

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2019 (24.01.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/016316 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 2/84 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/069630

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Juli 2018 (19.07.2018)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

17182488.1 21. Juli 2017 (21.07.2017) EP

(71) Anmelder: LINDE AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Klosterhofstraße 1, 80331 München (DE).

(72) Erfinder: NOLD, Michael; Am Loisachbogen 9b, 82515
Wolfratshausen (DE). SCHMIDT, Gunther; Doktorbäuer-
rinweg 5, 82041 Deisenhofen (DE).

(74) Anwalt: FROMMBERGER, Moritz; m patent group,
Postfach 33 04 29, 80064 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PROCESS AND PLANT FOR PRODUCING OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON OLEFINEN

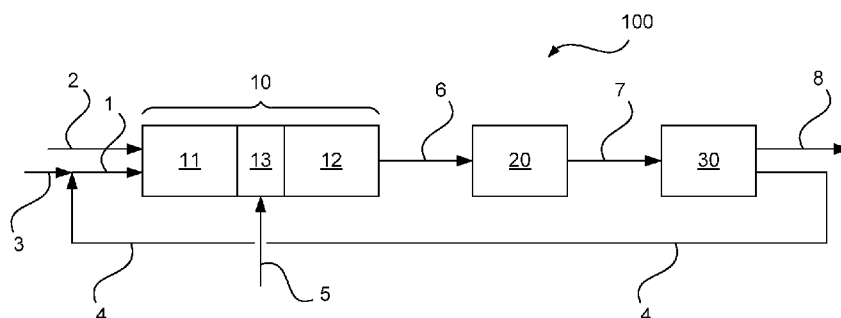


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing olefins in which a first reaction zone (11) of a reactor (10) that is provided with a catalyst capable of effecting oxidative coupling of methane is supplied with an input mixture containing at least methane and oxygen, and in which a product mixture is withdrawn from the first reaction zone (11) and transferred into a second, catalyst-free reaction zone (12) of the reactor (10), wherein between the first reaction zone (11) and the second reaction zone (12), a hydrocarbon-containing gas is added to the product mixture. According to the invention, the addition of the hydrocarbon-containing gas is undertaken using a plurality of feed nozzles (14) which are arranged around a circumference of a transition region (13) between the first reaction zone (11) and the second reaction zone (12) and each define an outflow direction of the hydrocarbon-containing gas into the transition region (13). The present invention also relates to a corresponding plant (100).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen, bei dem einer ersten Reaktionszone (11) eines Reaktors (10), die mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator ausgestattet ist, ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes Einsatzgemisch zugeführt wird, und bei dem der ersten Reaktionszone (11) ein Produktgemisch entnommen wird und in eine zweite, katalysatorfreie Reaktionszone (12) des Reaktors (10) überführt wird, wobei dem Produktgemisch zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas zuge-speist wird. Es ist vorgesehen, dass die Zuspeisung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases unter Verwendung von mehreren Einspeise-düsen (14) vorgenommen wird, die um einen Umfang eines Übergangsbereichs (13) zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) verteilt angeordnet sind und jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich (13) definieren. Eine entsprechende Anlage (100) ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Beschreibung

Verfahren und Anlage zur Herstellung von Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen und eine entsprechende Anlage gemäß den Oberbegriffen der jeweiligen unabhängigen

5 Patentansprüche.

Stand der Technik

Die oxidative Kopplung von Methan ist in der Literatur beschrieben, beispielsweise bei
10 J.D. Idol et al., "Natural Gas", in: J.A. Kent (Hrsg.), "Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology", Band 2, 12. Auflage, Springer, New York 2012.

Die oxidative Kopplung von Methan umfasst nach derzeitigem Kenntnisstand eine katalysierte Gasphasenreaktion von Methan mit Sauerstoff, bei der von zwei
15 Methanmolekülen jeweils ein Wasserstoffatom abgespalten wird. Die dabei entstehenden Methylradikale reagieren zunächst zu einem Ethanmolekül. Bei der Reaktion wird ferner ein Wassermolekül gebildet. Bei geeigneten Verhältnissen von Methan zu Sauerstoff, geeigneten Reaktionstemperaturen und der Wahl geeigneter Katalysebedingungen erfolgt anschließend eine Oxydehydrierung des Ethans zu
20 Ethylen, einer Zielverbindung bei der oxidativen Kopplung von Methan. Hierbei wird ein weiteres Wassermolekül gebildet. Der eingesetzte Sauerstoff wird bei den genannten Reaktionen typischerweise vollständig umgesetzt.

Die Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Kopplung von Methan umfassen
25 klassischerweise eine Temperatur von 500 bis 900 °C, einen Druck von 5 bis 10 bar und hohe Raumgeschwindigkeiten. Jüngere Entwicklungen gehen insbesondere auch in Richtung der Verwendung tieferer Temperaturen. Die Reaktion kann homogen- und heterogenkatalytisch im Festbett oder in der Wirbelschicht erfolgen. Bei der oxidativen Kopplung von Methan können auch höhere Kohlenwasserstoffe mit bis zu sechs oder
30 acht Kohlenstoffatomen gebildet werden, der Schwerpunkt liegt jedoch auf Ethan bzw. Ethylen und ggf. noch Propan bzw. Propylen.

Insbesondere aufgrund der hohen Bindungsenergie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Methanmolekül sind die Ausbeuten bei der oxidativen Kopplung von Methan vergleichsweise gering. Typischerweise werden nicht mehr als 10 bis 15% des eingesetzten Methans umgesetzt. Außerdem begünstigen die vergleichsweise
5 harschen Reaktionsbedingungen und Temperaturen, die zur Spaltung dieser Bindungen erforderlich sind, auch die weitere Oxidation der Methylradikale und anderer Intermediate zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Wenngleich den geringen Ausbeuten und der Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid teilweise durch die Wahl optimierter Katalysatoren und angepasster
10 Reaktionsbedingungen entgegengewirkt werden kann, enthält ein bei der oxidativen Kopplung von Methan gebildetes Gasgemisch neben den Zielverbindungen wie Ethylen und ggf. Propylen überwiegend nicht umgesetztes Methan sowie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. Durch ggf. erfolgende nichtkatalytische Spaltreaktionen
15 können auch beträchtliche Mengen an Wasserstoff enthalten sein. Ein derartiges Gasgemisch wird im hier verwendeten Sprachgebrauch auch als "Produktgemisch" der oxidativen Kopplung von Methan bezeichnet, obwohl es überwiegend nicht die gewünschten Produkte, sondern auch das nicht umgesetzte Edukt Methan und die soeben erläuterten Nebenprodukte enthält.

Bei der oxidativen Kopplung von Methan können Reaktoren eingesetzt werden, in denen einer katalytischen Zone eine nichtkatalytische Zone nachgeschaltet ist. Das aus der katalytischen Zone ausströmende Gasgemisch wird in die nichtkatalytische Zone überführt, wo es zunächst noch auf den vergleichsweise hohen Temperaturen
20 vorliegt, die in der katalytischen Zone eingesetzt werden. Insbesondere durch die Anwesenheit des bei der oxidativen Kopplung von Methan gebildeten Wassers ähneln die Reaktionsbedingungen hier jenen herkömmlicher Dampfspaltverfahren (engl. Steam Cracking). Daher können hier Ethan und höhere Paraffine zu Olefinen umgesetzt werden. In die nichtkatalytische Zone können auch weitere Paraffine
25 eingespeist werden, so dass die Restwärme der oxidativen Kopplung von Methan in besonders vorteilhafter Weise ausgenutzt werden kann. Ein derartiges gezieltes Dampfspalten in einer der katalytischen Zone nachgeschalteten nichtkatalytischen Zone wird auch als "Post Bed Cracking" bezeichnet. Nachfolgend wird hierfür auch der Begriff "postkatalytisches Dampfspalten" verwendet.

Bezüglich den beim Dampfspalten herrschenden Reaktionsbedingungen sei ebenfalls auf Fachliteratur wie den Artikel "Ethylene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Onlineausgabe, 15. April 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2, verwiesen. Das Dampfspalten wird beispielsweise zur Gewinnung von kurzkettigen Olefinen wie Ethylen und Propylen, Diolefinen wie Butadien oder von Aromaten eingesetzt, ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, die oxidative Kopplung von Methan mit nachgeschaltetem postkatalytischem Dampfspalten gegenüber dem Stand der Technik zu verbessern.

Offenbarung der Erfindung

Vor diesem Hintergrund schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen und eine entsprechende Anlage mit den Merkmalen der jeweiligen unabhängigen Patentansprüche vor. Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Die vorliegende Erfindung geht von einem Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus, bei dem einer ersten Reaktionszone eines Reaktors, die mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator ausgestattet ist, ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes Einsatzgemisch zugeführt wird, und bei dem der ersten Reaktionszone ein Produktgemisch entnommen wird und in eine zweite, katalysatorfreie Reaktionszone des Reaktors überführt wird. In der ersten Reaktionszone erfolgt dabei aufgrund ihrer Ausstattung mit dem genannten Katalysator eine oxidative Kopplung eines Teils des in dem Einsatzgemisch enthaltenen Methans in der zuvor erläuterten Weise.

Aufgrund der bei der oxidativen Kopplung von Methan verwendeten Reaktionsbedingungen tritt das Produktgemisch aus der ersten Reaktionszone mit einer Temperatur von typischerweise 800 bis 1.000 °C aus. Soll nun einen postkatalytisches Dampfspalten vorgenommen werden, wie dies insbesondere in der zweiten, katalysatorfreien Reaktionszone des im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Reaktors erfolgt, ist es insbesondere von Vorteil, wenn die Einmischung der stromab der ersten Reaktionszone eingespeisten zusätzlichen Kohlenwasserstoffe

bei denen es sich insbesondere um Paraffine, insbesondere Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Oktan und höhere Paraffine und/oder um entsprechende Mischungen in beliebigen Anteilen handeln kann, möglichst rasch und homogen in das Produktgemisch des postkatalytischen Dampfspalten erfolgt. Auf diese Weise kann die Ausbeute an Olefinen nochmals gesteigert werden, weil auf diese Weise insbesondere unerwünschte Sekundärreaktionen und damit sogenanntes Fouling bzw. eine Verkokung des Reaktors verhindert wird. Jedoch sind in dem erwähnten Einsatzszenario aufwendig gestaltete Verteilersysteme von Nachteil, da deren mechanische Festigkeit insbesondere über längere Zeiträume aufgrund der hohen Temperaturen des aus der ersten Reaktionszone austretenden Produktgemischs nur schwer bzw. mit hohem Aufwand zu gewährleisten ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun erkannt, dass überraschenderweise eine Einspeisung der genannten Kohlenwasserstoffe bzw. entsprechender Gemische mittels Einspeisedüsen, die um einen Umfang eines Übergangsbereichs zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone, insbesondere in der nachfolgend im Detail erläuterten Weise, angeordnet sind, besonders vorteilhaft ist und eine entsprechend homogene Einmischung ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung schlägt also vor, dem Produktgemisch zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas zuzuspeisen und dieses insbesondere in der zweiten Reaktionszone durch postkatalytisches Dampfspalten umzusetzen. Erfindungswesentlich ist dabei insbesondere, dass die Zuspelung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases unter Verwendung von mehreren Einspeisedüsen vorgenommen wird, welche um einen Umfang eines Übergangsbereichs zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone verteilt angeordnet sind und welche jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich definieren.

Unter einer „Ausströmrichtung“ wird dabei im hier verwendeten Sprachgebrauch eine Richtung verstanden, in der sich zumindest der überwiegende Anteil der Gasmoleküle des Gasgemischs bzw. sich die Gasmoleküle im Mittel bewegen. Es versteht sich, dass mittels einer entsprechenden Einspeisedüse keine Bewegung sämtlicher Gasmoleküle in einer Richtung bewirkt werden kann, da sich insbesondere ein mittels einer entsprechenden Einspeisedüse bereitgestellter Gasstrom durch Kollision mit in

dem Medium, in das die Einspeisung erfolgt, vorliegenden Gasmolekülen aufweitet bzw. durch einen Impuls entsprechender Gasmoleküle abgelenkt wird. Eine entsprechende Einspeisedüse kann mehrere Düsenöffnungen, die vorzugsweise zumindest überwiegend in eine Richtung weisen, oder andere Düsenformen umfassen.

- 5 Insbesondere ist eine entsprechende Einspeisedüse mit der oder den Mittelachsen der Düsenöffnung(en) in der Ausströmrichtung ausgerichtet.

Es werde beispielsweise angenommen, dass das Produktgemisch aus der ersten Reaktionszone über eine kuppelförmige Oberfläche in den Übergangsbereich eintritt.

- 10 Die kuppelförmige Oberfläche ist dabei zwischen dem Übergangsbereich und der ersten Reaktionszone angeordnet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun erkannt, dass es besonders vorteilhaft ist, eine Reihe von Größen, die die Einströmung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich definieren, aufeinander abzustimmen, wodurch eine besonders vorteilhafte, d.h. homogene und rasche,
- 15 Einmischung erzielt werden kann. Selbst bei einer nicht wie nachfolgend erläutert vorgenommenen Abstimmung der genannten Größen kann jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere gegenüber ebenfalls verwendbaren, aufwendigen Einspeiseeinrichtungen, ein beträchtlicher Vorteil erzielt werden. Insbesondere kann eine erfindungsgemäß ausgebildete
- 20 Einspeisevorrichtung (die nachfolgenden Erläuterungen betreffen Verfahren und Vorrichtungen in gleicher Weise) in dem zuvor erläuterten Einsatzszenario besonders dauerhaft und kostengünstig erstellt werden.

- Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn ein Durchmesser, eine Anzahl, eine
- 25 Ausrichtung, eine Position und eine Eindringtiefe der Einspeisedüsen in Abhängigkeit von einer Einströmung des Produktgemischs in den Übergangsbereich und einer Dimensionierung des Übergangsbereichs vorgegeben werden. Aus den Dimensionen des Übergangsbereichs ergeben sich geeignete Ausströmungsgeschwindigkeiten und diese wiederum bestimmen Anzahl und Durchmesser der Einspeisedüsen. Mit der
- 30 Ausströmungsgeschwindigkeit wird erreicht, dass der Gasstrom an die kuppelförmige Oberfläche gelangt und sich dabei soweit weitet, dass er sich mit dem Produktgemisch großflächig vermischt. Entsprechendes gilt auch für eine scheibenförmige statt einer kuppelförmigen Oberfläche. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen werden dabei nachfolgend erläutert, wobei, wie erwähnt, auch andere Kombinationen

entsprechender Parameter in anderer als der nachfolgenden erläuterten Weise gegenüber dem Stand der Technik Vorteile bieten können.

Der Übergangsbereich ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere
5 zumindest teilweise zylindrisch ausgebildet. Insbesondere handelt es sich bei dem Übergangsbereich um einen Rohrabschnitt, der die erste Reaktionszone und die zweite Reaktionszone verbindet. Auch die erste und die zweite Reaktionszone können dabei im wesentlichen oder abschnittsweise zylindrisch ausgebildet sein, wobei der Übergangsbereich eine Verjüngung darstellen kann oder die erste Reaktionszone über
10 den Übergangsbereich ohne Verjüngung in die zweite Reaktionszone übergeht.

Insbesondere kann der Übergangsbereich im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Innendurchmesser von 1,5 bis 2,0 Metern, insbesondere ca. 1,7 Metern, aufweisen. Die nachfolgenden Erläuterungen betreffen einen Übergangsbereich mit
15 einer derartigen Abmessung, wobei der Fachmann bei anderen Abmessungen beispielsweise eine Extrapolation vornehmen und dabei die erfindungsgemäßen Vorteile auch bei derartigen anderen Abmessungen erzielen kann. Insbesondere schließt der Übergangsbereich an seinem der ersten Reaktionszone abgewandten Ende an die zweite Reaktionszone an, in der ein postkatalytisches Dampfspalten
20 durchgeführt wird, wie zuvor erläutert.

Wie erläutert, sind die Einspeisedüsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere um einen Umfang des Übergangsbereichs angeordnet. Vorteilhafterweise sind dabei die Einspeisedüsen in einer Bezugsebene angeordnet,
25 die senkrecht zu einer Mittelachse des Übergangsbereichs und/oder einer Hauptströmungsrichtung des Produktgemischs durch den Übergangsbereich steht. Die Einspeisedüsen bilden also einen Ring in einer Ebene um den insbesondere zylindrisch ausgebildeten Übergangsbereich. Dies schließt jedoch nicht aus, dass weitere Einspeisedüsen für das oder ein weiteres kohlenwasserstoffhaltiges Gas,
30 beispielsweise mit abweichender Zusammensetzung, vorgesehen sein können. Diese können beispielsweise in Form mehrere Ringe um den Übergangsbereich oder der sich anschließenden zweiten Reaktionszone, beispielsweise in unterschiedlichen Temperaturzonen, angeordnet sein.

Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn die Einspeisedüsen derart angeordnet sind, dass die Ausströmrichtungen jeweils einen Winkel von 40° bis 60°, insbesondere ca. 50°, zu der Bezugsebene aufweisen, und wenn die Ausströmrichtungen jeweils auf einen Punkt gerichtet sind, der in einer Ebene liegt, die zu der Bezugsebene in Richtung der ersten Reaktionszone versetzt angeordnet ist. Hierunter sei verstanden, dass die Einspeisedüsen das kohlenwasserstoffhaltige Gas durch eine entsprechende Ausrichtung teilweise, jedoch nicht vollständig, entgegenblasen. Ein Anfangsimpuls der Gasmoleküle, der mittels der Einspeisedüsen auf diese aufgeprägt wird, weist damit eine Richtungskomponente auf, die in Richtung des Zentrums des Übergangsbereichs oder schräg hierzu (siehe sogleich) ausgerichtet ist, sowie eine Richtungskomponente, die dem durch den Übergangsbereich strömenden Produktgemisch entgegen gerichtet ist. Damit sich ein entsprechender Anfangsimpuls einstellt, wird ein gewisser Druck benötigt. Auf diese Weise lässt sich, insbesondere im Gegensatz zu einer Einspeisung senkrecht zur Hauptströmungsrichtung des Produktgemischs oder in einem steileren oder flacheren Winkel als angegeben, eine besonders gute und rasche Einmischung erzielen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist ferner vorgesehen, dass die Einspeisedüsen derart angeordnet sind, dass die jeweils definierten Ausströmrichtungen einen Winkel von 0 bis 10°, insbesondere ca. 0°, zu einer durch die Mittelachse in der Bezugsebene verlaufenden Radialrichtung aufweisen. Mit anderen Worten können die Einspeisedüsen direkt auf die Mittelachse des Übergangsbereichs gerichtet sein oder, insbesondere im Rahmen von Ausrichtungstoleranzen, leicht tangential hierzu versetzt. Auf diese Weise wird eine besonders gute Verwirbelung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases bewirkt.

Wie erwähnt, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Produktgemisch insbesondere von einer kuppelförmigen Oberfläche ausgehend, die zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone angeordnet ist, dem Übergangsbereich zugeführt. Eine derartige kuppelförmige Oberfläche stellt insbesondere ein Gewölbe aus einem oder mehreren keramischen Werkstoffen mit einer Vielzahl über das Gewölbe verteilten, z.B. schlitzförmigen, Durchtritten dar. Die kuppelförmige Oberfläche kann insbesondere halbkugelförmig, in Form eines Halbellipsoids oder in anderer geometrischer Form ausgebildet sein. Die Kuppel öffnet sich dabei zu dem Übergangsbereich, ihr Apex ist zu der ersten Reaktionszone

ausgerichtet. Die kuppelförmige Oberfläche kann insbesondere coaxial mit dem Übergangsbereich ausgerichtet sein.

Ist eine kuppelförmige Oberfläche bereitgestellt, hat es sich als besonders vorteilhaft
5 herausgestellt, wenn der Abstand der Einspeisedüsen zu einem der ersten Reaktionszone am nächsten liegenden Punkt der kuppelförmigen Oberfläche, also deren Apex, 1,2 bis 1,5 Meter, insbesondere ca. 1,2 Meter, beträgt. In einem derartigen Abstand kann sich aufgrund der vorhandenen Distanz zu der kuppelförmigen Oberfläche von der Einspeisestelle, insbesondere bei der erläuterten, teilweise dem
10 Produktgemisch entgegengerichteten Einspeisung, eine besonders gute Durchmischung ausbilden.

Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, dass das Produktgemisch von einer scheibenförmigen Oberfläche ausgehend, die zwischen der ersten Reaktionszone und
15 der zweiten Reaktionszone angeordnet ist, dem Übergangsbereich zugeführt wird. Eine derartige scheibenförmige Oberfläche stellt insbesondere eine perforierte Scheibe aus keramischen Werkstoff dar.

Ein Abstand der Einspeisedüsen von der scheibenförmigen Oberfläche entspricht
20 dabei vorteilhafterweise dem zuvor erläuterten Abstand der Einspeisedüsen zu dem der ersten Reaktionszone am nächsten liegenden Punkt der kuppelförmigen Oberfläche. Auf die entsprechend genannten Vorteile wird verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich als besonders vorteilhaft
25 herausgestellt, wenn 4 bis 20, insbesondere 10, Einspeisedüsen verwendet werden. Durch die vergleichsweise geringe Anzahl können die Herstellungskosten einer entsprechenden Anlage bzw. die Betriebskosten im Rahmen eines entsprechenden Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik verringert werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Eindringtiefe der Einspeisedüsen in den
30 Übergangsbereich 0,0 bis 0,1 Meter, insbesondere beispielsweise ca. 0,0 Meter, beträgt. Auf diese Weise wird vermieden, dass größere Materialbereiche den hohen Temperaturen und den gegebenenfalls ausgesprochen korrosiven Bedingungen des Produktgemischs ausgesetzt werden.

35

Die vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf eine Anlage zur Herstellung von Olefinen, die einem Reaktor mit einer ersten Reaktionszone, die mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator ausgestattet ist, und eine zweite, katalysatorfreien Reaktionszone aufweist, wobei die Anlage Mittel, die dafür
5 eingerichtet sind, der ersten Reaktionszone ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes Einsatzgemisch zuzuführen, Mittel, die dafür eingerichtet sind, der ersten Reaktionszone ein Produktgemisch zu entnehmen und in die zweite, katalysatorfreie Reaktionszone zu überführen, und Mittel, die dafür eingerichtet sind, dem
10 Produktgemisch zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas zuzuspeisen, aufweist.

Insbesondere erfindungswesentlich für eine solche Anlage ist, dass zur Zusp eisung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases mehrere Einspeisedüsen bereitgestellt sind, die um einen Umfang eines Übergangsbereichs zwischen der ersten Reaktionszone und
15 der zweiten Reaktionszone verteilt angeordnet sind und jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich definieren.

Die erläuterte Anlage sowie eine Anlage gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung, die Mittel aufweist, die zur Durchführung
20 eines Verfahrens eingerichtet sind, wie es zuvor erläutert wurde, profitiert von den zuvor erläuterten Vorteilen, auf die daher ausdrücklich verwiesen wird.

Die Erfindung wird in bevorzugten Ausgestaltungen unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

25

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Figur 1 veranschaulicht eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines stark vereinfachten Anlagendiagramms.

30

Figur 2 veranschaulicht einen Reaktor gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in vereinfachter, schematischer Teildarstellung.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

35

In Figur 1 ist eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in Form eines stark vereinfachten Anlagendiagramms veranschaulicht und insgesamt mit 100 bezeichnet. Eine entsprechende Anlage 100 kann neben den in Figur 1 veranschaulichten Komponenten insbesondere eine Reihe weiterer Komponenten
5 umfassen, die jedoch der Anschaulichkeit halber hier nicht dargestellt sind.

Als wesentliche Komponente der Anlage 100 ist ein insgesamt mit 10 bezeichneter Reaktor vorgesehen, dem im dargestellten Beispiel einen Methan enthaltener Einsatzstrom 1 und ein Sauerstoff enthaltenden Einsatzstrom 2 zuge speist werden. In
10 dem Reaktor 10 wird auf diese Weise ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes Einsatzgemisch gebildet und zur Reaktion gebracht. Der Methan enthaltende Einsatzstrom 1 wird im dargestellten Beispiel unter Verwendung eines Frischeinsatzstroms 3 sowie eines zurückgeführten Stroms 4, dessen Herkunft unten erläutert wird, gebildet.

Der Reaktor 10 umfasst eine erste Reaktionszone 11 und eine zweite Reaktionszone 12, zwischen denen ein Übergangsbereich 13 angeordnet ist. Die erste Reaktionszone 11 ist mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator der eingangs erläuterten Art ausgestattet. Bei der zweiten Reaktionszone 12 handelt es
20 sich um eine katalysatorfreie Reaktionszone, die insbesondere zum postkatalytischen Dampfspalten dient, und in die daher im dargestellten Beispiel ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas in Form eines Stoffstroms 5 eingespeist wird. Der ersten Reaktionszone 11 wird ein in dieser gebildetes Produktgemisch entnommen und über den Übergangsbereich 13 in die zweite Reaktionszone 12 überführt.

Aufgrund der katalytischen und nichtkatalytischen Reaktionen in der ersten Reaktionszone 11 bzw. der zweiten Reaktionszone 12 des Reaktors 10 kann diesem Reaktor 10 insgesamt ein Produktgemisch in Form eines Stoffstroms 6 entnommen werden, welches anschließend insbesondere einer Konditionierung 20, umfassend
30 beispielsweise eine Kühlung, eine Verdichtung, eine Trocknung und eine Entfernung von Sauer gasen, zugeführt wird. Das entsprechend konditionierte Produktgemisch wird in Form eines Stoffstroms 7 einer Trennung 30 zugeführt, in welcher, insbesondere unter Verwendung von Tieftemperaturtrennverfahren, Membrantrennverfahren, adsorptiven Trennverfahren und dergleichen, ein oder mehrere Produkte,
35 insbesondere Olefine wie Ethylen, abgetrennt und in Form eines oder mehrerer

Produktströme 8 bereitgestellt werden können. In der Trennung 30 kann auch insbesondere in dem Reaktor 10 zuvor nicht umgesetztes Methan abgetrennt und in Form des bereits erläuterten Stoffstroms 4 dem Reaktor 10 erneut zugeführt werden.

5 In Figur 2 ist ein Reaktor gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in vereinfachter, schematischer Teildarstellung im Längsschnitt dargestellt und, wie bereits in Figur 1, mit 10 bezeichnet. Bereits in der Figur 1 veranschaulichte Elemente und Stoffströme sind in Figur 2 durchgängig mit identischen Bezugszeichen angegeben. Nicht im Detail veranschaulicht sind dabei die erste und die zweite Reaktionszone 11, 12, die
10 grundsätzlich in bekannter Weise ausgebildet sein können. Die Figur 2 konzentriert sich auf die Darstellung des Übergangsbereichs 13, die erste und die zweite Reaktionszone 11, 12 sind nur angedeutet.

Wie in Figur 2 veranschaulicht, wird die Zusp eisung des kohlenwasserstoffhaltigen
15 Gases in Form des bzw. der Stoffströme 5 unter Verwendung von mehreren Einspeisedüsen 14 vorgenommen, die um einen Umfang des Übergangsbereichs 13 zwischen der ersten Reaktionszone 11 und der zweiten Reaktionszone 12 verteilt angeordnet sind. Diese definieren jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich.

20 Wie ebenfalls in Figur 2 veranschaulicht, strömt das Produktgemisch in Form der (hier nur teilweise bezeichneten) Stoffströme 6a bzw. eines gesamten Fluidstroms, der entsprechend gebildet wird, von einer kuppelförmigen Oberfläche 15 ausgehend, die zwischen der ersten Reaktionszone 11 und der zweiten Reaktionszone 13 angeordnet
25 ist, in den Übergangsbereich 13 ein. Die Einspeisedüsen 14 sind dabei in der zuvor erläuterten Anzahl und Weise ausgebildet bzw. angeordnet. Ein stromab einer entsprechenden Einspeisung gebildetes Stoffgemisch, hier in Form eines Pfeils 6b veranschaulicht, wird in die zweite Reaktionszone 12 überführt und dort einer postkatalytischen Dampfspaltung unterworfen, wodurch letztlich der in Figur 1
30 veranschaulichte Stoffstrom 6 gebildet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefinen, bei dem einer ersten Reaktionszone (11) eines Reaktors (10), die mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator ausgestattet ist, ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes
5 Einsatzgemisch zugeführt wird, und bei dem der ersten Reaktionszone (11) ein Produktgemisch entnommen wird und in eine zweite, katalysatorfreie Reaktionszone (12) des Reaktors (10) überführt wird, wobei dem Produktgemisch zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas zugespeist wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass
10 die Zusp eisung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases unter Verwendung von mehreren Einspeisedüsen (14) vorgenommen wird, die um einen Umfang eines Übergangsbereichs (13) zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) verteilt angeordnet sind und jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich (13) definieren.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei ein Durchmesser, eine Anzahl, eine Ausrichtung, eine Position und eine Eindringtiefe der Einspeisedüsen (14) in Abhängigkeit von einer Einströmung des Produktgemischs in den Übergangsbereich (13) und einer Dimensionierung des Übergangsbereichs (13) vorgegeben werden.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Übergangsbereich (13) zumindest teilweise zylindrisch ausgebildet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Übergangsbereich einen
25 Innendurchmesser von 1,5 bis 2,0 Metern aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, bei dem die Einspeisedüsen (14) in einer Bezugsebene angeordnet sind, die senkrecht zu einer Mittelachse des Übergangsbereichs und/oder einer Hauptströmungsrichtung des Produktgemischs
30 durch den Übergangsbereich (13) steht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, bei dem Einspeisedüsen (14) derart angeordnet sind, dass die Ausströmrichtungen jeweils einen Winkel von 40° bis 60° zu der Bezugsebene aufweisen, und wobei die Ausströmrichtungen jeweils auf

einen Punkt gerichtet sind, der in einer Ebene liegt, die zu der Bezugsebene in Richtung der ersten Reaktionszone (11) versetzt angeordnet ist.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, bei dem die Einspeisedüsen (14) derart angeordnet sind, dass die jeweils definierten Ausströmrichtungen einen Winkel von 0 bis 10 zu einer durch die Mittelachse in der Bezugsebene verlaufenden Radialrichtung aufweisen.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Produktgemisch von einer kuppelförmigen Oberfläche (15) ausgehend, die zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) angeordnet ist, dem Übergangsbereich (13) zugeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Abstand der Einspeisedüsen (14) von zu einem der ersten Reaktionszone (11) am nächsten liegenden Punkt der kuppelförmigen Oberfläche (15) 1,2 bis 1,5 Meter beträgt.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Produktgemisch von einer scheibenförmigen Oberfläche (15) ausgehend, die zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) angeordnet ist, dem Übergangsbereich (13) zugeführt wird.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem der Abstand der Einspeisedüsen (14) von der scheibenförmigen Oberfläche (15) 1,2 bis 1,5 Meter beträgt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem 4 bis 20 Einspeisedüsen (14) verwendet werden.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Eindringtiefe der Einspeisedüsen (14) in den Übergangsbereich (13) 0,0 bis 0,1 Meter beträgt.
- 35 14. Anlage (100) zur Herstellung von Olefinen, die einem Reaktor (10) mit einer ersten Reaktionszone (11), die mit einem zur oxidativen Kopplung von Methan befähigten Katalysator ausgestattet ist, und eine zweite, katalysatorfreien Reaktionszone (12) aufweist, wobei die Anlage Mittel, die dafür eingerichtet sind, der ersten

- Reaktionszone (11) ein zumindest Methan und Sauerstoff enthaltendes Einsatzgemisch zuzuführen, Mittel, die dafür eingerichtet sind, der ersten Reaktionszone (11) ein Produktgemisch zu entnehmen und in die zweite, katalysatorfreie Reaktionszone (12) zu überführen, und Mittel, die dafür
- 5 eingerichtet sind, dem Produktgemisch zwischen der ersten Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) ein kohlenwasserstoffhaltiges Gas zuzuspeisen, aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Zuspeisung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases mehrere Einspeisedüsen (14) bereitgestellt sind, die um einen Umfang eines Übergangsbereichs (13) zwischen der ersten
- 10 Reaktionszone (11) und der zweiten Reaktionszone (12) verteilt angeordnet sind und jeweils eine Ausströmrichtung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases in den Übergangsbereich (13) definieren.
- 15 15. Anlage (100), die Mittel aufweist, die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet sind.

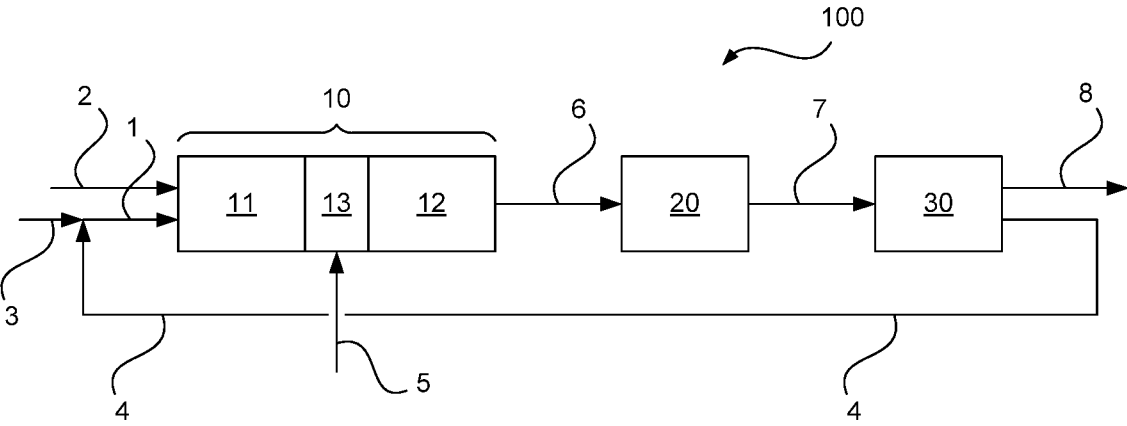
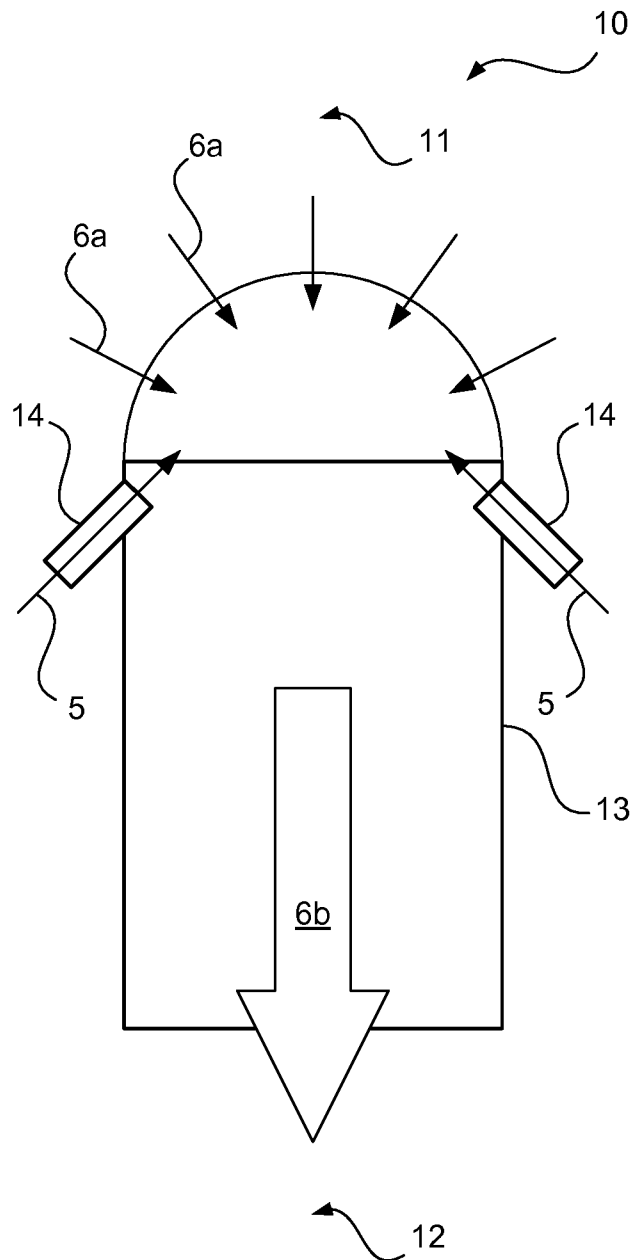


Fig. 1

2/2

**Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/069630**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C07C 2/84*(2006.01)i; *C07C 11/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 9334204 B1 (RADAELLI GUIDO [US] ET AL) 10 May 2016 (2016-05-10) the whole document	1-15
A	WO 2015105911 A1 (SILURIA TECHNOLOGIES INC [US]) 16 July 2015 (2015-07-16) the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2018

Date of mailing of the international search report

02 October 2018

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Tabanella, Stefania

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/069630

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	9334204	B1	10 May 2016	US	9334204	B1	10 May 2016
				US	2016272557	A1	22 September 2016
				US	2017113980	A1	27 April 2017
				US	2018222818	A1	09 August 2018
WO	2015105911	A1	16 July 2015	CA	2935937	A1	16 July 2015
				CN	106068323	A	02 November 2016
				EP	3092286	A1	16 November 2016
				US	2015232395	A1	20 August 2015
				US	2015329438	A1	19 November 2015
				US	2015329439	A1	19 November 2015
				US	2016200643	A1	14 July 2016
				US	2017260114	A1	14 September 2017
				WO	2015105911	A1	16 July 2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C2/84 C07C11/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 9 334 204 B1 (RADAELLI GUIDO [US] ET AL) 10. Mai 2016 (2016-05-10) das ganze Dokument	1-15
A	WO 2015/105911 A1 (SILURIA TECHNOLOGIES INC [US]) 16. Juli 2015 (2015-07-16) das ganze Dokument	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tabanella, Stefania

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/069630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 9334204	B1	10-05-2016	US 9334204 B1 10-05-2016
			US 2016272557 A1 22-09-2016
			US 2017113980 A1 27-04-2017
			US 2018222818 A1 09-08-2018

WO 2015105911	A1	16-07-2015	CA 2935937 A1 16-07-2015
			CN 106068323 A 02-11-2016
			EP 3092286 A1 16-11-2016
			US 2015232395 A1 20-08-2015
			US 2015329438 A1 19-11-2015
			US 2015329439 A1 19-11-2015
			US 2016200643 A1 14-07-2016
			US 2017260114 A1 14-09-2017
			WO 2015105911 A1 16-07-2015
