

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201691738 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2016.12.30

(22) Дата подачи заявки
2014.08.05

(51) Int. Cl. *B01D 53/04* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АДсорБИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА, ИСПОЛьЗУЕМОГО
ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ПРИРОДНОГО ГАЗА

(31) 61/945,253

(32) 2014.02.27

(33) US

(86) PCT/US2014/049777

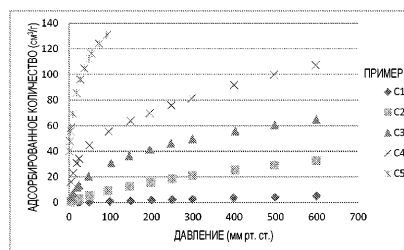
(87) WO 2015/130338 2015.09.03

(71) Заявитель:
ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:
Маттеуччи Скотт Т., Гольц Х. Роберт,
Бадхвар Аджай Н., Шурголт Николас
Дж. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описанный способ позволяет отделять этан и более тяжелые углеводороды или пропан и более тяжелые углеводороды от природного газа и получать обогащенный метаном поток природного газа и менее летучие газоконденсатные жидкости (ГКЖ). Данный способ позволяет использовать регенерируемый адсорбирующий материал, включающий пористый сшитый полимерный адсорбент, пиролизированный макропористый полимер или их смеси, и для его регенерации осуществляется процесс адсорбции при переменном давлении (АПД), процесс адсорбции при переменной температуре (АПТ) или сочетание этих двух процессов. Вышеупомянутая стадия регенерации может осуществляться как периодический процесс, полунепрерывный процесс или предпочтительно как непрерывный процесс.



A1

201691738

201691738

A1

**СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ
ОТДЕЛЕНИЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение предлагает способ, позволяющий отделять этан и более тяжелые углеводороды или пропан и более тяжелые углеводороды от природного газа и получать обогащенный метаном поток природного газа и менее летучие газоконденсатные жидкости. В частности, данный способ позволяет использовать регенерируемый адсорбирующий материал, включающий пористый сшитый полимерный адсорбент, пиролизированный макропористый полимер или их смеси, в котором для осуществления процесса адсорбции/десорбции используется резервуар адсорбции при переменном давлении (АПД), резервуар адсорбции при переменной температуре (АПТ) или их сочетание.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Природный газ составляют, главным образом, насыщенные углеводородные компоненты, такие как метан, этан, пропан, бутан и более тяжелые углеводороды. Природный газ, как правило, содержит приблизительно от 60 до 100 мол.% метана, а остаток составляют, в основном, более тяжелые алканы. По мере увеличения числа атомов углерода в алканах их содержание, как правило, уменьшается. Могут также присутствовать диоксид углерода, сероводород, азот и другие газы.

Существует множество причин отделения высших алканов, известных как газоконденсатные жидкости (ГКЖ), от природного газа в целях получения обогащенного метаном потока природного газа. Одна из таких причин представляет собой соблюдение технических условий трубопроводов или технических условий сжиженного природного газа (СПГ), таких как теплотворная способность, температура конденсации и конденсация. Природный газ, содержащий ГКЖ в повышенных концентрациях, может иметь теплотворную способность, составляющую 1058 британских тепловых единиц (БТЕ) (1,16 МДж) или более, в то время как, согласно типичным и техническим условиям для трубопроводов или СПГ, теплотворная способность составляет 1028 БТЕ (1,08 МДж).

Некоторые системы, такие как системы сжигания газа, предназначены для эксплуатации в узком интервале значений теплотворной способности, и для них могут потребоваться повышенные эксплуатационные расходы и повышенные температуры эксплуатации, а также сокращается расчетный срок службы оборудования, и/или повышается уровень производимого загрязнения, если для работы используется топливо, имеющее более высокую теплотворную способность.

Кроме того, в финансовом отношении может оказаться желательным извлечение газоконденсатных жидкостей из природного газа. ГКЖ, включая этан, пропан, бутан и в меньших количествах другие тяжелые углеводороды, можно использовать в качестве исходных материалов в нефтехимической промышленности, где они имеют более высокую ценность по сравнению со своей ценностью в качестве компонентов газообразного топлива.

В других случаях газ добывается совместно с нефтью, и концентрации ГКЖ в потоке газа могут быть весьма высокими, составляя от долей процента до десятков процентов. Этот газ может иметь неудовлетворительное качество вследствие высокого содержания диоксида углерода, азота и других компонентов. Скорость потока газа может быть низкой, и часто оказывается неэкономичным строительство трубопровода в изолированное место, в котором добывается природный газ, и такой газ иногда называется термином «труднодоступный газ». В таких случаях наилучшую альтернативу представляет собой факельное сжигание газа. Однако факельное сжигание газа, имеющего высокое содержание ГКЖ, может производить существенное неблагоприятное воздействие на окружающую среду, производя в значительном количестве выбрасываемый в атмосферу CO_2 и тепло. Помимо сбережения стоимости отделенных ГКЖ, которые могут храниться в резервуаре для последующей транспортировки и продажи, с экологической точки зрения, оказывается благоприятным отделение ГКЖ от газа в целях уменьшения количеств CO_2 и тепла, которые высвобождаются в окружающую среду.

Существуют две основные стадии отделения газоконденсатных жидкостей от потока природного газа. На первой стадии эти

жидкости должны быть отделены от природного газа. На второй стадии сами газоконденсатные жидкости должны быть разделены на свои основные компоненты. Два основных способа отделения ГКЖ от потока природного газа представляют собой способ абсорбции маслом и способ криогенного расширения. Эти два способа обеспечивают приблизительно 90% всего производства газоконденсатных жидкостей.

В способе абсорбции для отделения ГКЖ используется абсорбирующее масло, которое проявляет сродство по отношению к ГКЖ. До тех пор, пока масло не поглощает какое-либо количество ГКЖ, оно называется термином «обедненное» абсорбирующее масло. Когда природный газ проходит через абсорбционную колонну, он вступает в контакт с абсорбирующим маслом, которое поглощает значительную часть ГКЖ. После этого «обогащенное» абсорбирующее масло, которое содержит, выходит из абсорбционной колонны через нижнюю часть. Теперь оно представляет собой смесь, содержащую абсорбирующее масло, пропан, бутаны, пентаны, и другие более тяжелые углеводороды. Обогащенное масло направляется в установку для дистилляции обедненного масла, в которой смесь нагревается до температуры, превышающей температуру кипения ГКЖ, но составляет менее чем температура кипения масла. Этот способ обеспечивает отделение приблизительно 75% бутанов и от 85 до 90% пентанов и более тяжелых соединений от потока природного газа.

Хотя существуют многочисленные известные способы адсорбции, всегда возникает компромисс между высокой степенью извлечения и технологической простотой (т. е. низкой капитальной стоимостью). Обычные адсорбционные технологии сосредоточены на отделении углеводородов и хорошо работают в случае не обогащенных углеводородами потоков, но их применение является ограниченным в случае непрерывных углеводородных потоков. Кроме того, эта технология не является селективной по отношению к определенному молекулярному размеру/весу.

Криогенные способы также используются для отделения ГКЖ от природного газа. Хотя способы абсорбции позволяют почти полностью тяжелые ГКЖ, отделение легких углеводородов, такие

как этан, от потока природного газа часто оказывается более затруднительным. В определенных обстоятельствах оказывается экономичным простое оставление легких ГКЖ в потоке природного газа. Однако если отделение этана и других легких углеводородов становится экономичным, для повышения степени извлечения требуются криогенные способы. По существу, криогенные способы представляют собой снижение температуры газового потока до приблизительно -120°F ($-84,4^{\circ}\text{C}$). Существует ряд различных способов охлаждения газа до этих температур, но один из наиболее эффективных способов известен как способ турборасширения. Согласно этому способу, используются внешние хладагенты для охлаждения потока природного газа. После этого используется расширительная турбина, которая осуществляет быстрое расширение охлажденных газов, что вызывает значительное снижение температуры. Это расширение может осуществляться также посредством клапана. При таком быстром снижении температуры, которое вызывает эффект Джоуля-Томсона (Joule-Thompson), конденсируются этан и другие углеводороды в газовом потоке, в то время как метан остается в газообразной форме. Этот способ обеспечивает извлечение приблизительно от 90 до 95% этана, который первоначально присутствует в поток природного газа. Кроме того, расширительная турбина способна преобразовывать некоторую часть энергии, которая высвобождается, когда поток природного газа расширяется и образует повторно сжимающийся выходящий поток газообразного метана, и, таким образом, снижаются затраты энергии, связанные с извлечением этана. Эти установки могут называться терминами «установки Джоуля-Томсона», «холодильные установки» или «криогенные установки», и во всех этих установках осуществляются видоизменения однотипных способов снижения температуры.

Несмотря на свою надежность, криогенные системы страдают от ряда недостатков, включающих высокие затраты энергии. Кроме того, для надлежащего функционирования таких систем требуется относительно точное и дорогостоящее обслуживание. Механические холодильные системы также имеют практические ограничения в

отношении количества холода, которое может быть доставлено; соответственно, оказываются ограниченными эффективность и мощность таких систем. Рабочий диапазон (диапазон условий эксплуатации, в которых установки могут функционировать надлежащим образом) представляет собой относительно узкий диапазон, и требуется время для эффективного включения и выключения, а также является достаточно высокой капиталоемкостью. В результате эти установки часто используются при повышенных скоростях газового потока, чтобы обеспечивать более высокую экономичность системы переработки. Кроме того, если должна быть сконструирована такая установка, которая может работать только в узком диапазоне условий эксплуатации, существуют значительные требования к расположенным выше по потоку системам, которые должны отделять CO_2 (аминные системы) и воду (дегидратация с помощью гликоля), а также иногда осуществлять даже предварительное охлаждение (пропановые холодильники).

Когда ГКЖ отделяются от потока природного газа, должен отделяться смешанный поток, содержащий различные ГКЖ. Способ, который используется для выполнения этой задачи, называется термином «фракционирование». Процесс фракционирования осуществляется на основании различных температур кипения различных углеводородов в потоке ГКЖ. По существу, фракционирование осуществляется на стадиях, которые представляют собой испарение углеводородов одного за другим. В процессе перехода от самых легких углеводородов к наиболее тяжелым оказывается возможным обоснованно простое разделение различных ГКЖ.

Среди разнообразных альтернативных технологий способ адсорбции оказывается наиболее перспективным. Адсорбент, подходящий для отделения ГКЖ, должен иметь высокую адсорбционную способность и селективность в отношении олефинов или парафинов. Адсорбированный компонент должен иметь способность легко десорбироваться посредством простой химико-технологической операции, такой как повышение температуры или снижение давления. Традиционные адсорбенты, такие как цеолиты,

активированный уголь, активированный оксид алюминия, гели диоксида кремния, нанесенный на полимер хлорид серебра, содержащие медь полимеры и другие подобные вещества, известные в данной области техники, которые проявляют селективность в отношении этилена или пропилена, страдают от одного или нескольких недостатков, таких как медленная кинетика адсорбции, неудовлетворительная адсорбционная способность и/или селективность. Кроме того, вследствие постоянно изменяющихся экономических условий и требований, оказывается желательным наличие адсорбентов, которые проявляют еще более высокую адсорбционную способность, селективность и/или обратимость в целях эффективного отделения газообразных углеводородов.

Было бы полезным наличие усовершенствованного способа извлечения ГКЖ с использованием материала, который может отделять ГКЖ от природного газа, регенерироваться посредством десорбции отделенного ГКЖ, в том числе в форме одного потока, или селективно отделять одно или несколько соединений, включая этан (C_2) и более тяжелые углеводороды, сокращать до минимума выбросы отработавшего материала, и/или наличие технологической установки, производящей незначительное физическое воздействие на окружающую среду и имеющей широкий диапазон эксплуатационных параметров.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается способ, позволяющий отделять газоконденсатные жидкости от исходного потока природного газа, включающего метан и один или несколько соединений, представляющих собой этан, пропан, бутан, пентан или более тяжелые углеводороды, и включающий следующие стадии: (a) изготовление адсорбирующего слоя, включающего адсорбирующий материал, включающий пористый сшитый полимерный адсорбент, пиролизированный макропористый полимер или их смеси, в котором вышеупомянутый адсорбирующий материал адсорбирует этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси, (b) пропускание исходного потока природного газа через адсорбирующий слой, чтобы производился обогащенный метаном

поток природного газа и заполненный адсорбирующий материал, (с) извлечение, перемещение, сжижение или факельное сжигание обогащенный метаном поток природного газа, (d) регенерация заполненного адсорбирующего материала, позволяющая высвобождать адсорбированный этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси, (е) извлечение, перемещение, сжижение, повторное введение, исключение, пропускание по обводной линии или факельное сжигание этана, пропана, бутана, более тяжелых углеводородов, и/или пентана индивидуально и/или в смесях, и (f) повторное использование регенерированного адсорбирующего материала, в котором для осуществления вышеупомянутого пропускания потока природного газа через адсорбирующий слой используются резервуар адсорбции при переменном давлении (АПД), содержащий вышеупомянутый адсорбирующий материал, резервуар адсорбции при переменной температуре (АПТ), содержащий вышеупомянутый адсорбирующий материал, или резервуар АПД в сочетании с резервуаром АПТ.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, технологические стадии описанный в настоящем документе выше осуществляются как непрерывно повторяющийся цикл стадий в системе, включающей множество адсорбционных резервуаров, в каждом из которых осуществляется свой соответствующий цикл стадий, причем они в совокупности работают последовательно в согласовании друг с другом.

Согласно одному варианту осуществления способа, который описывается выше в настоящем документе, адсорбирующий материал представляет собой частично пиролизированный макропористый полимер, включающий продукт регулируемого термического разложения макропористого синтетического полимера, содержащего макропоры, средний критический размер которых составляет от 50 Å до 100000 Å, углеродсодержащее соединение, и полученный из одного или нескольких этиленовых ненасыщенных мономеров или мономеров, которые могут конденсироваться, образуя макропористые полимеры, или их смесей, причем данный частично пиролизированный макропористый полимер включает частицы, имеющие: (a) содержание, по меньшей мере, 85 мас.% углерода, (b)

многомодальное распределение пор, в котором макропоры имеют средний критический размер, составляющий от 50 Å до 100000 Å, и (с) соотношение числа атомов углерода и водорода, составляющее от 1,5:1 до 20:1; предпочтительно частично пиролизированный макропористый полимер включает частицы, у которых удельная площадь поверхности частиц, измеренная посредством адсорбции азота методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ), составляет от 50 до 1500 м²/г, из которой макропоры составляют от приблизительно 6 до приблизительно 700 м²/г при определении методом ртутной порометрии.

Согласно еще одному варианту осуществления способа, который описывается выше в настоящем документе, адсорбирующий материал представляет собой сшитый макропористый полимерный адсорбент, который является полимером моновинилового ароматического мономера, сшитого поливинилиденовым ароматическим соединением; предпочтительно моновиниловый ароматический мономер составляет от 92% до 99,25% по отношению к массе вышеупомянутого полимера, и вышеупомянутое поливинилиденовое ароматическое соединение составляет от 0,75% до 8% по отношению к массе вышеупомянутого полимера.

Согласно еще одному варианту осуществления способа, который описывается выше в настоящем документе, сшитый макропористый полимерный адсорбент представляет собой полимер соединения, выбранного из группы, которую составляют стирол, винилбензол, винилтолуол, этилстирол и трет-бутилстирол; его сшивание осуществляет соединение, выбранное из группы, которую составляют дивинилбензол, тривинилбензол и диметакрилат этиленгликоля; предпочтительно макропористый полимер характеризуют полная пористость от 0,5 до 1,5 см³/г, удельная площадь поверхности от 150 до 2100 м²/г, которая измеряется посредством адсорбции азота, и средний диаметр пор от 10 Å до 100 Å.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 представляет начальную и повторную изотермы сорбции бутана в примере 1 настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет начальную и повторную изотермы сорбции

бутана в примере 2 настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет начальную и повторную изотермы сорбции пропана в примере 3 настоящего изобретения.

Фиг. 4 представляет изотермы сорбции метана, этана, пропана, бутана и пентана в примере 1 настоящего изобретения.

Фиг. 5 представляет изотермы сорбции метана, этана, пропана, бутана и пентана в примере 2 настоящего изобретения.

Фиг. 6 представляет изотермы сорбции метана, этана, пропана, бутана и пентана в примере 3 настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Неочищенный природный газ добывается из скважин трех типов, включая нефтяные скважины, газовые скважины и конденсатные скважины. Природный газ, который поступает из нефтяных скважин, как правило, называется термином «попутный газ». Этот газ может существовать в отдельном от нефти в пласте (свободный газ), или растворяться в сырой нефти (растворенный газ). Природный газ из газовых и конденсатных скважин, в которых сырая нефть отсутствует или присутствует в небольшом количестве, называется термином «непопутный газ». Как правило, газовые скважины производят неочищенный природный газ сам по себе, в то время как конденсатные скважины производят свободный природный газ вместе с полужидким углеводородным конденсатом. Независимо от источника природного газа, когда он отделяется от сырой нефти (если она присутствует), он обычно существует в форме метана в смесях с другими углеводородами, включая, главным образом, этан, пропан, бутан и пентаны и в меньшей степени более тяжелые углеводороды.

Неочищенный природный газ часто содержит в значительных количествах примеси, такие как вода или кислые газы, например, диоксид углерода (CO_2), сероводород (H_2S), диоксид серы (SO_2), дисульфид углерода (CS_2), цианистый водород (HCN), карбонилсульфид (COS), или меркаптаны в качестве примесей. Термин «исходный поток природного газа», который используется в описании способа согласно настоящему изобретению, означает природный газ из любого источника, неочищенный или неочищенный природный газ, который подвергается однократной или

многократной обработке для удаления вода и/или других примесей.

Термины «газоконденсатные жидкости» (ГКЖ) и «этан и высшие углеводороды» (C₂+) означает, в широком смысле, углеводороды, содержащие два или более атомов углерода, такие как этан, пропан, бутан и, возможно, в небольших количествах пентаны или более тяжелые углеводороды. Предпочтительно ГКЖ содержат метан в концентрации, составляющей 5 мол.% или менее.

Термин «обогащенный метаном» означает, в широком смысле, любой паровой или жидкий поток, например, после фракционирования, в результате которого от него отделяется основное количество этана и высших углеводородов. Таким образом, обогащенный метаном поток имеет более высокую концентрацию метана, чем концентрация метана в попутном и непутном природном газе. Предпочтительно увеличение концентрации метана обеспечивается посредством отделения, по меньшей мере, 90 мол.% этана и, по меньшей мере, 95 мол.% пропана и высших углеводородов, которые содержатся в природном газе.

Подходящий адсорбенты представляют собой твердые материалы, имеющие микроскопическую структуру. Внутренняя поверхность таких адсорбентов составляет предпочтительно от 100 до 2000 м²/г, предпочтительнее от 500 до 1500 м²/г и еще предпочтительнее от 1000 до 1300 м²/г. Природа внутренней поверхности адсорбента в адсорбирующем слое является такой, что могут адсорбироваться этан и более тяжелые углеводороды. Подходящие адсорбирующие материалы представляют собой материалы, основу которых составляют диоксид кремния, гель диоксида кремния, оксид алюминия или двойной оксид кремния и алюминия, цеолиты, активированный уголь, нанесенный на полимер хлорид серебра, содержащие медь полимеры. Наиболее предпочтительный адсорбирующий материал представляет собой пористый сшитый полимерный адсорбент или частично пиролизированный макропористый полимер. Предпочтительно внутренняя поверхность адсорбента является неполярной.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается использование адсорбирующего

материала для отделения ГКЖ от потока природного газа. Механизм, посредством которого макропористый полимерный адсорбент отделяет ГКЖ от потока природного газа, представляет собой сочетание адсорбции и абсорбции; причем считается, что преобладающий механизм составляет, по меньшей мере, адсорбция. Соответственно, в настоящем описании используются термины «адсорбция» и «адсорбент», хотя это сделано для удобства. Настоящее изобретение не считается ограниченным каким-либо конкретным механизмом.

Когда адсорбирующий материал адсорбирует какое-либо количество этана и высших углеводородов, он называется термином «заполненный». Этот термин включает интервал адсорбции от низкого уровня углеводородов до уровня насыщения адсорбированными углеводородами.

Термин «макропористый» используется в технике взаимозаменяемым образом с термином «макросетчатый» и означает, в общем смысле, поры, у которых диаметр составляет приблизительно 500 Å или более. «Мезопоры» представляют собой поры, у которых диаметр составляет 50 Å и более, но менее чем 500 Å. «Микропоры» представляют собой поры, у которых диаметр составляет менее чем 50 Å. Изменение распределения пор по этим типам обеспечивает желательные свойства высокой адсорбционной способности по отношению к ГКЖ и легкость десорбции ГКЖ посредством химической модификации соответствующим/практичным способом, включая повышение температуры или снижение давления (вакуум). Процесс создания распределения микропор, мезопор и макропор может осуществляться разнообразными способами, включая образование полимера в присутствии инертного разбавителя или другого порообразующего вещества, обеспечивающего разделение фаз и образование микропор посредством последующего сшивания.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, адсорбирующий материал представляет собой макропористый полимерный адсорбент, который за счет модификации посредством последующего сшивания полимерных синтетических адсорбентов приобретает высокую удельную площадь поверхности, высокий поровый объем и высокую адсорбционную способность, а

также модифицированное распределение макропор, мезопор и микропор. Предпочтительный макропористый полимерный адсорбент согласно настоящему изобретению представляет собой сверхсшитый и/или сшитый метиленовыми группами полимер, имеющий следующие характеристики: удельная площадь поверхности по методу ВЕТ равняется или составляет более чем $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и предпочтительно равняется или составляет более чем $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а размер частиц составляет от 300 мкм до 1500 мкм и предпочтительно от 500 до 1200 мкм.

Примерные мономеры, которые могут полимеризоваться, образуя макропористые полимерные адсорбенты, пригодные для использования, представляют собой стирол, алкилстиролы, галостирола, галоалкилстиролы, винилфенолы, винилбензильные спирты, винилбензилгалогениды и винилнафталины. В числе замещенных стиролов могут использоваться орто-, мета- и паразамещенные соединения. Конкретные примеры представляют собой стирол, винилтолуол, этилстирол, трет-бутилстирол и винилбензилхлорид, включая орто-, мета- и пара-изомеры любого такого мономера, молекулярная структура которого допускает данный тип изомеризации. Кроме того, примерные мономеры представляют собой многофункциональные соединения. Один предпочтительный класс составляют поливинилиденные соединения, примеры которых представляют собой дивинилбензол, тривинилбензол, диметакрилат этиленгликоля, дивинилсульфид и дивинилпирдин. Предпочтительные поливинилиденные соединения представляют собой ди- и тривинилароматические соединения. Полифункциональные соединения могут также использоваться в качестве сшивающих веществ для мономеров первой группы.

Один предпочтительный способ изготовления полимерного адсорбента представляет собой набухание полимера с помощью способствующего набуханию вещества, после чего осуществляется сшивание полимера в состоянии набухания, в том числе посредством единственной реакции сшивания или в качестве дополнения к сшиванию, которое осуществляется перед набуханием. Когда используется способствующее набуханию вещество, любая предшествующая набуханию реакция сшивания осуществляется в

присутствии достаточного количества сшивающего вещества, которое обеспечивает набухание полимера, когда он вступает в контакт со способствующим набуханию веществом, а не растворение полимера в данном веществе. Степень сшивания, независимо от стадии, на которой оно осуществляется, будет также воздействовать на пористость полимера и может изменяться в целях достижения конкретной пористости. С учетом этих изменений, пропорция сшивающего вещества может изменяться в широких пределах, и настоящее изобретение не ограничивается конкретными интервалами. Соответственно, сшивающее вещество может составлять от приблизительно 0,25% до приблизительно 45% по отношению к массе полимера. Наилучшие результаты, как правило, получаются, когда сшивающее вещество составляет от приблизительно 0,75% до приблизительно 8% по отношению к массе полимера, причем оставшая часть (несшивающий мономер) составляет от приблизительно 92 мас.% до приблизительно 99,25 мас.%.

Другие макропористые полимерные адсорбенты, которые могут использоваться для практического осуществления настоящего изобретения, представляют собой сополимеры одного или нескольких моноароматических мономеров с одним или несколькими неароматическими моновинилиденовыми мономерами. Примеры последних представляют собой метилакрилат, метилметакрилат и метилэтилакрилат. Когда эти неароматические мономеры присутствуют, они предпочтительно составляют менее чем приблизительно 30% по отношению к массе сополимера.

Макропористый полимерный адсорбент изготавливается согласно традиционным технологиям, примеры которых описывают различные патенты США. Соответствующие примеры представляют собой патенты США №№ 429220, 4382124, 4564644, 5079274, 5288307, 4950332 и 4965083. Описание каждого из этих патентов во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки.

В случае полимеров, которые набухают, а затем сшиваются в состоянии набухания, это сшивание после набухания может осуществляться разнообразными способами, которые подробно

описываются в перечисленных выше патентах. Один способ заключается в том, что полимер сначала подвергается галоалкилированию, затем набуханию и, наконец, сшиванию посредством реакции галоалкильных групп с ароматическими группами на соседних цепях, в результате чего образуются алкильные мостики. Галоалкилирование осуществляется традиционными способами, пример которых представляет собой предварительное набухание полимера с галоалкилирующим веществом в условиях, непригодных для реакции, причем в галоалкилирующем веществе содержится растворенный катализатор Фриделя-Крафтса (Friedel-Crafts). Когда полимер набухает, температура повышается до пригодного для реакции уровня и поддерживается до тех пор, пока не будет достигнута желательная степень галоалкилирования. Примерные галоалкилирующие вещества представляют собой хлорметилметиловый эфир, бромметилметиловый эфир и смесь формальдегида и хлористоводородной кислоты. После галоалкилирования полимер продолжает набухать, когда с ним вступает в контакт инертное способствующее набуханию вещество. Соответствующие примеры представляют собой дихлорэтан, хлорбензол, дихлорбензол, этилендихлорид, метиленхлорид, пропилендихлорид и нитробензол. Катализатор Фриделя-Крафтса может также растворяться в способствующем набуханию веществе, поскольку катализатор будет использоваться в последующей реакции сшивания. Температура затем повышается до уровня, составляющего от приблизительно 60°C до приблизительно 85°C, в присутствии катализатора, и осуществляется реакция сшивания. Когда реакция сшивания завершается, способствующее набуханию вещество удаляют, осуществляя экстракцию растворителем, промывание, высушивание или сочетание этих процедур.

Распределение пор по размерам и соответствующие свойства конечного адсорбента могут изменяться в широких пределах, и никакие конкретные интервалы не имеют решающего значения согласно настоящему изобретению. В большинстве приложений наилучшие результаты получаются, когда пористость (полный поровый объем) составляет от приблизительно 0,5 до

приблизительно $1,5 \text{ см}^3$ на 1 г полимера. Предпочтительный интервал составляет от приблизительно $0,7$ до приблизительно $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$. В пределах этих интервалов объем, который составляют макропоры (т. е. поры, у которых диаметры составляют 500 или более), составляет предпочтительно от приблизительно $0,025$ до приблизительно $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ и наиболее предпочтительно от приблизительно $0,04$ до приблизительно $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная площадь поверхности полимера, которая измеряется посредством адсорбции азота таким хорошо известным методом, как метод ВЕТ, в большинстве приложений составляет от приблизительно 150 до приблизительно $2100 \text{ м}^2/\text{г}$, и предпочтительно от приблизительно 400 до приблизительно $1400 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний диаметр пор наиболее часто составляет от приблизительно $10 \text{ \AA}$ до приблизительно $100 \text{ \AA}$.

Аналогичным образом, форма макропористого полимерного адсорбента не имеет решающего значения и может представлять собой любую форму, которая способна выдерживать движущийся поток сжатого воздуха и обеспечивать контакт с ним.

Предпочтительными являются гранулированные частицы и шарики, размер которых составляет от приблизительно 50 до приблизительно 5000 мкм, причем особенно предпочтительным является интервал от приблизительно 500 до приблизительно 3000 мкм. Контакт с адсорбентом может осуществляться посредством традиционных конфигураций газовых потоков, таких как конфигурации, которые обычно используются в псевдооживленных слоях или уплотненных слоях. Адсорбент может также помещаться в картридж для простоты его удаления и замены и создания более регулируемого пути газового потока, такого как радиальный поток.

Макропористый полимерный адсорбент может эффективно функционировать в широких пределах эксплуатационных параметров. Температура предпочтительно находится в пределах любого интервала, в котором не происходит дополнительная конденсация паров или какое-либо изменение физической или химической формы адсорбента. Рабочая температура составляет предпочтительно от

5°C до 75°C и наиболее предпочтительно от 10°C до 50°C. Как правило, эксплуатация при температуре окружающей среды или при температуре, которая превышает температуру окружающей среды на 10-15°C, обеспечивает удовлетворительные результаты. Манометрическое давление потока природного газа, который поступает в адсорбирующий слой, также может изменяться в широких пределах, предпочтительно составляя от 2 фунтов на квадратный дюйм (115 кПа) до 1000 фунтов на квадратный дюйм (7000 кПа). Как правило, давление определяется технологическим блоком, в котором будет использоваться газообразный продукт. Типичный интервал манометрического давления составляет от 100 фунтов на квадратный дюйм (795 кПа) до 300 фунтов на квадратный дюйм (2170 кПа). Продолжительность пребывания потока природного газа в адсорбирующем слое наиболее часто составляет от 0,02 секунды до 5 секунд и предпочтительно от 0,3 секунды до 3,0 секунд. Объемная скорость потока природного газа через слой наиболее часто находится в интервале от 0,1 фута в секунду (3,048 см/с) до 5 футов в секунду (152,4 см/с), причем интервал от 0,3 фута в секунду (9,144 см/с) до 3 футов в секунду (91,55 м/с) является предпочтительным. Наконец, относительная влажность может принимать любое значение вплоть до 100%, хотя для удобства предпочтительный интервал относительной влажности составляет от приблизительно 25% до приблизительно 98%. Макропористые полимерные адсорбенты согласно настоящему изобретению, которые описываются выше в настоящем документе, могут использоваться, чтобы отделять этан, пропан, бутан, пентан и более тяжелые углеводороды от смешанных газов, содержащих метан. Предпочтительные макропористые полимерные адсорбенты согласно настоящему изобретению адсорбируют пропан в количестве, составляющем при нормальных условиях 60 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении пропана на уровне 500 мм рт. ст. (66,5 кПа). Предпочтительные адсорбенты согласно настоящему изобретению адсорбируют н-бутан в количестве, составляющем при нормальных условиях 60 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении н-бутана на уровне 100 мм рт. ст.

(13,3 кПа). Кроме того, эти материалы могут освобождаться путем дегазации от пропана или н-бутана, а затем становятся способными повторно адсорбировать пропан в количестве, составляющем при нормальных условиях 60 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении пропана на уровне 500 мм рт. ст. (66,5 кПа), или повторно адсорбировать н-бутан в количестве, составляющем при нормальных условиях 60 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении н-бутана на уровне 100 мм рт. ст. (13,3 кПа), по меньшей мере, один раз. Предпочтительные адсорбенты согласно настоящему изобретению адсорбируют этан в количестве, составляющем при нормальных условиях 30 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении этана на уровне 600 мм рт. ст. (79,8 кПа). Предпочтительные адсорбенты согласно настоящему изобретению адсорбируют пентан в количестве, составляющем при нормальных условиях 100 см³ или более на 1 г сорбента при 35°C и давлении пентана на уровне 50 мм рт. ст. (6,65 кПа).

Согласно еще одному варианту осуществления, адсорбирующий материал согласно настоящему изобретению представляет собой пиролизированный макропористый полимерный адсорбирующий материал, который отделяет ГКЖ от потока природного газа.

Пиролизированные макропористые полимерные адсорбирующие материалы хорошо известны, см., например, патент США № 4040990, который во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. Частично пиролизированные частицы, предпочтительно присутствующие в форме гранул или сфер, производятся посредством регулируемого разложения синтетического полимера, имеющего определенную начальную пористость. Согласно предпочтительному варианту осуществления, пиролизированные частицы производятся в результате термического разложения макросетчатых ионообменных полимеров, имеющих макропористую структуру.

Как правило, пиролиз включает обработку исходного полимера при регулируемой температуре в течение регулируемого периода времени в определенных условиях окружающей среды. Основная цель

пиролиза представляет собой термическое разложение и одновременное эффективное удаление образующихся летучих продуктов.

Максимальная температура может составлять от приблизительно 300°C до приблизительно 900°C в зависимости от обрабатываемого полимера и желательного состава конечных пиролизированных частиц. Повышенная температура, составляющая, например, приблизительно 700°C, и приводит к повышению степени разложения полимера и образованию в продукте пор, имеющих размеры молекулярного сита.

Наиболее желательное термическое разложение (которое, в качестве альтернативы называется терминами «пиролиз» или «термическая обработка») осуществляется в инертной атмосфере, которую составляют, например, аргон, неон, гелий, азот или аналогичные газы, с использованием гранул из макросетчатого синтетического полимера, замещенного углеродсодержащим соединением, которое обеспечивает карбонизацию полимера без плавления в целях сохранения макросетчатой структуры и получения углерода с высоким выходом. В число подходящих углеродсодержащих соединений входят сульфонаты, карбоксильные соединения, амины, галогенированные соединения, кислородсодержащие соединения, сульфонатные соли, карбоксилатные соли и четвертичные аммониевые соли. Соответствующие группы вводятся в исходный полимер хорошо известными традиционными способами, такими как реакции, используемые в целях функционализации полимеров для получения ионообменных полимеров. Углеродсодержащие соединения можно также производить посредством внедрения соответствующего реакционноспособного предшественника в поры макросетчатого полимера, чтобы при последующем нагревании происходило химическое связывание углеродсодержащего соединения с полимером. Примеры вышеупомянутых реакционноспособных предшественников представляют собой серная кислота, окислители, азотная кислота, кислоты Льюиса (Lewis), акриловая кислота и т. д.

Подходящие температуры для осуществления способа согласно настоящему изобретению, как правило, находятся в интервале от 300°C до приблизительно 900°C, хотя и более высокие температуры могут оказаться подходящими в зависимости от обрабатываемого полимера и желательного состава конечного пиролизованного продукта. При температурах, составляющих более чем приблизительно 700°C, исходный полимер интенсивно разлагается с образованием продукта, содержащего поры, имеющие размеры молекулярного сита, т. е. средний критический размер от 4 Å до 6 Å, и в результате этого получают адсорбенты предпочтительного класса согласно настоящему изобретению. При менее высоких температурах образующиеся в результате термического разложения поры обычно имеют больший средний критический размер, составляющий приблизительно от 6 Å до 50 Å.

Предпочтительный интервал температур пиролиза составляет приблизительно от 400°C до 800°C. Как более подробно разъясняется далее в настоящем документе, регулирование температуры имеет большое значение для получения в качестве продукта частично пиролизованного материала, имеющего состав, удельную площадь поверхности, пористые структуры и другие желательные физические характеристики. Продолжительность термической обработки имеет относительно небольшое значение, при том условии, что обеспечивается минимальное время выдерживания при повышенной температуре.

Широкое разнообразие пиролизованных полимеров можно изготавливать, изменяя пористость и/или химический состав исходного полимера, а также изменяя условия термического разложения. Как правило, пиролизованные полимеры согласно настоящему изобретению имеют соотношение числа атомов углерода и водорода, составляющее от 1,5:1 до 20:1 и предпочтительно от 2,0:1 до 10:1, в то время как активированный уголь, как правило, имеет значительно более высокое соотношение числа атомов углерода и водорода, составляющее, по меньшей мере, более чем 30:1 («Справочник по углероду и графиту», автор Charles L. Mantell, издательство Interscience Publishers, Нью-

Йорк, 1968 г., с. 198). Частицы продукта содержат, по меньшей мере, 85 мас.% углерода, в то время как остальную массу составляют, главным образом, водород, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, азот, кислород, сера, хлор и другие элементы, источником которых является полимер или содержащаяся в нем функциональная группа (углеродсодержащее соединение), а также водород, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, азот, кислород, сера, хлор и другие элементы, которые вводятся в поры полимера в качестве компонентов наполнителя (они могут служить в качестве катализатора и/или углеродсодержащего соединения или выполнять какие-либо другие функциональные задачи).

Пористая структура конечного продукта должна содержать, по меньшей мере, два различных множества пор, имеющих различные средние размеры, т. е. иметь многомодальное распределение пор. Крупные поры образуются из макропористого полимерного исходного материала, который предпочтительно содержит макропоры, имеющие средний критический размер, составляющий от 50 Å до 100000 Å. Мелкие поры, как упомянуто выше, как правило, имеют размеры, составляющие от 4 Å до 50 Å, что зависит, главным образом, от максимальной температуры в процессе пиролиза. Такое многомодальное распределение пор рассматривается в качестве новой и существенной характеристики композиции согласно настоящему изобретению.

Пиролизованные полимеры согласно настоящему изобретению имеют относительно большую удельная площадь поверхности, которая возникает в результате макропористости исходного материала и мелких пор, образующихся в процессе пиролиза. Как правило, полная удельная площадь поверхности, которая измеряется посредством адсорбции азота, составляет приблизительно от 50 до 1500 м²/г. Из этого количества макропоры обычно составляют от 6 до 700 м²/г и предпочтительно 6 до 200 м²/г, что определяется методом ртутной порометрии, а остальные поры образуются посредством термической обработки. Непористые полимеры, такие как полимеры типа «геля», которые подвергаются термической обработке согласно предшествующему

уровню техники, не содержат крупные поры, которые являются необходимыми для адсорбентов согласно настоящему изобретению, а также не выполняют функции пиролизованных полимеров, которые описываются в настоящем документе.

Продолжительность пиролиза зависит от времени, необходимого для удаления летучих веществ из конкретного полимера и характеристик теплопередачи выбранного способа. Как правило, пиролиз осуществляется очень быстро, когда быстрым является теплоперенос, например, в печи, где пиролизу подвергается неглубокий слой материала, или в псевдоожиженном слое. Чтобы предотвратить горение пиролизованного полимера, как правило, температура полимера уменьшается до уровня, составляющего не более чем 400°C и предпочтительно не более чем 300°C , прежде чем на пиролизованный материал воздействует воздух. Наиболее желательный способ эксплуатации включает быстрое нагревание до максимальной температуры, выдерживание при этой максимальной температуре в течение короткого периода времени, составляющего приблизительно от 0 до 20 минут, и последующее быстрое снижение температуры до комнатной температуры, прежде чем на образец будет воздействовать воздух. Продукты согласно настоящему изобретению изготавливаются согласно данному предпочтительному способу посредством нагревания до 800°C и охлаждения в течение периода, составляющего от 20 до 30 минут. Увеличение периода выдерживания при повышенной температуре также является удовлетворительным, поскольку никакое дополнительное разложение, по-видимому, не происходит, если не увеличивается температура.

Активирующие газы, такие как CO_2 , NH_3 , O_2 , H_2O или их сочетания в небольших количествах, как правило, реагируют с полимером в процессе пиролиза, и в результате этого увеличивается удельная площадь поверхности конечного материала. Такие газы являются необязательными и могут использоваться для получения адсорбентов, имеющих особые характеристики.

Исходные полимеры, которые могут использоваться для

изготовления пиролизированных полимеров согласно настоящему изобретению, включают макросетчатые гомополимеры или сополимеры одного или нескольких моноэтиленовых или полиэтиленовых ненасыщенных мономеров или мономеров, которые могут реагировать посредством конденсации, образуя макросетчатые полимеры и сополимеры. Макросетчатые полимеры, используемые в качестве исходных веществ для получения макросетчатых термически обработанных полимеров, сами по себе не заявляются в качестве новых композиций. Подходящим является любой из известных материалов этого типа с соответствующим углеродсодержащим соединением. Предпочтительные мономеры представляют собой такие алифатические и ароматические соединения, которые содержат этиленовые ненасыщенные группы.

Примерные подходящие моноэтиленовые ненасыщенные мономеры, которые могут использоваться в изготовлении гранулированного макросетчатого полимера, представляют собой следующие соединения: сложные эфиры акриловой и метакриловой кислоты, такие как метиловый, этиловый, 2-хлорэтиловый, пропиловый, изобутиловый, изопропиловый, бутиловый, трет-бутиловый, втор-бутиловый, этилгексильный, амиловый, гексильный, октиловый, дециловый, додециловый, циклогексильный, изоборниловый, бензиловый, фениловый, алкилфениловый, этоксиметиловый, этоксиэтиловый, этоксипропиловый, пропоксиметиловый, пропоксиэтиловый, пропоксипропиловый, этоксифениловый, этоксибензиловый, этоксициклогексильный, гидроксипропиловый, гидроксипропил; этилен, пропилен, изобутилен, диизобутилен, стирол, этилвинилбензол, винилтолуол, винилбензилхлорид, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, дициклопентадиен, акрилонитрил, метакрилонитрил, акриламид, метакриламид, диацетонакриламид, функциональные мономеры, такие как винилбензол, сульфоновая кислота, виниловые сложные эфиры, в том числе винилацетат, винилпропионат, винилбутират, виниллаурат; виниловые кетоны, в том числе винилметилкетон, винилэтилкетон, винилизопропилкетон, винил-н-бутилкетон, винилгексилкетон, винилоктилкетон, метилпропенилкетон; виниловые альдегиды, в том числе акролеин, метакролеин,

кротоновый альдегид, виниловые простые эфиры, в том числе винилметилловый эфир, винилэтиловый эфир, винилпропиловый эфир, винилизобутиловый эфир; винилиденные соединения, в том числе винилиденхлорид бромид, или бромхлорид, а также соответствующие нейтральные или полукислые сложные полуэфиры или свободные двухосновные кислоты для ненасыщенных дикарбоновых кислот, таких как итаконовая, цитраконовая, аконитовая, фумаровая и малеиновая кислоты; замещенные акриламиды, такие как N-моноалкиловые, N,N-диалкиловые и N-диалкиламиноалкилакриламиды или метакриламиды, в которых алкильные группы могут содержать от одного до восемнадцати атомов углерода, такие как метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый, гексиловый, циклогексиловый, октиловый, додециловый, гексадециловый и октадециловый аминоалкиловые сложные эфиры акриловой или метакриловой кислоты, такие как бета-диметиламиноэтиловый, бета-диэтиламиноэтиловый или 6-диметиламиногексилакрилаты и метакрилаты; алкилтиоэтилметакрилаты и акрилаты, такие как этилтиоэтилметакрилат; винилпиридины, такие как 2-винилпиридин, 4-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, и так далее. В случае сополимеров, содержащих этилтиоэтилметакрилат, продукты могут окисляться, если это желательно, до соответствующего сульфоксида или сульфона.

Полиэтиленовые ненасыщенные мономеры, которые обыкновенно реагируют таким образом, как если бы в них содержалась только одна такая ненасыщенная группа, такие как изопрен, бутадиев и хлоропрен, могут использоваться как представители категории моноэтиленовых ненасыщенных соединений.

Примерные полиэтиленовые ненасыщенные соединения представляют собой дивинилбензол, дивинилпиридин, дивинилнафталины, диаллилфталат, диакрилат этиленгликоля, диметакрилат этиленгликоля, триметилпропантриметакрилат, дивинилсульфон, поливиниловые или полиаллиловые простые эфиры, которые образуют гликоль, глицерин, пентаэритрит, диэтиленгликоль, моно- или дитиопроизводные гликолей и резорцина, дивинилкетон, дивинилсульфид, аллилакрилат, диаллилмалеат, диаллилфумарат, диаллилсукцинат,

диаллилкарбонат, диаллилмалонат, диаллилоксалат,
 диаллиладипинат, диаллилсебацинат, дивинилсебацинат,
 диаллилтарtrat, диаллилсиликат, триаллилтрикарбалллитат,
 триаллилаконитат, триаллилцитрат, триаллилфосфат, N,N'-
 метилendiакриламид, N,N'-метилendиметакриламид, N,N'-
 этилендиакриламид, тривинилбензол, тривинилнафталины и
 поливинилантрацены.

Предпочтительный класс мономеров этого типа составляют ароматические этиленовые ненасыщенные соединения, такие как стирол, винилпиридин, винилнафталин, винилтолуол, фенилакрилат, винилксилы и этилвинилбензол.

Примерные предпочтительные полиэтиленовые ненасыщенные соединения представляют собой дивинилпиридин, дивинилнафталин, дивинилбензол, тривинилбензол, алкилдивинилбензолы, которые содержат от 1 до 4 алкильных групп, имеющих 1 или 2 атома углерода и присутствующих в качестве заместителей в бензольном ядре, а также алкилтривинилбензолы, которые содержат от 1 до 3 алкильных групп, имеющих 1 или 2 атома углерода и присутствующих в качестве заместителей в бензольном ядре. Помимо гомополимеров и сополимеров этих поли(винил)бензольных мономеров, с одним или несколькими из них могут сополимеризоваться составляющие вплоть до 98% по отношению к полной массе смеси мономеров (1) моноэтиленовые ненасыщенные мономеры или (2) полиэтиленовые ненасыщенные мономеры, которые не представляют собой перечисленные выше поли(винил)бензолы, или (3) смесь (1) и (2). Примерные алкилзамещенные ди- и тривинилбензолы представляют собой разнообразные винилтолуолы, дивинилэтилбензол, 1,4-дивинил-2,3,5,6-тетраметилбензол, 1,3,5-тривинил-2,4,6-триметилбензол, 1,4-дивинил, 2,3,6-триэтилбензол, 1,2,4-тривинил-3,5-диэтилбензол, 1,3,5-тривинил-2-метилбензол.

Наиболее предпочтительными являются сополимеры стирола, дивинилбензола и этилвинилбензола. Примерные подходящие для конденсации мономеры представляют собой: (а) алифатические двухосновные кислоты, такой как малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, 1,1-циклобутандикарбоновая кислота

и т. д.; (b) алифатические диамины, такие как пиперазин, 2-метилпиперазин, цис-, цис-бис-(4-аминоциклогексил)метан, метаксилилендиамин и т. д.; (c) гликоли, такие как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-бутандиол, неопентилгликоль и т. д.; (d) бисхлорформаты, такие как цис- и транс-1,4-циклогексилбисхлорформат, 2,2,2,4-тетраметил-1,3-циклобутилбисхлорформат и бисхлорформаты других гликолей, которые упоминаются выше и т. д.; (e) гидроксикислоты, такие как салициловая кислота, м- и п-гидроксibenзойная кислота и соответствующие производные-лактоны, такие как пропиолактоны, валеролактоны, капролактоны и т. д.; (f) диизоцианаты, такие как цис- и транс-циклопропан-1,2-диизоцианат, цис- и транс-циклобутан-1-2-диизоцианат и т. д.; (g) ароматические двухосновные кислоты и их производные (сложные эфиры, ангидриды и хлорангидриды), такие как фталевая кислота, фталевый ангидрид, терефталевая кислота, изофталевая кислота, диметилфталат и т. д.; (h) ароматические диамины, такие как бензидин, 4,4'-метилендиамин, бис-4-аминофениловый эфир и т. д.; (i) бисфенолы, такой как бисфенол А, бисфенол С, бисфенол F, фенолфталеин, резорцин и т. д.; (j) бисхлорформаты бисфенолов, такие как бисхлорформат бисфенола А, бисхлорформат 4,4'-дигидроксibenзофенона и т. д.; (k) карбонильные и тиокарбонильные соединения, такие как формальдегид, ацетальдегид, тiaoацетонацетон и т. д.; (l) фенол и его производные, такие как фенол, алкилфенолы и т. д.; (m) многофункциональные сшивающие вещества, такие как трехосновные или многоосновные кислоты, такие как тримеллитовая кислота; трехатомные или многоатомные спирты, такие как глицерин; триамины или полиамины, такие как диэтилентриамин; и другие конденсирующиеся мономеры и смеси перечисленных выше соединений.

Ионообменные полимеры, полученные из ароматических и/или алифатических мономеров, составляют предпочтительный класс исходных полимеров для изготовления пористых адсорбентов. В ионообменном полимере может также содержаться функциональная группа, в качестве которой выбирается катион, анион, сильное

основание, слабое основание, сульфоновая кислота, карбоновая кислота, кислородсодержащая группа, галоген и их сочетание. Кроме того, в таких ионообменных полимерах могут необязательно содержаться окислитель, реакционноспособное вещество, серная кислота, азотная кислота, акриловая кислота или подобное соединение, которое, по меньшей мере, частично заполняет макропоры полимера перед термической обработкой.

Синтетический полимер можно пропитывать наполнителем, таким как технический углерод, древесный уголь, костный уголь, опилки или другой углеродсодержащий материал перед пиролизом. Такие наполнители представляют собой экономичный источник углерода, который может добавляться в количествах, составляющих вплоть до приблизительно 90% по отношению к массе полимера.

Исходные полимеры, когда они представляют собой ионообменные полимеры, могут необязательно содержать разнообразные металлы в соответствующей атомарной диспергированной форме в ионных центрах. Эти металлы могут представлять собой железо, медь, серебро, никель, марганец, палладий, кобальт, титан, цирконий, натрий, калий, кальций, цинк, кадмий, рутений, уран и редкоземельные металлы, такие как лантан. Посредством использования ионообменного механизма для специалиста в данной области техники оказывается возможным регулирование количества вводимого металла, а также его распределения.

Хотя введение металлов в полимеры осуществляется, в первую очередь, чтобы увеличивать их способность служить в качестве каталитических веществ, пригодные для использования адсорбенты могут также содержать металл.

В продаже имеются синтетические полимеры, ионообменные полимеры, в том числе в форме кислоты, основания или соли металла. Согласно настоящему изобретению, предлагается также адсорбционный способ отделения компонентов от газообразной или жидкой среды, который включает введение в контакт этой среды с частицами пиролизованного синтетического полимера.

Например, было обнаружено, что сильноокислый ионообменный полимер на основе стиролдивинилбензола, пиролизированный из любой

формы, содержащей ионы водорода, железа(III), меди(II), серебра(I) или кальция(II), может уменьшать концентрацию винилхлорида в воздухе, предпочтительно в сухом воздухе от начальной концентрации, составляющей от 2 частей на миллион до 300000 частей на миллион, до уровня, составляющего менее чем 1 часть на миллион, при скоростях потока, составляющих от 1 объема слоя в час до 600 объемов слоя в минуту и предпочтительно от 10 до 200 объемов слоя в минуту.

Частично пиролизированные макропористые полимерные адсорбенты согласно настоящему изобретению, который описываются выше в настоящем документе, способны адсорбировать более чем 25 см³ (при нормальных условиях) этана на 1 г сорбента при 35°C и 200 мм рт. ст. (26,6 кПа) этана и более чем 30 см³ (при нормальных условиях) пропана на 1 г сорбента при 35°C и 100 мм рт. ст. (13,3 кПа) пропана. Кроме того, эти материалы способны дегазироваться, высвобождая этан или пропан, а затем способны один или несколько раз реадсорбировать более чем 25 см³ (при нормальных условиях) этана на 1 г сорбента при 35°C и 200 мм рт. ст. (26,6 кПа) этана или реадсорбировать более чем 30 см³ (при нормальных условиях) пропана на 1 г сорбента при 35°C и 100 мм рт. ст. (13,3 кПа) пропана.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, могут присутствовать несколько адсорбирующих слоев, и/или один или несколько адсорбирующих слоев могут регенерироваться на месте, как описывают в качестве примера патенты США №№ 3458973, 5840099 и 8574348, которые во всей своей полноте включаются в настоящий документ посредством ссылки.

Стадия адсорбции и/или стадия регенерации способа согласно настоящему изобретению может осуществляться как периодический процесс, полунепрерывный процесс, непрерывный процесс или их сочетание. Например, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, как стадия адсорбции, так и стадия регенерации могут осуществляться в периодическом режиме. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего

изобретения, как стадия адсорбции, так и стадия регенерации могут осуществляться в полунепрерывном режиме. Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения, как стадия адсорбции, так и стадия регенерации могут осуществляться в непрерывном режиме.

В качестве альтернативы, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадия адсорбции может осуществляться в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме, в то время как стадия регенерации осуществляется в ином режиме, чем режим стадии адсорбции. Например, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадия адсорбции может осуществляться в периодическом режиме, в то время как стадия регенерации осуществляется в непрерывном режиме. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадия адсорбции может осуществляться в непрерывном режиме, в то время как стадия регенерации осуществляется в непрерывном режиме. Все возможные сочетания периодического, полунепрерывного и непрерывного режимов для стадии адсорбции и стадии регенерации считаются включенными в объем настоящего изобретения.

Во многих ситуациях адсорбция представляет собой обратимый процесс. На практике удаление летучих веществ из адсорбирующего материала может осуществляться посредством снижения давления, действующего на данный материал, нагревания или сочетания снижения давления и нагревание. В любом случае, желательный результат представляет собой возвращение в летучее состояние захваченных паров и их последующее удаление из адсорбента, таким образом, что адсорбент может повторно использоваться для последующего захвата летучих веществ. Когда регенерируется адсорбирующий материал согласно настоящему изобретению, он десорбирует адсорбированные газы в количестве, которое предпочтительно, равняется или составляет более чем 75 процентов адсорбированного количества, предпочтительнее равняется или составляет более чем 85 процентов, предпочтительнее равняется или составляет более чем 90 процентов, предпочтительнее равняется или составляет более чем

95 процентов, предпочтительнее равняется или составляет более чем 99 процентов и наиболее предпочтительно составляет практически все количество адсорбированных ГКЖ.

Традиционные устройства для нагревания адсорбирующего материала в целях удаления адсорбированных летучих веществ, использующие традиционные нагревательные системы, такой как нагретый газ (воздух или инертный газ) или излучательные теплообменники, являются подходящими для использования в способе отделения ГКЖ согласно настоящему изобретению в качестве части стадии регенерации адсорбирующего материала.

Способ отделения включает пропускание потока природного газа через адсорбирующий слой, в который загружаются один или несколько адсорбентов согласно настоящему изобретению. Предпочтительно этан, и/или пропан, и/или бутан, и/или пентан, и/или более тяжелые углеводороды, которые селективно адсорбируются, могут легко десорбироваться посредством снижения давления или посредством повышения температуры адсорбирующего слоя, и в результате этого получается регенерированный адсорбент. Регенерированный таким способом адсорбент можно повторно использовать в качестве адсорбента, чтобы отделять этан, и/или пропан, и/или бутан, и/или пентан, и/или более тяжелые углеводороды от потока природного газа.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, в способе отделения ГКЖ может использоваться микроволновая нагревательная система в качестве части стадии регенерации адсорбирующего материала. Такая микроволновая нагревательная система представляет собой нагревательную систему и способ удаления летучих веществ из адсорбирующего материала с повышенной термической эффективностью при сокращении расходов. Предпочтительная микроволновая регенерационная система способна эксплуатироваться в периодическом, полунепрерывном или непрерывном процессе. Одно преимущество использования микроволновой системы в сочетании с адсорбентами согласно настоящему изобретению заключается в том, что микроволновое излучение может сокращать до минимума нагревание адсорбирующего материала, но обеспечивать

максимальное нагревание ГКЖ, чтобы способствовать десорбции. По существу, ее преимущества заключаются в том, что она является технологически упрощенной по сравнению с традиционными регенерационными системами и уменьшает термическое воздействие на сам адсорбирующий материал. Кроме того, когда данный способ десорбции используется в сочетании со способом непрерывной адсорбции, например, в подвижном уплотненном слое или аналогичном устройстве, удаление углеводородов может точно соответствовать составу исходного газа, таким образом, что получаемый газ может иметь повышенную чистоту, а также может в меньшей степени нагружать последующее охлаждающее устройство, если оно присутствует, что обеспечивает извлечение и последующую транспортировку в форме жидкости.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, адсорбционно-десорбционный способ отделения ГКЖ осуществляется в резервуаре адсорбции при переменном давлении (АПД), содержащем адсорбирующий материал, включающий один или несколько пористых сшитых полимерных адсорбентов, один или несколько пиролизированных макропористых полимеров или их смеси, а затем осуществляется регенерация адсорбента, включающая последовательные стадии снижения давления/вентиляции адсорбционного резервуара до низкого давления, и после этого повторно повышается давление в содержащем адсорбент резервуаре с использованием части очищенного газового потока до уровня давления, при котором газовый поток первоначально вступал в контакт с адсорбентом.

Кроме того, оказывается предпочтительным, что снижение давления частично осуществляется посредством одной или нескольких стадий выравнивания давления с другими резервуарами АПД, в которых осуществляется вышеупомянутое восстановление давления. Специалист в данной области техники понимает, что при этом будет получено некоторое количество свободного метана, и, таким образом, повысится степень извлечения метана, хотя бы и за счет дополнительных резервуаров АПД, работающих последовательно в согласовании друг с другом.

Кроме того, оказывается предпочтительным, что снижение

давления осуществляется до давления на уровне вакуума посредством присоединения адсорбционного резервуара к вакуумному насосу (т. е. осуществляется вакуумная короткоцикловая адсорбция или ВКЦА). Специалист в данной области техники понимает, что при этом улучшится высвобождение адсорбированных примесей из адсорбента в течение стадии снижения давления, хотя бы и за счет расхода энергии.

Кроме того, оказывается предпочтительным, что адсорбент продувается или промывается частью очищенного газового потока после вышеупомянутой стадии снижения давления и до вышеупомянутой стадии восстановления давления. Специалист в данной области техники понимает, что при этом улучшится высвобождение адсорбированных примесей из адсорбента, хотя бы и за счет извлечения метана. Однако следует отметить, что в типичном процессе АД стадия продувания осуществляется при атмосферном давлении (0,1 МПа). Посредством снижения продувочного давления до 0,1 атм. (10 кПа) можно получить такую же степень продувания, используя приблизительно 10% количества газа, требуемого при атмосферном давлении. Таким образом, связанный с продуванием убыток при извлечении метана становится значительно менее серьезным в процессе ВКЦА по сравнению с процессом АД.

Кроме того, оказывается предпочтительным, что технологические стадии осуществляются как непрерывно повторяющийся цикл стадий в системе, включающей множество адсорбционных резервуаров, в каждом из которых осуществляется свой соответствующий цикл стадий, причем они в совокупности работают последовательно в согласовании друг с другом. Продолжительность цикла зависит от конкретной конструкции, но, как правило, продолжительность каждой стадии может составлять одну минуту.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, адсорбционно-десорбционный способ отделения ГХЖ согласно настоящему изобретению осуществляется в резервуаре адсорбции при переменной температуре (АПТ), содержащем адсорбирующий материал, включающий один или несколько пористых

сшитых полимерных адсорбентов, один или несколько пиролизированных макропористых полимеров или их смеси. Это периодический процесс, состоящий из двух основных стадий, которые представляют собой адсорбцию и регенерацию. На стадии адсорбции ГКЖ отделяются посредством адсорбции на адсорбирующем материале, и образуется обогащенный метаном поток. На стадии регенерации, ГКЖ десорбируются из адсорбирующего материала посредством регенерирующего газа.

В качестве регенерирующего газа может использоваться любой инертный или легко отделяемый газ. Однако использование нагретого газообразного продукта может улучшать регенерацию, например, если десорбируется пропан, в результате нагревания газообразного пропана до 150°C и его последующего пропускания через десорбционную камеру нагревается адсорбирующий материал, и это заставляет испаряться большую часть адсорбированных газов. Сохранение высокой чистоты десорбирующегося газа может определять выбор регенерирующего газа. Согласно одному варианту осуществления, регенерирующий газ представляет собой нагретый поток, отделенный от десорбирующегося газа, таким образом, что состав газовой смеси приближается к составу адсорбированного газа, причем единственное изменение представляет собой температуру регенерирующего газа.

Стадию регенерации составляют две основные части: нагревание и охлаждение. В нагревательной части процесса поток регенерирующего газа нагревается повышенной температуры, составляющей предпочтительно от 70°C до 150°C, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, и проходит над адсорбирующим материалом. За счет теплоты газа, используемой, главным образом, в качестве теплоты десорбции, а также разности парциальных давлений загрязняющих веществ на адсорбирующем материале и в регенерирующем газовом потоке, ГКЖ десорбируются из адсорбирующего материала и выходят из блока вместе с регенерирующим газом. После этого требуется стадия охлаждения. В результате стадии нагревания адсорбирующий материал нагревается. В целях восстановления адсорбирующего материала

для следующей стадии адсорбции, а также поскольку пониженные температуры являются более благоприятными для адсорбции, чем для десорбции, адсорбирующий материал охлаждается посредством потока, который, как правило, проходит над адсорбирующим материалом при температуре, очень близкой к температуре исходного потока.

Следовательно, в наиболее распространенной форме блок, в котором осуществляется процесс адсорбции при переменной температуре, составляют два резервуара, причем один резервуар работает в режиме адсорбции, а другой резервуар работает в режиме регенерации. Однако в зависимости от количества исходного потока природного газа, который подлежит обработке, а также от количества ГКЖ, которые подлежат отделению исходного потока природного газа, могут использоваться несколько резервуаров, которые работают в параллельном режиме. В случае более сложной формы установки, стадия регенерации может также разделяться на два резервуара, в которых осуществляется цикл последовательного нагревания и охлаждения, причем в одном из резервуаров может осуществляться стадия нагревания, и тогда в другом резервуаре осуществляется стадия охлаждения.

Помимо основных стадий адсорбции и регенерации, которые описываются выше, может потребоваться включение дополнительных стадий в зависимости от уровня давления исходного потока природного газа по сравнению с потоком регенерирующего газа. Например, если адсорбция осуществляется при более высоком давлении, чем регенерация (следует отметить, что пониженное давление будет способствовать десорбции примесей из адсорбирующего материала), потребуются, как минимум, две дополнительные стадии: стадия снижения давления, на которой давление уменьшается от давления адсорбции до давления регенерации, и стадия восстановления давления, на которой давление увеличивается от давления регенерации до давления адсорбции. Следует отметить, что в некоторых случаях выполняются обратные условия, когда регенерация осуществляется при более высоком давлении, чем адсорбция, но в таком случае также требуется осуществление стадий снижения давления и

восстановления давления. Если осуществляются стадии снижения давления и восстановления давления, они, как правило, составляют часть цикла регенерации.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается способ, позволяющий отделять газоконденсатные жидкости от исходного потока природного газа, включающего метан и один или несколько соединений, представляющих собой этан, пропан, бутан, пентан или более тяжелые углеводороды, и включающий следующие стадии: (a) изготовление адсорбирующего слоя, включающего адсорбирующий материал, включающий пористый сшитый полимерный адсорбент, пиролизированный макропористый полимер или их смеси, в котором вышеупомянутый адсорбирующий материал адсорбирует этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси, (b) пропускание исходного потока природного газа через адсорбирующий слой, чтобы производился обогащенный метаном поток природного газа и заполненный адсорбирующий материал, (c) извлечение, перемещение, сжижение или факельное сжигание обогащенный метаном поток природного газа, (d) регенерация заполненного адсорбирующего материала, позволяющая высвобождать адсорбированный этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси, (e) извлечение, перемещение, сжижение, повторное введение, исключение, пропускание по обводной линии или факельное сжигание этана, пропана, бутана, более тяжелых углеводородов, и/или пентана индивидуально и/или в смесях, и (f) повторное использование регенерированного адсорбирующего материала, в котором для осуществления вышеупомянутого пропускания потока природного газа через адсорбирующий слой используются резервуар адсорбции при переменном давлении (АПД), содержащий вышеупомянутый адсорбирующий материал, резервуар адсорбции при переменной температуре (АПТ), содержащий вышеупомянутый адсорбирующий материал, или резервуар АПД в сочетании с резервуаром АПТ.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, технологические стадии, которые описываются выше в настоящем документе, осуществляются как

непрерывно повторяющийся цикл стадий в системе, включающей множество адсорбционных резервуаров, в каждом из которых осуществляется свой соответствующий цикл стадий, причем они в совокупности работают последовательно в согласовании друг с другом. В таком непрерывном процессе адсорбирующий материал может находиться в неподвижном состоянии в адсорбционно-десорбционной системе, и/или адсорбирующий материал может непрерывно перемещаться между камерами.

Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения, в том случае, где процесс адсорбции/десорбции является непрерывным, способ дополнительно включает стадию, на которой обратная связь осуществляется таким образом, что продолжительность адсорбции может быстро и легко регулироваться, в том числе в ручном или автоматическом режиме, в целях регулирования продолжительности контакта потока природного газа с адсорбирующим материалом. Эта продолжительность контакта может регулироваться посредством изменения скорости движения потока природного газа и/или скорости движения адсорбента (например, скорости подвижного слоя). Такой механизм обратной связи может применяться для любого подходящего процесса адсорбции/десорбции, предпочтительно в случае микроволновой регенерационной системы, процесса АПД или процесса АПТ.

Механизм обратной связи включает измерительное устройство, осуществляющее, например, анализ методом газовой хроматографии и/или масс-спектрометрии, а также определение изменения массы заполненного адсорбирующего материала, которая измеряется посредством взвешивания ячеек), температурные датчики в адсорбирующем слое, которые могут измерять положение фронта заполнения адсорбента по высвобождающейся теплоте адсорбции, или любое другое аналитическое устройство, которое способно определять в составе газового потока, независимо от состава входящего потока, заданные газы (такие как метан, этан или пропан). Данные в отношении состава входящего потока поступают в компьютер, который оценивает оптимальные технологические условия в отношении скорости входящего газового потока и

скорости перемещения слоя адсорбирующего материала в зависимости от целевого применения. Например, система может эксплуатироваться таким образом, что один из обогащенных метаном выходящих газовых потоков сохраняет значение теплотворной способности в заданном интервале, который соответствует эксплуатации двигателя. Второй пример представляет собой сохранение заданной чистоты десорбирующихся высших углеводородов, которые могут использоваться в качестве жидкого топлива или в целях последующей химической переработки. Такая система обратной связи оказывается необходимой вследствие характерной изменчивости состава и скорости потока природного газа, поступающего из устья скважины и из системы трубопроводов природного газа.

Регулирование продолжительности контакта посредством механизма обратной связи обеспечивает селективное удаление одной или нескольких определенных ГКЖ согласованным и прогнозируемым образом. Кроме того, адсорбирующий материал может легко и эффективно регенерироваться в течение короткого периода времени, таким образом, что могут сокращаться до минимума расход адсорбирующего материала и стоимость системы.

ПРИМЕРЫ

Далее представлено описание исходных материалов, используемых в примерах.

В примере 1 используется пористый сшитый полимерный адсорбент, имеющий высокую удельную площадь поверхности, которая равняется или составляет более чем $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, и изготовленный из макропористого сополимера моновинилового ароматического мономера и сшивающего мономера, причем макропористый сополимер подвергается последующему сшиванию в состоянии набухания в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса;

в примере 2 используется пористый сшитый полимерный адсорбент, имеющий удельную площадь поверхности, которая равняется или составляет более чем $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, и изготовленный из макропористого сополимера моновинилового ароматического мономера и сшивающего мономера, причем макропористый сополимер подвергается последующему сшиванию в состоянии набухания в

присутствии катализатора Фриделя-Крафтса с последующей защитой остаточных хлорметильных групп гидрофобными ароматическими группами, в результате чего получается материал, имеющий повышенную гидрофобность; и

в примере 3 используется частично пиролизированный макропористый полимер моновинилового ароматического мономера и сшивающего мономера, который подвергается сульфонированию.

Адсорбционная способность и свойства прорыва в примере 1 и примере 2 определяются следующим образом:

Адсорбционная способность

Метан, этан, пропан и бутан:

Анализатор удельной площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020 использовали, чтобы анализировать метан (Sigma-Aldrich, 99,0%), этан (Sigma-Aldrich, 99,99), пропан (Sigma-Aldrich, 99,97%) и бутан (Matheson Tri-Gas, 99,9%) при температуре адсорбции 308 К. Перед анализом макропористый полимерный адсорбент исследовали в количестве от 0,3 до 0,5 г посредством дегазации в кварцевой U-образной трубке при 423 К в условиях пониженного давления, составляющего менее чем 5 мм рт. ст. (0,65 кПа) в течение 12 часов. Уровни давления выбирали в интервале от 5 до 600 мм рт. ст. (от 0,065 до 78 кПа) с 45-секундными интервалами для установления равновесия. Образцы затем откачивали в вакууме в течение одного часа перед повторением уровней давления.

Пентан:

Анализатор удельной площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020, оборудованный устройством для введения пара с регулированием температуры в двух зонах, использовали для исследования статической адсорбции пентана при 273 К. Смесь этиленгликоля и воды, которая содержалась в охлаждающем сосуде Дьюара (Dewar), использовали для регулирования температуры образца. Безводный пентан чистотой не менее 99% (Sigma-Aldrich) помещали в кварцевый резервуар, который устанавливали в паровую печь с регулируемой температурой, установленной на уровне 308 К. Перед анализом пентана исследуемый макропористый полимерный адсорбент дегазировали в кварцевой трубке при 373 К в условиях

пониженного давления, составляющего менее чем 5 мм рт. ст. (0,65 кПа) в течение, по меньшей мере, 12 часов. Уровни относительного давления выбирали в интервале $0,005 < P/P_0 < 0,50$. Вычисленное давление насыщения P_0 составляло 183,526 мм рт. ст. (238,5 кПа) на основе свойств адсорбции пентана и анализа температуры ванны.

Фиг. 1 и 2 представляют начальные и повторные изотермы адсорбции бутана в примере 1 и примере 2, соответственно.

Фиг. 3 представляет начальную и повторную изотермы адсорбции пропана в примере 3.

Фиг. 4, 5 и 6 представляют изотермы адсорбции метана (C1), этана (C2), пропана (C3), бутана (C4) и пентана (C5) в примерах 1, 2 и 3, соответственно.

Адсорбционный прорыв

Данные кривых прорыва для макропористого полимерного адсорбента определяли с использованием газового хроматографа в сочетании с масс-спектрометром. Систему газового хроматографа в сочетании с масс-спектрометром калибровали, а затем образец массой 40 г помещали в колонку для образца. Анализировали смешанный газ, содержащий $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ в соотношении 40/40/40/40 стандартных кубических сантиметров в минуту (станд. см³/мин). Включали газовый поток. Этот поток обходил уплотненный слой (т. е. колонку). Систему выдерживали для достижения равновесия в течение двух часов. Газ из обводной линии затем анализировали с помощью масс-спектрометра. После выдерживания в течение двух минут трехходовой клапан открывали, пропуская смешанный газ в колонку с уплотненным слоем. Регистрировали данные масс-спектрометрического анализа смешанного газа, выходящего из колонки с уплотненным слоем. Система продолжала работать до тех пор, пока не были проведены масс-спектрометрические исследования и регистрация данных для всех четырех газов. Таблица 1 представляет время прорыва для каждого газа.

ТАБЛИЦА 1

Полимерный сорбирующий материал	Пример 1	Пример 2	Пример 3
---------------------------------	----------	----------	----------

Масса, г	40	40	40
Объем, см ³	109	130	71
Объемная плотность, г/см ³	0,37	0,31	0,56
Время прорыва метана, мин	5,2	6	6,3
Время прорыва этана, мин	13,2	16,5	11,1
Время прорыва пропана, мин	27,3	33,2	16,4
Время прорыва бутана, мин	64	81,4	31,9

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения газоконденсатных жидкостей от исходного потока природного газа, включающего метан и одно или несколько соединений, таких как этан, пропан, бутан, пентан или более тяжелые углеводороды, включающий следующие стадии:

(a) изготовление адсорбирующего слоя, включающего адсорбирующий материал, включающий пористый сшитый полимерный адсорбент, пиролизированный макропористый полимер или их смеси, в котором вышеупомянутый адсорбирующий материал адсорбирует этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси,

(b) пропускание исходного потока природного газа через адсорбирующий слой для получения обогащенного метаном потока природного газа и заполненного адсорбирующего материала,

(c) извлечение, перемещение, сжижение или факельное сжигание обогащенного метаном потока природного газа,

(d) регенерация заполненного адсорбирующего материала, из которого высвобождаются адсорбированные этан, пропан, бутан, пентан, более тяжелые углеводороды и/или их смеси,

(e) извлечение, перемещение, сжижение, повторное введение, исключение, пропускание по обводной линии или факельное сжигание этана, пропана, бутана, более тяжелых углеводородов и/или пентана индивидуально и/или в смесях, и

(f) повторное использование регенерированного адсорбирующего материала, в котором вышеупомянутое пропускание потока природного газа через адсорбирующий слой осуществляется в резервуаре адсорбции при переменном давлении (АПД), содержащем вышеупомянутый адсорбирующий материал, в резервуаре адсорбции при переменной температуре (АПТ), содержащем вышеупомянутый адсорбирующий материал, или в резервуаре АПД в сочетании с резервуаром АПТ.

2. Способ по пункту 1, в котором технологические стадии осуществляются как непрерывно повторяющийся цикл стадий в системе, включающей множество адсорбционных резервуаров, в каждом из которых осуществляется свой соответствующий цикл стадий, причем они в совокупности работают последовательно в

согласовании друг с другом.

3. Способ по пункту 1, в котором адсорбирующий материал представляет собой частично пиролизированный макропористый полимер, включающий продукт регулируемого термического разложения макропористого синтетического полимера и содержащий макропоры, у которых средний критический размер составляет от $\text{\AA}$ до 100000 $\text{\AA}$, углеродсодержащее соединение, и полученный из одного или нескольких этиленовых ненасыщенных мономеров или мономеров, которые могут конденсироваться, образуя макропористые полимеры, или их смесей, причем данный частично пиролизированный макропористый полимер включает частицы, имеющие: (а) содержание, по меньшей мере, 85 мас.% углерода, (b) многомодальное распределение пор, в котором макропоры имеют средний критический размер, составляющий от 50 $\text{\AA}$ до 100000 $\text{\AA}$, и (с) соотношение числа атомов углерода и водорода, составляющее от 1,5:1 до 20:1.

4. Способ по пункту 3, в котором частично пиролизированный макропористый полимер включает частицы, причем удельная площадь поверхности частиц при измерении методом ВЕТ посредством адсорбции азота составляет от 50 до 1500 $\text{м}^2/\text{г}$, из которой макропоры составляют от приблизительно 6 до приблизительно 700 $\text{м}^2/\text{г}$ при определении методом ртутной порометрии.

5. Способ по пункту 1, в котором адсорбирующий материал представляет собой сшитый макропористый полимерный адсорбент, который является полимером моновинилового ароматического мономера, сшитого поливинилиденовым ароматическим соединением.

6. Способ по пункту 5, в котором моновиниловый ароматический мономер составляет от 92% до 99,25% по отношению к массе вышеупомянутого полимера, и вышеупомянутое поливинилиденовое ароматическое соединение составляет от 0,75% до 8% по отношению к массе вышеупомянутого полимера.

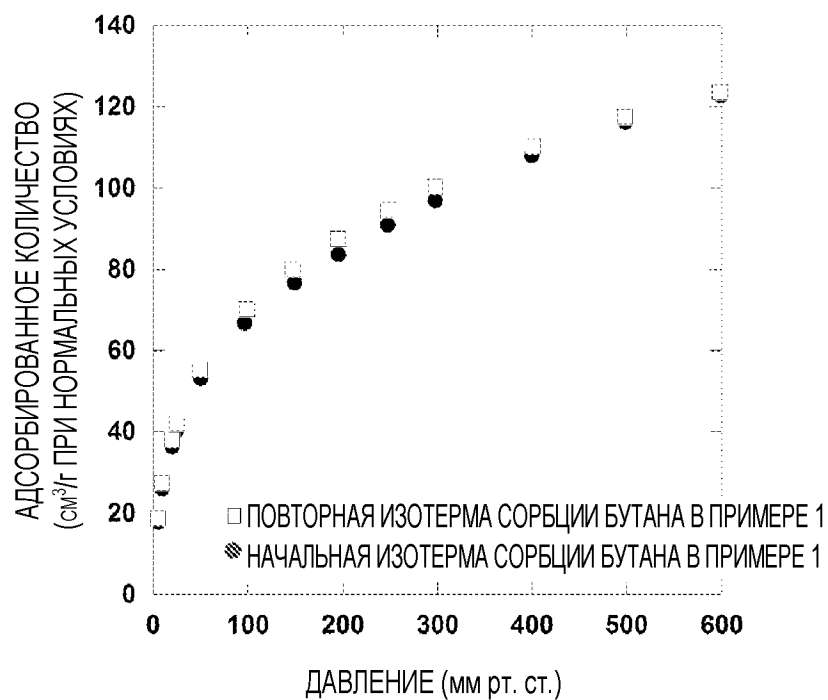
7. Способ по пункту 5, в котором сшитый макропористый полимерный адсорбент представляет собой полимер соединения, выбранного из группы, которую составляют стирол, винилбензол, винилтолуол, этилстирол, и трет-бутилстирол; и сшивается соединением, выбранным из группы, которую составляют

дивинилбензол, тривинилбензол и диметакрилат этиленгликоля.

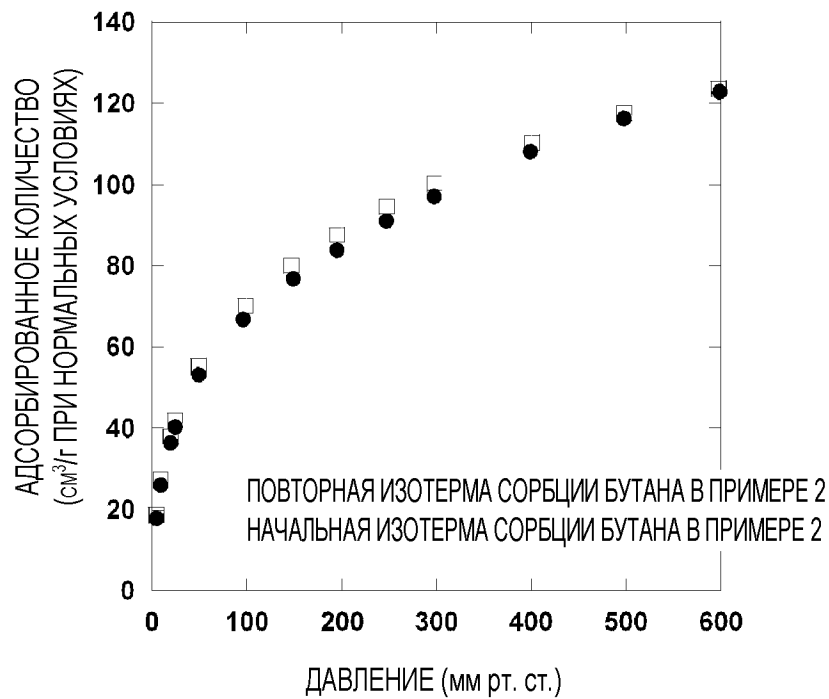
8. Способ по пункту 7, в котором сшитый макропористый полимерный адсорбент характеризуют полная пористость от 0,5 до 1,5 см³/г, удельная площадь поверхности от 150 до 2100 м²/г согласно измерению методом адсорбции азота и средний диаметр пор от 10 Å до 100 Å.

По доверенности

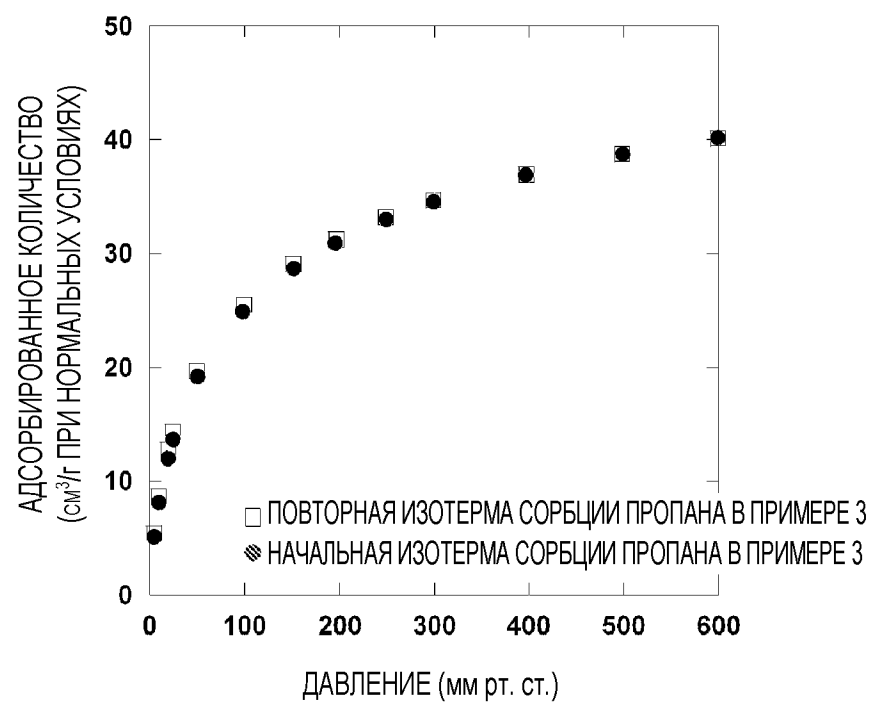
ФИГ. 1



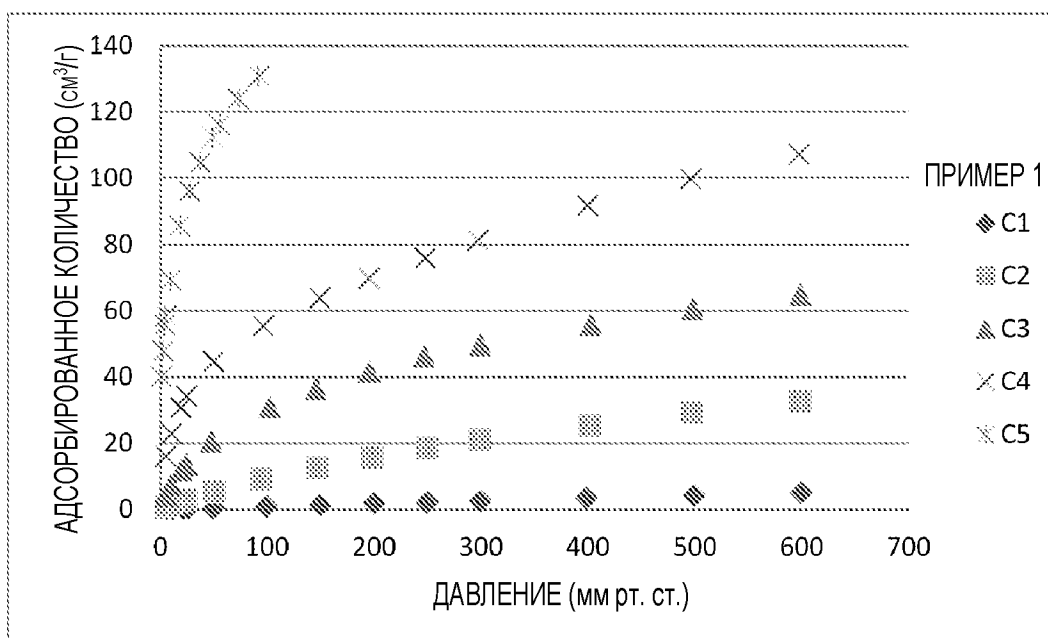
ФИГ. 2



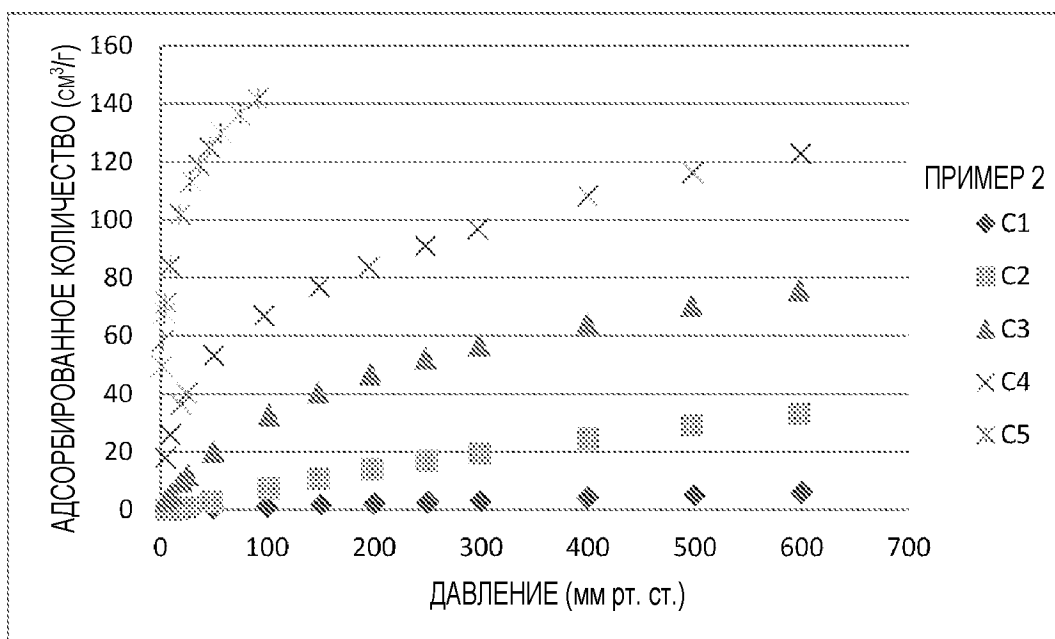
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6

