

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 12 月 15 日 (15.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/197487 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 7/11 (2006.01) C07C 9/06 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C10G 70/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/090879

(22) 国际申请日: 2015 年 9 月 28 日 (28.09.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510314992.X 2015 年 6 月 10 日 (10.06.2015) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学,
Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 李鑫钢 (LI, Xingang); 中国天津市南开区
卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 王珏

(WANG, Jue); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 陈超 (CHEN, Chao); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 李优 (LI, You); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 辛峰 (XIN, Feng); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。 李永红 (LI, Yonghong); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所 (BEI & OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时代公寓 A 座 603 室, Tianjin 300193 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

[见续页]

(54) Title: THREE-TOWER DEVICE AND METHOD FOR RECYCLING ETHYLENE AND ETHANE FROM DRY GAS THROUGH OIL ABSORPTION

(54) 发明名称: 一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔装置与方法

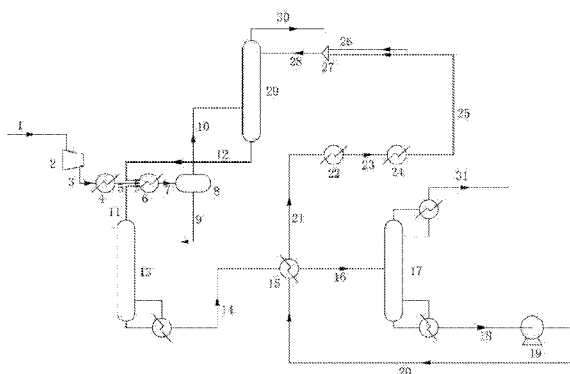


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a three-tower device and method for recycling ethylene and ethane from a dry gas through oil absorption. A dry gas is pressurized by a compressor and cooled, then is mixed with a rich liquid from an absorption tower and a desorbed gas from a desorption tower, and then enters a heat exchanger for cooling to reach an absorption temperature; the mixture enters a flash drum for single flash, the gas phase, as a gas phase feed of the absorption tower, enters from the tower bottom; the liquid phase, as a feed of the desorption tower, enters from the tower top; the product from the bottom of the desorption tower undergoes rectification in a rectifying tower to obtain ethylene and ethane products; and the products from the bottom of the rectifying tower are supplemented and cooled, and then return as an absorbent to the top of the absorption tower. An intercondenser is provided in the absorption tower, so that the heat generated from absorption can be removed timely. In the present invention, the contents of methane and other light components are controlled by adjusting the desorption tower, the content of the methane is 0.05% lower than that of ethylene, and the products can directly enter an ethylene tower to obtain polymer-grade ethylene. The method of the present invention is suitable for separating and recycling C2 components from a catalytic cracking dry gas and is expected to replace a cryogenic method.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/197487 A1



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。

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)。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔装置与方法;干气经过压缩机加压、冷却后与来自吸收塔的富液以及解吸塔的解吸气混合后进入换热器冷却,达到吸收温度。进入闪蒸罐进行一次闪蒸,气相作为吸收塔的气相进料,从塔底进入;液相作为解吸塔的进料从塔顶进入;解吸塔塔底产品经过精馏塔精制后,得到乙烯、乙烷产品;精馏塔塔底产品经过补充、冷却后返回吸收塔顶,作为吸收剂。吸收塔中设置了中间冷凝器及时移走吸收产生的热量。本发明通过调节解吸塔来控制甲烷等轻组分的含量,甲烷相对乙烯的含量低于 0.05%,可以直接进入乙烯塔获得聚合级乙烯。本发明的方法适用于从催化裂化干气中分离回收 C2 组分,有望取代深冷法。

一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔装置与方法

技术领域

本发明涉及催化裂化干气分离工艺，尤其涉及油吸收的工艺来回收乙烯、乙烷的设备和方法，其主要特点是产品可以直接进入脱乙烷塔获得聚合级乙烯。属于化工技术。

5

背景技术

催化裂化干气，是石油炼制过程中产生的一种产生量较大的气体，其主要成分包括氢气、氮气、氧气、甲烷、乙烯、乙烷等。在大部分情况下，由于干气回收手段的缺乏，干气都是作为燃料气直接燃烧。这对其中以乙烯、乙烷为代表的有价值的气体是一种极大的浪费。同时，随着多产烯烃的催化裂解工艺不断开发，干气的量以及其中乙烯的含量都在增加。因此，回收干气，尤其是回收其中的乙烯就显得非常重要，这也是炼油企业增加乙

10 烯产量、节约资源的重要途径。

回收炼厂干气中的乙烯目前有如下几个方案：深冷分离、吸收、变压吸附等。深冷回收技术由美国石伟公司为代表，通过分凝器达到回收乙烯的目的。但是由于深冷法存在操作压力高、能耗高的缺点，同时在国内应用涉及到一定的专利费用，所以在国内应用存在较多困难。变压吸附法主要通过吸附脱附循环将干气中的乙烯乙烷等回收，一般获得的乙

15 烯、乙烷浓度在 80%以上。该方法在国内茂名石化等有所应用。

油吸收法一般利用丁烷、戊烷或芳烃作为吸收剂，吸收干气中的乙烯以上组分，再用精馏法把吸收的各个组分逐一分离。目前吸收法获得的产品中，甲烷的含量较高，产品气体还需要进入裂解气深冷分离系统进行分离才能获得聚合级乙烯，这极大地限制了吸收法的应用范围。对于没有深冷脱甲烷的企业来说，得到聚合级乙烯的投资变的非常大。

20

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提出了一种油吸收干气回收乙烯、乙烷产品的三塔装置与方法。干气经过压缩机加压、冷却后与来自吸收塔的富液以及解吸塔的解吸气混合后进入换热器冷却，达到吸收温度；之后进入闪蒸罐进行一次闪蒸，气相作为吸收塔的气相进料，从塔底进入；液相作为解吸塔的进料从塔顶进入；解吸塔塔底产品经过精馏塔精制后，得到 C2 产品。精馏塔塔底产品经过补充、冷却后返回吸收塔顶，作为吸收剂。吸收塔中设置了中间冷凝器及时移走吸收产生的热量。其优点在于可以通过调节解吸塔来控制甲烷

25 等轻组分的含量，通过精馏塔来回收吸收剂，通过换热器来控制吸收的温度。这样的得到的 C2 产品中，甲烷相对乙烯的含量低于 0.05%，可以直接进入乙烯塔获得聚合级乙烯。本发明的方法适用于从催化裂化干气中分离回收 C2 组分，有望取代深冷法。

30

本发明的技术方案如下：

一种油吸收干气回收高纯度乙烯、乙烷的三塔装置：包括压缩机、吸收塔、解吸塔和精馏塔；其特征是压缩机的出口与原料一级冷却器的入口相连接，原料一级冷却器的出口与原料二级冷却器的一个入口相连；原料二级冷却器的出口与分离罐的入口相连，分离罐

35

的气相出口与吸收塔的气相入口连接，分离罐的液相出口与解吸塔塔顶的液相入口相连接；吸收塔的液相出口和解吸塔的气相出口与原料二级冷却器的另外两个入口相连；解吸塔塔底液相出口与预热器的冷物流入口相连，预热器的冷物流出口与精馏塔的进料口相连；精馏塔塔底液相出口与加压泵的入口相连，加压泵的出口与预热器的热物流入口相连；5 预热器的热物流出口与吸收剂一级冷却器的入口相连，吸收剂一级冷却器的出口与吸收剂二级冷却器的入口相连；吸收剂二级冷却器的出口与吸收剂混合器的一个入口相连，吸收剂混合器的出口与吸收塔的液相入口相连；吸收塔塔顶设置燃料尾气出口，精馏塔塔顶产设置乙烯、乙烷产品出口。

本发明的一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔回收方法，原料气在压缩机中增压后，10 经过原料一级冷却器冷却，与吸收液和解吸气一起进入原料二级冷却器；二级冷却进料进入分离罐进行汽液分离，产生吸收气和解吸液；吸收气进入吸收塔下部，解吸液进入解吸塔上部；解吸液从解吸塔底部采出后，进入预热器预热后形成预热液进入精馏塔；精馏塔塔顶产出乙烯、乙烷产品，塔底采出热吸收剂；热吸收剂经过加压泵后形成加压吸收剂；加压吸收剂经过预热器换热后降温，形成预冷吸收剂；预冷吸收剂经过吸收剂一级冷却器15 和吸收剂二级冷却器后，形成二级冷却吸收剂；二级冷却吸收剂与补充吸收剂在吸收剂混合器中混合形成循环吸收剂 2 进入吸收塔 2 上部；吸收塔塔顶产出燃料尾气。

具体技术条件优选如下：

所述的压缩机出口压力为 2.8~3.4Mpa；

所述的原料一级冷却器出口温度为 32~40℃；原料二级冷却器出口温度为-20~-10℃。

20 所述的吸收塔压力为 2.8~3.4MPa，理论板数为 18~24。

所述的解吸塔的操作压力为 2.9~3.5MPa，理论板数为 10~16。

所述的预热器的冷物料出口温度为 130~140℃。

所述的精馏塔的操作压力为 2.2~2.8MPa，回流比为 1.8~2.2，理论板数为 16~24。

所述的吸收剂一级冷却器的出口温度为 32~40℃，吸收剂二级冷却器的出口温度为25 -20~-10℃。

本发明具有以下优点：

(1) 提出了一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔工艺。用常规的吸收法回收干气中的乙烯时，由于没有汽提的作用，乙烯、乙烷产品中甲烷等杂质气体含量较高，无法直接进入脱乙烷塔获得聚合级的乙烯；而只能与深冷或者其他工艺相配套使用，这样会带来30 额外的投资。而新的流程只需要吸收就可以获得聚合级的乙烯原料，回收率达到 90%以上。

(2) 本方法利用了吸收法灵活、对原料适应性强的特点，对于组成复杂的催化裂化干气有较好地吸收效果。相比深冷法，该方法避免了乙烯制冷机，节约了能耗和投资。

附图说明

35 图 1 为本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

以下结合附图和具体实施方案对本发明进行更详细的介绍，但不对本发明的可实施范围构成任何限定。

装置如图 1 所示：压缩机 2 的出口与原料一级冷却器 4 的入口相连接，原料一级冷却器 4 的出口与原料二级冷却器 6 的一个干气气相入口相连。原料二级冷却器 6 的出口与分离罐 8 的入口相连，分离罐 8 的气相出口与吸收塔 29 的气相入口连接，液相出口与解吸塔 13 塔顶的液相入口相连接。吸收塔 29 的液相出口与原料二级冷却器 6 的液相入口相连，解吸塔 13 的气相出口与原料二级冷却器 6 的解吸气入口相连。解吸塔 13 的塔底液相出口与预热器 15 的冷物流入口相连，预热器 15 的冷物流出口与精馏塔 17 的进料口相连。精馏塔 17 的塔底液相出口与加压泵 19 的入口相连，加压泵 19 的出口与预热器 15 的热物流入口相连。预热器 15 的热物流出口与吸收剂一级冷却器 22 的入口相连，吸收剂一级冷却器 22 的出口与吸收剂二级冷却器 24 的入口相连。吸收剂二级冷却器 24 的出口与吸收剂混合器 27 的一个入口相连，吸收剂混合器 27 的出口与吸收塔 29 的液相入口相连。

本发明提出的一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔方法，其分离流程为：原料气 1 在压缩机 2 中增压后，经过原料一级冷却器 4 冷却，与吸收液 12 和解吸气 11 一起进入原料二级冷却器 6。二级冷却进料 7 进入分离罐 8 进行汽液分离，产生吸收气 10 和解吸液 9。吸收气 10 进入吸收塔 29 下部，解吸液 9 进入解吸塔 13 上部。解吸液 14 从解吸塔 13 底部采出后，进入预热器 15 预热后形成预热液 16 进入精馏塔 17。精馏塔 17 塔顶产出乙烯、乙烷产品 31，塔底采出热吸收剂 18。热吸收剂 18 经过加压泵 19 后形成加压吸收剂 20。加压吸收剂 20 经过预热器 15 换热后降温，形成预冷吸收剂 21。预冷吸收剂 21 经过吸收剂一级冷却器 22 和吸收剂二级冷却器 24 后，形成二级冷却吸收剂 25。二级冷却吸收剂 25 与补充吸收剂 26 在吸收剂混合器 27 中混合形成循环吸收剂 28 进入吸收塔 29 上部。吸收塔 29 塔顶产出燃料尾气 30。

具体技术条件为：压缩机 2 出口压力为 2.8~3.4MPa；原料一级冷却器 4 出口温度为 32~40℃；原料二级冷却器 6 出口温度为 -20~-10℃；吸收塔 29 压力为 2.8~3.4MPa，理论板数为 18~24。在吸收塔 29 中，吸收剂将大部分乙烯、乙烷等重组分吸收下来，集中在塔底，而甲烷等杂质气体集中在塔顶。解吸塔 13 的操作压力为 2.9~3.5MPa，理论板数为 10~16。解吸塔 13 中，甲烷等杂质气体通过解吸作用集中在塔顶，乙烯及其他物质集中在塔底。预热器 15 的冷物料出口温度为 130~140℃。精馏塔 17 的操作压力为 2.2~2.8MPa，回流比为 1.8~2.2，理论板数为 16~24。吸收剂一级冷却器 22 的出口温度为 32~40℃，吸收剂二级冷却器 24 的出口温度为 -20~-10℃。整个流程中的吸收剂采用 C5 馏分。

实施例 1.

原料气 1 的摩尔组成为 21.1% H_2 +24.5% N_2 +24.3% CH_4 +21% C_2H_4 +7.8% C_2H_6 +0.2% C_3H_6 +0.4% O_2 +0.6% CO ，质量流量为 7.5tons/hr，温度 40℃。工艺中采用 C5 作为吸收剂，循环吸收剂的量为 20tons/hr。

压缩机 2 将原料气 1 压缩到 3.05Mpa，原料一级冷却器 4 将压缩气 3 冷却至 32℃，原

料二级冷却器 6 将吸收液 12、一级冷却气 5、解吸气 11 冷却至 -15°C 。分离罐 8 在 3.05MPa 绝热闪蒸。吸收塔 29 理论板数为 12，操作压力为 3MPa ；解吸塔 13 理论板数为 10，操作压力为 3.05MPa 。预热器 15 将解吸液 14 预热至 132°C 。精馏塔 17 理论板数为 20，操作压力为 2.6MPa ，回流比为 2，预热液 16 从第 10 块进料。热吸收剂 18 经过加压泵 19 加压至 3MPa 。吸收剂一级冷却器 22 将预冷吸收剂 21 冷却至 32°C ，吸收剂二级冷却剂 24 将一级冷却吸收剂 23 冷却至 -15°C 。二次冷却吸收剂 25 与补充吸收剂 26 在吸收剂混合器 27 混合后，形成循环吸收剂 28 进入吸收塔 29 的第一块理论板。表格 1 显示，乙烯、乙烷产品 31 中甲烷占甲烷乙烯两者摩尔流量的分数为 0.045% ，在经过脱乙烷之后可以获得聚合级乙烯。

10

表格 1 典型催化干气吸收分离结果：

物流		原料气	乙烯、乙烷 产品	燃料 尾气	二级冷 却进料	吸收气	解吸液	循环 吸收剂
摩尔 流量 kmol/hr	H ₂	72.42	0.00	72.42	75.80	74.04	1.76	0.00
	O ₂	1.37	0.00	1.37	1.81	1.57	0.23	0.00
	N ₂	84.19	0.00	84.19	94.99	89.26	5.73	0.00
	CH ₄	83.19	0.03	83.16	130.25	104.72	25.52	0.00
	CO	2.13	0.00	2.13	2.49	2.30	0.20	0.00
	C ₂ H ₄	72.05	66.64	5.39	151.71	68.20	83.52	0.16
	C ₂ H ₆	26.75	26.52	0.20	47.08	16.74	30.33	0.25
	C ₃ H ₆	0.86	0.74	0.07	1.51	0.20	1.31	0.48
	吸收剂	0.00	0.00	1.88	276.99	2.11	274.88	251.02
摩尔 分数	H ₂	0.21	0.00	0.29	0.10	0.21	0.00	0.00
	O ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	N ₂	0.25	0.00	0.34	0.12	0.25	0.01	0.00
	CH ₄	0.24	0.00	0.33	0.17	0.29	0.06	0.00
	CO	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
	C ₂ H ₄	0.21	0.71	0.02	0.19	0.19	0.20	0.00
	C ₂ H ₆	0.08	0.28	0.00	0.06	0.05	0.07	0.00
	C ₃ H ₆	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	吸收剂	0.00	0.00	0.01	0.35	0.01	0.65	1.00
总流量 tons/hr		7.50	2.97	4.67	33.90	7.74	26.16	20.00
温度 $^{\circ}\text{C}$		40.00	-11.34	-11.83	-15.00	-15.00	-15.00	-15.00
压力 Mpa		1.40	2.60	3.00	3.05	3.05	3.05	3.00

从表中可以计算得出，乙烯、乙烷产品中的 CH₄ 与 C₂H₄ 摩尔流量分别为 0.03kmol

和 66.64kmol。CH₄ 占两者之和的摩尔分数为 0.00045，即不到 0.05%。这样的气相产品经过脱乙烷塔的处理后，可以直接获得聚合级的乙烯。

权利要求

1. 一种油吸收干气回收高纯度乙烯、乙烷的三塔装置：包括压缩机、吸收塔、解吸塔和精馏塔；其特征是压缩机的出口与原料一级冷却器的入口相连接，原料一级冷却器的出口与原料二级冷却器的一个入口相连；原料二级冷却器的出口与分离罐的入口相连，分离罐的气相出口与吸收塔的气相入口连接，分离罐的液相出口与解吸塔塔顶的液相入口相连接；吸收塔的液相出口和解吸塔的气相出口与原料二级冷却器的另外两个入口相连；解吸塔的塔底液相出口与预热器的冷物流入口相连，预热器的冷物流出口与精馏塔的进料口相连；精馏塔的塔底液相出口与加压泵的入口相连，加压泵的出口与预热器的热物流入口相连；预热器的热物流出口与吸收剂一级冷却器的入口相连，吸收剂一级冷却器的出口与吸收剂二级冷却器的入口相连；吸收剂二级冷却器的出口与吸收剂混合器的一个入口相连，吸收剂混合器的出口与吸收塔的液相入口相连；吸收塔塔顶设置燃料尾气出口，精馏塔塔顶产设置乙烯、乙烷产品出口。
2. 一种油吸收干气回收乙烯、乙烷的三塔回收方法，其特征是：原料气在压缩机中增压后，经过原料一级冷却器冷却，与吸收液和解吸气一起进入原料二级冷却器；二级冷却进料进入分离罐进行汽液分离，产生吸收气和解吸液；吸收气进入吸收塔下部，解吸液进入解吸塔上部；解吸液从解吸塔底部采出后，进入预热器预热后形成预热液进入精馏塔；精馏塔塔顶产出乙烯、乙烷产品，塔底采出热吸收剂；热吸收剂经过加压泵后形成加压吸收剂；加压吸收剂经过预热器换热后降温，形成预冷吸收剂；预冷吸收剂经过吸收剂一级冷却器和吸收剂二级冷却器后，形成二级冷却吸收剂；二级冷却吸收剂与补充吸收剂在吸收剂混合器中混合形成循环吸收剂 2 进入吸收塔 2 上部；吸收塔塔顶产出燃料尾气。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的压缩机出口压力为 2.8~3.4Mpa；
4. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的原料一级冷却器出口温度为 32~40℃；原料二级冷却器出口温度为-20~-10℃。
5. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的吸收塔压力为 2.8~3.4MPa，理论板数为 18~24。
6. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的解吸塔的操作压力为 2.9~3.5MPa，理论板数为 10~16。
7. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的预热器的冷物料出口温度为 130~140℃。
8. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的精馏塔的操作压力为 2.2~2.8MPa，回流比为 1.8~2.2，理论板数为 16~24。
9. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是所述的吸收剂一级冷却器的出口温度为 32~40℃，吸收剂二级冷却器的出口温度为-20~-10℃。

附图

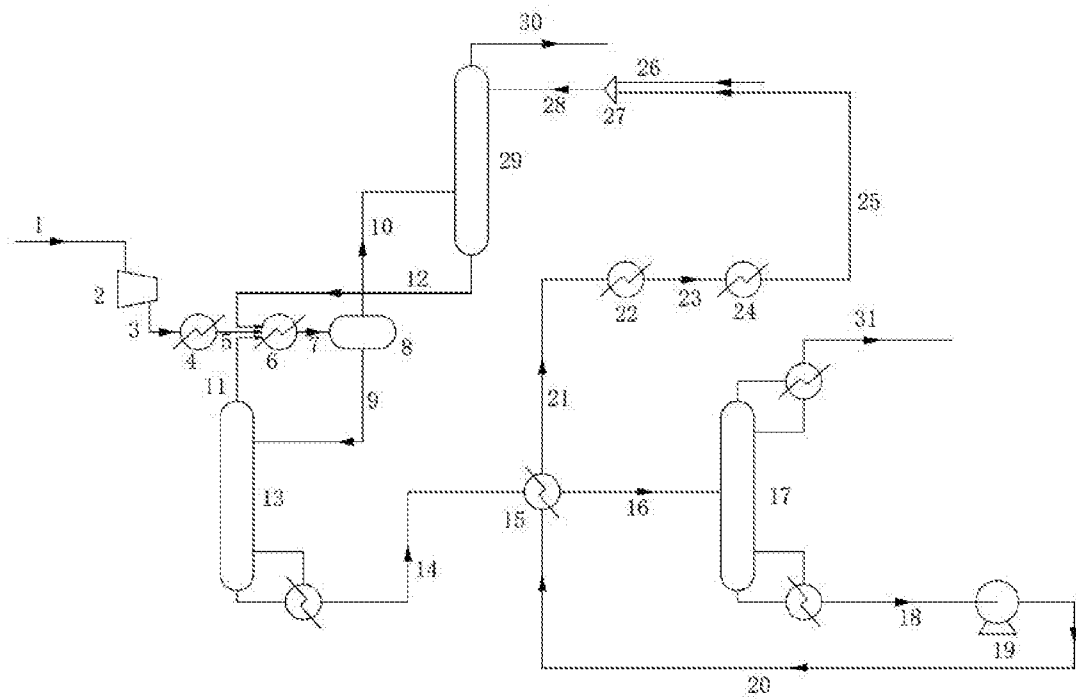


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/090879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/11 (2006.01) i; C07C 7/04 (2006.01) i; C10G 70/04 (2006.01) i; C07C 9/06 (2006.01) n; C07C 11/04 (2006.01) n
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 7, C10G 70, C07C 9, C07C 11

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)

CNABS, CNKI, VEN, CA: TIANJIN UNIVERSITY; ethane?, ethylene?, ethene?, dry gas??. absorb+, absorp+, desorb+, desorp+,
1p.85., 74-85-1p, 74-84-0p

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104892340 A (TIANJIN UNIVERSITY), 09 September 2015 (09.09.2015), claims	1-9
X	CN 103030494 A (TIANJIN UNIVERSITY), 10 April 2013 (10.04.2013), description, paragraphs [0008], [0010] and [0012], and figure 1	1-9
A	CN 101602959 A (TIANJIN UNIVERSITY), 16 December 2009 (16.12.2009), the whole document	1-9
A	CN 104419464 A (SINOPEC CORP. et al.), 18 March 2015 (18.03.2015), the whole document	1-9
A	CN 101638584 A (SINOPEC CORP. et al.), 03 February 2010 (03.02.2010), the whole document	1-9
A	CN 103068778 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH et al.), 24 April 2013 (24.04.2013), the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 07 March 2016 (07.03.2016)	Date of mailing of the international search report 21 March 2016 (21.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Wangying Telephone No.: (86-10) 62084568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/090879

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104892340 A	09 September 2015	None	
CN 103030494 A	10 April 2013	CN 103030494 B	10 September 2014
CN 101602959 A	16 December 2009	CN 101602959 B	10 October 2012
CN 104419464 A	18 March 2015	None	
CN 101638584 A	03 February 2010	CN 101638584 B	02 January 2013
CN 103068778 A	24 April 2013	WO 2012026789 A2	01 March 2012
		CN 103068778 B	24 December 2014
		TW 201213000 A	01 April 2012
		KR 20120033367 A	09 April 2012
		KR 101270713 B1	17 June 2013
		CA 2810855 A1	01 March 2012
		US 9090522 B2	28 July 2015
		JP 5721834 B2	20 May 2015
		US 2014148634 A1	29 May 2014
		EP 2609060 A4	05 February 2014
		EP 2609060 A2	03 July 2013
		CA 2810855 C	05 January 2016
		JP 2013540707 A	07 November 2013
		WO 2012026789 A3	10 May 2012

A. 主题的分类		
C07C 7/11(2006.01)i; C07C 7/04(2006.01)i; C10G 70/04(2006.01)i; C07C 9/06(2006.01)n; C07C 11/04(2006.01)n		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C07C7, C10G70, C07C9, C07C11		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNABS, CNKI, VEN, CA, 天津大学, 乙烯, 乙烷, 干气, 吸收, 解吸, ethane?, ethylene?, ethene?, dry gas??. absorb+, absorp+, desorb+, desorp+, 74-85-1p, 74-84-0p		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104892340 A (天津大学) 2015年 9月 9日 (2015 - 09 - 09) 权利要求书	1-9
X	CN 103030494 A (天津大学) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 说明书第[0008]、[0010]、[0012]段, 附图1	1-9
A	CN 101602959 A (天津大学) 2009年 12月 16日 (2009 - 12 - 16) 全文	1-9
A	CN 104419464 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-9
A	CN 101638584 A (中国石油化工股份有限公司等) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文	1-9
A	CN 103068778 A (韩国能量技术研究院等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 全文	1-9
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 3月 7日		2016年 3月 21日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		王[王莹]
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084568

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/090879

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104892340	A	2015年 9月 9日	无	
CN	103030494	A	2013年 4月 10日	CN	103030494 B 2014年 9月 10日
CN	101602959	A	2009年 12月 16日	CN	101602959 B 2012年 10月 10日
CN	104419464	A	2015年 3月 18日	无	
CN	101638584	A	2010年 2月 3日	CN	101638584 B 2013年 1月 2日
CN	103068778	A	2013年 4月 24日	WO	2012026789 A2 2012年 3月 1日
				CN	103068778 B 2014年 12月 24日
				TW	201213000 A 2012年 4月 1日
				KR	20120033367 A 2012年 4月 9日
				KR	101270713 B1 2013年 6月 17日
				CA	2810855 A1 2012年 3月 1日
				US	9090522 B2 2015年 7月 28日
				JP	5721834 B2 2015年 5月 20日
				US	2014148634 A1 2014年 5月 29日
				EP	2609060 A4 2014年 2月 5日
				EP	2609060 A2 2013年 7月 3日
				CA	2810855 C 2016年 1月 5日
				JP	2013540707 A 2013年 11月 7日
				WO	2012026789 A3 2012年 5月 10日