

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038258**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.07.30

(21) Номер заявки
201990381

(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) **16181294.6**

(32) **2016.07.26**

(33) **EP**

(43) **2019.06.28**

(86) **PCT/EP2017/068614**

(87) **WO 2018/019760 2018.02.01**

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

(72) Изобретатель:
**Схонебек Роналд Ян, Ван Россум Гус,
Бос Алауиснус Николас Рене (NL)**

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

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

(57) Предложены способы и связанные с ними системы реакций окислительного дегидрирования этана. В частности, предложен способ, включающий подачу исходного газа, содержащего этан и кислород, в многотрубный реактор с неподвижным слоем катализатора, проведение реакции этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования с получением выходного потока реактора, содержащего этилен; подачу охлаждающего агента в область внутреннего пространства оболочки реактора сверху по потоку по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа; и отвод охлаждающего агента из области сверху по потоку, а также подачу по меньшей мере части охлаждающего агента, отводимого из области сверху по потоку, в область внизу по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток, сонаправленный потоку исходного газа.

B1**038258****038258****B1**

Область техники

Изобретение относится к способу окислительного дегидрирования этана.

Уровень техники

Известна технология получения этилена в процессе окислительного дегидрирования этана по способу окислительного дегидрирования (оксидегидрирования; ОДГ). Примеры способов ОДГ этана описаны, например, в документах US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432. Окислительное дегидрирование этана превращает этан в этилен. В этом процессе этан реагирует с кислородом в присутствии катализатора ОДГ с образованием 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 целом, выход этилена в процессе ОДГ уменьшается из-за нежелательных реакций сгорания этана и этилена, обе из которых имеют высокую экзотермичность и образуют диоксид углерода и/или монооксид углерода. Как обычно, в таких экзотермических процессах важно контролировать температуру реакции в определенном диапазоне для поддержания эффективной и безопасной работы установки, а также продления срока службы катализатора и торможения нежелательных побочных реакций. Известно, что для проведения таких экзотермических реакций можно использовать многотрубный реактор с неподвижным слоем катализатора, причем в реакторе используется множество труб, содержащих неподвижный слой частиц катализатора, и оболочка, содержащая трубы, через которую циркулирует охлаждающий агент, способствуя отводу тепла реакции.

Как правило, желательно поддерживать изотермические условия на стороне охлаждающего агента реактора. Обычно этого достигают либо используя в качестве охлаждающего агента кипящую среду (например, воду/пар, керосин), при этом низкотемпературный поступающий исходный газ предварительно нагревают до температуры реакции за счет охлаждающего агента, поступающего в оболочку при более высокой температуре, либо путем циркуляции охлаждающего агента, находящегося в противотоке с потоком реагентов через трубы с достаточно высокой скоростью циркуляции для быстрого отвода тепла. Однако несмотря на это реакторы с неподвижным слоем, используемые в экзотермических реакциях, могут иметь склонность к образованию одной или большего количества "горячих точек" в различных областях реактора.

В попытке избежать нежелательного образования так называемой "горячей точки" (локального пика температуры) в слое катализатора одно из обычно предлагаемых решений заключается в уменьшении диаметра труб для увеличения скорости теплопередачи на единицу объема катализатора. Однако, как правило, это увеличивает затраты, связанные со строительством реактора, а также увеличивает количество времени, необходимое для загрузки в трубы и выгрузки и выгрузки из них катализатора. Аналогичным образом, это может также несколько ограничить размер/форму катализатора, пригодного для использования. Подобным образом, значительное увеличение длины труб может привести также к нежелательному увеличению перепада давления на противоположных концах реактора. Другое обычно предлагаемое решение заключается в работе с более низкой производительностью или меньшей степенью превращения, например, путем разбавления катализатора инертным веществом. Однако это также имеет недостаток, заключающийся в увеличении затрат и, как правило, увеличивает сложность последующего извлечения отработавшего катализатора из реактора для регенерации, если это желательно.

Соответственно, авторы данного изобретения стремились предложить улучшенные способы окислительного дегидрирования этана. В частности, авторы данного изобретения стремились предложить способы ОДГ, использующие многотрубный реактор с неподвижным слоем катализатора, в котором избегают образования горячих точек в слое катализатора или уменьшают его, таким образом предотвращая или сводя к минимуму риск выхода реактора из-под контроля.

Сущность изобретения

В одном аспекте данного изобретения предложен способ окислительного дегидрирования этана с получением этилена, включающий следующие этапы:

предоставление многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора, содержащего вход реактора, внутреннее пространство оболочки, перфорированную перегородку, разделяющую внутреннее пространство оболочки на область сверху по потоку и область снизу по потоку, и множество труб реактора, причем указанное множество труб реактора содержит слой катализатора, содержащий катализатор окислительного дегидрирования;

подача исходного газа, содержащего этан и кислород, на вход реактора и проведение реакции этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования для получения потока, выходящего из реактора, содержащего этилен;

подача охлаждающего агента в область сверху по потоку по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа через множество труб реактора; и

отвод охлаждающего агента из области сверху по потоку и подача по меньшей мере части охлаждающего агента, отводимого из области сверху по потоку, в область снизу по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток в одном направлении с потоком исходного газа через множество труб

реактора.

Краткое описание графических материалов

Некоторые конкретные типовые варианты реализации данного изобретения можно понять частично со ссылкой на следующее описание и приложенные графические материалы.

Фигура представляет собой схематическую иллюстрацию, показывающую типовой вариант реализации данного изобретения.

Хотя данное изобретение допускает различные модификации и альтернативные формы, конкретные типовые варианты его реализации показаны на фигуре и более подробно описаны в данном документе. Однако следует понимать, что указанное описание конкретных типовых вариантов реализации изобретения не ограничивает данное изобретение конкретными описываемыми формами, а напротив, данное изобретение охватывает все модификации и эквивалентные варианты, частично проиллюстрированные приложенной формулой изобретения.

Подробное описание сущности изобретения

В данном изобретении используется наблюдение о том, что в процессе ОДГ с использованием многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора горячие точки почти всегда возникают в части слоя катализатора сверху по потоку; следовательно, здесь лучше всего подходит охлаждающий агент пониженной температуры. Однако при такой пониженной температуре охлаждающего агента по длине реактора имеется некоторое пространство для осевого повышения температуры без риска образования горячих точек в части слоя катализатора внизу по потоку.

Соответственно, авторы данного изобретения обнаружили, что с использованием способов, описанных в данном документе, можно свести к минимуму образование горячих точек в части слоя катализатора сверху по потоку или избежать его, одновременно достигая относительно высокой производительности по всему слою катализатора, без необходимости уменьшения диаметра труб и/или увеличения длины труб. В частности, было обнаружено, что эти преимущества можно получить, разделив внутреннее пространство оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора на область сверху по потоку и область внизу по потоку, и подавая охлаждающий агент в области сверху по потоку и внизу по потоку по схеме потока, в которой, в отличие от обычной практики, изотермичность полости со стороны охлаждающего агента специально нарушают путем циркуляции охлаждающего агента в области сверху по потоку в противотоке по отношению к потоку исходного газа и циркуляции охлаждающего агента в области внизу по потоку в сонаправленном потоке по отношению к потоку исходного газа со скоростью потока, которую обычно считают недостаточной.

В соответствии со способами по данному изобретению охлаждающий агент подают в область оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора сверху по потоку в противотоке по отношению к потоку исходного газа через множество труб реактора. Температура охлаждающего агента в области сверху по потоку будет в целом повышаться благодаря отводу теплоты реакции, образующейся в части слоя катализатора сверху по потоку, так что охлаждающий агент будет более теплым при отводе из области сверху по потоку на выходе охлаждающего агента сверху по потоку, чем при подаче в область сверху по потоку на входе охлаждающего агента сверху по потоку.

Охлаждающий агент, отводимый из области сверху по потоку, затем подают в область оболочки внутреннего пространства многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора внизу по потоку в сонаправленном потоке на вход охлаждающего агента внизу по потоку, который имеет гидравлическое сообщение с выходом охлаждающего агента сверху по потоку посредством контура охлаждающего агента. Как и в области сверху по потоку, температура охлаждающего агента в области внизу по потоку также будет в целом повышаться благодаря отводу теплоты реакции, образующейся в части слоя катализатора внизу по потоку, так что охлаждающий агент будет более теплым при отводе из области внизу по потоку на выходе охлаждающего агента внизу по потоку, чем при подаче в область внизу по потоку на входе охлаждающего агента внизу по потоку.

В целом, охлаждающий агент подают в области сверху по потоку и внизу по потоку внутреннего пространства оболочки реактора со скоростью потока, достаточно низкой, чтобы позволить температуре охлаждающего агента повышаться во время его протекания через соответствующие области внутреннего пространства оболочки реактора сверху по потоку и внизу по потоку. Например, охлаждающий агент можно подавать в область сверху по потоку со скоростью потока, достаточной для того, чтобы позволить температуре охлаждающего агента повышаться на величину приблизительно от 1 до 25°C, или от 5 до 20°C, или от 5 до 15°C в области сверху по потоку при измерении от входа охлаждающего агента сверху по потоку, расположенного в нижней части области сверху по потоку или рядом с ней, до выхода охлаждающего агента сверху по потоку, расположенного в верхней части области сверху по потоку или рядом с ней.

Аналогичным образом, охлаждающий агент можно подавать в область внизу по потоку со скоростью потока, достаточной для того, чтобы позволить температуре охлаждающего агента повышаться на величину приблизительно от 1 до 30°C, или от 5 до 25°C, или от 5 до 20°C в области внизу по потоку при измерении от входа охлаждающего агента внизу по потоку, расположенного в верхней части области внизу по потоку или рядом с ней, до выхода охлаждающего агента внизу по потоку, расположенного в

нижней части области внизу по потоку или рядом с ней. По существу, реактор работает таким образом, что изотермичность полости со стороны охлаждающего агента преднамеренно нарушается за счет использования противоточного потока в области сверху по потоку и сонаправленного потока охлаждающего агента в области внизу по потоку, что обычно считается дающим слишком низкую скорость потока, которая, таким образом, наоборот, позволяет достигнуть удивительной изотермичности технологической стороны.

В соответствии со способами окислительного дегидрирования по данному изобретению исходный газ, содержащий этан и кислород, подают на вход многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора. В контексте данного документа считается, что термин "исходный газ" относится к совокупности газовых потоков на входе реактора. Таким образом, как будет понятно специалисту в данной области техники, исходный газ часто состоит из комбинации одного или большего количества газовых потоков, таких как поток этана, поток, содержащий кислород, поток рециркуляционного газа и т.д. В качестве варианта, кроме этана и кислорода, исходный 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, уксусную кислоту).

Этан и кислород можно добавлять в реактор на один вход реактора в виде смешанного потока, в качестве варианта содержащего дополнительные компоненты. В альтернативном варианте, этан и кислород можно добавлять в реактор на один вход реактора или на отдельные входы реактора в виде отдельных потоков, в качестве варианта содержащих дополнительные компоненты. Кроме того, порядок и способ подачи компонентов исходного газа на вход реактора не имеют особых ограничений, и, таким образом, указанные компоненты можно объединять одновременно или последовательно. Кроме того, указанные компоненты исходного газа можно в качестве варианта испарять, подогревать и смешивать (если это желательно) перед подачей на вход реактора с помощью средств, известных специалистам в данной области техники. Например, технологии подогрева могут включать, например, обмен теплом от пара, теплоносителя (например, охлаждающего агента), выходного потока реактора и/или печи.

Этан в исходном газе может происходить из любого подходящего источника, в том числе природного газа, при условии достаточного удаления из него примесей, и может содержать свежий этан, рециркулированный или непрореагировавший этан из выходного потока реактора или их комбинацию. Аналогичным образом, кислород может происходить 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%.

В целом, молярное отношение молекулярного кислорода к этану в исходном газе на входе реактора может быть в диапазоне от 0,01 до 1, лучше от 0,05 до 0,5. Предпочтительно, исходный газ содержит от 5 до 35 об.% кислорода относительно общего объема исходного газа, лучше от 20 до 30 об.% кислорода, и от 40 до 80 об.% этана, лучше от 50 до 70 об.% этана, а также менее 80 (от 0 до 80) об.% инертного газа, лучше менее 50 (от 0 до 50) об.% инертного газа, лучше от 5 до 35 об.% инертного газа, лучше всего от 10 до 20 об.% инертного газа. Соответственно, концентрация кислорода в исходном газе должна быть меньше концентрации кислорода, образующей горючую смесь либо на входе реактора, либо на выходе реактора, в преобладающих технологических условиях.

Многотрубные реакторы с неподвижным слоем катализатора, пригодные для использования по данному изобретению, не имеют особых ограничений и могут включать любые из множества известных в данной области техники. В целом, подходящий многотрубный реактор с неподвижным слоем катализатора содержит вход реактора, внутреннее пространство оболочки, перфорированную перегородку, разделяющую внутреннее пространство оболочки на область сверху по потоку и область внизу по потоку, и множество труб реактора, причем указанное множество труб реактора содержит слой катализатора, содержащий катализатор окислительного дегидрирования. В качестве варианта в дополнение к слою катализатора трубы реактора могут дополнительно содержать слой инертного материала.

Внутри реактора верхние концы труб реактора, как правило, закреплены на месте верхней трубной решеткой и имеют гидравлическое сообщение с входом реактора. Аналогичным образом, нижние концы труб реактора, как правило, закреплены на месте нижней трубной решеткой и имеют гидравлическое сообщение с выходом реактора. Предпочтительно, трубы реактора расположены внутри реактора, по существу, вертикально, так чтобы их отклонение от вертикали составляло не более 5°, а верхняя и нижняя трубные решетки расположены внутри реактора, по существу, горизонтально, так чтобы их отклонение от горизонтали составляло не более 3°.

Хотя размер и количество труб реактора внутри многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора могут различаться в широких пределах для различных реакторов, трубы реактора, используемые в коммерческом реакторе, как правило, могут иметь длину от 1 до 25 м и внутренний диаметр трубы от 10 до 80 мм. Кроме того, количество труб реактора может быть различным и может быть в диапазоне нескольких тысяч штук, например до 50000 штук.

Перфорированная перегородка, расположенная перпендикулярно множеству труб реактора, делит

внутреннее пространство оболочки реактора на область сверху по потоку и область внизу по потоку. В целом, указанная перфорированная перегородка представляет собой пластину, имеющую множество отверстий, через которые могут проходить трубы реактора. Перфорированная перегородка может быть выполнена из любого подходящего материала, такого как металл (например, углеродистой стали).

Перфорированная перегородка, как правило, расположена так, что область сверху по потоку составляет по меньшей мере 10% длины труб реактора, или по меньшей мере 15%, или по меньшей мере 20%, или по меньшей мере 25% от нее и не более 70% длины труб реактора, или не более 40%, или не более 30%, или не более 25%, или не более 20%, или не более 15% от нее, или от 10 до 30% длины труб реактора, 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% от нее. Соответственно, область внизу по потоку, как правило, составляет по меньшей мере 30% длины труб реактора, или по меньшей мере 60%, или по меньшей мере 70%, или по меньшей мере 75%, или по меньшей мере 80%, или по меньшей мере 85% от нее и не более 90% длины труб реактора, или не более 85%, или не более 80%, или не более 75% от нее, или от 70 до 90%, или от 75 до 90%, или от 80 до 90%, или от 70 до 85%, или от 75 до 85%, или от 80 до 85% от нее. Преимущественно благодаря разделению внутреннего пространства оболочки на две отдельные области возможно улучшить распределение охлаждающего агента в реакторе, таким образом получая больший контроль над температурой.

В соответствии со способами ОДГ по данному изобретению этану и кислороду позволяют реагировать в присутствии катализатора окислительного дегидрирования, получая выходной поток реактора, содержащий этилен. В целом, в данной области техники известны и описаны различные способы ОДГ, и в этом отношении способы ОДГ по данному изобретению не ограничены. Таким образом, специалист в данной области техники может легко использовать любой из таких способов в соответствии со способами ОДГ по данному изобретению. Например, подходящие способы ОДГ, в том числе катализаторы и другие технологические условия, включают описанные в упомянутых выше документах US 7091377, WO 2003064035, US 20040147393, WO 2010096909 и US 20100256432, которые включены в данный документ посредством ссылки.

Соответственно, температура во множестве труб реактора находится в диапазоне от 100 до 600°C, предпочтительно в диапазоне от 200 до 500°C. Кроме того, давление во множестве труб реактора находится в диапазоне от 1 до 30 бар абс. (т.е. "бар абсолютного давления") 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 по данному изобретению, не имеют особых ограничений и могут включать любой катализатор окислительного дегидрирования этана. Количество такого катализатора не имеет существенного значения. Предпочтительно использовать каталитически эффективное количество катализатора, т.е. количество достаточное, чтобы способствовать реакции оксидегидрирования этана.

Примеры подходящего катализатора окислительного дегидрирования включают, но без обязательного ограничения, один или большее количество смешанных металлооксидных катализаторов, содержащих в качестве металлов молибден, ванадий, ниобий и в качестве варианта теллур, и могут иметь следующую формулу:



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

a (для V) составляет от 0,01 до 1, предпочтительно от 0,05 до 0,60, более предпочтительно от 0,10 до 0,40, 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 частотой элементов, отличающихся от кислорода.

В качестве варианта слой катализатора может содержать более одного катализатора окислительного дегидрирования. Например, в одном варианте реализации изобретения слой катализатора может содержать множество катализаторов окислительного дегидрирования, имеющих различные уровни активности (например, так, чтобы уровень активности изменялся по длине трубы реактора). Кроме того, если это желательно, слой катализатора может дополнительно содержать инертный материал (например, разбавляющий слой катализатора и/или уменьшающий его активность). В качестве варианта, в другом варианте реализации изобретения слой катализатора может содержать катализатор окислительного дегидрирования, содержащий теллур в слое катализатора сверху по потоку, расположенном в пределах области сверху по потоку, и катализатор окислительного дегидрирования/удаления кислорода в слое катализатора внизу по потоку, расположенном в пределах области внизу по потоку.

Предпочтительно, катализатор окислительного дегидрирования гетерогенен и имеет форму частиц. Кроме того, предпочтительно указанный гетерогенный катализатор пористый, конкретно он представляет собой пористый катализатор, состоящий из твердых частиц.

Как упомянуто, в соответствии со способами по данному изобретению охлаждающий агент подают в область внутреннего пространства оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора вверх по потоку в противотоке по отношению к потоку исходного газа через множество труб реактора. Охлаждающий агент, как правило, подают в область вверх по потоку через вход охлаждающего агента вверх по потоку, расположенный в нижней части области вверх по потоку или рядом с ней. Аналогичным образом, охлаждающий агент, как правило, выводят из области вверх по потоку через выход охлаждающего агента вверх по потоку, расположенный в верхней части области вверх по потоку или рядом с ней.

Охлаждающий агент можно подавать в область внутреннего пространства оболочки реактора вверх по потоку и выводить из нее любым подходящим способом при условии, что поток охлаждающего агента в области вверх по потоку находится в противотоке с потоком исходного газа через множество труб реактора. Как правило, охлаждающий агент подают в область вверх по потоку через контур охлаждающего агента, который в качестве варианта содержит одно или большее количество охлаждающих устройств (например, теплообменников, паровых коллекторов и т.п.) и один или большее количество циркуляционных насосов.

Кроме того, в соответствии со способами по данному изобретению охлаждающий агент подают в область внутреннего пространства оболочки многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора вниз по потоку в потоке, сонаправленном потоку исходного газа через множество труб реактора. Охлаждающий агент подают в область вниз по потоку через вход охлаждающего агента вниз по потоку, имеющий гидравлическое сообщение с выходом охлаждающего агента вверх по потоку, и как правило расположенный в верхней части области вниз по потоку или рядом с ней. Охлаждающий агент выводят из области вниз по потоку через выход охлаждающего агента вниз по потоку, расположенный в нижней части области вниз по потоку или рядом с ней. Охлаждающий агент можно подавать в область внутреннего пространства оболочки реактора вниз по потоку и выводить из нее любым подходящим способом, при условии, что поток охлаждающего агента в области вниз по потоку сонаправлен потоку исходного газа через множество труб реактора. Как правило, охлаждающий агент подают из области вверх по потоку в область вниз по потоку через контур охлаждающего агента, который в качестве варианта содержит охлаждающее устройство (например, теплообменник, паровой коллектор и т.п.) и циркуляционный насос.

Предпочтительно охлаждающий агент подают в область вверх по потоку со скоростью потока, достаточной для того, чтобы позволить температуре охлаждающего агента повышаться на величину приблизительно от 1 до 25°C, или от 5 до 20°C, или от 5 до 15°C при измерении от входа охлаждающего агента вверх по потоку, расположенного в нижней части области вверх по потоку или рядом с ней, до выхода охлаждающего агента вверх по потоку, расположенного в верхней части области вверх по потоку или рядом с ней.

Аналогичным образом, предпочтительно охлаждающий агент подают в область вниз по потоку со скоростью потока, достаточной для того, чтобы позволить температуре охлаждающего агента повышаться на величину приблизительно от 1 до 30°C, или от 5 до 25°C, или от 5 до 20°C при измерении от входа охлаждающего агента вниз по потоку, расположенного в верхней части области вниз по потоку или рядом с ней, до выхода охлаждающего агента вниз по потоку, расположенного в нижней части области вниз по потоку или рядом с ней.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, подходящие скорости охлаждающего агента вверх по потоку и вниз по потоку могут изменяться в широких пределах, по меньшей мере, частично в зависимости от конкретной конфигурации многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора (например, длины и внутреннего диаметра труб внутри реактора, сравнительных размеров областей вверх по потоку и вниз по потоку), технологических условий, уровня активности используемого катализатора ОДГ, размера и/или формы используемого катализатора, а также конкретной теплоемкости охлаждающего агента. Выбор подходящих скоростей потока охлаждающего агента вверх по потоку и вниз по потоку с учетом, например, упомянутых выше параметров находится в пределах возможностей специалиста в данной области техники. Соответственно, если это желательно, для определения подходящих скоростей потока охлаждающего агента, необходимых для достижения желаемых перепадов температуры охлаждающего агента, можно использовать математические модели. Сошлемся, например, на A. Soria Lopez et al., "Parametric Sensitivity of a Fixed Bed Catalytic Reactor", Chemical Engineering Science, том 36 (1981), стр. 285-291 для дополнительного обсуждения, касающегося воздействий изменения температуры в сонаправленном потоке охлаждающего агента на работу реактора с неподвижным слоем катализатора. Подходящий охлаждающий агент может представлять собой любую жидкую среду, пригодную для передачи тепла, например солевой расплав или органический материал, пригодный для передачи тепла (например, масло, керосин и т.п.). Предпочтительно, охлаждение по данному способу выполняют в условиях отсутствия кипения. В частности, по данному способу предпочтительно, чтобы охлаждающий агент не кипел.

Соответственно, температура охлаждающего агента на входе вверх по потоку как правило 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 499°C, или не более 450°C, или не более 425°C, или не более 400°C, или не более 380°C, или от 250 до 499°C, или от 250 до 400°C, или от 300 до 400°C, или от 320 до 380°C.

Кроме того, в соответствии со способами по данному изобретению, охлаждающий агент предпочтительно подают в область внутреннего пространства оболочки реактора через вход охлаждающего агента внизу по потоку при температуре охлаждающего агента на входе внизу по потоку (т.е. температуре охлаждающего агента, измеренной на входе охлаждающего агента внизу по потоку), повышенной по меньшей мере на 1°C, или по меньшей мере на 3°C, или повышенной по меньшей мере на 5°C, или повышенной по меньшей мере на 10°C и как правило повышенной на значение не более 25°C, или повышенной на значение не более 20°C, или повышенной на значение не более 15°C, или повышенной на значение от 1 до 25°C, или повышенной на значение от 5 до 25°C, или повышенной на значение от 5 до 20°C, или повышенной на значение от 5 до 15°C.

Соответственно, температура охлаждающего агента на входе внизу по потоку как правило составляет по меньшей мере 251°C, или по меньшей мере 255°C, или по меньшей мере 260°C, или по меньшей мере 275°C, или по меньшей мере 285°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 251 до 500°C, или от 255 до 500°C, или от 260 до 500°C, или от 251 до 400°C, или от 300 до 400°C, или от 320 до 380°C.

В качестве варианта теплоту, отводимую из реактора, можно использовать для нагрева исходного газа и/или охлаждающего агента, подаваемого в реактор. Кроме того, если это желательно, отводимую теплоту можно использовать также для образования пара (или подогрева технологической воды для питания котла) для использования в качестве источника энергии, в том числе в качестве пара самого по себе или дополнительно преобразованного в энергию.

В дополнительном варианте реализации данного изобретения охлаждающий агент, отводимый из области сверху по потоку, разделяют по меньшей мере на две части, и одну из указанных по меньшей мере двух разделенных частей охлаждающего агента подают в область внизу по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток, сонаправленный потоку исходного газа через множество труб реактора. В указанном варианте реализации изобретения относительное количество отделенной части охлаждающего агента, подаваемой в область внизу по потоку, на основании общего количества охлаждающего агента, отводимого из области сверху по потоку, соответственно составляет от 30 до 70 об.%, лучше от 40 до 60 об.%, лучше всего от 45 до 55 об.%.

Теперь обратимся к фигуре, которая представляет собой схематический вид системы для реакции окислительного дегидрирования этана согласно некоторым вариантам реализации данного изобретения. Специалисту будет ясно, что в качестве принципиальной схемы эта фигура не показывает все необходимые входы, выходы, возвратные потоки и т.п., которые могут присутствовать в указанной системе для реакции. Кроме того, на фигуре, как будет понятно, элементы могут быть добавлены, заменены и/или исключены так, чтобы представить любое количество дополнительных вариантов реализации изобретения. В дополнение к этому, как будет понятно, пропорции и относительный масштаб элементов, представленных на указанной фигуре, предназначены для иллюстрации вариантов реализации данного изобретения и не должны рассматриваться как имеющие ограничительный характер.

Кроме того, следует понимать, что ориентация/конфигурация, показанная на фигуре, не предназначена для ограничения или полного охвата всех возможных ориентаций/конфигураций, а напротив, она предназначена лишь для представления примера, иллюстрирующего идею данного изобретения. Например, вход реактора проиллюстрирован расположенным в верхней части реактора с потоком реагентов, продвигающимся вниз по направлению к выходу реактора, расположенному в нижней части; однако следует понимать, что ориентация может отличаться от изображенной на фигуре. Например, ориентация реактора может быть обратной показанной на фигуре, так что вход реактора расположен, например, в нижней части реактора с потоком реагентов, продвигающимся вверх по направлению к выходу, расположенному в верхней части реактора.

Многотрубный реактор (1) с неподвижным слоем катализатора содержит вход (2) реактора, оболочку (3) реактора, перфорированную перегородку (4) и множество труб (5) реактора с открытыми концами, расположенных, по существу, параллельно центральной продольной оси (6) реактора (1). Верхние концы (7) труб (5) реактора соединены с, по существу, горизонтальной верхней трубной решеткой (8), а нижние концы (9) труб (5) реактора соединены с, по существу, горизонтальной нижней трубной решеткой (10). Верхняя трубная решетка (8) и нижняя трубная решетка (10) опирается на внутреннюю стенку реактора (1).

Трубы (5) реактора содержат слой (11) катализатора, содержащий катализатор (12) окислительного дегидрирования. Кроме слоя (11) катализатора, трубы (5) реактора в качестве варианта могут дополнительно содержать слой инертного материала, такой как инертный слой (13). Как правило, слой (11) катализатора поддерживают в трубах (5) реактора носители катализатора (не показаны), расположенные в нижних концах (9) труб (5) реактора.

Перфорированная перегородка (4) представляет собой пластину, имеющую множество отверстий, через которые могут проходить трубы (5) реактора. Перфорированная перегородка (4) делит внутреннее

пространство (14) оболочки на область (15) вверх по потоку и область (16) вниз по потоку.

В соответствии со способами по данному изобретению исходный газ (17), содержащий этан и кислород, подают в реактор (1) через один или большее количество входов, таких как вход (2) реактора, который имеет гидравлическое сообщение с верхними концами (7) труб (5) реактора. В трубах (5) реактора исходный газ (17) соприкасается со слоем (11) катализатора. При соприкосновении в исходном газе в присутствии катализатора (12) окислительного дегидрирования в подходящих условиях реакции, описанных выше, по меньшей мере часть этана превращается в этилен, воду и побочные продукты реакции, если они существуют. Выходной поток (18) реактора выходит из реактора (1) через один или большее количество выходов, таких как выход (19) реактора, который имеет гидравлическое сообщение с нижними концами (9) труб (5) реактора.

Как показано на фигуре, охлаждающий агент подают в область (15) вверх по потоку через вход (20) охлаждающего агента вверх по потоку и отводят из области (15) вверх по потоку через выход (21) охлаждающего агента вверх по потоку. Кроме того, охлаждающий агент подают в область (16) вниз по потоку через вход (22) охлаждающего агента вниз по потоку, который имеет гидравлическое сообщение с выходом (21) охлаждающего агента вверх по потоку через контур (23) охлаждающего агента, и отводят из области (16) вниз по потоку через выход (24) охлаждающего агента вниз по потоку. В областях как вверх по потоку, так и вниз по потоку, циркулирующий охлаждающий агент принимает теплоту при соприкосновении с трубами (5) реактора, так что охлаждающий агент будет в целом более теплым при отводе из выхода охлаждающего агента вверх по потоку или вниз по потоку, чем при подаче на соответствующий вход охлаждающего агента вверх по потоку или вниз по потоку. Соответственно, в качестве варианта можно использовать охлаждающее устройство (не показано) для отвода теплоты из охлаждающего агента перед его подачей в области вверх по потоку и/или вниз по потоку. В качестве варианта, во внутреннем пространстве (14) оболочки могут быть предусмотрены отражательные перегородки (не показаны), направляющие охлаждающий агент.

Как упомянуто ранее, охлаждающий агент подают в область (15) вверх по потоку по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа через трубы (5) реактора, и подают в область (16) вниз по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток, сонаправленный потоку исходного газа через трубы (5) реактора. Охлаждающий агент предпочтительно подают в область (15) вверх по потоку с такой скоростью потока, что температура охлаждающего агента на выходе вверх по потоку, измеряемая на выходе (21) охлаждающего агента вверх по потоку, превышает температуру охлаждающего агента на входе вверх по потоку, измеряемую на входе (20) охлаждающего агента вверх по потоку на величину от 1 до 25°C. Охлаждающий агент предпочтительно подают в область (16) вниз по потоку с такой скоростью потока, что температура охлаждающего агента на выходе вниз по потоку, измеряемая на выходе (24) охлаждающего агента вниз по потоку, превышает температуру охлаждающего агента на входе вниз по потоку, измеряемую на входе (22) охлаждающего агента вниз по потоку на величину от 1 до 30°C.

Данное изобретение применимо также к способу окислительного дегидрирования алканов, имеющих количество атомов углерода, большее чем у этана, в частности алканов, имеющих количество атомов углерода от 3 до 6, в том числе пропана, бутана, пентана и гексана, конкретнее пропана и бутана, наиболее конкретно пропана.

Данное изобретение дополнительно иллюстрируют следующие примеры.

Примеры

В данных примерах способ окислительного дегидрирования (ОДГ) этана для получения этилена выполняют в многотрубном реакторе с неподвижным слоем катализатора, содержащем вход реактора, внутреннее пространство оболочки, перфорированную перегородку, разделяющую внутреннее пространство оболочки на область вверх по потоку и область вниз по потоку, за исключением (эталонного) примера 1 (в котором такую перегородку не используют), и множество труб реактора, причем указанное множество труб реактора содержит слой катализатора, содержащий катализатор окислительного дегидрирования. Длина каждой трубы составляет 6 м. Внутренний диаметр каждой трубы составляет 0,75 дюйма (1,91 см).

Исходный газ, содержащий этан и кислород, подают на вход реактора. Температура исходного газа на указанном входе составляет 160°C. Этану и кислороду дают прореагировать в присутствии упомянутого выше катализатора, чтобы получить выходной поток реактора, содержащий этилен. Кроме того, охлаждающий агент из солевого расплава подают в область вверх по потоку по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа через трубы реактора, и подают в область вниз по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток, сонаправленный потоку исходного газа через трубы реактора. Установка для выполнения примеров 2, 3 и 4 показана на фигуре.

В части реактора вверх по потоку температура технологического потока, содержащего реагенты и/или продукты (далее в данном документе называемая "рабочей температурой"), повышается вследствие происходящей экзотермической реакции ОДГ этана. Указанная рабочая температура равна температуре катализатора. При перемещении по длине реактора, начиная от входа реактора вверх по потоку, указанная рабочая температура повышается до определенного максимального (пикового) значения тем-

пературы, после которого рабочая температура будет понижаться по причине уменьшения концентрации этана, приводящего к уменьшению образования тепла. Относительно высокое пиковое значение температуры технологического потока по сравнению со средним значением температуры технологического потока имеет недостатки, состоящие в увеличении риска выхода реактора из-под контроля.

В данных примерах оценено воздействие упомянутой выше перфорированной перегородки и ее положения по длине реактора на разницу между пиковым значением рабочей температуры и средним значением рабочей температуры. В целом, чем больше указанная разница температур, тем больше вероятность выхода реактора из-под контроля. Данные температуры (в °C) и положения перфорированной перегородки (расстояние в метрах) относительно верхней стороны вверх по потоку, относящиеся к различным случаям, показаны в таблице ниже. Для примеров 2, 3 и 4, соответственно, область вверх по потоку занимает соответственно 6, 37 и 25% от длины труб реактора.

Для примеров 2-4 температурные данные (в °C) в таблице также включают: 1) разницу между температурой охлаждающего агента на выходе и температурой охлаждающего агента на входе в области вверх по потоку (3-й столбец таблицы); 2) разницу между температурой охлаждающего агента на выходе и температурой охлаждающего агента на входе в области внизу по потоку (4-й столбец таблицы); и 3) разницу между температурой охлаждающего агента на входе в области внизу по потоку и температурой охлаждающего агента на входе в области вверх по потоку (5-й столбец таблицы).

В (эталонном) примере 1 перфорированную перегородку не используют (т.е. отдельные области вверх по потоку и внизу по потоку отсутствуют), и охлаждающий агент подают во все внутреннее пространство оболочки по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа через трубы реактора, причем охлаждающий агент подают на вход в нижней части и отводят через выход в верхней части. В указанном примере 1 разница между температурой охлаждающего агента на выходе (355°C) и температурой охлаждающего агента на входе (350°C) составляет 5°C. Во всех примерах 2-4 разница между температурой охлаждающего агента на выходе внизу по потоку (355°C) и температурой охлаждающего агента на входе вверх по потоку (350°C) также составляет 5°C.

Кроме того, в данных примерах установлен выход продукта за один проход в единицу времени на единицу объема контактного пространства (объемная производительность) 700 г этилена на литр катализатора в час. Кроме того, установлена степень превращения этана составляет 55% и селективность этилена 87%. Указанные значения объемной производительности и степени превращения этана поддерживают постоянными на указанных уровнях путем регулирования активности катализатора. Общее и парциальное давление этана (C_2H_6) и кислорода (O_2) на входе реактора вверх по потоку поддерживают постоянным: $P_{total}=6$ бар; $p_{C_2H_6}=4,2$ бар; $p_{O_2}=1,8$ бар. Часовая объемная скорость газа (ЧОСГ) составляет 1950 ч^{-1} . Скорость потока охлаждающего агента поддерживают постоянной на уровне 1000 кг/ч/труба.

		$\Delta [T_{C_{ou}} - T_{C_{iu}}]$	$\Delta [T_{C_{od}} - T_{C_{id}}]$	$\Delta [T_{C_{id}} - T_{C_{iu}}]$	$\Delta [T_{Tp} - T_{Pa}]$
Прим. 1	нет	н.п.	н.п.	н.п.	17,9
Прим. 2	3,8 м	3	2	3	12,8
Прим. 3	2,2 м	2	3	2	9,1
Прим. 4	1,5 м	0	5	0	7,2

Прим. - пример; н.п. - не применимо; $T_{C_{ou}}$ - температура охлаждающего агента на выходе вверх по потоку; $T_{C_{iu}}$ - температура охлаждающего агента на входе вверх по потоку; $T_{C_{od}}$ - температура охлаждающего агента на выходе внизу по потоку; $T_{C_{id}}$ - температура охлаждающего агента на входе внизу по потоку; T_{Tp} - пиковое значение рабочей температуры; T_{Pa} - среднее значение рабочей температуры.

Неожиданно по результатам в таблице выше оказалось, что, предусмотрев перфорированную перегородку в реакторе (таким образом, создав область вверх по потоку и область внизу по потоку), а также имея противоточный поток охлаждающего агента в области вверх по потоку и сонаправленный поток охлаждающего агента в области внизу по потоку, разницу между пиковым значением рабочей температуры и средним значением рабочей температуры можно преимущественно поддерживать на относительно малом уровне, таким образом предотвращая или сводя к минимуму упомянутый выше риск выхода реактора из-под контроля. Разница между пиковым значением рабочей температуры и средним значением рабочей температуры преимущественно составляет только 12,8°C (пример 2), 9,1°C (пример 3) и 7,2°C (пример 4) по сравнению с 17,9°C в примере 1 (эталонном), в котором не используют перфорированную перегородку.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ окислительного дегидрирования этана с получением этилена, включающий следующие этапы:

предоставление многотрубного реактора с неподвижным слоем катализатора, содержащего вход реактора, внутреннее пространство оболочки, перфорированную перегородку, разделяющую внутреннее пространство оболочки на область вверх по потоку и область внизу по потоку, и множество труб реак-

тора, причем указанное множество труб реактора содержит слой катализатора, содержащий катализатор окислительного дегидрирования;

подача исходного газа, содержащего этан и кислород, на вход реактора и проведение реакции этана и кислорода в присутствии катализатора окислительного дегидрирования для получения выходного потока реактора, содержащего этилен;

подача охлаждающего агента в область сверху по потоку по схеме потока, которая представляет собой противоток по отношению к потоку исходного газа через множество труб реактора; и

отвод охлаждающего агента из области сверху по потоку и подача по меньшей мере части охлаждающего агента, отводимого из области сверху по потоку, в область внизу по потоку по схеме потока, которая представляет собой поток, сонаправленный потоку исходного газа через множество труб реактора,

где охлаждающий агент подают в область внизу по потоку на вход охлаждающего агента внизу по потоку при температуре охлаждающего агента на входе внизу по потоку и отводят из области внизу по потоку на выходе охлаждающего агента внизу по потоку при температуре охлаждающего агента на выходе внизу по потоку, причем температура охлаждающего агента на выходе внизу по потоку превышает температуру охлаждающего агента на входе внизу по потоку на величину от 1 до 30°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждающий агент подают в область сверху по потоку на вход охлаждающего агента сверху по потоку при температуре охлаждающего агента на входе сверху по потоку от 250 до 499°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждающий агент подают в область сверху по потоку на вход охлаждающего агента сверху по потоку при температуре охлаждающего агента на входе сверху по потоку от 250 до 400°C.

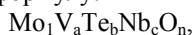
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что охлаждающий агент подают в область внизу по потоку на вход охлаждающего агента внизу по потоку при температуре охлаждающего агента на входе внизу по потоку от 251 до 500°C.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что охлаждающий агент подают в область сверху по потоку на вход охлаждающего агента сверху по потоку при температуре охлаждающего агента на входе сверху по потоку и отводят из области сверху по потоку на выходе охлаждающего агента сверху по потоку при температуре охлаждающего агента на выходе сверху по потоку, причем температура охлаждающего агента на выходе сверху по потоку превышает температуру охлаждающего агента на входе сверху по потоку на величину от 1 до 25°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что охлаждающий агент подают в область сверху по потоку на вход охлаждающего агента сверху по потоку при температуре охлаждающего агента на входе сверху по потоку и подают в область внизу по потоку на вход охлаждающего агента внизу по потоку при температуре охлаждающего агента на входе внизу по потоку, причем температура охлаждающего агента на входе внизу по потоку превышает температуру охлаждающего агента на входе сверху по потоку на величину от 1 до 25°C.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что область сверху по потоку занимает от 10 до 30% длины труб реактора.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что катализатор окислительного дегидрирования в слое катализатора имеет следующую формулу:



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

a составляет от 0,01 до 1;

b составляет 0 или от более 0 до 1;

c составляет от более 0 до 1; и

n представляет собой число, определяемое валентностью и частотой элементов, отличающихся от кислорода.

