

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3724840号  
(P3724840)

(45) 発行日 平成17年12月7日(2005. 12. 7)

(24) 登録日 平成17年9月30日(2005. 9. 30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C 1 O G 7/00  
C O 7 C 7/04  
C O 7 C 7/09  
C O 7 C 11/04  
C O 7 C 11/06C 1 O G 7/00  
C O 7 C 7/04  
C O 7 C 7/09  
C O 7 C 11/04  
C O 7 C 11/06

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-76356  
 (22) 出願日 平成7年3月31日(1995. 3. 31)  
 (65) 公開番号 特開平8-302360  
 (43) 公開日 平成8年11月19日(1996. 11. 19)  
 審査請求日 平成14年3月29日(2002. 3. 29)  
 (31) 優先権主張番号 221908  
 (32) 優先日 平成6年4月1日(1994. 4. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599057216  
 ケロッグ ブラウン アンド ルート, インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国テキサス, ヒューストン,  
 ジェファーソン アベニュー 601  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100090804  
 弁理士 歌門 章二  
 (74) 代理人 100088926  
 弁理士 長沼 暉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素流からのオレフィン回収法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタン及び水素を含有する軽質炭化水素流からオレフィンを回収する方法において、  
C<sub>2</sub>欠乏液体炭化水素調整用流を前記軽質炭化水素流へ注入し、調整された流れを形成し、

一連の冷却及び気・液分離工程によって前記調整された流れからオレフィンを凝縮し、回収し、そして

前記オレフィンからメタン及び水素を分離する、  
 工程からなるオレフィン回収法。

【請求項 2】

軽質炭化水素流が、クラッキング炉からの処理された流出物流からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

C<sub>2</sub>欠乏液体炭化水素調整用流が、乾燥器液体流からなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

C<sub>2</sub>欠乏液体炭化水素調整用流が、脱エタン化器塔底流からなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

C<sub>2</sub>欠乏液体炭化水素調整用流が、脱プロパン化器からの流れからなる、請求項 2 に記載の方法。

10

20

## 【請求項 6】

第一冷却器及び気・液分離器中で調整された流れからオレフィンを部分的に凝縮及び回収し、第一オレフィン欠乏蒸気流及び第一オレフィン凝縮物流を生成させ、連続的冷却及び分離工程で前記第一オレフィン欠乏蒸気流からオレフィンを凝縮させることを含む、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 7】

メタン分離工程が、脱メタン化器蒸留塔中でオレフィンからメタンを蒸留することを含む、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

第一オレフィン凝縮物流からメタン及びそれより軽質の成分を、メタン分離工程へ供給するためにストIPPINGする工程を更に含む、請求項 6 に記載の方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、オレフィンプラントでのオレフィン回収において、液体炭化水素調整用流をクラッキング炉流出物流中へ注入し、冷却のためのエネルギー消費量を減少させる、改良されたオレフィン回収法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

エチレンは極めて多種類の化学的生成物及びプラスチック生成物を製造する時の汎用的製造材料である。エチレンは工業的には水蒸気を存在させた炉中で炭化水素を熱分解することにより製造されているのが典型的である。或る範囲の成分を含む炉流出物流を精製し、乾燥して水を除去し、圧縮してオレフィン回収領域へ送り、エチレン及び他の凝縮可能な重質最終成分（エタン、プロピレン、プロパン等）を凝縮するのが典型的である。次にその凝縮した流れを蒸留して軽質成分（メタン及び水素）を除去し、精留して重質最終成分からエチレンを分離する。

20

## 【0003】

炉流出物流の組成範囲は、用いた炭化水素供給原料の種類を含めた幾つかの因子に依存する。3種類の異なった炭化水素供給原料を用い、エチレン形成が最大になるように操作した炉の流出物の代表的組成を、表 1 に与える。

30

## 【0004】

## 【表 1】

表 1

成分	流出物組成（モル％）		
	炉供給原料		
	エタン	プロパン	ナフサ
H <sub>2</sub>	35.9	20.5	15.8
CH <sub>4</sub>	6.5	27.8	26.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	34.3	32.0	33.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +	23.3	19.7	24.1

40

## 【0005】

上から分かるように、水素及びメタン軽質末端成分が、流出物の実質的部分を占める。これらの軽質末端成分は流れの露点温度に望ましくない影響を与える。高い濃度の水素及びメタンを含む流れからエチレン及び他の成分を凝縮するのには、大きな冷却(refrigerati

50

on) 力を必要とし、冷却はその方法で必要なエネルギーのかなりの部分を占める。更に、現存するプラントではエチレン冷却の有効性は限定されており、従ってエチレン生産量を増加する際の方法の障害になっている。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

プロピレン冷却 (propylene refrigeration) により一層多くの凝縮を達成するのに、存在する軽質末端成分のための埋め合わせを行うのが望ましいであろう。本出願人の知る限り炭化水素熱分解を用いた一連プラントでは、液体乾燥器、脱エタン化器及び (又は) 脱プロパン化器からの液体炭化水素、特に  $C_2$  欠乏液体炭化水素を、流れの露点温度を上昇させ、冷却エネルギー使用量を少なくし、エチレン冷却からプロピレン冷却へ冷却条件を移行させる目的で、反応器流出物流中へ再び注入することは未だ知られていない。

10

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

オレフィンプラントに冷却の殆どを入力する前に液体炭化水素を反応器流出物流中へ注入することにより、凝縮する流れの露点温度を上昇させ、冷却条件を比較的冷たいエチレン冷却から比較的暖かい (relatively warmer) プロピレン冷却へ移行させ、エネルギー使用量を減少させることができる。注入液体は、圧縮領域に続く炉流出物から凝縮した乾燥器液体、一連の冷却装置から回収された凝縮物、脱エタン化器及び (又は) 脱プロパン化器蒸留塔又はそれらの組合せから再循環された  $C_2$  欠乏生成物からなっているもよい。更に、液体炭化水素は、工程へ導入されたプロパン及び (又は) プロピレンの如き外部源から導入してもよい。

20

【 0 0 0 8 】

一つの態様として、本発明は、水素及びメタンを含有する軽質炭化水素のどのような流れからでもオレフィンを回収する方法を与えるが、適切に処理されたクラッキング炉流出物流であるのが好ましい。一つの工程として、液体炭化水素調整用流を流出物流中へ注入し、調整された流れを形成する。別の工程として、調整された流れからのオレフィンを、一連の冷却及び気・液分離工程によって凝縮及び回収する。凝縮したオレフィンを更にメタン分離器で処理し、メタンと水素を分離する。液体炭化水素調整用流は、乾燥器液体流、 $C_2$  欠乏脱エタン化器塔底流、 $C_2$  欠乏脱プロパン化器塔頂流又は塔底流、又はそれらの組合せからなる。調整された流れ中のオレフィン及び一層重質の成分は、プロピレンを冷却剤とする第一 (primary) 冷却及び気・液分離工程で部分的に凝縮及び回収し、第一欠乏蒸気流及び第一オレフィン凝縮物流を形成するのが好ましい。第一オレフィン欠乏蒸気流からのオレフィンを、次に連続的冷却及び分離工程で更に凝縮する。

30

【 0 0 0 9 】

好ましい態様として、メタン分離器は脱メタン化器蒸留塔からなっているもよい。第一凝縮オレフィン流は、プレストリッパー中でメタン及び一層軽質の成分をストリッピングするか、又は脱メタン化器蒸留工程へ送ってもよい。

【 0 0 1 0 】

本発明の方法は、脱プロパン化器を最初にした構成 (depropanizer-first arrangement) で実施することもできる。脱プロパン化器を最初にした構成では、処理された炉流出物流から  $C_4$  成分を、液体注入工程より前に実質的に分離する。脱プロパン化器を最初にした構成では、第一オレフィン流出物流をプレストリッパーでストリッピングし、オレフィンに富む凝縮物流及び第二オレフィン欠乏蒸気流を生成させるのが好ましい。そのオレフィンに富む凝縮物流は、次に脱エタン化器へ送る。第二オレフィン欠乏蒸気流はメタン分離器へ送る。

40

【 0 0 1 1 】

別の態様として、本発明は、炭化水素をクラッキングし、水素及びオレフィンを含む流出物流を生成する炉装置を有するオレフィンプラントを与える。そのプラントは液体炭化水素調整用流を流出物流中へ注入し、蒸気含有量が低くなった第一冷却剤温度の調整された流れを生成させるための導管を有する。一連のカスケード型凝縮器及び気・液分離器を適

50

用して、調整された流れからオレフィン凝縮及び回収する。プラントは、凝縮されたオレフィンからメタンを除去するための脱メタン化器蒸留塔の如きメタン分離器、及び一つ以上のカスケード型凝縮器へ第一冷却剤を供給するための冷却系も含む。オレフィンプラントは、液体注入導管より上流に炉流出物流処理装置を有するのが好ましい。その処理装置は、クーラー、チラー、酸性ガス除去装置、又はそれらの組合せと任意に連なったコンプレッサー及び乾燥器を有する。オレフィンプラントは、調整された流れからオレフィンを部分的に凝縮し、カスケード型凝縮器及び分離器へ供給するための第一欠乏蒸気流を生成させるための第一気・液分離器を操作上伴った第一凝縮器を有するのが好ましい。

【0012】

オレフィンプラントは、脱エタン化器を最初にするか、又は脱プロパン化器を最初にした方式を用いることができる。即ち、プラントは、処理された炉流出物から、夫々 $C_2$ 又は $C_3$ 及び一層重質の成分を液体炭化水素調整用導管より前に実質的に分離するための蒸留装置を有することができる。

10

【0013】

オレフィンプラントの別の態様として、炉流出物流の一部分からオレフィンを、冷却したオレフィン欠乏蒸気及び回収された水素及びメタン流に対し熱交換することにより部分的に凝縮するための一連のカスケード型クロス交換器を配備するのが好ましい。オレフィン欠乏蒸気を膨張し、更に冷却するために膨張器を配備し、冷却されたオレフィン欠乏蒸気及び回収された水素及びメタン流を熱交換媒体としてクロス交換器へ送るための導管を配備するのが好ましい。

20

【0014】

本発明の更に別の態様として、オレフィンを含有するクラッキング炉流出物流からオレフィンを回収するための方法の改良を与える。その方法は、第一冷却機中で炉流出物流からオレフィン及び一層重質の成分を部分的に凝縮し、第一気・液分離器で凝縮オレフィン及び欠乏蒸気を回収し、一連の第二冷却及び気・液分離工程によって前記欠乏蒸気流からオレフィンを凝縮及び回収し、そして前記回収オレフィンを脱メタン化器で蒸留することを含めた一連の冷却及び気・液分離工程によって炉流出物流からオレフィンを凝縮及び回収する諸工程を有する。改良は、液体炭化水素調整用流を、オレフィン凝縮工程前に炉流出物流に注入する工程からなる。

【0015】

30

〔本発明の詳細な説明〕

本発明では、種々の工程装置（例えば、圧縮装置、脱エタン化器、脱プロパン化器、冷却連続装置、等）からの凝縮された液体炭化水素を、冷却連続装置のメタン分離装置よりも上流の一つ以上の点で再び注入し、流れの調整を行い、プロピレンによる冷却の如き比較的暖かい温度の冷却剤によって凝縮する液体の量を増大することができる。

【0016】

図1～2に関し、同じ参照番号は同じ部品を示しており、本発明のオレフィン製造プラント10は反応管（図示されていない）を有するクラッキング炉12、及びエタン、プロパン、ブタン、ナフサ、軽油、他の石油留分、又はそれらの組合せの如き炭化水素供給原料を導入するための供給導管14を有する。石油化学技術分野でよく知られているように、炭化水素供給原料は慣用的に水蒸気存在下で熱分解することによりクラッキングし、エチレン、プロピレン、ブタジエン等の如きオレフィンを含むそのままの多成分流出物流16を生成する。その粗流出物流16は、水素、水蒸気、及び或る範囲の炭化水素反応物、及びメタン、エタン、プロパン、ブタン等を含めた副生成物も含む。粗流出物流16は、供給原料の種類、水蒸気含有量、転化速度、及び炉温度、圧力、滞留時間、シビリティー等を含めた幾つかの因子に依存する組成及び収率を有する。

40

【0017】

炉12での製造に続き、粗流出物流16を、一般に水蒸気発生及び（又は）水及び（又は）炭化水素流による一つ以上の急冷により熱回収領域18で冷却し、その場合、工程の熱を他の用途のために回収することができる。粗急冷流出物20を、第一精留冷却領域（図

50

示されていない)で任意に蒸留し、重質留分を分離し、水蒸気凝縮物を除去(knock out)する。第一精留及び(又は)冷却急冷工程に続き、蒸気を第一圧縮領域21で圧縮し、酸性ガス除去領域22に適した圧力、もし必要ならば、 $H_2S$ 及び $CO_2$ を除去するのに適した圧力にする。酸性ガス除去領域22は、一般に苛性及び(又は)アミンの如き薬剤を用いた慣用的洗浄器からなる。脱硫された流出物を、次に第二圧縮領域23で圧縮し、後の低温オレフィン回収に適した圧力、典型的には2.0~約5.0MPaの最終圧力にする。ここで用いる全ての圧力はゲージ圧力であることを示さない限り、絶対圧力で示してある。圧縮及び酸性ガス除去に続き、そのガスを一般に乾燥し、分子篩の如き乾燥剤を用いて、例えば、後の冷却中に氷又は水和物を形成しないように乾燥器24中で、残留水を除去する。このようにして硫黄及び水を除去するために処理し、圧縮した乾燥炉流出蒸気流26を、オレフィン回収連続装置27へ通す。下に記述するようなオレフィン回収連続装置では、処理された炉流出物流26を、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、等を含む種々の成分に分離するのが典型的である。

10

#### 【0018】

本発明を実施する際、処理された炉流出物流26を、液体炭化水素調整用流を注入することにより、プロピレン冷却の如き比較的暖かい温度の冷却剤によるオレフィン回収を向上させるために調整する。調整用流は、殆どが $C_3$ 及び一層重質の成分からなるどのような液体炭化水素工程流からなってもよい。入手できるそのような一つの液体炭化水素流には、圧搾中及び(又は)第一精留中に生じ、乾燥器24中で乾燥した炭化水素液体からなる乾燥器液体流30が含まれる。付加的液体炭化水素調整用流は、オレフィン分離のための処理に続き回収された $C_2$ 欠乏流である。

20

#### 【0019】

図1から分かるように、乾燥器液体流30及び(又は)下流のオレフィン回収連続装置27から再循環された液体炭化水素流31を、処理された流出物流26中へ再び注入し、冷却連続装置34への供給物としての調整された流れ32を形成する。再循環され、再び注入された液体炭化水素流(単数又は複数)の全量は、暖かい冷却(warmer refrigeration)による液体の除去を向上させるのに充分であるべきであるが、下流の分離装置及びそれに付随する熱交換器の大きさを過度に増大する程大きくてはいけない。

#### 【0020】

調整した流れ32を、カスケード型冷却連続装置34中で、他の工程流及び(又は)プロピレン及びエチレンの如き冷却剤によって、一連のカスケード型凝縮段階を用いて冷却する。各ノックアウト(knock-out)ドラム中で凝縮物を蒸気から分離し、残留ガスを更に処理するために、例えば更に別の凝縮、冷却エネルギーの回収及び(又は)水素回収のために送る。三つ以上のカスケード型冷却段階を用いるのが典型的である。凝縮工程中の冷却は、一般に一つ以上の低温工程流に対する熱交換のための工程クロス交換器と、冷却剤に対する熱交換のための冷却凝縮器との間で分割されている(が、必ずしもそうである必要はない)。工程クロス交換器と冷却凝縮器との間の分割の比率は、低温工程流(単数又は複数)から得られる冷却の量に依存する。

30

#### 【0021】

冷却連続装置34から回収された水素に富む軽質末端蒸気流36は、燃料として、又は水素回収のために用いられるのが典型的である。冷却連続装置34の種々のカスケード型段階で形成された幾つかの $C_{2+}$ 凝縮物流38、40、42は、メタン分離装置44へ送り、その装置は、残留軽質末端成分(メタン及び水素)を分離するための脱メタン化器蒸留塔であるのが好ましい。メタン及び残留水素流46は塔頂から取り出し、燃料として用いることもできる。 $C_{2+}$ 塔底流48は脱エタン化器50へ送る。脱エタン化器50中で $C_2'$ を $C_{3+}$ 成分から分離する。 $C_2'$ 流52は、塔頂からエチレン・エタンスプリッター54へ送り、塔頂エチレン生成物流55と、塔底生成物流として回収されるエタン流53に精留する。

40

#### 【0022】

$C_{3+}$ 成分を含む脱エタン化器塔底流56、又は別の $C_2$ 欠乏脱エタン化器側流(図示され

50

ていない)の一部分を、液体炭化水素調整用流31として再循環し、処理された炉流出物流26へ再び注入する。再循環されなかった脱エタン化器塔底流は、導管58を通して脱プロパン化器59へ送ってもよい。脱プロパン化器59では、 $C_3$ 'を $C_{4+}$ 成分から分離する。 $C_3$ '流60は、塔頂プロピレン生成物流64を分割するためプロピレン・プロパンスプリッター62へ送ってもよい。脱プロパン化器59から取り出された $C_{4+}$ 成分塔底流66は、当分野でよく知られているように、一層重質の成分を更に精留し、回収するために供給してもよい。

#### 【0023】

調整工程、冷却連続装置34及びメタン分離装置44の操作は、図2に一層詳細に示されている。冷却連続装置34は、第一冷却剤として工程流及び(又は)液体プロピレンを用いた第一冷却及び気・液分離段階Aを有する。段階Aで凝縮しなかった蒸気は、エチレンを主たる冷却剤とする付加的カスケード型冷却及び分離段階B及びCへ送る。

10

#### 【0024】

第一分離段階Aは、一つ以上の下流の精留塔(エチレン・エタンスプリッターのようなもの)のリボイラーを有する一つ以上のクロス交換器前冷却器(図示されていない)を含んでいてもよい。ガス流26の一部分、一般には少量を導管106を通してクロス交換器104へ送り、残りの部分を好ましくは液体炭化水素流30、31と共に注入し、調整された流れ108を形成させ、プロピレン冷却によるオレフィン凝縮を増大する。調整された流れ108を、次に第一凝縮器110へ送り、そこから凝縮可能なオレフィン成分を部分的に凝縮する。凝縮器110及びクロス交換器104からの冷却された流れを一緒にし、導管112を通して第一気・液分離器ドラム114へ送る。

20

#### 【0025】

第一気・液分離器ドラム114への混合相供給物の冷却及び調整は、一般に導管30及び31から注入する前又は後での導管26中での冷却を含め、どのような順序で行ってもよい。調整された流れ112は低レベル冷却剤、例えばプロピレン冷却剤により可能な最も低い温度(通常-37~-40)にあり、最も高い経済的量の再注入液体を含む場合、分離器ドラム114からの凝縮していない蒸気量は最低になっており、高レベルの冷却剤、例えばエチレン冷却剤は少なくてもよい。

#### 【0026】

第一ドラム114の底からのオレフィン凝縮物を導管38を通して脱エタン化器44の比較的低い供給点118へ送る。ドラム114からのオレフィンに乏しい蒸気を導管120を通して、エチレン冷却剤を用いている第二凝縮段階Bへ送る。第一Aと同様に、導管126を通して第二クロス交換器冷却器124へ送る部分と、残りの導管128を通して凝縮器130及び132へ送る部分とに分ける。このように冷却され、部分的に凝縮した分割流を再び一緒にし、導管134を通して第二気・液分離器ドラム136へ送る。第二ドラム136から分離された凝縮物を、導管40を通り脱メタン化器44の中間供給点140へ送る。

30

#### 【0027】

凝縮器130は、約-63のエチレン冷却剤に相当する-60の程度の温度で操作されるのが典型的である。凝縮器132は、約-86のエチレン冷却剤に相当する-83の程度の温度で操作されるのが典型的である。第二凝縮段階Bの圧力は、第一凝縮段階Aの圧力(2.0~5.0MPa)と同様であるのが好ましい。

40

#### 【0028】

第二ドラム136からの蒸気を導管142を通して最終凝縮段階Cへ導入し、そこでは主たる冷却剤は最も低レベルのエチレン冷却剤及び(又は)一つ以上の低温工程ガス流であるのが好ましい。ドラム136からの蒸気は、全て第三クロス交換器144へ送るのが好ましく、そこではメタンの殆ど、及び $C_2$ 及び一層重質の凝縮可能な残留成分の本質的に全てを、エチレン冷却剤及び冷却された工程ガス流、例えばオレフィン回収工程で凝縮しなかった軽質末端成分との熱交換により凝縮する。クロス交換器144からの部分的に凝縮した冷却流146を、第三気・液分離器ドラム148へ送る。第三ドラム148で分離

50

された凝縮物流 1 4 9 は、先ず冷却用液体としてクロス交換器 1 4 4 を通過させるのが好ましい。部分的に加熱された第三凝縮物流を、次に導管 4 2 を通って脱メタン化器 4 4 の比較的高い供給点 1 5 0 へ供給する。

【 0 0 2 9 】

本発明の別の態様として、分離段階 B 及び C で、上で述べたクロス交換器 1 2 4 及び 1 4 4 の代わりにデフレグメーター (dephlegmator) 型装置を用いてもよい。

【 0 0 3 0 】

当分野で知られている脱メタン化器 4 4 は、例えば充填成形体 (packing shape) 又は皿 (tray) の如き慣用的内部蒸気 / 液体接触装置を含む蒸留塔にすることもできる。皿の全大きさ及び数は、標準的設計条件により決定され、それらの条件は幾つかの凝縮供給物の組成に依存する。第 2 図に示した脱メタン化器は、カスケード型凝縮器と実質的に同じ圧力で操作し、エチレン冷却剤を用いた塔頂部分凝縮器 1 5 2 により還流液体を与えることができるようにする。別法として、脱メタン化器はメタン冷却剤を用いて一層低い圧力で操作してもよい。脱メタン化器 4 4 からの塔頂蒸気は、導管 1 5 4 を通って凝縮器 1 5 2 へ送り、そこではエチレン冷却剤を用いて凝縮可能な成分を凝縮するのが好ましい。部分的に凝縮した脱メタン化器塔頂流を、凝縮物ロックアウトドラム 1 5 6 へ送る。塔頂流から回収された凝縮物を、還流液体として導管 1 5 8 を通り脱メタン化器 4 4 へ再循環する。オレフィン及び重質成分液体から分離された軽質末端成分 (殆どメタン) からなる低温塔頂蒸気成分を、膨張段階 1 7 2 で膨張させるか、又はさせずに、冷却用媒体としてクロス交換器の冷却器 1 4 4、1 2 4、及び (又は) 1 0 4 へ送り、冷却用エネルギーの一部を再び捕捉する。脱メタン化器 4 4 を操作するためにどのような圧力でも用いることができ、還流を与える種々の他の方法を本発明で用いることができることに注意されたい。また、塔頂部分凝縮器 1 5 2 により与えられる過剰の還流を、交換器 1 4 4 の冷却剤として用いることもできる。

【 0 0 3 1 】

蒸気還流のための脱メタン化器気化熱の大部分は、リボイラー (図示されていない) により与えられている。脱メタン化器リボイラーは、プロピレン冷却剤の如き慣用的低温加熱媒体を用いて冷却エネルギーを回収することができる。

【 0 0 3 2 】

脱メタン化器 4 4 からのオレフィン及び重質末端成分からなる塔底液体を、導管 4 8 を通り、図 1 に示すような慣用的精製領域中の、上で述べたような脱エタン化器 5 0、C<sub>2</sub> スプリッター 5 4、脱プロパン化器 5 9 等を含む個々の構成装置へ送り、精留する。

【 0 0 3 3 】

第三ドラム 1 4 8 からの凝縮できない低温蒸気は、典型的には約 - 1 3 5 の初期温度の水素からなり、例えば一つ以上のカスケード型冷却領域 (図示されていない) 中で更に処理して水素の純度を向上させるようにしてもよい。そのような付加的処理を行い又は行わずに、その蒸気をカスケード式で冷却用媒体としてクロス交換器 1 0 4、1 2 4、1 4 4 で用いるのが好ましい。第三ドラム 1 4 8 からの蒸気を導管 1 6 0 を通り、冷却用媒体としてクロス交換器 1 4 4 に通し、次に導管 1 6 2 及び 1 6 4 を通り、冷却用媒体としてクロス交換器 1 2 4 に通す。しかし、流れ 1 6 2 の一部分又は全てを導管 1 6 6 を通って送り、脱メタン化器 4 4 からの主にメタンと幾らかの水素及び一酸化炭素からなる導管 1 6 8 中の低温軽質末端ガス流と一緒にしてもよい。一緒にした流れ 1 7 0 を、例えばタービン膨張器 1 7 2 で約 0 . 5 MPa の圧力まで膨張させることにより更に冷却し、その流れの冷却能力を増大し、膨張から動力を回収することができる。導管 1 6 6 へそらす流れ 1 6 2 の割合は、一般に冷却工程の標準的工学的概念に従った冷却バランスに依存する。

【 0 0 3 4 】

膨張器 1 7 2 からの膨張し、冷却された流れを、付加的冷却用媒体としてクロス交換器 1 4 4 へ導管 1 7 4 を通って送り、次に導管 1 7 6 を通って交換器 1 2 4 へ送り、導管 1 7 8 を通って交換器 1 0 4 へ送る。膨張器 1 7 2 からの膨張冷却した流れの少なくとも一部分は、凝縮器 1 5 2 の下流で、ロックアウトドラム 1 5 6 の上流に位置する交換器装置 (

10

20

30

40

50

図示されていない)中の脱メタン化器44からの塔頂蒸気のための付加的冷却用媒体として用いることもできる。メタンに富む燃料ガスを導管180中に回収する。導管162からの残留水素を導管164を通してクロス交換器124へ冷却用媒体として送るのが好ましく、導管182を通してクロス交換器104へ送り、導管184中に水素に富む生成物を与える。

#### 【0035】

本発明のオレフィン回収法は、任意的膜分離器装置200を含むことができる。膜分離器は、炉流出物流中に含まれている水素の実質的部分を排除することができる(代表的組成については表1参照)。膜分離器装置200は、出来るだけ早く流出物流露点温度を上昇させるために主要な冷却入力の前に冷却工程34の最初の所に配置するのが好ましい。膜分離器200は、本発明のオレフィン回収法の中の他の場所に配置してもよいが、第一凝縮物分離ドラム114に続く位置が好ましい。何故なら大部分の $C_2$ 及び一層重質の成分が既に凝縮除去されているので、水素の分圧が一層高く、全流量が低いからである。水素排除に続き、生成した水素欠乏流を更にプロピレン冷却剤により冷却し、更に液体を離脱させた後、続くカスケード型冷却段階B、Cへ送る。

#### 【0036】

図2から分かるように、第一ドラム114からの水素に富む蒸気の全て又は一部分を導管120から導管202を経て膜分離器200へ送る。弁203a及び203bは膜分離器200への流れを制御する。しかし、膜分離器200の前に、ドラム114からの蒸気は、一般に適当な膜操作条件まで加熱する。導管202中の蒸気は、最初に先ず水素欠乏不透過流206に対する熱交換によりクロス交換器204中で、次に例えば水蒸気又は熱水の如き適当な加熱媒体に対する熱交換により加熱器208中で加熱するのが好ましい。

#### 【0037】

膜分離器は、水素に対しては実質的に透過性であるが、エチレン及び一層重質の炭化水素に対しては実質的に不透過性の膜装置からなってもよい。膜は、工程流との両立性、膜を通る高い圧力差に耐える構造的強度、与えられた分離パラメーターに対する適切な流量等を含めた他の適当な特性をもつべきである。適当な膜装置は、例えばUOP、ハイドラノウティクス(Hydranautics)、東レ、東洋紡、デュボン、ペルマセプ(Permasep)、アッシ(Aschi)、エルテック・システムズ(Eltech Systems)、オクシデンタル・ケミカルズ(Occidental Chemicals)、オキシテック・システムズ(Oxytech Systems)、モンサント(Monsanto)、メダル(Medal)、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)、W.R.グレース(Grace)、セパレックス(Separex)、デルター・エンジニアリング(Delta Engineering)、ウベ(Ube)等のような種々の製造業者から種々の商標名で市販されている。水素に富む透過流が導管210を経て得られる。膜分離器を透過しなかったガスは導管206中に存在する。更に、膜による水素分離装置200に関する情報は、本願と同じ日に出願され、同じ譲受け人に譲渡されているベルマ(Verma)その他による「オレフィン回収法」(Olefin Recovery Method)と言う米国特許出願Serial No. \_\_\_\_\_ (これは参考のためにここに入れてある)に記載されている。

#### 【0038】

交換器204からの水素欠乏流を導管211を通して膜分離後(posp-membrana)凝縮器212へ送り、更に冷却及び液体の凝縮を行う。膜分離後凝縮器212も、-40℃かそれより暖かいプロピレン冷却剤によって冷却するのが好ましく、得られた部分的に凝縮した流れは、導管214を通り、膜分離後の気・液分離ドラム216へ流すのが好ましい。ドラム216からの凝縮物は、一般に第一段階ドラム114からの凝縮物よりも低い泡立ち点を有し、導管218を通して脱メタン化器44の下方中間供給点220へ送る。ドラム216からの蒸気は、導管224を通して第二凝縮段階Bへ供給する。別法として、ドラム216を迂回し、凝縮器212からの流出物を直接第二凝縮段階Bへ供給してもよい。

#### 【0039】

膜分離器は、処理装置即ち、乾燥器24と脱メタン化器塔44との間のどこかに配置してもよい。脱プロパン化器を最初にした方式又は脱エタン化器を最初にした方式又は両者を

10

20

30

40

50



最初にした方式を用いた場合、膜分離器装置 200 は、脱プロパン化器及び（又は）脱エタン化器の後に置くのが好ましい。

#### 【0040】

本発明を実施する際、中間脱メタン化器凝縮器（図示されていない）を用いて低温蒸留の全エネルギー効率を増大し、液体炭化水素再注入及び（又は）膜による水素分離を用いることにより実現されるエネルギーの節約を増大することができる。一番下の供給点 118 に隣接した中間凝縮器を用いることにより、塔頂凝縮器 152 から一層高い温度で作動する中間凝縮器へ凝縮冷却負荷(duty)を移行させることにより、蒸留塔 44 のエネルギー効率を改良することができる。従って、一層品質の低い冷却剤を中間凝縮器のための冷却媒体として用い、一層低温の冷却剤を必要とする塔頂凝縮器 152 の冷却負荷を減少させることができる。

10

#### 【0041】

他の任意的特徴として第一段階凝縮物流 38 は、第一ドラム 114 から脱メタン化器供給物プレストリッパー塔（図示されていない）を経て脱メタン化器 44 へ供給することができる。プロピレン冷却剤を用いて約 - 37 で操作するのが好ましい塔頂プレストリッパー凝縮器（図示されていない）は、プレストリッパーへの液体還流を与える。プレストリッパーを出る塔頂オレフィン流（図示されていない）は、次に脱メタン化器 44 へ送られる。 $C_2+$ 重質成分からなる塔底流（図示されていない）を、プレストリッパー（図示されていない）から取り出し、更に処理する。

#### 【0042】

20

プレストリッパーの代わりに、第一凝縮物分離ドラム 114 からの脱メタン化器 44 への凝縮供給物を予備冷却(subcool)してもよい。

#### 【0043】

膜分離器を用いる場合、第一ドラム 114（又は他の液体炭化水素源のいずれか）からの炭化水素液体を、プロピレン冷却剤による付加的冷却の前に、導管 222 を通って再び水素欠乏流 211 中へ注入することができる。更に、膜ドラム 216 からの凝縮物を、脱メタン化器 44 へ供給する前に、プレストリッピングするか且つ（又は）予備冷却してもよい。

#### 【0044】

本発明を次の実施例を参照して更に記述する。

30

#### 【0045】

##### 【実施例】

##### 例 1

エタン、プロパン及びナフサを供給原料として用い、本発明の冷却連続装置 34（脱メタン化器及び脱エタン化器を含む）についてコンピューター・シミュレーションを行った。シミュレーション・パラメーターには、夫々の場合、及び供給原料の種類について、プロピレン冷却によって除去されるオレフィンの相対的程度を決定するための、圧縮領域乾燥器液体の再注入及び（又は）水素再注入が含まれる。水素再注入装置を用いる場合、第一段階ドラム液体の再注入も考慮する。標準化したエチレン法工程図は、別の - 100 エチレン冷却凝縮器、及び冷却段階 B と C との間のドラムを含んでいる四段階冷却連続装置を用いた点を除いては図 1 及び図 2 の脱メタン化器を最初にした方式に基づいている。含まれる供給原料に対する収率は、実際のプラントの結果に基づいている。標準的シミュレーション法を用いた。

40

#### 【0046】

シミュレーション・パラメーターには、 $680 \times 10^6$  kg / 年 ( $1.5 \times 10^9$  lb / 年) の生産量及び約 0.5 % の水素排除流 210 中に許容可能なエチレン損失率が含まれる。圧縮領域に続く導入流 26 の圧力は約 4.2 MPa (600 psia) である。三つの供給原料についての導入流の大略の組成を上表 1 に与える。エタン供給原料の場合の膜導入流の組成を表 2 に与える。

#### 【0047】

50

【表 2】

表 2

成分	濃度 (モル%)
H <sub>2</sub>	52.97
CO	0.06
C1	8.04
C <sub>2</sub>	38.72
C <sub>3</sub>	0.17
C <sub>4+</sub>	0.04

10

## 【0048】

典型的な市販されている中空繊維膜を仮定した。膜操作温度は、製造業者の推奨する最高温度よりも僅かに低く設定した。排除された水素が、存在する燃料ヘッダー (header) に圧縮せずに供給できるように、最低の排除水素圧力に設定した。

## 【0049】

三つの供給原料に対する第一凝縮段階でのプロピレンにより凝縮される液体の量を、シミュレートした三つの場合について表 3 に与える。エタン供給原料の場合を除き、コンプレッサー領域の乾燥器液体再注入を仮定した。その場合には、凝縮液体の量が少なくても経済的にはならないであろう。

20

## 【0050】

第一凝縮段階 A でプロピレン冷却剤により離脱 (dropout) される液体の量は、入って来る流れを圧縮し、コンプレッサー領域の乾燥器液体を再注入することにより、プロパン及びナフサ供給原料については増大した。

## 【0051】

エタンの場合については、プロピレンによって離脱される液体を増大するのに、膜は最も重要な因子である。プロパン及びナフサの場合、膜は、一つにはコンプレッサー領域からの乾燥した液体の再注入が第一ドラム中の液体を離脱させるのに非常に有効であると言うことのため、第一凝縮段階でプロピレン冷却剤による液体離脱量を増大するのに比較的僅かな効果しかもたない。しかし、これら二つの場合についてプロピレンにより離脱される液体の量は、第一ドラム液体を再注入することにより著しく増大する。

30

## 【0052】

## 【表 3】

表 3

構成	第一ドラム 114離脱液体 (kg/hr)	膜ドラム216 離脱液体 (kg/hr)	基本に対する 離脱液体の増 加(kg/hr)	第一ドラム114 再注入による 離脱液体の増 加(kg/hr)
エタン供給原料*				
膜分離器無し (基本)	82,570	--	--	--
膜分離器使用	87,020	45,120	49,570	--
膜分離器及び 第一ドラム114 再注入使用	87,020	136,580	54,010	4440
プロパン供給原料				
膜分離器無し (基本)	127,820	--	--	--
膜分離器使用	131,090	5320	8590	--
膜分離器及び 第一ドラム114 再注入使用	131,090	152,200	24,380	15,790
ナフサ供給原料				
膜分離器無し (基本)	156,220	--	--	--
膜分離器使用	159,390	2170	5340	--
膜分離器及び 第一ドラム114 再注入使用	159,390	177,200	20,980	15,640

\* 乾燥器液体再注入無し。

### 【 0 0 5 3 】

例 2 ~ 4

例 1 で行ったシミュレーションと同様なオレフィンプラントのコンピューター・シミュレーションを行い、 $C_2$  欠乏脱エタン化器塔底液体流 3 1 を、処理した炉流出物流 2 6 中へ再注入することによる冷却動力節減量を決定した。但しこの研究の基本は 8 0 / 2 0 エタン / プロパン供給原料を用いたエチレンプラントに対するものであり、生産量は  $4 5 0 \times 1 0^6$  k g / 年であった。基本の付加的シミュレーション条件は、3 - ドラム脱メタン化器を最初とする冷却連続装置及び乾燥器液体再注入を仮定した。

### 【 0 0 5 4 】

シミュレーションの例として、脱エタン化器塔底物からの液体を、0 k g / 時 (例 2 )、1 8 , 2 0 0 k g / 時 ( 4 0 , 0 0 0 l b / 時、例 3 )、及び 3 6 , 4 0 0 k g / 時 ( 8 0 , 0 0 0 l b / 時、例 4 ) の再注入速度で脱メタン化器を最初とする冷却連続装置の前端へ再循環した。脱エタン化器塔底液体をポンプで送り、1 5 へ冷却し、次に乾燥器液

10

20

30

40

50

体と混合し、然る後、再注入した。冷却水及び低温プロピレン蒸気を冷却用媒体として用いた。

【 0 0 5 5 】

必要な動力条件についての結果を表 4 に与える。過剰の液体（脱エタン化器塔底物からの）により、 $C_2$  スプリッタークロス交換器リボイラー（冷却連続装置の前に位置する）及びプロピレン冷却凝縮器の両方を含めた第一ドラム前に冷却することにより一層多くの  $C_2$  ' が凝縮した。従って、第一ドラム（ - 3 7 ）からの液体は、一層多くの  $C_2$  ' を多く含んでおり、エチレン冷却により凝縮される  $C_2$  ' はかなり減少した。このことは必要なエチレン冷却負荷及び動力を減少する。 - 4 0 プロピレン冷却によるエチレン冷却凝縮負荷も減少する。

10

【 0 0 5 6 】

脱エタン化器塔底液体再循環の使用は、操作条件の幾つかの変化を与える結果になる。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

表 4

工程装置 (冷却水準及び型)	例 2	例 3	例 4
	脱エタン化器塔底物再循環量(kg/hr)		
	0	18,200	36,400
	熱負荷(MMKcal/hr)		
凝縮器 (12℃、PR)	1.37		1.37
凝縮器110 (-40℃、PR)	29.38		26.96
凝縮器130 (-60℃、ER)	2.16		1.20
凝縮器132 (-83℃、ER)	1.84		1.37
正味C <sub>2</sub> ストリッパー リボイラー (-11/-18℃)	10.06		7.00
脱エタン化器凝縮器	2.73		3.52
脱メタン化器ストリッパー リボイラー合計 (27℃)	2.35		4.24
脱メタン化器凝縮器156 (-100℃、ER)	0.77		0.71
脱メタン化器リボイラー (9℃)	2.66		1.95
	動力 (kW)		
ER	2011	1715	1506
PR	13523	13175	13078
合計	15534	14890	14584
差	-	644	950
再循環ポンプ	-	24	48
正味の差 (節減)	-	620	902

PR = プロピレン冷却

ER = エチレン冷却

## 【 0 0 5 8 】

脱メタン化器ストリッパー塔底物温度は、16 ~ 27 に増大する。従って、リボイル負荷の全てがプロピレン冷却による予備冷却のために用いられる訳ではない。増大した液体流量は脱メタン化器ストリッパーの大きさを潜在的に増大することができる。

## 【 0 0 5 9 】

脱エタン化器凝縮器負荷は、2.91 ~ 3.52 MMkcal / 時へ増大する。しかし、このことは、必要な還流速度を20%増大させるが、蒸気流は僅か4%しか増大しない。塔底脱エタン化器リボイル負荷は、4.0 MMkcal / 時の固定側流リボイル負荷に対して2.54から4.06 MMkcal / 時へ増大する。このことは、一層大きな側流リボイル負荷又は一層大きな供給物予熱が可能になるので、脱エタン化器のための最適形状とすることはできないであろう。また、液体再循環流を取り出す好ましい点は、塔底から

10

20

30

40

50

側流取出点までに变化させることができる。塔底温度は 74 から変化せず、従って汚染が増大することはない。

【0060】

エチレン冷却コンプレッサー動力は、25%だけ減少する。プロピレン冷却コンプレッサーも減少する。この方式は、エチレン冷却の有効性が方法の限定因子になっている場合の障害の除去に役立つ。冷却連続装置の中の温度が低いため、液体再循環流による汚染が増大することはない。炉流出流を調整するための脱エタン化器液体流の再循環は、現存するプラントのエネルギー節減を増大し、且つ又は限定されたエチレン冷却の有効性による障害を減少させるのに効率的な方法である。

【0061】

本発明のオレフィン回収法を前記記述及び実施例によって例示してきた。前記記述は例示のためで本発明を限定するものではない。なぜなら、それらを見て当業者には多くの変更が明らかになるからである。特許請求の範囲及びその本質に入るそのような変更は全て特許請求の範囲に包含されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】液体炭化水素調整用流を冷却連続装置に注入することを含めた本発明のエチレンプラントの工程図で、この場合前記調整用流は、脱エタン化器からの $C_2$  欠乏流及び（又は）コンプレッサー領域からの乾燥器液体からなり、プラントは脱メタン化器を最初とする構成を有する。

【図2】膜水分離器装置を含めた、図1のエチレンプラントの冷却連続装置の概略的工程図である。

【符号の説明】

- 10 オレフィン製造プラント
- 12 クラッキング炉
- 18 熱回収領域
- 21 第一圧縮領域
- 22 酸性ガス除去領域
- 23 第二圧縮領域
- 24 乾燥器
- 24 乾燥器
- 27 オレフィン回収連続装置
- 34 冷却連続装置
- 44 メタン分離装置（脱メタン化器）
- 50 脱エタン化器
- 54 エチレン・エタンスプリッター
- 59 脱プロパン化器
- 62 プロピレン・プロパンスプリッター
- 200 膜分離器
- A 気・液分離段階
- B 冷却分離段階
- C 冷却分離段階

10

20

30

40



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I  
C 1 0 G 5/06 C 1 0 G 5/06

(72)発明者 ビジェンダー クマー バーマ  
アメリカ合衆国テキサス州シュガー ランド, ロング リーチ ドライブ 2 4 2 4

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特公昭38-021355(JP, B1)  
特公昭54-014081(JP, B1)  
特表平07-507078(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C10G 7/00-7/12  
C10G 5/06  
C07C 11/02-11/113  
C07C 7/04-7/09