

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036688**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.12.08**

**(21)** Номер заявки  
**201990701**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2017.12.22**

**(51)** Int. Cl. *C07C 5/48* (2006.01)  
*C07C 51/215* (2006.01)  
*C07C 11/04* (2006.01)  
*C07C 53/08* (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

---

**(31)** 16206435.6

**(32)** 2016.12.22

**(33)** EP

**(43)** 2019.08.30

**(86)** PCT/EP2017/084338

**(87)** WO 2018/115416 2018.06.28

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

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

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

**(56)** EP-A2-1201630  
US-A-4899003

---

**(57)** Предложен способ получения этилена и уксусной кислоты, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий этан и кислород, и часть этана и кислорода во входящем реакционном потоке превращают в этилен и уксусную кислоту путем окислительного дегидрирования с получением технологического газа, где технологический газ содержит непревращенную часть этана и кислорода, этилен и уксусную кислоту, а также воду. При этом предусмотрено, что способ включает регулировку в технологическом газе парциального давления воды согласно заданному получающемуся отношению уксусной кислоты к этилену до значения в интервале от 70 до 500 кПа абс. (от 0,7 до 5 бар абс.). Соответствующая установка (100) также составляет часть предмета изобретения.

---

**B1**

**036688**

**036688**

**B1**

Изобретение относится к получению этилена и уксусной кислоты и к соответствующей установке согласно ограничительной части независимых пунктов формулы изобретения.

#### **Уровень техники**

В принципе известно окислительное дегидрирование (ОДГ) парафинов, содержащих от двух до четырех атомов углерода. При ОДГ указанные парафины реагируют с кислородом с получением, в том числе, соответствующих олефинов и воды.

ОДГ может иметь преимущества по сравнению с традиционными способами получения олефинов, такими как паровой крекинг или каталитическое дегидрирование. Например, не существует ограничений по термодинамическому равновесию в связи с экзотермичностью используемых реакций. ОДГ можно выполнять при сравнительно низких температурах реакции. Регенерация применяемых катализаторов в принципе не является необходимой, так как присутствие кислорода обеспечивает регенерацию *in situ*. Наконец, по сравнению с паровым крекингом образуется меньшее количество бесполезных побочных продуктов, таких как кокс.

Для дополнительных подробностей, касающихся ОДГ, имеются ссылки на соответствующую техническую литературу, например, Ivars, F. and López Nieto, J.M., Light Alkanes Oxidation: Targets Reached and Current Challenges, в Duprez, D. and Cavani, F. (ed.), Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry, London 2014: Imperial College Press, pages 767-834, 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, при использовании катализаторов  $MoVNbTeO_x$  в приемлемых для промышленности условиях реакции в качестве побочных продуктов при ОДГ образуется значительное количество соответствующих карбоновых кислот применяемых парафинов. Для экономичного действия установки соответствующее совместное получение олефинов и соответствующих карбоновых кислот в общем является необходимым при использовании описанного типа катализатора. Это применимо, в частности, к получению этилена с помощью ОДГ этана (ОДГ-Э), при котором одновременно образуется уксусная кислота.

В промышленной практике способы совместного получения рассматривают как менее интересные, так как они всегда влекут за собой ограниченную гибкость производства. Чтобы сделать такой способ привлекательным, оператор должен быть снабжен легко регулируемой, гибкой установкой для того, чтобы допускать наиболее простое возможное приспособление получаемого распределения к актуальным и/или экономически подходящим требованиям. Настоящее изобретение имеет это своей целью.

#### **Раскрытие изобретения**

В этих условиях в настоящем изобретении предложен способ получения этилена и уксусной кислоты и соответствующая установка, обладающие признаками независимых пунктов формулы изобретения. Воплощения в каждом случае являются объектом зависимых пунктов формулы изобретения и последующего описания.

Потоки материалов, газовые смеси и т.п. могут в контексте данного применения терминов быть богатыми или бедными одним или более компонентами, где обозначение "богатый" может представлять собой содержание не менее 95, 96, 97, 98, 99, 99,5, 99,9 или 99,99%, и обозначение "бедный" может представлять собой содержание не более 5, 4, 3, 2, 1, 0,5, 0,1 или 0,01% на молярной, массовой или объемной основе. Если указано множество компонентов, обозначение "богатый" или "бедный" относится к сумме всех компонентов. Если указано, например, на "кислород" или "этан", может рассматриваться чистый газ или смесь, богатая соответствующим компонентом.

Термины "уровень давления" и "уровень температуры" используют ниже в данном документе для характеристики давлений и температур, причем они предназначены для выражения того, что давления и температуры не следует использовать в виде точных значений давления/температуры. Уровень давления или уровень температуры может, например, находиться в пределах  $\pm 1, 5, 10, 20$  или 50% от среднего значения. Множество уровней давления и температуры могут представлять не соединяющиеся или перекрывающиеся интервалы. Тот же уровень давления/температуры может, например, все еще присутствовать, даже когда давления и температуры понизились из-за потерь при передаче или охлаждения. Уровни давления, представленные здесь в "барах", являются абсолютными давлениями.

"Ректификационная колонна" является в контексте данного применения термина сепаратором, выполненным по меньшей мере для частичного фракционирования смеси веществ, введенных в газовой или жидкой форме или в форме двухфазной смеси, содержащей жидкую и газовую части, возможно также в сверхкритическом состоянии, путем ректификации, т.е. соответственно вырабатывающей из смеси веществ чистые вещества или по меньшей мере смеси веществ, имеющие разные составы. Ректификационные колонны обычно выполнены в виде цилиндрических металлических контейнеров, снабженных внутренними элементами, например разделительными тарелками или упорядоченными или неупорядоченными насадками колонны. Ректификационная колонна содержит испаритель кубового остатка. Он является устройством, содержащим теплообменник, который нагревает и который выполнен для нагрева жидкой фракции, скапливающейся на дне ректификационной колонны, также известной как кубовая жидкость. С помощью испарителя кубового остатка часть кубового продукта непрерывно испаряют и рециркулируют в газовой форме в область разделения.

### Преимущества изобретения

Как упоминалось, для экономичной работы установки при использовании описанного типа катализатора в ОДГ-Э в общем необходимо совместное получение этилена и уксусной кислоты, хотя в промышленной практике способы совместного получения считаются менее привлекательными. Конфигурация гибкого каталитического способа является проблемной, в особенности, когда имеют дело с экзотермическим процессом, таким как ОДГ-Э. В этом случае всегда необходимо предотвращать опасность неуправляемого нагрева, что жестко ограничивает настройку некоторых из рабочих параметров. Каталитические способы дополнительно включают множество частичных реакций, которые оказывают противоположное влияние друг на друга. Поэтому в общем очень трудно определить подходящие технологические переменные, которые надежно описывают реакцию и подходят в качестве технологической управляющей переменной.

Если в данном документе ниже указано на получение этилена и уксусной кислоты, это не исключает дополнительного образования высших олефинов и карбоновых кислот в рамках способа по изобретению, в частности, когда используют соответствующее сырье, содержащее высшие парафины. Хотя в паровом крекинге, например, также могут образовываться более легкие олефины из более тяжелых парафинов, например этилен из пропана, это обычно не имеет места в ОДГ, в частности в ОДГ-Э. Соответственно, здесь пропан преимущественно превращается в пропилен и акриловую кислоту (пропеную кислоту), а не в этилен. Карбоновые кислоты, полученные в ОДГ, обычно удаляют с водой из потока технологического газа, образовавшегося в ОДГ. Когда применяют парафины с различными длинами цепи, получают водный раствор различных карбоновых кислот. Если это и одновременное образование высших олефинов не требуется, входной поток реакции можно формировать так, чтобы он не содержал никаких высших парафинов, например, путем удаления, обеспеченного выше по потоку.

Настоящее изобретение основано на неожиданном обнаружении того, что при парциальном давлении воды на выходе одного или более реакторов, используемых для ОДГ-Э, в интервале 50 до 500 кПа абс. (от 0,5 до 5 бар абс.), в частности от 70 до 300 кПа абс. (от 0,7 до 3 бар абс.), молярное отношение потоков уксусной кислоты к этилену в выходящем потоке (преимущественно называемому ниже в данном документе "технологическим газом") изменяется почти линейно с парциальным давлением воды на выходе. Это значение поэтому можно использовать в качестве технологической управляющей переменной, когда необходимо установить конкретное отношение уксусной кислоты к этилену в продукте. Парциальное давление воды в технологическом газе является результатом не только добавления воды на входе в реактор и в соответствующий входящий реакционный поток, но также превращения этана в реакторе и, таким образом, потенциально также текущей активности катализатора. В отличие от регулировки только лишь содержания воды во входящем реакционном потоке, что без знания перечисленных дополнительных влияющих переменных может привести к сильно изменяющимся парциальным давлениям воды в технологическом газе и, таким образом, изменению отношений продуктов, использование парциального давления воды в технологическом газе в качестве технологической управляющей переменной может поэтому достичь намного более точного установления требуемого отношения продуктов.

Регулировка содержания воды во входящем реакционном потоке, но не в технологическом газе описана в EP 1201630 A2. Кроме того, в нем также сообщают, что можно регулировать давление, температуру и время пребывания в реакционной зоне. Однако в нем не рассматривается величина содержания воды в технологическом газе. То же самое применимо для способа, описанного в US 4899003 A. Поэтому в обоих случаях отсутствует, в отличие от предложенного изобретения, указание того, что парциальное давление воды на выходе реактора представляет собой технологическую управляющую переменную, посредством которой можно особенно надежно регулировать селективность, по отношению к продуктам, способа, в котором осуществляют совместное получение этилена и уксусной кислоты путем ОДГ-Э с использованием катализатора упомянутого типа.

Описанные физические законы по изобретению изначально определяли в рамках ряда экспериментов по окислению этана с постоянной входной температурой и изменяющимся содержанием воды во входящем реакционном потоке, используя катализатор MoVNbTeOx. Практически постоянная конверсия этана достигается при также практически постоянной селективности по диоксиду углерода и монооксиду углерода. Наоборот, молярные количества требуемых продуктов, этилена и уксусной кислоты, изменялись противоположно друг другу точно в этой области. В описанной области наблюдается постоянный, почти линейный обратный профиль отношения молярного потока уксусной кислоты к этилену. Для дополнительного пояснения даны ссылки на приложенные чертежи фиг. 2 и 3 и сопутствующие пояснения.

Кроме того, аналогичный ряд экспериментов выполняли при различных расходах и, таким образом, различных объемных скоростях (массовой часовой объемной скорости, МЧОС) и температурах в реакторе. При более высоком расходе и, таким образом, объемной скорости и более низкой температуре, как и ожидалось, наблюдаются более низкие скорости превращения, однако отношение двух получаемых молярных потоков при одинаковых парциальных давлениях воды на выходе реактора фактически идентично значениям, определенным при более низком расходе. Это показывает, что в описанной области регулирование способа, безусловно, может быть основано на парциальном давлении воды на выходе. Частично явно линейный профиль отношения получаемых молярных потоков становится очевидным в осо-

бенности для экономически важной работы при более высоких конверсиях.

Дополнительный ряд экспериментов проводили с использованием испытательного реактора, и вышеупомянутые соотношения также были подтверждены. Для подробностей даны ссылки, в частности, на приложенный чертеж фиг. 6 и соответствующие пояснения.

В настоящем изобретении, таким образом, предложен способ получения этилена и уксусной кислоты, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий этан и кислород, и часть этана и кислорода во входящем реакционном потоке превращают в этилен и уксусную кислоту путем окислительного дегидрирования с получением технологического газа, где технологический газ содержит непревращенную часть этана и кислорода, этилен и уксусную кислоту, а также воду. Как упоминалось, такой технологический газ также содержит дополнительные побочные продукты, такие как монооксид углерода и диоксид углерода. Согласно изобретению в технологическом газе обеспечивают регулирование парциального давления воды в соответствии с указанным отношением продуктов, в частности с указанным получаемым молярным отношением потоков уксусной кислоты к этилену, до значения в интервале от 50 до 500 кПа абс. (от 0,5 до 5 бар абс.), в частности в интервале от 70 до 300 кПа абс. (от 0,7 до 3 бар абс.). Как упоминалось, неизменно постоянное, фактически линейное отношение получаемых молярных потоков уксусной кислоты к этилену достигается в данном интервале для различных конверсий и рабочих условий, так что здесь возможно особенно легко контролируемое совместное получение этих соединений с регулируемыми особенностями производства.

"Входящий реакционный поток" в контексте данного применения термина представляет собой всю газовую смесь, подвергаемую ОДГ. Его можно, в частности, также подать в используемый реактор(ы) в виде отдельных потоков вещества. Например, можно объединить поток содержащего парафин вещества и поток содержащего кислород вещества для получения соответствующего входящего реакционного потока в используемом реакторе(ах) или выше по потоку от реактора(ов).

"Формирование" входящего реакционного потока может включать любой способ технической обработки, такой как сжатие, снижение давления, охлаждение или нагрев или удаление частичных потоков, подача дополнительных потоков материалов или химическая реакция компонентов. В рамках настоящего изобретения формирование входящего реакционного потока, в частности, включает, например, нагрев потока вещества, который превращается во входящий реакционный поток. При этом нагреве, так называемом предварительном нагреве сырья, входящий реакционный поток можно довести до температуры, которая обеспечивает начало ОДГ в реакционном блоке ниже по потоку, содержащем один или более реакторов.

В частности, в способе согласно одному воплощению изобретения можно обеспечить, что образование входящего реакционного потока включает объединение потока вещества с одной или более дополнительными текучими средами. Таким образом можно подать подходящие среды, которые, например, оказывают выгодное влияние на условия реакции в ОДГ. Как упоминалось, ОДГ является сильно экзотермической реакцией, и поэтому так называемые разбавители, такие как инертные газы или пар, обычно добавляют для предотвращения неуправляемого нагрева. Такие разбавители можно добавлять в течение формирования входящего реакционного потока или только в один или более реакторов, как желательно. Также можно, например, добавить кислород или содержащую кислород газовую смесь, требуемую в ОДГ, уже в течение формирования входящего реакционного потока. Это также можно осуществить позднее.

В рамках настоящего изобретения является преимуществом, когда измеряют парциальное давление воды и используют средства регулирования, с помощью которых парциальное давление воды регулируют путем использования по меньшей мере одной регулируемой переменной. Как упоминалось, средства регулирования на основе парциального давления воды могут обеспечить намного более точную регулировку отношения продуктов, чем если бы регулировать лишь добавление воды во входящий реакционный поток.

Как упоминалось, настоящее изобретение применяют, в частности, при использовании в окислительном дегидрировании катализатора, содержащего по меньшей мере такие элементы, как молибден, ванадий, ниобий и, возможно, теллур, т.е. так называемого катализатора MoVTeNbO, поскольку при использовании такого катализатора образуются этилен и уксусная кислота и устанавливаются упомянутые физические закономерности.

В контексте настоящего изобретения окислительное дегидрирование преимущественно выполняют с конверсией этана, составляющей по меньшей мере 15%. Конверсия этана может, в частности, составлять по меньшей мере 20, 25, 30, 35, 40 или 45%. Конверсия этана, в частности, составляет менее 75%. Установленное отношение уксусной кислоты к этилену в получаемом молярном потоке, в частности, находится в интервале от 0,05 до 0,5.

Термин "конверсия" нужно понимать здесь как означающий мольную долю использованных реагентов, здесь - этана, которые совместно реагируют с получением первичных продуктов и побочных продуктов. "Получаемый молярный поток" компонента описывает молярное количество компонента, который выходит из одного или более реакторов в единицу времени.

Парциальное давление воды в технологическом газе можно в рамках настоящего изобретения регулировать, в частности, путем добавления воды во входящий реакционный поток и/или путем регулировки температуры реактора, при которой выполняют окислительное дегидрирование. Они, таким образом, являются подходящими регулируемым переменными для упомянутых средств регулирования. Также можно, например, предусмотреть выполнение грубой регулировки с помощью добавления воды во входящий реакционный поток и тонкой регулировки путем регулировки температуры реактора. Более высокая температура реактора приводит к более высокой конверсии и, таким образом, к большему образованию воды в реакции. Таким образом, парциальное давление воды в технологическом газе по меньшей мере частично регулируют путем регулировки температуры реактора. Количество кислорода, добавленное во входящий реакционный поток, оказывается дополнительной существенной влияющей переменной. В рамках настоящего изобретения этот параметр всегда регулируют так, что на выходе реактора всегда наблюдается содержание кислорода в технологическом газе, составляющее от 0,01 до 50 мол.%, предпочтительно от 0,1 до 5 мол.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 0,5 мол.%, для предотвращения восстановления материала катализатора ввиду нехватки кислорода, а также для ограничения опасностей для безопасной эксплуатации, обусловленных высокими содержаниями кислорода. Однако в результате этих ограничений средства регулирования для измерения содержания кислорода находятся ниже по потоку от основной настройки рабочего режима и не оказывают никакого заметного влияния на отношение получаемого молярного потока при условии обеспечения того, что удовлетворяется требование вышепомянутого интервала содержания кислорода на выходе.

Согласно изобретению регулируемое парциальное давление воды нужно понимать как означающее парциальное давление на выходе одного или более реакторов, используемых для окислительного дегидрирования, например, сразу ниже по потоку от каталитического слоя или соединенного с ним трубопровода. В частности, технологический газ из окислительного дегидрирования еще не был подвергнут каким-либо воздействиям, которые изменяют его состав, в частности охлаждению, влажной очистке и т.п., на выходе реактора.

Особенно предпочтительно, когда парциальное давление воды регистрируют на выходе реактора(ов). Способы определения воды и, таким образом, определения парциального давления воды в принципе известны специалистам. Например, здесь можно рассматривать обычно используемые способы абсорбционной спектроскопии, например инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (ИКСДФ) или лазерную абсорбционную спектроскопию на базе настраиваемого диода (ЛАСНД), в сочетании с обычно используемыми способами измерения давления.

Особенно предпочтительно, когда окислительное дегидрирование выполняют в рамках настоящего изобретения в температурном интервале от 240 до 500°C в реакторном слое используемого реактора(ов). В частности, интервал температуры может составлять от 260 до 400°C, особенно предпочтительно от 280 до 350°C. Полное давление на входе в реактор(ы) предпочтительно составляет от 0,1 до 1 МПа абс. (от 1 до 10 бар абс.), в частности, от 200 до 900 кПа абс. (от 2 до 9 бар абс.), более предпочтительно от 300 до 800 кПа абс. (от 3 до 8 бар абс.). Объемная скорость в реакторном слое реактора(ов) (МЧОС) находится в интервале от 0,1 до 10 кг этана/(ч×кг катализатора), предпочтительно от 0,5 до 5 кг этана/(час × кг катализатора), особенно предпочтительно от 0,7 до 3 кг этана/(ч×кг катализатора). Ранее поясненная регулируемая получаемых молярных потоков особенно возможна в этом интервале.

Способ по изобретению можно, в частности, выполнять, используя один или более разбавителей, которые добавляют во входящий реакционный поток, и они проходят в технологический газ. Использование таких разбавителей, которые, в частности, обеспечивают, что в течение сильно экзотермического ОДГ гарантирована стабильная и безопасная работа реактора, в принципе известно. Как упоминалось, для регулировки требуемого парциального давления воды в указанном интервале, в частности, можно осуществлять добавление воды/водяного пара во входящий реакционный поток. Эта вода/этот водяной пар одновременно действуют как разбавитель. Однако, альтернативно или дополнительно, можно использовать один или более дополнительных разбавителей.

В частности, в контексте настоящего изобретения можно использовать один или более разбавителей, выбранных из группы, состоящей из воды, метана, азота и по меньшей мере одного дополнительно инертного газа. Диоксид углерода тоже можно использовать в качестве разбавителя. Только небольшая часть, или совсем никакая, таких разбавителей принимает участие в реакции в реакторе(ах) и поэтому по меньшей мере преобладающая часть проходит в технологический газ.

В контексте настоящего изобретения дополнительно обнаружено, что даже в случае введения этилена в качестве дополнительного потока сырья в реактор, т.е. в качестве части входящего реакционного потока, существует сильное функциональное соотношение между отношением получаемых молярных потоков этилена и уксусной кислоты и парциальным давлением воды на выходе реактора. Описанный режим работы установки можно, соответственно, также применить в случае дополнительного введения этилена. Это делает возможным, например, дополнительное усиление гибкости по направлению к большему получению уксусной кислоты, хотя при этом и с ожидаемыми более высокими потерями монооксида углерода и диоксида углерода. В некоторых случаях вариант способа, в котором этилен дополни-

тельно добавляют во входящий реакционный поток в указанном количестве, в частности от 0 до 50 мол.%, может таким образом быть преимущественным.

Введение дополнительного этилена можно осуществлять либо в форме введения из внешнего источника, либо в форме рециркуляции соответствующей фракции из разделительной части установки. "Разделительная часть" является конструкцией, в которой путем термического разделения компоненты или группы компонентов удаляют из технологического газа или из полученной из него газовой смеси. Эту рециркуляцию можно осуществлять путем дополнительного удаления соответствующей фракции в разделительной части или путем изменения технической характеристики кубового продукта в ректификационной колонне, используемой для разделения этана и этилена, представленной в разделительной части. В этом случае путем приспособления условий разделения, таких как температура или давление верхних частей, либо путем использования соответственно выполненной ректификационной колонны с разделением "более низкого разрешения", часть получающегося этилена, в ином случае извлекаемого в виде верхнего продукта, специально перемещают в куб ректификационной колонны и извлекают там в виде фракции, в ином случае преимущественно содержащей этан. Указанную фракцию можно рециркулировать в реактор(ы).

Настоящее изобретение также относится к установке для получения этилена и уксусной кислоты, которая выполнена с возможностью формирования входящего реакционного потока, содержащего этан и кислород, и превращения части этана и кислорода во входящем реакционном потоке в этилен и уксусную кислоту путем окислительного дегидрирования с получением технологического газа, где технологический газ содержит непревращенную часть этана и кислорода, этилен и уксусную кислоту, а также воду. Согласно изобретению, обеспечивают, что установка содержит средства, выполненные с возможностью регулировки парциального давления воды в технологическом газе согласно указанному получаемому отношению уксусной кислоты к этилену до значения в интервале от 50 до 500 кПа абс. (от 0,5 до 5 бар абс.), в частности в интервале от 70 до 300 кПа абс. (от 0,7 до 3 бар абс.).

В отношении признаков и преимуществ соответствующей установки даны ссылки на приведенные выше пояснения, касающиеся признаков и преимуществ способа. В частности, такая установка выполнена с возможностью осуществления способа согласно поясненным выше конкретным воплощениям и содержит подходящие для этого средства. В этой связи также даны ссылки на приведенные выше указания.

Изобретение более конкретно поясняется ниже со ссылкой на приложенные чертежи, на которых показаны, в том числе, предпочтительные воплощения настоящего изобретения.

#### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 показана установка для получения этилена и уксусной кислоты согласно одному воплощению изобретения.

На фиг. 2 показаны селективности для этилена и уксусной кислоты, полученные в способе согласно одному воплощению изобретения.

На фиг. 3 показаны отношения получаемых молярных потоков в отношении этилена и уксусной кислоты, полученные в способе согласно одному воплощению изобретения.

На фиг. 4 показаны отношения получаемых молярных потоков в отношении этилена и уксусной кислоты, полученные в способе согласно одному воплощению изобретения.

На фиг. 5 показана установка согласно одному воплощению изобретения.

На фиг. 6 показаны экспериментальные данные согласно одному воплощению изобретения.

#### **Подробное описание чертежей**

На следующих чертежах функционально или структурно эквивалентные элементы указаны одинаковыми номерами позиций и для простоты повторно не поясняются. Когда ниже в данном документе описывают части установки, касающиеся их пояснения, также применимы соответственно к стадиям способа, выполняемым с помощью этих частей установки, и наоборот.

На фиг. 1 показана установка для получения олефинов согласно одному воплощению изобретения в форме сильно упрощенной схемы установки, и в целом она обозначена как 100. Несмотря на то, что ниже описана установка 100 для ОДГ этана (ОДГ-Э), настоящее изобретение также подходит, как излагалось, для применения в ОДГ высших углеводородов. В этом случае последующие пояснения применимы соответственно.

В установке 100 входящий поток для разделения в форме потока а вещества подают в блок 101 ректификации, содержащий, например, одну или более ректификационных колонн, и подвергают ректификации. В показанном примере входящий поток для разделения содержит по меньшей мере этан и высшие углеводороды, в частности, соответствующие высшие парафины. В блок 101 ректификации также можно подать один или более дополнительных входящих потоков для разделения, например поток b вещества, показанный здесь и более конкретно поясненный ниже.

В блоке 101 ректификации входящий поток для разделения подвергают ректификации сам по себе или вместе с дополнительным входящим потоком(ами) для разделения, с получением газовой смеси, которая содержит этан, но бедна высшими углеводородами. Газовую смесь извлекают в форме потока с вещества и подают в блок 102 предварительного нагрева. В блоке 102 предварительного нагрева газовую смесь предварительно нагревают, где в показанном примере в блок 102 предварительного нагрева также

подают поток  $d$  воды или пара. Также можно подать дополнительные потоки вещества, как показано здесь в форме потока  $b$  вещества. В блоке 101 ректификации дополнительно получают смесь компонентов, содержащую преимущественно или исключительно высшие углеводороды. Указанная смесь явно не показана.

Поток  $e$  вещества, вытекающий из блока 102 предварительного нагрева, подают в блок 103 реакции с образованием входящего реакционного потока. Вследствие его образования с использованием отделенного продукта из блока 101 ректификации входящий реакционный поток содержит этан, но беден высшими углеводородами. Входящий реакционный поток может дополнительно содержать один или более разбавителей, таких как вода или инертные газы, и дополнительные компоненты. Их также можно подать в блок 103 реакции в форме дополнительных потоков вещества (не показаны).

В показанном примере в блок 103 реакции подают поток  $f$  содержащего кислород вещества. Его можно обеспечить, используя установку 104 разделения воздуха. Для этого в установку 104 разделения воздуха подают поток  $g$  воздуха. Поток  $f$  содержащего кислород вещества может быть по существу чистым кислородом, однако также могут присутствовать фракции азота и благородных газов, в зависимости от работы установки 104 разделения воздуха. Таким образом также можно подавать разбавитель.

Из блока 103 реакции вытекает технологический газ в форме потока  $h$  технологического газа, который содержит этилен, образованный в блоке 103 реакции путем ОДГ части этана во входящем реакционном потоке. Получающаяся смесь дополнительно содержит уксусную кислоту, также образованную из этана в течение ОДГ в блоке 103 реакции, воду, монооксид углерода, диоксид углерода, непревращенный кислород и разбавитель(и) и другие соединения, если их добавляли или они ранее образовались в блоке 103 реакции.

Понятно, что блок 103 реакции может содержать реактор или множество реакторов, которые, например, работают параллельно. В последнем случае в каждый из этих реакторов подают соответствующие входящие реакционные потоки, которые могут иметь одинаковые или различные составы, и соответствующие потоки  $f$  содержащего кислород вещества, и в каждом случае образуются соответствующие потоки  $h$  технологического газа. Последние можно, например, объединить и подать вместе в качестве технологического газа в поясненные ниже блоки.

Ниже по потоку от блока 103 реакции можно регистрировать парциальное давление воды. Его можно регулировать, например, путем добавления воды/пара в форме потока  $d$  вещества в блок 102 предварительного нагрева. Дополнительное воздействие, например тонкую регулировку, можно осуществить путем настройки температуры в блоке 103 реакции.

Технологический газ перемещают в блок 104 охлаждения, в котором, например, в охлаждающей колонне он может контактировать с охлаждающей водой или подходящим водным раствором. В блоке 104 охлаждения технологический газ, в частности, охлаждают и из технологического газа вымывают уксусную кислоту, образованную в блоке 103 реакции. Технологическая вода, содержащая уксусную кислоту, вытекает из блока 104 охлаждения в форме потока  $i$  вещества, технологический газ, по меньшей мере в основном освобожденный от уксусной кислоты, вытекает из блока 104 охлаждения в форме потока  $k$  вещества.

В необязательном блоке 105 извлечения уксусной кислоты уксусную кислоту отделяют от содержащей уксусную кислоту технологической воды в виде ледяной уксусной кислоты, которую выгружают из установки 100 в виде потока  $l$  вещества. Чистую технологическую воду, также извлеченную в блоке 105 извлечения уксусной кислоты, можно подать в блок 102 предварительного нагрева в форме ранее поясненного потока  $d$  вещества. Технологическую воду, подаваемую в реактор, также можно предоставить частично или полностью в форме подаваемой извне свежей воды. Воду, которую больше не используют или которая не требуется, можно выгрузить из установки 100 и подать на обработку сточной воды в форме потока  $m$  сточной воды.

Технологический газ в форме потока  $k$  вещества, по меньшей мере в основном освобожденный от уксусной кислоты, сжимают до подходящего уровня давления, например от 1,5 до 2,5 МПа (от 15 до 25 бар), в блоке 106 сжатия и в форме потока  $n$  сжатого вещества подают в блок 107 аминовой очистки. В нем вычищают, в частности, часть диоксида углерода, присутствующую в технологическом газе. После регенерации амина вычищенный диоксид углерода можно выгрузить из установки в форме потока  $q$  вещества. Технологический газ, таким образом, частично освобожденный от диоксида углерода, перемещают в форме потока  $o$  вещества в блок 108 щелочной очистки и в нем дополнительно очищают от диоксида углерода. В блоке 108 щелочной очистки образуются щелочные отходы, которые в форме потока  $p$  вещества можно переместить в блок 109 обработки щелочных отходов и окончательно выгрузить из установки 100.

Технологический газ, дополнительно очищенный в блоке 108 щелочной очистки, перемещают в форме потока  $r$  вещества в блок 110 предварительного охлаждения и сушки, в котором его можно освободить, в частности, от остаточной воды. Высушенный технологический газ перемещают в форме потока  $s$  вещества в низкотемпературный блок 111 и затем в дополнительно охлажденной форме в форме одного или более потоков  $t$  вещества в блок 112 деметанизации. В низкотемпературном блоке 111 и в блоке 112 деметанизации компоненты с более низкой температурой кипения, чем у этилена, в частности монооксид

углерода и кислород, отделяют от технологического газа, где остаток остается в конденсированной форме. Если технологический газ содержит высшие углеводороды, образованные в виде побочного продукта в течение ОДГ в блоке 103 реакции, их также превращают в конденсат.

Отделенные компоненты с более низкой температурой кипения, чем у этилена, рециркулируют в форме одного или более потоков и вещества через низкотемпературный блок 111 и блок 110 предварительного охлаждения и сушки, в которых возможно объединяют с дополнительными соответствующими потоками вещества, используемыми в целях охлаждения, и выгружают из установки 100. Если требуется, углеводороды, содержащие два и, возможно, более атомов углерода, подают в форме потока  $v$  вещества в блок 113 гидрирования, в котором, в частности, можно гидрировать ацетилен, также образованный в качестве побочного продукта в течение ОДГ в блоке 103 реакции. После гидрирования поток вещества, теперь называемый  $w$ , перемещают в блок 114 удаления этилена.

В блоке 114 удаления этилена по меньшей мере в основном отделяют этилен от других компонентов, и в форме потока  $x$  вещества после использования в блоке 115 охлаждения этилена его можно выгрузить из установки 100 в газообразной форме. Остающиеся компоненты, преимущественно этан и, возможно, высшие углеводороды, извлекают в форме потока  $y$  вещества. Если в нем присутствуют высшие углеводороды, их преимущественно рециркулируют в блок реакции в форме ранее указанного потока  $b$  вещества. Можно осуществить возможную обработку этого потока  $b$  вещества.

Посредством подходящей работы блока 114 удаления этилена/соответствующей конфигурации часть этилена также можно направить в поток  $u/b$  вещества и рециркулировать в процесс. Также можно рециркулировать поток  $x$  вещества или его часть. Таким образом можно, как упоминалось, повысить выход уксусной кислоты, когда это требуется. Следует ясно понимать, что в контексте настоящего изобретения можно отказаться от некоторых деталей установки, в частности, например, от блока 101 ректификации. В этом случае поток  $u$  вещества можно, например, также ввести непосредственно в блок 102 предварительного нагрева или в блок 103 реакции. Возможны другие варианты, и они включены в настоящее изобретение.

На фиг. 2 показаны селективности для этилена и уксусной кислоты, полученные в способе согласно одному воплощению изобретения, на диаграмме, на которой парциальные давления воды в барах (абс.) отложены по оси абсцисс против значений селективности в процентах по оси ординат. Показанные значения селективности для отдельных продуктов вычисляются из отношения соответствующих получаемых молярных потоков на основе молярного количества этана, превращенного в реакторе в единицу времени.

Показанные данные относятся к двум рядам экспериментов с различными расходами, и, таким образом, с различными объемными скоростями, и различными температурами. В любых рядах экспериментов не добавляли никакого этилена на входе в реактор. Как ожидалось, более высокие расходы приводят к более низким конверсиям (примерно 19% по сравнению с примерно 40%), однако получающиеся селективности и, таким образом, отношение получающихся молярных потоков (соответствующее здесь отношению обеих селективностей) при одинаковых парциальных давлениях воды на выходе реактора являются фактически одинаковыми. Это показывает, что в указанной области регулирования способа может быть определено основано на парциальном давлении воды на выходе.

Значения, полученные при более высоких расходах и более низких степенях конверсии, показаны для этилена затемненными (черными) квадратиками и для уксусной кислоты затемненными (черными) треугольниками, при этом значения, полученные при более низких расходах и более высоких степенях конверсии, соответственно показаны для этилена незатемненными (белыми) квадратиками и для уксусной кислоты незатемненными (белыми) треугольниками.

Отношение полученных количеств в зависимости от парциального давления воды на выходе реактора снова показано на фиг. 3. Здесь парциальные давления воды в барах (абс.) отложены по оси абсцисс против получающегося отношения молярных потоков уксусной кислоты к этилену (соответствует здесь отношению друг к другу значений, показанных на фиг. 2). Здесь получающиеся отношения молярных потоков для более высоких расходов и более низких степеней конверсии показаны затемненными (черными) квадратиками и для более низких расходов и более высоких степеней конверсии показаны незатемненными (белыми) квадратиками. Частично явно линейный профиль получающейся смеси становится очевидным, в особенности для экономически важной работы при более высоких конверсиях.

Это упрощенное поведение реакционной системы можно объяснить двумя эффектами, подтвержденными экспериментально, однако явно признанными здесь как необязательные: повышенные парциальные давления воды способствуют окислению полученного этилена, и селективность образования уксусной кислоты повышается. Одновременно повышенные парциальные давления воды способствуют десорбции образованной уксусной кислоты с поверхности катализатора, в результате чего меньше уксусной кислоты доступно для последующего окисления уксусной кислоты в монооксид углерода и диоксид углерода, которое также происходит на катализаторе. Это приводит к сдвигу общей селективности по направлению к уксусной кислоте, при этом селективность по отношению к монооксиду углерода и диоксиду углерода остается практически неизменной.

Определение влияния парциального давления воды на выходе на получающееся отношение между уксусной кислотой и этиленом можно подтвердить путем дополнительных измерений, частично исполь-

зую различные разбавляющие среды и сильно изменяя экспериментальные условия. В этой связи дана ссылка на фиг. 4, на которой показаны соответствующие отношения получающихся молярных потоков уксусной кислоты к этилену. Представление соответствует фиг. 3.

На фиг. 5 показан способ согласно одному воплощению изобретения в форме блок-схемы, которой дано общее обозначение 200. 211-214 обозначают частичные цели, подлежащие достижению, и 221-224 обозначают конкретные предпринимаемые для этого регулировки/технические требования.

Требуемое распределение продуктов - уксусной кислоты к этилену задают на стадии 211. На его основе на стадии 221 устанавливают целевое значение парциального давления воды на выходе реактора. На основе общего получающегося количества, заданного на стадии 212, и сопутствующих рециркулируемых количеств на стадии 222 устанавливают расход и, таким образом, конверсию в реакторе (см., в частности, в этой связи фиг. 2 и 3).

На стадии 213 устанавливают соответственно определенный рабочий режим, для чего на стадии 223 регулируют содержание воды во входящем реакционном потоке. Тонкую регулировку рабочего режима, стадию 214, осуществляют путем регулировки температуры реактора на стадии 224. В каждом случае контролируют парциальное давление воды на выходе реактора.

На фиг. 6 показаны результаты трех выбранных экспериментов 52, 56 и 71, которые выполняли при осуществлении ряда обширных экспериментов с использованием экспериментального реактора. В свою очередь, в контексте всего ряда экспериментов наблюдали сильную корреляцию между получающимся отношением этилена к уксусной кислоте и парциальным давлением воды на выходе реактора. Это применимо к различным конверсиям и различным условиям способа, т.е. измененным составам, расходам, давлениям и температурам.

Эксперименты 52 и 71 выполняли при одинаковых объемных скоростях, составляющих 0,8 кг этана/(кг катализатора × ч); напротив, в эксперименте 56 указанная объемная скорость составляла 1,4 кг этана/(кг катализатора × ч). Парциальные давления воды на входе в реактор составляли 56 кПа (0,56 бар) для эксперимента 52, 58 кПа (0,58 бар) для эксперимента 56 и 46 кПа (0,46 бар) для эксперимента 71. Другими словами, в экспериментах 52 и 56 использовали фактически одинаковые парциальные давления воды на входе в реактор, а для эксперимента 71 парциальное давление воды на входе в реактор заметно отличалось. Парциальные давления воды на выходе из реактора составляли 128 кПа (1,28 бар) для эксперимента 52, 99 кПа (0,99 бар) для эксперимента 56 и 100 кПа (1,00 бар) для эксперимента 71. Другими словами, в экспериментах 56 и 71 наблюдали одинаковые парциальные давления воды на выходе из реактора, а для эксперимента 52 парциальное давление воды на выходе из реактора заметно отличалось. Различные парциальные давления воды на выходе из реактора между экспериментами 52 и 56 получались из различных объемных скоростей по существу при одинаковых парциальных давлениях воды на входе в реактор.

Экспериментальные условия для экспериментов 52, 56 и 71 суммированы в следующей таблице. Температура соли представляет здесь температуру расплавленной соли, используемой для охлаждения реактора, и поэтому является мерой температуры реактора.

Номер эксперимента	52	56	71
Давление на входе в реактор [бар (абс.)]	3,81	3,67	3,10
Объемная скорость [кг этана/(кг катализатора × час)]	0,9	1,4	0,9
Вода/этан [моль/моль]	0,26		
Кислород/этан [моль/моль]	0,35	0,31	0,33
Температура соли [°C]	302	316	311
Парциальное давление воды на входе в реактор [бар (абс.)]	0,56	0,58	0,46
Парциальное давление воды на выходе из реактора [бар (абс.)]	1,28	0,99	1,00

В эксперименте 52 на входе содержалось 56,7 мол.% этана, 19,6 мол.% кислорода, 14,8 мол.% воды и 8,9 мол.% азота, в эксперименте 56 на входе содержалось 60,2 мол.% этана, 18,4 мол.% кислорода, 15,8 мол.% воды и 5,7 мол.% азота, и в эксперименте 71 на входе содержалось 57,3 мол.% этана, 18,8 мол.% кислорода, 14,9 мол.% воды и 9,0 мол.% азота.

На фиг. 6 показаны значения селективности (S) для этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), уксусной кислоты (AcOH), монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и остаточных соединений (остаток, невидимый из-за низких значений) для трех экспериментов 52, 56 и 71. По оси ординат показаны значения, касающиеся селективностей. Конверсия этана отличалась не более чем на 5% во всех трех экспериментах 52, 56 и 71.

Ясно видно, что для экспериментов 56 и 71 наблюдаются похожие получающиеся отношения при похожих парциальных давлениях воды на выходе при различных парциальных давлениях воды на входе. Отношение получающихся молярных потоков уксусной кислоты к этилену (которое здесь соответствует отношению соответствующих селективностей) составляет примерно 0,14 в каждом из экспериментов 56 и 71. Наоборот, в экспериментах 52 и 56 похожие парциальные давления воды присутствуют на входе, однако из-за измененных объемных скоростей заметно различные парциальные давления воды присутст-

вуют на выходе. Несмотря на похожие парциальные давления воды на входе, заметно отличающиеся получающиеся отношения также получают для экспериментов 52 и 56. Отношение получающихся молярных потоков уксусной кислоты к этилену составляет примерно 0,7 для эксперимента 52, и оно, таким образом, выше значения для упомянутого выше эксперимента 56.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения этилена и уксусной кислоты, в котором формируют входящий реакционный поток, содержащий этан и кислород, и часть этана и кислорода во входящем реакционном потоке превращают в этилен и уксусную кислоту путем окислительного дегидрирования с применением катализатора, который представляет собой смешанный оксид, содержащий элементы молибден, ванадий и ниобий, с получением технологического газа, где технологический газ содержит непревращенную часть этана и кислорода, этилен и уксусную кислоту, а также воду, отличающийся тем, что способ включает регулировку в технологическом газе парциального давления воды, согласно заданному получающемуся отношению уксусной кислоты к этилену, до значения в интервале от 50 до 500 кПа абс. (от 0,5 до 5 бар абс.), при этом для окислительного дегидрирования используют один или более реакторов и парциальное давление воды регулируют в указанном интервале на выходе из реактора(ов).

2. Способ по п.1, в котором катализатор дополнительно содержит теллур.

3. Способ по п.1 или 2, в котором измеряют парциальное давление воды и используют средства регулирования, с помощью которых регулируют парциальное давление воды, используя по меньшей мере одну регулируемую переменную.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором парциальное давление воды в технологическом газе регулируют путем добавления воды во входящий реакционный поток и/или путем регулировки температуры реактора.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором превращение этана при окислительном дегидрировании составляет от 15 до 75%.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором парциальное давление воды регистрируют на выходе из реактора(ов).

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислительное дегидрирование выполняют в температурном интервале от 240 до 500°C в реакторном слое реактора(ов).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором объемная скорость в реакторном слое реактора(ов) находится в интервале от 0,1 до 10 кг этана/(ч×кг катализатора).

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором общее давление на входе в реактор(ы) составляет от 0,1 до 1 МПа абс. (от 1 до 10 бар абс.).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во входящий реакционный поток дополнительно добавляют один или более разбавителей, которые проходят в технологический газ.

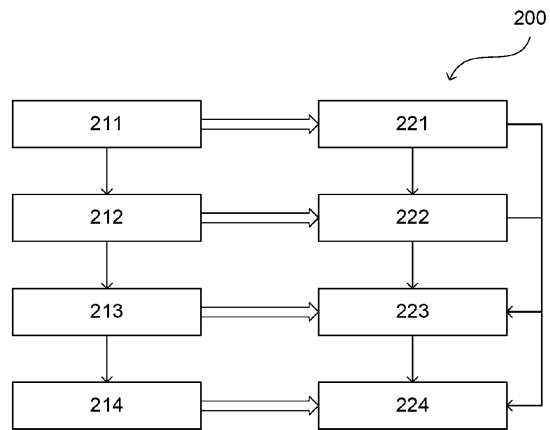
11. Способ по п.10, в котором разбавитель(и) выбирают из группы, состоящей из воды, метана, азота, диоксида углерода и по меньшей мере одного дополнительного инертного газа.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во входящий реакционный поток дополнительно добавляют этилен.

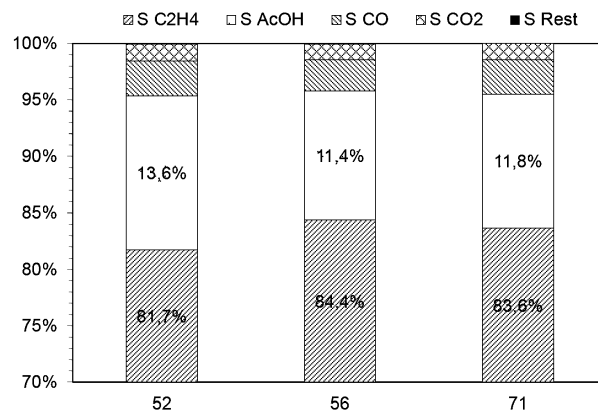
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере часть этилена и по меньшей мере часть этана добавляют во входящий реакционный поток посредством рециркуляции.

14. Установка (100) для получения этилена и уксусной кислоты, которая выполнена для формирования входящего реакционного потока, содержащего этан и кислород, и превращения части этана и кислорода во входящем реакционном потоке в этилен и уксусную кислоту путем окислительного дегидрирования с применением катализатора, который представляет собой смешанный оксид, содержащий элементы молибден, ванадий и ниобий, с получением технологического газа, где технологический газ содержит непревращенную часть этана и кислорода, этилен и уксусную кислоту, а также воду, отличающаяся тем, что установка (100) содержит средства, выполненные для регулировки парциального давления воды в технологическом газе, согласно заданному получаемому отношению уксусной кислоты к этилену, до значения в интервале от 50 до 500 кПа абс. (от 0,5 до 5 бар абс.), при этом для окислительного дегидрирования используют один или более реакторов и указанные средства используют для регулирования парциального давления воды в указанном интервале на выходе из реактора(ов).





Фиг. 5



Фиг. 6

