

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 7/144 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410086381.6

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310856C

[22] 申请日 2004.10.27

[21] 申请号 200410086381.6

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

[72] 发明人 戴伟 廖丽华 陈硕 李东风
李振虎 程建民

[56] 参考文献

CN 1178211A 1998.4.8

US 4732583A 1988.3.22

审查员 宋蕾

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
代理人 韦庆文

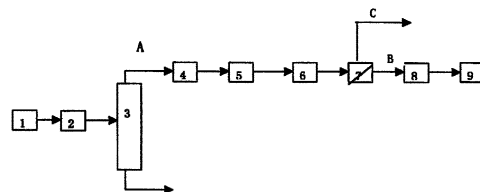
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

从烯烃-氢混合物中分离烯烃和氢的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从裂解气中分离烯烃和氢气的方法。该方法是将进料气送入前脱丙烷塔或前脱乙烷塔，分离得到的气相流 A 送入膜分离工序，分离成富氢气流 C 和富烃类气流 B；然后将富烃类气流 B 送入深冷分离工序。该方法主要包括前脱丙烷(或前脱乙烷)气液分离步骤、氢烃膜分离步骤和富烃深冷分离步骤。该方法可使原料裂解气的氢回收率达 20% 以上，氢纯度达到 95v% 以上，回收的氢可直接作为加氢原料气，同时由于分离出部分氢气可减少深冷分离系统至少 14.1% 的冷量消耗。该工艺流程简单，操作方便，能耗低，尤其适用于乙烯工业化装置。



1、一种从含有烯烃和氢的进料气中分离氢和烃的方法，其特征在于依次包括以下步骤：

1) 将进料气送入前脱丙烷塔，分离成富含 C₃和更轻组分的气相物流、和富含 C₄和更重组分的液相流；或送入前脱乙烷塔，分离成富含 C₂和更轻组分的气相物流、和富含 C₃和更重组分的液相流；

2) 将步骤 1) 得到的气相物流 A 送入膜分离工序，分离成富氢气流 C 和富烃类气流 B；

3) 将富烃类气流 B 送入深冷分离工序。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 2) 中所述的膜分离工序包括使所述的气相物流 A 流经换热器[5]、除雾工序[6]、膜分离器[7]；且其置于所述的气相物流 A 进入乙炔加氢反应器[8]之前或乙炔加氢反应器[8]之后。

3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于从所述的步骤 1) 前脱丙烷塔得到的气相物流 A 经压缩后，先进入乙炔加氢反应器[8]，再进入膜分离工序。

4、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于从所述的步骤 1) 前脱丙烷塔得到的气相物流 A 经压缩后，进入膜分离工序，分离得到的富烃气流 B，先进入乙炔加氢反应器[8]，再送入深冷分离工序。

5、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于从所述的步骤 1) 前脱丙烷塔得到的气相物流 A 进入膜分离工序，分离得到的富烃气流 B，经压缩后进入乙炔加氢反应器[8]后，再送入深冷分离工序。

6、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于从所述的步骤 1) 前脱乙烷塔得到的气相物流 A 进入膜分离工序，经分离得到的富烃气流 B，先进入乙炔加氢反应器[8]后，再送入深冷分离工序。

7、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于从所述的步骤 1) 前脱乙烷塔得到的气相物流 A 先进入乙炔加氢反应器[8]，再进入膜分离工序。

-
- 8、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述的膜分离器[7]所用的膜选自多孔微孔无机陶瓷膜、空心纤维膜和金属材料膜中的一种。
- 9、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的进料气选自裂解气和炼厂干气中的至少一种。
- 10、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的步骤 1) 中进料气顺序经过碱洗塔[1]、干燥塔[2]后，送入前脱丙烷塔或前脱乙烷塔。
- 11、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于依次包括以下步骤：
- 1) 含有烯烃和氢的进料气顺序经过碱洗塔[1]、干燥塔[2]后，送入前脱乙烷塔[10]，分离成富含 C₂和更轻组分的气相物流、和富含 C₃和更重组分的液相流；
 - 2) 将步骤 1) 得到的气相物流 A 顺序经过换热器[5]、除雾工序[6]、膜分离器[7]，分离成富氢气流 C 和富烃类气流 B；
 - 3) 将步骤 2) 得到的富烃类气流 B 送入深冷分离工序。

从烯烃-氢混合物中分离烯烃和氢的方法

技术领域

本发明涉及从烃类气体混合物中回收烯烃的方法，具体地讲，本发明涉及应用膜分离系统和深冷分离方法处理烯烃和氢的混合物的方法。

背景技术

众所周知，裂解气、炼厂干气中除含有乙烯、丙烯之外，还含有大量其它成份，如氢气、甲烷、二烯烃、乙炔、丙烷、少量的重组分和氮气等。乙烯、丙烯是重要的有机化工原料，需要从混合气中分离出来。为此，提出了多种分离的方法。

自混合气中回收烯烃如乙烯和丙烯是一种经济价值很高但能耗高的方法。这些气体混合物是通过蒸汽裂解产生的，或者从催化裂解和焦化过程以废气的形式而获得。冷凝和分馏含烯烃气体混合物的方法在本领域是已知的。现在大型烯烃装置的分离方法中，以深冷分离方法最为成熟，采用最多。

一种典型的常规深冷分离方法主要包括：裂解气经压缩机压缩后，经碱洗、干燥后送入深冷系统；在深冷系统中裂解气部分液化，使氢和部分甲烷分离；冷凝的液体送入脱甲烷塔，甲烷从塔顶排出，塔底得到的 C_2 和更重的组分送入脱乙烷塔； C_2 组分从脱乙烷塔顶部排出，并送到乙炔加氢反应器对乙炔进行选择加氢，反应产物送入 C_2 分离塔以分离乙烷和乙烯；自脱乙烷塔底部排出的 C_3 和更重的组分送到脱丙烷塔， C_3 组分从脱丙烷塔顶部排出送到 C_3 加氢反应器对甲基乙炔和丙二烯进行选择加氢，反应产物送入 C_3 分离塔以分离丙烯和丙烷；自脱丙烷塔底部排出的 C_4 和更重的组分送入脱丁烷塔。

裂解气经压缩、碱洗、干燥后，先进入脱丙烷塔或脱乙烷塔，然后再进入深冷系统，形成了前脱丙烷流程和前脱乙烷流程。现有的前脱丙烷流程又分为

单塔和双塔两种，单塔流程中脱丙烷塔只有一个，双塔流程中脱丙烷塔由一个高压塔和一个低压塔组成。目前，应用较多的是双塔前脱丙烷流程。

深冷分离系统存在不少缺点。该工艺通常要求4—5级压缩，需要大量低温冷却，能耗较高。如甲烷-氢分离需要-100℃以下的冷冻系统。甲烷-氢分离是整个分离系统中能耗和费用最大的，而且工艺复杂。因此，如何将大量氢气从裂解气中分离出去，降低甲烷-氢分离的能耗引起人们广泛的重视。

CN1239938公开了一种从裂解气中回收烯烃的改进型化学吸收方法。该方法在上游采用部分脱甲烷系统以脱除几乎全部氢和至少部分甲烷；采用金属溶液选择性化学吸收烯烃，烯烃从吸收剂解吸，经蒸馏分离为高纯组分。

气体膜分离法是近二十多年来逐步工业化的大规模气体分离方法。气体膜分离是藉膜两侧气体的压力差为推动力，通过溶解-扩散-解析等步骤，产生组分间传递速率的差异而达到分离的。与深冷、吸附、吸收分离方法相比，膜分离方法具有工艺简单，操作弹性大，投资费用低，不污染环境等优点。为了从裂解流出物中除去氢，已提出了各种方法。如参见US5082481、US5452581、US5634354等，它们的公开内容作为参考引入。在这些专利中所描述的方法包括使用膜分离器来从裂解流出物中除去氢。但是除非所公开的方法中使用很高选择性的膜，否则渗透物流中会损失不定数量的产品，甚至使用高选择性的膜时，氢脱除速率可能也不足以高到使这种方法在经济上可行的程度。

专利CN1178211公开了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，使第一蒸汽进入氢-烯烃分离过程，从其中分离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，并被进一步冷却，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汽。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。该方法是将进料气先经冷却冷凝后，使用膜分离或变压吸附的

方法从未冷凝气体中去除氢，富烯烃气体再进行深冷分离。

专利 CN1282363 公开了一种回收烯烃的方法。该方法包括将气体物流在至少一个压缩段中压缩，得到经压缩的气体物流；经压缩的气体物流进行碱洗、干燥后，在有效制得富氢的渗透物流和贫氢的保留物流的条件下气体物流与膜接触；以及在有效制得富氢的不吸附物流和含有烯烃的脱附物流的条件下将渗透物送入变压吸附系统；然后分离得到的富烯烃气体进入深冷系统进行分离。

新工艺的发展，都在试图减少深冷分离步骤的进料中的氢量，若能在最终深冷分离之前将大部分氢分离出去，就可望减少高乙烯回收率所需的在最低温度水平下的冷量。

发明内容

本发明的目的在于提供一种经济且有效的改进的方法来从烯烃产物流中分离氢。

本发明的一种从含有烃和氢的进料气中分离氢烃的方法，依次包括以下步骤：

1) 将进料气送入前脱丙烷塔，分离成富含 C_3 和更轻组分的气相流、和富含 C_4 和更重组分的液相流；或送入前脱乙烷塔，分离成富含 C_2 和更轻组分的气相流、和富含 C_3 和更重组分的液相流；

2) 步骤 1) 得到的气相物流 A 送入膜分离工序，分离成富氢气流 C 和富烃类气流 B；

3) 将富烃类气流 B 送入深冷分离工序。

所述的膜分离工序包括换热器 5、除雾工序 6、膜分离器 7，且其可以置于乙炔加氢反应器 8 之前或乙炔加氢反应器 8 之后。

由于用于气体膜分离的高分子材料性质决定了膜分离过程的温度范围，通常这一温度范围是 $40\sim 70^\circ\text{C}$ ，最好是 $45\sim 60^\circ\text{C}$ ，温度调节通过换热器完成。为保证膜分离过程正常操作，防止液体粘附在膜表面上，要求气流 A 不含可检测

到的液体，为此，在膜分离器前加除雾处理，以防重组分冷凝而损坏膜分离器的性能。

任何一种膜都可用于本发明的方法，只要它能完全渗透氢，而基本上不渗透烃类如乙烯。此外，膜应与要分离的气体有良好的相容性，有高的结构强度以便能经受住高的膜压差，以及对一定的分离参数有足够高的通量等。这样的膜可由聚合物材料制成，例如维生素衍生物、聚砜、聚酰胺、聚芳酰胺和聚亚酰胺。这样的膜也可由陶瓷、玻璃和金属制成。用于本发明的优选膜包括在 EP219878 和 US5085774 中公开的那些膜。

在本发明的方法中，若以裂解气为原料，裂解气中氢含量一般在 10v%—20v%，为达到较高的氢回收率，可以采用一级膜分离，优选采用二级膜分离技术。

优选所述的膜分离器 7 所用的膜选自多孔微孔无机陶瓷膜、空心纤维膜、金属材料膜和吸附扩散膜中的一种。

本发明的方法可用于从任何来源得到的含烯烃和氢的混合气中分离烯烃和氢；优选本发明的方法所述的进料气可以选自裂解气和炼厂干气中的至少一种。在本发明的实施方案中，优选所述的含烯烃和氢的混合物进料气是裂解气；通常含有氢、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙二烯、甲基乙炔、丁烷、丁烯和一氧化碳等气体。

使用本发明的分离方法，由于膜分离和深冷分离工序的要求，因此在膜分离工序前要对进料气进行脱酸性气体，干燥等处理。优选所述的步骤 1) 中进料气顺序经过碱洗塔 1、干燥塔 2 后，送入前脱丙烷塔 3 或前脱乙烷塔 10。本发明可采用本领域专业技术人员所熟知的任何碱洗和干燥方法。

在常规的深冷分离方法中，裂解气通常要求压缩到约 3.0-4.0MPa，因而要求 4-5 级压缩；优选的，本发明的方法经过至少一个压缩段压缩。压缩可采用本领域技术人员所熟知的任何压缩机或压缩系统。在本发明的方法中，压缩功率大大降低，从而体现了明显的节能。

所述的乙炔加氢反应器可采用任何众所周知的选择加氢催化剂。VIII 族的金属加氢催化剂是最为普遍采用的和优选的催化剂。

在本发明的方法中，膜分离技术和深冷分离技术都可参考目前工业中采用的相应技术进行。

在本发明的一个优选实施方案中，从前脱丙烷塔得到的气相物流 A 经至少一段压缩机压缩后，先进入乙炔加氢反应器 8，再进入膜分离工序。具体的，该方法包括裂解气经碱洗、干燥后，进入脱丙烷塔，经脱丙烷塔分离得到的 C₃ 以下气相馏分进入裂解气压缩机压缩后，进入乙炔加氢反应器，然后进入膜分离工序，分离出部分富氢气体和富炔气体，富炔气体进入深冷分离工序。

在本发明的另一个优选实施方案中，从前脱丙烷塔 3 得到的气相物流 A 经至少一段压缩机压缩后，进入膜分离工序，分离得到的富炔气流 B，先进入乙炔加氢反应器 8，再送入深冷分离工序。具体的，该方法包括裂解气经压缩、碱洗、干燥后，进入脱丙烷塔，将 C₃ 以下馏分和 C₄ 以上馏分分离，C₃ 以下气相馏分进入裂解气压缩机压缩后，进入膜分离工序，分离出部分富氢气体和富炔气体，富烯烃气体然后进入乙炔加氢反应器，再送入深冷分离工序。

在本发明的再一个优选实施方案中，从所述的前脱丙烷塔 3 得到的气相物流 A 进入膜分离工序，分离得到的富炔气流 B，经至少一段压缩机压缩后进入乙炔加氢反应器 8 后，再送入深冷分离工序。具体的，经脱丙烷塔分离得到的 C₃ 以下气相馏分进入膜分离工序，分离出部分富氢气体和富烯烃气体，富烯烃气体经裂解气压缩机压缩后进入乙炔加氢反应器，然后进入深冷分离工序。

在本发明的一个优选实施方案中，从所述的前脱乙烷塔得到的气相物流 A 进入膜分离工序，经分离得到的富炔气流 B，先进入乙炔加氢反应器[8]后，再送入深冷分离工序。

在本发明的一个优选实施方案中，裂解气经碱洗、干燥后，进入脱乙烷塔 10，将 C₂ 以下馏分和 C₃ 以上馏分分离，脱乙烷塔塔顶 C₂ 以下馏分经过或不过

乙炔加氢反应器，进入膜分离工序，分离出部分富氢气体和富烯烃气体，富烯烃气体进入深冷分离工序。

具体的，本发明的一个优选实施方案，依次包括以下步骤：

- 1) 来自烯烃装置的原料顺序经过碱洗塔 1、干燥塔 2 后，送入前脱乙烷塔 10，分离成富含 C_2 和更轻组分的气相流和富含 C_3 和更重组分的液相流；
- 2) 将步骤 1) 得到的气相物流 A 顺序经过换热器 5、除雾工序 6、膜分离器 7，分离成富氢气流 C 和富烃类气流 B；
- 3) 将步骤 2) 得到的富烃类气流 B 送入深冷分离工序 9。

本发明的方法是在已有深冷分离和膜分离工艺基础上提出的一种新的工艺流程，具有以下优点：

1、使用本发明的方法，由于进料气在进入膜分离工序前，将较重的馏分分离出去，因此进入膜分离器的气体大约可减少 2-16%（体积），膜分离器的尺寸可大大减小。

2、使用本发明的方法，若在进入膜分离工序前经过加氢反应器，减少了氢气和乙炔、丙炔、丙二烯，可以使进入膜分离器的气体进一步减少。

3、由于在进入膜分离器前除去了气体中 C_3 、 C_4 、 C_5 馏分，避免了其中的双烯烃和炔烃的聚合，提高了膜分离的效率。

4、由于在本发明的方法中，膜分离单元将进料中 20 % 以上氢气分离出来，相对降低了裂解气中氢的浓度，提高了甲烷/氢和烃的浓度，明显降低了进入深冷系统的负荷，使得深冷系统的甲烷-氢分离的能耗至少降低 11.4% 以上。

5、在本发明的方法中，经膜分离得到的富氢气体，氢含量可达到 95v% 以上可直接作为加氢原料。

6、本发明的方法尤其适用于裂解气为进料气的氢烃分离，不但能回收裂解气中的氢，还可以降低能耗。

附图说明

本发明的方法的工艺流程示意图见图 1、2、3、4、5。

- | | | | |
|----------|---------|--------|-----------|
| 1 碱洗塔 | 2 干燥器 | 3 脱丙烷塔 | 4 裂解气压缩机 |
| 5 换热器 | 6 除雾 | 7 膜分离器 | 8 乙炔加氢反应器 |
| 9 深冷分离工序 | 10 脱乙烷塔 | | |
| A 进料气 | B 富烃类 | C 富氢 | |

图 1 是本发明的方法的流程示意图。

图 2、3、4 是本发明的优选实施方案的前脱丙烷流程示意图。

图 5 是本发明的优选实施方案的前脱乙烷流程示意图。

在图 2、3 所示的工艺流程中，若进料气进入前脱乙烷塔 10，则不需经过压缩步骤，直接进入膜分离工序或乙炔加氢反应器。

在图 2、3、4 所示的工艺流程中，若采用双塔前脱丙烷流程，则所述的脱丙烷塔 3 为高压前脱丙烷塔。

具体实施方式

实施例 1

以图 2 设计本发明的方法的实施方案。

将本发明的方法用于乙烯厂 20000kmol/小时裂解气的氢烃分离，原料为裂解气，流量为 20000kmol/h，含有大约 18.70mol%氢，30.55 mol%甲烷，33.83 mol%乙烯，16.92 mol%乙烷和较重组分。在压缩机升压至 1.17MPa，经碱洗塔 1、干燥塔 2 送至脱丙烷塔 3。在脱丙烷塔 3，包含 H₂、C₁、C₂和 C₃的轻组分从塔顶分离出，称为气相物流 A，其流量为 18200 kmol/h，组成大约为 20.55mol%氢，33.52 mol%甲烷，37.14mol%乙烯，8.79 mol%乙烷和较重组分。温度为-21.4℃的塔顶气体在压缩机 4 被升压至 3.7MPa，在乙炔加氢反应器 8 选择加氢除去乙炔和部分甲基乙炔、丙二烯，在换热器 5 被加热至 60℃，在除雾工序 6 除雾，进入到膜分离器 7 中处理，膜为空心纤维膜，氢产品渗透物流 C 的流量为 771 kmol/h，

组成大约为 97.0mol%氢，2.80mol%甲烷，压力大约是 2.5 MPa。未渗透物流 B 的流量为 17429 kmol/h，组成大约为 17.17mol%氢，30.93mol%甲烷，38.79mol%乙烯，13.11 mol%乙烷和较重组分，压力为 3.6MPa，被送入深冷分离系统 9，进行脱甲烷等分离过程得到纯度较高的单烯烃。

经膜分离后，原料中氢的回收率可达 20%，分离出的氢产品浓度可达 97v%。

表 1 原料裂解气、气流 A、B、C 的组成和流量

组成 mol%	裂解气原料	A	B	C
H ₂	18.70	20.55	17.17	97.00
CH ₄	30.55	33.52	30.93	2.8
C ₂ H ₄	33.83	37.14	38.79	0.2
C ₂ H ₆ ⁺	16.92	8.79	13.11	
流量 Kmol/h	20000	18200	17429	771

对比例 1

现有前脱丙烷前加氢流程与实施例 1 比较，不同之处是从压缩机 4 出来的裂解气不经过换热器 5、除雾器 6、膜分离器 7 直接进入深冷系统 9。由于使用本发明的方法如实施例 1，在进入深冷系统 9 之前使用膜分离工序除去了裂解气中 20%以上的氢气，因此，本发明的流程比现有的前脱丙烷前加氢流程，深冷系统至少减少 14.1%的冷量消耗。

通过以上实例对比，可以看出，使用本发明的方法与目前工业采用的技术相比，可以达到如下的效果：

1. 使用本发明的方法，经膜分离器后，原料中的氢气的回收率可达 20%以上，

经膜分离得到的富氢的浓度可达 95%以上，可直接作为加氢原料气。

2. 本发明的方法将膜分离和深冷分离技术结合起来，能够减少能耗，提高效率。

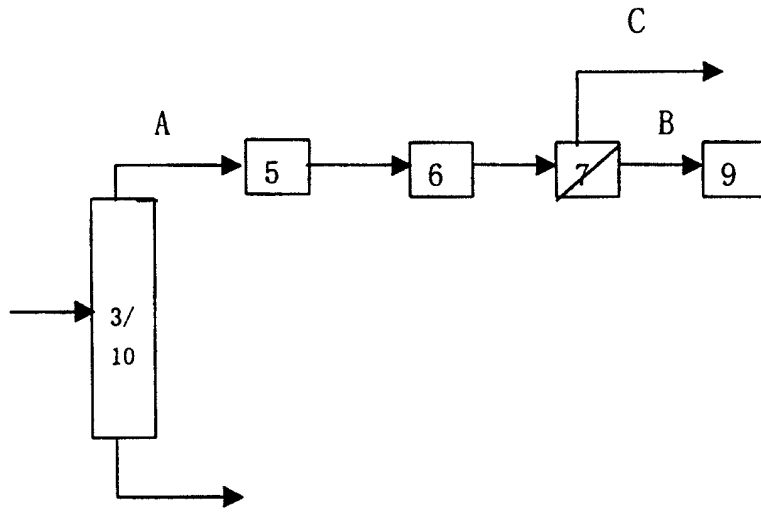


图 1

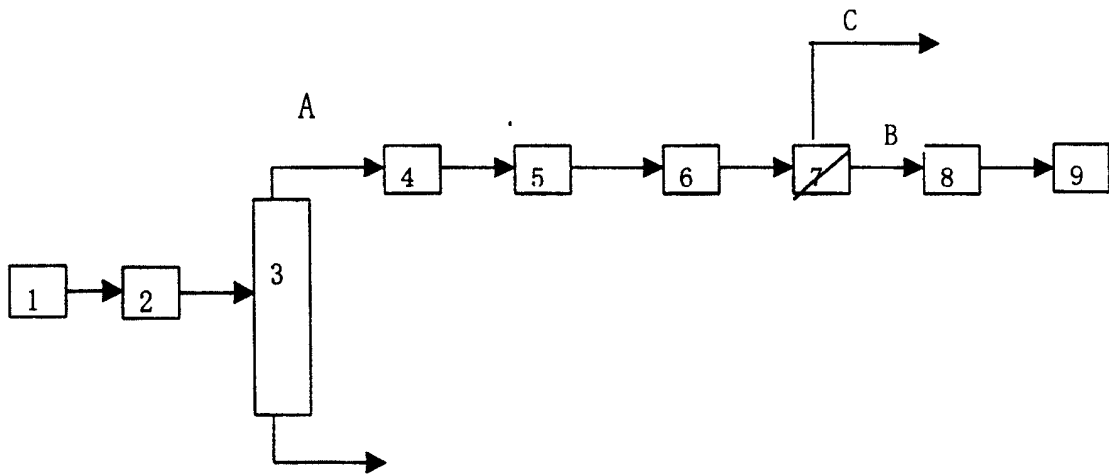


图 2

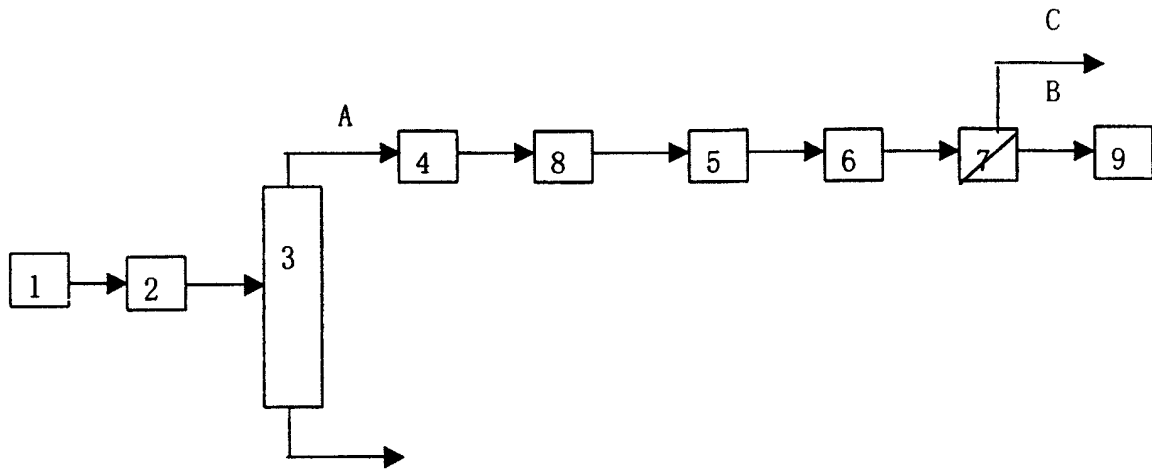


图 3

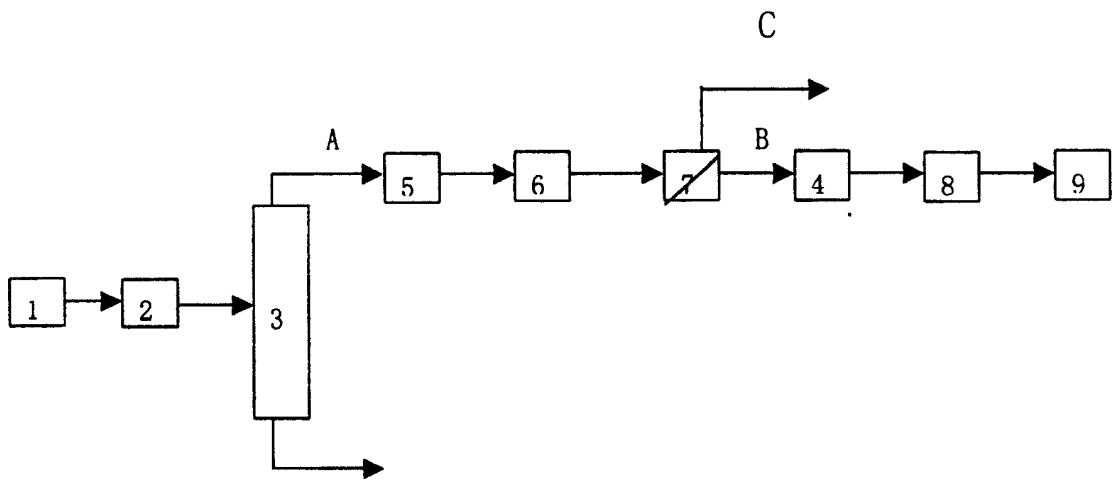


图 4

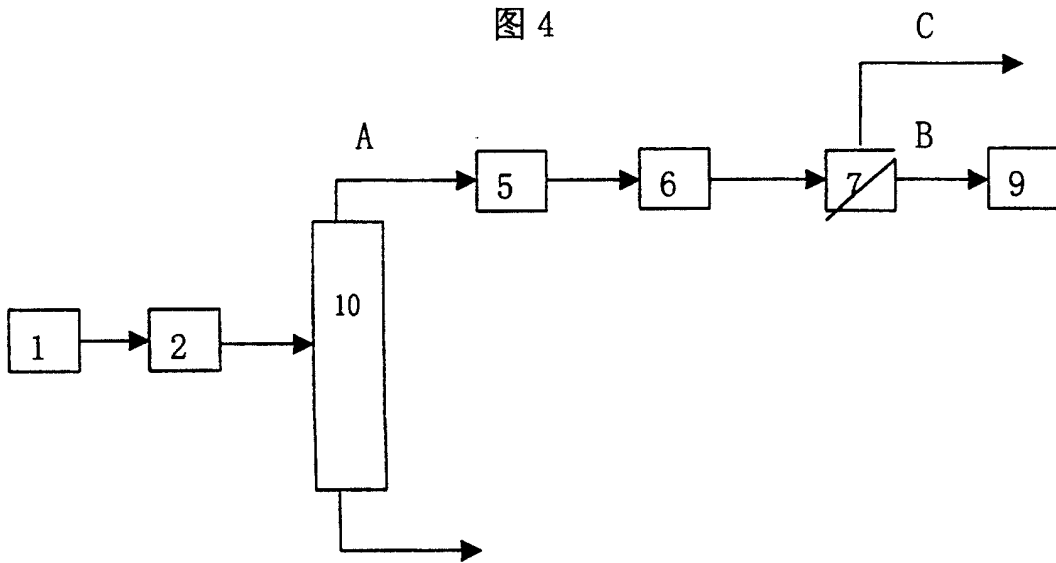


图 5