



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107074690 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580049554.3

(22)申请日 2015.07.15

(30)优先权数据

14/332,485 2014.07.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/040602 2015.07.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/011171 EN 2016.01.21

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 W·多朗

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.

G07C 7/12(2006.01)

G07C 11/02(2006.01)

G07C 11/107(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

再生环路净化

(57)摘要

本发明公开一种用于从烯烃流中去除污染物的方法,所述方法包含在变热吸附过程中使被污染的烯烃流通过第一吸附剂以产生相对较纯的烯烃产物流和含有污染物的再生气体流,使所述被污染的再生气体流通过变压吸附过程从而产生相对较纯的再生气体流,可重新引导所述相对较纯的再生气体流到所述变热吸附过程以再生其中的吸附剂。

1. 一种用于从烯烃进料中去除污染物的方法,所述方法包括:
 - a) 引导所述烯烃进料与能够从所述烯烃进料中去除所述污染物的第一颗粒吸附剂床接触,并产生含有比所述进料少的污染物的烯烃产物;
 - b) 加热所述第一吸附剂床并引导再生气体通过所述第一吸附剂床以从所述吸附剂中解吸附所述污染物,并产生含有所述污染物的再生气体流出物;和
 - c) 引导所述再生气体流出物通过第二颗粒吸附剂床,以从所述再生气体流出物中吸附并去除所述污染物并且产生具有与所述再生气体流出物相比含量降低的污染物的再生气体产物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一颗粒吸附剂床包含氧化铝,沸石,氧化铝-沸石或氧化铝、沸石的复合材料,或掺杂有碱金属或碱土金属的氧化物的氧化铝-沸石的复合材料。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一吸附剂床包含沸石3A、4A、5A、13X或Na Y或所述沸石与氧化铝的组合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述再生气体为氮气或燃料气体。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述污染物包含有机含氧化合物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述污染物包含无机硫化化合物或有机硫化化合物。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述污染物包含最多500ppm的所述烯烃进料。
8. 根据权利要求1所述的方法,其包括通过降低所述第二吸附剂床中的压力并形成含有所述污染物的低压废气而从所述第二吸附剂床中解吸附所述污染物。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述第二吸附剂床包含氧化铝。
10. 根据权利要求4所述的方法,其中所述污染物包括有机含氧化合物、无机硫化化合物或有机硫化化合物、CO₂或其混合物。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中在与所述第二颗粒吸附剂接触之前,冷却含有所述污染物的所述再生气体流出物。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中在所述冷却期间从所述再生气体流出物中去除水。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一吸附剂床通过加热所述再生气体并传送所述再生气体与所述第一吸附剂床接触来加热。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述再生气体加热到约200°C至500°C的温度。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中在与所述第二吸附剂床接触之前,将含有所述污染物的所述再生气体流出物加压到至少50psia的压力。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述第二吸附床中吸附压力与解吸附压力的比率为至少2.0。
17. 根据权利要求1所述的方法,其包括将至少一部分所述再生气体产物引导到含有所吸附的污染物的所述第一吸附剂床。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烯烃进料流含有至少约50重量%的乙烯、丙烯、丁烯或其混合物。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述烯烃进料流包含至少90重量%的乙烯、丙烯、丁烯或其混合物。

20. 根据权利要求17所述的方法,其中所述再生气体为氮气或燃料气体。

再生环路净化

技术领域

[0001] 本发明的领域涉及在烯烃纯化中固体吸附剂的使用。更具体地说,本发明关注通过将含有少量杂质的烯烃工艺流传送通过颗粒吸附剂床并以一定方式再生吸附剂的纯化,这改善纯化过程的效率。

[0002] 在所纯化的烯烃为乙烯和/或丙烯的情况下,根据本发明的方法特别适用。

背景技术

[0003] 如所周知,烯烃(olefins)或烯炔(alkenes)为特征在于在两个碳原子之间具有四个共享电子的双键的同系列的烃化合物。该系列的最简单成员,乙烯,为当今生产的最大体积有机化学物质。重要的是,包括乙烯、丙烯和较小量的丁二烯的烯烃大规模地转化成众多的中间产品和最终产品,主要是聚合材料。

[0004] 烯烃的商业生产通过各种方法实现,包括烃的流体化催化裂化、烃(例如烷烃)的蒸汽裂化和烷烃的脱氢等方法。使用为乙烷、丙烷的进料或沸点从轻直馏汽油到瓦斯油的范围的烃液体进行烃的蒸汽裂化。乙烷、丙烷、液体石脑油或其混合物为对于烃裂化单元优选的进料。烃裂化一般在大裂化炉中在稀释蒸汽存在下以热方式进行。选择用于蒸汽裂化的反应条件以最大化轻烯烃的生产。通常,裂化以蒸汽比烃0.3:1.0的重量比、反应器出口在760°C至870°C下和略微高于100kPa(常压)压力实施。

[0005] 原料的类型和反应条件决定生产的产物的混合。许多蒸汽裂化器对由乙烷和丙烷等组成的轻链烷烃进料起作用。然而,大量的蒸汽裂化容量对含有丙烷和较重化合物的原料起作用。蒸汽裂化此类原料往往会产生大量的丙烯、丙烷、丁烯和丁二烯。

[0006] 在蒸汽裂化期间,从反应器出来的裂化气体被快速猝灭以阻止倾向于破坏轻烯烃的不期望的副反应。经冷却的气体随后被压缩并分离以回收各种烯烃。

[0007] 各种烯烃产物的回收通常通过使用一系列蒸馏步骤以分离出各种组分的分馏来进行。一般来说,使用两种基本流动序列中的一个。两种序列通常命名为前端丙烷馏除器序列(front-end depropanizer sequence),通常被称为‘前端除丙烷(front-end deprop)’,或前端甲烷馏除器序列(front-end demethanizer sequence),通常被称为‘前端除甲烷(front-end demeth)’。期望蒸汽裂化烯烃产物从总体产物中的分离是已知的,并且此类分离方法不形成本发明的一方面。

[0008] 通过本发明获得待纯化的烯烃流的方式对于本发明不是重要的,因为任何烃裂化方法或脱氢工艺通常形成含有可不利地影响进一步烯烃加工(如聚合)的少量杂质的烯烃流。

[0009] 举例来说,待进一步用作如用于聚合的进料流的分离的烯烃,不管如何形成,通常含有污染物如无机和有机含硫化合物、含氧化合物、CO₂和水,该污染物必须去除以使含量低于约1ppm从而避免催化剂污染和随之而来的在纯化的烯烃流的后续加工中活性和/或选择性的降低。术语“污染物”和“杂质”意指可互换的并且指代如上述的次要组分,其对烯烃流的后续加工具有不良影响。

[0010] 美国专利第6,403,854号 (Miller等人) 公开了从通过使甲醇与硅磷酸铝 (SAPO) 催化剂接触而制得的烯烃流中去除含氧化合物污染物如二甲醚。通过以两阶段急冷过程冷却烯烃流来去除含氧化合物污染物。在该过程的第一阶段中,相当大一部分的二甲醚连同冷凝水作为底部残留物产物被去除。另外的二甲醚在第二阶段中被去除,并且塔顶烯烃通过与吸附剂接触而经进一步加工用于含氧化合物去除。

[0011] U.S.7,326,821公开了用于从烯烃流中去除含氧化合物(具体地二甲醚或乙醛,更具体地二甲醚)的高度有效且相对简单的方法。该方法使用固体吸附剂以从烯烃流中去除大部分的含氧化合物。吸附剂可截留相对大量的含氧化合物,同时对将期望烯烃产物转化成不期望副产物基本上惰性。

[0012] 期望地,固体吸附剂为分子筛或金属氧化物。优选地,固体吸附剂为分子筛。分子筛优选地具有至少8个环的骨架结构。此外优选地,分子筛为沸石。特别优选的沸石包括沸石X、沸石Y、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-14、ZSM-17、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-31、ZSM-34、ZSM-41或ZSM-46。其中,沸石X或沸石Y为优选的,沸石X为特别优选的。

[0013] 固体吸附剂可通过在与提供的烯烃流接触之后再生吸附剂而保持连续使用。固体吸附剂的再生可通过任何常规的方法进行。此类方法包括在高温下用干燥惰性气体如氮气的流加工(变温吸附或TSA)。在再生阶段中,包含热流体的再生剂以并流或更通常地逆流方向沿流动路径通过。再生剂的高温在床中产生解吸附前沿,其从吸附剂材料中驱动吸附物并进入流动的再生剂流中。该过程持续直到床基本上无吸附物,通常如由在床出口处热再生剂流体的出现指示。

[0014] 在此类TSA方法中,留下吸附剂且含有解吸附的污染物的加热的流然后传送到燃料集管(如果是甲烷)或燃烧塔(如果是氮气)。如果氮气用作再生气体,那么氮气具有直接价值,而如果可以回收一部分的氮气,那么可通过纯化的氮气再循环返回至单元降低氮气需求量将是是有价值的。可替代地,如果甲烷用作再生气体,那么另外纯化其用于再利用是有价值的,因为许多蒸汽裂化厂,尤其是使用乙烷作为主要进料组分的那些,不产生用于再生TSA纯化系统的足够量的甲烷。

发明内容

[0015] 公开了一种用于含有通过TSA方法从烯烃流中吸附的一种或多种污染物的吸附剂的热再生的方法。该方法包含在升高的再生温度下将基本上不含污染物的惰性再生气体传送通过初始含有吸附的污染物的吸附剂床,从而吸附的污染物被解吸附,从吸附剂床抽出包含解吸附的污染物和惰性再生气体的净化流出物流,和在高压下将净化流出物流传送通过吸附剂以从净化流出物流中吸附污染物并产生纯的惰性再生气体流。基本上不含污染物的再生气体流可与补充再生气体一起使用或与其合并,用于在变热吸附过程中解吸附。

附图说明

[0016] 附图为本发明方法的示意性流程图,其示出进料到TSA系统的流程和用于清洁在TSA系统中再利用的再生气体的PSA系统的使用。

具体实施方式

[0017] 本发明提供用于从烯烃流中去除污染物,例如含硫化合物(包括硫醇、有机硫化物和二硫化物如COS和CS₂及无机硫化物如H₂S)、有机含氧化合物如醚、酯、醛、醇、CO₂和水的方法。一般来说,该方法包含提供含有污染物的烯烃流,并且然后在变热或TSA加工系统中去除大部分(即,大于50%)的存在于烯烃流中的污染物。

[0018] 在本发明中,固体吸附剂用于从烯烃流中去除污染物。特定固体吸附剂具有高污染物吸附能力和低累积低聚物选择性的特征。即,固体吸附剂具有从烯烃流中吸附相当大量的污染物的能力,并且由于其在将在烯烃流中的烯烃转化成其它产物如烯烃二聚体、低聚物或聚合物(共同地被称为低聚物)方面具有低活性或不具有活性,所以为基本上惰性的。使用本发明的固体吸附剂的最终结果为吸附剂可从烯烃流中去除包括如先前所提到的有机含氧化合物如二甲醚或乙醛等的污染物,降至非常低的含量。另外,吸附剂可保持大量的吸附的材料,并且吸附剂不通过使烯烃转化成不期望低聚物副产物显著地消耗在烯烃流中的期望烯烃产物。

[0019] 在本发明的一个实施例中,固体吸附剂为分子筛。分子筛材料全部具有共角T₀₄四面体的3维、四-面连接骨架结构,其中T为任何四面体配位阳离子,如铝。这些分子筛通常根据限定孔的环的尺寸描述,其中尺寸是基于在环中T原子的数目。其它骨架类型特征包括形成笼的环的排列,和当存在时通道的尺寸和在笼之间的间隙。参见van Bekkum等人,《沸石科学和实践概论(Introduction to Zeolite Science and Practice)》,第二完全修订和扩充版,第137卷,第1至67页,埃尔塞维尔科学私人有限公司(Elsevier Science,B.V.),荷兰,阿姆斯特丹(2001)。

[0020] 小、中和大孔分子筛具有4个环到12个环,或更大骨架类型。在优选实施例中,分子筛具有8个、10个或12个环结构或更大,并且平均孔径在约**3 Å**到**15 Å**的范围内。

[0021] 分子筛可为无定形的、结晶的或其组合。实例包括沸石和非沸石分子筛,其具有大、中或小的孔类型。这些分子筛的非限制性实例包括小孔分子筛,AEI、AFT、APC、ATN、ATT、ATV、AWW、BIK、CAS、CHA、CHI、DAC、DDR、EDI、ERI、GOO、KFI、LEV、LOV、LTA、MON、PAU、PHI、RHO、ROG、THO和其取代形式;中孔分子筛,AFO、AEL、EUO、HEU、FER、MEL、MFI、MTW、MTT、TON和其取代形式;和大孔分子筛,EMT、FAU和其取代形式。其它分子筛包括ANA、BEA、CFI、CLO、DON、GIS、LTL、MER、MOR、MWW和SOD。分子筛的优选类型包括八面沸石、五元环沸石(pentasilis)、丝光沸石、β、VPI、MCM和取代的磷酸铝如SAPO、MeAPO、ELAPO和ELAPSO。优选分子筛的非限制性实例包括沸石X、沸石Y、沸石3A、4A、5A、13X、VPI-5、MCM-41、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-14、ZSM-17、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-31、ZSM-34、ZSM-41和ZSM-46。在一个实施例中,本发明的分子筛为沸石X或沸石Y,包括沸石13X,和氧化铝或氧化铝与沸石X或沸石Y的复合材料。此外,过量苏打也可添加到吸附剂以降低烯烃组分的反应性,如公开于Dolan等人的共同转让的U.S. 8,147,588中。

[0022] 根据本发明从其中分离污染物的烯烃流可从任何常规的来源提供。此类烯烃流可例如从石油流的裂化、形成烯烃的污染物的催化反应或烃的脱氢提供。

[0023] 本发明在从在烃的热裂化过程中制得的烯烃流中去除污染物方面特别有利,但不限于此。烯烃流为通过此类方法或任何已知方法形成并且已经加工以去除不想要的产物(包括C₂-C₄烷烃、C₅₊产物等)的一种烯烃流,如在U.S. 5,090,977中描述,其旨在为可使用的此类方法的一个实例。在所产生的分离的烯烃流中,污染物如有机含氧化合物、无机硫化合

物和有机含硫化合物、CO₂和水可以较小浓度存在。此类污染物的存在,即使以小浓度存在,可在进一步加工来自这些流的烯烃(具体地乙烯和/或丙烯)方面造成问题。举例来说,这些污染物可使许多形成常规聚乙烯和聚丙烯的催化剂中毒。

[0024] 在本发明的一个实施例中,以烯烃流的总重量计,从其中去除污染物的烯烃流包含不大于约500wppm污染物,优选地不大于约50wppm污染物。当然,对于待从烯烃流中去除的污染物,必须存在一定可测量的量。在一个实施例中,以烯烃流的总重量计,提供的烯烃流将含有至少约0.1ppm污染物;和在另一个实施例中,至少约1ppm污染物。

[0025] 具体地说,根据本发明加工的烯烃流含有乙烯、丙烯、丁烯或其组合。期望地,以烯烃流的总重量计,烯烃流含有至少约50重量%的乙烯、丙烯、丁烯或其组合。优选地,以烯烃流的总重量计,烯烃流含有约50重量%到约99+重量%的乙烯、丙烯、丁烯或其组合,更优选地约90重量%到约99+重量%的乙烯、丙烯、丁烯或其组合。

[0026] 在本发明的方法中,待纯化的被污染的烯烃流含有一种或多种污染物,更具体地,含有至少一个氧原子的一种或多种有机化合物。因此,污染物包括一种或多种醇,优选地(一种或多种)脂肪醇,其中该(一种或多种)醇的脂族部分具有1个到20个碳原子,优选地1个到10个碳原子,并且最优选地1个到4个碳原子。含氧化合物的非限制性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲基乙基醚、二甲醚、乙醚、二-异丙基醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲基酮、乙酸及其混合物。其它污染物包括硫化物,如H₂S、硫醇、如先前所提及的硫化物和二硫化物、CO₂和水。

[0027] 在本发明中,从烯烃流中去除或吸附污染物使用一个或多个吸附床实现。床可串联或并联布置,并且可为任何类型的常规床系统。吸附床可按需要在环境温度下或在高温下操作。烯烃流可向上或向下流经床。吸附过程在气相中进行。

[0028] 所提供的烯烃流与固体吸附剂接触的温度可在宽范围上变化。在一个实施例中,所提供的烯烃流与固体吸附剂在气相中在约0℃到约100℃的温度下接触。

[0029] 所提供的烯烃流与固体吸附剂接触的压力也可在宽范围上变化。在一个实施例中,所提供的烯烃流与固体吸附剂在约0.01psig到约500psig的压力下接触。

[0030] 所提供的烯烃流与固体吸附剂接触的空间速度可大幅变化。举例来说,在一个实施例中,所提供的烯烃流与固体吸附剂在气相中以约100hr⁻¹到约20,000hr⁻¹的每小时气体空间速度(GHSV)接触。

[0031] 在本发明的一个实施例中,从烯烃流中去除所提供的烯烃流中存在的大部分污染物。具体地说,被纯化的烯烃流中剩余的污染物含量应小于10ppm,并且更优选地小于1ppm。

[0032] 在本发明中,固体吸附剂在与所提供的烯烃流接触之后用加热的净化气体再生。优选的是在吸附剂达到全部吸附能力之前再生固体吸附剂。亦即优选的是刚好在固体吸附剂变得完全饱和之前再生固体吸附剂。在完全饱和的情况下,发生污染物穿透,意味着不再从烯烃流中吸附污染物,并且吸附剂在操作中基本上无效。

[0033] 在主吸附剂床的再生期间,将净化气体加热到显著高于吸附物质温度的温度,以便降低平衡杂质负载量并促进杂质吸附物从床中解吸附和净化。一般来说,净化气体温度越高,需要的净化气体量越小,但由于在内部和外部床温度之间的不利差异,本领域的技术人员将考虑此类因素,如吸附剂的热液滥用和较高热能损失。不必要的是净化气体在热净化再生的整个时段内都被加热,因为在再生期间在床的入口端部处再生的吸附物质的热可

甚至与未加热的进入净化气体一起向前输送,但在再生阶段结束时,主床将有利地含有足够的热能,使得在随后的冷却净化时,流出物净化气体能够再生辅助吸附剂床。决定实现这种结果的因素包括主床的相对尺寸和床的杂质负载量。鉴于建立合适的工艺条件的任何给定工艺系统,将容易进行常规计算。在本发明的一个实施例中,在约200℃到约500℃的温度下再生固体吸附剂。

[0034] 发生再生的压力还有利于污染物的有效去除,优选地在污染物从吸附剂的孔结构(具体地从分子筛吸附剂的孔结构)中解吸附的温度下。在一个实施例中,在约0.01psig到约400psig的压力下再生固体吸附剂。

[0035] 在本发明中,在再生过程期间惰性介质用于吹扫吸附剂以有助于去除在孔结构内的污染物。在再生期间,气体每小时空间速度(GHSV)不是重要的并且可大幅变化。在一个实施例中,在约10hr⁻¹到5,000hr⁻¹的气体每小时空间速度下再生固体吸附剂。

[0036] 采用的不可吸附净化气体或惰性介质可为在其它吸附-分离方法中常用的那些中的任一种,并且包括氢气、氮气、氦气、氩气和其它惰性气体和限定为氢气、甲烷、高级烷烃或其混合物的燃料气体。将理解术语“不可吸附净化气体”以其相对含义使用,并且包括对于分子筛可具有一定程度的亲和力但由期望去除的原料的任何杂质容易从吸附剂置换的材料。根据本发明,使用的最有用的净化气体包括如上限定的燃料气体或氮气以再生吸附剂。用于再生的氮气和燃料气体流基本上为含有至少99重量%的期望气体的纯流。

[0037] 在再生在纯化烯烃流中使用的吸附剂的典型实践中,氮气或燃料气体净化,在通过吸附剂并载有解吸附的杂质之后,简单地燃烧。不利的是,燃烧具有污染物的氮气造成大气层污染问题并且通常需要来自受影响的市政当局的准许的发布来操作。另外,氮气的值损失并且在不断地补充氮气再生气体流方面具有相当大成本。同样地,包括甲烷或其它烷烃的燃料气体的燃烧增大温室气体排放。此外,如果通过热裂化方法形成烯烃流,那么大量的乙烷存在于进料流中,且未产生足够的甲烷。因而,需要提供补充甲烷用于再生,同样增加该方法的成本。

[0038] 因此,在本发明中,净化的再生气体,在TSA系统中从吸附剂解吸附杂质之后,被传送通过从再生气体中去除杂质的吸附剂床并且使再生气体重新使用以再生TSA吸附剂。因此,在高压下载有杂质的再生气体通过吸附剂,从而引起杂质的吸附并产生基本上不含杂质的产物再生气体。用于回收经纯化的再生气体的这种吸附系统变压操作,使得吸附剂自身通过降低压力并使杂质从吸附剂中解吸附而再生。如上例示的在TSA方法中使用的任何吸附剂可在变压或PSA方法中使用以从再生气体中去除杂质。然而,优选地,在PSA系统中的吸附剂就杂质相对在TSA系统中的吸附剂的吸附物吸引力来说为较弱吸附剂,并且将对烯烃具有较小反应性。用于从氮气或燃料气体再生气体中去除杂质的PSA系统中的优选吸附剂为氧化铝。

[0039] 本发明的方法的另一理解可来源于附图的说明,该附图示出用于减少烯烃流中的杂质的本发明的组合的方法和如上所述的再生气体的持续再利用。参考附图,参考标号10是指用于从烯烃流中去除杂质的TSA系统,而参考标号20是指用于从再生气体中清洗和去除杂质用于在TSA系统10中再利用的PSA系统。TSA系统10包括一个或多个吸附单元或柱,其填充有如先前例示并且优选地为如公开于先前提及的U.S. 8,147,588中的氧化铝沸石复合材料的固体颗粒吸附剂(未示出),该专利的全部公开内容以引用方式并入本文中。

[0040] 如在U.S.8,147,588中公开的,提供固体形状的吸附剂,其包含氧化铝组分、沸石组分和选自例如由碱金属、碱土金属及其混合物组成的群组的添加的金属组分,所述添加的金属组分主要初始地添加到沸石组分,使得在沸石中的添加的金属的量比如果将相同量的初始金属添加到沸石和氧化铝的混合物的大。添加的金属组分以超过所需金属的化学计算量的量存在从而补偿沸石晶格的负电荷。

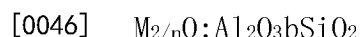
[0041] 活性氧化铝包括表面积通常大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 并且通常在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 到 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的氧化铝。此外,活性氧化铝粉末优选地通过在热气体流或固体热载体流中的氢氧化铝例如三水铝矿(hydrargillite)的氧化铝三水合物的快速脱水获得。可在任何合适的设备中使用热气体流或固体热载体流实现脱水。一般来说,加热或与热气体接触的时间为非常短的时间段,通常一秒的若干分之几到4秒或5秒。正常地,气体的温度在 400°C 和 1000°C 之间变化。该方法通常被称为闪蒸煅烧并且公开于例如美国专利第2,915,365号中,该专利以引用的方式并入本文中。然而,可采用其它煅烧方法。

[0042] 适用于本发明的活性氧化铝的中值粒径在0.1微米到300微米的范围内,优选地1微米到100微米和通常1微米到20微米。在某些情况下,可期望使用中值粒径为1微米到10微米的氧化铝。在活化之前或之后,氧化铝可研磨至期望粒度。活性氧化铝在 200°C 到 1000°C 的温度下LOI(烧失量)通常在5%到12%的范围内。

[0043] 活性氧化铝的一个来源为三水铝石,其为使用拜耳(Bayer)方法来源于铝矾土的铝三水合物。然而,如果充分煅烧,那么可使用 α 氧化铝单水合物、假水铝矿或其它氧化铝三水合物。也可采用其它来源的氧化铝,包括粘土和铝醇盐。

[0044] 沸石为结晶铝硅酸盐组合物,其为微孔的并且具有由共角的 AlO_2 和 SiO_2 四面体形成的三维氧化物骨架。沸石特征在于具有均匀尺寸的孔开口,具有相当大离子交换能力和能够可逆地解吸附分散在整个晶体的内部空隙中的被吸附物而不显著使构成永久性沸石晶体结构的任何原子移位。本发明中可使用的沸石为孔开口为约 5 \AA 到约 10 \AA 的那些沸石。

[0045] 一般来说,沸石具有由以下经验式表示的组成:



[0047] M为具有“n”价的阳离子并且“b”具有约2到约500的值。优选的沸石为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比率为约2:1到约6:1的那些沸石和/或具有沸石X、八面沸石、沸石Y、沸石A、丝光沸石、ZSM-5、 β 和镁碱沸石的晶体结构的那些沸石。尤其优选的沸石为沸石X、沸石Y和沸石A。

[0048] 成形吸附剂的特别适用的组分为选自由碱金属、碱土金属及其混合物组成的群组的添加的金属组分。这种添加的金属组分是除存在于沸石的交换位点的金属阳离子(M)以外的。添加的金属可与M金属相同或不同。

[0049] 添加的金属的具体实例包括但不限于钠、钾、锂、铷、铯、钙、锶、镁、钡、锌和铜。添加的金属的来源(金属组分前体)可为在活化条件(参见下文)下分解金属氧化物的任何化合物。这些来源的实例为金属的硝酸盐、氢氧化物、羧酸盐、碳酸盐和氧化物。

[0050] 成形的吸附剂可通过以一定顺序合并三种组分来制备,该顺序提供在沸石中的添加的金属组分的量大于如果将相同量的金属添加到沸石和氧化铝的混合物的量。优选地避免有意使氧化铝与添加的金属接触的制备方法,使得仅沸石被加工而含有金属并且,因此,在初始加工期间仅沸石应含有添加的金属。然而,在如下所述的形成过程期间,不可避免的

是一定量的添加的金属将迁移到氧化铝中。然而,最终产物将为这样的,即在沸石中的添加的金属组分的量大于如果使相同量的初始金属与沸石和氧化铝的混合物接触。形成氧化铝-沸石复合材料的具体方法描述于前述专利中。

[0051] 每一个别吸附单元各自以吸附、解吸附和再生和冷却的循环操作。参考标号12和14分别表示在吸附和再生循环中的吸附单元。在吸附单元12中,使烯烃进料2通过单元的一个端部到另一端部,使得进料气体通过吸附剂并且烯烃产物4在接收进料的单元12的相对端部处离开单元12。产物4基本上不含任何杂质。如附图中所示,在再生循环期间,氮气或燃料气体进料16被引导到含有载有杂质的吸附剂(未示出)的单元14,并且经由含有从单元14中的吸附剂解吸附的杂质的管线18离开。在进入再生单元14之前,再生气体可通过加热器13或由在压缩期间压缩机29中的热来加热至恰当温度以用于加热吸附剂并促进杂质从吸附剂的解吸附。一旦含有杂质的再生气体离开单元14,气体在冷却器-敲落(knock-out)单元15中被冷却并水冷凝,并且然后可经由管线17(如果需要的话)被引导到压缩机19以在PSA系统20中加工。按需要,如上所述的加热和/或冷却也可通过与任何加工流进行热交换来实现。

[0052] PSA系统20还包括吸附剂单元22,其填充有颗粒吸附剂(未示出)。类似于TSA系统,PSA系统的每个床或单元按顺序加压/吸附和减压/再生循环操作。PSA方法通常在如Wagner的美国专利第3,430,418号中所示的多床系统中进行,该专利描述了具有至少四个床的系统。如一般已知和该专利中所描述,PSA方法通常在每个床中按包括如下的加工顺序的循环进行:(1)较高压力吸附,其中从床的产物末端释放产物流出物;(2)并流减压至中压,其中从其产物末端释放空隙空间气体;(3)逆流减压至低压;(4)净化;和(5)加压。在并流减压步骤期间释放的空隙空间气体通常用于压力均衡目的并用于在其较低解吸附压力下将净化气体提供到床。合适的吸附剂材料包括基于氧化铝或二氧化硅-氧化铝和沸石类型吸附剂的材料。一般来说,PSA吸附阶段的入口温度可在约25°C到270°C的范围内,优选地约25°C至200°C,并且也例示了50°C到150°C。可使用50psia到500psia,优选地50psia到250psia,并且进一步例示50psia到150psia的入口压力。

[0053] 示于附图中的为吸附单元22,其表示吸附和解吸附阶段两者。再次,参考附图,离开TSA系统10的现载有杂质的再生气体,并且在操作压力下,经由管线24被传送到PSA吸附剂单元22。在单元22的相对端部处(进料经由管线24从其进入)为经由管线26离开的不含杂质的干净再生气体。经由管线26的干净再生气体的一部分或全部可如上所述加热并用于经由管线16再生TSA吸附剂床14,其中干净再生气体可再次用于从在TSA10中的单元14中的吸附剂中解吸附杂质,并且循环再次开始。PSA系统20的操作压力可通过分别连接到管线17、26和28的一个或多个压缩机19、27和29实现。PSA系统20包括再生循环,其中在低压例如5psia至30psia,优选地15psia至25psia下,来自再生气体的杂质从单元22中的吸附剂中解吸附,并且经由管线30作为减压废气离开。如果吸附压力与解吸附压力的比率为至少2.0,那么是特别适用的。因此,根据本发明,用于再生TSA系统10的再生气体没有浪费,而是可连续再使用,所需的补充再生净化气体的量大大降低。如果未消除燃烧载有杂质的再生气体,那么这种降低还降低需要燃烧此类材料的允许方法所需的成本,并且可引起显著减少的污染问题。

[0054] 根据本发明加工的乙烯和/或丙烯流可经聚合以形成塑料组合物,例如聚烯烃,具

体地聚乙烯和聚丙烯。可使用用于形成如聚乙烯或聚丙烯的任何常规方法。催化方法是优选的。特别优选的是茂金属、齐格勒/纳塔 (Ziegler/Natta)、氧化铝和酸催化体系。参见,例如美国专利第3,258,455号;美国专利第3,305,538号;美国专利第3,364,190号;美国专利第5,892,079号;美国专利第4,659,685号;美国专利第4,076,698号;美国专利第3,645,992号;美国专利第4,302,565号;和美国专利第4,243,691号,每个专利的催化剂和方法描述明确地以引用的方式并入本文中。一般来说,这些方法涉及在有效形成聚烯烃产品的压力和温度下使乙烯或丙烯产品与形成聚烯烃的催化剂接触。

[0055] 在本发明的一个实施例中,乙烯和/或丙烯产品与茂金属催化剂接触以形成聚烯烃。期望地,聚烯烃形成方法在范围在约50°C和约320°C之间的温度下进行。反应可在低、中或高压(在约1巴到约3200巴范围内的任何压力)下进行。对于在溶液中进行的方法,可使用惰性稀释剂。在这种类型的操作中,期望的是压力在约10巴到约150巴的范围内,并且优选地在约120°C到约250°C的温度范围内。对于气相方法,优选的是温度一般在约60°C到120°C的范围内,并且操作压力为约5巴到约50巴。

[0056] 除了聚烯烃以外,可根据本发明加工,由乙烯、丙烯和C₄+烯烃(具体地丁烯)形成许多其它烯烃衍生物。根据本发明加工烯烃也可用于此类化合物的制造,如醛,如C₂-C₁₃一元羧酸的酸,如C₂-C₁₂一元醇的醇,由C₂-C₁₂一元羧酸和C₂-C₁₂一元醇制备的酯、直链 α 烯烃、乙酸乙烯酯、二氯化乙烯和氯乙烯、乙苯、环氧乙烷、异丙苯、丙烯醛、烯丙基氯、环氧丙烷、丙烯酸、乙烯-丙烯橡胶和丙烯腈以及乙烯和丙烯的三聚体和二聚体。C₄+烯烃,具体地丁烯,特别适合于醛、酸、醇、由C₅-C₁₃一元羧酸和C₅-C₁₃一元醇制备的酯和直链 α 烯烃的制造。

