

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 11/04

C07C 7/09

C07C 7/12 C07C 7/144

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111537.0

[45] 授权公告日 2001 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1063167C

[22] 申请日 1997.5.8 [24] 颁证日 2000.11.25

[21] 申请号 97111537.0

[30] 优先权

[32] 1996.5.8 [33] US [31] 646839

[73] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 L·J·霍华德 H·C·罗列斯

[56] 参考文献

US4654063 1987. 3. 31 F25J3/04

US4900347 1990. 2. 13 F25J3/02

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

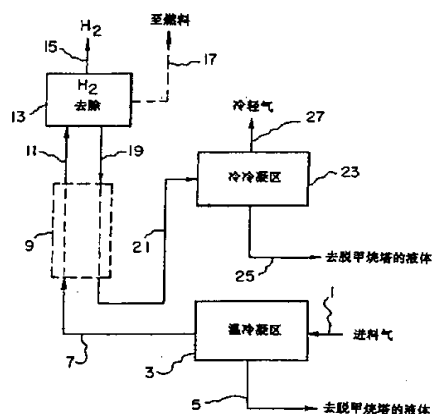
代理人 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 从烯烃-氢混合物中回收烯烃

[57] 摘要

通过将气体冷却而冷凝部分烃,从未冷凝气体中去除氢,用在高于大约 -166°F (-110°C) 的温度下操作的分馏塔在冷冷凝区冷凝剩余的烃。该操作模式减少在脱甲烷塔中进一步处理的冷凝物中甲烷的量,并使乙烯在比用冷冷凝区中用分凝器可能的温度更高的温度下冷凝。在高于大约 -166°F 温度下使用分馏塔减少或排除在乙烯回收系统中生成和蓄集不稳定氮化合物,在选自聚合膜渗透,吸附膜渗透,或变压吸附的方法中从未冷凝气体中去除氢。



权利要求书

1. 一种从含有烯烃和氢的进料气中回收烯烃的方法，包括在第一
5 冷凝区中使进料气冷却并部分冷凝，得到富氢的第一蒸气和富烯烃的第一
流体，使第一蒸汽进入氢-烯烃分离程序，并从中分离富氢物流和富烯
烃中间物流，使富烯烃中间物流进入第二冷凝区，在那里富烯烃中间物
流被进一步冷却，部分冷凝，并在分馏塔中精馏，从分馏塔中分离出进
一步富含烯烃的第二流体和排除烯烃的第二蒸气，所述的氢-烯烃分离程
序包括聚合膜渗透、多孔吸附膜渗透、或变压吸附。

10 2. 权利要求 1 的方法，其中进料气中含一氧化氮，并且第一冷凝
区中任何一点的温度保持高于约-166°F(-110°C)。

3. 权利要求 1 的方法，其中进料气包括来自在物流存在下烃热解
产生的裂化气，流体催化裂化废气，或流体焦化废气。

15 4. 权利要求 1 的方法，其中氢-烯烃分离方法包括其中第一蒸气被
分离成富氢渗透物和富烯烃未渗透物的聚合膜渗透方法，其向第二冷凝
区提供富烯烃中间物流。

5. 权利要求 1 的方法，其中氢-烯烃分离方法包括其中第一蒸气被
分离成富氢非渗透物和向第二冷凝区提供富烯烃中间物流的富烯烃渗透
物的多孔吸附膜渗透方法。

20 6. 权利要求 1 的方法，其中氢-烯烃分离方法包括其中第一蒸气被
分离成富氢未吸附产物气体和向第二冷凝区提供富烯烃中间物流的富烯
烃脱附产物气体的变压吸附方法。

25 7. 权利要求 1 的方法，其中氢-烯烃分离方法包括使第一蒸气进入
包含吸附膜的膜分离区的进料一侧，所述吸附膜将膜分离区分为进料一
侧和渗透物一侧，从中分离富氢未渗透物，使富氢未渗透物进入变压吸
附方法，从中分离进一步富氢的未吸附产物气体和富烯烃脱附气体，从
富烯烃脱附气体吹扫膜分离区渗透物一侧，从中分离向第二冷凝区提供
富烯烃中间产物物流合并的富烯烃渗透物吹扫气体混合物。

8. 权利要求 1 的方法, 其中第一蒸气在进入氢-烯烃分离过程之前被加热。

9. 权利要求 1 的方法, 其中富烯烃中间物流在进入第二冷凝区之前被冷却。

5 10. 权利要求 1 的方法, 其中第一冷凝区包括一部分冷凝器。

11. 权利要求 1 的方法, 其中第一冷凝区包括一分馏塔。

12. 权利要求 1 的方法, 其中烯烃至少包括乙烯。

13. 权利要求 9 的方法, 其中富烯烃中间物流的冷却是至少部分通过用来自第一冷凝区的第一蒸气的间接热交换而实现的。

10 14. 权利要求 9 的方法, 其中富烯烃中间物流的冷却至少部分通过第二冷凝区之前的膨胀做功而实现。

15 15. 权利要求 4 的方法, 其中聚合膜渗透方法包括连续的两个聚合膜渗透器级, 其中第一蒸气进入第一聚合膜渗透器级, 从中分离第一富氢渗透物流和第一富烯烃未渗透物流, 第一富烯烃未渗透物流向第二冷凝区提供富烯烃中间物流, 第一富氢渗透物流进入第二聚合膜渗透器级, 从其中排出第二富氢渗透物流和第二富烯烃未渗透物流。

16. 权利要求 15 的方法, 其中进一步包括将来自第二聚合膜渗透器级的部分或全部第二富烯烃未渗透物流与来自第一聚合膜渗透器级的第一富烯烃未渗透物流合并。

20 17. 权利要求 5 的方法, 其中多孔吸附膜渗透方法包括连续的两个吸附膜渗透器级, 其中第一蒸气进入第一吸附膜渗透器级, 从中分离第一富氢未渗透物流和第一富烯烃渗透物流, 第一富烯烃渗透物流向第二冷凝区提供富烯烃中间物流, 第一富氢未渗透物流进入第二吸附膜渗透器级, 从中分离进一步富氢未渗透物流和附加的富烯烃渗透物流。

25 18. 权利要求 17 的方法, 进一步包括将来自第二吸附膜渗透器级的部分或余部附加的富烯烃渗透物流与来自第一吸附膜渗透器级的第一富烯烃渗透物流合并。

19. 权利要求 12 的方法, 其中在氢去除之前进料气的第一冷凝区

被冷凝至少 50% 进料气中的乙烯。

20. 权利要求 12 的方法，其中在氢去除之前进料气在第一冷凝区被冷却至少 75% 进料气中的乙烯。

5 21. 权利要求 12 的方法，其中在氢-烯烃分离方法中去除至少 50% 进料气中的氢。

22. 权利要求 12 的方法，其中在氢-烯烃分离方法中去除至少 75% 进料气中的氢。

说明书

从烯烃-氢混合物中回收烯烃

本发明涉及从含烯烃和氢的混合气体中回收烯烃，特别涉及使用非深冷分离系统与深冷分离方法一起回收乙烯。

自混合气体中回收烯烃(如乙烯和丙烯)是石油化学工业中一种经济价值很高但高能耗的方法。这些气体混合物是通过在蒸汽存在下烃裂解(通常称作热裂解)而产生的，或者从流体催化裂解和流体焦化过程以废气的形式而获得。深冷分离方法一般用于回收这些烯烃，并且需要大量低温冷却。

通过冷凝和分馏从含有各种浓度的氢，甲烷，乙烷，乙烯，丙烷，丙烯和少量较高级烃，氮气，和其它痕量成分的进料气体混合物中回收烯烃。冷凝和分馏含烯烃进料气体混合物的方法在本领域是已知的。为冷凝和分馏而进行的冷却，一般通过环境冷却水，闭合循环丙烯和乙烯系统，和在该分离过程中产生的压缩轻气的做功膨胀或焦耳-汤姆逊膨胀，以持续低温度水平而提供。近来对深冷烯烃回收方法的改进已减少了能耗，并提高了乙烯和/或丙烯的回收率。

对常规乙烯回收过程深冷分离部分的一项改进公开在 U.S.4002042 中，在大约 $-75^{\circ}\text{F}(-59.44^{\circ}\text{C})$ 和 $-175^{\circ}\text{F}(-115^{\circ}\text{C})$ 之间，最终进料气体的冷却和乙烯冷凝步骤是在分馏塔型热交换器进行的。因为与部分凝器提供的一级分离相比，分馏塔能提供 5 至 15 级或更多级分离，从而提供更高程度预分馏使含乙烯液体从冷进料气中冷凝出来。作为结果，明显减少了从进料气体中冷凝出来甲烷量并送入脱甲烷塔的甲烷量，并且减少进料冷却和脱甲烷塔回流冷却所需的冷量。与单级分凝器相比，多级分馏塔在稍高温度也能使乙烯冷凝，这进一步节约冷量。

对常规方法中深冷分离和冷分馏部分的进一步改进公开于 U.S.4900347

和 U.S.5035732。回收乙烯所用的低于 -30°F (-34.44°C) 的进料进入至少两个一组分馏塔中，例如一个温分馏塔和一个冷分馏塔，并且将脱甲烷塔分成第一(温)脱甲烷塔和第二(冷)脱甲烷塔。温分馏塔冷凝和预分馏了几乎所有的丙烯，而较重的烃与大多乙烷一起留在 -30°F 的(-34.44°C) 进料气中，并被送入温脱甲烷塔(warm demethanizer)中。一般通过在 -40°F 或高于 -40°F (-40°C) 温度下，用丙烯或丙烷冷冻来冷凝部分塔顶蒸气，提供温脱甲烷塔的回流。冷分馏塔冷凝并预分馏冷进料气中残余的乙烯和乙烷，并将该流体送入冷脱甲烷塔。一般通过在大约 -150°F (-101.11°C) 用乙烯冷冻来冷凝部分塔顶引出蒸气提供冷脱甲烷塔的回流。

U.S.5082481 公开了一种改变的常规方法，其中将一部分氢，用作燃料例如 20%，在冷却前接近室温时，从裂化气体进料中将这部分氢去除，这使烃的冷凝和分离能在较高温度下进行，相应减少了冷量的需要。通过低温氢回收系统生产氢产品。

专利 U.S.4732583 公开了一种方法，其中，在深冷分离器单元中不用减压，在膜分离器中将含氢物流分离成高纯度氢物流和低纯度氢物流而后由低纯度氢物流制备第二高纯度氢物流，该方法涉及在高压下，接近含氢物流临界压力，对氢的深冷纯化。

专利 U.S.5053067 公开了一种相似的方法，其中在分馏之前从精炼排气中去除一部分氢，使分馏塔塔顶冷凝器能在 -40°F (-40°C) 或更高的温度下操作，以利用较高温度下的冷量(例如丙烯的冷量)。该方法涉及从精炼后排气中回收 C_3 或更高级烃成分。

一氧化氮(NO)存在于流体催化裂解和流体焦化过程中获得的含烯烃的进料气体中，也可以存在于热裂解获得的裂解气体中。 NO 能进入烯烃回收工厂的深冷部分，生成不稳定氮化合物如亚硝基树脂和亚硝酸铵。这些聚集的氮化合物在某些条件下会爆炸性反应且严重损坏加工设备。这些化合物能在低温氢回收系统热交换器的低压甲烷汽化回路和冷乙烯回收分凝器中脱甲烷塔进料液体再温回路中蓄集。这些回路含有在低于 -166°F (-110°C) 的温度下引入的液流。 -110°C 已确定是生成这些不稳定氮化合物的上限临界温度。在 S.谢里(S. shelly)的文章，标题“乙烯冷处理再工程”(“ Reengineering

Ethylene's Cold Train ”), 《化学工程》(Chemical Engineering), 1994 年 1 月, 37-41 页, 中讨论了这个安全性问题。

新加工工艺的发展, 特别是蒸馏前开始气体冷却和冷凝步骤, 可望提高烯回收系统的效率。特别是能减少在低于 $-100^{\circ}\text{F}(-13.33^{\circ}\text{C})$ 尤其是低于 $-150^{\circ}\text{F}(-101.11^{\circ}\text{C})$ 下操作的低温处理步骤的进料中的氢量, 可望减少高乙烯回收率所需的在最低温度水平下的冷量。另外, 能在减少或排除烯烃回收系统中不稳定氮化合物的生成和蓄集的条件下操作。本发明在下面的说明书中说明了并在附加的权利要求书中定义了这些需要, 并提供了一种对低温分馏前含烯烃的进料气体的最初冷却和冷凝的改进的方法。

本发明涉及一种从含有烯烃和氢的进料气中回收烯烃的方法, 包括在第一冷凝区将进料气冷却和部分冷凝, 得到第一富氢蒸汽和第一富烯烃液体, 任选地, 将第一蒸汽升温, 使第一蒸汽进入氢-烯烃分离过程, 从其中排出富氢物流和富烯烃的中间物流, 使富烯烃中间物流进入第二冷凝区, 在那里富烯烃中间物流被进一步冷却, 部分冷凝, 并在分馏塔中精馏。从分馏塔中排出进一步富烯烃的第二液体和贫烯烃的第二蒸汽。第一冷凝区包括部分凝器或分馏塔。

当进料气中含有一氧化氮时, 第二冷凝区中任何一点的温度都保持高于大约 $-166^{\circ}\text{F}(-110^{\circ}\text{C})$ 。进料气包括有蒸汽存在时的烃热裂解的裂解气、流体催化裂解气, 或液体焦化废气。在气料气中含有的烯烃至少包括乙烯。

氢-烯烃分离方法包括聚合膜渗透方法, 多孔吸附膜渗透方法, 变压吸附方法。在聚合膜渗透方法中, 第一蒸汽被分离成富氢渗透物和富烯烃未渗透物。在多孔吸附膜渗透方法中, 第一蒸汽被分离成富氢未渗透物和富烯烃渗透物。在变压吸附方法中, 第一蒸汽被分离成富氢未吸附产物气体和富烯烃解吸产物气体。

富烯烃中间物流可任选地在进入第二冷凝区之前被冷却。富烯烃中间物流的冷却可是至少部分通过与来自第一冷凝区的第一蒸汽的间接热交换而实现。可任选地, 富烯烃中间物流的冷却是在进入第二冷凝区之前至少部分膨胀做功而实现。

在本发明一个实施方案中，聚合膜渗透方法包括两个串联的聚合膜渗透器级，其中第一蒸气进入第一聚合膜渗透器级，从中分离出第一富氢气渗透物流和第一富烯烃未渗透物流，并且第一富烯烃未渗透流向第二冷凝区提供富烯烃中间物流。第一富氢气渗透物流进入第二聚合膜渗透器级，从中分离第二富氢渗透流和第二富烯烃未渗透流。可任选地，来自第二聚合膜渗透器级的部分或全部的第二富烯烃未渗透物流与来自第一聚合膜渗透器级的第一富烯烃未渗透流合并。

在本发明另一实施方案中，多孔吸附膜渗透方法包括串联的两个吸附膜渗透器级，其中第一蒸气进入到第一吸附膜渗透器级，从中分离第一富氢气的未渗透流和第一富烯烃渗透物流，并且第一富烯烃渗透物流向第二冷凝区提供富烯烃中间物流。第一富氢气未渗透物流进入到第二吸附膜渗透器级，从中分离第二富氢气未渗透物流和第二富烯烃渗透物流。可任选地，将来自第二吸附膜渗透器级的部分或全部第二富烯烃渗透物流与来自第一吸附膜渗透器级的第一富烯烃渗透流合并。

在本发明另一个实施方案中，氢-烯烃分离过程包括将第一蒸气引入到包含吸附膜的膜分离区的进料一侧，所述吸附膜将分离区分成进料侧和渗透物侧，从中分离富氢未渗透物，使富氢未渗透物进入变压吸附过程，从中分离进一步富集氢的未吸附产物气体和富烯烃脱附气体，用富烯烃脱附气体清吹扫膜分离区的渗透物侧，从中分离向第二冷凝区提供富烯烃中间物流的合并的富烯烃渗透吹扫气体的混合物。

在去除氢之前，进料气在第一冷凝区冷凝至少 50 % 且优选至少 75 % 的乙烯。在氢-烯烃分离过程中去除了至少 50 % 且优选至少 75 % 的进料气体中的氢。

通过在第二冷凝区中保持最低温度高于大约 $-166^{\circ}\text{F}(-110^{\circ}\text{C})$ ，消除了不稳定氮化合物的生成和蓄集或使之最小，这是通过在第二冷凝区使用分馏塔而不是分凝器使其成为可能。另外，在该设备中使用分馏塔使送至脱甲烷塔中的富乙烯流体中甲烷的量最小，因为乙烯在分馏塔中以稍高温度冷凝并部分分馏。这减小了脱甲烷塔的尺寸和/或脱甲烷塔中所需冷量。因此，用分馏塔代替分凝器节约了冷量并控制了不稳定氮化合物的生成和蓄集。

图 1 是本发明方法总的实施方案的示意图。

图 2 是本发明使用聚合膜渗透方法在最终深冷分离之前进行氢-烯烃分离的实施方案的示意图。

图 3 是本发明使用多孔吸附膜渗透方法在最终深冷分离之前进行氢-烯烃分离的实施方案的示意图。

图 4 是本发明使用变压吸附方法在最终深冷分离之前进行氢-烯烃分离的实施方案的示意图。

图 5 是本发明结合使用变压吸附方法和多孔吸附膜渗透方法在最终深冷分离之前进行氢-烯烃分离的实施方案的示意图。

在大多数乙烯工厂中，在几种温度下使用温度较高的丙烯或丙烷冷冻剂，一般在 $+60^{\circ}\text{F}$ 和 -40°F (15.56°C 至 -40°C)之间，将进料气冷却至大约 -30°F (-34.44°C)，并从进料气中冷凝大部分丙烯，丙烷，和较重烃。在常规乙烯工厂深冷分离部分(冷却装置)中，在几种温度下使用温度较低的乙烯冷冻剂，一般在 -70°F 和 -150°F (-56.67 至 -101.11°C)之间，将裂化气体进料冷却至大约 -145°F (-98.33°C)，从进料中冷凝大量的乙烯和乙烷。一般通过燃料气体膨胀器或甲烷循环路提供更冷的冷量将进料气冷却至 -190°F 至 -220°F (-123.3 至 -140°C)，以回收残余的乙烯和乙烷。通过使进入脱甲烷塔的冷的冷凝液体物流升温，可以从冷的加工物流，如氢和燃料(富甲烷)物流中，回收冷量。冷却/冷凝的每一步骤在部分凝器型热交换器中进行。

将所有冷凝液体送入工厂冷分馏部分中的脱甲烷塔，甲烷和其它轻气从塔顶排出，一般情况下通过用乙烯冷冻在大约 -150°F (-101°C)下再冷凝部分冷凝塔顶蒸气流提供脱甲烷塔的回流。一般情况下最终乙烯回收热交换器塔顶的氢-甲烷气流的绝大部分被送入低温氢回收系统与部分凝器进一步冷却(至大约 -230°F - -270°F 即 -145.6 至 -167.8°C)，并且部分冷凝产生氢蒸气产物气流和一种或几种富甲烷液流。脱甲烷塔塔顶的氢-甲烷流和最终乙烯回收热交换器塔顶氢-甲烷流的剩余部分一般在一个或几个膨胀器中膨胀做功，提供

深冷分离部分中低于 -150°F (-101°C)所需的冷量。从氢回收系统的氢气产物中冷凝和分离的任何甲烷都通过焦耳-汤姆逊(等焓)膨胀减压,并再新气化以提供氢回收热交换器所需的冷量。甲烷也在乙烯回收热交换器中升温以回收冷量,但不能从膨胀做功中获得,膨胀做功比焦耳-汤姆逊膨胀提供多得多的冷量。

现代乙烯工厂为非常高的乙烯回收率而设计,一般高于99.5%。为实现如此高乙烯回收率,在使用常规部分凝器型热交换器的乙烯工厂,将进料气冷却至 -190°F 至 -220°F ($-123\sim-140^{\circ}\text{C}$),或者在使用分馏塔型热交换器,将进料气冷却至 -170°F 至 -190°F ($-112\sim-123^{\circ}\text{C}$)。乙烯工厂为冷却进料而由处理流得到的低于 -150°F (-101°C)的冷量受操作条件的限制,如低温氢回收系统回收的高压氢的量和燃料系统压力的限制,这些限制了可产生的低温膨胀器的制冷量,从而限制了乙烯回收。

在低于 -100°F (-73.33°C)特别是低于 -150°F (-101°C)的温度下制冷是高能耗的。本发明在将进料气冷却至大约 -100°F (-73.33°C)后使去除大部分氢,从而大大提高了进料气中剩余乙烯的分压。作为结果,剩余乙烯能以大约 -125°F 到大约 -160°F ($-87\sim-106.7^{\circ}\text{C}$)的较高温度从进料气中冷凝,减少了所需的低温冷量,和相应地降低了制冷所需的能量。另外,因为省略了低温氢回收系统,所以没有甲烷通过焦耳-汤姆逊膨胀而减压,因此进料气中几乎所有的甲烷都用于膨胀做功。一般通过膨胀做功制得的有价值的低温冷量能增加50%或更多。另外,在高于大约 -166°F 且优选高于大约 -166°F (-106.67°C)的温度操作最终冷凝步骤减少了烯烃回收系统中不稳定氮化合物的生成和蓄集。

本发明一般实施方案在图1示意图中有详细说明。进料气1通常是主要含有氢,甲烷,乙烷,和乙烯以及少量丙烷,丙烯和较重烃的裂化气,流体催化裂化排出气,或流体焦化排出气。一般情况下,进料气中也含有大约0.001至10PPmv范围的一氧化氮。压力在大约150和650磅/平方英寸($10.34\sim44.8\text{bar/cm}^2$),这些气体已被丙烯冷冻(未给出)预冷却至大约 -20°F 至 -40°F ($-28.9\sim-40^{\circ}\text{C}$)冷凝大部分丙烯和较重烃,在第一或较高温的冷凝区3被进一步冷却至大约 -75°F 至 -125°F ,冷凝进料气中大量的乙烯和乙烷。富

含乙烯和乙烷的第一液体冷凝物 5 进入脱甲烷塔以进行再一步的纯化。通过乙烯或其它冷冻剂物流，并且可任选地通过一种或多种冷处理物流(未给出)提供冷量。在大约 -75°F 和 -125°F ($-59.4\text{--}87.2^{\circ}\text{C}$)之间排出富含氢和甲烷的未冷凝的第一蒸气 7。

温冷凝区 3 可以是分馏塔型热交换器，它是一种精馏热交换器，当冷凝液体向下流动与上行蒸气接触时使进料气部分冷凝并精馏。分馏塔得到被分离程度大致相当于多级分离的 5 至 15 级。或者，在温冷凝区 3 中进料气的冷却和冷凝在常规冷凝器中进行，这里具体定义为部分凝器，即将进料气冷却并部分凝得蒸气-液体混合物，并在一个单级分离容器中被分离成蒸气和液流。一个部分冷凝器实现了单级分离。

未冷凝的第一蒸气 7 可任选地在热交换器 9 中升温，蒸气流 11 进入氢去除或氢-烯烃分离系统 13，而可回收富氢产物 15，可或将排出物流 17 用作燃料，并回收富含甲烷，乙烯和乙烷贫氢物流 19。

物流 19 可任选地在热交换器 9 中被升温物流 7 冷却，物流 21 在第二或冷冷凝区 23 被进一步冷凝，得到被送入脱甲烷塔(未示出)以备进一步纯化的第二凝出物 25，并得到在该过程中为其它地方提供附加冷量的冷轻气 27。冷冷凝区 23 是一分馏塔，为了减少或排除生成和蓄集如上文所述的不稳定的氮化合物，分馏塔的操作温度仔细控制在高于大约 -166°F (-110°C)，优选高于约 -160°F (-106.67°C)的下限。

优选在冷冷凝区 23 中使用分馏塔代替部分凝器，减少送入脱甲烷塔的富乙烯第二液体 25 中甲烷的量，因为乙烯在较高温度下被冷凝并在分馏塔中分馏。从而减少了脱甲烷塔的尺寸和/或脱甲烷塔所需冷量。在该设备中使用分馏塔代替部分凝器，从而除节约了冷量还控制不稳定氮化合物的生成和蓄集，因为为了获得足够的乙烯回收率，分凝器必须在大约 -190°F 至 -220°F ($-123\text{--}140^{\circ}\text{C}$)的温度下操作。如果是在冷的冷凝区 23 中在部分凝器中回收而不是在分馏塔中回收，富乙烯第二冷凝物流 25 通常在被送入脱甲烷塔之前被再升温以回收冷量。而该流体再温循环容易积聚不稳定的氮化合物。根据本发明，通过在冷冷凝区 23 使用分馏塔，在高于大约 -166°F ，优选高于大约 -160°F (-106.7°C)回收液流 25，这一温度可靠地高于生成上文所描述的不

稳定氮化合物的临界温度。

氢去除系统 13 能使用任何适合的分离方法, 优选非深冷方法, 浓缩物流 19 中的所需产品乙烯。这一过程可以选择聚合膜渗透, 多孔吸附膜渗透, 或变压吸附, 或结合使用这些方法。根据一些因素如第一蒸气流 7 中的氢浓度, 所需要的氢流 15 的回收率和纯度, 所期望的氢气流 15 相对于富乙烯物流 19 的压力, 和氢与乙烯的相对值为选择具体方法。

使用聚合膜方法分离氢-烯烃的本发明具体实施方案见图 2。进料气 201 是典型的裂化气, 流体催化裂化装置的排出气, 或者是主要含氢, 甲烷, 乙烷和乙烯, 少量丙烷, 丙烯和较重烃的流体焦化排出气。一般情况下, 这种气体中也含有大约 0.001 至 10ppmv 的一氧化氮。这种气体压力在大约 150 和 650 磅/平方英寸(10.34~44.8bar/cm²)之间, 且已被丙烯制冷剂(未给出)预冷却至大约 -20 ° F 至 -40 ° F (-28.9~-40 ° C)以冷凝了大部分的丙烯和较重烃, 它在第一或温度较高的冷凝区 203 中被进一步冷却至大约 -75 ° F 至 -125 ° F (-59.4~-87.2 ° C), 冷凝进料气中的大部分乙烯和乙烷。富含乙烯和乙烷的第一凝出物 205 通过脱甲烷塔以进行进一步的纯化和回收乙烯产品。富含氢气和甲烷的未冷凝第一蒸气 211(相当于图 1 中的第一蒸气流 7)在大约 -75 ° F 和 -125 ° F (-59.4~-87.2 ° C)之间的温度排出。

如图所示温冷凝区 203 可以是分馏塔型换热器, 包括精馏热交换器 204 和气-液分离器 206, 在精馏热交器 204 中当冷凝流体下行与上行蒸气接触使进料气部分冷凝并精馏。分馏塔得到相当于多级, 一般情况下 5 至 15 级的分离度。通过合适温度的冷工艺物流 207 提供冷量, 如图 2 中所示, 由冷冷凝区 241(下文将说明)提供。或者通过由外制冷系统(未给出)获得的乙烯或其它制冷剂物流 209 提供附加的冷量。或者在常规冷凝器中(未给出), 本文中具体定义为分凝器, 进行温度较高的冷凝区 203 中进料气的冷却和冷凝, 其中进料气被冷却并部分冷凝, 得气-液混合物, 气-液混合物在简单分离器容器中被分离成蒸气和液流。在分凝器中进行单级分离。

未冷凝第一蒸气 211 任选地在热交换器 213 中加热, 蒸气 214(如果被加热则是大约室温温度)进入包含渗透聚合膜组件的聚合膜分离器 215, 渗透聚合膜选择性地使氢渗透并选择性地排出其它成分。膜分离器 215 可以在室温

或低于室温下操作。在 25 至 150 磅/平方英寸的减压下排出氢含量为 80 至 98mol% 的渗透物 217 用于其它用途。有稍低于膜进料 214 的压力下排出富含甲烷，乙烯，和乙烷的未渗透物 219。聚合膜分离器 215 是任何一种众多商业上可得的本领域已知的从氢-烃混合物中回收氢的膜分离器。这些膜分离器例如由 Permea Znc. of St .Louis, MD 出售。未渗透物流 219 任选地与工艺物流 221(下文中定义)合并，如果需要，合并的物流 223 在热交换器 213 中用蒸气 211 冷却至大约 -75°F 和 -125°F ($-59.4\sim-87.2^{\circ}\text{C}$) 之间的温度，这一温度接近或稍高于被冷却蒸气流 235 的露点。

在一可选择实施方案中，富氢渗透物 217 在压缩机 225 中压缩至 250 至 600 磅/平方英寸($17.24\sim41.37\text{bar/cm}^2$)，并进入第二级膜分离器 227(类似于膜分离器 215)以进行进一步的氢纯化。高纯度氢产物 229 以 90-98mol% 的纯度排出。如果未渗透物 231 中乙烯含量低，则将其排出用作燃料 233。如果未渗透物 231 的乙烯含量高于大约 1-2mol %，则其可以与未渗透物 219 合并成物流 223 以进一步冷却并如上所述进行处理。

在另一可选择实施方案(未给出)中，未渗透物 219 进入第二级膜分离器以去除残留的氢作为第二渗透物流，并得到含较高乙烯浓度的最终未渗透物以进行进一步的如上所述的冷却和处理。参照图 2，使用这一可选择实施方案而不是上述的实施方案将取决于氢在未渗透物 219 中的相对浓度，和给定处理操作的特定氢回收率要求。

未渗透物 235 可任选地在膨胀器 237 中膨胀做功，得到的进一步冷却的降低压力的物流 239 进入第二或冷冷凝区 241，241 是包括回流热交换器 243 和气-液分离器 245 的分馏塔。发生进一步的冷却，冷凝，和精馏，而后富乙烯第二流体 247 在 -80°F 至 -130°F ($-62.2\sim-90^{\circ}\text{C}$) 从其中排出并进入脱甲烷塔(未示出)以进行进一步纯化。富甲烷冷塔顶蒸气 253 被排出并可以与脱甲烷塔塔顶轻气流合并，并且优选膨胀做功(未示出)提供分馏塔 243 的制冷剂物流 249。如果需要，用乙烯或由外部制冷系统(未示出)获得的其它制冷剂物流 251 提供附加的冷量。仔细控制冷冷凝区 241 的操作温度高于大约 -166°F (-110°C)，优选高于大约 -160°F (-106.7°C) 的下限，这是为了减少或除非如上所述的不稳定氮化合物的生成和蓄集。

在冷冷凝区 241 中优选使用分馏塔代替部分冷凝器，减少送入脱甲烷塔的富乙烯第二流体 247 中的甲烷量，因为乙烯在较高温度下冷凝并在分馏塔中部分分馏。从而减小了脱甲烷塔的尺寸和/或脱甲烷塔需要的冷量。因此用分馏塔代替部分冷凝器除控制不稳定氮化合物的生成和蓄集外还提供了节省了冷量，因为为了实现足够的乙烯回收率，部分冷凝器必须在大约 -190°F 至 -220°F ($-123\sim-140^{\circ}\text{C}$) 的温度下操作。如果在部分冷凝器中而不是在分馏塔中回收，富乙烯冷凝物 247 在送入脱甲烷塔之前通常再加热回收冷量，而流体再加热循环易产生不稳定氮化合物。根据本发明，通过使用冷冷凝区 241 中的分馏塔，在高于大约 -166°F ，优选高于 -160°F (-106.7°C) 回收流体 247，这一温度可靠地高于生成如上所述不稳定氮化合物的临界温度。

从来自温冷凝区的未冷凝蒸气中分离氢的可选择性实施方案见图 3。温度在大约 -75°F 和 -125°F ($-59.4\sim-87.2^{\circ}\text{C}$) 之间，压力为 150 至 650 磅/平方英寸 ($10.34\sim44.8\text{bar}/\text{cm}^2$) 的未冷凝的第一蒸气 301 (相当于图 1 的未冷凝第一蒸气流 7 和图 2 的 211) 任选地以相似方式在热交换器 303 中被冷却物流 315 (下文定义) 加热，得到环境温度/或稍低于环境温度的加热的物流 305。该物流进入吸附膜分离器 307。烃被优先吸附并渗透过隔膜。因此渗透物 308 富含包括乙烯的烃并以至多大约 25 磅/平方英寸 ($1.72\text{bar}/\text{cm}^2$) 和任选地至多 150 磅/平方英寸的 ($10.34\text{bar}/\text{cm}^2$) 降低的压力从分离器渗透物一侧排出。从而未渗透物流 309 富含氢并以接近膜进料压力从分离器进料一侧排出。

用由多孔基质支承的吸附材料组成的吸附膜将膜区 307 分离成进料侧和渗透物侧，其中吸附材料涂层在基材表面。或有一些或全部的吸附材料包含在基材的孔中。吸附材料一般选自活性炭，沸石，活化氧化铝，硅石，或它们的混合物。吸附膜的特征和制备方法描述在专利 U.S.5104425，其被引入作为参考。用于本发明优选类型的膜是通过用含聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride) 聚合物的水悬浮液 (乳胶) 在多孔石墨基材上涂布一薄层， 150°C 干燥涂布的基材 5 分钟，以每分钟 1°C 的速度将涂布的基材在氮气中加热至 $600\sim1000^{\circ}\text{C}$ ，保持恒温 3 小时，以 $1\sim10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度冷却至室温。在加热步骤中聚合物涂层被碳化从而在基材上生成超薄层微孔碳。在碳化步骤前其它聚合物也能用来涂布，条件是这些聚合物能被碳化生成所需要

的多孔碳吸附材料。这种替代聚合物可以选自聚氯乙烯，聚丙烯腈，苯乙烯-二乙烯苯共聚物，和它们的混合物。

吸附膜和基材能做成管状，其中微孔吸附材料沉积在管状多孔基材的内表面和/或外表面，得到的管状吸附膜元件，在合适的压力容器中制成壳管形组合成膜组件。或者吸附膜和载体能做成平板型，可以在板框装置中组装成组件。或者，吸附膜和载体，能做成整体或多通道构型以在单位体积膜组件内得到高膜表面面积。整体可以是多孔陶瓷，多孔玻璃，多孔金属，或多孔碳材料。可以使用中间纤维结构，其中吸附膜是由基材的细中空纤维所支承。当气体进料流量和分离要求超过单一组件实际大小的能限时，可以使用并联或串联的多个膜组件。

富氢渗透物 308 可任选地与工艺物流 325(下文定义)合并，合并物流 311 在压缩机 313 中压缩到 150 至 650 磅/平方英寸，被压缩物流 315 可任选地在交换器 303 中被升温物流 301 冷却，得到烃物流 317，该物流如参照图 1 物流 21 所描述的一样，在冷冷凝区 241 中被进一步冷却并冷凝。在一任选操作方式中，一些或全部富氢未渗透物 309 作为物流 319 进入第二级吸附膜分离器 321 以额外回收高压氢气流 323 并进一步富集烃渗透物 325，325 可任选地与上文描述的渗透物 308 合并。如果需要，在进入第二级吸附膜分离器 321 之前可以压缩物流 319。任选地使用的第二级分离器增加了乙烯回收率和富氢产品 323 中氢的浓度。如果需要，可以从渗透物 325 中排出一部分 327 作为燃料。

单级吸附膜分离器 307 的操作回收了进料物流 305 中大部分乙烯。富氢非渗透物流 309 有中度纯度，这取决于进料 305 的组成。使用第二级分离器 307 适度地增加了未渗透物流 323 的氢纯度，并主要用来增加乙烯回收率。

在图 2 聚合膜分离方法操作中，在稍低于膜进料压力下获得富氢未渗透物流 219，在更低压力下获得富氢渗透物流 217，与图 2 聚合膜分离方法操作相反，操作图 3 吸附膜方法，只是在稍低于膜进料压力的压力下获得未渗透物富氢物流 309，在更低压力下获得富烃物流 308。

另一个从来自温冷凝区的未冷凝蒸气中分离氢的可选择的实施方案见图 4。未冷凝第一蒸气 401(相当于图 1 的 7 和图 2 中的 211 未冷凝第一蒸气)在

大约-75 ° F 和-125 ° F(-59.4~-87.2)的温度下, 和为 150 至 650 磅/平方英寸的压力下, 可任选地以类似方式在热交换器 403 中被冷却物流 417(下文定义)加热, 得加热的物流 405。如果需要, 该被加热物流被进一步压缩(未示出)进入变压吸附(PSA)系统 407, 其中烃被优先吸附得到未吸附的富氢产物流 409。在低压下将被吸附的烃脱附得到富烃 PSA 排出物流 411。可任选地将一部分脱附气体排出作为燃料 413。

正如本领域已知的, PSA 系统 407 是多床吸附系统, 其通过在高于或低于大气压的压力下吸附和脱附的变压吸附分离气体混合物。在某些情况下, 低压可以低于气压, 这种方法一般定义为变真空吸附(VSA)。在本说明书中, 术语 PSA 包括任何在高于大气或低于气压的压力下进行各步骤的循环吸附过程。PSA 系统 407 在稍低于进料 405 的压力下生产出高纯度氢产物 409, 其基本上不含易吸附的烃成分, 且含有至少 98vol%氢。PSA 排出物流 411 含有甲烷, 乙烷, 乙烯和较高级烃以及一般在降压和吹扫步骤中损失的一些氢。在稍高于气压下一般含有大约 35vol%氢的排出物流 411 在压缩机 415 中被压缩至 150 至 650 磅/平方英寸, 被压缩物流 417 可任选地在热交换器 430 中被升温物流 401 冷却, 得到向图 1 第二或冷冷凝区 23 提供进料 21 的富烃物流 419。

本发明另一实施方案在图 5 中说明, 其中图 3 吸附膜系统与图 4 PSA 系统结合。在该实施方案中, 温度在大约-75 ° F 和-125 ° F 之间, 压力为 150 至 650 磅/平方英寸的未冷凝第一蒸气 501(相当于图 1 的 7 和图 2 的 211 未冷凝第一蒸气物流), 可任选地以相似方式在热交换器 503 中升温并冷却物流 523(下文定义), 得到加热的物流 505。该升温物流进入吸附膜分离器 507, 以相似于上文描述的吸附膜分离器 307 的方式操作。如果需要(未示出), 富氢未渗透物 509 进一步压缩并进入以图 4 PSA 系统 407 相同的方法操作的 PSA 系统 511, 其中烃被优先吸附, 得到未被吸附的高纯度氢产物流 513。在低压下将被吸附烃脱附, 得到富烃 PSA 排出物流 515。任选地, 排出一部分脱附气体为燃料 517。

PSA 排出物流 515 作为吹扫气体进入吸附膜分离器 507 渗透物一侧, 增强烃通过吸附膜的渗透作用。合并的吹扫气体-渗透物流 519 在压缩机 521 中

压缩至 150 至 650 磅/平方英寸，被压缩的物流 523 可任选地在热交换器 503 中升温物流 501 冷却，如上文所述。富烃物流 525 向图 1 第二或冷冷凝区 23 提供进料 21。

图 5 可选择实施方案回收未冷凝第一蒸气 501 中基本上所有的乙烯，再回到冷冷凝区，另外得到含有多于 98vol% 且高达 99.9vol% 高压氢的高纯度氢产物流 513。该实施方案也减少了能耗和分离乙烯和氢的资金消耗。

从上面讨论的四种去除氢并回收乙烯的方法中选择具体实施方案将取决于几方面的考虑。其一是来自图 1 第一或温冷凝区 3 的第一蒸气流 7 的原料和组成。如果进料气 1 是乙烷或丙烷热解产生的裂化气，则蒸气流 7 中将含有 50-80vol% 一样多的氢，如果进料气是石脑油热解产生的裂化气，则氢含量一般是 25-50vol% 的氢。FCC 或流体焦化废气一般含有 10 至 40vol% 氢。其二是考虑回收氢的纯度和压力要求。如果氢用作燃料，则纯度和压力更求不严格；而如果氢被用作乙烯工厂内部的氢化作用或用作出厂氢产品，则要求高纯度并优选高压。第三方面的考虑是对于一定的工厂的生产环节中氢和乙烯的相对值，它决定了所需的氢和乙烯的回收率。均衡考虑上述四种分离选择的操作特点，选择氢和乙烯回收的最佳方法。

在如上所述氢-烃混合物的分离中，如果使用足够的膜面积，则聚合膜分离器能提供大于 95vol% 的氢纯度，但在通过膜渗透后得到的氢气压力低。吸附膜分离器制备的氢一般纯度低，但如果物流是膨胀做功以回收冷量则会以有利的在接近进料压力的压力获得氢产品。PSA 系统能生产接近进料压力的非常高纯度的氢，但与各种以膜为基础的分方法相比需要更高能耗并需要更复杂的设备。结合应用 PSA 和吸附膜方法能制备高氢和乙烯回收率的高纯度氢。对于所有这些分离方法，乙烯回收和氢气回收一般成反比，但实际关系将根据所选择的方法而不同。一般具有高氢浓度的进料流很适于 PSA 或吸附膜系统，因为在接近进料压力时回收主要成分氢气，其微量成分碳水化合物是在低压下渗透、吸收、被回收的。具有较低氢浓度的进料流可能更适合于聚合膜系统，因为主要成分烃在接近进料压力下回收，其微量成份氢在低压下透气，并被回收。

氢-烃分离的最优方法取决于操作和经济上的因素，因此必须具体问题具

体解决。而上述任何方法都将减少冷量需求并减小下游处理设备中设备的尺寸。另外，每种上述方法结合使用冷冷凝区的分馏塔减少了如上所述的在下游烯烃回收系统中生成并蓄集不稳定氮化合物的可能性。

实施例 1

对于使用氢-烯烃分离聚合膜的图 2 实施方案进行物料和能量的衡算。进料气 201 是以 490 磅/平方英寸(33.8bar/cm²)进料的裂化气，其已经用几级丙烯冷冻剂预冷却至-33 ° F(-36.1 ° C)，为了在温脱甲烷塔中进行处理已经排出了冷凝液体。流量为 8120 lb mols/小时的所得的-33 ° F(-36.1 ° C)进料气 201 含有大约 24mol%氢， 38mol % 甲烷， 31mol%乙烯，和 7mol%乙烷和较重烃。进料气用两级乙烯冷冻在温冷凝区 203 中的分馏塔 204 中被冷却至-112 ° F(-80 ° C)。温度为-47 ° F(-43.9 ° C)冷凝的预分馏的第一液流 205 被送入温脱甲烷塔。流量为 5167 lb mol/小时，含有大约 37.5mol % 氢， 51mol%甲烷， 11mol%乙烯和少于 0.5mol%乙烷的-112 ° F(-80 ° C)的第一蒸气流 211 在热交换器 213 中加热至接近环境温度。

被加热的蒸气流 214 在聚合物膜分离器 215 中处理，产生氢产品渗透物流 217，其流量是 1317 lb mol/小时，其中含有 90mol%氢和 10mol%甲烷，压力大约是 50 至 100 磅/平方英寸(3.45~6.9bar/cm²)。流量为 3850 lb mol/小时，含有大约 19.5mol%氢， 65.5mol % 甲烷， 14.5mol%乙烯和少于 0.5mol%乙烷，压力稍低于蒸气流 214 的未渗透气流 219 在热交换器 213 中被冷却至接近其露点-99 ° F(-72.8 ° C)。被冷却物流 235 在冷冷凝区 241 的分馏塔 243 中进一步冷却至-158 ° F(-105.6 ° C)使残留的乙烯和乙烷冷凝并预分馏。富乙烯第二流体 247 被送入冷脱甲烷塔中以进一步分馏(未给出)。在该实施例中，没有使用压缩机 225，第二膜分离器 227，和膨胀机 237。

流量为 2842 lb mol/小时的冷轻气流 253 含有大约 26.5mol 氢， 73.5 摩尔甲烷和少于 0.2 摩尔乙烯。在两个液流 205 和 247 中回收进料气 201 中 99.8% 的乙烯，在冷轻气流 253 中只损失 0.2%。冷轻气流 253 与冷脱甲烷塔(未给出)塔顶轻气流合并，并膨胀做功提供分馏塔热交换器 243 所需要的所有的冷量。在该实施例中，从聚合物分离器 215 中以产物流 217 从进料气 201 中回

收了大约 60 % 的氢。

实施例 2

在本发明另一个实施方案中，被加热蒸气流 214 中聚合膜分离器 215 中处理，产生与实施例 1 渗透物流 217 相同的氢产品，流量为 1317 lb/小时，含有 90mol% 氢和 10mol % 甲烷。未渗透物 219 进入另一聚合膜分离器(未给出)，排出流量为 735 lb mol/小时并含有 90mol% 氢和 10mol% 甲烷的另一渗透氢气流作为燃料。流速为 2115 lb mol/小时的未渗透气流 223 含有大约 3 mol% 氢， 78.5mol% 甲烷， 18mol% 乙烯和少于 0.5mol % 的乙烷，其在热交换器 213 中被冷却至接近其 $-88^{\circ}\text{F}(-66.7^{\circ}\text{C})$ 的露点，得到物流 235。该物流(物流 239)在冷冷凝区 241 的分馏塔 243 中冷却至 $-141^{\circ}\text{F}(-96.1^{\circ}\text{C})$ ，使残留的乙烯和甲烷冷凝并预分馏。在该实施例中设有使用压缩机 225，膜分离器 227，和膨胀机 237。

以 1835 lb mol/小时排出含有大约 5mol% 氢， 94.5mol% 甲烷和少于 0.3mol% 的乙烯的冷塔顶气流 253。在两个液体物流 205 和 247 中回收了进料气 201 中 99.8% 乙烯。如在实施例 1 中，冷轻气流 253 和来自冷脱甲烷塔塔顶的轻气流合并，并膨胀做功提供分馏塔 243 所需要的全部冷量。在该实施例中，进料气中大约 60 % 的氢作为产物物流 217 从聚合膜分离器 215 中回收，另外 35 % 从第二膜分离器(未给出)渗透物排出燃料系统。

在这两个实施例中，在温冷凝区 203 和冷冷凝区 241 中使用分馏塔，向不是本发明部分的两个脱甲烷塔(未给出)提供两股预分馏流体进料物流 205 和 247。在其它类型乙烯回收方法中，如使用常规部分冷凝和单脱甲烷过程，或专利 U.S.4002042 中描述的单分馏塔，单脱甲烷过程，都能有效地使用本发明任何氢去除方法实施方案。本发明可以用于任何这些类型深冷分离方法的现有工厂进行翻新改进，也适用于新工厂中使用。能用混合的冷冻剂循环代替常规乙烯制冷循环，在温和冷冷凝区中提供冷量。

在温冷凝区 203 和冷冷凝区 241 中可以串联使用一个或多个部分冷凝器，或在任一个或两个进料冷凝区中结合使用部分冷凝器和分馏塔。优选地，为了减少被冷凝并送入脱甲烷塔的甲烷量，并在比用部分冷凝器所可能的温

度更高的温度下使乙烯冷凝，冷冷凝区 241 使用分馏塔。另外，如上文所描述的，在冷冷凝区 241 中在大约 -166°F 且优选大约 -160°F 的温度下操作分馏塔，减少或排除乙烯回收系统中不稳定氮化合物的生成和蓄集。使用分馏塔代替部分冷凝器除通过从冷进料气中去除大量氢气而获得的能量节省了冷量。

该方法也能用于其它类型乙烯回收系统，例如，从精炼气如流体催化裂解(FCC)废气和流体焦化废气中回收乙烯和/或丙烯，已知这些废气是 NO 的主要来源。在这些系统中可能不需要氢产品物流，可以用合适的氢气去除系统排出炼油厂气中的大部分氢用作燃料。

本发明的一个优选模式是在氢-烯烃分离系统 13 中去除氢气之前在温进料冷凝区 3 中冷凝并回收进料气 1(图 1)中至少 50 % 甚且多于 75 % 的乙烯。这减少了在氢气去除系统中被处理的进料气的量，也减少在氢去除系统中随氢损失的乙烯的量。当进料气 1 是通过将典型的乙烯工厂裂化气预冷却而获得时，温进料冷凝区 3 应该在大约 -75°F 和 -125°F (-59.4°C ~ -87.2°C) 之间的温度下操作。在本发明第二种优选模式中，在氢-烯烃分离系统 13 中去除了进料气 1 中至少 50 % 的氢。因此不用在氢-烯烃分离系统 13 中去除氢，能在冷进料冷凝区 23 在明显高一些的温度水平，即至少比冷进料冷凝区 23 所需温度高 15°F (26.1°C) 的温度下冷凝剩余的乙烯。

在较早申请的专利 U.S.5082481 描述的氢去除方法中，在去除水， CO_2 和重烃(C_{5+})之前，在裂化气冷却之前，在一个或几个常规膜系统中处理所有裂化气。因此在膜中处理的进料气的量非常大，在膜中被处理气体中乙烯的浓度非常高。这导致非常大的膜面积和氢渗透物流中非常高的乙烯损耗，所述氢渗透物流然后必须被回收并再返回进料气。在引述的例子中，在第一膜中被处理的进料气中乙烯对氢的比例是 1.2 比 1。只除去 20 % 的氢导致损失 1.3% 的乙烯，其然后在第二膜中回收并再返回进料气。利用典型的常规的膜通过膜去除的氢也含有一些可能对氢流的某些应用有害的水和 CO_2 。 C_{5+} 烃对膜和 PSA 系统两者的操作也是有害的。

在上述实施例 1 中，将进料气冷却至 -112°F (-80°C) 使 80 % 乙烯冷凝后去除大约 60 % 氢，与 U.S.5082481 的方法相比，在聚合膜分离器 215 中被处

理的进料气的量减少 50 % 以上。在本发明膜系统中处理的进料气中乙烯的量被减少 80 %，在该膜系统中被处理的进料气中乙烯与氢的比例被降低至只有 0.3 比 1，导致在该膜系统中损失非常小量的乙烯。另外与没有氢去除的相同方法相比，膨胀做功获得的轻气的量增加了 60 %，冷冷凝区 241 中需要的低温冷量减少了 11 %。结果，能产生超过冷冷凝区 241 中所需要的低温冷量。过量的低温冷量能用来低温冷却高压乙烯或其它冷冻流体和/或给脱甲烷塔冷凝器提供冷量。因此减少-150 · F(-101.1 °C)乙烯制冷需用量，结果节省 10 % 低温制冷压缩功。一些过量低温冷量也可以被用来进一步冷却进料气，以在冷冷凝区增加乙烯回收率，或者在脱甲烷塔中提供低于-150 · F(-101.1 °C)的冷量，以减少该塔塔顶蒸气中的乙烯损耗。

在上述实施例 2 中，将进料气冷却至-112 · F(-80 °C)后去除大约 95 % 的氢气，与没有氢去除的相同方法相比，膨胀做功获得的轻气的量增加 32 %。而这节约了低温制冷压缩功 12 %，因为冷冷凝区 241 需要的低温制冷量被减少 25 % 以上。

应用图 2 的两个分馏塔进料冷却设备和实施例 1 和 2，但不使用用于氢去除的聚合膜分离器 215，要求在冷冷凝区 241 中将蒸气 211 冷却至-174 · F，得到相同的 99.8%乙烯回收率。利用低温氢回收系统(未给出)浓缩来自冷分馏塔 243 的冷轻气 253 中 60 % 的氢气，得 90mol%纯度氢产品，与实施例 1 相比减少 40 % 可获得的膨胀气流。这需要在冷分馏塔 243 中使用-150 · F(-101.1 °C)乙烯冷量以获得相同的 99.8%乙烯回收率。用该方法因为使用低温氢回收系统和需要的燃料气体压力所带来的制约，乙烯回收率限制在 99.8%，这限制了能产生的低温膨胀制冷的量。

本发明方法需要小得多的氢去除系统，产生比 U.S.5082481 方法少得多的乙烯损耗。本发明方法也完全省却了低温氢回收设备，并得到较高乙烯回收率。用该方法，从进料气中已去除所有的水，CO₂，C₃₊烃和其它痕量杂质后去除氢，提供比 U.S.5082481 方法质量更好的氢气流，并排除对氢去除系统可能有害的所有成分。

省却低温氢回收系统也就省却有可能蓄集不稳定氮化合物的氢回收热交换气的低压甲烷蒸发循环。用冷冷凝区 241 中的分馏塔代替部分冷凝器省却

了使向脱甲烷塔进料的最冷流体升温的循环，该循环也有可能蓄集不稳定氮化合物。这提供了一种方法，其中在低于 $-166^{\circ}\text{F}(-110^{\circ}\text{C})$ 的温度没有生产液流， -110°C 相信是这种蓄集的临界上界温度。

在如图 1 所说明的本发明方法的一个优选操作模式中，在氢去除之前，进料气体 1 在温进料冷凝区 3 被充分冷却，冷凝进料气 1 中至少 50 %，甚至多于 75 % 的乙烯。为了减少在氢去除系统 13 中处理的进料气 11 的量而希望如此，这结果是减小了该系统的尺寸，并减少了用氢产物气体 15 损耗的乙烯量。

在本发明方法第二优选操作模式中，在冷进料冷凝区 23 之前去除进料气中至少 50 % 的氢，从而能在比未从进料气中去除氢相比高得多的温度下冷凝残余的乙烯。在上面两个实施例中，通过在冷进料冷凝区 23 最终冷却之前分别减少 60 % 和 95 % 的氢气而使冷进料冷凝区 23 中分馏塔塔顶温度增加 16°F 和 33°F 。这减少 10 至 12 % 在上述实施例中实现低温制冷的制冷压缩功。这也使省却了较早描述的低温氢气回收系统，并省却了已知容易蓄集不稳定氮化合物的氢回收热交换器的低压甲烷蒸发循环。

在本发明第三个优选操作模式中，通过分馏塔进行冷进料冷凝区 23 中进料冷却的至少最后一个步骤。分馏塔是优选的，1)减少被冷凝并送入脱甲烷塔中的甲烷的量，2)使在更高的温度冷凝乙烯，和 3)排除已知容易蓄集不稳定氮化合物的分凝器型热交换器中产生更冷的液流。

结合使用这三种优选的操作模式提供合理资金消耗的最大的能量效率，并且也通过排除常规乙烯回收单位中促使蓄集不稳定氮化合物的非常冷液流，也提供有潜力的安全性优点。在氢去除之前冷凝至少 50 % 进料气中的乙烯减少了氢去除体系的尺寸，并减小了损耗的乙烯的量。与使用不去除氢气的部分冷凝器型热交换器的方法相比较，去除至少 50 % 氢后进料冷却最后步骤使用分馏塔，将冷进料冷凝区中最冷进料温度提高了 30°F 至 $60^{\circ}\text{F}(34.4\sim 51.1^{\circ}\text{C})$ 。

在上面说明书中充分公开了本发明的基本特征。本领域熟练技术人员能够理解本发明，并且不超出本发明基本精神，不超出下文权利要求书的领域和范围进行多种改变。

说明书附图

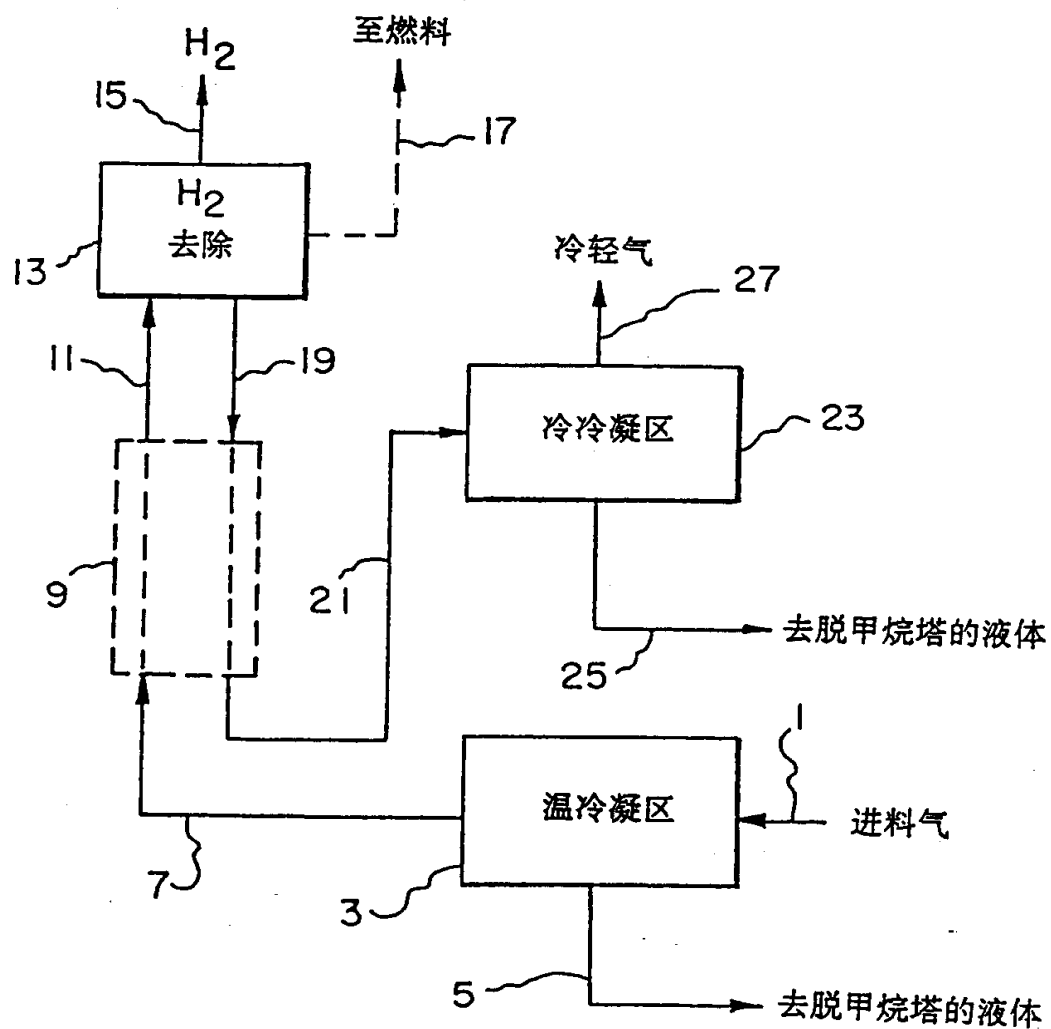


图 1

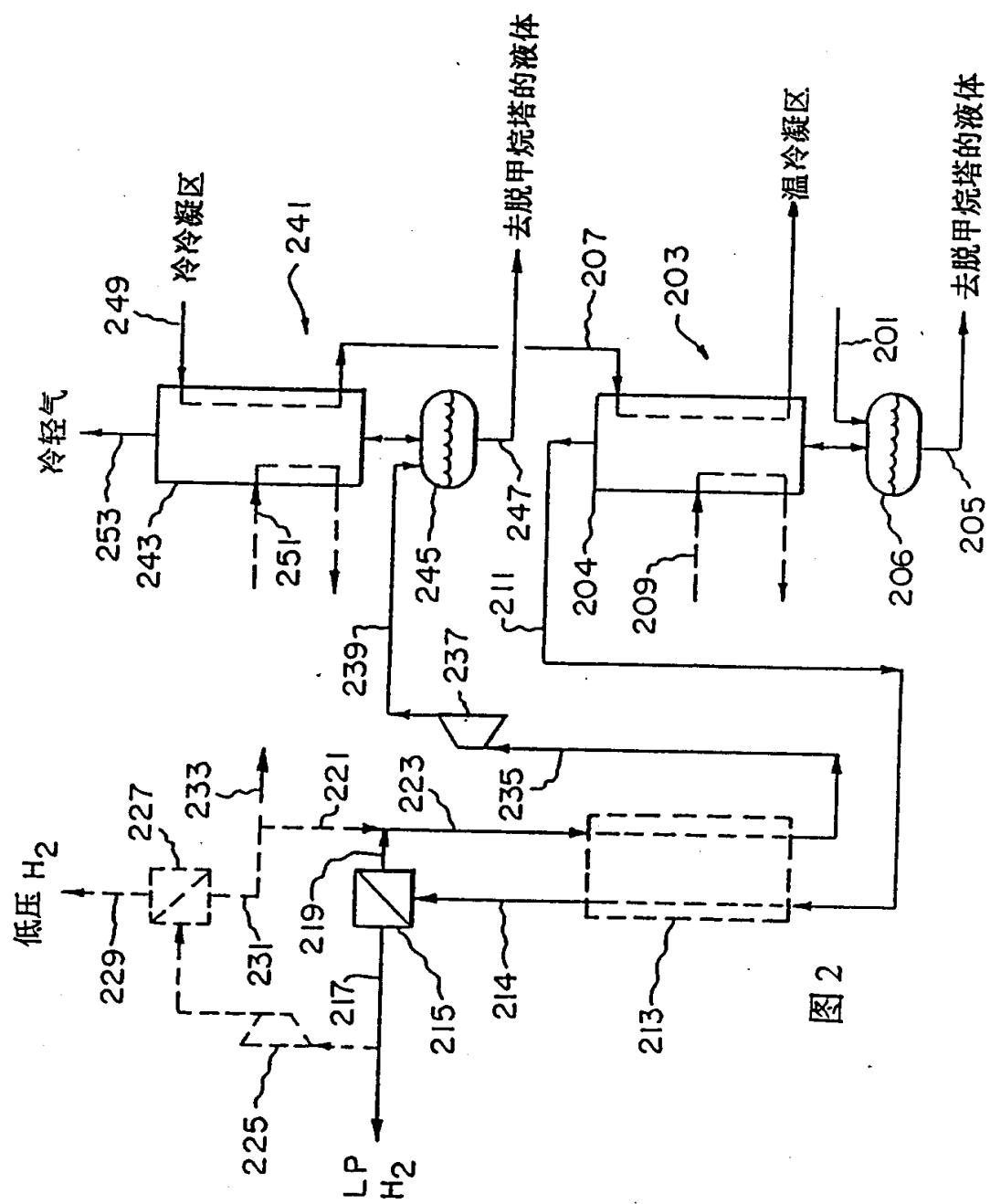


图 2

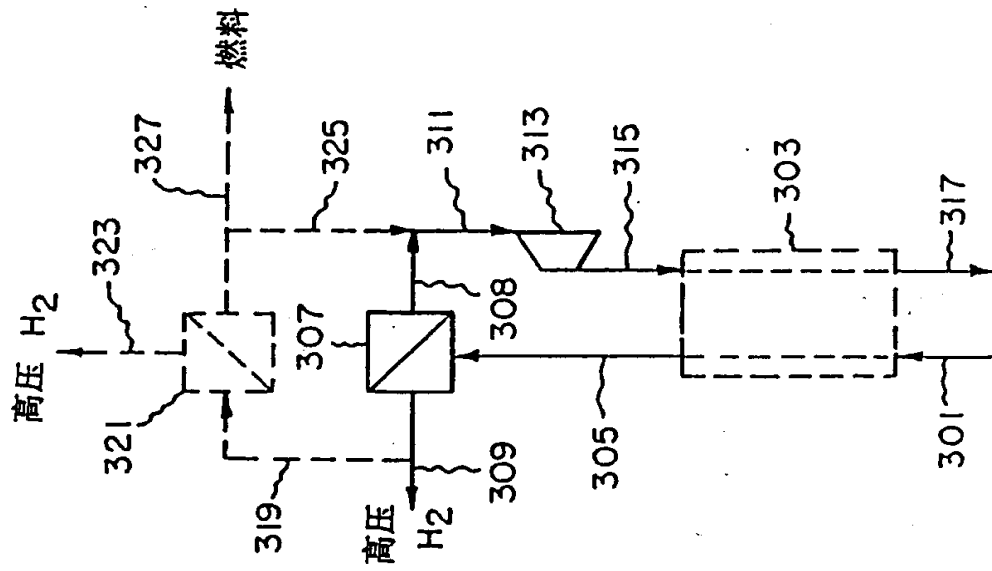


图 3

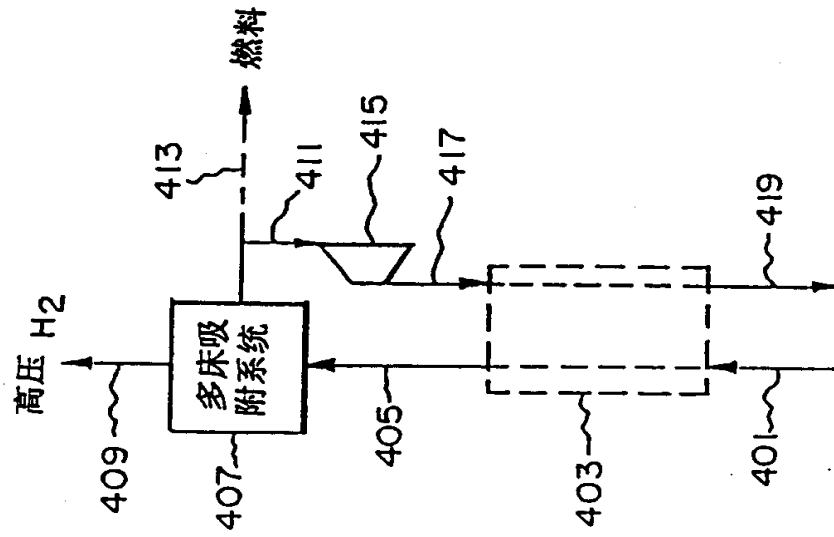


图 4

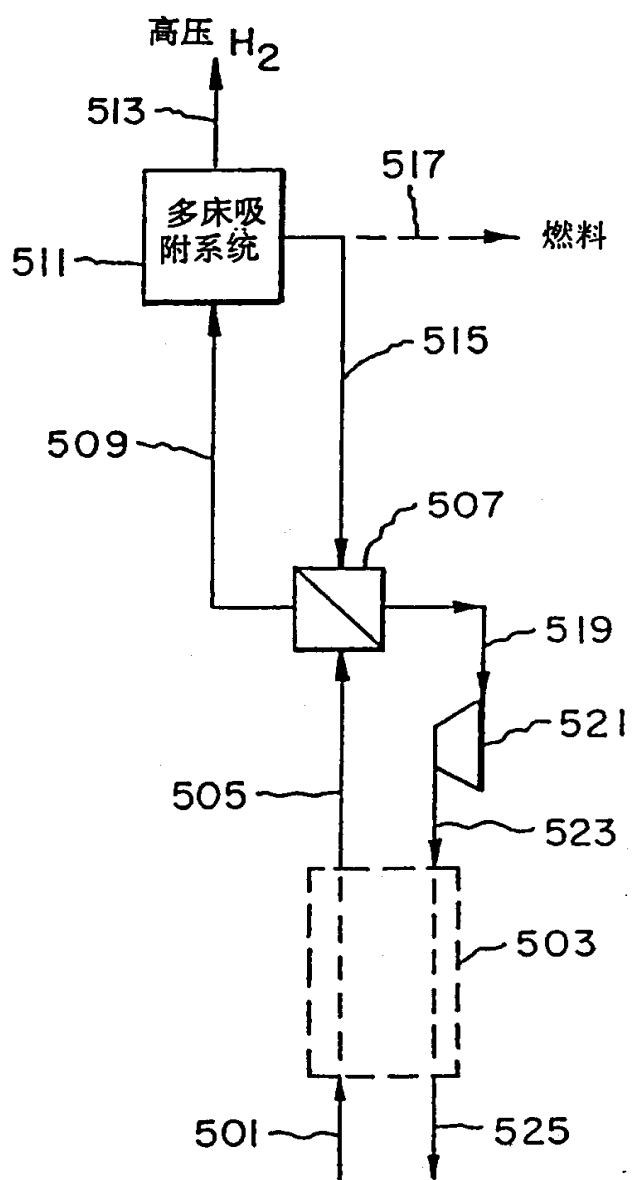


图 5