



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

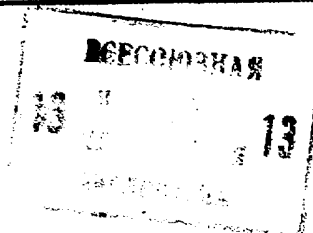
(19) **SU** (11) **1433407** **A3**

(51) 4 C 07 C 7/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



- (21) 3607162/23-04
(22) 14.06.83
(46) 23.10.88. Бюл. № 39
(71) Линде АГ и Хемитше Верке Хюльс АГ
(DE)
(72) Христиан Бенкманн (DE)
(53) 66.071.7 (088.8)
(56) Заявка ФРГ № 2840357,
кл. В 01 D 53/02, 1979.
Заявка ФРГ № 3035255,
кл. В 01 D 53/02, 1980.

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Изобретение касается производства углеводородов, в частности их выделения из сырьевого кислородсодержащего газа, и может быть использовано для сепарации отработанных газов с установок для получения окиси этилена. Выделение ведут адсорбцией из сырьевого газа, содержащего метан, этилен, CO₂, азот, аргон и кислород (5-12 об.%) с использованием пульсирующего давления в нескольких взаимосвязанных адсорберах и с учетом следующего: а) во время фазы адсорбции при повышенном давлении на силикагеле или активированном угле извле-

кают этилен; б) с выпускной стороны адсорбера во время фазы адсорбции и последующей фазы прямооточного сброса давления выводят газовый поток с пониженным содержанием этилена; в) адсорбированный этилен десорбируют с получением из выпускного отверстия адсорбера потока, обогащенного этиленом во время фазы противоточного сброса давления; г) повышают давление в адсорбере до давления адсорбции во время фазы повышения давления сырьевым газом или его смесью с метаном с извлечением перед завершением этой фазы газообразного потока с пониженным содержанием этилена через выпускное отверстие адсорбера и повторяют цикл. Преимущественно используют сырьевой газ, содержащий 5-10% или 5-8 об.% кислорода. За счет использования приема повышения давления в адсорберах с помощью газа с низким содержанием кислорода и отвода газового потока перед завершением стадии повышения давления из выпускного конца адсорбера повышается безопасность процесса. 2 з.п. ф-лы, 2 ил., 5 табл.

(19) **SU** (11) **1433407** **A3**

Изобретение относится к процессу адсорбции с пульсирующим давлением для получения углеводорода из газообразного потока, содержащего углеводороды и небольшое количество кислорода, и может быть использовано, например, для сепарации отработанных газов установок для производства окиси этилена, эти отработанные газы могут содержать существенное количество этилена, менее значительное количество метана, небольшие количества кислорода, а также дополнительно инертные газы, такие, как аргон, азот, двуокись углерода.

Цель изобретения - повышение безопасности процесса за счет снижения опасности взрыва в результате того, что для повышения давления в адсорберах используют газ с низким содержанием кислорода, и так же перед завершением стадии повышения давления из выпускного конца адсорбера отводят газовый поток, для повышения давления используют исходную смесь газа или эту смесь и метан.

На фиг.1 приведена схема, реализующая предлагаемый способ; на фиг.2 - график времени работы установки.

Процесс проводят на установке, включающей четыре адсорбера 1 - 4, подсоединенных к трубопроводу 5 сырого газа с впускной стороны, с выпускной стороны - к трубопроводу 6 остаточного газа, имеющего клапан 7 понижения давления. Кроме того, выпускные концы адсорберов подсоединены к трубопроводу 8, сообщенному с трубопроводом 6 с помощью клапана 9. Газы расширения, получаемые при снижении давления первой фазы и богатые неадсорбированными компонентами, выпускаются в остаточный газ через этот трубопровод.

С входной стороны адсорберы соединены с трубопроводом 10, ведущим в буферный или уравнительный резервуар 11, подключенный к трубопроводу 12 через клапан 13.

Газообразный продукт, получаемый во время противоточного сброса давления, так же, как и очищающий газ и десорбат, получаемые во время фазы очистки, вводят в резервуар 11 через трубопровод 10.

С входной стороны адсорберы имеют клапаны 14 - 17, соединяющие их с трубопроводом 5, а на выпускной сторо-

не к трубопроводу 6 адсорберы подсоединены при помощи клапанов 18 - 21, к трубопроводу 8 - при помощи клапанов 22 - 25, к трубопроводам 10 - при помощи клапанов 26 - 29.

Клапаны 30 - 33, установленные на входной стороне адсорберов, подключены через трубопровод 34 и регулирующий клапан 35 к трубопроводу 5 сырого газа. Повышение давления в очищенных адсорберах при помощи сырого газа осуществляется через этот трубопровод.

Четыре адсорбера проходят через идентичные циклы, хронологически сменные друг относительно друга так, что один адсорбер всегда находится в фазе адсорбции, обеспечивая таким образом непрерывную работу. За фазой адсорбции ADS, проводимой при постоянном давлении, следует первый сброс давления E1 в прямоточном режиме. Полученный таким образом газ сброса давления выпускается в остаточный газ. Во второй фазе прямоточного сброса давления E2 дополнительный газ удалится через выпускной конец адсорбера. Этот газ проходит через открытые клапаны 22 и 25 к выпускному концу адсорбера 4 и течет через адсорбер 4, который находится в фазе очищения S перед тем, как он проходит через клапан 29 и трубопровод 10 в буферный резервуар 11. Вслед за вторым прямоточным сбросом давления проводится фаза E3 противоточного сброса давления, во время которой поток десорбата проходит через открытый клапан 26 и трубопровод 10 к уравнительному резервуару 11. После окончания противоточного сброса давления E3 в адсорбере осуществляют фазу очистки S. Для этой цели газ, выделенный из фазы прямоточного сброса давления E2 адсорбера 2, подается через открытые клапаны 23 и 22 противоточно направлению адсорбции через адсорбер 1. Очищающий газ осуществляет вытеснение адсорбированного компонента продукта, который входит все еще с высокой концентрацией через выпускной конец адсорбера. Фаза очистки поддерживается сравнительно короткой, чтобы избежать ненужного разбавления целевого газа, подаваемого в уравнительный резервуар 11 очищающим газом. В другом варианте про-

цесса также возможно проводить вместе ступени очистки S десорбцию с использованием давления ниже атмосферного. Достигаемое таким образом улучшение качества продукта, однако, достигается за счет повышенного расхода энергии на вакуумный насос.

После завершения фазы очистки S в адсорбере может быть повышено давление до давления адсорбции. Это осуществляется во время фазы B повышения давления, во время которой сырой газ подается в адсорбер 1 через открытые клапаны 35 и 30. После повышения давления сырого газа в адсорбере 1 последний завершает полный цикл. Остаточные адсорберы проходят через тот же самый цикл, но по смещенному графику времени (фиг.2).

Пример 1. Проводят выделение этилена из продувочного газа, выходящего с установки конверсии этилена с кислородом для получения окиси этилена. Продувочный газ выходит из установки в количестве $500 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при давлении 10 бар и температуре 40°C . Этот газ имеет следующий состав, об. %:

Метан	50
Этилен	28
Этан	1
Кислород	5
Двуокись углерода	6
Инертные газы	10

Для восстановления содержания этилена в этом газе его подают на адсорбционную установку. В качестве адсорбента используют силикагель, время цикла 16 мин.

Цикл состоит из фазы адсорбции, во время которой газ при давлении 9,9 бар протекает через адсорбер, причем время составляет 240 с, первой прямооточной фазы уменьшения давления E1, которая длится 160 с и во время которой давление понижается с 9,9 до 6,0 бар, второй прямооточной фазы уменьшения давления E2, которая длится 70 с и во время которой давление понижается с 6,0 до 3,0 бар, противоточной фазы уменьшения давления E3, которая длится 160 с и во время которой давление понижается с 3,0 бар до самого низкого при осуществлении способа давления 1,6 бар, затем при этом давлении следуют в течение 80 с фазы промывки S и, наконец, фаза повышения давления B,

которая длится 240 с и во время которой давление в адсорбере с помощью подачи исходного газа вновь повышают с 1,6 до 9,9 бар. Из выходного конца адсорбционной установки отбирают остаточный газ в количестве $222 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при 40°C и после уменьшения давления в клапане 7 до 6 бар его отводят.

Остаточный газ имеет следующий состав, об. %:

Метан	69,9
Этилен	1,7
Этан	1,4
Кислород	9,0
Инертные газы	18,0

Во время регенерации загруженных адсорберов получают газ - продукт с повышенным содержанием этилена - в количестве $278 \text{ нм}^3/\text{ч}$ при давлении 1,5 бар и температуре 40°C . Этот газ имеет следующий состав, об. %:

Метан	34,1
Этилен	49,0
Этан	0,7
Кислород	1,8
Двуокись углерода	10,8
Инертные газы	3,6

Пример 2. Исходный газ такого же состава, как и в примере 1. В качестве адсорбента используют активированный уголь.

Для предотвращения нежелательного повышения концентрации кислорода на стадии B остаточный газ стравливают через вентили 18, а также 19, 20, 21 и 7 до давления в адсорбере 6 бар. Продолжительность стадии B увеличивается до 300 с за счет того, что продолжительность стадии адсорбции сокращается до 180 с.

В табл.1 представлен состав материальных потоков, а именно состав сырого газа, остаточного газа на стадии B, остаточного газа на стадии ADSM продуктового газа.

Пример 3. Процесс проводят аналогично примеру 2, при использовании силикагеля в качестве адсорбента, подвергают разделению исходный газ с концентрацией кислорода 8 об. %. При этом не наблюдается нежелательного повышения концентрации кислорода. Состав материальных потоков приведен в табл.2.

Пример 4. Процесс проводят аналогично примеру 1. При концентрации кислорода 10 об. % и использова-

нии силикагеля в качестве адсорбента проводят процесс с применением не содержащего кислород метана на первом этапе стадии В до давления 3 бара. Для дальнейшего повышения давления используют исходный газ. Состав материальных потоков приведен в табл.3.

Пример 5. Процесс проводят аналогично примеру 1, но при применении активированного угля, причем в исходном газе содержится 10 об.% кислорода, и при применении силикагеля, причем в исходном газе содержится 12 об.% кислорода, первый этап стадии В проводят при давлении 4 бара, создаваемом не содержащим кислород метаном. Для дальнейшего повышения давления используют исходный газ.

В табл. 4 и 5 приведены составы соответствующих материальных потоков.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я .

1. Способ выделения углеводородов из сырьевого кислородсодержащего газа путем адсорбции с пульсирующим давлением, проводимой в нескольких циклически взаимосвязанных адсорберах, отличающийся тем, что, с целью повышения безопасности процесса, из сырьевого газа, содержащего метан, этилен, двуокись углерода,

азот, аргон и кислород при содержании кислорода 5 - 12 об.% во время фазы адсорбции при повышенном давлении адсорбируют на силикагеле или активированном угле этилен, выводят с выпускной стороны адсорбера во время фазы адсорбции и последующей фазы прамоточного сброса давления газовый поток с пониженным содержанием этилена, десорбируют адсорбированный этилен с получением из выпускного отверстия адсорбера потока, обогащенного этиленом во время фазы противоточного сброса давления, повышают давление в адсорбере до давления адсорбции во время фазы повышения давления сырьевым газом или сырьевым газом и метаном с извлечением перед завершением этой фазы газообразного потока с пониженным содержанием этилена через выпускное отверстие адсорбента, и повторяют цикл.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют сырьевой газ, содержащий 5-10 об.% кислорода.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют сырьевой газ, содержащий 5-8 об.% кислорода.

Т а б л и ц а 1

Активированный уголь, 5 об.% O₂ в сырьевом газе

Компоненты	Состав материальных потоков							
	Сырой газ		Остаточный газ		Остаточный газ на ADC		Продукт	
	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч
CH ₄	50,00	250,00	54,37	16,50	62,56	95,25	43,56	138,25
C ₂ H ₄	28,00	140,00	2,72	0,83	4,63	7,05	41,63	132,13
C ₂ H ₆	1,00	5,00	0,89	0,27	0,79	1,20	1,11	3,53
O ₂	5,00	25,00	14,34	4,35	10,84	16,50	1,31	4,15
CO ₂	6,00	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,45	30,00
Ar	7,00	35,00	19,28	5,85	16,26	24,75	1,39	4,40
N ₂	3,00	13,00	8,40	2,55	4,93	7,50	1,56	4,95

Т а б л и ц а 2

Силикагель, 8 об.% O₂ в сырье

Компоненты	Состав материальных потоков							
	Сырой газ		Остаточный газ на стадии В		Остаточный газ на ADC		Продукт	
	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч
CH ₄	47,00	235,00	66,67	32,64	66,57	127,30	28,89	75,06
C ₂ H ₄	28,00	140,00	1,47	0,72	2,29	4,37	51,93	134,91
C ₂ H ₆	1,00	5,00	0,88	0,43	1,09	2,09	0,95	2,48
O ₂	8,00	40,00	14,31	7,01	13,61	26,03	2,68	6,96
CO ₂	6,00	30,00	0,00	0,00	0,25	0,48	11,36	29,53
Ar	7,00	35,00	12,25	6,00	12,12	23,18	2,24	5,82
N ₂	3,00	15,00	4,41	2,16	4,07	7,79	1,94	5,05

Силикагель, 10 об.% O₂ в сырье

Т а б л и ц а 3

Компоненты	Состав материальных потоков									
	Сырой газ		CH ₄ на стадии В		Продукт		Остаточный газ на стадии В		Остаточный газ на стадии А	
	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч
CH ₄	46,00	230,00	100,00	100,0	35,73	98,96	68,93	33,12	71,97	197,92
C ₂ H ₄	27,00	135,00	0,00	0,00	46,50	128,79	1,90	0,91	1,93	5,30
C ₂ H ₆	1,00	5,00	0,00	0,00	0,64	1,78	0,90	0,43	1,01	2,79
O ₂	10,00	50,00	0,00	0,00	2,84	7,87	14,59	7,01	12,77	35,12
CO ₂	6,00	30,00	0,00	0,00	10,58	29,30	0,00	0,00	0,25	0,70
Ar	7,00	35,00	0,00	0,00	2,52	6,97	10,19	4,90	8,41	23,14
N ₂	3,00	15,00	0,00	0,00	1,19	3,28	3,50	1,68	3,65	10,04

Активированный уголь, 10 об.% O₂ в сырье

Т а б л и ц а 4

Компоненты	Состав материальных потоков									
	Сырой газ		CH ₄ на стадии В		Остаточный газ на В		Остаточный газ А		Продукт	
	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч	об.%	нм ³ /ч
CH ₄	46,00	230,00	100,00	148,00	68,93	33,12	70,65	173,08	48,40	171,80
C ₂ H ₄	27,00	135,00	0,00	0,00	1,90	0,91	2,29	5,61	36,20	128,48

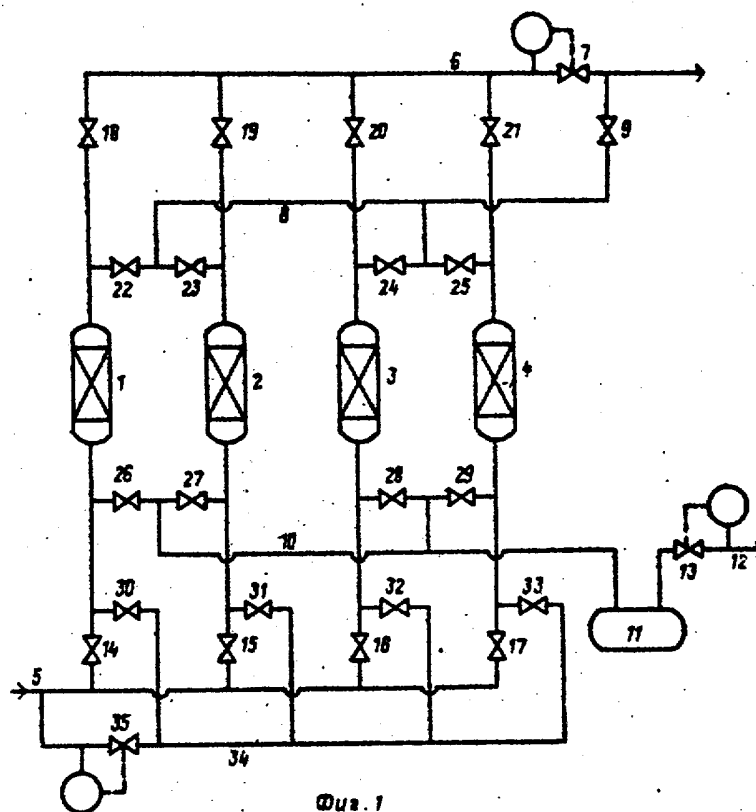
Продолжение табл. 4

Компоненты	Состав материальных потоков									
	Сырой газ		CH ₄ на стадии В		Остаточный газ на В		Остаточный газ А		Продукт	
	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч
C ₂ H ₄	1,00	5,00	0,00	0,00	0,90	0,43	0,90	2,19	0,67	2,37
O ₂	10,00	50,00	0,00	0,00	14,59	7,01	13,43	32,91	2,84	10,58
CO ₂	6,00	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,49	8,31	29,51
Ar	7,00	35,00	0,00	0,00	10,19	4,90	9,35	22,72	2,03	7,19
N ₂	3,00	15,00	0,00	0,00	3,50	1,68	3,18	7,80	1,55	5,52

Т а б л и ц а 5

Силикагель, 12 об. % O₂ в сырье

Компоненты	Состав материальных потоков									
	Сырой газ		CH ₄ на В		Остаточный газ на В		Остаточный газ на А		Продукт	
	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч
CH ₄	46,00	230,00	100,00	130,00	70,64	35,70	71,86	212,40	39,42	111,70
C ₂ H ₄	26,00	130,00	0,00	0,00	1,72	0,87	1,90	5,61	43,52	123,53
C ₂ H ₆	1,00	5,00	0,00	0,00	0,81	0,41	0,95	2,80	0,63	1,79
O ₂	12,00	60,00	0,00	0,00	14,93	7,55	13,87	41,01	4,03	11,45
CO ₂	5,50	27,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,74	9,43	26,76
Ar	6,50	32,50	0,00	0,00	8,68	4,39	7,78	23,01	1,80	5,10
N ₂	3,00	15,00	0,00	0,00	3,23	1,63	3,39	10,03	1,18	3,34



1	ADS	E1	E2	E3	S	B
2	B	ADS	E1	E2	E3	S
3	E3	S	B	ADS	E1	E2
4	E1	E2	E3	S	B	ADS

Фиг. 2

Составитель Н.Кириллова

Редактор Н.Рогулич Техред М.Дидык Корректор М.Пожо

Заказ 5469/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4