



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103030494 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201210574220. 6

(22) 申请日 2012. 12. 21

(73) 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 李鑫钢 陈超 辛峰 李永红 丁辉 史荣会

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C07C 11/04 (2006. 01)

C07C 9/06 (2006. 01)

C07C 7/00 (2006. 01)

C07C 7/11 (2006. 01)

C10G 70/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1706920 A, 2005. 12. 14, 全文.

CN 101139237 A, 2008. 03. 12, 全文.

CN 1724115 A, 2006. 01. 25, 全文.

US 6315816 B1, 2001. 11. 13, 全文.

朱英刚. 从催化裂化干气中提取乙烯. 《化学工业与工程》. 2004, 第 21 卷 (第 2 期),

LIU Bei 等. Recovery of Hydrogen from Ammonia Plant Tail Gas by Absorption-Hydration Hybrid Method.

《Chinese Journal of Chemical Engineering》. 2011, 第 19 卷 (第 5 期),

叶鹏程等. 从炼油厂干气中分离烯烃的技术. 《石油学报 (石油加工)》. 2010, (第 04 期),

审查员 臧丽红

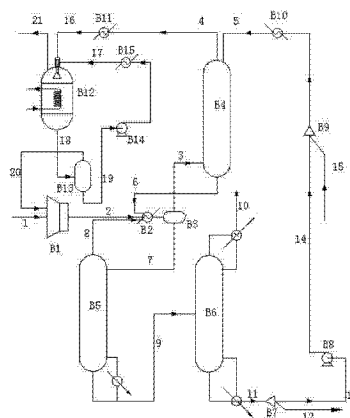
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置及方法

(57) 摘要

本发明提出一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置及方法。分为两个过程,催化干气或者乙烯裂解气首先进入吸收分离过程,经过吸收、解吸和吸收剂再生得到高纯度 C2 产品;吸收塔顶的 C2 贫气进入水合分离过程,水合分离回收的 C2 气体与原料气合并返回吸收分离过程。将吸收分离过程和水合物法分离过程相结合,发挥吸收法在高浓度区分离效率高,水合分离法在低浓度时分离效率高的优点,降低了吸收过程所需的溶剂量,同时避免了水合分离纯度不高,分离效率低的缺点,得到的 C2 产品纯度达到 99.6%,可直接进入乙烯塔。本发明的方法适用于从催化裂化干气或乙烯裂解气中分离回收 C2 组分,有望替代深冷分离工艺。



CN 103030494 B

1. 一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置,其特征是增压机 B1 排气管与换热器 B2 入口连接,换热器 B2 出口连接绝热平衡罐 B3 进口;绝热平衡罐 B3 的气体出口管路连接吸收塔 B4 底部气体入口,绝热平衡罐 B3 的液体出口连接解吸塔 B5 顶部液体入口;吸收塔 B4 底部液体出口连接换热器 B2 进口;吸收塔 B4 的塔顶气体出口连接换热器 B11 的进口;解吸塔 B5 顶部气体出口连接换热器 B2 进口管路;解吸塔 B5 底部液体出口连接吸收剂再生精馏塔 B6 中部的进料口,吸收剂再生精馏塔 B6 塔顶为产品出口,吸收剂再生精馏塔 B6 塔底液体出口连接泵 B8 进液口,泵 B8 的出液管路连接换热器 B10 进口,换热器 B10 出口连接吸收塔 B4 顶部进液管;换热器 B11 气体出口连接水合反应器 B12 进气口,水合反应器 B12 底部液体出口连接水合物分解罐 B13 中部的进液管,水合物分解罐 B13 顶部气体出口连接增压机 B1 气体入口;水合物分解罐 B13 底部液体出口连接泵 B14 进液口,泵 B14 的排液管连接换热器 B15 进液管,换热器 B15 的排液管连接水合反应器 B12 的进液管;其中吸收剂再生精馏塔 B6 的底部液体出口还可以改为连接解吸塔 B5 的再沸器加热介质入口,B5 再沸器的加热介质出口连接泵 B8 液体入口。

2. 一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合方法,其特征是:原料气 1 先在增压机 B1 增压后进入换热器 B2 换热,然后进入绝热平衡罐 B3;绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 进入吸收塔 B4 底部,绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 进入解吸塔 B5 顶部;绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 在吸收塔 B4 中上行时与从吸收塔 B4 塔顶部下行的吸收剂 5 接触,绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中大量的 C2 以及少量的 N2 和 CH4 被吸收剂吸收后经吸收塔 B4 底部液相物流 6 进入换热器 B2;绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中的剩余气体由吸收塔 B4 的塔顶气相物流 4 排除;绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 经解吸塔 B5 顶部下行的过程中与解吸塔 B5 底部再沸器中上行的气相逆流接触,绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 中的 N2, CH4 被解吸进入气相,经解吸塔 B5 顶部气相物流 8 排出;解吸塔 B5 顶部气相物流 8 中为吸收剂, C2, N2, CH4 的气体混合物,解吸塔 B5 顶部气相物流 8 进入换热器 B2;解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 主要含 C2 和吸收剂;解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 进入吸收剂再生精馏塔 B6,吸收剂再生精馏塔 B6 塔顶得气相 C2 产品 10,可直接进入乙烯塔分离得到聚合级乙烯;吸收剂再生精馏塔 B6 塔底得到再生的吸收剂,吸收剂携带的热量可用于为解吸塔 B5 的塔釜再沸器及中间再沸器供热,回收能量,经换热加压后与补充的部分新鲜吸收剂 15 一起进入吸收塔 B4 顶部。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征是从吸收塔 B4 顶部排出的气相物流 4 中 C2 摩尔分率为 5%~15%,经换热器 B11 换热至  $-5.0\sim-5^{\circ}\text{C}$  后进入水合分离过程,在水合反应器 B12 中与水或油水乳液充分接触后分离为主要含 CH4、N2 的气相物流 21,水合物浆液 18;水合物浆液 18 进入水合物分解罐 B13 中,经减压或加热或减压、加热同时进行, C2、CH4 的混合气体由分解罐 B13 顶部气相物流 20 排出,作为循环物流与原料气 1 合并进入增压机 B1;分解罐 B13 底部得到的水或油水乳液 19 经换热加压后进入水合反应器循环使用;吸收分离过程使用的吸收剂为 C4, C5, 或二者的混合溶剂;水合分离过程使用纯水或油水乳液。

4. 如权利要求 2 所述的方法,其特征是增压机 B1 出口压力  $2\sim 4\text{MPa}$ ;换热器 B2 出口温度  $-35\sim 45^{\circ}\text{C}$ ;绝热平衡罐 B3 压力  $2\sim 4\text{MPa}$ ,绝热;吸收塔 B4 塔顶压力  $2\sim 4\text{MPa}$ ,气液进料温度  $-35\sim 45^{\circ}\text{C}$ ;解吸塔 B5 塔顶压力  $2\sim 4\text{MPa}$ ,塔釜温度  $40\sim 140^{\circ}\text{C}$ ;吸收剂再生精馏塔 B6 操作压力  $1\sim 2.5\text{MPa}$ ,塔顶温度  $-30\sim -10^{\circ}\text{C}$ ;泵 B8 的出口压力  $2\sim 4\text{MPa}$ ;换

热器 B10 的出口温度  $-30 \sim 45^{\circ}\text{C}$  ; 换热器 B11 的出口温度  $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$  ; 水合反应器压力  $2 \sim 44\text{MPa}$ , 温度  $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$  ; 水合物分解罐 B13 压力  $0.1 \sim 2\text{MPa}$ , 温度  $1 \sim 25^{\circ}\text{C}$  ; 泵 B14 的出口压力  $2 \sim 4\text{MPa}$  ; 换热器 B15 出口温度  $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$  。

## 用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及将吸收分离工艺和水合分离工艺结合起来分离回收催化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的组合装置及方法,属于化工技术。

### 背景技术

[0002] 催化裂化作为炼油技术核心,在原油深度加工方面发挥了重要作用,也是炼油企业最大的效益装置之一。催化裂化装置生产的液化气,经气分装置回收丙烯,也给许多炼油企业带来了很好的效益。但作为催化装置副产品的干气,目前对其利用重视不足,通常作为燃料使用。然而,催化干气中含有较高附加值的乙烯,如果能合适地加以回收,将是催化裂化装置的另一个效益增长亮点。

[0003] 催化干气中乙烯含量较低,从目前可行的应用方式看,主要有 2 种:一是直接用于干气作为原料,利用其中的乙烯,直接与苯反应生产乙苯,但因催化干气中乙烯浓度较低,相对高纯度乙烯来说,其设备投资相对较大;二是通过对干气中的乙烯进行浓缩,而后通过分离得到聚合级的乙烯。深冷分离技术能耗高,设备投资大;变压吸附的主要缺点是难以通过一次分离得到聚合级乙烯,一般条件下得到的乙烯纯度为 80%(体积分数),如采用配套组合工艺生产高纯度乙烯,投资相应增大;中冷油吸收技术,只能生产 84%(体积分数)粗乙烯;先进的回收系统技术(ARS),能耗低,比常规的深冷分离技术节能 15%-25%,烃类回收率达到 96%,对原料适应性强、产品纯度高,但该工艺为国外技术,涉及的专利费用较高。

[0004] 乙烯工业作为石化行业的支柱产业,历来在国民经济中占有重要地位。乙烯装置最复杂的部分就是深冷分离工段,是整个装置或生产工艺扩能增效的瓶颈。水合物分离技术刚好能满足以上所述的这些低沸点气体混合物的分离需要。

[0005] 水合物是水和小分子气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等)在一定温度、压力条件下形成的一种“笼型”物质。由于不同气体形成水合物的难易程度不一样,因此可通过生成水合物的方法,使易生成水合物的组分优先进入水合物相而实现气体混合物的分离。由于水合物法的最大优势是可以在  $0^\circ\text{C}$  以上实现低沸点气体混合物的分离,而常规精馏法则需要在很低的温度下进行,如甲烷和氢气的分离需要在  $-160^\circ\text{C}$  左右进行、甲烷和乙烷的分离需要在  $-110^\circ\text{C}$  左右进行,所以利用水合物法分离某些低沸点气体混合物已经受到业界的重视。

[0006] 单纯的水合物法处理多组分混合气体时存在着先天的缺陷,例如:由于气体在水中的溶解度一般很小和水只能与混合气体中易于水合的特定组分实现水合,使水合分离方法处理多组分混合气体是的速度和分离效果不是很理想。另一方面,利用单纯的水合物法对低沸点气体进行分离和回收,要提高分离效果,需要尽可能提高水合物的生成量,对设备的效能和过程能耗都提出更高的要求。研究发现,水合过程分离  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_2$  时,  $\text{C}_2$  浓度较低时水合分离效率较高,因此水合分离过程用于低浓度  $\text{C}_2$  浓缩比较有利。传统的吸收分离方法通过气体在气液两相的分配系数差异实现分离,但在实际应用中,当气相中  $\text{C}_2$  浓度较低时,由于平衡关系的影响,需要使用大量的吸收剂,故低浓度分离经济不合算。

## 发明内容

[0007] 本发明根据现有技术的不足,提出了一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置及方法,具体技术方案如下:

[0008] 一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合装置,增压机 B1 排气管与换热器 B2 入口连接,换热器 B2 出口连接绝热平衡罐 B3 进口。绝热平衡罐 B3 的气体出口管路连接吸收塔 B4 底部气体入口,绝热平衡罐 B3 的液体出口连接解吸塔 B5 顶部液体入口。吸收塔 B4 底部液体出口连接换热器 B2 进口;吸收塔 B4 的塔顶气体出口连接换热器 B11 的进口。解吸塔 B5 顶部气体出口连接换热器 B2 进口管路。解吸塔 B5 底部液体出口连接吸收剂再生精馏塔 B6 中部的进料口,吸收剂再生精馏塔 B6 塔顶为产品出口,吸收剂再生精馏塔 B6 塔底液体出口连接泵 B8 进液口,泵 B8 的出液管路连接换热器 B10 进口,换热器 B10 出口连接吸收塔 B4 顶部进液管。换热器 B11 气体出口连接水合反应器 B12 进气口,水合反应器 B12 底部液体出口连接水合物分解罐 B13 中部的进液管,水合物分解罐 B13 顶部气体出口连接增压机 B1 气体入口。水合物分解罐 B13 底部液体出口连接泵 B14 进液口,泵 B14 的排液管连接换热器 B15 进液管,换热器 B15 的排液管连接水合反应器 B12 的进液管。其中吸收剂再生精馏塔 B6 的底部液体出口还可以改为连接解吸塔 B5 的再沸器加热介质入口,B5 再沸器的加热介质出口连接泵 B8 液体入口。

[0009] 水合反应器 B12 形式不限,一切有利于气液接触的装备都可使用。

[0010] 本发明提出了一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合方法,其吸收分离过程为:原料气 1 先在压缩机 B1 增压后进入换热器 B2 换热,然后进入绝热平衡罐 B3。绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 进入吸收塔 B4 底部,绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 进入解吸塔 B5 顶部。绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 在吸收塔 B4 中上行时与从吸收塔 B4 塔顶部下行的吸收剂 5 接触,绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中大量的 C2 以及少量的 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 被吸收剂吸收后经吸收塔 B4 底部液相物流 6 进入换热器 B2;绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中的剩余气体由吸收塔 B4 的塔顶气相物流 4 排除。绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 经解吸塔 B5 顶部下行的过程中与解吸塔 B5 底部再沸器中上行的气相逆流接触,绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 中的 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 被解吸进入气相,经解吸塔 B5 顶部气相物流 8 排出;解吸塔 B5 顶部气相物流 8 中为吸收剂, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 的气体混合物,解吸塔 B5 顶部气相物流 8 进入换热器 B2。解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 主要含 C<sub>2</sub> 和吸收剂。解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 进入吸收剂再生精馏塔 B6,吸收剂再生精馏塔 B6 塔顶得气相 C<sub>2</sub> 产品 10,其摩尔浓度可达 99.6%,可直接进入乙烯塔分离得到聚合级乙烯。吸收剂再生精馏塔 B6 塔底得到再生的吸收剂,吸收剂携带的热量可用于为解吸塔 B5 的塔釜再沸器及中间再沸器供热,回收能量,经换热加压后与补充的部分新鲜吸收剂 15 一起进入吸收塔 B4 顶部。

[0011] 具体技术条件为:水合分离过程:从吸收塔 B4 顶部排出的气相物流 4 中 C<sub>2</sub> 摩尔分率为 5%–15%,经换热器 B11 换热至 -5.0–5℃后进入水合分离过程,在水合反应器 B12 中与水或油水乳液充分接触后分离为主要含 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的气相物流 21,水合物浆液 18。水合物浆液 18 进入水合物分解罐 B13 中,经减压或加热或减压、加热同时进行, C<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的混合气体由分解罐 B13 顶部气相物流 20 排出,作为循环物流与原料气 1 合并进入增压机 B1。分解

罐 B13 底部得到的水或油水乳液 19 经换热加压后进入水合反应器循环使用。吸收分离过程使用的吸收剂为 C4, C5, 或二者的混合溶剂;水合分离过程使用纯水或油水乳液。

[0012] 增压机 B1 出口压力 2 ~ 4MPa; 换热器 B2 出口温度: -35 ~ 45°C; 绝热平衡罐 B3 压力 2 ~ 4MPa, 绝热; 吸收塔 B4 塔顶压力 2 ~ 4MPa, 气液进料温度 -35 ~ 45°C; 解吸塔 B5 塔顶压力 2 ~ 4MPa, 塔釜温度 40 ~ 140°C; 吸收剂再生精馏塔 B6 操作压力 1 ~ 2.5MPa, 塔顶温度 -30 ~ -10°C; 泵 B8 的出口压力 2 ~ 4MPa; 换热器 B10 的出口温度 -30 ~ 45°C; 换热器 B11 的出口温度 -5 ~ 5°C; 水合反应器压力 2 ~ 4MPa, 温度 -5 ~ 5°C; 水合物分解罐 B13 压力 0.1 ~ 2MPa, 温度 1 ~ 25°C; 泵 B14 的出口压力 2 ~ 4MPa; 换热器 B15 出口温度 -5 ~ 5°C。

[0013] 本发明具有如下优点:

[0014] (1) 提供了一种分离催化干气或乙烯裂解气中的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的组合工艺。常规精馏法分离甲烷和乙烷、乙烯时通常在 -100°C 以下进行, 需要复杂的复叠制冷循环系统, 需要甲烷作为制冷剂, 能量品位高; 而本方法全流程在 -30°C 至零度以上进行, 仅需要少量丙烯制冷剂或者循环水降温, 能量品位大大降低, 因此公用工程费用大大降低。变压吸附的主要缺点是难以通过一次分离得到聚合级乙烯, 一般条件下得到的乙烯纯度为 80% (体积分数), 如采用配套组合工艺生产高纯度乙烯, 投资相应增大; 中冷油吸收技术, 只能生产 84% (体积分数) 粗乙烯; 本发明方法可以得到摩尔浓度高达 99.6% 的 C<sub>2</sub> 产品, C<sub>2</sub> 产品收率能达到 92% 以上。

[0015] (2) 本方法利用吸收和水合分离相耦合的方法发扬了两种方法各自的优势, 又同时避免了两种方法各自的劣势, 即高浓度有利于吸收分离而低浓度有利于水合高效分离。本耦合法与单一的吸收法相比所用吸收剂质量减少了 34%, 能耗降低 14.5%; 与单一的多级水合分离法相比 C<sub>2</sub> 产品纯度和收率大大提高。

[0016] 本发明的组合工艺适用于以下几方面:

[0017] (1) 回收催化干气中的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等经济价值较高的组分。

[0018] (2) 应用于乙烯生产过程。取代脱甲烷塔和冷箱, 直接让 99.6% 以上的 C<sub>2</sub> 混合物进入乙烯

[0019] 塔, 避免深冷分离。

## 附图说明

[0020] 图 1 为本发明工艺流程示意图。

## 具体实施方案

[0021] 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。

[0022] 装置如图 1 所示: 增压机 B1 排气管与换热器 B2 入口连接, 换热器 B2 出口连接绝热平衡罐 B3 进口。绝热平衡罐 B3 的气体出口管路连接吸收塔 B4 底部气体入口, 绝热平衡罐 B3 的液体出口连接解吸塔 B5 顶部液体入口。吸收塔 B4 底部液体出口连接换热器 B2 进口; 吸收塔 B4 的塔顶气体出口连接换热器 B11 的进口。解吸塔 B5 顶部气体出口连接换热器 B2 进口管路。解吸塔 B5 底部液体出口连接吸收剂再生精馏塔 B6 中部的进料口, 吸收

剂再生精馏塔 B6 塔顶为产品出口, 吸收剂再生精馏塔 B6 塔底液体出口连接泵 B8 进液口, 泵 B8 的出液管路连接换热器 B10 进口, 换热器 B10 出口连接吸收塔 B4 顶部进液管。换热器 B11 气体出口连接水合反应器 B12 进气口, 水合反应器 B12 底部液体出口连接水合物分解罐 B13 中部的进液管, 水合物分解罐 B13 顶部气体出口连接增压机 B1 气体入口。水合物分解罐 B13 底部液体出口连接泵 B14 进液口, 泵 B14 的排液管连接换热器 B15 进液管, 换热器 B15 的排液管连接水合反应器 B12 的进液管。其中吸收剂再生精馏塔 B6 的底部液体出口还可以改为连接解吸塔 B5 的再沸器加热介质入口, B5 再沸器的加热介质出口连接泵 B8 液体入口。

[0023] 水合反应器 B12 形式不限, 一切有利于气液接触的装备都可使用。

[0024] 本发明提出了一种用于分离催化裂化干气或乙烯裂解气中的乙烯、乙烷的吸收水合耦合方法, 其吸收分离过程为: 原料气 1 先在压缩机 B1 增压后进入换热器 B2 换热, 然后进入绝热平衡罐 B3。绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 进入吸收塔 B4 底部, 绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 进入解吸塔 B5 顶部。绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 在吸收塔 B4 中上行时与从吸收塔 B4 塔顶部下行的吸收剂 5 接触, 绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中大量的 C2 以及少量的 N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 被吸收剂吸收后经吸收塔 B4 底部液相物流 6 进入换热器 B2; 绝热平衡罐 B3 中的气相物流 3 中的剩余气体由吸收塔 B4 的塔顶气相物流 4 排除。绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 经解吸塔 B5 顶部下行的过程中与解吸塔 B5 底部再沸器中上行的气相逆流接触, 绝热平衡罐 B3 中的液相物流 7 中的 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 被解吸进入气相, 经解吸塔 B5 顶部气相物流 8 排出; 解吸塔 B5 顶部气相物流 8 中为吸收剂, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 的气体混合物, 解吸塔 B5 顶部气相物流 8 进入换热器 B2。解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 主要含 C<sub>2</sub> 和吸收剂。解吸塔 B5 底部得到液相物流 9 进入吸收剂再生精馏塔 B6, 吸收剂再生精馏塔 B6 塔顶得气相 C<sub>2</sub> 产品 10, 其摩尔浓度可达 99.6%, 可直接进入乙烯塔分离得到聚合级乙烯。吸收剂再生精馏塔 B6 塔底得到再生的吸收剂, 吸收剂携带的热量可用于为解吸塔 B5 的塔釜再沸器及中间再沸器供热, 回收能量, 经换热加压后与补充的部分新鲜吸收剂 15 一起进入吸收塔 B4 顶部。

[0025] 具体技术条件为: 水合分离过程: 从吸收塔 B4 顶部排出的气相物流 4 中 C<sub>2</sub> 摩尔分率为 5%~15%, 经换热器 B11 换热至 -5.0~5℃ 后进入水合分离过程, 在水合反应器 B12 中与水或油水乳液充分接触后分离为主要含 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的气相物流 21, 水合物浆液 18。水合物浆液 18 进入水合物分解罐 B13 中, 经减压或加热或减压、加热同时进行, C<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 的混合气体由分解罐 B13 顶部气相物流 20 排出, 作为循环物流与原料气 1 合并进入增压机 B1。分解罐 B13 底部得到的水或油水乳液 19 经换热加压后进入水合反应器循环使用。吸收分离过程使用的吸收剂为 C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, 或二者的混合溶剂; 水合分离过程使用纯水或油水乳液。

[0026] 增压机 B1 出口压力 2~4MPa; 换热器 B2 出口温度: -35~45℃; 绝热平衡罐 B3 压力 2~4MPa, 绝热; 吸收塔 B4 塔顶压力 2~4MPa, 气液进料温度 -35~45℃; 解吸塔 B5 塔顶压力 2~4MPa, 塔釜温度 40~140℃; 吸收剂再生精馏塔 B6 操作压力 1~2.5MPa, 塔顶温度 -30~-10℃; 泵 B8 的出口压力 2~4MPa; 换热器 B10 的出口温度 -30~45℃; 换热器 B11 的出口温度 -5~5℃; 水合反应器压力 2~44MPa, 温度 -5~5℃; 水合物分解罐 B13 压力 0.1~2MPa, 温度 1~25℃; 泵 B14 的出口压力 2~4MPa; 换热器 B15 出口温度 -5~5℃。

[0027] 实施例 1.

[0028] 原料气摩尔组成为 25.64%N<sub>2</sub>+39.68%CH<sub>4</sub>+18.32%C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+16.36%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 质量流量 10000kg/h, 进料温度为 20℃。吸收过程吸收剂使用正戊烷循环量为 46605kg/h, 每小时补充正戊烷 1894kg/h。水合分离过程使用纯水, 标准状态下气液比为 140:1。

[0029] 换热器 B2 将物流 2、6、8 换热到 35℃。平衡罐 B3 温度 35℃, 压力 3MPa。吸收塔 B4 在 3MPa 下操作, 10 块塔板, 在第 3、4 塔板之间设中间冷凝器, 液相温度设为 35℃, 塔顶吸收剂温度为 35℃。解吸塔 B5 操作压力 3MPa, 塔底温度 143.6℃, 在第 5、6 塔板之间设中间再沸器, 温度 85℃, 压力 3MPa。吸收剂再生塔 B6 操作压力 2MPa, 塔釜温度 160.7℃, 冷凝器温度 -17.6℃, 10 块塔板。水合反应器 B12 操作压力 3MPa, 温度 1℃。水合物分解罐 B13 操作压力 2MPa, 温度 15℃。分离结果列于表 1。从表 1 中可以看出, 经过吸收耦合分离后, 尾气 21 中的 C<sub>2</sub> 总浓度降至 4%, C<sub>2</sub> 产品物流 10 中 C<sub>2</sub> 总摩尔浓度达到 99.6%, C<sub>2</sub> 收率达到 92.2%, 在 0℃ 以上实现了 C<sub>2</sub> 产品与 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 的高纯度分离。

[0030] 表格 1 催化干气吸收水合耦合分离结果

[0031] (正戊烷在 3MPa, 35℃ 吸收 ; 3MPa, 1℃ 水合)

[0032]

物流	1	4	10	20	21	循环正戊烷	新鲜正戊烷
温度 °C	20	41	-17.56	15	1	35	35
压力 Mpa	3	3	2	2	3	3	3
质量流量 kg/hr	10000	9650.17	3938.73	1850	6061.28	58440.02	2235
质量流量 kg/hr							
N <sub>2</sub>	3042.562	3042.61	0.002	0	3042.61	0	0
CH <sub>4</sub>	2696.529	3738.24	8.232	1050	2688.24	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2177.062	867.105	1911.26	601	266.105	0.007	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2083.847	263.325	2017.9	199	64.325	49.362	0
正戊烷	0	1738.88	1.333	0	0	132.369	2235
摩尔分率							
N <sub>2</sub>	0.256	0.268	0	0	0.377	0	0
CH <sub>4</sub>	0.397	0.575	0.004	0.7	0.583	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.183	0.076	0.502	0.23	0.033	0.002	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.164	0.022	0.494	0.07	0.007	0.005	0
正戊烷	0	0.059	0	0	0	0.992	1

[0033] 实施例 2.

[0034] 原料气摩尔组成为 25.64%N<sub>2</sub>+39.68%CH<sub>4</sub>+18.32%C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+16.36%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 质量流量 10000kg/h, 进料温度为 20℃。吸收过程中使用正丁烷和正戊烷循的混合溶剂作为吸收剂, 其循环量为 :23198.84kg/h, 补充正丁烷 281.14kg/h, 补充正戊烷 432.91kg/h。水合分离过程使用纯水, 标准状态下气液比为 140:1。

[0035] 换热器 B2 将物流 2、6、8 换热到 -30℃。平衡罐 B3 温度 -30℃, 压力 2MPa。吸收塔 B4 在 2MPa 下操作, 10 块塔板, 在第 3、4 塔板之间设中间冷凝器, 液相温度设为 -30℃, 塔顶吸收剂温度为 -30℃。解吸塔 B5 操作压力 2MPa, 塔底温度 49.2℃。吸收剂再生塔 B6 操作压力 2MPa, 塔釜温度 145.7℃, 冷凝器温度 -17.8℃, 10 块塔板。水合反应器 B12 操作压力 2MPa, 温度 -5℃。水合物分解罐 B13 操作压力 0.5MPa, 温度 5℃。分离结果列于表 2。从表 2 中可以看出, 经过吸收耦合分离后, 尾气 21 中的 C<sub>2</sub> 总浓度降至 2% 以下, C<sub>2</sub> 产品物流 10 中 C<sub>2</sub> 总摩尔浓度达到 99.9%, C<sub>2</sub> 收率达到 96.23%, 相对于深冷分离而言, 本方法在较温

和的条件下实现了 C2 产品与 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 的高纯度分离。

[0036] 表格 2 催化干气吸收水合耦合分离效果

[0037] (使用正丁烷与正戊烷混合吸收剂在 2MPa, -30℃吸收, -5℃水合)

[0038]

	1	4	10	20	21	循环吸收剂	补充吸收剂
温度 °C	20	-18.2	-17.8	5	-5	-30	20
压力 MPa	2	2	2	0.5	2	2	2
质量流量 kg/hr	10000.00	9192.80	4105.20	2884.06	6308.74	23198.84	714.04
质量流量 kg/hr							
N <sub>2</sub>	3042.56	3042.56	0.00	0.00	3042.56	0.00	0.00
CH <sub>4</sub>	2696.53	4426.51	0.97	1730.96	2695.55	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2177.06	1117.29	2052.48	993.04	124.25	21.34	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2083.85	194.91	2047.73	160.06	34.85	94.35	0.00
正丁烷	0.00	222.43	3.98	0.00	0.00	4380.90	281.14
正戊烷	0.00	189.10	0.03	0.00	0.00	18702.26	432.91
摩尔分率							
N <sub>2</sub>	0.2564	0.2484	0.0000	0.0000	0.3843	0.0000	0.0000
CH <sub>4</sub>	0.3968	0.6310	0.0004	0.7260	0.5959	0.0000	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1832	0.0911	0.5174	0.2382	0.0157	0.0022	0.0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1636	0.0148	0.4816	0.0358	0.0041	0.0093	0.0000
正丁烷	0.0000	0.0088	0.0005	0.0000	0.0000	0.2227	0.4463
正戊烷	0.0000	0.0060	0.0000	0.0000	0.0000	0.7658	0.5537

[0039] 实施例 3

[0040] 原料气摩尔组成为 25.64%N<sub>2</sub>+39.68%CH<sub>4</sub>+18.32%C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+16.36%C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 质量流量 10000kg/h, 进料温度为 20℃。吸收过程中使用正丁烷和正戊烷循的混合溶剂作为吸收剂, 其循环量为 :24348.69kg/h, 补充正丁烷 328.16kg/h, 补充正戊烷 603.73kg/h。水合分离过程使用纯水, 标准状态下气液比为 140:1。

[0041] 换热器 B2 将物流 2、6、8 换热到 0℃。平衡罐 B3 温度 0℃, 压力 4MPa。吸收塔 B4 在 4MPa 下操作, 10 块塔板, 在第 3、4 塔板之间设中间冷凝器, 液相温度设为 0℃, 塔顶吸收剂温度为 0℃。解吸塔 B5 操作压力 4MPa, 塔底温度 118.3℃。吸收剂再生塔 B6 操作压力 2MPa, 塔釜温度 147.3℃, 冷凝器温度 -17.9℃, 10 块塔板。水合反应器 B12 操作压力 4MPa, 温度 5℃。水合物分解罐 B13 操作压力 2MPa, 温度 25℃。分离结果列于表 3。从表 3 中可以看出, 经过吸收耦合分离后, 尾气 21 中的 C<sub>2</sub> 总浓度降至 3.5% 以下, C<sub>2</sub> 产品物流 10 中 C<sub>2</sub> 总摩尔浓度达到 99.7%, C<sub>2</sub> 收率达到 93.3%。

[0042] 表格 3 催化干吸收水合耦合分离结果

[0043] (正丁烷与正戊烷混合吸收剂, 4MPa, 5℃吸收; 纯水 4MPa, 5℃水合)

[0044]

	1	4	10	20	21	循环吸收剂	补充吸收剂
温度 °C	0	11.9	-17.9	25	5	0	0
压力 MPa	4	4	2	2	4	4	4
质量流量 kg/hr	10000.00	9792.79	4001.30	2911.84	6880.95	24348.69	931.89
质量流量 kg/hr							
N2	3042.56	3042.57	0.00	0.00	3042.57	0.00	0.00
CH4	2696.53	4476.02	5.82	1785.31	2690.71	0.00	0.00
C2H4	2177.06	1114.30	2052.29	989.43	124.87	45.13	0.00
C2H6	2083.85	286.74	1933.94	137.10	149.64	152.42	0.00
正丁烷	0.00	312.90	9.02	0.00	0.00	3052.71	328.16
正戊烷	0.00	560.25	0.23	0.00	0.00	21098.43	603.73
摩尔分率							
N2	0.2564	0.2413	0.0000	0.0000	0.3796	0.0000	0.0000
CH4	0.3968	0.6200	0.0026	0.7364	0.5874	0.0000	0.0000
C2H4	0.1832	0.0883	0.5301	0.2334	0.0156	0.0046	0.0000
C2H6	0.1636	0.0212	0.4661	0.0302	0.0174	0.0144	0.0000
正丁烷	0.0000	0.0120	0.0011	0.0000	0.0000	0.1494	0.4029
正戊烷	0.0000	0.0173	0.0000	0.0000	0.0000	0.8316	0.5971

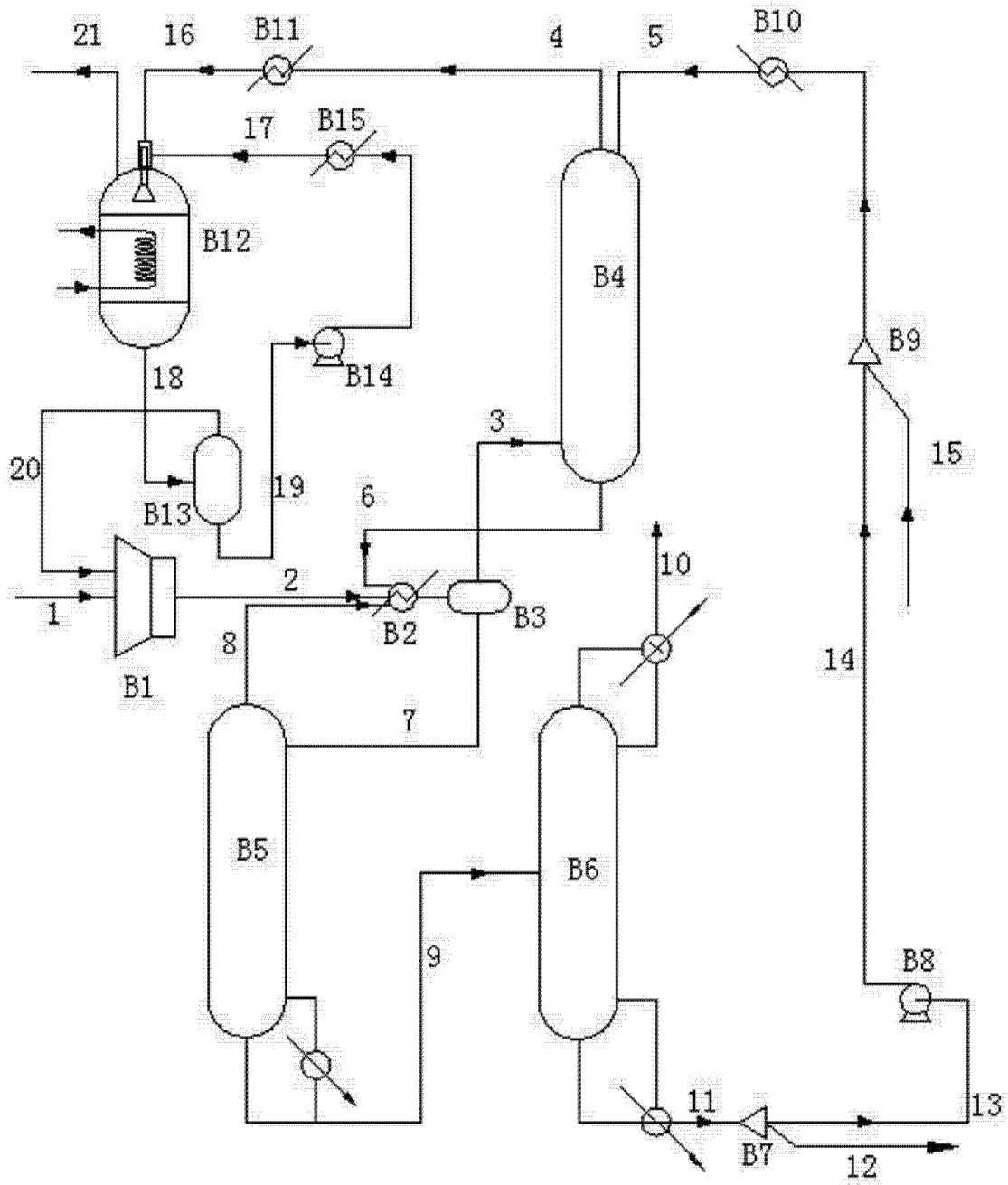


图 1