

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 038967

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.11.16

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

(21) Номер заявки
201990994

(22) Дата подачи заявки
2017.12.22

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОЛЕФИНА

(31) 16206447.1

(56) US-A1-2010256432
WO-A1-2013148006

(32) 2016.12.22

(33) EP

(43) 2020.01.31

(86) PCT/EP2017/084341

(87) WO 2018/115418 2018.06.28

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

(72) Изобретатель:
Цельхубер Матье, Шуберт Мартин,
Винклер Флориан, Майсвинкель
Андреас (DE)

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

(57) Настоящее изобретение относится к способу производства олефина, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий по меньшей мере один парафин, кислород и воду, и в котором часть парафина и кислорода во входящем реакционном потоке превращают в олефин посредством окислительного дегидрирования при использовании катализатора с получением технологического газа, где технологический газ содержит, по меньшей мере, не вступившую в реакцию часть парафина и кислорода, олефин и воду из входящего реакционного потока. Обеспечивают определение по меньшей мере одного параметра, который является индикатором активности катализатора, и регулирование количества воды во входящем реакционном потоке на основе по меньшей мере одного определяемого параметра. Кроме того, настоящее изобретение также относится к соответствующей установке (100).

B1

038967

038967

B1

Настоящее изобретение относится к способу производства олефина и соответствующей установке согласно преамбулам независимых пунктов формулы изобретения.

Уровень техники

Окислительное дегидрирование (ОДГ) парафинов, имеющих от двух до четырех атомов углерода, известно в принципе. В ОДГ указанные парафины реагируют с кислородом с получением, помимо прочего, соответствующих олефинов и воды.

ОДГ может иметь преимущества по сравнению с осуществляемыми способами производства олефинов, такими как паровой крекинг или каталитическое дегидрирование. В частности, нет ограничения по термодинамическому равновесию с точки зрения экзотермичности вовлеченных реакций. ОДГ можно осуществлять при сравнительно низких температурах реакции. Регенерация используемых катализаторов, в принципе, не является необходимой, поскольку присутствие кислорода обеспечивает *in situ* регенерацию. Наконец, по сравнению с паровым крекингом образуются меньшие количества бесполезных побочных продуктов, таких как кокс.

Более подробно ОДГ описано в соответствующей технической литературе, например, Ivars, F. и Lopez Nieto, J. M., *Light Alkanes Oxidation: Targets Reached and Current Challenges*, в: Duprez, D. и Cavani, F. (ed.), *Handbook of Advanced Methods and Methods in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, London 2014: Imperial College Press, pages 767-834, или Gartner, C.A. et al., *Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects*, ChemCatChem, vol. 5, no. 11, 2013, pages 3196-3217.

В частности, когда используют MoVNbTeO_x катализаторы в условиях реакции, подходящих для промышленного производства, в ОДГ в качестве побочных продуктов образуются значительные количества соответствующих карбоновых кислот используемых парафинов. Для экономичной эксплуатации установки при использовании описанного типа катализаторов, как правило, необходимо, соответствующее совместное производство олефинов и соответствующих карбоновых кислот. Это относится, в частности, к производству этилена посредством ОДГ этана (ОДГ-Э), в котором одновременно образуется уксусная кислота.

Далее изобретение описано, в частности, в отношении ОДГ этана (так называемого ОДГ-Э). Однако применение указанного изобретения в принципе возможно и имеет преимущества также для ОДГ парафинов с более высокой молекулярной массой, таких как пропан и бутан.

В способах, в основе которых лежат окислительные реакции, такие как ОДГ, в частности ОДГ-Э, экзотермичность требует эффективного регулирования температуры и удаления образующейся теплоты реакции. Кроме того, всегда должна быть предотвращена опасность теплового разгона. Кроме того, помимо желательного целевого продукта (этилена в случае ОДГ-Э), в таких реакциях образуются дополнительные кислородсодержащие вещества, такие как упомянутые карбоновые кислоты, а также, например, карбонильные соединения. Чрезмерно высокие температуры, в частности, способствуют нежелательному образованию побочных продуктов монооксида углерода и диоксида углерода и, следовательно, желательно поддерживать температуры и градиенты температур в подходящих пределах.

В US 2010/0256432 A1 и WO 2013/148006 A1 указано, что водяной пар можно применять в качестве теплового замедлителя в ОДГ, то есть, что увеличенное количество водяного пара может предотвращать перегрев и что путем разбавления водяным паром можно обеспечить негорючую реакционную загрузку.

Поэтому одной из существенных проблем в таких способах является регулирование экзотермической реакции. Обычно этого достигают посредством разбавления реакционного газа и/или подходящего охлаждения реакционного объема. Задачей настоящего изобретения является дальнейшее усовершенствование управляемости таких способов на основе ОДГ, в частности ОДГ-Э, и преодоление недостатков традиционных способов.

Сущность изобретения

В сравнении с уровнем техники, в настоящем изобретении предложен способ производства олефина, в частности этилена, и соответствующая установка, характеризующаяся признаками, указанными в независимых пунктах формулы изобретения. Частные случаи воплощения изобретения являются в каждом случае предметом зависимых пунктов формулы изобретения и последующего описания.

Потоки материалов, смеси газов и т.д. могут в контексте использования настоящих терминов быть богатыми или бедными одним или более компонентами, причем определение "богатый" может быть использовано в смысле не менее 95, 96, 97, 98, 99, 99,5, 99,9 или 99,99%, а определение "бедный" может быть использовано в смысле не более 5, 4, 3, 2, 1, 0,5, 0,1 или 0,01% в молярном, массовом или объемном исчислении. Если заявлено множество компонентов, определение "богатый" или "бедный" относится к сумме всех компонентов. Если ссылка делается, например, на "кислород" или "этан", это может касаться чистого газа или также смеси, богатой соответствующим компонентом.

Термины "уровень давления" и "уровень температуры" используют здесь и далее для характеристики давления и температур, чтобы показать, что давление и температуры не обязательно должны быть указаны в виде точных значений давления/температуры. Уровень давления или уровень температуры может находиться в пределах, например, ± 1 , 5, 10, 20 или 50% от среднего значения. Множество уровней давления и температуры может представлять собой непересекающиеся или перекрывающиеся диапазоны. Тот же уровень давления/температуры может, например, все еще присутствовать, даже когда дав-

ления и температуры уменьшились из-за потерь при передаче или охлаждения. Уровни давления, указанные в данной заявке в барах, представляют собой абсолютные давления.

"Ректификационная колонна" в смысле применения данного термина в данной заявке относится к секции для разделения, предназначенной для, по меньшей мере, частичного разделения на фракции смеси веществ, вводимых в газообразном или жидком состоянии или в виде двухфазной смеси, содержащей доли жидкого и газообразного веществ, возможно также в сверхкритическом состоянии, путем ректификации, т.е. соответственно образования из смеси веществ, чистых веществ или по меньшей мере смесей веществ, имеющих разные составы. Ректификационные колонны обычно выполнены в виде цилиндрических металлических контейнеров, снабженных внутренними элементами, например, разделительными тарелками или упорядоченными или неупорядоченными наполнителями. Ректификационная колонна содержит кубовый испаритель. Это устройство, имеющее теплообменник, который нагревается и который предназначен для нагревания жидкой фракции, накапливающейся в нижней части ректификационной колонны, также известной как кубовая жидкость. С помощью кубового испарителя часть кубового продукта непрерывно испаряется и подается рециклом в газообразной форме в область разделения.

Преимущества изобретения

При использовании MoVNbTeOx катализаторов для ОДГ, в частности для ОДГ-Э, активность катализатора снижается со временем, когда газовая смесь, подаваемая в соответствующий реактор, не содержит воды или содержит лишь очень немного воды. Это приводит к тому, что при использовании неводных разбавителей или в случае работы полностью свободного от растворителя реактора, постоянная во времени работа без постоянной перенастройки не возможна. На практике это означает, что температура в реакторе должна постоянно увеличиваться для поддержания постоянной конверсии.

Термин "конверсия" следует понимать в данной заявке в смысле молярной доли применяемых реагентов, этана в случае ОДГ-Э, которые реагируют друг с другом с получением основных продуктов и побочных продуктов. Регулировка температуры в таком реакторе обычно осуществляется в форме управления температурой охлаждающей среды, например, при использовании масляного теплоносителя или солевого плава.

Как уже указывалось выше, кроме желательного целевого продукта (этилена в случае ОДГ-Э), в таких реакциях образуются другие кислородсодержащие частицы, такие как указанные карбоновые кислоты, но также, например, карбонильные соединения. Кроме того, очень высокие температуры особенно способствуют нежелательному образованию таких побочных продуктов, как монооксид углерода и диоксид углерода. Это, конечно, также случай, когда такой реактор работает при более высокой температуре для поддержания конверсии из-за снижения активности катализатора. Другими словами, повышение температуры в реакторе обычно сопровождается потерей селективности и, в частности, повышенным образованием монооксида углерода и диоксида углерода. Следует особо отметить, что небольшие изменения средней температуры реактора могут приводить к значительно более значимым локальным изменениям температуры, и, следовательно, система очень чувствительна к вмешательствам по управлению.

Стоимость и сложность управления для таких средств управления являются высокими. Однако, помимо подстроек, это также приведет к нежелательным сдвигам в профиле температуры над слоем катализатора, что, в случае серьезного снижения активности и высокой температуры охладителя, также приведет к повышению риска теплового разгона. В конечном итоге, работа катализатора будет серьезно ограничена по времени, то есть после достижения определенного порогового значения катализатор должен быть заменен, или, если это технически возможно, должен быть регенерирован в подходящей форме. Кроме того, в отслеживании температуры наблюдается некоторая замедленность, поскольку, в частности в случае охлаждающих сред и солевых плавов, весь запас этой среды, что немаловажно в способе в большом промышленном масштабе, должен соответственно отслеживаться с помощью теплотехнических средств.

Настоящее изобретение основано на наблюдении, что активностью катализатора можно управлять путем добавления воды во входящий поток реактора. Для этого определяют параметр, описывающий активность катализатора, в частности многократно и при постоянно заданных условиях реакции/настройках способа, причем добавление воды регулируют на основе этого параметра. В частности, на основе многократно определяемого по меньшей мере одного параметра определяют повышение или снижение активности катализатора, в частности, во времени. Это может быть достигнуто, например, путем определения тенденции на основании параметров, определенных непрерывно в течение определенного периода времени. Если наблюдается изменение, величина которого превышает специфическое пороговое значение, меры противодействия в виде добавления воды или удаления воды могут быть задействованы в реакции. Таким образом, настоящее изобретение также позволяет заранее выявить такие возможные критические условия и, следовательно, может, например, безопасно предотвратить тепловой разгон.

Таким образом, при очень высокой активности катализатора и, следовательно, очень высоких температурах в реакторе тепловой разгон реактора можно предотвратить путем снижения или предотвращения добавления воды. В сравнении с медленной подстройкой охлаждающей среды это может быть осуществлено очень быстро. Таким образом, снижение добавления воды является особенно выгодным регу-

лятором в таком способе. Это также можно осуществить, например, в виде первой стадии многостадийного способа управления, где на второй стадии можно подстроить температуру охлаждающей среды в соответствии с более медленной реакцией.

В отличие от этого, в рамках настоящего изобретения, даже при обнаружении очень низкой активности катализатора, что очевидно, например, по снижению конверсии, активность можно увеличить снова путем соответствующего добавления воды. Таким образом можно преодолеть указанные недостатки избыточно высоких температур и/или избыточно резких градиентов температуры, которые описаны в ранее описанных обычных способах. В частности, в рамках настоящего изобретения можно заметно сократить и образование во времени нежелательных побочных продуктов, таких как монооксид углерода и диоксид углерода, а также и средства для работы реактора. Таким образом, в настоящем изобретении предложен способ с в целом более высокой селективностью.

В рамках настоящего изобретения высокая стоимость и сложность управления такими средствами обычного управления также сокращена/предотвращена. В рамках настоящего изобретения можно уменьшить выявленные сдвиги профиля температуры над слоем катализатора. Риск теплового разгона, таким образом, вероятно снижается. Время использования катализатора может быть увеличено в рамках настоящего изобретения.

В целом, в рамках настоящего изобретения путем регулирования добавления воды во входящий поток реактора можно поддерживать постоянную активность катализатора в соответствии с желательным диапазоном, что делает такой способ заметно более управляемым по сравнению с известными способами. Настоящее изобретение при определенном добавлении воды поддерживает постоянную активность катализатора, что приводит к заметному снижению стоимости и сложности управления, улучшению срока службы катализатора и снижению риска теплового разгона. Это можно реализовать как при работе с полной загрузкой, так и при работе с частичной загрузкой (непрерывный режим эксплуатации). В то же время необходимые подстройки и изменения температуры сводятся к минимуму.

В настоящем изобретении также обеспечено преимущество, которое делает возможным поэтапное отключение реактора. С помощью первой стадии сокращения активность катализатора можно мгновенно снизить путем удаления воды, но без полной остановки реактора. Это, по меньшей мере, отсрочивает, если не полностью предотвращает, возможный тепловой разгон при одновременном ограничении флуктуаций потока в последующей секции разделения. Это приводит к улучшению безопасности и загруженности установки (сниженный риск теплового разгона), упрощенной работе (увеличенное время на реакцию со стороны обслуживающего персонала) и увеличенному сроку службы оборудования в секции разделения (меньше вариаций загрузки). Это также приводит к более хорошему использованию катализатора, так как указанный катализатор за счет более стабильной работы установки получить более длительный срок эксплуатации и также из-за более легкой перенастройки может эксплуатироваться в более широком диапазоне рабочих режимов и, соответственно, более длительное время.

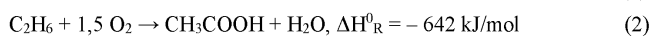
Такой реактор, в частности, эксплуатируют в специфическом рабочем диапазоне. Уточнение рабочего диапазона, предложенное в данной заявке и более подробно приведенное ниже, определенно является результатом подробных измерений кинетики реакции на катализаторе MoVNbTeOx в лабораторном реакторе. В этих экспериментах по окислению этана содержание воды во входящем потоке реакции после первого периода времени работы в сухом режиме первоначально мгновенно возрастало от 0 до 22% (об.) и позже мгновенно снижалось до 0% (об.), что также указано на фиг. 2. Было очевидно, что после добавления воды активность катализатора (в данной заявке в форме конверсии этана) быстро возрастает и в дальнейшем немного увеличивается. После удаления воды снова наблюдается быстрое кратковременное снижение активности с последующим непрерывным снижением. Эти изменения содержания воды сопровождаются одновременным постепенным изменением селективности. После добавления воды селективность продукта практически мгновенно сдвигается в сторону большего количества уксусной кислоты, а при удалении воды - в сторону большего количества этилена.

Соответственно, при частичной загрузке такого реактора, достаточное (минимальное) количество воды остается в сырье даже при частичной загрузке. Это объясняется тем, что на практике возможно, что при частичной загрузке (из-за сниженной доступности реагентов или сниженных требований к продукту) особенно снижается конверсия. В соответствии с актуальным предшествующим уровнем техники, это первоначально можно осуществить особенно путем снижения температуры реактора, в результате чего снижается экзотермичность реакции, при этом добавление разбавителя может больше не являться абсолютно необходимым. Тем не менее, эффективность настоящего изобретения, в частности, характеризуется именно тем, что и в этом случае в загрузке остается заявленная минимальная доля воды и, следовательно, даже при частичной загрузке присутствует непрерывный режим работы, для которого снижение активности катализатора было бы, в противном случае, вредным.

И наоборот, наблюдаемый физический эффект может также использоваться в рамках настоящего изобретения для поэтапной остановки реактора в случае тревоги "высокая температура". Этот случай представляет собой дискретную операцию, в которой загрузку воды снижают ниже заявленных пороговых значений и в чрезвычайных случаях опускают до нуля. При такой поэтапной остановке реактора на первой стадии загрузку воды в реактор можно значительно снизить или полностью остановить до дос-

тижения снижения активности катализатора. Это обеспечивает очень быстрое снижение сравнительно экзотермического образования уксусной кислоты и соответствующего выделения теплоты в реакторе.

Здесь используется тот факт, что образование уксусной кислоты значительно более экзотермично, чем реакция этана с получение этилена и воды. Соответствующие энтальпии реакций приведены для уравнений (1) и (2) ниже:



Азот или другой подходящий разбавитель может одновременно частично или полностью замещать исключенное количество воды. Количество измеренного на входе кислорода может также одновременно снижаться для поддержания постоянной доли кислорода в технологическом газе на выходе из реактора. Хотя реакция будет продолжаться, она будет проходить заметно более умеренно и поэтому стабилизация температур в реакторе до конкретного уровня может быть достигнута без заметного воздействия на температуру охлаждающей среды. Более радикальную остановку реактора (например, перекрывание вводимого входящего потока реакции) можно осуществить в виде дополнительной стадии сокращения.

В настоящем изобретении предложен способ производства олефина, в частности этилена, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий по меньшей мере один парафин, в частности этан, кислород и воду, и в котором часть парафина и кислорода во входящем потоке реакции превращается в олефин посредством ОДГ, в частности посредством ОДГ-Э, при использовании катализатора с получением технологического газа, в котором технологический газ содержит, по меньшей мере, не вступившую в реакцию часть парафина и кислорода, олефин и воду из входящего реакционного потока. Как указано, технологический газ может также содержать ряд других компонентов, в частности побочные продукты, такие как органические кислоты (в случае ОДГ-Э, в частности, уксусную кислоту), монооксид углерода и диоксид углерода. Другими компонентами являются, например, газы, демонстрирующие инертность в ОДГ, включая классические инертные газы, такие как азот и/или благородные газы, а также газы, демонстрирующие инертность, такие как метан.

"Входящий реакционный поток" в смысле применения данного термина относится ко всей газовой смеси, подвергаемой ОДГ. Он, в частности, может также подаваться в реактор(ы) в виде отдельных потоков материала. Например, поток парафинсодержащего материала и поток кислородсодержащего материала могут объединяться с получением соответствующего используемого входящего реакционного потока в реактор(ы) или расположенного выше по потоку относительно реактора(ов).

"Образование" входящего реакционного потока может включать любой способ технологической обработки, такой как сжатие, декомпрессия, охлаждение или нагревание, или еще отделение подпотоков, введение дополнительных потоков материала или химическая реакция компонентов. В рамках настоящего изобретения образование входящего реакционного потока, в частности, включает, например, нагревание потока материала, который превращают во входящий реакционный поток. В таком нагревании, так называемом предварительном нагревании, загрузки, входящий реакционный поток можно доводить до температуры, которая позволяет начать ОДГ в расположенной ниже по потоку реакционной секции, имеющей один или более реакторов.

В соответствии с настоящим изобретением предусмотрено, что определяют по меньшей мере один параметр, который является индикатором активности катализатора, и что количество воды во входящем реакционном потоке регулируют на основе по меньшей мере одного определяемого параметра. По меньшей мере один параметр определяют, в частности, многократно и, в частности, при постоянных настройках способа. По меньшей мере один параметр можно, например, постоянно контролировать или периодически определять, например, через регулярные промежутки времени, и когда присутствует расхождение, в частности, превышающее заранее заданное пороговое значение, или тенденция по предыдущим измеренным значениям указывает на такое направление, можно предпринять регулирование количества воды.

Постоянные настройки способа могут, в частности, включать постоянные входящие параметры реакции, где "постоянные входящие параметры реакции" нужно понимать в смысле, в частности, постоянного состава, постоянного давления, постоянной температуры и/или постоянного входящего количества на входе реакции, которое подают в используемый реактор(ы)/ОДГ за единицу времени и которое приводит к соответственно постоянной объемной скорости катализатора.

Постоянные настройки способа могут также, в частности, включать постоянное удаление теплоты, то есть выпуск из охлаждающей системы, связанной с одним или более используемыми реакторами, который регулируют до постоянного уровня. Когда соответствующую охлаждающую систему регулируют на постоянный уровень, повышенную активность катализатора можно, в частности, выявить через повышение температуры в реакторе.

Понятно, что "постоянные" настройки способа могут также находиться в пределах определенного допустимого диапазона. Это обычно происходит из-за того, что абсолютно точная регулировка, например, состава входящего потока или его давления или температуры обычно невозможна из-за технических особенностей, таких как допустимый интервал величин измерения или датчиков давления и температу-

ры. Однако постоянные настройки способа не включают какого-либо преднамеренного изменения, например, состава входящего реакционного потока, а скорее представляют собой постоянные целевые спецификации для таких управляемых переменных. Следовательно, изменения, которые происходят во времени в процессе такой процедуры и с помощью которой можно определить по меньшей мере один параметр, не относятся к вводу реакции, или ее параметрам, или другим настройкам способа, а зависят, в частности, от активности катализатора.

Как указано ранее, в US 2010/0256432 A1 и WO 2013/148006 A1 указано, что водяной пар можно применять в качестве теплозамедлителя или разбавителя в ОДГ. Другими словами, в этих документах указано, что избыточное образование теплоты в реакторе можно предотвратить, если добавить большее количество водяного пара в используемые реактор(ы) при загрузке реакции. Таким образом доля воды на входе реакции особенно возрастает в данном случае для работы с более высокой конверсией. В этих случаях, увеличенное дозированное добавление воды, которое задают заранее, может предотвратить избыточный рост температур, а конверсия в реакторе, например, при средней температуре в слое катализатора увеличивается путем изменения настроек системы охлаждения.

Однако настоящее изобретение основано на прямо противоположном наблюдении. Таким образом в рамках настоящего изобретения было обнаружено противоположное влияние содержания воды на температуры и конверсию в реакторе. Данные кривой во времени, показанные, например, на прилагаемой фиг. 2, показывают, как увеличенное дозированное добавление воды увеличивает конверсию этана и увеличивает селективность уксусной кислоты до приблизительно того же уровня, как это снижает селективность в отношении этилена. Поскольку реакция этана с получением уксусной кислоты более экзотермична, чем реакция этана с получением этилена, это не замедление реакции путем добавления воды, а прямо обратное. Вода, таким образом, не играет роль обычного разбавителя, а скорее способствует реакции. Такое поведение катализатора особенно проявляется в диапазоне содержания воды, упомянутом как особенно предпочтительный в рамках настоящего изобретения. Следовательно, существенный аспект настоящего изобретения является использование этого факта для заявленного управления активностью катализатора, на которую, в противном случае, очень трудно оказать воздействие.

Как подробно установлено выше, активностью катализатора можно управлять путем регулирования содержания воды во входящем реакционном потоке. Поэтому делается ссылка на приведенные выше указания. Подходящие переменные, являющиеся индикаторами активности катализатора, которые можно применять в рамках настоящего изобретения, также были выявлены ранее. Ниже также делается ссылка на эти переменные.

В контексте способа согласно настоящему изобретению можно, в частности, обеспечить, что количество воды во входящем реакционном потоке снижается, когда по меньшей мере один параметр указывает на то, что активность катализатора превышает заранее заданное значение. Такое значение может, в частности, представлять собой подходящее пороговое значение, которое, например, определяют на подходящем расстоянии от значения, при котором следует ожидать тепловой разгон соответствующего реактора. В частности, на основании повторного определения можно выявить изменение во времени по меньшей мере одного параметра, например, в виде тенденции, и сравнить с соответствующим пороговым значением. Если пороговое значение превышено, можно также осуществлять постадийную реакцию, в которой количество воды первоначально снижается только до некоторой степени, а позже снижается более существенно, например, во избежание резких градиентов. Также возможно использование множества таких пороговых значений, из гистерезисных функций, приращений по времени и т.п.

В продолжение такой стадии управления, позволяющей избежать теплового разгона в способе согласно настоящему изобретению, окислительную дегидрогенизацию при использовании катализатора можно осуществлять в реакторе, охлаждаемом охлаждающей средой, где температура охлаждающей среды снижается после того, как снизилось количество воды во входящем реакционном потоке. Как указано ранее, например, для предотвращения теплового разгона, снижение количества воды может представлять собой первый вводный шаг с быстрым временем реакции, за которым следуют более медленные обычные стадии, в частности, с использованием охлаждающей среды.

Как указано, такое сокращение для предотвращения теплового разгона может также быть продолжено, в частности, путем уменьшения ввода. Таким образом, одно из воплощений настоящего изобретения предложено для снижения по меньшей мере одного количества по меньшей мере одного парафина во входящем реакционном потоке после того, как снизилось количество воды во входящем реакционном потоке. Таким образом, экзотермичность можно снизить путем уменьшения количеств превращаемых реагентов.

По аналогии с уменьшением количества воды во входящем реакционном потоке, когда по меньшей мере один параметр указывает на то, что активность катализатора превышает заранее заданное значение, увеличение количества воды во входящем реакционном потоке можно также осуществить, когда по меньшей мере один параметр указывает на то, что активность катализатора ниже заранее заданного значения. В этом случае также такое значение может, в частности, представлять собой подходящее пороговое значение, которое, например, определяют на подходящем расстоянии от значения, при котором происходит избыточно низкая конверсия. В частности, в данном случае тоже, на основании многократного

определения можно выявить изменения во времени по меньшей мере одного параметра, например, в виде тенденции, и сравнить с соответствующим пороговым значением. При падении ниже соответствующего порогового значения в данном случае тоже можно осуществить постадийную реакцию, в которой количество воды первоначально возрастает лишь до некоторой степени и затем возрастает более существенно, например, для предотвращения резких градиентов. В данном случае также возможно применение множества таких пороговых значений, из гистерезисных функций, приращений по времени и т.п.

В особенно предпочтительном воплощении настоящего изобретения по меньшей мере один параметр представляет собой параметр, включающий экзотермичность окислительного дегидрирования при использовании катализатора. В качестве примера, можно измерить температуру реактора при поддержании постоянной охлаждающей способности, например, можно провести измерение внутри реактора или в технологическом газе (сразу) ниже по потоку от реактора. Если такая температура поднимается выше или опускается ниже подходящего порогового значения, как уже было указано ранее, может быть инициирована реакция. Преимущества такого средства управления по сравнению с обычными средствами управления через охлаждающие среды также ранее были подробно указаны.

В другом предпочтительном воплощении, которое также можно использовать в сочетании с воплощением, раскрытым только что, по меньшей мере один параметр представляет собой параметр, включающий конверсию по меньшей мере одного парафина в один или более продуктов реакции. Как указано ранее и раскрыто со ссылкой на фиг. 2, в качестве меры активности катализатора можно использовать в частности конверсию этана в ОДГ-Э в соответствующих соответственно раскрытых условиях реакции.

В контексте способа согласно настоящему изобретению количество воды во входящем реакционном потоке регулируют, в частности, от 5 до 95% (об.), в частности от 10 до 50% (об.), в частности от 14 до 35% (об.). Другими словами, минимальное количество воды всегда присутствует, что, как ранее указано, гарантирует, что активность катализатора сохраняется и не снижается из-за нехватки воды. Компенсация путем повышения температуры реактора, как описано ранее для классических способов, следовательно, не является необходимой. В случае крайней необходимости, то есть для быстрого снижения температуры, количество воды тоже можно уменьшить до нуля.

Как указано, настоящее изобретение применяют, в частности, когда в окислительном дегидрировании используют катализатор, содержащий, по меньшей мере, элементы молибден, ванадий, ниобий и возможно теллур, то есть так называемый MoVTeNbO катализатор, так как при использовании такого катализатора образуются этилен и уксусная кислота, а реакционная система, образованная таким образом, ведет себя указанным способом.

Особенно выгодно, когда окислительное дегидрирование осуществляют в рамках настоящего изобретения в диапазоне температуры от 240 до 500°C в реакторном слое используемого реактора(ов). В частности, диапазон температуры может составлять от 260 до 400°C, особенно предпочтительно от 280°C до 350°C. Общее давление при входе реактора в реакторе(ах) предпочтительно составляет от 1 до 10 бар (абс.) (0,1 до 1 МПа), в частности от 2 до 9 бар (абс.) (0,2 до 0,9 МПа), более конкретно от 3 до 8 бар (абс.) (0,3 до 0,8 МПа). Объемная скорость в реакторном слое реактора(ов) (WHSV) находится в диапазоне от 0,1 до 10 кг этана/(ч×кг катализатора), предпочтительно от 0,5 до 5 кг этана/(ч × кг катализатора), особенно предпочтительно от 0,7 до 3 кг этана/(ч×кг катализатора).

Способ согласно настоящему изобретению можно, в частности, осуществлять при использовании одного или более разбавителей, которые добавляют во входящий реакционный поток и пропускают в технологический газ. Применение таких разбавителей, которые, в частности, обеспечивают, что во время сильно экзотермического ОДГ гарантирована стабильная и безопасная работа реактора, в принципе известно. Как указано, для регулирования желаемого содержания воды в указанном диапазоне можно, в частности, осуществить добавление воды/водяного пара во входящий реакционный поток. Эта вода/этот водяной пар одновременно действует как разбавитель. Однако альтернативно или дополнительно можно использовать один или более дополнительных разбавителей.

В частности, в рамках настоящего изобретения можно использовать один или более разбавителей, выбранных из группы, состоящей из воды, метана, азота и по меньшей мере одного дополнительного инертного газа. Диоксид углерода тоже можно использовать в качестве разбавителя. Только небольшая доля, если вообще такая есть, таких разбавителей принимает участие в реакции в реакторе(ах) и, следовательно, по меньшей мере, основная часть переходит в технологический газ.

Настоящее изобретение также касается установки для производства олефина, которая приспособлена для образования входящего реакционного потока, содержащего по меньшей мере один парафин, кислород и воду, и которая дополнительно приспособлена для превращения части парафина и кислорода во входящем реакционном потоке в олефин посредством окислительного дегидрирования при использовании катализатора с получением технологического газа, где технологический газ содержит по меньшей мере не вступившую в реакцию часть парафина и кислорода, олефин и воду из входящего реакционного потока. Установка отличается средствами, приспособленными для определения по меньшей мере одного параметра, который является индикатором активности катализатора, и секцией управления, которая предназначена для регулирования количества воды во входящем реакционном потоке на основе по

меньшей мере одного определяемого параметра.

В отношении признаков и преимуществ соответствующей установки следует упомянуть раскрытые выше признаки и преимущества способа. В частности, такая установка предназначена для осуществления способа в соответствии с конкретными воплощениями, раскрытыми выше, и содержит средства, подходящие для этого. В этой связи также следует сослаться на раскрытые выше указания.

Настоящее изобретение более конкретно раскрыто ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи, которые, среди прочего, иллюстрируют предпочтительные воплощения настоящего изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показана установка для производства этилена и уксусной кислоты по одному из воплощений настоящего изобретения.

На фиг. 2 показано влияние воды на активность катализатора, которое можно использовать в рамках настоящего изобретения.

Подробное описание чертежей

На следующих рисунках функционально или структурно эквивалентные элементы обозначены одинаковыми ссылочными номерами и для упрощения восприятия они не повторяются многократно. Когда части установки описывают ниже, пояснения, приведенные в отношении них, также применимы, соответственно, для описания стадий способа, осуществляемых с помощью этих частей установки, и наоборот.

На фиг. 1 проиллюстрирована установка для производства олефинов согласно одному из воплощений настоящего изобретения в виде сильно упрощенной схемы установки и в целом обозначенная как 100. Несмотря на то, что ниже описана установка 100 для ОДГ этана (ОДГ-Э), настоящее изобретение также подходит, как указано, для применения в ОДГ углеводородов с большей молекулярной массой. В этом случае приведенные далее разъяснения применяют соответственно.

В установке 100 входящий поток на разделение в виде потока а материала подают в секцию ректификации 101, имеющую, например, одну или более ректификационных колонн, и подвергают ректификации. В изображенном примере входящий поток на разделение содержит, по меньшей мере, этан и углеводороды с большей молекулярной массой, в частности соответствующие парафины с большей молекулярной массой. В секцию ректификации 101 можно также подавать один или более дополнительных входящих потоков на разделение, например поток b материала, показанный здесь и более конкретно описанный ниже.

В секции ректификации 101 входящий поток на разделение подвергают ректификации отдельно или совместно с дополнительным входящим потоком(ами) на разделение с получением газовой смеси, которая содержит этан, но бедна углеводородами с большей молекулярной массой. Газовую смесь извлекают в виде потока с материала и подают в секцию 102 предварительного нагревания. В секции 102 предварительного нагревания газовую смесь предварительно нагревают, причем в изображенном примере в секцию 102 предварительного нагревания также подают воду или поток d водяного пара. Дополнительные потоки материала также можно подавать, как проиллюстрировано здесь, в виде потока b материала. Дополнительно в секции 101 ректификации получают смесь компонентов, содержащую преимущественно или исключительно углеводороды с большей молекулярной массой. Указанная смесь не показана в явном виде.

Поток e материала, вытекающий из секции 102 предварительного нагревания, подают в секцию 103 реакции для образования реакционного входящего потока. Из-за того, что для его образования используют продукт, выделенный из секции 101 ректификации, входящий реакционный поток содержит этан, но беден углеводородами с большей молекулярной массой. Входящий реакционный поток может также содержать один или более разбавителей, таких как вода или инертные газы, и дополнительные компоненты. Их также можно подавать в секцию 103 реакции в виде дополнительных потоков материала (не показано).

В изображенном примере в секцию 103 реакции подают кислородсодержащий поток f материала. Его можно получить при использовании установки 104 для разделения воздуха. Для этого в установку 104 для разделения воздуха подают поток g воздуха. Кислородсодержащий поток f материала может, по существу, представлять собой чистый кислород, но фракции азота и благородных газов также могут присутствовать в зависимости от режима работы установки 104 для разделения воздуха. Таким же образом можно также подавать разбавитель.

Вытекающий из секции 103 реакции поток представляет собой технологический газ в виде потока h технологического газа, который содержит этилен, образующийся в секции 103 реакции посредством ОДГ части этана во входящем реакционном потоке. Смесь продукта также содержит уксусную кислоту, возможно образующуюся из этана в процессе ОДГ в секции 103 реакции, воду, монооксид углерода, диоксид углерода, не вступивший в реакцию кислород и разбавитель(и) и другие соединения, если их добавляли, или ранее образовавшиеся в секции 103 реакции.

Будет понятно, что секция 103 реакции может содержать один или также множество реакторов, которые работают, например, параллельно. В последнем случае, в каждый из этих реакторов подают соответствующую загрузку для реакции, состав которой может быть одинаковым или разным, и соответст-

вующие потоки f кислородсодержащего материала, и в каждом случае образуются соответствующие потоки h технологического газа. Последние можно, например, объединить и подать совместно в качестве технологического газа в секции, описанные ниже.

Технологический газ перемещают в секцию 104 быстрого охлаждения, в которой, например, в колонне быстрого охлаждения, он может приходить в контакт с водой для быстрого охлаждения или подходящим водным раствором. В секции 104 быстрого охлаждения технологический газ, в частности, охлаждается, и уксусная кислота, образующаяся в секции 103 реакции, вымывается с помощью скруббера из технологического газа. Насыщенная уксусной кислотой технологическая вода вытекает из секции 104 быстрого охлаждения в виде потока i материала, технологический газ, по меньшей мере, в основном, освобожденный от уксусной кислоты, вытекает из секции 104 быстрого охлаждения в виде потока k материала.

В необязательной секции 105 для извлечения уксусной кислоты уксусную кислоту отделяют от насыщенной уксусной кислотой технологической воды в виде ледяной уксусной кислоты, которую выгружают из установки 100 в виде потока l материала. Чистую технологическую воду, также извлеченную в секции 105 для извлечения уксусной кислоты, можно подавать в секцию 102 предварительного нагревания в виде ранее описанного потока d материала. Технологическую воду, подаваемую в реактор, можно также частично или полностью обеспечить в виде поступающей извне пресной воды. Воду, которая больше не используется или не требуется, можно выгрузить из установки 100 и подать на обработку сточных вод в виде потока m сточных вод.

Технологический газ, присутствующий в виде потока k материала и по меньшей мере в основном освобожденный от уксусной кислоты, сжимают до подходящего уровня давления, например, от 15 до 25 бар (от 1,5 до 2,5 МПа), в секции 106 сжатия и в виде сжатого потока n материала подают в секции 107 вымывания амином. В ней вычищаются, в частности, часть диоксида углерода, присутствующего в технологическом газе. После регенерации амина вымытый диоксид углерода можно выгружать из установки в виде потока q материала. Технологический газ, таким образом частично освобожденный от диоксида углерода, перемещают в виде потока o материала в секцию 108 промывки щелочью и дополнительно очищают в ней от диоксида углерода. В секции 108 промывки щелочью генерируется отработанная щелочь, которая в виде потока p материала может перемещаться в секцию 109 обработки отработанной щелочи и наконец выгружаться из установки 100.

Технологический газ, дополнительно очищенный в секции 108 промывки щелочью, перемещают в виде потока g материала в секцию 110 предварительного охлаждения и сушки, где он может, в частности, освобождаться от остаточной воды. Осушенный технологический газ перемещают в виде потока s материала в секцию 111 низкой температуры и после этого в дополнительно охлажденной форме в виде одного или более потоков t материала в секцию 112 деметанизации. В секции 111 низкой температуры и секции 112 деметанизации компоненты с более низкой температурой кипения, чем этилен, в частности, монооксид углерода и кислород, отделяют от технологического газа, причем остаток остается в конденсированном состоянии. Если технологический газ содержит углеводороды с большей молекулярной массой, образующиеся в виде побочного продукта в процессе ОДГ в секции 103 реакции, они также превращаются в конденсат.

Отделенные компоненты с более низкой температурой кипения, чем у этилена, возвращают рециклом в виде одного или более потоков и материала через секцию 111 низкой температуры и секцию 110 предварительного охлаждения и сушки, где они возможно объединяются с дополнительными соответствующими потоками материала, используемыми в целях охлаждения, и выгружаются из установки 100. При необходимости, углеводороды с двумя и возможно более атомами углерода подают в виде потока v материала в секцию 113 гидрирования, в которой, в частности, можно гидрировать ацетилен, также образующийся в качестве побочного продукта в процессе ОДГ в секции 103 реакции. После гидрирования поток материала, теперь обозначенный как поток w , перемещают в секцию 114 удаления этилена.

В секции 114 удаления этилена этилен, по меньшей мере, в основном, отделяют от других компонентов и в виде потока x материала после утилизации в секции 115 охлаждения этилена могут выгружать из установки 100 в газообразном состоянии. Оставшиеся компоненты, преимущественно этан и возможно углеводороды с большей молекулярной массой, извлекают в виде потока u материала. Если в нем присутствуют углеводороды с большей молекулярной массой, их преимущественно возвращают рециклом в секцию реакции в виде ранее указанного потока b материала. Можно осуществить возможную дополнительную обработку этого потока b материала.

Посредством регулируемой работы секции 114 удаления этилена/соответствующей конфигурации, часть этилена можно также пропускать в поток u/b материала и возвращать рециклом в способ, описанный в данной заявке. Можно также возвращать рециклом поток x материала или его часть. Таким способом, можно, если необходимо, увеличить выход уксусной кислоты и таким образом регулировать селективность. Особо подчеркивается, что в рамках настоящего изобретения некоторые части установки, в частности, например, секция 101 ректификации, могут быть исключены. В этом случае поток u материала может, например, также вводиться непосредственно в секцию 102 предварительного нагревания или в секцию 103 реакции. Другие варианты также возможны и охватываются настоящим изобретением.

На фиг. 2 показано со ссылкой на диаграмму 200 влияние воды на активность катализатора, которое можно использовать в рамках настоящего изобретения. На диаграмме 200 показаны результаты эксперимента, раскрытого ранее и снова описанного ниже.

На диаграмме 200 селективность в отношении уксусной кислоты и конверсии этана нанесены на левой ординате, а селективность в отношении этилена нанесена на правую ординату, в каждом случае в процентах в зависимости от времени в минутах, показанном на оси абсциссы. Зависимость селективности в отношении этилена во времени показана в виде графика 201, а в отношении уксусной кислоты в виде графика 202. Зависимость конверсии этана изображена в виде графика 203.

Эксперимент проводили с объемной скоростью 1,19 кг этана/(ч×кг катализатора) и фиксированном молярном соотношении этана к кислороду, составляющем 4, в загрузке реактора. Для эксперимента 48,8 г неразбавленного катализатора заполняли в лабораторный реактор, имеющий внутренний диаметр 10 мм.

В изображенном эксперименте после первого "сухого" рабочего периода 210, во время которого воду не добавляли во входящий реакционный поток, содержание воды во входящем реакционном потоке первоначально мгновенно возрастало с 0 до 22% (об.), в процессе рабочего периода 220 поддерживалось на этом уровне, затем мгновенно снова снижалось до 0% (об.) и во время рабочего периода 230, в свою очередь, сохранялось на этом уровне.

Очевидно, что после добавления воды активность катализатора (здесь в виде конверсии этана, график 203) быстро возрастает и затем в процессе рабочего периода 220 дополнительно увеличивается незначительно. При удалении воды снова наблюдается быстрое кратковременное падение активности, за которым следует непрерывное снижение в течение рабочего периода 230. Для этих изменений в содержании воды стадия изменения селективности (в отношении этилена и уксусной кислоты, графики 201 и 202) происходит одновременно. При добавлении воды селективность продукта практически мгновенно смещается в сторону большего количества уксусной кислоты, а при удалении воды - в сторону большего количества этилена.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства олефина, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий по меньшей мере один парафин, кислород и воду, и в котором часть парафина и кислорода во входящем реакционном потоке превращают в олефин посредством окислительного дегидрирования при использовании катализатора с получением технологического газа, где технологический газ содержит, по меньшей мере, не вступившую в реакцию часть парафина и кислорода, олефин и воду из входящего реакционного потока, отличающийся тем, что определяют по меньшей мере один параметр, который указывает на активность катализатора, и что количество воды во входящем реакционном потоке регулируют на основе по меньшей мере одного определяемого параметра.

2. Способ по п.1, в котором количество воды во входящем реакционном потоке снижают, когда по меньшей мере один параметр указывает на то, что активность катализатора выше заранее заданного значения.

3. Способ по п.2, в котором окислительное дегидрирование при использовании катализатора осуществляют в реакторе, охлаждаемом охлаждающей средой, где температуру охлаждающей среды снижают после снижения количества воды во входящем реакционном потоке.

4. Способ по п.2 или 3, в котором, по меньшей мере, количество кислорода и/или по меньшей мере одного парафина во входящем реакционном потоке снижают после снижения количества воды во входящем реакционном потоке.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество воды во входящем реакционном потоке увеличивают, когда по меньшей мере один параметр указывает на то, что активность катализатора ниже заранее заданного значения, и/или когда по меньшей мере один параметр указывает на падение активности катализатора с течением времени.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере один параметр представляет собой параметр, являющийся индикатором экзотермичности окислительного дегидрирования при использовании катализатора, параметр, являющийся индикатором конверсии по меньшей мере одного парафина в один или более продуктов реакции, и/или температуру в реакторе, применяемом для окислительного дегидрирования, или температуру ниже по потоку от этого реактора.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором количество воды во входящем реакционном потоке регулируют от 5 до 95% об., в частности от 10 до 50% об., в частности от 14 до 35% об.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислительное дегидрирование осуществляют при температуре катализатора в диапазоне от 240 до 500°C.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более реакторов используют для окислительного дегидрирования, где общее давление входящего реакционного потока на входе в реактор(ы) находится в диапазоне от 1 до 10 бар (от 0,1 до 1 МПа) (абс).

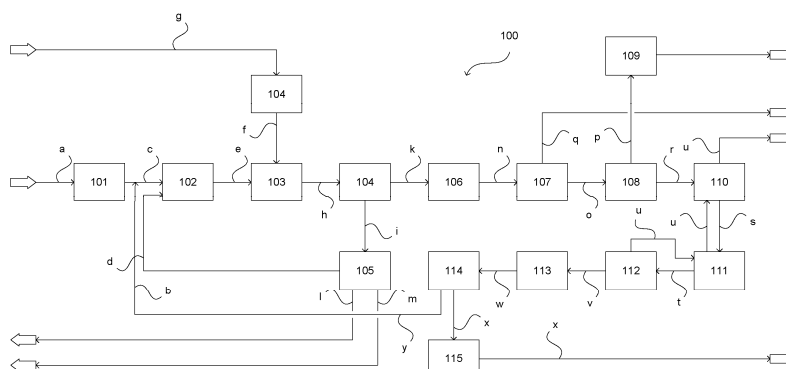
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором парафин представляет собой этан, и

окислительное дегидрирование осуществляют с объемной скоростью в диапазоне от 0,1 до 10 кг этана/(ч×кг катализатора).

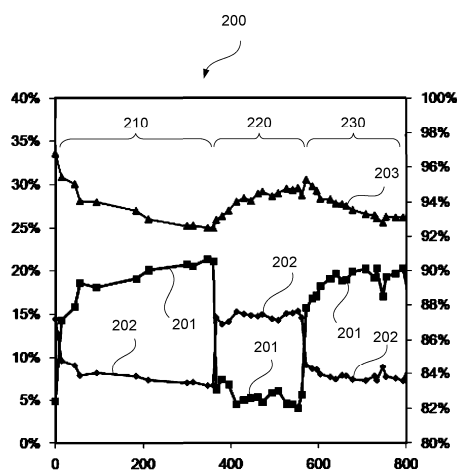
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором один или более разбавителей, выбранных из метана, азота, диоксида углерода и по меньшей мере одного дополнительного инертного газа, дополнительно добавляют во входящий реакционный поток.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором используемый катализатор содержит элементы, представляющие собой молибден, ванадий, ниобий и возможно теллур.

13. Установка (100) для производства олефина способом по любому из пп.1-12, которая предназначена для образования входящего реакционного потока, содержащего по меньшей мере один парафин, кислород и воду, и которая дополнительно предназначена для превращения части парафина и кислорода во входящем реакционном потоке в олефин посредством окислительного дегидрирования при использовании катализатора с получением технологического газа, где технологический газ содержит по меньшей мере не вступившую в реакцию часть парафина и кислорода, олефин и воду из входящего реакционного потока, отличающаяся тем, что снабжена средствами, предназначенными для определения по меньшей мере одного параметра, который является индикатором активности катализатора, и секцией управления, которая предназначена для регулирования количества воды во входящем реакционном потоке на основе по меньшей мере одного определяемого параметра.



ФИГ. 1



ФИГ. 2