



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103827062 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201280047173. 8

(22) 申请日 2012. 07. 13

(30) 优先权数据

11290349. 7 2011. 07. 28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/063755 2012. 07. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/014003 EN 2013. 01. 31

(73) 专利权人 道达尔研究技术弗吕公司

地址 比利时瑟内夫

专利权人 IFP 新能源公司

(72) 发明人 B. 达斯 M. 阿拉蒂亚 C. 波特罗特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 凌志军

(51) Int. Cl.

C07C 7/00(2006. 01)

C07C 7/04(2006. 01)

C07C 7/12(2006. 01)

C07C 11/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1359749 A, 2002. 07. 24,

CN 102372559 A, 2012. 03. 14,

US 6111162 A, 2000. 08. 29,

CN 102040439 A, 2011. 05. 04,

CN 101333144 A, 2008. 12. 31,

WO 01/25174 A1, 2001. 04. 12,

审查员 崔艳

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法

(57) 摘要

本发明是用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法,包括:a) 提供基本上包含乙烯、最高达1重量%的含氧化合物、乙烷、CO、CO2、H2、CH4和C3+烃的干燥乙烯物流(A), b) 将所述物流(A)送至C2分离器/脱乙烷塔以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和C3+烃的塔底物流以及包含剩余组分的塔顶馏出物, c) 将所述塔顶馏出物送至固定床CO2吸附区以收取基本上不含CO2的物流, d) 将所述基本上不含CO2的物流送至脱甲烷塔/CO提馏塔以收取包含H2、CH4和CO的塔顶馏出物以及在塔底的液态乙烯。在另一实施方案中,可对所收取的乙烯进行CO2除去步骤。

CN 103827062 B

1. 用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法, 包括:

- a) 提供基本上包含乙烯、最高达 1 重量%的含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>+ 烃的干燥乙烯物流 (A), 其中所述含氧化合物选自: 乙醇、C<sub>3</sub> 醇; 醚; 羧酸; 醛; 酮; 以及酯;
- b) 将所述物流 (A) 送至 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流, 包含剩余组分的塔顶馏出物,
- c) 将所述塔顶馏出物送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流,
- d) 将所述基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物, 在塔底的液态乙烯。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔和所述脱甲烷塔在将用于输送流体的在所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔与所述脱甲烷塔之间的压力降除外相同的压力下操作, 而且, 所述压力为 15-45 巴表压。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力低于所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力, 所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力为 15-25 巴表压, 且同时地, 所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔与所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔之间的压力差为 10-25 巴表压。

4. 权利要求 3 的方法, 其中压缩 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的塔顶馏出物并通过 CO<sub>2</sub> 吸附器送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔。

5. 权利要求 3 的方法, 其中将所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的塔顶馏出物即顶部出口物送至压缩机, 任选地冷却并送至所述 CO<sub>2</sub> 吸附区以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流, 然后, 将所述不含 CO<sub>2</sub> 的物流冷却并送至倾析器以产生作为回流物送至所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的液相以及送至所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔的气相。

6. 用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法, 包括:

- a1) 提供基本上包含乙烯、最高达 1 重量%的含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>+ 烃的干燥乙烯物流 (A),
- b1) 将所述物流 (A) 送至 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流, 包含剩余组分的塔顶馏出物,
- c1) 将所述塔顶物流送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物, 在塔底的包含 CO<sub>2</sub> 的液态乙烯,
- d1) 将所述包含 CO<sub>2</sub> 的乙烯送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的乙烯物流。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔和所述脱甲烷塔在将用于输送流体的在所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔与所述脱甲烷塔之间的压力降除外相同的压力下操作, 而且, 所述压力为 15-45 巴表压。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力低于所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力, 所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力为 15-25 巴表压, 且同时地, 所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔与所述 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔之间的压力差为 10-25 巴表压。

9. 前述权利要求中任一项的方法, 其中 (A) 中的乙烷+CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>+ 烃对乙烯的

重量比低于 10/90。

10. 权利要求 9 的方法,其中 (A) 中的乙烷 +CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>+ 烃对乙烯的重量比低于 10/90 且高于 0.1/99.9。

11. 权利要求 1-8 或 10 中任一项的方法,其中 (A) 中的乙烷 +CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>+ 烃对乙烯的重量比低于 5/95。

12. 前述权利要求中任一项的方法,其中 (A) 中的含氧化合物比例为 50wppm-7000wppm。

13. 前述权利要求中任一项的方法,其中 (A) 中的含氧化合物比例最高达 3000wppm。

14. 权利要求 13 的方法,其中 (A) 中的含氧化合物比例最高达 2000wppm。

15. 前述权利要求中任一项的方法,其中 (A) 中的 H<sub>2</sub> 比例为 5-1000wppm。

16. 前述权利要求中任一项的方法,其中 (A) 中的 H<sub>2</sub> 比例最高达 800wppm。

17. 权利要求 16 的方法,其中 (A) 中的 H<sub>2</sub> 比例最高达 500wppm。

18. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述干燥乙烯物流 (A) 源自乙醇的脱水。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述醚选自二乙醚和甲基乙基醚。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述羧酸选自乙酸。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述醛选自乙醛。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述酮选自丙酮。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述酯选自甲酯。

24. 权利要求 1 或 6 的方法,其中步骤 b) 的 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔为蒸馏塔。

25. 权利要求 1 或 6 的方法,其中步骤 c) 的固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区为使用分子筛或碱性氧化物、或者它们的混合物的固定床吸附。

26. 权利要求 25 的方法,其中所述固定床吸附为变压吸附 PSA 或变温吸附 TSA。

27. 权利要求 1 或 6 的方法,其中所述脱甲烷塔为蒸馏塔。

## 用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明是用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法。

[0002] 烯烃传统上是由石油原料通过催化裂化或蒸汽裂化方法制造的。这些裂化方法尤其是蒸汽裂化从多种烃原料制造轻质烯烃如乙烯和 / 或丙烯。乙烯和丙烯是可用在用于制造塑料和其它化合物的多种工艺中的重要的大宗石化产品。原油的有限供应和日益增加的成本已经促使寻求制造烃产品的替代方法。

[0003] 烯烃可通过相应醇的脱水制造。乙醇可通过碳水化合物的发酵获得。由来自活生物体的有机物质构成, 生物质是世界上主要的可再生能量来源。通过乙醇脱水产生的流出物基本上包含未转化的乙醇、水、乙烯、乙醛。乙醛可在乙烯收取操作中导致问题。其可还包含非常少量的乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>+ 烃。乙烷 +CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>3</sub>+ 烃对乙烯的重量比大多数时候低于 20/80。

### 背景技术

[0004] US20030098281A1 描述了控制烯烃物流的水和 / 或含氧化合物浓度的方法。该方法包括使所述烯烃物流与液体吸收剂接触。该液体吸收剂选自多元醇、胺、酰胺、腈、杂环含氮化合物、及其混合物。将基本上包含蒸汽、乙烯、丙烯以及低于 2 重量 % 的含氧化合物的气态物流在骤冷塔中冷凝。所述骤冷塔的塔顶馏出物用苛性碱溶液洗涤以除去 CO<sub>2</sub>, 然后与液体吸收剂接触以除去含氧化合物。

[0005] W003020670A1 提供用于从烯烃物流除去含氧组分例如乙醛、CO<sub>2</sub> 和 / 或水的方法。其解释道, 合意的是除去这样的含氧组分, 因为它们可使用于进一步处理烯烃组合物的催化剂中毒。此外, 某些含氧化合物例如乙醛的存在可导致在其它烯烃纯化单元例如酸气处理单元中结垢。该方法包括提供含有乙烯、丙烯、C<sub>4</sub>+ 烯烃和乙醛的烯烃物流。将所述烯烃物流分离成第一馏分和第二馏分, 其中所述第一馏分包含存在于所述烯烃物流中的乙烯和 / 或丙烯的至少大部分, 和所述第二馏分包含存在于所述烯烃物流中的 C<sub>4</sub>+ 烯烃和乙醛的至少大部分。然后通过氢氧化钠或氢氧化钾对所述第一馏分进行酸气处理。所述烯烃物流通过蒸馏进行分离, 优选地, 所述蒸馏为使用萃取剂的萃取蒸馏。优选的萃取剂为在 1atm 下具有至少 38°C 的平均沸点的极性组合物。甲醇为一种优选的萃取剂。

[0006] W003020672A1 描述了从含有乙烯和 / 或丙烯的物流除去二甲醚的方法。使所述烯烃物流通过水吸收塔, 使用甲醇作为吸水剂。甲醇和夹带的水、以及一些含氧烃作为所述水吸收塔的塔底物流收取, 收取塔顶烯烃并将其送至蒸馏塔。所述蒸馏塔将乙烯及丙烯、以及较轻沸点的组分与二甲醚及较重沸点组分 (包括 C<sub>4</sub>+ 组分和从甲醇洗涤中残留的甲醇) 分离。将另外的甲醇加入到所述蒸馏塔中, 以减少蒸馏塔中的包合物和 / 或游离水的形成。含有乙烯和丙烯的物流作为塔顶馏出物离开所述蒸馏塔, 并且包括二甲醚和 C<sub>4</sub>+ 组分的较重沸点组分作为塔底物离开所述蒸馏塔。乙烯和丙烯然后流向碱洗塔。

[0007] W003033438A1 描述了用于处理含有含氧化合物和水的烯烃物流的方法, 包括: 提供含有含氧化合物和水的烯烃物流; 使所述烯烃物流脱水; 对所述经脱水的烯烃物流进行

压缩；用甲醇洗涤所述烯烃物流以从所述烯烃物流除去含氧化合物的至少一部分；使该经甲醇洗涤的烯烃物流与水接触；和对该经与水接触的烯烃物流进行分馏。将所收取的烯烃物流（用甲醇然后用水洗涤的）进一步送至碱洗和干燥步骤。所述包含含氧化合物和水的烯烃物流为 MTO 法的流出物。

[0008] US6, 444, 869 描述了从含氧化合物转化流出物物流生产乙烯的方法。所述含氧化合物转化流出物物流包含氢气、甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷和 C4+ 烯烃。将该流出物压缩；处理以除去含氧化合物；送至二氧化碳除去区（其中，二氧化碳以常规方式通过接触苛性碱溶液或者通过接触与苛性碱溶液组合的胺溶液而被吸收）以除去二氧化碳；干燥；然后通过脱乙烷塔和脱甲烷塔实施分馏。

[0009] US2005-0283038A1 描述了从来自含氧化合物向烯烃的转化反应的第一蒸气流出物物流生产烯烃物流的方法，所述第一蒸气流出物物流包含 C2 和 C3 烯烃、C4 烃、以及 C2-C6 羰基化合物。在该方法中，调节第一蒸气流出物物流的温度和压力以产生具有约 100 磅/英寸 (psig)-约 350 磅/英寸 (790-2514kPa) 的压力和约 70° F-约 120° F (21-49°C) 的温度的第二蒸气流出物物流，所述第二蒸气流出物物流包含基于所述第一蒸气流出物物流中的 C4 烃的总重量为约 50 重量% 或更多的 C4 烃。然后，用液态含醇物流洗涤所述第二蒸气流出物物流以产生第三蒸气流出物物流，此后，用液态水洗涤所述第三蒸气流出物物流以提供包含所述 C2 和 C3 烯烃以及约 1.0 重量% 或更少的 C2-C6 羰基化合物的第四蒸气流出物物流。在这样的收取方法的一个实施方案中，使至少部分所述第四蒸气流出物物流与碱性组分例如苛性碱或胺接触，以从其中除去大部分二氧化碳（从而由所述第四蒸气流出物物流除去“酸气”），此后，干燥该贫化了 CO<sub>2</sub> 的物流。

[0010] 前述现有技术的主要缺点是碱涤气器的结垢。去往碱涤气器的入口气体包含反应性含氧化合物，如醛和酮。这些醛在碱塔环境中以醇醛 (aldol) 缩合反应的形式反应以形成显著量的红油聚合物。这导致在碱塔中的显著的结垢顾虑，其影响设备运转周期。与废碱处理和处置问题一样，具有显著的红油聚合物含量的废碱处理也是重要的关注内容。此外，存在红油聚合物的处理和处置问题。

[0011] 现在，已经发现了用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法，其中不存在用于除去 CO<sub>2</sub> 的碱洗而且不存在用于除去含氧化合物的洗涤塔。含氧化合物是由碳、氧和氢组成的有机化合物。

## 发明内容

[0012] 本发明是用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法，包括：

[0013] a) 提供基本上包含乙烯、最高达 1 重量% 的含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3</sub>+ 烃的干燥乙烯物流 (A)，

[0014] b) 将所述物流 (A) 送至 C<sub>2</sub> 分离器 (splitter)/ 脱乙烷塔以产生

[0015] 基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流，

[0016] 包含剩余组分的塔顶馏出物，

[0017] c) 将所述塔顶馏出物送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流，

[0018] d) 将所述基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流送至脱甲烷塔 /CO 提馏塔 (汽提塔, stripper) 以收取

- [0019] 包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物，
- [0020] 在塔底的液态乙烯。
- [0021] 在另一实施方案中，可对所收取的乙烯进行 CO<sub>2</sub> 除去步骤。在所述实施方案中，本发明是用于从乙烯物流除去含氧污染物的方法，包括：
- [0022] a1) 提供基本上包含乙烯、最高达 1 重量 % 的含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3+</sub> 烃的干燥乙烯物流 (A)，
- [0023] b1) 将所述物流 (A) 送至 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔以产生
- [0024] 基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3+</sub> 烃的塔底物流，
- [0025] 包含剩余组分的塔顶馏出物，
- [0026] c1) 将所述塔顶物流送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物，
- [0027] 在塔底的包含 CO<sub>2</sub> 的液态乙烯，
- [0028] d1) 将所述包含 CO<sub>2</sub> 的乙烯送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的乙烯物流。
- [0029] 在一个实施方案中，(A) 中的乙烷 + CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>3+</sub> 烃对乙烯的重量比低于 10/90。
- [0030] 在一个实施方案中，(A) 中的乙烷 + CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>3+</sub> 烃对乙烯的重量比低于 10/90 且高于 0.1/99.9。
- [0031] 在一个实施方案中，(A) 中的乙烷 + CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>3+</sub> 烃对乙烯的重量比低于 5/95。
- [0032] 在一个实施方案中，(A) 中的含氧化合物比例为 50wppm-7000wppm。
- [0033] 在一个实施方案中，(A) 中的含氧化合物比例最高达 3000wppm。
- [0034] 在一个实施方案中，(A) 中的含氧化合物比例最高达 2000wppm。
- [0035] 在一个实施方案中，(A) 中的 H<sub>2</sub> 比例为 5-1000wppm。
- [0036] 在一个实施方案中，(A) 中的 H<sub>2</sub> 比例最高达 800wppm。
- [0037] 在一个实施方案中，(A) 中的 H<sub>2</sub> 比例最高达 500wppm。
- [0038] 有利地，步骤 a) 处的“干燥乙烯物流”是指低于 5wppm、有利地低于 3wppm 且优选低于 1wppm 的水含量。
- [0039] 在一个实施方案中，当已经通过乙醇脱水制得所述干燥乙烯物流 (A) 时，所述物流 (A) 基本上不含乙炔。
- [0040] 根据本发明处理的乙烯特别适合用于制造  $\alpha$ -烯烃、乙苯 / 苯乙烯、环氧乙烷 / 乙二醇、二氯乙烯、以及相应聚合物 (如聚乙烯均聚或共聚物 (PE、EPR、EPDM 等)，聚苯乙烯 (PS)，苯乙烯与丁二烯、异戊二烯、丙烯腈或组合的共聚物 (SBS、SIS、SBR、ABS、SAN)，聚酯 (PET) 和聚氯乙烯 (PVC)) 的原料。

### 具体实施方式

[0041] 关于也称为含氧化合物的含氧污染物，可列举：乙醇、C<sub>3</sub> 醇；醚，例如二乙醚和甲基乙基醚；羧酸，例如乙酸；醛，例如乙醛；酮，例如丙酮；以及酯，例如甲酯。醇脱水中特别有问题的含氧化合物污染物是醛。

[0042] 关于步骤 a) 的乙烯物流 (A), 其可源自乙醇脱水。所述脱水可在一个或多个乙醇脱水反应器中进行。关于醇脱水, 这样的过程描述于 WO-2009-098262、WO-2009-098267、WO-2009-098268 和 WO-2009-098269 中, 它们的内容并入本申请中。本发明对于通过乙醇脱水产生的乙烯的纯化是非常有效的。

[0043] 所述脱水反应器的出口物基本上包含乙烯和蒸汽, 以及少量的含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3+</sub> 烃。“较少量”指的是乙烷 +CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>3+</sub> 烃对乙烯的重量比低于 20/80 且大部分时候低于 10/90。

[0044] 脱水反应器的所述出口物最初进行冷却, 典型地在使用水作为骤冷介质的骤冷塔中冷却。在所述骤冷塔中, 将脱水反应器的出口物中包含的水的大部分冷凝并且从该塔的底部作为液态水塔底物流除去。所述水塔底物流的一部分在热交换器中被冷却并且作为骤冷介质再循环至所述骤冷塔的顶部。未作为骤冷介质再循环的那部分水塔底物流可包含一部分含氧化合物和大部分未转化的乙醇 (如果有的话)。所述物流可在提馏塔中处理以收取纯水物流。在典型地例如 1-16 巴绝对压力下, 从骤冷塔的顶部移出乙烯、含氧化合物、乙烷、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>3+</sub> 烃, 且将它们称为污染的乙烯物流。有利地, 将所述污染的乙烯物流在一个或多个步骤中相继地压缩和冷却以除去大部分水, 进一步进料至固定床干燥区并最后进料至步骤 b) 的 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔。

[0045] 在前述压缩步骤中, 所收取的水包含溶解的一部分含氧污染物和烃。所述污染的烃物流也可在第一压缩步骤之前冷却并且收取水。在一个实施方案中, 将在压缩步骤之后的各冷却以及第一压缩步骤前的冷却 (如果有的话) 时收取的水送至提馏塔以产生基本上包含含氧污染物和烃的塔顶物流以及基本上纯水的塔底物流。任选地, 将所述塔顶物流燃烧以破坏含氧污染物并回收热量。

[0046] 在压缩步骤后, 将所述污染的乙烯物流进一步进料至固定床干燥区并最后进料至步骤 b) 的 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔。所述固定床干燥区本身是已知的。

[0047] 关于步骤 b) 的分离器 / 脱乙烷塔, 其有利地为蒸馏塔。塔顶馏出物为乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的混合物。

[0048] 关于步骤 c) 的固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区, 其可为能够选择性地除去 CO<sub>2</sub> 的任何组分。举例来说, 其为可商购得到的使用分子筛或碱性氧化物、负载的碱性氧化物、高表面积碳、有机-金属骨架组分 (MOF)、或者它们的混合物的固定床吸附 (变压吸附 PSA 或变温吸附 TSA)。分子筛优选为具有 8 元环 (沸石 A 是其中之一) 或 12 元环 (沸石 X 是其中之一) 且交换有碱金属、碱土金属或镧系元素的阳离子的低二氧化硅沸石。其它分子筛为结晶钛硅酸盐 (ETS 系列材料)。负载的碱性氧化物优选为负载在高表面积碳、氧化铝、二氧化硅、氧化锆或二氧化钛上的碱金属、碱土金属或镧系元素的氧化物。取决于压力和温度, 可使用液态物流或者使用气态乙烯物流进行 CO<sub>2</sub> 的除去。收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流。由于必须从乙烯中除去仅痕量的 CO<sub>2</sub>, 因此, 优选的工艺循环是变热吸附 (TSA) 类型的。所述固定床吸附剂一旦被 CO<sub>2</sub> 所饱和则可进行再生, 在再生期间, 解吸产生了可在任何地方处理的物流。在 TSA 工艺循环中, 在用惰性气体吹扫被饱和的吸附剂的同时通过提高温度直至发生 CO<sub>2</sub> 的解吸而进行再生。最后, 可以新的吸附剂代替被饱和的吸附剂, 且被饱和的吸附剂或者被丢弃或者被异位再生以用于进一步使用。“基本上”必须根据乙烯的进一步用途进行理解。如果乙烯将要发生聚合, 则 CO<sub>2</sub> 必须为 1 体积 ppm 或更低且优选 0.5 体积 ppm 或更低。

[0049] 关于脱甲烷塔,目的是收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物以及在塔底的液态乙烯。其有利地为蒸馏塔。

[0050] 关于操作条件,步骤 d) 的脱甲烷塔必须处于足够高的压力下,以便在不太低的温度下操作。在 40 巴表压下操作的用于收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物以及在塔底的液态乙烯的脱甲烷塔具有约 0 至 -10°C 的塔顶温度和约 0°C 的塔底温度。在 21 巴表压下操作的相同的脱甲烷塔具有 -30°C 的塔顶温度和约 -24°C 的塔底温度。

[0051] 这些温度和压力是乙烯物流 (A) 中的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的比例且主要是 H<sub>2</sub> 的比例的函数。乙烯物流 (A) 中的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的比例且主要是 H<sub>2</sub> 的比例还支配位于所述脱甲烷塔上游的 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力和温度。

[0052] 在一个实施方案中,选择步骤 b) 的压力以具有这样的 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔底部温度,该温度使得不存在含氧化合物的低聚或聚合。举例来说,所述温度应当不超过 150°C 且有利地不超过 100°C。该温度是压力以及含氧化合物 + 乙烷 + C<sub>3</sub>+ 烃的混合物中的含氧化合物比例的函数。含氧化合物的比例越高,则温度越高。压力越高,则温度越高。

[0053] 在一个实施方案中,C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔和脱甲烷塔在将用于输送流体的在 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔与脱甲烷塔之间的压力降除外相同的压力下操作。有利地,所述压力为 15-45 巴表压。在该实施方案中,来自骤冷塔的污染的乙烯物流有利地在串联的两个至四个压缩步骤(取决于脱水反应器的压力)中压缩,送至干燥器并最后送至 C<sub>2</sub> 分离器脱乙烷塔。

[0054] 所述实施方案描述于图 1,在图 1 中,(1) 是 C<sub>2</sub> 分离器脱乙烷塔,(2) 和 (3) 是 CO<sub>2</sub> 吸附器且 (4) 是脱甲烷塔 / CO 提馏塔。来自骤冷塔的污染的乙烯物流已经被干燥并送至 C<sub>2</sub> 分离器脱乙烷塔 (1) 以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流以及包含乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的塔顶馏出物(C<sub>2</sub> 分离器脱乙烷塔的冷凝器、倾析器和回流未示出,C<sub>2</sub> 分离器脱乙烷塔的再沸器未示出)。将所述塔顶馏出物送至 CO<sub>2</sub> 吸附器 (2) 和 (3) 以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流,然后送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物以及在塔底的液态乙烯。脱甲烷塔 / CO 提馏塔的冷凝器、倾析器和回流未示出,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的再沸器未示出。

[0055] 在根据图 1 的具体实例中,C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 15-25 巴表压,所述分离器 / 脱乙烷塔顶部(顶部物)处于约 -20°C 至 -30°C 的温度,在 -20°C 至 -30°C 的温度下冷凝,所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 70 至 90°C,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 15-25 巴表压,脱甲烷塔 / CO 提馏塔顶部为约 -15°C 至 -35°C,在约 -15 至 -35°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -15°C 至 -35°C。

[0056] 有利地,C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 18-25 巴表压,所述分离器 / 脱乙烷塔顶部处于约 -18°C 至 -28°C 的温度,在 -18°C 至 -28°C 的温度下冷凝,所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 75 至 85°C,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 18-25 巴表压,脱甲烷塔 / CO 提馏塔顶部为约 -20°C 至 -30°C,在约 -20 至 -30°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -20°C 至 -30°C。

[0057] 在一个实施方案中,C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力低于脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力。有利地,C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔的压力为 15-25 巴表压,且同时地,脱甲烷塔 / CO 提馏塔与 C<sub>2</sub> 分离器 / 脱乙烷塔之间的压力差为 10-25 巴表压。在该实施方案中,来自骤冷塔的污染的



乙烯物流有利地在串联的两个至三个压缩步骤中压缩,送至干燥器并最后送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔。然后,压缩 C2 分离器 / 脱乙烷塔的塔顶馏出物并通过 CO<sub>2</sub> 吸附器送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔。任选地,将离开固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区的基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流冷却,送至倾析器以产生作为回流物送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔的液相以及送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔的气相。

[0058] 所述实施方案描述于图 2。来自骤冷塔的污染的乙烯物流已经被干燥并在约 15-25 巴表压的压力下送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3+</sub> 烃的塔底物流 (再沸器未示出) 以及包含乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的塔顶馏出物。将所述塔顶馏出物 (C2 分离器 / 脱乙烷塔的顶部物) 送至压缩机 (6) 以相对于 C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力将压力提高 10-25 巴表压,任选地冷却 (冷却器未示出) 并送至 CO<sub>2</sub> 吸附器 (2) 和 (3) 以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流。然后,将所述不含 CO<sub>2</sub> 的物流 (冷却器未示出) 冷却并送至倾析器 (5) 以产生作为回流物送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 的液相以及送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 的气相。所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 产生包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物 (冷凝器、倾析器和回流未示出) 以及在塔底的液态乙烯 (再沸器未示出)。

[0059] 可选择地,冷凝器和倾析器 (5) 可安装在 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 的顶部出口与压缩机 (6) 之间。将所产生的液相作为回流物送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1),同时将气相送至压缩机 (6)。换句话说,来自骤冷塔的污染的乙烯物流已经被干燥并送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3+</sub> 烃的塔底物流以及包含乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的塔顶馏出物。将所述塔顶馏出物 (C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 的顶部出口物) 冷凝,送至倾析器以得到作为回流物送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 的液相以及送至压缩机 (6) 的气相。然后,将经压缩的物流送至 CO<sub>2</sub> 吸附器 (2) 和 (3) 以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的物流,然后送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物以及在塔底的液态乙烯。

[0060] 在根据图 2 的具体实例中,分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 15-25 巴表压,所述分离器 / 脱乙烷塔顶部的温度为约 -25°C 至 -35°C,所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 70 至 90°C,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 35-45 巴表压,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约 -10°C 至 10°C,在约 -35 至 -45°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -10 至 10°C。

[0061] 有利地,分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 18-20 巴表压,所述分离器 / 脱乙烷塔顶部的温度为约 -28°C 至 -32°C,所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 78 至 82°C,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 38-42 巴表压,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约 -5°C 至 5°C,在约 -38 至 -42°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -2 至 2°C。

[0062] 关于其中对所收取的乙烯进行 CO<sub>2</sub> 除去步骤的其它实施方案,其以与前面所说明的 (其中 CO<sub>2</sub> 除去步骤在脱甲烷塔 / CO 提馏塔之前) 相似的方式实施。

[0063] 在一个实施方案中,C2 分离器 / 脱乙烷塔和脱甲烷塔在将用于输送流体的在 C2 分离器 / 脱乙烷塔与脱甲烷塔之间的压力降除外相同的压力下操作。有利地,所述压力为 15-45 巴表压。在该实施方案中,来自骤冷塔的污染的乙烯物流有利地在串联的两个至四个压缩步骤 (取决于脱水反应器的压力) 中压缩,送至干燥器并最后送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔。

[0064] 所述实施方案描述于图 3, 在图 3 中, (1) 是 C2 分离器 / 脱乙烷塔, (2) 和 (3) 是 CO<sub>2</sub> 吸附器且 (4) 是脱甲烷塔 / CO 提馏塔。来自骤冷塔的污染的乙烯物流已经被干燥并送至 C2 分离器脱乙烷塔 (1) 以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流 (再沸器未示出) 以及包含乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的塔顶馏出物 (冷凝器、倾析器和回流未示出)。将所述塔顶馏出物送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 以收取包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物 (冷凝器、倾析器和回流未示出) 以及在塔底的包含 CO<sub>2</sub> 的液态乙烯 (再沸器未示出)。将所述包含 CO<sub>2</sub> 的乙烯送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区 (CO<sub>2</sub> 吸附器 (2) 和 (3)) 以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的乙烯物流。

[0065] 在根据图 3 的具体实例中, C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 15-25 巴表压, 所述分离器 / 脱乙烷塔的顶部处于约 -20°C 至 -30°C 的温度, 在 -20°C 至 -30°C 的温度下冷凝, 所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 70 至 90°C, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 15-25 巴表压, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约 -15°C 至 -35°C, 在约 -15 至 -35°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -15°C 至 -35°C。

[0066] 有利地, C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 18-25 巴表压, 所述分离器 / 脱乙烷塔的顶部处于约 -18°C 至 -28°C 的温度, 在 -18°C 至 -28°C 的温度下冷凝, 所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 75 至 85°C, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 18-25 巴表压, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约 -20°C 至 -30°C, 在约 -20 至 -30°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -20°C 至 -30°C。

[0067] 在一个实施方案中, C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力低于脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力。有利地, C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力为 15-25 巴表压, 且同时地, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔与 C2 分离器 / 脱乙烷塔之间的压力差为 10-25 巴表压。在该实施方案中, 来自骤冷塔的污染的乙烯物流有利地在串联的两个至三个压缩步骤中压缩, 送至干燥器并最后送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔。然后, 压缩 C2 分离器 / 脱乙烷塔的塔顶馏出物并送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔。

[0068] 所述实施方案描述于图 4。除了图 3 以外, 存在额外的设备: 压缩机 (6)。来自骤冷塔的污染的乙烯物流已经被干燥并在约 15-25 巴表压的压力下送至 C2 分离器 / 脱乙烷塔 (1) 以产生基本上包含乙烷、含氧化合物和 C<sub>3</sub>+ 烃的塔底物流 (再沸器未示出) 以及包含乙烯、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的塔顶馏出物。将所述塔顶馏出物冷凝, 送至倾析器以得到作为回流物送至 (1) 的液相以及送至压缩机 (6) 的气相。所述冷凝器、倾析器和回流未示出。压缩机 (6) 将压力相对于 C2 分离器 / 脱乙烷塔的压力提高 10-25 巴表压, 并将经压缩的物流送至脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4)。所述脱甲烷塔 / CO 提馏塔 (4) 产生包含 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 的塔顶馏出物 (冷凝器、倾析器和回流未示出) 以及在塔底的包含 CO<sub>2</sub> 的液态乙烯 (再沸器未示出)。将所述包含 CO<sub>2</sub> 的乙烯送至固定床 CO<sub>2</sub> 吸附区 (CO<sub>2</sub> 吸附器 (2) 和 (3)) 以收取基本上不含 CO<sub>2</sub> 的乙烯物流。

[0069] 在根据图 4 的具体实例中, 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 15-25 巴表压, 所述分离器 / 脱乙烷塔的顶部处于约 -25°C 至 -35°C 的温度, 在 -25°C 至 -35°C 的温度下冷凝, 所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约 70 至 90°C, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约 35-45 巴表压, 脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约 -10°C 至 10°C, 在约 -35 至 -45°C 的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约 -10 至 10°C。

[0070] 有利地, 分离器 / 脱乙烷塔的压力为约 18-20 巴表压, 所述分离器 / 脱乙烷塔的顶

部处于约  $-28^{\circ}\text{C}$  至  $-32^{\circ}\text{C}$  的温度,所述分离器 / 脱乙烷塔底部的温度为约  $78$  至  $82^{\circ}\text{C}$ ,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的压力为约  $38$ – $42$  巴表压,脱甲烷塔 / CO 提馏塔的顶部为约  $-5^{\circ}\text{C}$  至  $5^{\circ}\text{C}$ ,在约  $-38$  至  $-42^{\circ}\text{C}$  的温度下冷凝且脱甲烷塔 / CO 提馏塔底部的温度为约  $-2$  至  $2^{\circ}\text{C}$ 。

[0071] 实施例

[0072] 运行根据图 5 的方法。通过改变冷凝器和倾析器 (5) 的位置,由图 2 得到图 5,所述冷凝器和倾析器 (5) 位于 C2 分离器 / 脱乙烷塔的出口与压缩机之间。结果在下表。

[0073]

图 5 上的物流编号		1	2	3
		C2 分离器 进料	C2 分离器底 部物	C2 分离器蒸气馏 出物
温度	$^{\circ}\text{C}$	15	80	-30
压力	巴表压	20	19	19
H <sub>2</sub>	kg/h	8		8
CO	kg/h	1		1
CO <sub>2</sub>	kg/h	1		1
乙烷	kg/h	23	11	12
乙烯	kg/h	25108	30	25078
乙醛	kg/h	150	150	
C <sub>3</sub> +	kg/h	715	715	
总计	kg/h	26006	906	25100

[0074]

图 5 上的物流编号		4	6	5
		脱甲烷塔进料	脱甲烷塔排气 (purge)	乙烯产物
温度	$^{\circ}\text{C}$	-2	-40	20
压力	巴表压	40	40	20

[0075]

H2	kg/h	8	8	
CO	kg/h	1	1	
CO2	kg/h			
乙烷	kg/h	12		12
乙烯	kg/h	25078	90	24988
乙醛	kg/h			
C3+	kg/h			
总计	kg/h	25099	99	25000

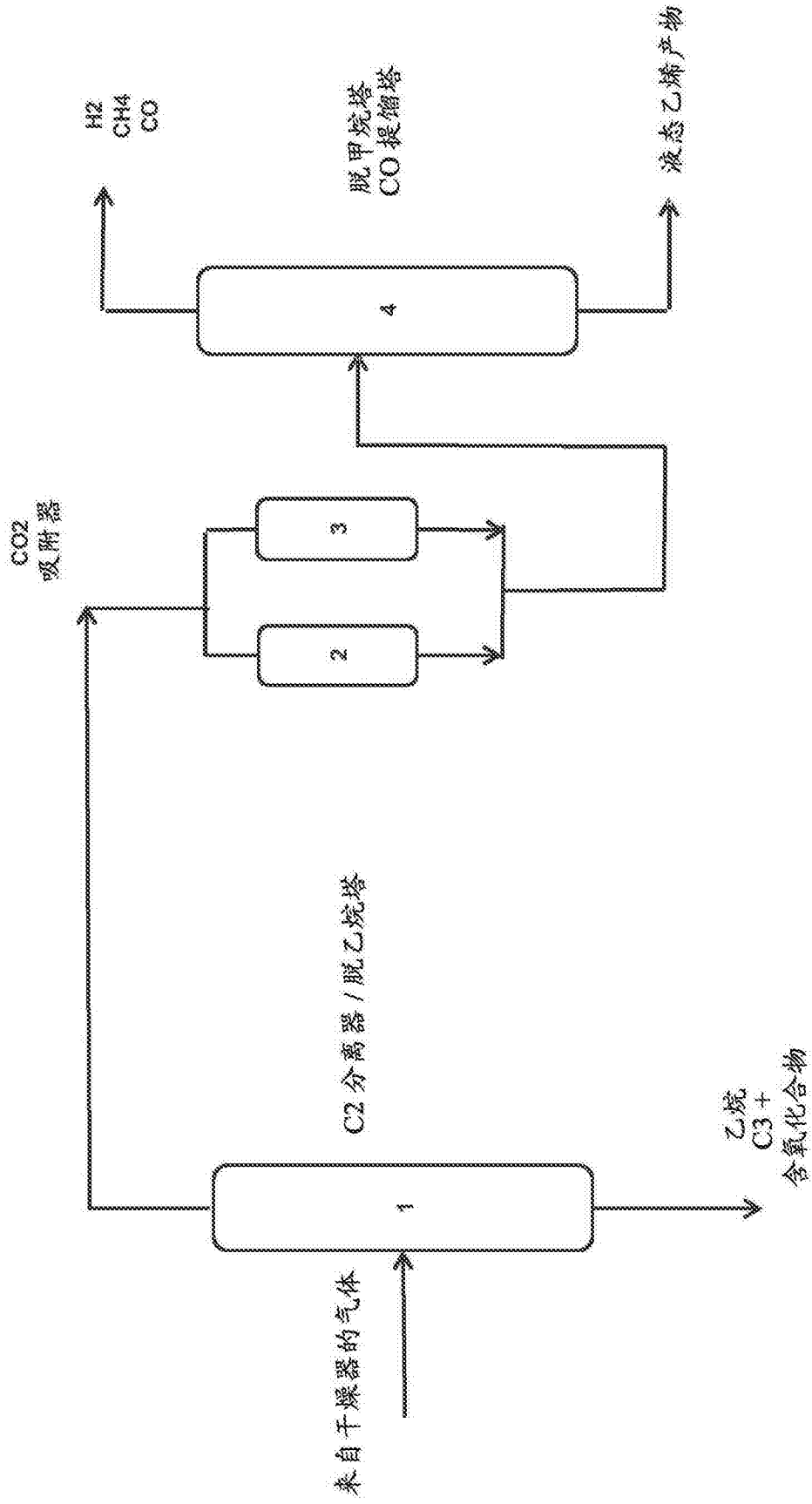


图 1

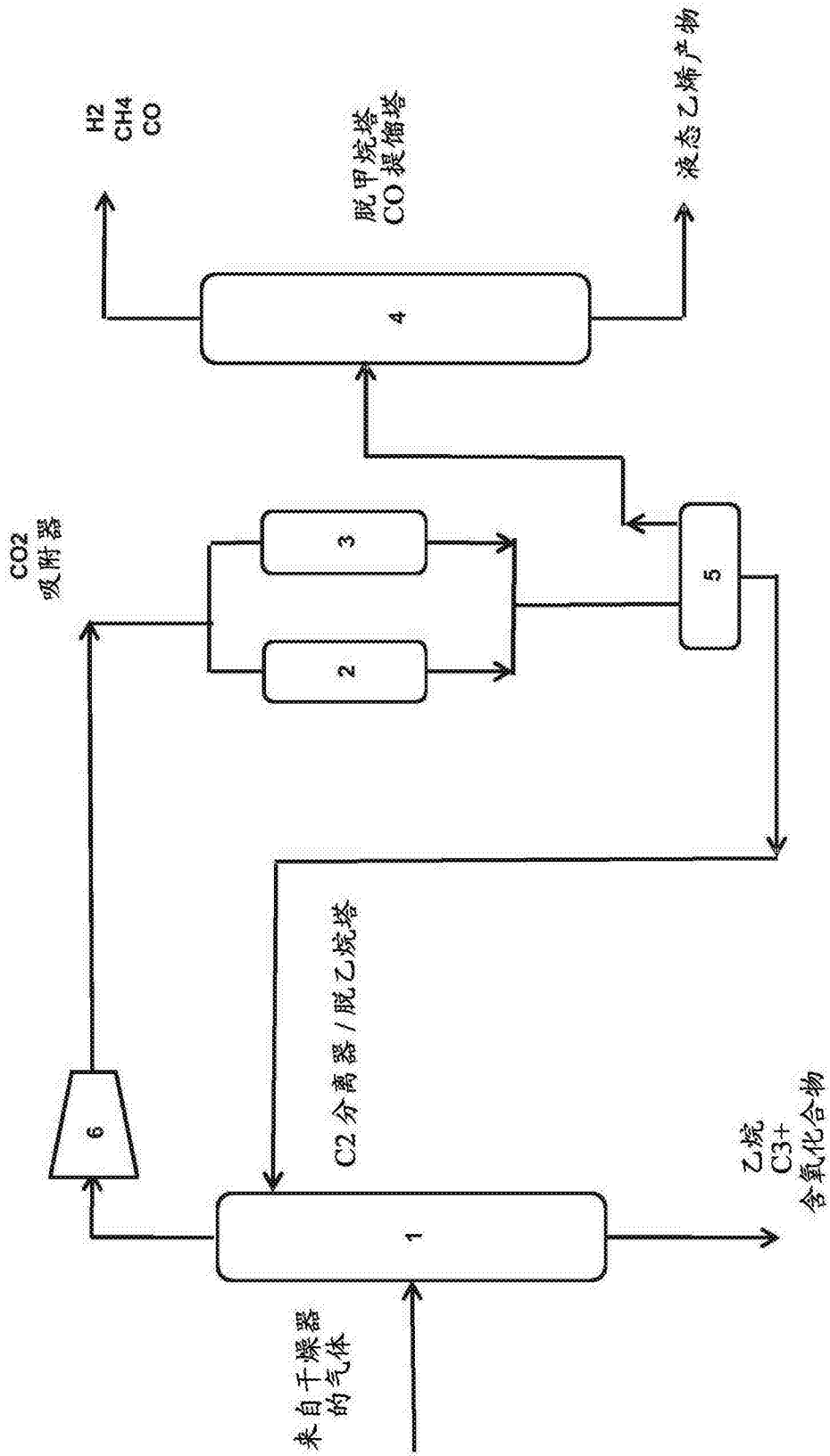


图 2

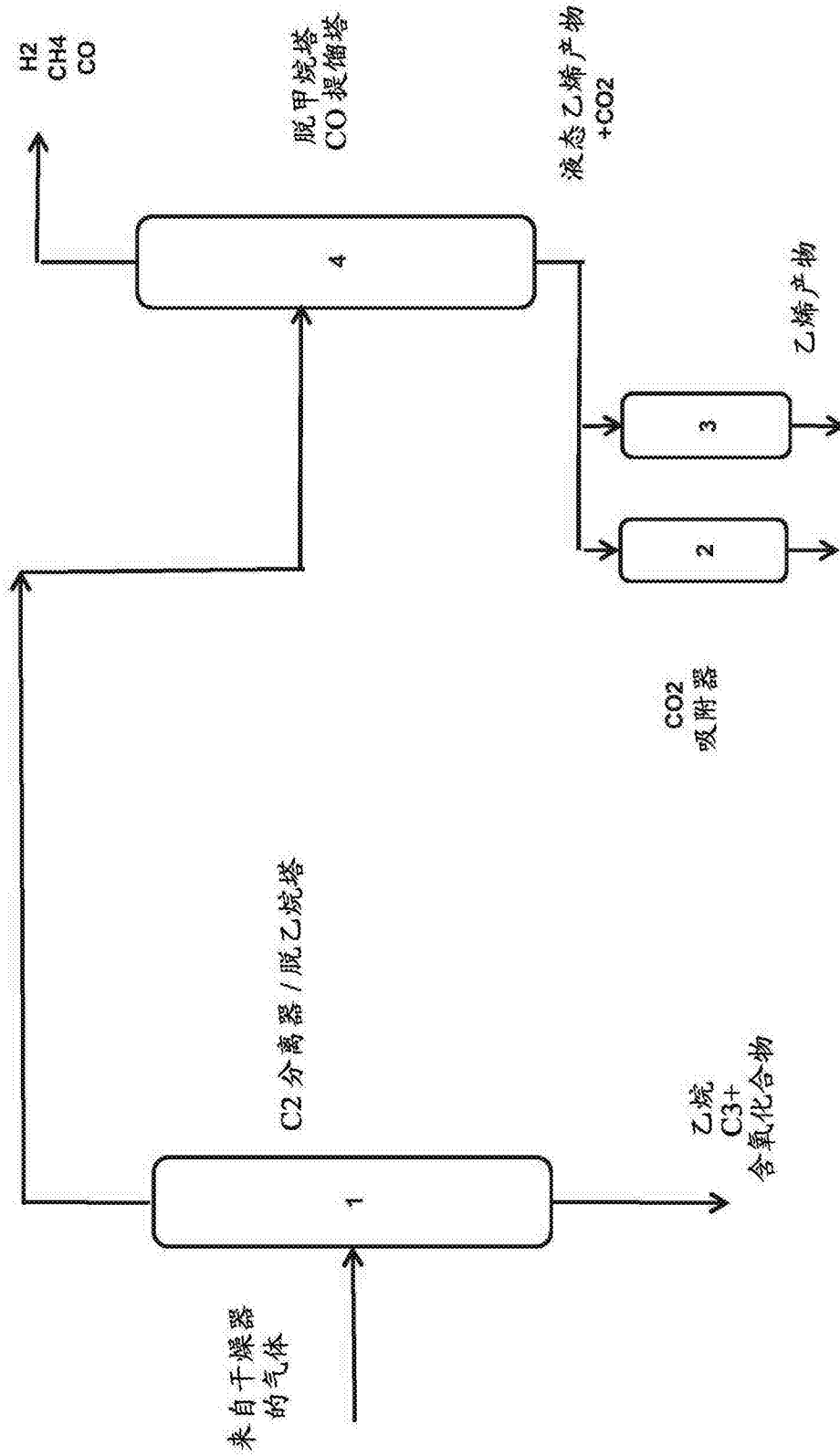


图 3

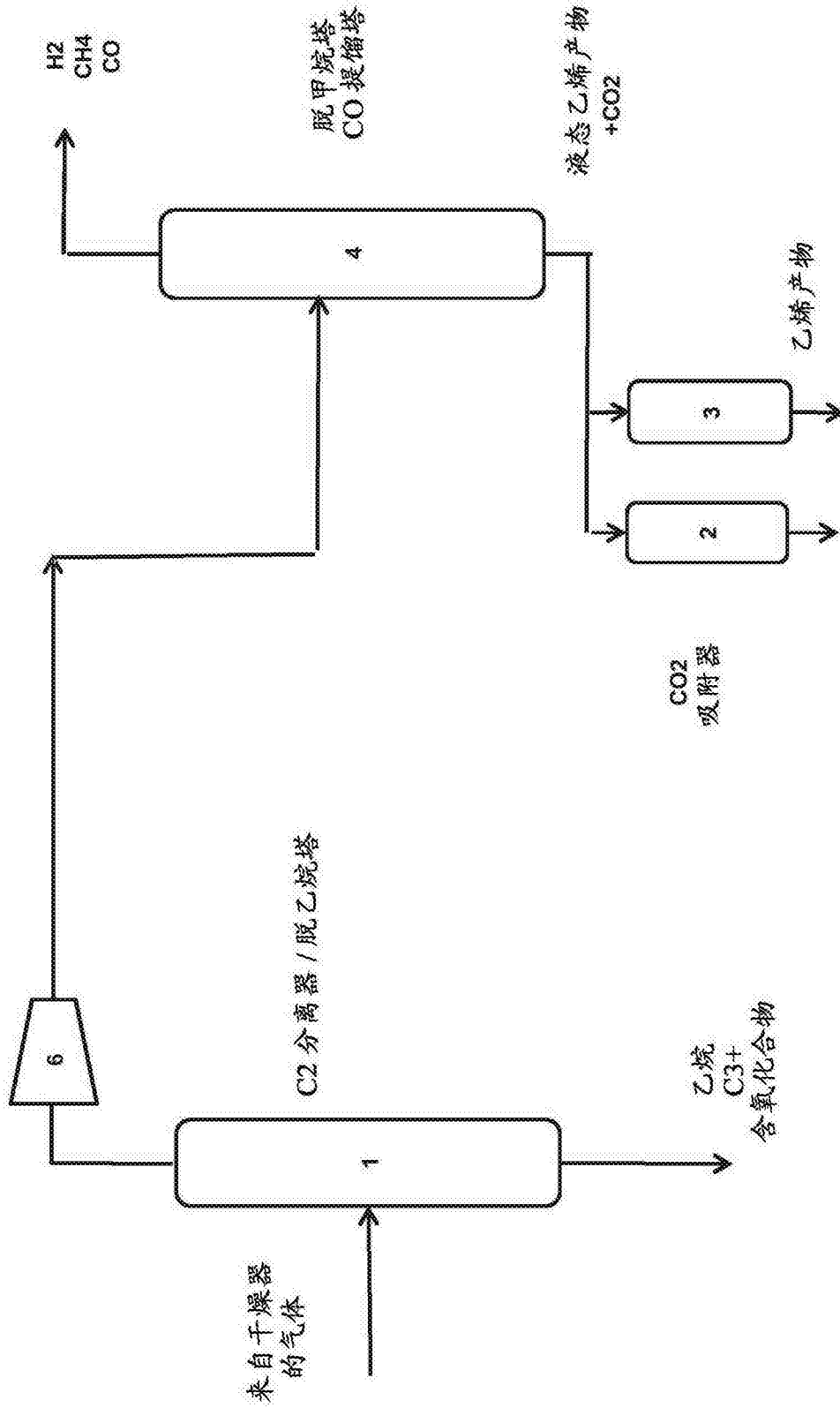


图 4



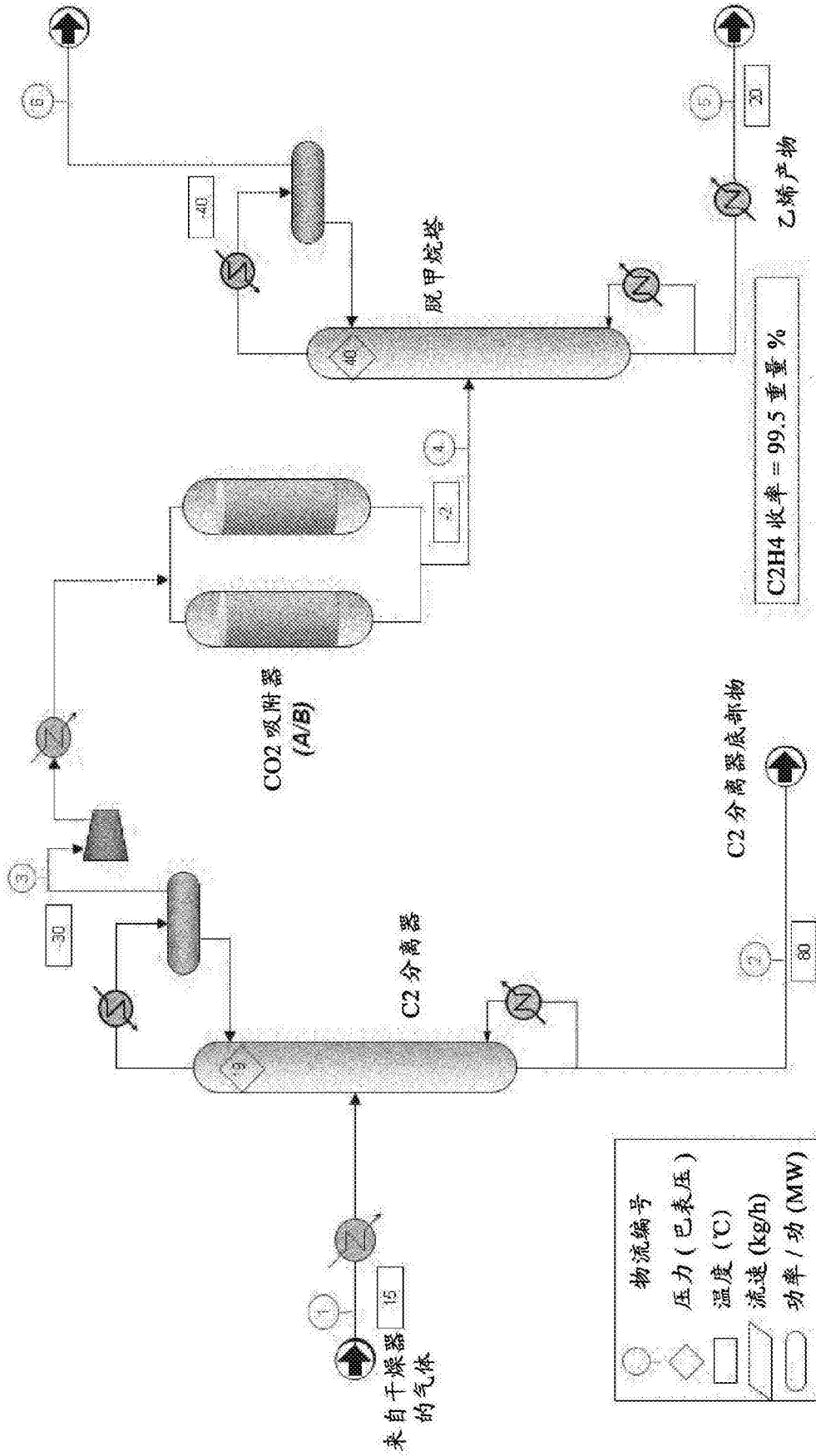


图 5