



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054542.8

[43] 公开日 2005年10月12日

[11] 公开号 CN 1680001A

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200510054542.8

[30] 优先权

[32] 2004.3.9 [33] US [31] 60/551,583

[32] 2005.3.2 [33] US [31] 11/070,466

[71] 申请人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 S·乔瓦诺维克 K·W·利姆贝彻

R·简恩 F·R·费齐 S·朴

M·布罗

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

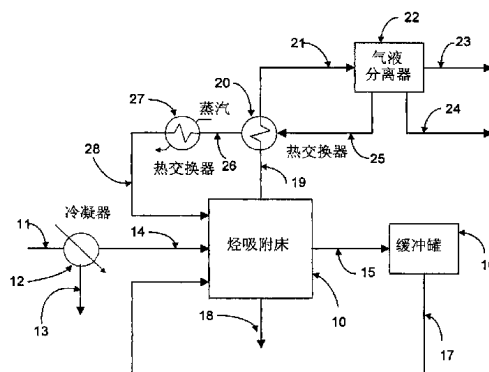
代理人 陈剑华

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

[54] 发明名称 烃分离方法

[57] 摘要

本发明提供了使用短周期时间浓缩摆动旋转吸附方法从非烃气体中分离烃如短链石蜡和烯烃的方法。通过压力、真空或温度摆动吸附，将来自所述气流中的烃吸附在高硅质超微孔材料(例如，无铝八面沸石型沸石)上，然后在蒸汽存在下从所述吸附剂中解吸。任选地，通过使用空气或惰性气体或者废气流出物的再循环，将蒸汽从所述吸附剂上解吸。本发明还提供了一种制备所述高硅质超微孔材料的新形状(例如，小珠和单片结构)的新方法。



ISSN 1008-4274

1. 一种从气体混合物中分离烃气体的方法，它包括以下步骤：
 - a) 使所述气体混合物通过含有高硅质超微孔吸附剂的吸附床，其中，所述烃
- 5 被所述高硅质超微孔吸附剂吸附；
 - b) 使蒸汽通过所述吸附床，解吸所述烃；
 - c) 回收包含所述烃的产品流。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述高硅质超微孔吸附剂是无铝八面型沸石。
- 10 3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述无铝八面型沸石是脱铝的 Y-型沸石。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述高硅质超微孔吸附剂呈单片的形状或小珠状。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述产品流还含有蒸汽。
- 15 6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述热量是从所述产品流中回收的。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述气体混合物的压力约为 0.1-20 巴。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述气体混合物的温度约为
- 20 40-300℃。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述烃选自短链石蜡和烯烃。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，它还包括通过使气流通过所述吸附剂以从所述吸附剂中解吸所述蒸汽的步骤。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述气流选自空气、再循环
- 25 的贫气、惰性气体和废气。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述这些步骤是循环的。
13. 一种制备权利要求 1-12 中任一项所述的高硅质超微孔吸附剂的方法，它包含以下步骤：
 - a) 对晶体超微孔材料进行加热；

- b) 使所述加热的晶体超微孔材料与结合物结合;
- c) 使所述混合物成形。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 在 600-1000℃ 的温度下加热所述晶体超微孔材料。

- 5 15. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述加热是在对晶体超微孔材料进行酸处理之前进行的。

16. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述成形由混合器及旋转台制粒机进行。

烃分离方法

- 5 本发明要求 2004 年 3 月 9 日提交的美国临时专利申请 No. 60/551,583 的优先权。

技术领域

- 本发明提供了一种从非烃气体如氮气、一氧化碳和二氧化碳中分离烃的方法。
- 10 由该方法分离的烃包括，但不限于短链(C₁-C₅)石蜡和烯烃（例如，乙烷，乙烯，丙烷，丁烷及丁烯）。

背景技术

- 商业上，通过在合适的催化剂及含氧气体存在下，在蒸汽相中对适宜的烃进行部分氧化来生产某些石化产品。例如，在商业上，通过在含钒催化剂及含氧气体存在下，对芳香烃如邻二甲苯或苯，或者直链烃如正丁烷或丁烯进行蒸汽相催化的部分氧化，来生产环酐。类似地，通过在选用的催化剂存在下，对适宜的链烷烃及链烯烃进行部分氧化来生产亚硝酸盐、烯化氧、醛及卤代烃。
- 15

- 空气通常用作含氧气体，因为它的成本低并且容易得到。也可以使用富含氧的空气。可在任何适宜的反应器（如固定床、流化床、移动床、滴流床或运输床反应器）中进行反应来制造石化产品，所述石化产品通常是一氧化碳（CO）、二氧化碳（CO₂）、水、以及较少量的其它部分氧化的副产品。反应设备系列通常由反应器（在其中制造石化产品）、洗涤器（在其中通过水或其它用于石化产品的溶剂来洗涤来自所述反应器的流出气体中的石化产品、以及用来进一步处理所述洗涤了
- 25 的流出气体的装置。

目前，普遍的是一次性地实施上述方法，使得烃向所需石化产品的转化率最大。这导致了较低的总效率，因为对石化产品的选择性达不到最大值。因此，除了未反应的烃以外，所述洗涤器流出气体还含有大量的 CO 和 CO₂。这些产品通常被焚化，因此唯一可由它们得到的是热量值。在改进的方法中，一部分洗涤器流出气

体被重复利用, 烃原料的转化率降低, 而对转化为所需石化产品的烃的选择性提高。将所述流出气体中的残余物从系统中吹扫出去, 以防止 CO、CO₂ 和氮气 (当空气作为氧来源时带入的) 的累积。这些改进导致“每通过一次”的转化率下降, 但是该方法的总效率提高。

- 5 当使用环境空气吹扫用来从废气流中分离烃的吸附剂时, 普通的方法不允许在来自部分氧化产品回收单元的气体流出物和吹扫空气中含有湿气。湿气在部分氧化反应中产生的, 因此, 来自反应器的热气体流出物含有湿气。随着流出气体通过产品洗涤器, 一些湿气经浓缩得以去除 (由于气流的冷却), 如果使用水性溶剂的话。当使用非水溶剂时, 湿气就不会浓缩。无论如何, 即使使用非水洗滌剂, 离开
- 10 洗涤器的气流依旧含有湿气, 并且事实上含有饱和的湿气。湿气比未反应的烃和碳的氧化物更容易被常规的吸附剂吸附, 因此, 除非将湿气从进入吸附单元的气流中去除, 否则湿气会优先吸附到吸附剂上, 由此降低了吸附剂对烃的吸附能力。

当使用环境空气作为用于吸附床的再生的吹扫气体时, 湿气的问题会进一步地严重。环境空气含有湿气, 因此, 在用空气吹扫吸附床的吹扫步骤中, 湿气将会

15 取代从吸附床上解吸的烃。这将进一步降低后续循环的吸附步骤中吸附剂的能力。

已知可使用各种工艺从环境空气或气流中除去湿气。例如, 可通过使空气和气流通过干燥剂来干燥所述空气和气流。

- 虽然每通过一次的转化率较低, 但是本发明使得这些反应在更高的选择性的条件下进行, 结合提出的未反应的烃的有效的回收和重复利用, 增加了总的产率。
- 20 由于产品可重复利用, 因此, 应该能够显著地减少与未反应的烃的焚化有关的污染及成本。

发明内容

- 本发明提供了从非烃气体中分离烃的方法, 它包括在短周期时间浓缩摆动吸
- 25 附系统中的两个步骤。在第一步骤中, 将烃吸附在高硅质超微孔材料如无铝八面沸石型沸石 (例如, USY 或 DAY) 上, 用以增加在水和/或蒸汽存在下的稳定性, 以及所述材料的疏水性。通过形成为单片结构 (但是还有小珠及其它形状) 来制备具有这些优良特性的材料组成了本发明的一个方面。然后, 在使用蒸汽的下一步骤中对烃解吸, 所述烃可随后从所得的流出物中浓缩出来, 以回收烃供进一步的使用。

在任选的第三步骤中，通过使用空气或惰性气体（如氮气），或者再循环第一步骤中产生的贫气（废气）流出物，将蒸汽从吸附剂中解吸出来。这一过程通常在约 100- 200℃及 1-2 巴的压力下进行。

该方法的主要优点是在整个一系列的循环期间，存在工艺用水的残余负荷（residual loading），这可在热湿处理环境中使用所述材料而不会丧失其化学一致性、超微孔性、或者甚至是有利的烃吸附性能。这仅在任何成形过程之前发生如后述的具体种类的原料的预处理时成为可能。

从惰性气体中分离烃的新观念使用蒸汽在非常短的周期时间内再生吸附剂，因此提供了以下优点：

- 10 (1) 尺寸及资金成本的显著下降
- (2) 操作费用的显著减少
- (3) 完全没有真空要求
- (4) 消除了可燃性的问题
- (5) 产品纯度/质量更高。

15 这些优点通过本发明的预处理及形成基本高硅质超微孔材料的新方法来实现。

同先前的烃分离方法相比，该方法的主要好处在于不需要真空系统，这样就降低了资金和操作费用，并提高了原有安全度。由于周期时间较短，该系统比前述压力摆动吸附（PSA）或真空摆动吸附（VSA）系统小得多，这就降低了资金支出
20 和设备尺寸及操作费用。由于烃产品气流中惰性气体的浓度较低，因而也将得到更高质量的烃浓度的产品。作为上述提及的和待进一步描述的材料的结果，在利用超热气流的条件下进行过程操作（这是本发明的主要优点）变得可能。

对于在真空下进行操作的方法而言，存在进入空气的风险。被提及的发明的优选的压力范围接近或稍稍高于大气压，以便将这些风险降至最小。而且，当使用
25 PSA、VSA 或温度摆动吸附（TSA）方法从含氧混合物中回收烃时或者当吸附剂再生步骤利用空气或其它含氧气体时，可燃性问题通常是要重点担忧的。本发明中，使用气流再生吸附剂将使这担忧降至最小。

除上述的优点之外，本发明还生产更高质量的烃产品，该产品比用一般的 PSA、VSA 或 TSA 方法获得的产品具有更高浓度的烃和更少的非可冷凝的气体。与使用

空气或其它非可冷凝的气体不同，这是通过使用用于吸附剂再生的气流来完成的。超微孔高硅质材料，例如脱铝沸石（DAY）及超稳定沸石（USY），对水或气流的接触并不像某些其它吸附剂那样特别敏感。当通过本发明描述的预处理及成形方法制造这些材料时，这些材料并不限于它们的制造方法特别是具体形状如单片结构

5 和小珠的制造。

该方法中使用的吸附剂可以呈丸的形式或呈结构化的包装或其它合适的形式。结构化的包装通常具有允许更高线速度的气体通过吸附床的优点。短周期时间所需的高线速度为，但不限定于约 0.001-600 秒/步骤，较佳的是约为 0.1-60 秒/步骤，更佳的是约 3-8 秒/步骤。

10 被提及的方法的压力在约 0.1-20 巴，较佳的是约 0.3-3 巴的范围内变化。

考虑到所述较佳的压力范围稍稍高于大气压，被提及的方法中相应的床温度应超过 100℃，以使蒸汽有效地作为吹扫剂。但是，该方法的温度可在约 40-300℃，较佳的是约 100-200℃的范围内变化。

可使用超热蒸汽来解吸烃，并防止所述床中蒸汽的冷凝。较佳地，在该方法

15 中实现过程蒸汽的有效热回收。因此，理想的是通过使用热交换器进行有效的热量再循环来回收热能。在本发明的一个实施方式中，包括解吸的烃及蒸汽的产品混合物通过热交换器将至少一些热量转移至热水流，它是来自所述产品混合物的冷凝水。热水转变为预热的蒸汽，随后通过附加的热交换器加热来提高该蒸汽气流的质量。结果，制得用于下一循环的超热蒸汽。

20 本发明的另一个好处是主要由惰性气体组成的贫气可再循环，用以提高热回收率。根据废气流的组成或者对产品质量的要求，热空气或惰性气体可用来在分离步骤中解吸蒸汽。因此，在这种情况下，需要附加的能量来提高空气或惰性气体的温度，并且可使烃的回收率改善并且更有效率。

在吸附步骤中产生的贫气可转移到适用于该方法中的任何干扰的缓冲罐中。

25 要再循环到床中的贫气的量可通过需要将床中剩余的蒸汽解吸到所需的水平的贫气的量来确定。

本发明的主要优点是利用了超热蒸汽条件。这一优点主要是在进行成形程序之前，在主吸附颗粒中存在特定的中孔隙（由于本发明的酸和热处理）来促成的。在这些中孔内（但不在小珠的次级孔隙等之内），工艺用水即使在解析步骤中仍然

可以收集。因此，在形成烃吸附材料的吸附能力和选择性两方面都不会出现下降。

本发明的另一个实施方式中，提供了一种方法，其中，将空气或惰性气体引入床中代替贫气。对于某些情况，与再循环的贫气相比，可更有效地吹扫新鲜的空气或氮气；然而，在使用空气的情况下，可燃性是所担忧的并且应该予以重视，以
5 便于安全地实施本发明及所述方法。较佳地，在将空气或惰性气体引入床中之前对它们进行加热，以保持床中所需的温度，并解吸大部分的蒸汽。

本发明另一个实施方式中，使用混合装置将贫气气流与空气或惰性气体结合，以形成吹扫气流。这使得供给到床中的氧气含量得以调节并保持所需的可燃性范围。较佳地，在空气或惰性气体同贫气混合之前对它们加热，以维持所需的温度。

10

附图说明

图 1 是短周期时间烃分离方法的示意图。

图 2 是使用不同气流解吸吸附床中蒸汽的短周期时间烃分离方法的示意图。

图 3 是使用改性的贫气流解吸吸附床中蒸汽的短周期时间烃分离方法的示意
15 图。

具体实施方式

图 1 描述了本发明的一个短周期时间烃分离方法（包括部分热回收）的实施方式。将废进气流 11 送入冷凝器 12 中以减少废进气流 11 的含水量，随后引入烃
20 吸附床 10 中。使在所述废气流中的烃吸附在具有对烃高选择性的吸附剂（在这一实施例中为沸石 Y）上。在吸附过程中，将包含大量惰性气体和少量水的热贫气 15 送入缓冲罐 16 中。

在吸附步骤完成后，将超热蒸汽排放到烃吸附床中以在所述吸附剂上解吸所述烃。解吸过程在短时间内完成。离开烃吸附床的产品混合物由具有包括少量惰性
25 气体的超热蒸汽的烃组成。通过管线 19 将产品混合物气流送入热交换器 20 中。在热交换器 20 中，所述产品混合物的热量传递给来自汽液分离器 22 的热水 25。在产品混合物通过所述热交换器丧失热能后，通过产品混合物管线 21 将其送入汽液分离器 22 中。在汽液分离器中分离作为最终产品的烃以及冷凝的水。

通过管线 25 再循环下一循环所需的冷凝水，过量的水作为水流 24 分离除去。

因此，不断地吹扫除去一部分溶解有 CO₂ 的水。将通过热交换器 20 形成的预热蒸汽 26 送入附加的热交换器 27 中，以产生超热蒸汽 28，并随时将其引入到下一循环的烃吸附床 10 中。在下一循环中用废进气流 14 混合所述床之前，通过来自缓冲罐 16 的再循环贫气流 17 将所述床中的大部分蒸汽解吸至贫气吹扫管路 18 中。

5 为了对图 2 和 3 进行说明，图 1 中出现的所有数字及附随的描述与图 2 和图 3 中的一致。

如图 2 所示，所述分离系统的另一实施方式利用不同的流体来解吸所述床中的大部分蒸汽。将环境空气或惰性气体流 29 送入气体加热器 30 中以维持所需的温度，用以解吸所述床中的大部分蒸汽。如果附近有可利用的热工艺空气或惰性气体，
10 那么可以不需要气体加热器。将热贫气 15 从所述分离系统中吹扫除去，而不再循环。在存在空气的条件下，由于空气中的烃的可燃性，应当仔细地控制废进气流的引入。

图 3 示出了使用改性的贫气流以解吸所述床中大部分蒸汽的实施方式。将再循环的贫气流 17 与由加热器 30 加热的环境空气或惰性气体流 29 混合，以维持所
15 需的温度。如果附近有可利用的热工艺空气或惰性气体，那么可以不需要所述气体加热器。贫气和空气或惰性气体的结合可比空气的单独使用在操作上更为安全。

本申请还涉及呈特殊形状如单片及小珠的高硅质微孔及中孔（即，超微孔）
吸附材料如分子筛/沸石型材料的应用。这些材料根据制造单片及小珠子的新方法来制备。例如，小珠胜过其它形状如圆柱和空心圆柱，因为在受压力摆动吸附（PSA）
20 和温度摆动吸附（TSA）工艺中频繁改变压力的影响的条件下，它们在装有吸附剂的柱的压力下降性能和机械稳定性方面具有优势。另外，这一优越的性能通过显著增加的气体流量、显著增加的质量传递速度（这归因于表面-体积比的最优化，以及小珠的孔系统内的宏观动力学调节）、以及吸附剂柱中吸附颗粒的填充密度的最大化来显示。

25 出于这些原因，在吸附过程中优选使用小珠，而不是圆柱后者甚至是空心圆柱。还有另外一个优点是使用甚至是更紧密的次级吸附结构如单片（在其实际使用过程中使周期时间精确地、显著地的减少）。小珠和单片形状都不可用于高硅质微孔和中孔超微孔)吸附剂及催化剂材料，具体是下述材料如 DAY 或 USY 型沸石。

另外，除了单片、小珠、压出物、固体空心圆柱、具有无孔的内核的小珠和

圆柱等以外，由于特殊的材料预处理，可将这些结合物，即在它们的水悬浮液中的 pH > 10 的那些结合物用于制造其它的吸附剂形状。确实，若不按照所述方法，那么将会在成形过程中破坏基本微晶体超超微孔吸附材料。

此外，对主晶体尺寸的范围或者结合物含量的上限没有限制，可高达 85 重量%。

本发明还涉及一系列粉状晶体超微孔材料的单片结构及小珠的制造，这些材料如沸石型脱铝 Y（八面沸石）型材料，例如其亚型 DAY（脱铝 Y）和 USY（超稳定 Y）、furtheron、 β -毛沸石、发光沸石、硅烷-1、硅烷-2、 θ -1、 θ -3、ZSM-3、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、以及它们的混合物，中孔材料 MCM-41 和 MCM-48、以及它们的混合物。该制造工艺可应用于多种不同的材料，在变得相当困难之前制造单片形状和小珠。

本发明提供了现代高产率的成珠原理及相关工艺（例如所谓的 *Eirich* 混合器及旋转台制粒机，它们确保了在较宽的一般范围（即，0.5-8 毫米）的较窄部分中小珠尺寸的均匀性，同时瞄准和保证容积密度的均匀性，以及大孔和中孔及质量传递性质的均匀性）的使用。这些工艺可实现自动化。

通过专利文献（参阅 Sextl 等，US 5,316,993）中描述的挤出和捏合螺旋工艺难以获得这些参数值。例如，可通过对本文中描述的 DAY 沸石进行挤出获得的容积密度处在约 0.4-0.5g/cm³ 的范围内，这是本领域技术人员已知的。这一低容积密度同较低的机械稳定性有关。与这一结果不同，本发明的 DAY 沸石的成珠使它获得 0.6-0.75g/cm³ 的容积密度，并且另外还可控制在较窄部分内。如果所有其它参数保持恒定，仅容积密度的差异就将使吸附器和/或反应容器的成本显著地减少约 25-30%。

高硅质超微孔材料的成形工艺和成珠程序根据完全意料不到的与结合物（pH 值）和基本超微孔材料（预处理）的使用有关的发现，这些因素的结合开发出了将这些材料形成小珠的新方法。

本发明还涉及具有以下特征的附加的稳定化步骤：

在同结合物混合及后续的成形之前，在 600-1000℃使粉状晶体超微孔材料经历热处理步骤。这一在其成形步骤之前的干材料的附加的稳定化步骤应进行一段持续的时间，这段时间与其具体的性质有关。这一在所述晶体材料与结合物接触之前

的热处理必须区别成形后的热处理，它是用于设定结合物系统的最终的活化/煅烧步骤，可在用于高硅质超微孔材料的相同的温度范围内进行。

若所述粉状晶体超微孔材料属于超稳定 Y 型沸石类，该类物质通常可通过（水）蒸气脱铝获得，那么所述材料必需在本发明的热处理步骤之前，即在成形程序之前，进行酸处理。在对干燥的滤饼进行本发明的热处理之前，即成形程序之前，这一酸处理，例如，通过在室温下使用 pH 值约为 1-1.5 的盐酸，可进行多次。

在这些稳定化工序之后，可使用任何类型的已知结合物用来使高硅质粉状晶体超微孔材料成形，并且对其含水浆液的 pH 值不再有限制，无论 pH 值是小于 10 还是大于 10。这一意想不到的特征依次惠及现代高产率的成珠原理及相关工艺（例如，所谓的 *Eirich* 混合器及旋转台制粒机，它们确保了制得的小珠具有上述优点）。

虽然已参照具体的实施方式对本发明进行了描述，但是，显然，本发明的许多其它形式及改进对于本领域技术人员而言是显而易见的。通常，所附的权利要求书和本发明将会被解释为覆盖所有这些落入本发明的实质和范围内的形式和改进。

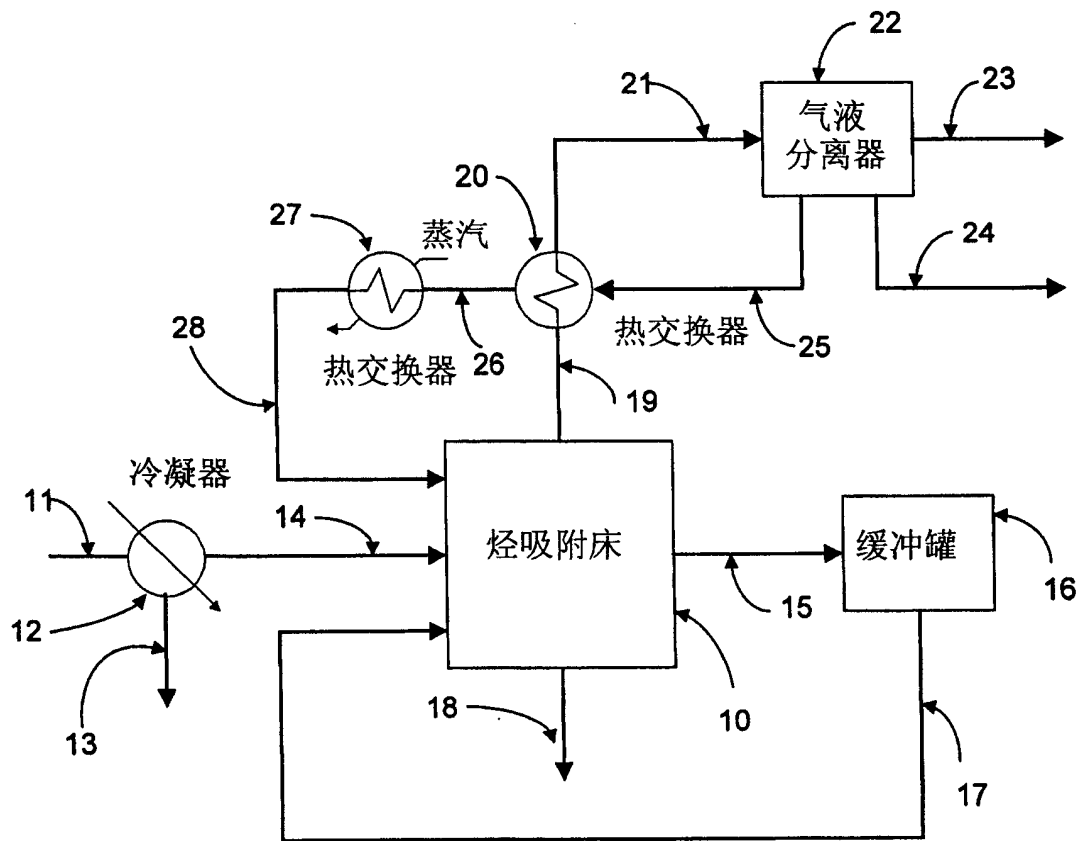


图 1

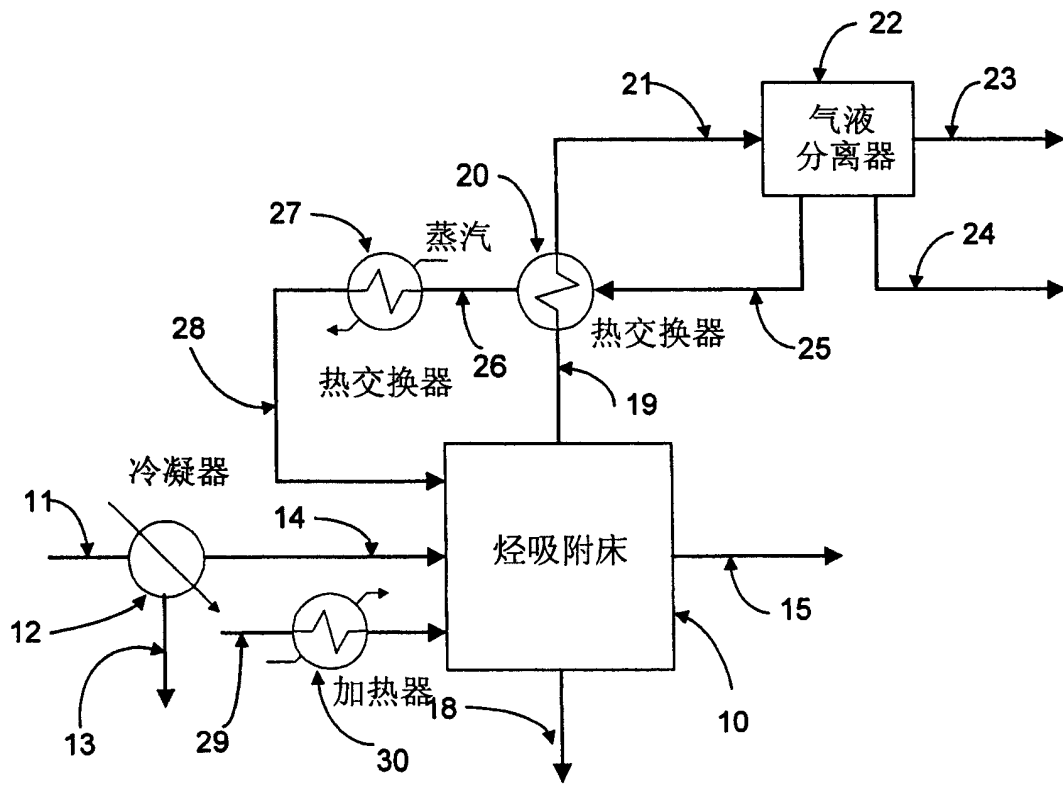


图 2

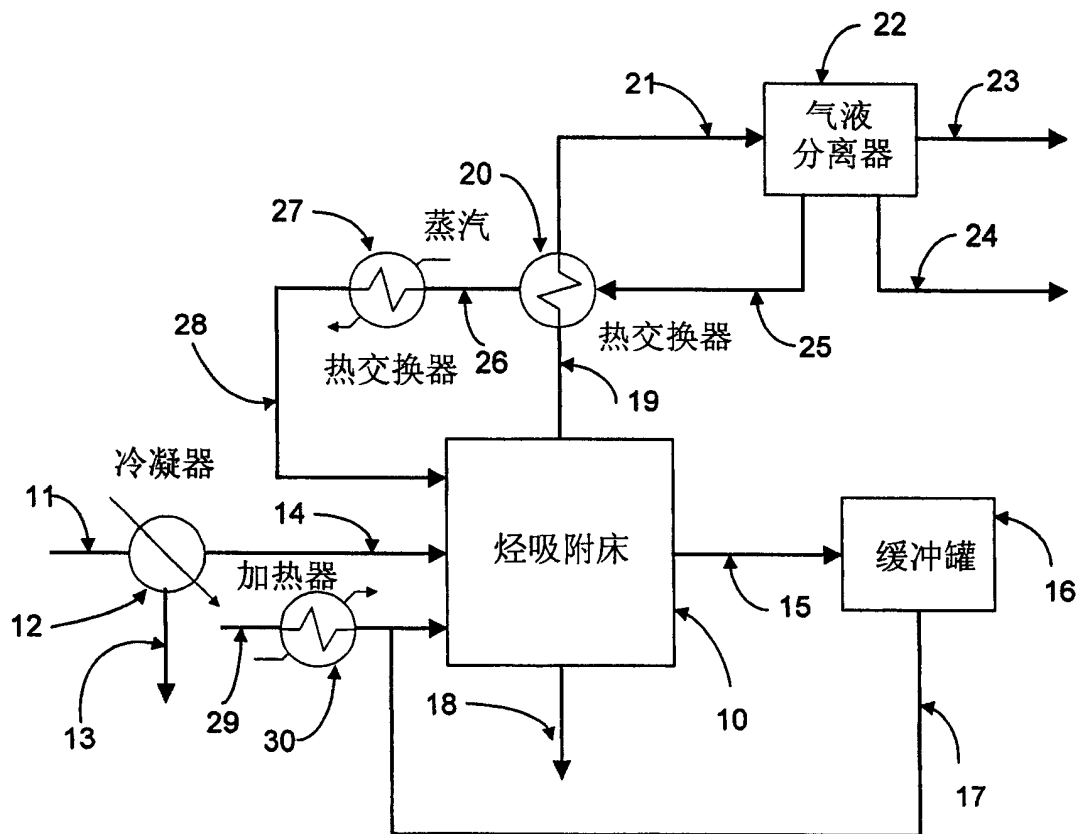


图 3