множестве реакторных трубок может находиться в диапазоне от 100 до 600°C, предпочтительно в диапазоне от 200 до 500°C. Кроме того, давление во множестве реакторных трубок находится в диапазоне от 1 до 30 бар абс. (т.е. "абсолютных бар"), или от 1 до 20 бар абс., или от 1 до 15 бар абс., или от 2 до 10 бар абс., или от 3 до 10 бар абс.

Катализаторы окислительного дегидрирования, подходящие для использования в настоящем описании, конкретно не ограничены и могут включать любой катализатор окислительного дегидрирования этана. Количество такого катализатора не является существенным. Предпочтительно используют каталитически эффективное количество катализатора, другими словами, количество, достаточное для ускорения реакции оксидегидрирования этана.

Примеры подходящего катализатора окислительного дегидрирования включают, но не ограничиваются ими, один или более смешанных металлоксидных катализаторов, содержащих молибден, ванадий, ниобий и, необязательно, теллур в качестве металлов, и могут иметь следующую формулу:



причем a, b, c и n представляют собой соотношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена (Mo);

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

b (для Te) равно 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) равно от > 0 до 1, предпочтительно от 0,01 до 0,40, более предпочтительно от 0,05 до 0,30, более предпочтительно от 0,10 до 0,25, наиболее предпочтительно от 0,14 до 0,20; и

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

Необязательно, слой катализатора может содержать более одного катализатора окислительного дегидрирования. Например, в одном варианте осуществления слой катализатора может содержать множество катализаторов окислительного дегидрирования, имеющих различные уровни активности (например, чтобы варьировать уровень активности по длине реакторной трубки). Кроме того, если желательно, слой

катализатора может дополнительно содержать инертный материал (например, для разбавления и/или снижения активности слоя катализатора).

Предпочтительно катализатор окислительного дегидрирования является гетерогенным и находится в форме частиц. Кроме того, предпочтительно, указанный гетерогенный катализатор является пористым, в частности пористым порошковым катализатором.

В способах по данному изобретению холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем в виде потока, который параллелен потоку сырьевого газа через множество реакторных трубок. Холодильный агент может быть любой жидкостью, подходящей для переноса тепла, например расплавленной солью или органическим материалом, пригодным для теплообмена (например, нефть, керосин и т.д.). Предпочтительно, охлаждение в настоящем способе выполняется при температурах ниже температуры кипения. В частности, предпочтительно, чтобы в настоящем способе холодильный агент не кипел.

Холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки реактора в или около верхней части реакторных трубок через впускное отверстие холодильного агента. Аналогичным образом, холодильный агент предпочтительно выводится из внутреннего пространства оболочки реактора в или около нижней части реакторных трубок через выпускное отверстие холодильного агента ниже по потоку. Как правило, холодильный агент может подаваться в и удаляться из внутреннего пространства оболочки реактора любым подходящим способом при условии, что поток холодильного агента является параллельным потоку сырьевого газа. Как правило, холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки реактора через контур холодильного агента, который необязательно включает одно или несколько охлаждающих устройств (например, теплообменник, паровой барабан и т.д.) и один или более циркуляционных насосов.

Необязательно, внутреннее пространство оболочки реактора может быть разделено на две отдельные области, область выше по потоку и область ниже по потоку, посредством перфорированной перегородки, проходящей поперек множества реакторных трубок. Обычно перфорированная перегородка представляет собой пластину, имеющую множество отверстий, через которые могут проходить реакторные трубки, и может быть изготовлена из любого подходящего материала, такого как металл (например, углеродистая сталь). Перфорированная перегородка обычно расположена таким образом, чтобы область выше по потоку составляла по меньшей мере 10% длины реакторной трубки, или по меньшей мере 15%, или по меньшей мере 20%, или по меньшей мере 25% длины реакторной трубки и не более 30% длины реакторной трубки, или не более 25%, или не более 20%, или не более 15% длины реакторной трубки, или от 10 до 30% от длины реакторной трубки, или от 10 до 25%, или от 10 до 20%, или от 10 до 15%, или от 15 до 30%, или от 15 до 25%, или от 15 до 20% длины реакторной трубки. Преимущественно, разделив внутреннее пространство оболочки на две отдельные области, можно улучшить распределение холодильного агента в реакторе, тем самым обеспечивая лучший контроль температуры.

В тех вариантах осуществления, в которых реактор содержит перфорированную перегородку, поток холодильного агента через внутреннее пространство оболочки реактора таков, что холодильный агент подается в область выше по потоку внутреннего пространства оболочки реактора через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку и удаляется из области выше по потоку от или около нижней части области выше по потоку через выпускное отверстие для холодильного агента. Кроме того, холодильный агент подается в область ниже по потоку реактора от или около верхней части области ниже по потоку через впускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку, которое по текучей среде соединено с выпускным отверстием для холодильного агента выше по потоку, и удаляется из области ниже по потоку через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку.

В соответствии со способами изобретения холодильный агент предпочтительно подается во внутреннее пространство оболочки реактора через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при скорости потока, которая достаточно низка для того, чтобы температура холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку (т.е. температура холодильного агента, измеренная около выпускного отверстия холодильного агента ниже по потоку) превышает температуру холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку (т.е. температура холодильного агента, измеренная около впускного отверстия холодильного агента выше по потоку) на от 5 до 30°C, или от 5 до 20°C. По существу, реактор работает таким образом, что изотермичность полости реактора со стороны холодильного агента преднамеренно нарушается посредством использования параллельного потока холодильного агента, что, таким образом, наоборот, позволяет способу стать на удивление изотермическим.

В частности, с учетом вышеизложенного, в настоящем способе предпочтительно, чтобы холодильный агент подавался во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента выше по потоку и отводился из внутреннего пространства оболочки через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку при температуре холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку, и причем указанная температура холодильного агента ниже по потоку около выпускного отверстия превышает указанную температуру холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку на от 5 до 30°C, предпочтительно от 5 до 20°C, более предпочтительно от 10 до 15°C. Предпочтительно, разность между указанной тем-

пературой холодильного агента ниже по потоку около выпускного отверстия и указанной температурой холодильного агента выше по потоку около впускного отверстия составляет по меньшей мере 5°C, более предпочтительно по меньшей мере 10°C, наиболее предпочтительно по меньшей мере 15°C. Кроме того, предпочтительно, разность между указанной температурой холодильного агента ниже по потоку около выпускного отверстия и указанной температурой холодильного агента выше по потоку около впускного отверстия составляет не более 30°C, более предпочтительно не более 25°C, более предпочтительно не более 20°C, более предпочтительно не более 15°C.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, подходящие скорости потока холодильного агента могут широко варьироваться в зависимости, по меньшей мере частично, от конкретной конфигурации многотрубного реактора с неподвижным слоем (например, длины и внутреннего диаметра трубок внутри реактора, наличие разделительной перегородки), условий способа, уровня активности используемого катализатора ОДГ, размера и/или формы используемого катализатора, а также конкретной теплоемкости холодильного агента. Специалист в данной области техники может выбрать подходящую скорость потока холодильного агента, принимая во внимание, например, вышеупомянутые параметры. Соответственно, если желательно, можно использовать имитационные модели для определения соответствующей скорости потока холодильного агента, необходимой для достижения желаемой разности температур холодильного агента. См., например, A. Soria Lopez et al., "Parametric Sensitivity of a Fixed Bed Catalytic Reactor", Chemical Engineering Science, Volume 36 (1981), стр. 285-291 для дальнейшего обсуждения, касающегося эффектов изменения температуры в параллельном потоке холодильного агента при работе реактора с неподвижным слоем.

Соответственно, температура холодильного агента выше по потоку около впускного отверстия обычно составляет по меньшей мере 250°C, или по меньшей мере 275°C, или по меньшей мере 300°C, или по меньшей мере 310°C, или по меньшей мере 320°C и, как правило, не более 500°C, или не более 450°C, или не более 425°C, или не более 400°C, или не более 380°C, или от 250°C до 500°C, или от 250°C до 400°C, или от 300 до 400°C, или от 320 до 380°C.

Необязательно, тепло, которое отводится из реактора, может быть использовано для нагрева сырьевого газа и/или холодильного агента, который подается в реактор. Кроме того, при желании отводимое тепло также может быть использовано для образования пара (или подогрева питательной воды для котла) для использования в качестве источника энергии, в том числе в качестве самого пара или дальнейшего преобразования в энергию.

В данный момент ссылка делается на фиг. 1 и 2, которые представляют собой схематические изображения реакционных систем окислительного дегидрирования этана в соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения. Специалист в данной области техники должен понимать, что в виде принципиальной схемы указанные фигуры не показывают все необходимые впускные отверстия, выпускные отверстия, рециркулирующие потоки и т.д., которые могут присутствовать в реакционной системе. Кроме того, следует иметь в виду, что на фигурах элементы могут быть добавлены, заменены и/или исключены, чтобы обеспечить любое количество дополнительных вариантов осуществления. Кроме того, следует иметь в виду, что пропорция и относительный масштаб элементов, предложенных на фигурах, предназначены для иллюстрации вариантов осуществления изобретения по данному раскрытию и не должны пониматься в ограничивающем смысле.

Кроме того, следует понимать, что ориентация/конфигурация, проиллюстрированная на фиг. 1 и 2, не предназначена для ограничения или исчерпывания всех возможных ориентации/конфигураций, но скорее предназначена для того, чтобы быть просто примерами, предоставленными для иллюстрации объема сущности изобретения. Например, на фиг. 1 впускное отверстие реактора показано расположенным в верхней части реактора, причем поток реагентов идет вниз к выходному отверстию реактора, расположенному в нижней части; однако следует понимать, что ориентация может отличаться от изображенной. Например, ориентация реактора может быть инвертирована от показанной так, что впускное отверстие реактора расположено, например, в нижней части реактора, при этом поток реагентов идет вверх к выходному отверстию, расположенному в верхней части реактора.

Многотрубный реактор с неподвижным слоем (1) содержит впускное отверстие реактора (2), оболочку реактора (3) и множество сквозных реакторных трубок (4), расположенных, по существу, параллельно центральной продольной оси (5) реактора (1). Верхние концы (6) реакторных трубок (4) соединены с, по существу, горизонтальной верхней трубной перегородкой (7), и нижние концы (8) реакторных трубок (4) соединены с, по существу, горизонтальной нижней трубной перегородкой (9). Верхняя трубная перегородка (7) и нижняя трубная перегородка (9) поддерживаются внутренней стенкой реактора (1).

Как показано на фиг. 1, реакторные трубки (4) содержат слой катализатора (10), включающий катализатор окислительного дегидрирования (11). В дополнение к слою катализатора (10) реакторные трубки (4) могут дополнительно содержать слой инертного материала, такого как инертный слой (12), содержащий инертный материал (13). Обычно слой катализатора (10) поддерживается в реакторных трубках (4) с помощью подложки катализатора (не показано), расположенной на нижних концах (8) реакторных трубок (4).

В соответствии со способами настоящего изобретения сырьевой газ (14), содержащий этан и кисло-

род, подается в реактор (1) через одно или более впускных отверстий, таких как впускное отверстие (2) реактора, которое сообщается по текучей среде с верхними концами (6) реакторных трубок (4). В реакторных трубках (4) сырьевой газ (14) приводят в контакт с катализатором окислительного дегидрирования (11). Приведение в контакт сырьевого газа в присутствии катализатора окислительного дегидрирования (11) при соответствующих условиях реакции, как описано выше, превращает по меньшей мере часть этана в этилен, воду и побочные продукты реакции, если таковые имеются. Выходящий поток (15) выходит из реактора (1) через одно или более выпускных отверстий, таких как выпускное отверстие реактора (16), которое сообщается по текучей среде с нижними концами (8) реакторных трубок (4).

Как показано на фиг. 1, холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки (17) реактора (1) через одно или более впускных отверстий для холодильного агента, таких как впускное отверстие (19) для холодильного агента, и удаляется из внутреннего пространства (17) через одно или более выпускных отверстий для холодильного агента, такое как выпускное отверстие для холодильного агента (18). Соответственно, охлаждающее устройство (не показано) может использоваться для отвода тепла от холодильного агента перед его повторным подводом во внутреннее пространство оболочки (17). По желанию внутреннее пространство оболочки (17) может быть снабжено перегородками (не показаны) для направления холодильного агента.

Необязательно, как проиллюстрировано на фиг. 2, реактор (1) может содержать перфорированную перегородку (20), которая разделяет внутреннее пространство оболочки (17) реактора (1) на две отдельные области, область выше по потоку (21) и область ниже по потоку (22). Холодильный агент подается в область выше по потоку (21) через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку (19) и удаляется из области выше по потоку (21) через выпускное отверстие для холодильного агента выше по потоку (23). Кроме того, холодильный агент подается в область ниже по потоку (22) через впускное отверстие (25) для холодильного агента ниже по потоку, которое соединено по текучей среде с выпускным отверстием (23) для холодильного агента выше по потоку через контур (24) холодильного агента и удаляется из области ниже по потоку (22) через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку (18). Соответственно, охлаждающее устройство (не показано) может использоваться для отвода тепла от холодильного агента перед его повторным подводом во внутреннее пространство оболочки (17). Необязательно, внутреннее пространство оболочки (17) может быть снабжено перегородками (не показаны) для направления холодильного агента.

Как упоминалось ранее, холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки (17) в виде потока, который параллелен потоку сырьевого газа через реакторные трубки (4). Кроме того, холодильный агент предпочтительно подается во внутреннее пространство оболочки (17) реактора (1) с достаточно низкой скоростью потока, так что температура холодильного агента, измеренная около выпускного отверстия (18) холодильного агента ниже по потоку, будет превышать температуру холодильного агента, измеренную около впускного отверстия холодильного агента выше по потоку (19) от 5 до 30°C.

Настоящее изобретение также применимо к способу окислительного дегидрирования алканов, имеющих более высокое число углеродных атомов, чем этан, в частности алканов, имеющих число углеродных атомов от 3 до 6 атомов углерода, включая пропан, бутан, пентан и гексан, более конкретно пропан и бутан, более конкретно пропан.

Далее изобретение проиллюстрировано следующими примерами.

Примеры

В примерах способ окислительного дегидрирования (ОДГ) этана в этилен проводят в многотрубном реакторе с неподвижным слоем, включающий впускное отверстие реактора, внутреннее пространство оболочки и множество реакторных трубок, при этом множество реакторных трубок содержат слой катализатора, который включает катализатор окислительного дегидрирования. Длина каждой трубки составляет 6 м. Внутренний диаметр каждой трубки составляет 0,75 дюйма (1,91 см).

Сырьевой газ, содержащий этан и кислород, подается к впускному отверстию реактора. Температура сырьевого газа около указанного впускного отверстия составляет 160°C. Этан и кислород приводят в контакт в присутствии вышеупомянутого катализатора с получением выходящего из реактора потока, содержащего этилен. Дополнительно, холодильный агент на основе расплавленной соли подается во внутреннее пространство оболочки реактора с неподвижным слоем в виде потока, который параллелен потоку сырьевого газа через реакторные трубки. Кроме того, вышеупомянутый холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку и отводится из внутреннего пространства оболочки через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку при температуре холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку. Установка для выполнения настоящих примеров проиллюстрирована на фиг. 1.

В верхней части реактора температура технологического потока, содержащего реагенты и/или продукты (далее называемая "рабочая температура"), повышается вследствие протекания экзотермической реакции ОДГ этана. Указанная рабочая температура равна температуре катализатора. Двигаясь по длине реактора, начиная с впускного отверстия реактора, указанная рабочая температура увеличивается до некоторой максимальной (пиковой) температуры, после чего рабочая температура снижается, поскольку

концентрация этана уменьшается, что приводит к меньшему выделению тепла. Относительно высокая максимальная температура для технологического потока по сравнению со средней температурой технологического потока невыгодна тем, что увеличивает риск выхода реактора из-под контроля.

В настоящих примерах оценивается влияние разницы между температурой холодильного агента около выпускного отверстия и температурой холодильного агента около впускного отверстия, на разницу между максимальной рабочей температурой и средней рабочей температурой. Как правило, чем больше последнее различие, тем выше вероятность выхода реактора из-под контроля. Данные температуры (в °C) для разных случаев приведены в таблице ниже.

Кроме того, в настоящих примерах выход продукта за один проход в единицу времени (STY) установлен на уровне 700 г этилена на литр катализатора в час. Кроме того, конверсия этана установлена на уровне 55%, а селективность по этилену установлена на уровне 91%. Указанный STY и конверсия этана поддерживаются постоянным на указанных уровнях посредством регулирования активности катализатора. Общее и парциальное давление этана (C_2H_6) и кислорода (O_2) около впускного отверстия реактора выше по потоку поддерживается постоянным: $P_{\text{общ.}}=3$ бар; $p_{C_2H_6}=2,1$ бар; $p_{O_2}=0,9$ бар. Часовая объемная скорость газа (ЧОСГ) составляет 1950 ч^{-1} .

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
T_{Co}	355	360	370
T_{Ci}	355	355	355
$\Delta [T_{Co}-T_{Ci}]$	0	5	15
$\Delta [T_{Pp}-T_{Pa}]$	28	17	2

T_{Co} - температура холодильного агента около выпускного отверстия;

T_{Ci} - температура холодильного агента около впускного отверстия;

T_{Pp} - максимальная рабочая температура;

T_{Pa} - средняя рабочая температура.

Удивительно, как следует из результатов, приведенных в таблице выше, обеспечение того, что температура холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку превышает температуру холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку на 5°C или выше, приводит к тому, что разница между максимальной рабочей температурой и средней рабочей температурой предпочтительно может быть относительно небольшой, тем самым предотвращая или сводя к минимуму вышеупомянутый риск выхода реактора из-под контроля. Превышение температуры холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку только на 5°C (пример 2) относительно температуры холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку позволяет достигать существенного уменьшения разницы между максимальной рабочей температурой и средней рабочей температурой от 28°C (пример 1) до 17°C (пример 2). Путем дальнейшего увеличения разницы между температурой холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку и температурой холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку только на 15°C (пример 3), разность между максимальной рабочей температурой и средней рабочей температурой преимущественно приближают к нулю (2°C в примере 3).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительного дегидрирования этана в этилен, включающий предоставление многотрубного реактора с неподвижным слоем, содержащего впускное отверстие реактора, внутреннее пространство оболочки и множество реакторных трубок, при этом множество реакторных трубок содержит слой катализатора, который включает катализатор окислительного дегидрирования;

подачу сырьевого газа, содержащего этан и кислород, к впускному отверстию реактора и обеспечение приведения в контакт этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования с образованием выходящего потока реактора, содержащего этилен; и

подачу холодильного агента во внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем в виде потока, параллельного потоку сырьевого газа через множество реакторных трубок,

при этом холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку и отводится из внутреннего пространства оболочки через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку при температуре холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку, и причем температура холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку превышает температуру холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку на от 5 до 30°C .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку от 250 до 500°C .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку от 250 до 400°C.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку от 300 до 400°C.

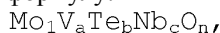
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что холодильный агент подается во внутреннее пространство оболочки через впускное отверстие для холодильного агента выше по потоку при температуре холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку и отводится из внутреннего пространства оболочки через выпускное отверстие для холодильного агента ниже по потоку при температуре холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку, и причем температура холодильного агента около выпускного отверстия ниже по потоку превышает температуру холодильного агента около впускного отверстия выше по потоку на от 5 до 20°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что многотрубный реактор с неподвижным слоем дополнительно содержит перфорированную перегородку, которая разделяет пространство внутренней оболочки на область выше по потоку и область ниже по потоку.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что область выше по потоку составляет от 10 до 20% длины реакторных трубок.

8. Способ по п.6 или 7, отличающийся тем, что холодильный агент подается в область выше по потоку через первое впускное отверстие (19) для холодильного агента, отводится из области выше по потоку через первое выпускное (23) отверстие для холодильного агента и подается в область ниже по потоку через второе впускное отверстие (25) для холодильного агента, которое сообщается по текучей среде с первым выпускным отверстием (23) для холодильного агента и отводится из области ниже по потоку через второе выпускное отверстие (18) для холодильного агента.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что катализатор окислительного дегидрирования в слое катализатора имеет следующую формулу:



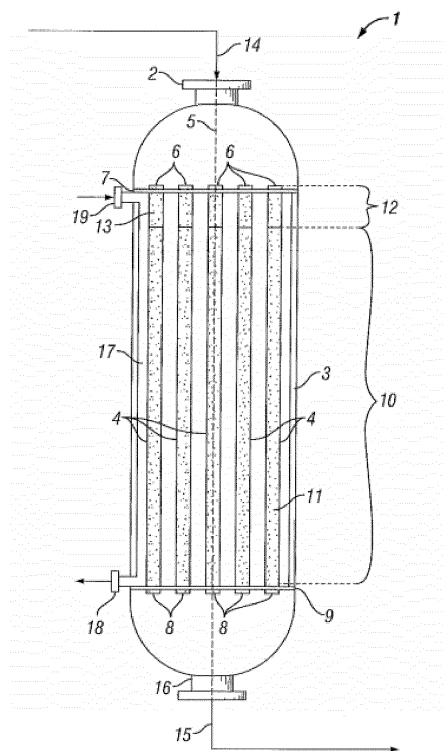
где a, b, c и n представляют собой соотношение молярного количества рассматриваемого элемента к молярному количеству молибдена;

a равно от 0,01 до 1;

b равно 0 или от более 0 до 1;

c равно от более 0 до 1; и

n равно числу, которое определяется валентностью и частотой элементов, отличных от кислорода.



Фиг. 1

