

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038467

(13) В1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2021.09.01

(21) Номер заявки

202090482

(22) Дата подачи заявки

2018.09.13

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

C07C 7/00 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 7/09 (2006.01)

C07C 7/12 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА

(31) 17190901.3

(32) 2017.09.13

(33) ЕР

(43) 2020.07.31

(86) РСТ/ЕР2018/074733

(87) WO 2019/053122 2019.03.21

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

ЛИНДЕ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ
(DE)

(56) DE-A1-102008060783

DE-A1-3813976

EP-A1-0816290

EP-A1-1024187

US-A1-2017113983

DD-A1-275452

EP-A1-3278860

(72) Изобретатель:

Фриц Хельмут, Обермайер Андреас,
Пешель Андреас, Дук Туат Фам, Тота
Десислава (DE)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Бильк А.В., Дмитриев А.В. (RU)

038467
B1

(57) Предложен способ получения этилена, в котором, с применением дегидрирования этана, получают технологический газ, содержащий по меньшей мере этан, этилен и соединения с температурой кипения меньше, чем температура кипения этана и этилена, и в котором, используя по меньшей мере части технологического газа, формируют входной поток сепарации и подвергают его низкотемпературной сепарации (6), при которой входной поток сепарации охлаждают и при которой от входного потока сепарации отделяют один или более конденсатов, причем конденсат(ы) подвергают низкотемпературной ректификации с получением газообразной первой фракции и жидкой второй фракции, где газообразная первая фракция содержит по меньшей мере этан и этилен при более низком содержании, чем во входном потоке сепарации, и соединения с более низкой температурой кипения, чем этан и этилен, при более высоком содержании, чем во входном потоке сепарации. Предусмотрено, что первую фракцию подвергают, по меньшей мере частично, адсорбции (7) с перепадом давления, посредством чего получают третью фракцию, содержащую предпочтительно или исключительно этилен и этан, и четвертую фракцию, содержащую предпочтительно или исключительно метан и монооксид углерода. Предметом изобретения также является соответствующая установка (100).

B1

038467

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

Уровень техники

В целом, окислительное дегидрирование (ОДГ) парафинов, содержащих от двух до четырех атомов углерода, хорошо известно. При ОДГ указанные парафины реагируют с кислородом с получением, среди прочего, олефинов с одинаковым углеродным числом и воды.

ОДГ может быть более предпочтительным по сравнению с традиционными способами получения олефинов, такими как паровой крекинг или каталитическое дегидрирование. Например, не существует никакого ограничения термодинамического равновесия ввиду экзотермичности проходящих реакций. ОДГ можно осуществить при сравнительно низких температурах реакции. Регенерация используемых катализаторов в принципе не является необходимой, поскольку присутствие кислорода позволяет осуществлять регенерацию *in situ*. Наконец, по сравнению с паровым крекингом образуется меньшее количество бесполезных побочных продуктов, таких как кокс.

Для получения более подробной информации, касающейся ОДГ, можно обратиться к соответствующей технической литературе, 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 to 834, или Gartner, C.A. et al., Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, ChemCatChem, vol. 5, no. 11, 2013, pages 3196 to 3217.

В частности, далее в настоящем документе изобретение описано с учетом ОДГ этана (так называемое ОДГ-Э). Однако, помимо окислительного дегидрирования этана, в принципе, также может быть осуществлено неокислительное дегидрирование этана с получением этилена. Настоящее изобретение также подходит для такого способа.

Помимо первичных продуктов - этилена и воды - при более высоких конверсиях в ОДГ, в частности в ОДГ-Э, в качестве побочных продуктов образуются значительные количества монооксида углерода и углекислого газа, а также, возможно, уксусной кислоты. В зависимости от условий реакции остаточный кислород может также присутствовать в соответствующем технологическом газе, т.е. в газовой смеси, отводимой из реактора. Метан аналогично может быть получен в качестве побочного продукта или уже присутствовать на входе в реактор и проходить через реактор, по существу, не подвергаясь воздействию, в качестве компонента, проявляющего инертное поведение. Перечисленные компоненты необходимо удалить из технологического газа на последующих стадиях сепарации.

Кроме того, как поясняется ниже в данном документе, в частности из-за низкого содержания в технологическом газе ОДГ-Э метана, если он вообще присутствует, трудно использовать известные способы сепарации и устройства сепарации, используемые для разделения технологических газов из парового крекинга, например соответствующих технологических газов от ОДГ-Э, без приемлемых потерь продукта и реагента. В частности, это относится к стадии сепарации, на которой этан и этилен и компоненты с более высокой температурой кипения, если они присутствуют в технологическом газе, удаляют из компонентов с более низкой температурой кипения. В принципе, эта стадия соответствует так называемой деметанизации при сепарации технологического газа из парового крекинга.

Проблема, решаемая в настоящем изобретении, заключается в совершенствовании соответствующих способов и установок и решении указанных проблем соответствующей сепарации, в частности для технологического газа из ОДГ-Э.

Описание изобретения

Принимая во внимание сложившуюся ситуацию, в настоящем изобретении предложены способ получения этилена, в частности путем описанного окислительного дегидрирования, в частности этана, и соответствующая установка, обладающие признаками независимых пунктов формулы изобретения. В каждом случае воплощения представлены зависимыми пунктами формулы изобретения и последующим описанием.

Потоки материала, газовые смеси и т.д. могут содержать в контексте настоящего словоупотребления "преимущественно" один или более компонентов, причем это выражение может представлять собой содержание по меньшей мере 90%, 95%, 99%, 99,5%, 99,9% или 99,99% на молярной, массовой или объемной основе. Если речь идет о множестве компонентов, то выражение "преимущественно" относится к сумме всех компонентов. Если речь идет, например, о "кислороде", "метане" или "этилене", то могут рассматриваться чистый газ или смесь, богатая этими соответствующими компонентами.

Потоки веществ, газовые смеси и т.д. могут также быть в контексте настоящего словоупотребления "обогащёнными" или "обеднёнными" одним или несколькими компонентами, причем эти термины основаны на содержании в исходной смеси. Они "обогащены", когда они имеют содержание не менее чем в 1,5 раза, 2 раза, 5 раз, 10 раз, 100 раз или 1000 раз и "обеднены", когда они имеют содержание не более чем в 0,75 раза, 0,5 раза, 0,1 раза, 0,01 раза или 0,001 раза содержания одного или более компонентов в отношении исходной смеси.

Термины "уровни давления" и "уровень температуры" используют далее здесь для определения характера давлений и температур, причем они предназначены для выражения того, что давления и темпе-

ратуры не обязательно присутствовать в виде точных значений давления/температуры. Например, уровень давления или температуры может находиться в пределах $\pm 1\%$, 5% , 10% или 20% от среднего значения. Множество уровней давления и температуры может представлять собой непересекающиеся или перекрывающиеся диапазоны. Например, один и тот же уровень давления/температуры может быть сохранен даже тогда, когда давление и температура снижались из-за потерь при передаче или охлаждения. Уровни давления, указанные в данном документе в МПа (в барах), представляют собой абсолютные давления.

"Ректификационная колонна" в контексте настоящего словаупотребления представляет собой устройство сепарации, предназначенное для по меньшей мере частичного разделения на фракции смеси веществ, подаваемой в газообразной или жидкой форме или в виде двухфазной смеси, содержащей жидкие и газообразные компоненты, возможно, даже в сверхкритическом состоянии, путем ректификации, т.е. для получения соответственно чистых веществ или по меньшей мере смесей веществ различного состава из смеси веществ. Ректификационные колонны обычно сконструированы в виде цилиндрических металлических контейнеров, снабженных внутренними элементами, например разделительными тарелками или упорядоченными или неупорядоченными насадками. Ректификационная колонна содержит донный испаритель. Это устройство содержит теплообменник, который нагревают, и он предназначен для нагрева жидкой фракции, накапливаемой в нижней части ректификационной колонны, также известной как донная жидкость. С помощью донного испарителя часть донного продукта непрерывно испаряют и рециркулируют в газообразном виде в ректификационную колонну.

Настоящее изобретение относится к способам сепарации и соответствующим устройствам сепарации, аналогичным применительно к основополагающей идеи, но не к реализации в соответствии с изобретением, способам сепарации и устройствам сепарации, известным для других технологических газов, например от парового крекинга. Такие способы сепарации и устройства сепарации описаны, например, в статье "Ethylene" в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Edition, 15 April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2. Основной 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, удаляют из компонентов с более высокой температурой кипения. Для детализации известных способов деметанизации дана ссылка на цитируемую специализированную литературу.

Преимущества изобретения

Как уже упоминалось в начале, типичный технологический газ, полученный при ОДГ-Э, содержит не только первичные продукты, такие как этилен (и, возможно, уксусную кислоту), но также, в частности, неконвертированный этан, монооксид углерода и диоксид углерода, а также, возможно, кислород и метан. Технологический газ обычно также содержит воду и, возможно, небольшие количества инертных газов, причем под "инертными газами" обычно следует понимать газы, которые реагируют только в небольших пропорциях, если вообще реагируют, в ОДГ, а не только классические инертные газы, такие как азот или благородные газы. Метан также проявляет в ОДГ-Э в основном инертное поведение.

То же самое аналогичным образом относится к технологическим газам из других способов получения этилена, например (неокислительного) дегидрирования этана, при этом далее в данном документе, как уже неоднократно упоминалось, для простоты дается ссылка на ОДГ-Э. В ходе сепарации, расположенной ниже по потоку, необходимо удалить указанные побочные продукты из требуемого первичного продукта (продуктов) и неконвертированного этана и инертных газов.

Сепарацию обычно осуществляют, как это также показано со ссылками на прилагаемый фиг. 1, после охлаждения и конденсации технологического газа, удаления диоксида углерода, сжатия и сушки. Технологический газ, все еще содержащий после указанных стадий в основном этилен, неконвертированный этан, кислород, монооксид углерода, возможно метан и относительно небольшие количества других компонентов, подвергают низкотемпературному разделению, в ходе которого, например, осуществляют ступенчатую конденсацию технологического газа. Оставшиеся газовые фракции в каждом случае подают на следующую стадию конденсации. Конденсаты обычно подвергают низкотемпературной ректификации с получением газовой фракции и жидкой фракции.

Газовую фракцию от низкотемпературной ректификации обычно объединяют с газовой фракцией, оставшейся после последней стадии конденсации, с получением дополнительной газовой фракции, так называемой топливной газовой фракции/хвостовой газовой фракции, и направляют на термическую рекуперацию. Жидкую фракцию от низкотемпературной ректификации подвергают дальнейшим стадиям сепарации.

Хвостовая газовая фракция, если таковая имеется, должна содержать по меньшей мере преобладающую часть кислорода, монооксида углерода и метана, содержащихся в технологическом газе, подаваемом на низкотемпературную сепарацию. Напротив, этилен и этан должны быть переведены по меньшей мере преимущественно в жидкую фракцию низкотемпературной ректификации вместе с соединениями с высокой температурой кипения, если они присутствуют в технологическом газе и не были предварительно удалены. По существу, потери продукта должны быть предотвращены путем перемещения соответствующих соединений в хвостовую газовую фракцию.

Однако эффективность разделения при классической низкотемпературной ректификации, как ее применяют, например, для деметанизации в способах парового крекинга, существенно зависит от содержания метана в технологическом газе, подаваемом на низкотемпературную ректификацию, вследствие образования жидкой флегмы, образованной по существу из метана. Если содержание метана чрезмерно мало, то флегма не может быть получена в достаточном количестве, если вообще может быть получена. Таким образом, чрезмерно низкие количества метана приводят к чрезмерно высоким потерям этилена и неконвертированного этана в хвостовой газовой фракции и, следовательно, к экономическим недостаткам по сравнению с другими способами.

Предложенное изобретение решает эти проблемы в способе получения этилена, в котором при дегидрировании этана получают технологический газ, содержащий по меньшей мере этан, этилен и соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, и в котором, при использовании по меньшей мере части технологического газа, формируют входной поток сепарации и подвергают его низкотемпературной сепарации, где входной поток сепарации охлаждают и где один или более конденсатов отделяют от входного потока сепарации. По меньшей мере конденсат (конденсаты) или в воплощениях также остаток, оставшийся в газообразной форме при такой конденсации, по меньшей мере частично подвергают низкотемпературной ректификации с получением газообразной первой фракции и жидкой второй фракции, причем газообразная первая фракция содержит по меньшей мере этан и этилен в более низкой доле содержания, чем во входном потоке сепарации, и соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, в более высокой доле содержания, чем во входном потоке сепарации.

Хотя газообразная первая фракция содержит по меньшей мере этан и этилен в меньшем количественном содержании, чем во входном потоке сепарации, в газообразной первой фракции все еще присутствуют большие или меньшие их количества в зависимости от воплощения. Таким образом, в изобретении предусмотрено, что газообразную первую фракцию по меньшей мере частично подвергают адсорбции с перепадом давления, посредством которой получают третью фракцию, содержащую преимущественно или исключительно этан и этилен, и четвертую фракцию, содержащую преимущественно или исключительно соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен. Благодаря применению адсорбции с перепадом давления этан и этилен могут быть извлечены и повторно поданы в процесс простым и эффективным способом. Это приводит к повышению общей эффективности способа, поскольку извлеченные этан и этилен могут быть извлечены материально, но не термически.

Таким образом, основная идея настоящего изобретения состоит в сочетании низкотемпературной сепарации с адсорбцией с перепадом давления. Могут быть предусмотрены различные воплощения, в которых в каждом случае осуществляют охлаждение входного потока сепарации при низкотемпературной сепарации до определенного температурного уровня с тем, чтобы отделить один или более конденсатов. Эти конденсаты или, как указано в некоторых воплощениях, также остаток, оставшийся в газообразной форме, по меньшей мере частично подвергают низкотемпературной ректификации. Воплощения настоящего изобретения различаются, в частности, но не только в отношении температурных уровней, до которых осуществляют охлаждение входного потока сепарации для целей разделения конденсата (конденсатов), а также в отношении вопроса, осуществляют ли введение газообразного остатка в низкотемпературную ректификацию или нет. Более подробная информация об описанных воплощениях и дальнейших воплощениях представлена ниже в данном документе. Адсорбция с перепадом давления является частью описанных воплощений в каждом конкретном случае.

Технологический газ, обрабатываемый в контексте настоящего изобретения, в принципе может содержать непосредственно на выходе из используемого реактора (реакторов), например, до 40 мол.% этана, от 5 до 40 мол.% этилена, от 0 до 10 мол.% уксусной кислоты, от 0 до 3 мол.% диоксида углерода, от 0 до 5 мол.%monoоксида углерода, от 5 до 70 мол.% воды, от 0 до 5 мол.% кислорода, от 0 до 5 мол.% метана и от 0 до 50 мол.% азота. В целом, другие компоненты могут присутствовать при содержании от 0 до 3 мол.%. В частности, уксусную кислоту, воду и диоксид углерода удаляют перед стадиями, предложенными в соответствии с изобретением, так что входной поток сепарации, используемый применительно к настоящему изобретению, содержит преимущественно или исключительно другие указанные компоненты.

Применение сравнительно низких температур в принципе позволяет существенно снизить содержание этана и этилена в газообразной первой фракции, поскольку в конденсат (конденсаты) переходит больше этана и этилена.

Таким образом, при использовании сравнительно низких температур в первом воплощении также возможно обрабатывать только конденсат (конденсаты) в ходе низкотемпературной ректификации, поскольку неконденсированная доля входного потока сепарации содержит лишь небольшие количества этана и этилена. В этом случае только первая фракция, образованная из конденсатов с помощью низкотемпературной ректификации, может быть обработана путем адсорбции с перепадом давления. Таким образом, количество газа, подлежащего обработке путем адсорбции с перепадом давления, сравнительно невелико по сравнению с другими воплощениями. В частности, детали описаны со ссылкой на прилагаемый фиг. 2.

Если же, напротив, во втором воплощении низкотемпературная сепарация включает проведение охлаждения в том же диапазоне давлений, что и в первом воплощении, но при заметно более высоком уровне температуры, то конденсируется меньше этана и этилена, так что в данном случае также предпочтительно, что неконденсированные части входного потока сепарации подвергают низкотемпературной ректификации, как это показано, в частности, со ссылками на фиг. 3. Содержание этана и этилена в первой фракции обычно также в данном случае выше и соответственно в значительной степени снижается при последующей адсорбции с перепадом давления. Таким образом, адсорбция с перепадом давления позволяет обрабатывать большее количество газа по сравнению с использованием более низких температур.

В третьем варианте осуществления, как показано, в частности, со ссылками на фиг. 4, низкотемпературная сепарация предпочтительно включает охлаждение входного потока сепарации на одной или более стадиях охлаждения в том же температурном диапазоне, что и в первом варианте осуществления, но при более низком давлении. Часть входного потока сепарации, отделенную в виде конденсата после стадий охлаждения, по меньшей мере частично подвергают декомпрессии и подают на низкотемпературную ректификацию. Жидкая фракция, отделенная охлаждением, служит флегмой при низкотемпературной ректификации.

В каждом случае, т.е. в трех представленных воплощениях, технологический газ/входной поток сепарации может быть подвергнут сжатию перед низкотемпературной сепарацией, причем третью фракцию, содержащую преимущественно или исключительно этан и этилен, по меньшей мере частично объединяют с технологическим газом/входным потоком сепарации, и они могут быть подвергнуты сжатию вместе с технологическим газом/входным потоком сепарации. Далее подробно описаны уровни давления, достигаемые при сжатии в различных воплощениях. Таким образом, этан и этилен могут быть вновь поданы на низкотемпературную сепарацию и, таким образом, в частности, в жидкой второй фракции, после описанной низкотемпературной ректификации могут быть поданы на дальнейшую низкотемпературную ректификацию для разделения этана и этилена, т.е. в так называемый разделитель. Полученный таким образом этилен может быть выгружен в качестве продукта, в то время как этан, напротив, рециркулируют в применяемый реактор (реакторы).

В принципе, в этих трех воплощениях также возможно осуществить тепловое интегрирование таким образом, чтобы входной поток сепарации в низкотемпературной сепарации был по меньшей мере частично охлажден путем передачи тепла газообразной первой фракции и/или жидкой второй фракции. Таким образом, можно одновременно довести, например, газообразную первую фракцию до температуры, подходящей для адсорбции с перепадом давления. Детали этого также описаны ниже.

Как указано выше, в первом воплощении настоящего изобретения входной поток сепарации охлаждают до сравнительно низких температурных уровней, например до уровней температур от -20°C до -100°C, в частности от -60°C до -100°C, например, от -80°C до -100°C, при низкотемпературной сепарации для сепарации конденсата (конденсаторов). Другими словами, конденсаты подвергают сепарации при соответствующем уровне температуры. Соответствующие уровни температуры могут быть достигнуты, например, при использовании хладагента C2, в частности этилена, в известном холодильном контуре. Соответствующие низкие температуры могут быть также достигнуты путем декомпрессии газообразной первой фракции, полученной при низкотемпературной ректификации. Таким путем могут быть достигнуты еще более низкие температуры, пусть даже с использованием соответственно сложных машин. В контексте изобретения применение адсорбции с перепадом давления в принципе позволяет избежать этих сложных мер.

В одном воплощении настоящего изобретения, в частности в ранее представленном первом воплощении, при использовании таких низких температур низкотемпературная ректификация может быть выполнена с использованием жидкой флегмы, которую получают путем конденсации части газообразной первой фракции, в данном случае содержащей метан. Таким образом, содержание этана и этилена в газообразной первой фракции может быть снижено.

В результате адсорбции с перепадом давления может быть извлечен этилен, и можно обойтись без детандеров (расширителей), которые в противном случае были бы установлены для получения пикового охлаждения из газообразной первой фракции, чтобы также иметь возможность извлекать окончательные остатки этана и этилена. Газообразная первая фракция в этом случае также может быть использована для тепловой интеграции, а поток остаточного газа без этилена, т.е. четвертая фракция, содержащая преимущественно или исключительно соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, полученные в результате адсорбции с перепадом давления, может быть, например, направлена на термическую рекуперацию или использована иным образом. Как указано выше, из-за небольших количеств этана и этилена в газообразной первой фракции адсорбция с перепадом давления в принципе может быть в этом воплощении существенно меньше, чем в воплощении, в котором используют более высокие уровни температуры.

Если при низкотемпературной сепарации для отделения конденсата (конденсаторов) используют более высокие температурные уровни, то они предпочтительно составляют от не менее -20°C до -40°C, в частности от -30°C до -40°C, например от -35°C до -40°C. Таким образом, конденсаты отделяют при тем-

пературах не ниже указанных значений. Это не исключает возможности того, что сами конденсаты могут впоследствии быть поданы на дальнейшие стадии охлаждения, как это имеет место, например, во втором воплощении, представленном на фиг. 3. Эти температурные уровни также могут быть достигнуты путем использования хладагента С3, то есть, в частности, пропилена. Ввиду заметно более высоких температур, чем указано выше, требования к аппаратуре и материалам снижаются. Однако количества этана и этилена, которые затем могут быть переведены в газообразную первую фракцию в более значительных количествах, возможно, необходимо удалить путем соответственно большей адсорбции с перепадом давления. Соответствующие преимущества более низких или более высоких температурных уровней должны быть оценены в соответствии с имеющимися обстоятельствами, например наличием холодильного контура (С2 или С3).

При использовании более высоких температурных уровней для разделения конденсатов, как описано выше, входной поток сепарации может быть сжат до уровня давления от 2,5 до 3,5 МПа (от 25 до 35 бар), например, приблизительно 3 МПа (30 бар), перед охлаждением во втором варианте осуществления настоящего изобретения. Затем низкотемпературная ректификация может быть выполнена при давлении от 1,5 до 2,5 МПа (от 15 до 25 бар), например, приблизительно 1,9 МПа (19 бар), при котором также осуществляют низкотемпературную ректификацию. Конденсат (конденсаты), подвергнутый низкотемпературной ректификации, или его(их) часть, подвергнутую низкотемпературной ректификации, затем подвергают декомпрессии до уровня давления низкотемпературной ректификации перед подачей на низкотемпературную ректификацию.

При использовании более высоких температурных уровней для разделения конденсатов, как описано выше, входной поток сепарации может быть сжат до уровня давления от 2 до 2,5 МПа (от 20 до 25 бар), например приблизительно 2,2 МПа (22 бар), перед охлаждением в третьем воплощении настоящего изобретения. Затем низкотемпературную ректификацию можно проводить при давлении от 0,9 до 1,6 МПа (от 9 до 16 бар), в частности приблизительно 1,3 МПа (13 бар). Конденсат (конденсаты), подвергнутый низкотемпературной ректификации, или его часть, подвергнутую низкотемпературной ректификации, в данном случае также подвергают декомпрессии до уровня давления низкотемпературной ректификации перед подачей на низкотемпературную ректификацию. Таким образом, можно получить двухфазную смесь, которую разделяют на газовую фазу и жидкую фазу. Газовая фаза и жидкая фаза могут быть каждая по меньшей мере частично поданы в низкотемпературную ректификацию и, например, введены в ректификационную колонну на разных высотах. Декомпрессия может привести к дополнительному охлаждению.

При использовании указанных сравнительно более высоких давлений возможна адекватная низкотемпературная ректификация при сравнительно более высоких температурах, и поэтому конденсат (конденсаты) требует охлаждения в меньшей степени. И, наоборот, при использовании указанных сравнительно более низких давлений требуется более низкая температура, но задействованные части установки могут быть изготовлены более экономичным способом из-за необходимости меньшего сопротивления давлению. Соответственно, в определенных вариантах может оказаться выгодным одно или другое из воплощений.

В частности, во втором и третьем воплощениях, в которых используют сравнительно более высокие температурные уровни, остаток входного потока сепарации, остающийся в газообразной форме при конденсации, или его часть могут быть, как указано выше, поданы на низкотемпературную ректификацию.

Независимо от используемого уровня давления входной поток сепарации может быть охлажден путем передачи тепла к жидкой второй фракции во втором и третьем воплощении настоящего изобретения. Таким образом, охлаждение входного потока сепарации включает, в частности, передачу тепла к второй фракции.

Охлаждение входного потока сепарации до указанного более высокого температурного уровня для разделения конденсатов может также включать использование подходящих хладагентов. В частности, подходящим является хладагент С3, такой как пропилен, который позволяет достичь температурного уровня от -20°C до -40°C.

Как указано, конденсаты в описанных здесь воплощениях могут быть дополнительно охлаждены, в частности перед декомпрессией. В зависимости от описанных выше уровней давления могут быть использованы различные уровни температуры. Таким образом, в случае указанного более высокого уровня давления входного потока сепарации и ректификации в соответствии со вторым воплощением конденсат (конденсаты) или его(их) часть, подвергнутая низкотемпературной ректификации, могут быть дополнительно охлаждены до температуры от -30°C до -50°C путем переноса тепла к первой фракции. Напротив, в случае указанных более низких уровней давления в соответствии с третьим воплощением конденсат (конденсаты) или его(их) часть, подвергнутая низкотемпературной ректификации, могут быть дополнительно охлаждены до температуры от -90°C до -100°C путем передачи тепла к первой фракции и хладагенту.

Предпочтительно газообразную первую фракцию используют для охлаждения конденсата (конденсатов) или соответствующих его(их) частей также с использованием дополнительного хладагента, в частности хладагента С2, такого как этилен, особенно когда необходимо достичь указанных низких темпе-

ратур. Газообразная первая фракция может быть, в частности, подвергнута декомпрессии перед ее использованием для охлаждения конденсата (конденсатов) или его частей и подана на адсорбцию с перепадом давления после ее использования для охлаждения.

Изобретение также распространяется на установку для получения этилена, которая предназначена для применения дегидрирования этана с получением технологического газа, содержащего по меньшей мере этан, этилен и соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, и использования по меньшей мере части технологического газа для формирования входного потока сепарации и осуществления низкотемпературной сепарации указанного входного потока, в которой обеспечены средства, предназначенные для охлаждения входного потока сепарации, для отделения одного или более конденсатов от входного потока сепарации и по меньшей мере частичного осуществления низкотемпературной ректификации конденсата (конденсатов) с получением газообразной первой фракции и жидкой второй фракции, где низкотемпературная ректификация предназначена для формирования газообразной первой фракции таким образом, что она содержит по меньшей мере этан и этилен в более низком количественном содержании (доле), чем во входном потоке сепарации, и соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, в более высоком количественном содержании, чем во входном потоке сепарации.

В соответствии с изобретением предусмотрены средства, предназначенные по меньшей мере для частичного осуществления адсорбции с перепадом давления газообразной первой фракции и посредством этого формирования третьей фракции, содержащей преимущественно или исключительно этан и этилен, и четвертой фракции, содержащей преимущественно или исключительно соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен.

Что касается признаков и преимуществ соответствующей установки, следует обратиться к приведенным выше объяснениям, касающимся признаков и преимуществ данного способа. В частности, такая установка выполнена для осуществления способа в соответствии с конкретными воплощениями, описанными выше, и включает соответствующие для этого средства. В этой связи также следует обратиться к указанным выше признакам.

Краткое описание чертежей

Далее изобретение описано более конкретно со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых среди прочего проиллюстрированы воплощения настоящего изобретения.

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

На фиг. 2 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке в соответствии с одним воплощением изобретения.

На фиг. 3 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке в соответствии с одним воплощением изобретения.

На фиг. 4 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке в соответствии с одним воплощением изобретения.

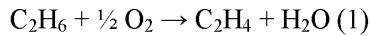
Подробное описание чертежей

На последующих чертежах функционально или структурно эквивалентные элементы обозначают одинаковыми ссылочными обозначениями и для простоты не уточняют повторно. Когда далее здесь описаны установки и компоненты установки, относящиеся к ним пояснения также соответственно применимы к технологическим стадиям, осуществляемым с помощью этих компонентов установки, и наоборот.

На фиг. 1 показана установка получения олефинов в соответствии с одним воплощением изобретения в виде значительно упрощенной схемы установки, в совокупности обозначенной 100. Несмотря на то, что ниже описана установка 100 для ОДГ этана (ОДГ-Э), настоящее изобретение также подходит, как уже упоминалось, для применения при неокислительном дегидрировании этана. Соответственно, в данном случае применимо последующее описание.

В установке 100 обогащенный этаном свежий входной поток а, который может содержать небольшое количество метана, смешивают с обогащенным этаном рециркулируемым материальным потоком б и подают в один или несколько реакторов 1 ОДГ-Э. В реактор (реакторы) дополнительно подают разбавитель с (например, пар, азот или диоксид углерода) и кислород d.

Основная реакция ОДГ-Э имеет следующий вид:



Побочные реакции, которые возникают, главным образом, представляют собой реакции образованияmonoоксида углерода, диоксида углерода, а также уксусной кислоты.

Газовую смесь, отводимую из реактора (реакторов) 1 в виде материального потока е, называемого в данном документе "технологическим газом", подвергают охлаждению 2, а воду удаляют в виде материального потока f. Любую присутствующую уксусную кислоту также удаляют из технологического газа и отводят вместе с материальным потоком f. Затем материальный поток f может быть подвергнут дальнейшей обработке с получением уксусной кислоты (не показано).

Охлажденный технологический газ в форме материального потока g подвергают сжатию 3 и сжи-

мают, как правило, в многоступенчатом компрессоре. Между ступенями компрессора технологический газ отводят в виде материального потока h для удаления диоксида углерода в виде материального потока k . Это может быть осуществлено, например, с помощью отмыки аминами, калийной отмыки или щелочной отмыки в блоке 4 удаления диоксида углерода. Также применимы другие способы, такие как мембранные способы или комбинация различных способов. Технологический газ, освобожденный от диоксида углерода, подают обратно на сжатие 3 в виде материального потока l .

Сжатый технологический газ подают на сушку 5 в виде материального потока m , и соответственно высушенный технологический газ подают на низкотемпературную сепарацию 6 в виде материального потока n . Детали низкотемпературной сепарации 6 проиллюстрированы в виде примерных воплощений на фиг. 2, 3 и 4.

При низкотемпературной сепарации 6 технологический газ/полученный из него входной поток сепарации охлаждают посредством одного или более температурных уровней и отделяют от технологического газа один или более конденсаторов, причем конденсат (конденсаты), по меньшей мере частично, подвергают низкотемпературной ректификации для получения газообразной ("первой") фракции и жидкой ("второй") фракции, причем газообразная первая фракция содержит по меньшей мере этан и этилен в меньшем содержании, чем во входном потоке сепарации, и по меньшей мере соединения, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, в большем содержании, чем во входном потоке сепарации. Таким образом, технологический газ подвергают ступенчатому охлаждению и образующийся конденсат подают в ректификационную колонну.

В верхней части ректификационной колонны указанную газообразную первую фракцию отводят в виде материального потока o . Для формирования материального потока o также можно использовать часть технологического газа, остающегося в газообразной форме при указанном ступенчатом охлаждении. Из-за указанных небольших количеств метана, используемого в качестве флегмы при низкотемпературной ректификации, этот материальный поток o все еще содержит значительное количество этана и этилена.

Для снижения потерь продукта (этилена) и реагента (этана) в установке 100, показанной на фиг. 1, предложена адсорбция 7 с перепадом давления для извлечения этилена (и также этана). В данном документе этан и этилен адсорбируют из материального потока o подходящим адсорбентом. Этан и этилен предпочтительно адсорбируют, в отличие от легких газов азота и аргона, которые, в частности, поступают в установку 100 в качестве примесей в кислороде d , а также в отличие от кислорода, монооксида углерода, метана и других легких газов, таких как водород.

Этан и этилен снова выводят при более низком давлении в виде ("третьей") фракции, содержащей преимущественно этан и этилен, и могут быть отведены в виде материального потока p . В частности, материальный поток p может быть рециркулирован на сжатие 3. Материальный поток o , освобожденный от этилена и этана и теперь обозначенный q , т.е. ("четвертая") фракция, содержащая преимущественно или исключительно компоненты, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, все еще находится под высоким давлением и может быть использован для получения механической работы и тепловой энергии или в качестве отводимого потока для других применений. Материальный поток o может также быть использован для рекуперации холода перед адсорбцией.

Основная идея настоящего изобретения заключается в сочетании низкотемпературной сепарации 6 с адсорбцией 7 с перепадом давления. В данном случае могут быть предусмотрены различные воплощения. В одном воплощении, показанном на фиг. 2, осуществляют охлаждение технологического газа до предельно низкого температурного уровня, так что снижают содержание этана и этилена в материальном потоке o , который впоследствии подвергают адсорбции с перепадом давления. В других воплощениях, представленных на фиг. 3 и 4, осуществляют охлаждение технологического газа до заметно более высокого температурного уровня, так что содержание этана и этилена снижают в соответствующей степени только в ходе адсорбции с перепадом давления.

Оставшаяся в низкотемпературной сепарации 6 жидкую вторую фракцию может быть выведена из низкотемпературной сепарации 6 в виде материального потока g . Эта жидкую вторую фракцию содержит преимущественно или исключительно этилен и этан. В приведенном примере материальный поток g подают в разделитель 8, который также включает низкотемпературную ректификацию. Этиленовый продукт, содержащий преимущественно или исключительно этилен, получают в разделителе 8 и извлекают в виде материального потока s . Фракция, содержащая преимущественно или исключительно этан, также полученная в разделителе 8, может быть возвращена в реактор (реакторы) в виде материального потока b .

Если существует тяжелая фракция углеводородов, содержащая три или более атомов углерода, то указанная фракция может быть удалена выше или ниже по потоку от низкотемпературной сепарации 6. В зависимости от количества, эти тяжелые углеводороды также могут быть удалены из материального потока b .

На фиг. 2 показана низкотемпературная сепарация для применения в установке для получения олефинов, которая может быть использована, например, в качестве низкотемпературной сепарации 6 в установке 100, представленной на фиг. 1. Такая низкотемпературная сепарация, которая соответствует ранее

описанному первому воплощению, включает ступенчатое охлаждение. Материальные потоки п, о и г, уже представленные на фиг. 1, также показаны здесь, чтобы проиллюстрировать интеграцию низкотемпературной сепарации, представленной на фиг. 2, в соответствующую установку 100. Изображение соответствующих элементов не соответствует ни положению, ни масштабу.

Технологический газ подают на низкотемпературную сепарацию в виде материального потока п. Технологический газ последовательно пропускают через теплообменники 201-204 и охлаждают в них до все более низких температурных уровней. Для этого теплообменники 201-204 могут быть охлаждены потоками этилена (не показаны). Также пригодным для охлаждения и также не показанным отдельно является материальный поток о, т.е. газообразная первая фракция, неоднократно описанная выше.

Вниз по потоку от теплообменников 201-204 технологический газ/двуухфазную смесь, полученную в каждом случае охлаждением 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 на высоте, соответствующей их составу вещества. Меньшая доля технологического газа из материального потока п также может быть введена непосредственно в ректификационную колонну 209 (здесь не показано).

Нижний испаритель 210 ректификационной колонны 209 нагревают, например, с помощью пропана, верхний конденсатор 211 охлаждают, например, с помощью этилена низкого давления. Ректификационная колонна 209 работает таким образом, что преимущественно компоненты, имеющие более низкую температуру кипения, чем этан и этилен, подвергают обогащению в ее верхней части, а более высококипящие соединения - в нижней. Таким образом, часть материального потока о, называемого здесь о1, может быть извлечена из верхней части ректификационной колонны 209, а материальный поток г может быть извлечен из нижней части ректификационной колонны 7. Доля технологического газа, остающегося в газообразной форме в сепараторе 208, показанная в данном документе в виде материального потока о2, также может быть использована при формировании материального потока о.

Температура технологического газа/ниже по потоку теплообменника 201 составляет, например, приблизительно -30°C, температура ниже по потоку теплообменника 202, например, приблизительно -50°C, температура ниже по потоку теплообменника 203, например, приблизительно -75°C и температура ниже по потоку теплообменника 204, например, приблизительно -99°C. Нижний испаритель 210 работает на уровне температуры, например, приблизительно -17°C, верхний конденсатор 211 на уровне температуры, например, приблизительно -97°C.

Соответственно низких температур достигают при использовании соответствующего охладителя, например с помощью хладагента этилена. Таким образом, доля этилена в газообразной первой фракции, т.е. в материальном потоке о, может быть существенно снижена. Использование адсорбции 7 с перепадом давления для удаления этилена, тем не менее, может быть энергетически и экономически выгодным в зависимости от состава технологического газа/материального потока п.

В данном случае в ходе адсорбции с перепадом давления извлекают этан и этилен, и для производства пикового охлаждения из материального потока о могут быть исключены детандеры, которые в противном случае были бы введены там, где это необходимо. Материальный поток о может быть по-прежнему использован для интеграции тепла, а свободный от этилена остаточный газовый поток q (см. фиг. 1) может быть извлечен, как и в предыдущем случае. Кроме того, адсорбция с перепадом давления может быть существенно меньшей, чем при отсутствии охлаждения до соответствующих низких температурных уровней.

На фиг. 3 показана низкотемпературная сепарация для применения в установке получения олефинов, которая также может быть использована, например, в качестве низкотемпературной сепарации 6 на установке 100, представленной на фиг. 1. Такая низкотемпературная сепарация, которая работает с указанными ранее более высокими температурными уровнями, включает многоступенчатое охлаждение до заметно более высокого температурного уровня, чем показано на фиг. 2. Здесь также показаны материальные потоки п, о и г, представленные на фиг. 1, чтобы проиллюстрировать интеграцию низкотемпературной сепарации, представленной на фиг. 3, в соответствующую установку 100. Также здесь дополнительно показаны адсорбция с перепадом давления 7 и материальные потоки р и q.

Технологический газ вводят на низкотемпературную сепарацию при уровне температуры, например, приблизительно -9°C и при уровне давления, например, приблизительно 3 МПа (30 бар) и пропускают через первый теплообменник 301, который может быть охлажден с помощью материального потока г, т.е. жидкой второй фракции. После охлаждения в первом теплообменнике 301 технологический газ затем охлаждают до уровня температуры, например, приблизительно -35°C во втором теплообменнике 306. Полученный таким образом двухфазный поток вводят в емкость 302 сепарации. В емкости 302 сепарации получают жидкую фракцию и газообразную фракцию. Газообразную фракцию подвергают декомпрессии и вводят в ректификационную колонну 305. Декомпрессию во второй емкости 304 сепарации осуществляют от уровня давления, например, приблизительно 3 МПа (30 бар), до уровня давления, например, приблизительно 1,9 МПа (19 бар), при котором также работает ректификационная колонна 305. Теплообменник 306 может работать, например, с пропиленом низкого давления или соответствующим хладагентом С3.

Жидкую фракцию отводят из первой емкости 302 сепарации и охлаждают в третьем теплообменнике 303 до уровня температуры, например, приблизительно -38°C, и подвергают декомпрессии во вторую емкость 304 сепарации до уровня давления, при котором работает ректификационная колонна. При этом получают жидкую фракцию и газообразную фракцию, которые вводят в ректификационную колонну. Жидкую фракцию используют в качестве флегмы, вводимой в ректификационную колонну 305. Газообразную фракцию из первой емкости 302 сепарации также вводят в ректификационную колонну.

Ректификационную колонну 305 приводят в действие с помощью донного испарителя, который может работать, например, с пропиленом низкого давления. Материальный поток g может быть отведен из ректификационной колонны 305 при уровне температуры, например, приблизительно -21°C. Из верхней части ректификационной колонны 305 материальный поток o выводят при уровне температуры, например, приблизительно -45°C, далее подвергают декомпрессии и пропускают через второй теплообменник 303.

Материальный поток o , т.е. газообразную вторую фракцию, затем вводят в адсорбцию 7 с перепадом давления. Для получения подробных сведений об этом и дальнейшей обработке материальных потоков p и q дана ссылка на пояснения к фиг. 1.

На фиг. 4 показана низкотемпературная сепарация для использования в установке по производству олефинов, которая также может быть использована, например, в качестве низкотемпературной сепарации 6 в установке 100, представленной на фиг. 1. Такая низкотемпературная сепарация представляет собой вариант низкотемпературной сепарации, представленной на фиг. 3, который существенно отличается с точки зрения применяемых давлений и температур. Соответственно, указанные элементы обозначают одинаковыми ссылочными обозначениями.

В данном случае в теплообменниках 301 и 306 также происходит охлаждение до указанных сравнительно высоких температурных уровней. Однако входной поток сепарации для низкотемпературной сепарации подают, например, при давлении приблизительно 2,2 МПа (22 бар), и низкотемпературную ректификацию выполняют, например, при давлении приблизительно 1,3 МПа (13 бар). В данном случае жидкую фракцию, отведенную из первой емкости 302 сепарации, охлаждают до температуры, например, приблизительно -97°C в третьем теплообменнике 303 с помощью дополнительного использования подходящего хладагента в виде материального потока. Таким образом, материальный поток g может быть отведен из ректификационной колонны 305 при уровне температуры, например, приблизительно -35°C. Из верхней части ректификационной колонны 305 материальный поток o выводят при уровне температуры, например, приблизительно -97°C, затем подвергают декомпрессии и пропускают через второй теплообменник 303.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения этилена, в котором, с применением дегидрирования этана, получают технологический газ, содержащий по меньшей мере этан, этилен и соединения с температурой кипения меньше, чем температура кипения этана и этилена, в котором, используя по меньшей мере часть технологического газа, формируют входной поток сепарации и подвергают его низкотемпературной сепарации (6), при которой входной поток сепарации охлаждают и при которой от входного потока сепарации отделяют один или более конденсатов, и при этом по меньшей мере часть конденсата (конденсатов) подвергают низкотемпературной ректификации с получением газообразной первой фракции и жидкой второй фракции, где газообразная первая фракция содержит по меньшей мере этан и этилен при более низком содержании, чем во входном потоке сепарации, и соединения с более низкой температурой кипения, чем этан и этилен, при более высоком содержании, чем во входном потоке сепарации, отличающейся тем, что первую фракцию по меньшей мере частично подвергают адсорбции (7) с перепадом давления, посредством чего получают третью фракцию, содержащую в основном или исключительно этилен и этан, и четвертую фракцию, содержащую в основном или исключительно метан иmonoоксид углерода.

2. Способ по п.1, в котором при низкотемпературной сепарации (6) для отделения конденсата (конденсатов) входной поток сепарации охлаждают до уровня температур от -40°C до -100°C.

3. Способ по п.2, в котором низкотемпературную ректификацию осуществляют с применением жидкой флегмы, которую получают посредством конденсации части первой фракции.

4. Способ по п.1, в котором при низкотемпературной сепарации (6) для отделения конденсата (конденсатов), входной поток сепарации охлаждают до уровня температур от -20°C до -40°C.

5. Способ по п.4, в котором входной поток сепарации перед охлаждением сжимают до уровня давления от 2,5 до 3,5 МПа (от 25 до 35 бар) и низкотемпературную ректификацию осуществляют при уровне давления от 1,5 до 2,5 МПа (от 15 до 25 бар).

6. Способ по п.4, в котором входной поток сепарации перед охлаждением сжимают до уровня давления от 2,0 до 2,5 МПа (от 20 до 25 бар) и низкотемпературную ректификацию осуществляют при уровне давления от 0,9 до 1,6 МПа (от 9 до 16 бар).

7. Способ по любому из пп.4-6, в котором охлаждение входного потока сепарации включает перенос тепла ко второй фракции.

8. Способ по п.7, в котором охлаждение входного потока сепарации включает перенос тепла к хладагенту.

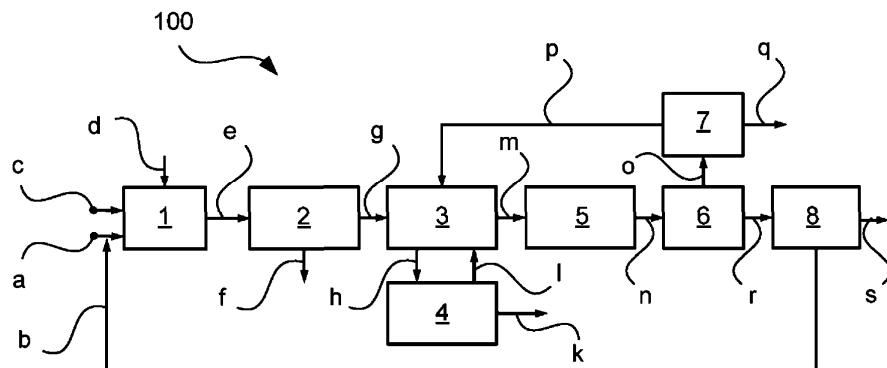
9. Способ по п.5, в котором конденсат (конденсаты) или их часть, подвергнутую низкотемпературной ректификации, дополнительно охлаждают до уровня температур от -30°C до -30°C путем переноса тепла к первой фракции.

10. Способ по п.6, в котором конденсат (конденсаты) или их часть, подвергнутую низкотемпературной ректификации, охлаждают до уровня температур от -40°C до -100°C путем переноса тепла к первой фракции и хладагенту.

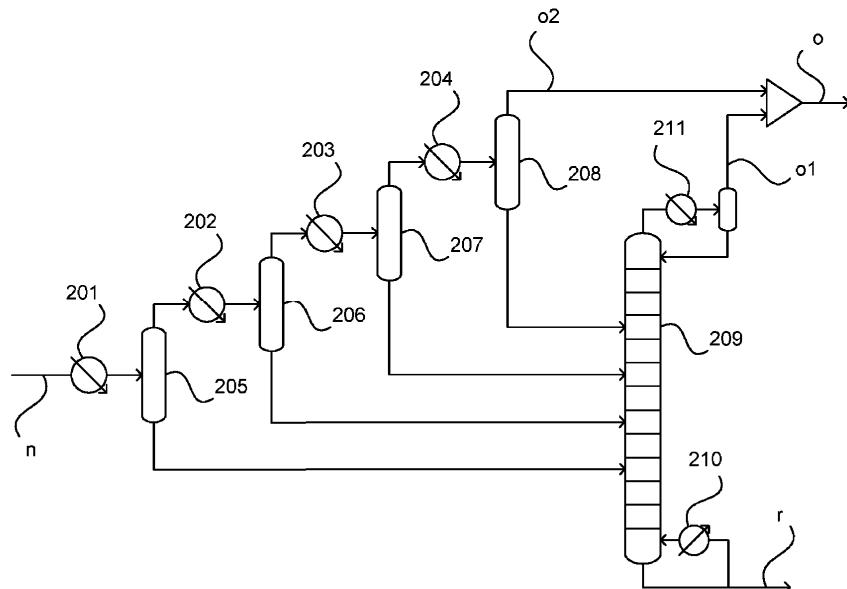
11. Способ по п.9 или 10, в котором первую фракцию подвергают декомпрессии перед переносом к ней тепла от конденсата (конденсаторов) или их части, подвергнутой низкотемпературной ректификации.

12. Способ по п.11, в котором после переноса тепла первую фракцию подают на адсорбцию (7) с перепадом давления.

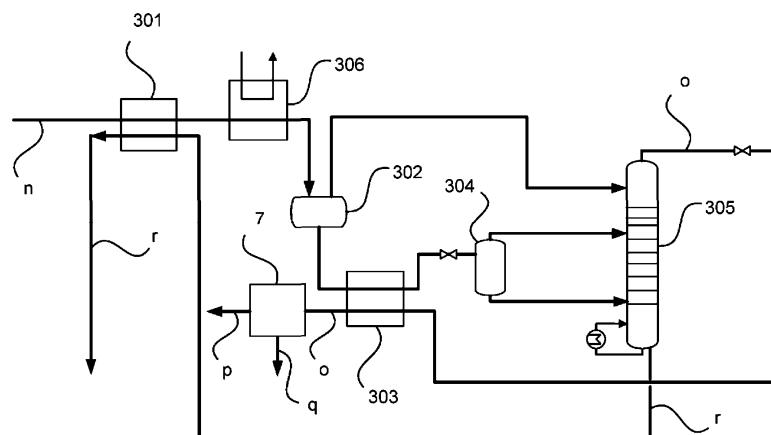
13. Способ по любому из пп.4-12, в котором долю входного потока сепарации, которая остается газообразной в ходе образования конденсатов, также по меньшей мере частично подают на низкотемпературную ректификацию.



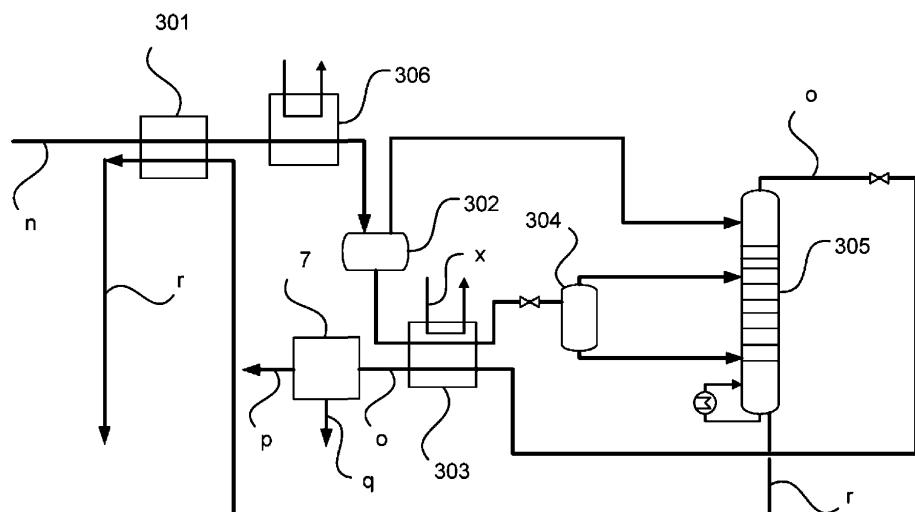
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2