

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806521.5

[51] Int. Cl.

C07C 7/13 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315763C

[22] 申请日 2003.2.28 [21] 申请号 03806521.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 19 [33] US [31] 10/100,978

[86] 国际申请 PCT/US2003/006030 2003. 2. 28

[87] 国际公布 WO2003/080548 英 2003. 10. 2

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 20

[73] 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 塞巴斯蒂安·C·雷耶斯

文卡特萨尼·V·克里希南

格雷戈里·J·德马丁

约翰·H·欣费尔特

卡尔·G·施特罗迈尔

乔斯·G·桑铁斯特万

[56] 参考文献

US 6293999 B1 2001. 9. 25

US 4310440 A 1982. 1. 12

CN 1106055 A 1995. 8. 2

US 6296688 B1 2001. 10. 2

审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 8 页

[54] 发明名称

从烃混合物中分离丙烯

[57] 摘要

在从含有丙烯和丙烷的混合物中分离丙烯的方法中，使混合物通过含有多孔结晶材料对丙烯具有如下扩散时间常数的吸附剂床，(i) 当在温度 373K 和丙烯分压为 8kPa 测量时为至少  $0.1\text{s}^{-1}$ ，(ii) 当在 373K 和丙烯分压为 8kPa 测量时所述的丙烯扩散时间常数小于 0.02。吸附剂床优选从混合物中吸附丙烯。吸附的丙烯然后从吸附剂床中利用降低床的压力或增加床温度的方法进行脱附。

1. 一种从含有丙烯和丙烷混合物中分离丙烯的方法，包括如下步骤：

(a) 使混合物通过含有多孔结晶材料对丙烯具有如下扩散时间常数的吸附剂床，当在温度 373°K 和丙烯分压为 8kPa 测量时为至少  $0.1\text{s}^{-1}$ ，当在 373°K 和丙烯分压为 8kPa 测量时所述的丙烯扩散时间常数小于 0.02，其中多孔结晶材料选自 AIPO-34、AIPO-18、GaPO-34 和 GaPO-18；和，然后，

(b) 从床中脱附丙烯。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述的方法是变压吸附工艺，步骤 (a) 在丙烯分压为约 3kPa~约 300kPa 下进行，步骤 (b) 在丙烯分压为约 0.1kPa~约 10kPa 下进行。

3. 如权利要求 2 的方法，其中步骤 (a) 在丙烯分压为约 5kPa~约 200kPa 下进行，步骤 (b) 在丙烯分压为约 0.2kPa~约 5kPa 下进行。

4. 如权利要求 2 的方法，其中步骤 (a) 在约 273°K~约 523°K 温度下进行。

5. 如权利要求 1 的方法，其中所述的方法是变温吸附工艺，步骤 (a) 在约 273°K~约 473°K 的温度下进行，步骤 (b) 在约 373°K~约 573°K 的温度下进行。

6. 如权利要求 5 的方法，其中步骤 (a) 在约 293°K~约 423°K 的温度下进行，步骤 (b) 在约 423°K~约 523°K 的温度下进行。

7. 如权利要求 5 的方法，其中步骤 (a) 在丙烯分压为约 3kPa~约 300kPa 下进行。

## 从烃混合物中分离丙烯

### 发明领域

本发明涉及一种从低分子量烃混合物中分离丙烯的方法。

### 背景技术

从低分子量烃混合物中分离丙烯是化学和石油化工工业中极其重要而且大量生产的操作。催化裂化和蒸汽裂化是其中最重要而且大规模的过程，导致这些混合的烃物流。特别是从含有丙烯的物流中回收丙烯的需要，在合成聚丙烯弹性体中是其中之一具有非常大经济意义的事情。尽管丙烯和丙烷沸点非常接近，但是目前这些组分可通过低温蒸馏进行分离。但是所述蒸馏工艺的大尺寸的塔和能量密集产生了很大的动机去开发一种可替代的方法以更加高效和更加节约成本的方式进行这些分离。

一些主要的替代低温蒸馏的方法包括使用可利用其选择吸附一些组分能力的吸附剂。这种方法又引出了多种形式的变压或变温吸附（PSA/TSA）工艺，其中混合物首先在可选择除去一种或多种组分的条件下通过吸附剂材料。然后载荷的材料通常置于低压和/或低温环境下，其中被吸附的组分被释放出来并以较高的水平被回收。经济上的可行性要求吸附剂材料具有这样的性能，即高的选择性、高的吸附容量和段的循环时间。

在建议用于从烃混合物中回收丙烯的吸附剂中特别是离子交换树脂、中孔固体、活性炭和沸石。离子交换树脂和中孔固体通常利用平衡吸附的特性，其中组分之一被选择吸附在适当分散的化学试剂上。原则上它们依赖于阳离子活性位例如 Ag 和 Cu 离子对于丙烯双键（ $\pi$ -络合物）的吸附亲合性。与吸附周期相关的特征性时间是指使混

合物与吸附剂达到接近热力学平衡时所需要的时间。在吸附剂内各个组分的相对扩散速度是次要的。另一方面，活性炭和沸石通常依赖于吸附亲和性和扩散控制的结合。本发明感兴趣的是与扩散控制相关的两种情况。在一种极端的情况下，分离是通过排除一些组分扩散进入吸附剂而实现的。第二种极端的情况是充分利用扩散速度上非常大的差别以在预定的吸附时间内优先吸附一些组分。因此，碳通常被活化为非常高表面积的形式以提供可使吸附最大化同时可选择控制扩散构造特征和孔尺寸。硅铝酸盐和硅酸盐比活性炭甚至更加引起人们的注意，因为新的合成路径提供了日益增加的可能性，即可实现更加灵活和精确控制化学组成、孔尺寸和孔体积。在这些微孔材料中的四面体配位的原子形成尺寸精确的环结构，所述的结构可选择控制扩散进入内部的孔体积。

特别是积极研究了八元环沸石用于分离小分子量烃，因为它们窗口尺寸与分子尺寸非常匹配，而且因为它们可提供高的吸附容量。典型的例子是 Linde A 沸石，其特征在于具有 8 元环窗口的一套三维相互交叉的孔道。窗口的有效尺寸取决于平衡电荷的阳离子类型。这可导致钾（3A）、钠（4A）和钙（5A）形式，其具有的标称窗口尺寸分别为约 3Å、3.8Å 和 4.3Å。因此，例如 EP-B-572239 公开了一种 PSA 过程用于从含有烯烃和一种或多种烷烃的混合物中分离所述的烯烃例如丙烯，包括使混合物在大于 323°K 的温度下通过至少一个 4A 沸石床以优选吸附所述的烯烃，然后从床中脱附所述的烯烃。EP-A-943595 描述了一种类似的过程，其中沸石吸附剂是 A 沸石，其含有约 50%~约 85%的 Na 离子、约 15%~约 40%的钾离子和约 0%~10%的选自 IA 族（除了 Na 和 K 之外）、IB 族、IIA 族、IIIA 族、IIIB 族和镧系元素的离子作为其离子交换的阳离子。

在沸石中，已经公认的事实是为了实现高的分离选择性，控制窗口尺寸是及其重要的。对于给定的沸石结构类型，窗口的有效尺寸可以利用预先选择的平衡电荷的阳离子部分阻挡或去阻挡窗口而进行调

节。这提供合理的但不必要的优化控制窗口尺寸，因为将这些阳离子以均一的方式置于整个结构中在其固有的困难。更重要的是，这些阳离子促进或参与不希望反应的倾向可赋予材料催化活性的特点可导致烯烃有害的低聚和聚合反应。这些反应不仅降低了希望组分的回收率，而且它们也可能使吸附剂失去活性。烯烃中的双键特别易于甚至被温和的酸性位攻击，这可能严重地限制了进行分离过程的温度和分压。

在更加可靠地控制反应活性的努力中，越来越令人感兴趣的是使用非酸性全硅沸石。由于这些硅质沸石不需要另外的骨架平衡电荷，窗口尺寸在整个晶体中更加均一，主要取决于晶体的结构。因此例如就最近报道了用于分离丙烯和丙烷可能的十一十二面体硅石 3R (“DD3R”)。见 Zhu, W., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A. “Shape Selectivity in the Adsorption of Propane/Propene on the All-Silica DD3R”, Chem. Commun. 2453-2454 (1999)。这种结晶微孔硅酸盐具有四面体配位原子的 8 元环形成的两维孔体系，标称的窗口尺寸为  $3.6\text{\AA}\times 4.4\text{\AA}$  (见, Atlas of Zeolites Framework Types, Fifth Revised Edition, pages 108-109, 2001)。在该材料上的扩散和吸附测量表明仅有丙烯能进入结晶体的内部。建议的丙烷排斥性可作为高度选择分离方案的基础。但是十一十二面体硅石 3R 窗口尺寸似乎与丙烯的有效动力学直径非常接近，这样扩散速度非常慢，导致不希望长的吸附和脱附周期。循环时间原则上可通过适当的减少晶体尺寸而减少，但对于已经知道的合成方法这样的变化不总是可能的。

由如 DD3R 材料提供的反应性控制和尺寸排斥性的优点还不足以开发出有效的分离过程。必须优化控制控制窗口尺寸这样可实现短的循环时间。本发明的发明人的工作表明通过在骨架中包含磷的特定的微孔材料可更加优化控制窗口尺寸，同时控制化学反应性。例如磷酸铝 AlPO-34，其是菱沸石 (CHA) 的异构体，具有由 8 元环的三维内部交叉的孔道体系形成的孔。由于在 AlPO-34 晶胞中的 Al 和 P 原子

数量相同，因此没有必要平衡电荷的阳离子。由于材料中没有 B 酸性其不仅可使其用作高温下的吸附剂，而且也更适当的通过变化四面体配位原子和桥连氧原子的键角和键长从而剪裁孔尺寸。例如，与纯的全硅 CHA 相比，其孔尺寸为  $3.50\text{\AA}\times 4.17\text{\AA}$  可能对于丙烯的快速传输来说太小，AIPO-34 显示出略微大的孔尺寸  $3.86\text{\AA}\times 4.18\text{\AA}$ 。（通过将晶胞尺寸限制到材料测量尺寸范围的最小方差（DLS）方法得到这些窗口尺寸）。现在已经发现看起来这种窗口尺寸小的增加对增强丙烯的扩散性而不明显增强丙烷扩散性是很关键的。

这些含磷材料的窗口尺寸可进一步通过适当的原子取代改变键长和键角同时保持结晶结构进行修饰。因此例如用 Ga 完全取代混合物中的 Al 可得到 GaPO-34，其是 AIPO-34 的同质异构体，可得到另外非常有效的分离丙烷和丙烯的材料。AIPO-34 和 GaPO-34 的一些优点在 AIPO-18 (AEI) 中也有，其结构与 CHA 非常接近，也含有 DLS 孔尺寸为  $3.61\text{\AA}\times 4.47\text{\AA}$  由 8 元环形成的三维内部交叉的通道体系。同样，尽管不象硅铝酸盐的情形，但类似 AIPO-34 和 GaPO-34，AIPO-18 的这些尺寸代表了实际的窗口尺寸，因为其不需要平衡阳离子。

对于特定吸附质的多孔结晶材料的扩散性方便地可用其扩散时间常数  $D/r^2$  进行测量，其中 D 是 Fickian 扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )，r 是表征扩散距离的晶体半径 (cm)。在晶体不具有均一尺寸和几何形状的情况下，r 表示代表其相应分布的平均半径。如通过描述于 J. Crank 的 “The Mathematics of Diffusion”, 2nd Ed., Oxford University Press, Great Britain, 1975 中描述的标准吸附动力学测量方法，或通过例如 Reyes et al. 的 “Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurement in Porous Solids”, J. Phys. Chem., B. 101, pages 614-622, 1997 中描述的频率响应方法得到所需要的扩散时间常数。

根据本发明，已经发现 AIPO-34 和 AIPO-18 及其含 Ga 的对应物通过扩散常数的独特的组合物，具有非常有效地分离丙烯和丙烷的能

力，其中丙烯的时间常数不仅比丙烷高很多，而且同时也足够的高可实现经济上可行的短的吸附/脱附循环。

US 6,293,999 和 US 6,296,688 公开了使用 AIPO-14 (AFN) 用于丙烯和丙烷的分离。但是，尽管 AIPO-14 具有一套三维的内部交叉的元环通道，但仅其中之一似乎足够大可容纳丙烯，因此 AIPO-14 应显示出低的丙烯吸附容量。而且，在标称窗口尺寸大小仅为  $3.3\text{\AA}\times 4.0\text{\AA}$  (见 Atlas of Zeolites Framework Types, Fifth Revised Edition, pages 36-37, 2001) 的情况下，丙烯的扩散应很慢，与此相关的是不希望的对丙烯的长的吸附循环。

#### 发明内容

本发明提供一种从含有丙烯和丙烷混合物中分离丙烯的方法，包括如下步骤：

(a) 使混合物通过含有多孔结晶材料对丙烯具有如下扩散时间常数的吸附剂床，当在温度  $373^\circ\text{K}$  和丙烯分压为  $8\text{kPa}$  测量时为至少  $0.1\text{s}^{-1}$ ，当在  $373^\circ\text{K}$  和丙烯分压为  $8\text{kPa}$  测量时所述的丙烯扩散时间常数小于 0.02，而且，

(b) 从床中脱附丙烯。

优选，多孔的晶体材料是非酸性的。

优选，多孔结晶材料选自磷酸铝、磷酸镓、磷酸铝镓、磷酸铝金属盐和磷硅酸铝金属盐。

优选，多孔结晶材料选自 AIPO-34、GaPO-34、AlPO-18 和 GaPO-18。

#### 附图简述

图 1 和 2 显示出分别在  $298^\circ\text{K}$  和  $373^\circ\text{K}$  下在 AIPO-34 上丙烯和

丙烷的吸附等温线。

图 3~5 显示在 298°K 和 0.67kPa 下，在 AlPO-34 上丙烯和丙烷的吸附量。

图 6~10 显示在不同的温度和 8kPa 下，丙烯和丙烷在 AlPO-34 和 AlPO-18 上的频率响应测量。

### 本发明的详细描述

本发明提供了一种从含有丙烯和丙烷的混合物中分离丙烯的方法，包括将混合物通过含有多孔结晶材料对丙烯具有如下扩散时间常数的吸附剂床，(i) 当在温度 373°K 和丙烯分压为 8kPa 测量时为至少  $0.1s^{-1}$ ，(ii) 当在 373°K 和丙烯分压为 8kPa 测量时所述的丙烯扩散时间常数小于 0.02。使用这样的多孔结晶材料，所述的床优选迅速地从混合物中吸附丙烯。之后，从床中脱附丙烯。因此，本发明的方法提供了特别是基于动力学选择性的变压或变温吸附 (PSA/TSA) 过程的基础。

优选，本发明方法中使用的多孔结晶材料含有骨架磷，并具有至少一种孔道体系，每一种由四面体配位原子的 8 元环形成。更优选，多孔结晶材料是非酸性的。适当的用于本发明方法吸附剂的多孔结晶材料包括磷酸铝、磷酸镓、磷酸铝镓、磷酸铝金属盐和磷酸硅酸铝金属盐。优选，多孔结晶材料包括磷酸铝盐 AlPO-34 和 AlPO-18，和其对应的磷酸镓盐 GaPO-34 和 GaPO-18。AlPO-34 及其合成描述于 F. Guth, PhD Thesis, Mulhouse Univ., France (1989)或 H. Halvorsen, PhD Thesis, Univ. of Oslo, Norway (1996)中，而 AlPO-18 及其合成描述于 US 4,310,440 和 US 4,385,994 中，其全部内容在此引入作为参考。

吸附平衡和扩散实验证实 AlPO-34 和 AlPO-18 是用于分离丙烯和丙烷优异的材料。它们没有反应性，它们显示出高的吸附容量，它们迅速地传输丙烯而明显地阻止丙烷。但是，尽管 AlPO-34 和 AlPO-18 看起来是用于分离丙烯和丙烷优异的材料，但许多其他的含磷结晶微



孔材料取决于 PSA/TSA 过程的优化，可提供相等或甚至改进的性能。因此例如人们可以预期这样的工艺条件，其中以降低分离选择性（即低选择性）为代价得到短的循环时间。具有略微较大的窗口的材料能够满足这些条件。另外，如果分离选择性的改进足以证明略微较长的循环时间是有效的，那么有利的是以这样的方式将选择的金属合并入骨架中以使窗口的有效尺寸略微减少。一般地说，可以通过适当选择微孔材料的类型、骨架原子和任何非骨架平衡阳离子的类型和电荷来优化用于特定场合的材料，前提是避免任何的有害化学行为。

本发明的方法可以在包括可以在同相或不同相中操作的单吸附床的系统或包括多个吸附床的系统中进行。在含有同相中操作的单吸附床的系统或包括多个吸附床的系统的情况下，吸附步骤必须周期性地停止以再生吸附剂床，而当多个吸附床以平行使用或在不同相中操作时，一个或多个床可处于吸附中吸附需要的气体组分，而一个或多个其他的单元经历再生以脱附并收集吸附气体组分。本发明的吸附操作过程是循环的。在优选的吸附过程中，以这样的方式反复进行循环以基本上能连续地生产需要的组分。因此在优选的实施方式中，在含有平行布置并在不同相中操作的多个吸附床的系统中实施本发明的方法，因此至少一个吸附床总是处于吸附相，而另外的总是处于吸附再生相中。

本发明的方法可以变压吸附（PSA）或变温吸附（TSA）进行操作。在任何一种情况下，实施分离所使用的确切的步骤对于本发明不是关键的。

一般地说，在 PSA 中的基本步骤包括吸附容器的增压步骤、生产（吸附）步骤和吸附剂的再生步骤。在容器增压步骤期间，吸附容器中进行吸附过程的压力被增加到所需的吸附压力。在生产步骤中，含有气态丙烯和丙烷的原料通过处于所需吸附压力的吸附容器。当原料气体通过吸附容器时，富含丙烯的组分被吸附，而贫丙烯的非吸附

气体部分流出吸附容器。在吸附容器中通过减低压力进行床的再生步骤以从容器中脱附富含丙烯的产品。

PSA 过程中进行吸附步骤的温度不关键，但一般地说为约 273°K~约 523°K，或更优选为约 293°K~约 473°K。这样选择上部的温度以在吸附材料上明显的吸附，并避免任何不希望反应的发生，例如丙烯的低聚和/或聚合。进行吸附和再生步骤的压力同样是一个特别的问题，一般地说，这些步骤可以在用于气体 PSA 工艺中的任何通常的压力下进行。进行吸附步骤的压力由经济条件决定。通常吸附步骤在丙烷分压为约 3kPa~约 300kPa 下进行，优选为约 5kPa~约 200kPa。通常再生步骤在压力为约 0.1kPa~约 10kPa 下进行，优选为约 0.2kPa~约 5kPa。

如果本发明的方法作为 TSA 工艺操作，生产（吸附）步骤在第一温度下进行，吸附剂再生在第二较高的温度下进行，以脱附在生产步骤期间被吸附的富含丙烯的组分。在这种情况下，吸附步骤在约 273°K~约 473°K 的温度下进行，优选在约 293°K~约 423°K 下进行，同时吸附剂的再生步骤在约 373°K~约 573°K 的温度下进行，优选在约 423°K~约 523°K 下进行。TSA 工艺中的吸附和再生步骤通常在丙烯分压为约 10kPa~约 300kPa，优选在约 20kPa~约 200kPa 下进行。

参考如下的实施例和附图，以下更具体地描述本发明。

#### 实施例 1

在高达 101kPa 的压力及 298°K 和 373°K 的温度下，进行了 AIPO-34 对于丙烯和丙烷的吸附研究。得到的结果显示于图 1 和图 2 中，从其中可见丙烯和丙烷的吸附量分别约为 12wt% 和 9wt%。AIPO-18 的吸附特征非常类似于 AIPO-34 的特征，甚至在相对高的温度下总吸附量仍保持很高。丙烷和丙烯吸附等温线的类似性强烈地暗示任何的分离选择性主要是窗口尺寸和分子直径效应的结果，而不是与丙烯双键特别相互作用的结果。丙烷高的吸附容量不是所关心的问题，因为低扩

散速度限制其在吸附循环时间内进入晶体的内部。

## 实施例 2

使用两种独立的动力学技术，吸附作用和频率响应，准确地测量在 AIPO-34 和 AIPO-18 上丙烷和丙烯的扩散时间常数。典型的吸附作用的结果显示于图 3~5 中，由频率响应得到的结果显示于图 6~10 中。

在 298°K 和 0.67kPa 的压力下进行了在 AIPO-34 上丙烯和丙烷的吸附测量。图 3~5 显示相对于时间二次方根 (“SQRT”) 的归一化的重量增加值。在早期的斜率正比于扩散时间常数的二次方根 (见例如 J. Crank 的 “The Mathematics of Diffusion”, 2nd Ed., Oxford University Press, Great Britain, 1975)。图 3 对应于纯乙烯，图 4 对应于纯丙烷，及图 5 对应于丙烯和丙烷的等摩尔混合物。图 3 和图 4 中数据的比较清楚地表明丙烯的扩散时间常数比丙烷的大很多。与图 3 和 4 的结果相一致，在图 5 中早期的重量增加值也与丙烯相关。图 5 中斜率明显的拐点表明丙烷与丙烯相比非常慢地扩散进入晶体中。达到斜率变化区域所用的时间表明了对于有效分离方案需要的吸附步骤的时间。该时间的选择最终影响产品的纯度和回收率。

图 6~10 总结了一些典型的在 8kPa 和不同温度下，在 AIPO-34 和 AIPO-18 上进行的频率响应实验结果。数据通过最大值的频率 (即横坐标) 直接给出了扩散时间常数 (见例如: Reyes et al., in “Frequency Modulation Methods for Diffusion and Adsorption Measurements in Porous Solids”, J. Phys. Chem., B. 101, pages 614-622, 1997)。图 6 和 7 显示温度对 AIPO-34 的影响，图 8~10 显示温度对 AIPO-18 的影响。这些图清楚地显示出丙烯的扩散时间常数比丙烷的大很多。也可见低到 373°K 的温度下丙烯的扩散时间常数大于约  $0.1\text{sec}^{-1}$ 。

图1

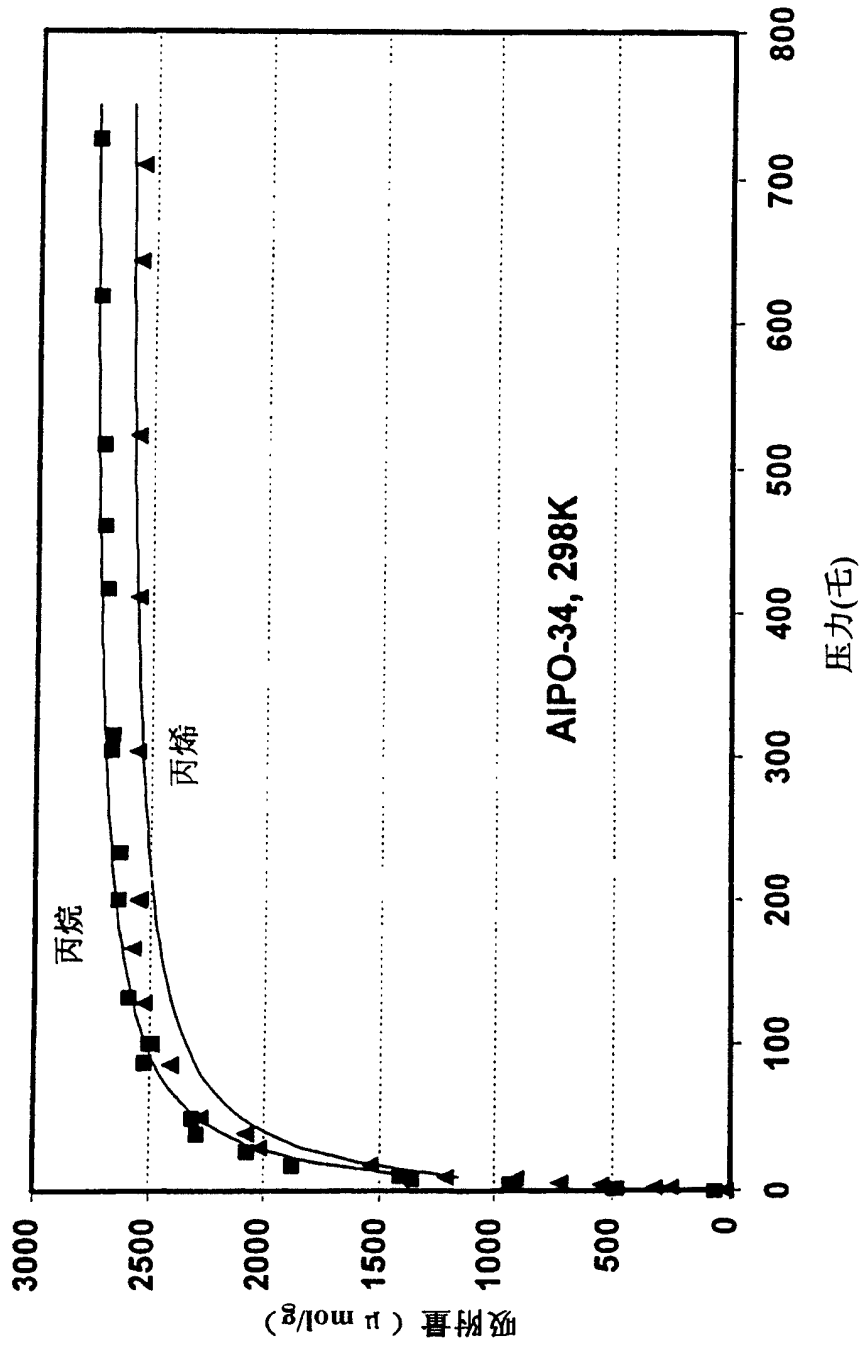
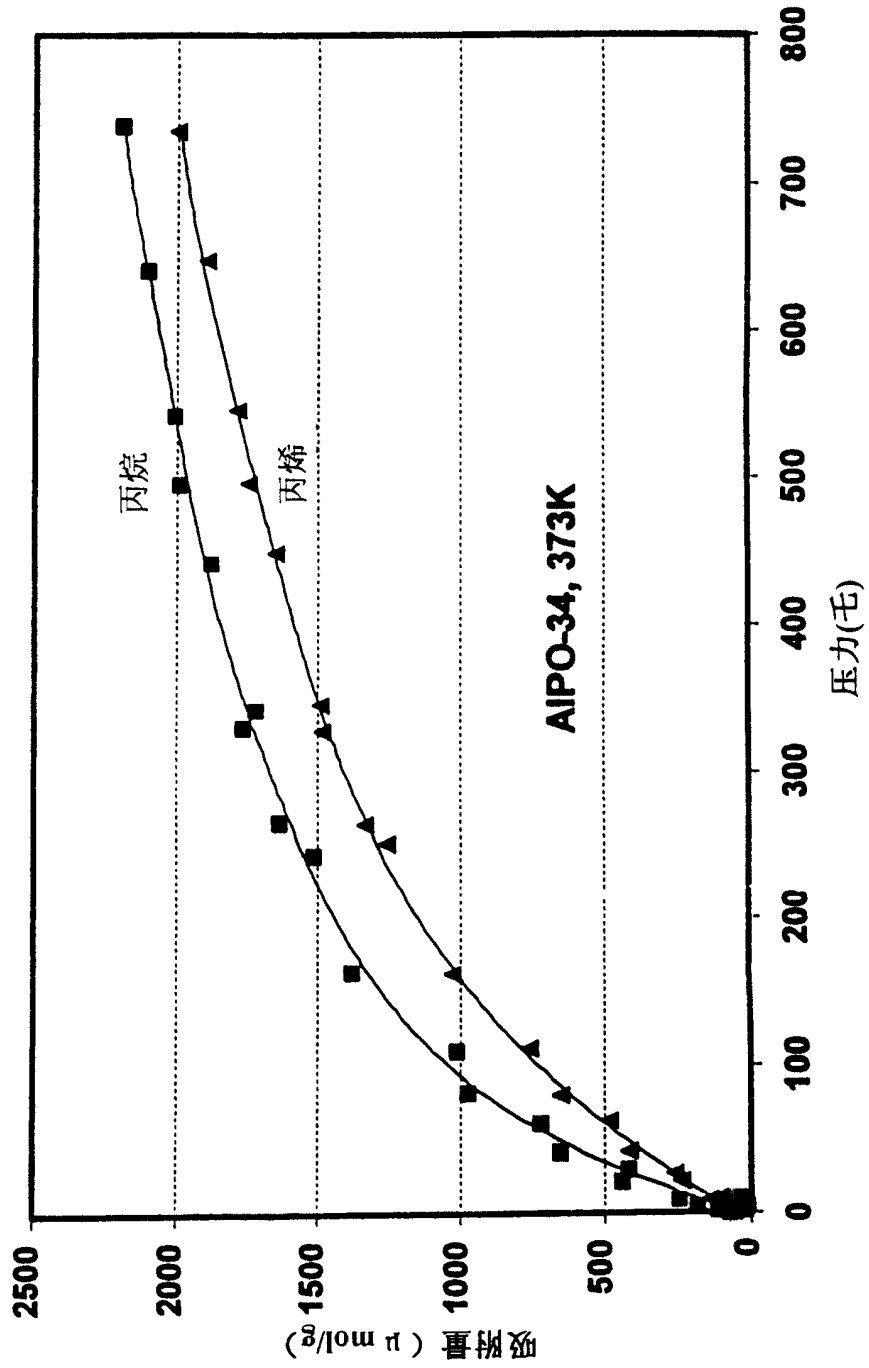
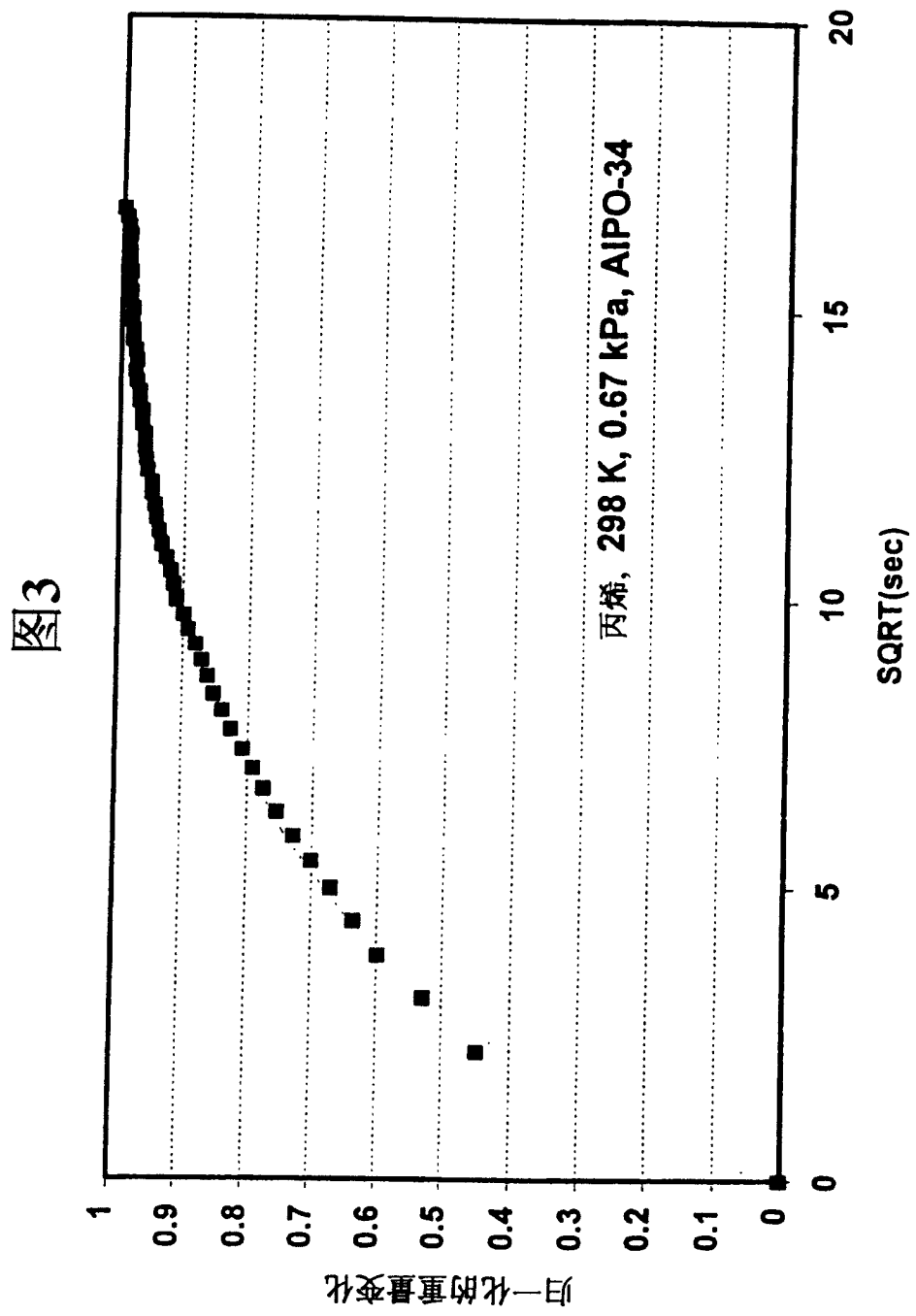


图2





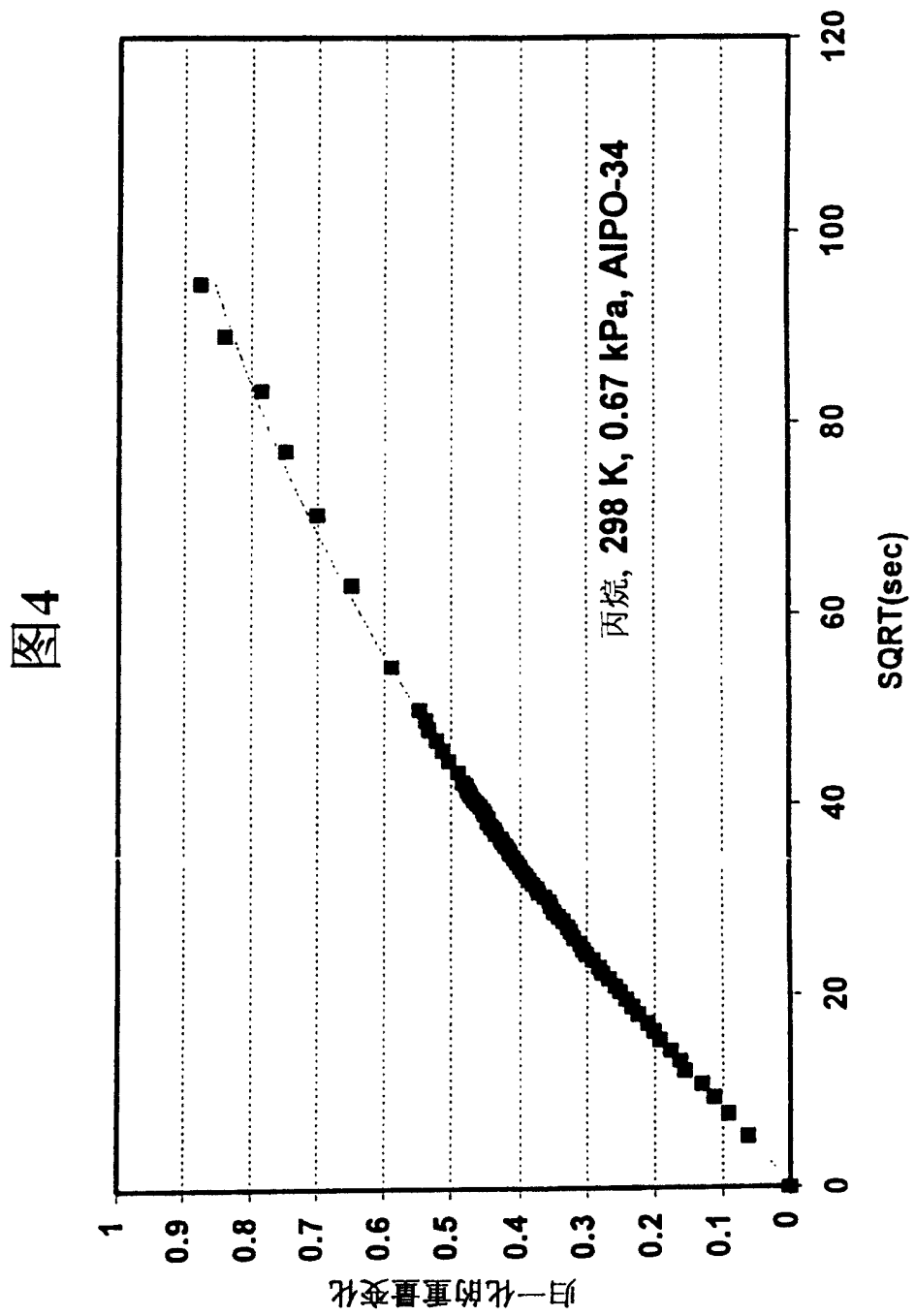


图5

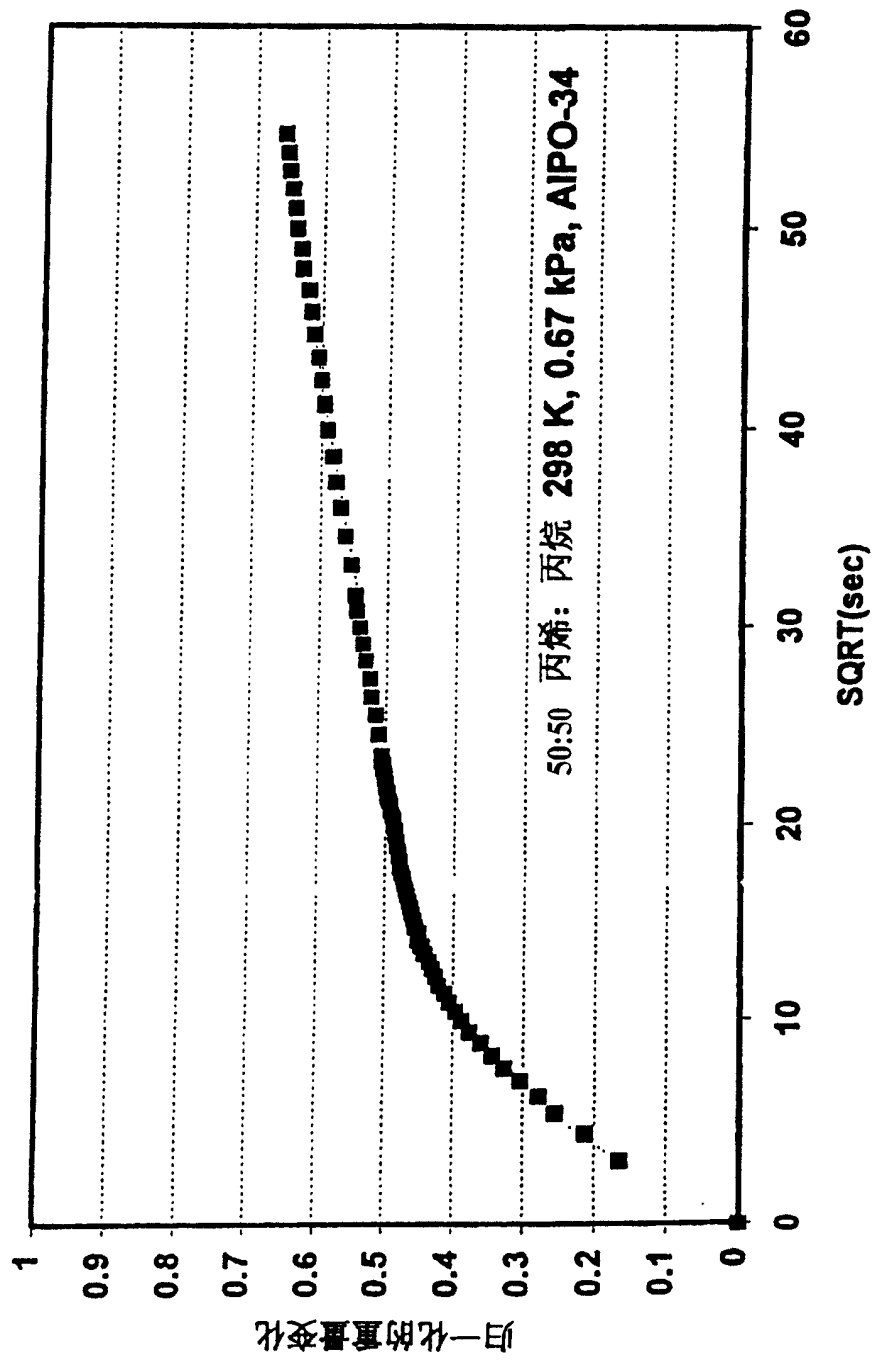




图6

虚响应函数  
(AIPO-34, 373K, 8 kPa)

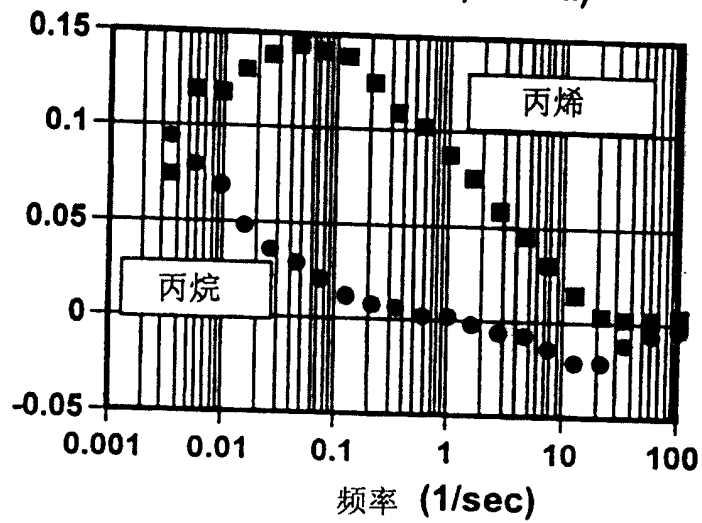


图7

虚响应函数  
(AIPO-34, 423K, 8 kPa)

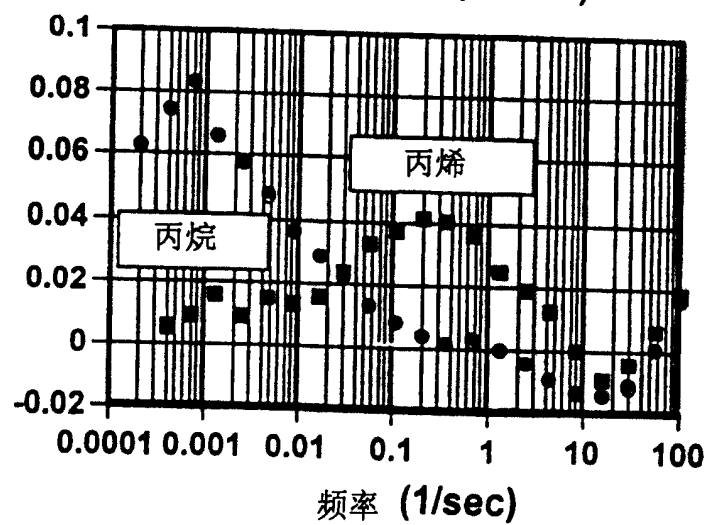


图8

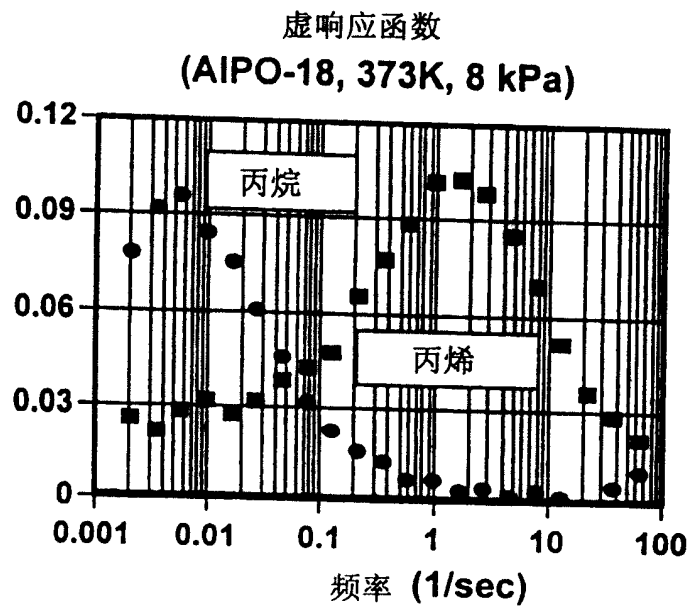


图9

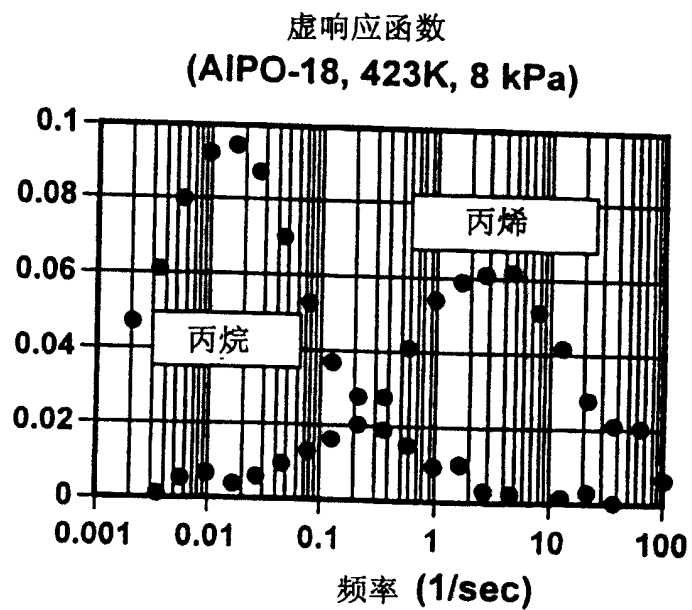


图10

虚响应函数  
(AIPO-18, 473K, 8 kPa)

