

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035034**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.04.20

(21) Номер заявки
201790646

(22) Дата подачи заявки
2014.10.09

(51) Int. Cl. **C07C 7/13** (2006.01)
C10G 25/05 (2006.01)
C10G 25/03 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕРА**

(43) **2017.09.29**

(86) **PCT/CN2014/088225**

(87) **WO 2016/054786 2016.04.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(56) CA-A1-2009332
US-A-4935399
US-A-3211644
WO-A1-2010123748
US-A-5177298

(72) Изобретатель:
**Вагнер Ханс-Гюнтер, Байер Кристоф,
Каррер Лотар, Рюттер Хайнц (DE),
Питц Патрик (CN), Кронэ Свен,
Эггерсмани Маркус (DE), Вонг Кам
Винг (CN)**

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к способу регенерации адсорбера. Для регенерации жидкий поток (S2), содержащий как минимум один алкан, превращают из жидкой фазы в газовую фазу. После этого адсорбер регенерируют и нагревают путем контакта с газовым потоком (S2) до температуры вплоть от 230 до 270°C. Затем адсорбер охлаждают вначале путем контакта с газовым потоком (S2) до температуры от 90 до 150°C, за которым следует охлаждение жидким потоком (S2) до температуры ниже 80°C. Поток, выходящий из адсорбера (S2*) во время охлаждения газовым потоком (S2), и при необходимости поток, выходящий из адсорбера (S2*) во время охлаждения жидким потоком (S2), рециркулируют на как минимум одну из этих стадий.

035034
B1

035034
B1

Изобретение относится к способу регенерации адсорбера. Для регенерации жидкий поток (S2), содержащий как минимум один алкан, превращают из жидкой фазы в газовую фазу. После этого адсорбер регенерируют и нагревают путем контакта с газовым потоком (S2) до температуры вплоть от 230 до 270°C. Затем адсорбер охлаждают, вначале путем контакта с газовым потоком (S2) до температуры от 90 до 150°C, за которым следует охлаждение жидким потоком (S2) до температуры ниже 80°C. Поток, выходящий из адсорбера (S2*) во время охлаждения газовым потоком (S2), и при необходимости поток, выходящий из адсорбера (S2*) во время охлаждения жидким потоком (S2), рециркулируют на как минимум одну из этих стадий.

Технические органические композиции часто нуждаются в очистке от соединений, содержащих гетероатомы, в частности, такие гетероатомы как сера или кислород, перед тем как их применять в качестве исходных материалов в каталитических реакциях. Эти примеси могут ингибировать или уменьшать активность катализатора. Очистка может проводиться путем применения адсорберов.

В WO 2010/057905 A1 раскрыт способ олигомеризации олефинов путем приведения как минимум одного C₂-C₈ олефина в контакт с содержащим никель гетерогенным катализатором. Предпочтительно олефины пропускают через адсорбционный материал перед тем как их приводят в контакт с катализатором для того, чтобы предотвратить загрязнение катализатора. Однако в WO 2010/057905 A1 не раскрывается способ регенерации адсорберов.

В DE 102008007081 A1 раскрыт способ получения n-бутеновых олигомеров и 1-бутена из технической смеси-I C₄-углеводородов. Аналогично с WO 2010/057905 A1, в документе упоминается о необходимости удаления определенных соединений, содержащих гетероатомы, из смеси углеводородов, предназначенной для применения в способе каталитической олигомеризации. В документе не раскрыт способ регенерации адсорбера.

В WO 2005/056503 раскрыт композитный катализатор для селективной олигомеризации низших алкенов и получения высокооктановых продуктов. В то время как об олигомеризации низших алкенов и смесей алкенов сообщается подробно, ничего не сообщается о применении адсорберов для очистки исходных материалов или о регенерации адсорберов.

В WO 01/83407 описан способ олигомеризации алкенов, содержащих от 3 до 6 атомов углерода, с использованием катализатора, содержащего цеолит со структурой MFS-типа, при условиях, способствующих получению селективного олигомерного продукта, содержащего преобладающее количество определенных олигомеров. Так же, как и в обсужденном выше документе, соответствующем уровню техники, как применение адсорберов для очистки исходных материалов, так и их регенерация не являются частью изобретения.

Для того чтобы удалить адсорбированные соединения, содержащие гетероатомы, периодически требуется регенерация адсорбера. Этого можно достигнуть, например, очисткой адсорбера инертными газами или углеводородами при повышенной температуре. Подходящая регенерационная среда должна быть, по существу, свободна от олефинов и соединений, содержащих гетероатомы, в частности свободна от соединений, содержащих кислород и/или серу. Остаточные олефины имеют тенденцию к образованию вредного кокса и полимерным осаждениям на адсорбенте при температурах, применяемых во время процесса регенерации.

Технические органические композиции, включающие олефины, которые очищают на адсорбере, часто содержат заметные количества насыщенных углеводородов. Эти очищенные насыщенные углеводороды могут быть отделены от олефинов на стадиях процесса ниже по потоку и могут быть применены для регенерации адсорбера. Однако даже после дистилляции продуктного потока фракция насыщенных углеводородов обычно еще содержит значительное количество остаточных олефинов. Потоки, содержащие значительное количество олефинов, нельзя успешно применять для регенерации адсорбера в связи с повышенным образованием осадений и/или кокса на поверхности адсорбера.

В US 4935399 и US 4935400 в обоих описаны похожие способы уменьшения потерь углеводородов во время регенерации адсорберов, содержащих молекулярные сита, для удаления серных соединений из жидких углеводородных потоков. В то время как способ согласно US 4935399 включает нагревание слоя адсорбера непосредственно устройством, локализованным внутри слоя адсорбера, в US 4935400 слой адсорбера нагревают только путем продувки газообразным углеводородом. Оба документа объясняют применение углеводородных потоков для регенерации слоев адсорберов, содержащих молекулярные сита, но ни в одном из них не рассматривается рециркуляция углеводородов, рециркулируемых на стадии охлаждения.

В US 5177298 раскрыт способ регенерации адсорбентов, содержащих оксигенаты, с использованием углеводородных регенерирующих потоков. Применяемые потоки требуют особой предварительной обработки с помощью дополнительных адсорберов для того, чтобы удалить соединения, содержащие серу или кислород. Однако в US 5177298 не раскрывается охлаждение газовой регенерационной средой.

В US 6673239 B2 раскрыта система и способ удаления воды и соединений, содержащих гетероатомы, из углеводородов, а также система и способ регенерации примененных в нем адсорбентов. Регенерация включает пропускание изопарафина через адсорбент воды, затем пропускание изопарафина через адсорбент соединений, содержащих гетероатомы. Однако в US 6673239 B2 не рассматривается рецирку-

ляция регенерационной среды на стадию охлаждения.

В US 2012/0024324 A1 раскрыт способ регенерации очистных слоев с помощью струйного компрессора в цикле с открытой петлей. Флюидная смесь, содержащая инертный газ и регенерационную смесь, применяется в качестве регенерационной среды. Кроме водорода в качестве возможного второго компонента, другие компоненты флюидной смеси не определены. В частности, применение углеводородов в качестве регенерационной среды не обсуждается в изобретении.

Задача, лежащая в основе данного изобретения, состоит в разработке нового способа регенерации адсорберов.

Эта задача решается с помощью способа регенерации адсорбера, включающего следующие стадии:

а) превращение потока (S2), содержащего как минимум один алкан, из жидкой фазы в газовую фазу;
б) регенерация адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2) при температуре в интервале от 230 до 270°C;

с) охлаждение адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2), полученным на стадии а), до температуры в интервале от 90 до 150°C;

е) рециркуляция потока (S2*), выходящего из адсорбера, как получено на стадии с), при которой выходящий поток (S2*), как минимум частично, рециркулируют как минимум на одну из стадий а)-с), причем перед стадией а) осуществляют стадию гидрирования (f) потока (S1), содержащего как минимум один алкан и как минимум один олефин, для того, чтобы получить жидкий поток (S2), содержащий как минимум один алкан и уменьшенное количество как минимум одного олефина по сравнению с количеством в потоке (S1).

Способ согласно данному изобретению позволяет рециркулировать и повторно использовать регенерационную среду для регенерации адсорбера, полученную в виде выходящего потока на стадии охлаждения того же самого регенерационного способа. Следовательно, потребление регенерационной среды может быть уменьшено. Кроме того, регенерационная среда может быть также повторно использована в газовом состоянии, сохраняя энергию, необходимую для превращения регенерационной среды из газовой фазы в жидкую.

В том случае, когда регенерационная среда повторно используется в газовой фазе, сжатие выходящего потока охлаждающей стадии может быть проведено с использованием струйных компрессоров. Которые в контрасте с обычными компрессорами являются прочными, простыми, не применяют подвижных частей и толерантны к изменениям температуры и давления. При использовании струйных компрессоров энергия, запасенная в виде различия давления между потоками в агрегате, может использоваться для сжатия. Поэтому никакой особой внешней энергии для сжатия не используется в этом варианте.

Углеводороды, содержащие остаточные олефины, соответствующие потоку (S1), в контексте данного изобретения могут быть применены для регенерации адсорбера без значительного образования загрязняющих осадений кокса и полимеров на адсорбенте. В контексте данного изобретения поток (S2) применяющий в качестве регенерационного потока или регенерационной среды на адсорбере. Для того чтобы гидрировать остаточные олефины в потоке (S1) для получения потока (S2), требуется водородный газ и подходящий катализатор. Поэтому уменьшение расхода регенерационной среды уменьшает количество потока (S1), подлежащего гидрированию. В результате повторяющиеся расходы на водород и восстановление катализатора будут уменьшаться.

В другом варианте данного изобретения поток (S1) происходит с более ранней стадии способа. Так данное изобретение позволяет применять компоненты в качестве регенерационной среды для адсорбера, причем оговоренные компоненты были очищены ранее на том же самом адсорбере, но которые фактически являются побочными продуктами, например в рамках способа получения октена при димеризации бутена. Такие побочные продукты обычно выбрасывают как отходы, однако в рамках способа данного изобретения они могут быть успешно применены/превращены в регенерационный поток.

По сравнению с другими способами предшествующего уровня техники, нет необходимости в дополнительной стадии очистки для удаления соединений, содержащих серу и кислород или другие гетероатомы, поскольку эти углеводородные смеси получены, например, как побочные продукты во время очистки технических органических композиций, содержащих олефины, с помощью адсорберов. Поэтому обходятся без приобретения альтернативных регенерационных сред, таких как инертные газы.

Кроме того, другое преимущество данного изобретения может быть видно из того факта, что в одном варианте изобретения допускается работа как минимум одного адсорбера в регенерационном режиме параллельно с работой как минимум одного другого адсорбера в рабочем режиме на одном и том же заводе.

Преимуществом также является то, что согласно другому варианту изобретения существует возможность собирать и рециркулировать остаточную органическую композицию, остающуюся в порах адсорбера после завершения рабочего режима, для того, чтобы уменьшить потери ценных органических интермедиатов.

Для того чтобы обогатить регенерационную среду насколько возможно адсорбированными соединениями, содержащими кислород и/или серу, и соответственно уменьшить потребление регенерацион-

ной среды на возможно меньшее количество, поток регенерационной среды может быть направлен противоположно направлению потока любой органической композиции в рабочем режиме адсорбера.

Для охлаждения адсорбера регенерационная среда может проходить через адсорбер согласно направлению движения потока любой органической композиции во время рабочего режима, используя все преимущество градиента температуры внутри адсорбера, далее уменьшая потребление регенерационной среды.

Кратко обобщая, эксплуатационные расходы и загрязнение окружающей среды уменьшаются в результате уменьшения расхода энергии и потерь, рециркуляции регенерационной среды и уменьшения потерь продукта, что связано с комбинацией успешных мер, осуществленных в данном изобретении. Кроме того, данное изобретение обеспечивает способ эффективной регенерации адсорберов.

Изобретение объясняется более подробно ниже.

Данное изобретение относится к способу регенерации адсорбера, включающему стадии а)-е).

В контексте данного изобретения термин "адсорбер" включает как сам адсорбент, так и устройство, внутри которого адсорбент установлен. Вместо термина "адсорбент" можно использовать выражение "адсорбирующий материал". Термин адсорбер может быть эквивалентно использован для адсорбента, даже если определенное утверждение фактически относится только к адсорбенту, но не к устройству, в котором размещен адсорбент.

Адсорбер может быть применен для адсорбции соединений, содержащих кислород и/или серу, из органических композиций. Предпочтительно адсорбер (A1) можно применять для адсорбции простых эфиров, спиртов, тиолов, простых тиоэфиров, сульфоксидов, кетонов, альдегидов или их смесей.

Может применяться любой адсорбер, который известен специалистам и который подходит для проведения адсорбции соединений, содержащих кислород и/или серу, из органических композиций.

Предпочтительными адсорбентами являются, например, молекулярные сита с диаметром пор от 4 до 15 Å. Более того, применяемые молекулярные сита являются кристаллическими, природными силикатами алюминия, подобными слоеным решетчатым силикатам или синтетическим молекулярным ситам. Кроме того, могут применяться имеющиеся в продаже молекулярные сита фирм Bayer AG, Dow, Union Carbide, Laporte или Mobil. Эти молекулярные сита могут быть, например, цеолитами А-, X- и Y-типа. Кроме того, могут оказаться полезными молекулярные сита, содержащие кремний и алюминий в качестве главных компонентов, в то время как другие атомы служат побочными компонентами, такие как лантаниды, такие как галлий, индий и лантан, или другие элементы, такие как никель, кобальт, медь, цинк или серебро. Они могут быть введены в цеолиты, например, с помощью ионного обмена с замещающими катионами. Аналогично могут применяться синтетические цеолиты, в слой которых включены путем соосаждения другие атомы, такие как бор и фосфор.

Другими подходящими адсорбентами являются фосфат алюминия, диоксид кремния, кизельгур, диоксид титана, диоксид циркония, полимерные адсорбенты и их смеси.

Наиболее предпочтительным адсорбентом является оксид алюминия, который можно приобрести, например, под названием Селексорб CDL у фирмы BASF.

Предпочтительно адсорбер базируется на оксиде алюминия и/или адсорбер может применяться для адсорбции соединений, содержащих кислород и/или серу, из смесей органических соединений, предпочтительно адсорбер может применяться для адсорбции простых эфиров, спиртов, тиолов, простых тиоэфиров, сульфоксидов, кетонов, альдегидов или их смесей.

Регенерация в контексте данного изобретения означает десорбцию и удаление адсорбированных соединений, содержащих кислород и/или серу, из адсорбера, в частности из адсорбента адсорбера. Способ регенерации адсорбера согласно данному изобретению может также включать дополнительные меры/шаги, необходимые, например, для подготовки регенерирующей среды, самого адсорбера для регенерации или создать возможность для адсорбера после завершения регенерации снова работать на адсорбцию соединений, содержащих кислород и/или серу, из органических композиций.

Соответственно адсорбер в рамках данного изобретения может как минимум действовать в операционных режимах: рабочем режиме или регенерационном режиме.

Адсорбер в рамках данного изобретения находится в рабочем режиме, когда потоком, содержащим органическую композицию, включающую как минимум один алкан и/или как минимум один олефин и соединения, содержащие кислород и/или серу, предпочтительно не проходившие через адсорбер до этого, питают адсорбер, и соединения из этого потока, содержащие кислород и/или серу, адсорбируются полностью или как минимум частично на адсорбенте.

Предпочтительно как минимум 50%, более предпочтительно как минимум 80%, еще более предпочтительно как минимум 97% соединений, содержащих кислород и/или серу, адсорбируются из потока, содержащего органическую композицию согласно предыдущему абзацу.

Адсорбер в рамках данного изобретения находится в регенерационном режиме, когда предпринимаются меры для удаления или меры, относящиеся к удалению адсорбированных соединений, содержащих кислород и/или серу, с адсорбента или при необходимости определение рабочего режима не применялось.

Стадии а), b), c), d) и e) в рамках способа регенерации адсорбера согласно данному изобретению

описаны ниже.

На стадии а) поток (S2), содержащий как минимум один алкан, превращают из жидкой фазы в газовую фазу.

Предпочтительно алкан содержит от 1 до 14, более предпочтительно от 3 до 10, еще более предпочтительно от 4 до 6 атомов углерода в его самой длинной цепи.

Поток (S2) содержит предпочтительно как минимум 99 вес.% как минимум одного алкана, более предпочтительно как минимум 99,5 вес.% как минимум одного алкана, еще более предпочтительно как минимум 99,9 вес.% как минимум одного алкана, предпочтительно алкан является бутаном.

Как минимум один алкан может быть, например, линейным, разветвленным и/или циклическим, и его выбирают из группы, включающей метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан и декан. Предпочтительно как минимум одним алканом является бутан.

В контексте данного изобретения, если особо не оговорено, не делается различий между разными изомерами определенного алкана. Например, термин бутан может относиться к н-бутану и/или к изобутану.

Поток (S2), поток (S1) и поток (S2*) ((S2*) и (S1), как определено ниже) могут содержать в специфическом варианте один или более других алканов, отличных от бутана, которые могут быть выбраны из тех же алканов, которые определены выше.

Поток (S2) может содержать не более чем 1000 вес.ч./млн олефина, предпочтительно не более чем 500 вес.ч./млн олефина, более предпочтительно не более чем 100 вес.ч./млн олефина, предпочтительно олефином является бутен.

Олефин в потоке (S2), потоке (S1) и потоке (S2*) ((S1), (S2*), как определено ниже) может включать как минимум один линейный, разветвленный, циклический моноолефин и/или как минимум один линейный, разветвленный, циклический олефин, содержащий более чем одну олефиновую двойную связь. Предпочтительно олефин содержит 2-14, более предпочтительно 3-10, еще более предпочтительно 4-6 атомов углерода в самой длинной углеродной цепи.

Если существует более чем один стереоизомер олефина, то есть соответствующие цис- и транс-изомеры, эти изомеры в контексте данного изобретения рассматриваются как эквивалентные. Кроме того, не делается различий между структурными изомерами моноолефинов. Например, термин "бутен" может включать структурные изомеры 1-бутен и/или 2-бутен так же, как 2-бутен включает соответствующие цис- и/или транс-стереоизомеры.

Моноолефины могут быть выбраны, например, из группы, включающей этен, пропен, бутен, пентен, гексен, гептен, октен, нонен и децен. Предпочтительным олефином является бутен.

Если присутствует как минимум один олефин, содержащий более чем одну олефиновую двойную связь, то этот олефин является предпочтительно диеном, более предпочтительно бутадиеном.

Поток (S2), поток (S1) и поток (S2*) ((S2*) и (S1), как определено ниже) могут содержать в специфическом варианте один или более дальнейших олефинов, отличных от бутена, которые могут быть выбраны из тех же самых олефинов, которые определены выше.

Превращение жидкого потока (S2) в газовый поток может быть проведено путем уменьшения давления и/или нагревания жидкого потока (S2), предпочтительно путем применения как минимум одного испарителя (И), и/или как минимум одного перегревателя (П1), и/или как минимум одного расширителя (Р).

В предпочтительном варианте жидкий поток (S2), происходящий со стадии е), с давлением от 5 до 80 бар, предпочтительно от 10 до 50 бар, более предпочтительно от 20 до 30 бар, для превращения согласно стадии ф) помещают в расширитель, в котором давление жидкого потока (S2) понижают до 4-16 бар, предпочтительно до 7-13 бар, более предпочтительно до 8-11 бар.

Уменьшение давления жидкого потока (S2) в расширителе по сравнению с давлением жидкого (S2), полученного на стадии е), может привести к превращению как минимум части жидкого потока (S2) в газовую фазу. Остающийся жидкий поток (S2) при уменьшенном давлении может быть превращен в газовую фазу путем применения как минимум одного испарителя.

При уменьшении давления в жидком потоке (S2), предпочтительно в расширителе, по сравнению с давлением в жидком потоке (S2), полученном на стадии а), от 0 до 80%, предпочтительно меньше чем 10% жидкого потока (S2) может быть превращено в газовую фазу.

Альтернативно жидкий поток (S2) может быть превращен в газовую фазу, предпочтительно с помощью как минимум одного испарителя, без предварительного уменьшения давления по сравнению с давлением, полученным потоком (S2) на необязательной стадии ф) (как определено ниже).

В рамках данного изобретения испаритель представляет собой устройство, которое превращает жидкий поток в газовую фазу путем переноса тепла на жидкий поток.

Также существует возможность применить два или более испарителей последовательно или параллельно, через которые может проходить поток (S2).

Может быть применен любой известный специалистам испаритель, который подойдет для проведения испарения.

К примерам испарителей относятся электрические испарители и испарители, переносящие тепло с помощью переносящей тепло среды, подобной пару (газообразной воде) или другим газообразным средам, углеводородам, маслам или солям. Предпочтительны испарители котлового типа.

Превращение жидкого потока (S2) в газовую фазу согласно стадии а) может также включать перегрев. Перегрев в контексте данного изобретения означает дальнейшее увеличение температуры уже газового потока (S2), предпочтительно переносом тепла на уже газовый поток (S2).

Любой перегреватель, известный специалистам, который подходит для перегрева, может быть применен.

Перегрев может быть проведен одним или более перегревателями. Когда применяют более чем один перегреватель, то перегреватели могут быть подключены последовательно и/или параллельно.

К примерам возможных перегревателей относятся электрические перегреватели и перегреватели, переносящие тепло с помощью переносящей тепло среды, подходящей газообразной среды, углеводородов, масел или солей. Предпочтительны перегреватели оболочечно-и-трубчатого типа.

Испарение и перегрев могут быть проведены разными устройствами и/или могут быть объединены, как минимум, в одном устройстве, способном выполнить обе функции, например, оболочечно-и-трубчатый теплообменник, установленный над испарителем котлового типа.

Если применяют испарители и/или перегреватели, базирующиеся на переносящей тепло среде, тот же самый поток переносящей тепло среды может проходить только через один испаритель или перегреватель, или более чем через один испаритель или перегреватель. Тот же самый поток переносящей тепло среды можно применять для испарителей или перегревателей или для испарителей и перегревателей.

Один и тот же тип переносящей тепло среды может быть применен для всех испарителей и/или перегревателей, или различные типы переносящей тепло среды могут применяться для каждого индивидуального устройства или группы испарителей и/или перегревателей.

В зависимости от температуры, фактически требуемой в заданное время способа, перенос тепла на жидкий или газовый поток (S2) с помощью соответствующего испарителя и/или перегревателя может быть уменьшен, полностью остановлен и/или один или любое число испарителей и/или один или любое число перегревателей могут быть подключены байпасом к потоку (S2).

Предпочтительно газовый поток (S2) проходит через все испарители и/или перегреватели, и перенос тепла уменьшают или останавливают, когда требуется более низкая температура для газового потока (S2).

Предпочтительно испарители и/или перегреватели являются байпасными, когда требуется жидкий поток (S2).

На стадии b) адсорбер регенерируют путем контакта с газовым потоком (S2) с температурой в интервале от 230 до 270°C.

Стадия b) может включать, как минимум, одну из следующих промежуточных стадий b1)-b3):

b1) нагревание адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2), при котором газовый поток (S2) конденсируется внутри адсорбера;

b2) нагревание адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2) вплоть до температуры в интервале от 230 до 270°C без какой-либо конденсации газового потока (S2) внутри адсорбера;

b3) регенерация адсорбера при температуре в интервале от 230 до 270°C путем контакта с газовым потоком (S2), и/или,

причем охлаждение на стадии d) (как определено ниже) понижает температуру адсорбера до 40-60°C.

Предпочтительно стадию g) (как определено ниже) проводят перед стадией b) и стадию e) проводят в то же самое время, как и стадию c) (как определено ниже), при необходимости как и стадию d), и стадия b) включает промежуточные стадии b1), за которой следует b2), за которой следует b3), за которой следует стадия c), за которой следует стадия d).

Конденсация, означающая превращение из газовой в жидкую фазу компонентов, входящих в поток (S2) на стадии b), в частности на стадии b1), обычно имеет место, если как минимум одно место, означающее пространственный элемент, внутри адсорбера, являющееся адсорбентом и/или стенкой адсорбера, имеет температуру, которая ниже температуры точки росы соответствующих компонентов, входящих в газовый поток (S2), присутствующих в этом месте.

Давление в адсорбере, находящемся в регенерационном режиме, определяется давлением потока (S2) в адсорбере.

Давление потока (S2) в адсорбере может быть идентичным или более низким, чем давление потока (S2), как получено на стадии a) и/или если выполняют f).

В одном варианте изобретения адсорбер, подлежащий регенерации на стадии b) и охлаждению на стадии c) и/или d), является частью агрегата, который содержит, как минимум, один другой адсорбер, предпочтительно как минимум один другой адсорбер находится в его рабочем режиме во время регенерации первого адсорбера, и/или каждый адсорбер внутри этого агрегата является идентичным в том, что касается материала адсорбера и/или его операционных режимов.

Предпочтительно рециркулируемый выходящий поток согласно стадии e), в варианте, который подробно описан в предыдущем абзаце, из одного адсорбера может быть повторно применен на как минимум одной из стадий a)-e) в том же самом адсорбере или как минимум в одном другом адсорбере.

После стадии b) выходящий поток, полученный из адсорбера, содержащий газовый поток (S2) и загрязняющие вещества, удаленные из адсорбера, может быть сконденсирован, как минимум частично, предпочтительно путем применения как минимум одного конденсатора и/или как минимум одного холо-

дильника.

Предпочтительно как минимум 70%, более предпочтительно как минимум 80%, еще более предпочтительно как минимум 90% выходящего потока, полученного из адсорбера и содержащего газовый поток (S2) и загрязняющие вещества, удаленные из адсорбера, конденсируют.

В другом варианте способ согласно данному изобретению включает как минимум одну, предпочтительно все опции i)-iii), как определено ниже:

i) скорость нагревания адсорбера не должна превышать 60°C/ч, предпочтительно она не должна превышать 40°C/ч, и/или

ii) температура газового потока (S2) не более чем на 100°C, предпочтительно не более чем на 60°C превышает температуру адсорбера, особенно в течение стадий нагревания b1) и/или b2), и/или

iii) температура газового или при необходимости жидкого потока (S2) не более чем на 100°C, предпочтительно не более чем на 60°C ниже, чем температура адсорбера, особенно в течение стадий охлаждения c) и/или d) (стадии c) и d), как определено ниже).

На стадии c) адсорбер охлаждают путем контакта с газовым потоком (S2), полученным на стадии a), до температуры в интервале от 90 до 150°C.

На не необходимой стадии d) адсорбер охлаждают до температуры ниже 80°C путем контакта с жидким потоком (S2) без предшествующего превращения в газовую фазу.

После того как завершена регенерация адсорбера согласно стадии d), адсорбер может быть переключен на его рабочую моду с питанием его смесью органических соединений, подлежащих очистке.

На стадии e) выходящий поток (S2*) адсорбера, который получен на стадии c), рециркулируют, и/или при необходимости на стадию d), на которую выходящий поток (S2*) рециркулируют, как минимум частично, на как минимум одну из стадий a)-d).

Предпочтительно как минимум 10%, более предпочтительно как минимум 25%, еще более предпочтительно как минимум 50% выходящего потока (S2*) рециркулируют как минимум на одну из стадий a)-d).

На стадии e) выходящий поток (S2*) может содержать >99,5 вес.% потока (S2), предпочтительно выходящий поток (S2*) содержит 100 вес.% потока (S2).

(S2*), рециркулируемый на как минимум одну из стадий a)-d), означает, что (S2*) применяют на соответствующей стадии тем же самым образом, что и (S2).

В другом варианте выходящий поток (S2*), полученный из адсорбера на стадии e),

i) конденсируют с помощью как минимум одного конденсатора и/или холодильника с получением жидкого выходящего потока (S2*) и как минимум частично рециркулируют для повторного использования в виде жидкого потока (S2) на как минимум одной из стадий a) или d), и/или

ii) сжимают, когда еще находится в газовой фазе как минимум одним компрессором для получения газового выходящего потока (S2*) и как минимум частично рециркулируют для повторного использования в виде газового потока (S2) на как минимум одной из стадий b) или c), предпочтительно без предшествующего испарения в испарителе или прохождения через как минимум один расширитель.

Любой конденсатор и/или холодильник, известный специалистам, который подходит для проведения конденсации, может быть применен для конденсации выходящего потока (S2*).

Любой компрессор, известный специалистам, который подходит для проведения сжатия, может быть применен для сжатия выходящего потока (S2*).

Предпочтительно как минимум один компрессор представляет собой струйный компрессор и/или

i) предпочтительно поток (S2), питающий струйный компрессор, имеет давление от 10 до 40 бар, более предпочтительно от 20 до 30 бар, и/или

ii) давление потока (S2), питающего струйный компрессор, на 5-30 бар выше, предпочтительно на 10-20 бар выше, чем давление потока, выходящего из струйного компрессора, и/или

iii) давление потока (S2), подаваемого на вход в расширитель, и давление выходящего из расширителя потока, содержащего поток (S2), составляет 10-40 бар, предпочтительно 20-30 бар.

Способ согласно данному изобретению может включать дополнительную стадию f), проводимую перед стадией a), на которой поток (S1), содержащий как минимум один алкан и как минимум один олефин, гидрируют для получения жидкого потока (S2), содержащего как минимум один алкан и уменьшенное количество как минимум одного олефина по сравнению с количеством в потоке (S1).

Предпочтительно за стадией a) следует стадия b), за стадией b) следует стадия c), за стадией c) следует стадия d) и за стадией d) следует стадия e).

На стадии f), поток (S1) может содержать бутан или бутен, предпочтительно как минимум 96 вес.% бутана, не более чем 4 вес.% бутена.

Поток (S1) может содержать как минимум один алкан и как минимум один олефин, всего как минимум 99 вес.%, более предпочтительно всего как минимум 99,5 вес.%, еще более предпочтительно всего как минимум 99,9 вес.%.

В другом варианте изобретения поток (S1) происходит из органической композиции, которая была очищена ранее тем же самым адсорбером или похожим другим адсорбером во время рабочего режима соответствующего адсорбера.

Предпочтительно в этом варианте, как подробно описано в предыдущих абзацах, олигомеризацию олефинов, предпочтительно димеризацию бутена в октен, и/или стадию дистилляции для отделения бутана от бутена проводят перед стадией f) и после очистки органической композиции, применяющей как минимум один адсорбер в его рабочем режиме.

В другом варианте способ согласно данному изобретению включает как минимум одну, предпочтительно все опции i)-iv), приведенные ниже:

i) перед проведением стадии b) проводят стадию дренирования g) для того, чтобы как минимум частично удалить органическую композицию, которую пропускали через адсорбер во время его рабочего режима, при необходимости органическую композицию, полученную на стадии дренирования g), собирают в устройстве, предпочтительно в буферном баллоне, для того, чтобы пропустить собранный конденсат через адсорбер во время его рабочего режима, и/или

ii) конденсат, полученный на стадии b), включающий поток (S2) и остаток органической композиции, которая не была удалена из адсорбера, когда выполнялось стадия дренирования g), собирают в устройстве, предпочтительно в буферном баллоне для того, чтобы пропустить собранный конденсат через адсорбер во время его рабочего режима.

Предпочтительно как минимум 10 вес.%, более предпочтительно как минимум 30 вес.%, еще более предпочтительно как минимум 40 вес.% органической композиции удаляют во время стадии дренирования g).

Органическая композиция обычно содержит как минимум один олефин, как минимум один алкан и при необходимости как минимум одно соединение, содержащее кислород и/или серу.

Органическая композиция содержит предпочтительно как максимум 80 вес.%, более предпочтительно как максимум 70 вес.%, еще более предпочтительно как максимум 50 вес.% как минимум одного алкана. Предпочтительно как минимум один алкан является бутаном.

Кроме того, органическая композиция содержит предпочтительно как минимум 19 вес.%, более предпочтительно как минимум 29 вес.%, еще более предпочтительно как минимум 49 вес.% как минимум одного олефина. Предпочтительно как минимум один олефин является бутеном.

Органическая композиция, прошедшая через адсорбер, и/или полученная на стадии дренирования g), и/или являющаяся частью конденсата, полученного на стадии b), содержит предпочтительно не более чем 1000 вес.ч./млн соединений, содержащих кислород и/или серу.

Органическая композиция содержит предпочтительно не более чем 1,0 вес.% диенов, предпочтительно бутадиена.

В другом варианте способ согласно данному изобретению включает как минимум одну, предпочтительно все опции i)-iv), как показано ниже:

i) на стадии f) поток (S1) содержит бутан и бутен, предпочтительно как минимум 96 вес.% бутана и не более чем 4 вес.% бутена, и/или

ii) поток (S2) содержит не более чем 1000 вес.ч./млн олефина, предпочтительно не более чем 500 вес.ч./млн олефина, более предпочтительно не более чем 100 вес.ч./млн олефина, предпочтительно олефин представляет собой бутен, и/или

iii) поток (S2) содержит как минимум 99 вес.% как минимум одного алкана, предпочтительно как минимум 99,5 вес.% как минимум одного алкана, более предпочтительно как минимум 99,9 вес.% как минимум одного алкана, предпочтительно алкан представляет собой бутан, и/или

iv) на стадии e) выходящий поток (S2*) содержит >99,5 вес.% потока (S2), предпочтительно выходящий поток (S2*) содержит 100 вес.% потока (S2), и/или

v) как минимум 10% выходящего потока (S2*) рециркулируют на как минимум одну из стадий a)-d).

Фигуры

Фиг. 1-4 иллюстрируют определенные аспекты изобретения. Ради ясности не все применяемые компоненты и варианты показаны на одной и/или всех фигурах. Варианты, показанные на разных фигурах, могут комбинироваться между собой и не исключают включение дальнейших компонентов в пределах изобретения и его детализации.

Фиг. 1 иллюстрирует наиболее базовый агрегат данного изобретения. Поток (S2) проходит через блок испарения/нагрева (БИН) для того, чтобы произошло превращение из жидкой в газовую фазу. После этого адсорбер (А) регенерируют путем контакта с газовым потоком (S2), приходящим из блока испарения/нагрева (БИН), питающим адсорбер, в противоположном направлении по сравнению с направлением прохождения потока (S3). Поток (S3) содержит органическую композицию и соединения, содержащие гетероатомы. Поток (S5) содержит органическую композицию и не содержит соединений, содержащих гетероатомы, или содержит меньшее количество соединений, содержащих гетероатомы, чем поток (S3). Поток (S5) покидает адсорбер (А) на противоположном конце адсорбера (А), от выбранного для введения потока (S3) в адсорбер (А). Потоки (S3) и (S5) присутствуют только в течение рабочего режима.

Поток (S4) содержит как минимум поток (S2) и/или соединения, содержащие кислород и/или серу. Поток (S4) покидает адсорбер (А) во время регенерационного режима на стадии регенерации b) способа данного изобретения, но не во время рабочего режима адсорбера (А). Поток (S4) может покидать адсор-

бер в том же направлении или в противоположном направлении по сравнению с направлением прохождения потока (S3). Предпочтительно поток (S4) покидает адсорбер в течение стадий b), b1), b2) и/или b3) противоположно направлению прохождения потока (S3) и/или во время стадий c) и/или d) согласно направлению движения потока (S3). Поток (S4) может дополнительно содержать (по сравнению с потоком (S2)) также примеси (такие как соединения, содержащие кислород и/или серу), которые были адсорбированы адсорбером из потока (OC2) во время его рабочего режима. (OC2) содержит как минимум один олефин и/или как минимум один алкан и как минимум одно соединение, содержащее кислород и/или серу.

Для охлаждения адсорбера поток (S2), проходящий из блока испарения/нагрева (БИН), проходит согласно направлению движения потока (S3) через адсорбер. Поток (S2*), покидающий адсорбер во время этой стадии как минимум частично направляют обратно в блок испарения/нагрева (БИН) для повторного применения.

На фиг. 2 показан возможный вариант, в котором жидкий поток (S2) получен гидрированием потока (S1). Поток (S1) питают реактор для гидрирования (РГ). Выходящий поток содержит жидкий поток (S2), который направляют в блок испарения/нагрева (БИН).

На фиг. 3 показан более подробно вариант рециркуляции жидкого или газового потока (S2) для повторного применения; газовым или жидким потоком (S2), проходящим из блока испарения/нагрева (БИН), питают во время стадии охлаждения d) согласно направлению движения потока (S3) адсорбер. Жидкий или газовый поток (S2), покидающий адсорбер во время стадии охлаждения d), проходит через блок охлаждения (БО) и направляется обратно в блок испарения/нагрева (БИН) с помощью насоса (Н). Блок охлаждения (БО) содержит, как минимум, один холодильник и/или конденсатор, которые соединены последовательно и/или соединены параллельно между собой.

На фиг. 4 показан другой альтернативный вариант для рециркуляции газового потока (S2*). Вместо конденсирования выходящего потока адсорбера (S2*) перед повторным применением, его направляют в блок испарения/нагрева (БИН), содержащий дополнительно струйный компрессор (СК). Газовый поток (S2*) напрямую соединен с (БИН) через струйный компрессор (СК). Из струйного компрессора (СК) поток (S2) направляют через перегреватель (П1) в адсорбер (А). Кроме того, показан более подробно возможный вариант для блока испарения/нагрева (БИН). Жидким потоком (S2) питают расширитель (Р) и направляют из него напрямую и/или не напрямую через испаритель (И) в струйный компрессор (СК). Давление жидкого потока (S2) обеспечивает энергию для сжатия газового потока (S2*), если применяют струйный компрессор (СК). Однако в тех вариантах, в которых в агрегат не встроен струйный компрессор (СК) или другой компрессор, поток (S2) может проходить, приходя из расширителя (Р) или испарителя (И) напрямую в перегреватель (П1).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регенерации адсорбера, включающий следующие стадии:

- a) превращение потока (S2), содержащего как минимум один алкан, из жидкой фазы в газовую фазу;
- b) регенерация адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2) в интервале температуры от 230 до 270°C;
- c) охлаждение адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2), полученным на стадии a), до температуры в интервале от 90 до 150°C;
- e) рециркуляция потока (S2*), выходящего из адсорбера, как получено на стадии c), при которой выходящий поток (S2*) как минимум частично рециркулируют на как минимум одну из стадий a)-c), причем перед стадией a) осуществляют стадию гидрирования (f) потока (S1), содержащего как минимум один алкан и как минимум один олефин, для того, чтобы получить жидкий поток (S2), содержащий как минимум один алкан и уменьшенное количество как минимум одного олефина по сравнению с количеством в потоке (S1).

2. Способ по п.1, в котором после стадии c) осуществляют стадию d), на которой адсорбер охлаждают до температуры ниже 80°C путем контакта с жидким потоком (S2) без предшествующего превращения в газовую фазу.

3. Способ по п.1 или 2, в котором:

- i) на стадии f) поток (S1) содержит бутан и бутен, предпочтительно как минимум 96 вес.% бутана и не более чем 4 вес.% бутена; и/или
- ii) поток (S2) содержит не более чем 1000 вес.ч./млн олефина, предпочтительно не более чем 500 вес.ч./млн олефина, более предпочтительно не более чем 100 вес.ч./млн олефина, предпочтительно олефин представляет собой бутен; и/или
- iii) поток (S2) содержит как минимум 99 вес.% как минимум одного алкана, предпочтительно как минимум 99,5 вес.% как минимум одного алкана, более предпочтительно как минимум 99,9 вес.% как минимум одного алкана, предпочтительно алкан представляет собой бутан; и/или
- iv) на стадии e) выходящий поток (S2*) содержит >99,5 вес.% потока (S2), предпочтительно выходящий поток (S2*) содержит 100 вес.% потока (S2); и/или

v) как минимум 10% выходящего потока (S2*) рециркулируют на как минимум одну из стадий а)-d).

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором поток (S1) происходит из органической композиции, которая ранее была очищена тем же самым адсорбером или другим подобным адсорбером во время рабочего режима соответствующего адсорбера.

5. Способ по п.4, в котором олигомеризацию олефинов, предпочтительно димеризацию бутена в октен, и/или стадию дистилляции для отделения бутана от бутена проводят перед стадией f) и после очистки органической композиции, использующей как минимум один адсорбер в его рабочем режиме.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором:

i) перед проведением стадии b) проводят стадию дренирования g) для того, чтобы как минимум частично удалить органическую композицию, которую пропускали через адсорбер во время его рабочего режима, при необходимости органическую композицию, полученную на стадии дренирования g), собирают в устройстве, предпочтительно в буферном сосуде, для того, чтобы пропустить собранный конденсат через адсорбер во время его рабочего режима, и/или

ii) конденсат, полученный на стадии b), включающий поток (S2) и остаток органической композиции, которая не была удалена из адсорбера, когда осуществлялась стадия дренирования g), собирают в устройстве, предпочтительно в буферном сосуде, для того, чтобы пропустить собранный конденсат через адсорбер во время его рабочего режима.

7. Способ по любому из пп.2-6, в котором выходящий поток (S2*), полученный из адсорбера на стадии e),

i) конденсируют с помощью как минимум одного конденсатора и/или холодильника с получением жидкого выходящего потока (S2*) и как минимум частично рециркулируют для повторного использования в виде жидкого потока (S2) на как минимум одной из стадий а) или d), и/или

ii) сжимают, когда еще находится в газовой фазе, как минимум одним компрессором для получения газового выходящего потока (S2*) и как минимум рециркулируют для повторного использования в виде газового потока (S2) на как минимум одной из стадий b) или c), предпочтительно без предшествующего испарения в испарителе или прохождения через как минимум один расширитель.

8. Способ по п.7, в котором как минимум один компрессор представляет собой струйный компрессор; и/или

i) поток (S2), питающий струйный компрессор, имеет давление от 10 до 40 бар, предпочтительно от 20 до 30 бар; и/или

ii) давление потока (S2), питающего струйный компрессор, является на 5-30 бар более высоким, предпочтительно на 10-20 бар более высоким, чем давление потока, выходящего из струйного компрессора; и/или

iii) давление потока (S2), подаваемого на вход в расширитель, и давление выходящего из расширителя потока, содержащего поток (S2), составляет от 10 до 40 бар, предпочтительно от 20 до 30 бар.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором стадия b) включает как минимум одну из следующих промежуточных стадий b1)-b3):

b1) нагревание адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2), при котором газовый поток (S2) конденсируется внутри адсорбера;

b2) нагревание адсорбера путем контакта с газовым потоком (S2) вплоть до температуры в интервале от 230 до 270°C без какой-либо конденсации газового потока (S2) внутри адсорбера;

b3) регенерация адсорбера при температуре в интервале от 230 до 270°C путем контакта с газовым потоком (S2) и/или

причем охлаждение на стадии d) понижает температуру адсорбера до 40-60°C,

предпочтительно стадию g) проводят перед стадией b) и стадию e) проводят в то же самое время, как и стадию c), при необходимости, как и стадию d), и стадия b) включает промежуточные стадии b1), за которой следует b2), за которой следует b3), за которой следует стадия c), за которой следует стадия d).

10. Способ по любому из пп.1-3, в котором адсорбент в адсорбере базируется на оксиде алюминия и/или адсорбер может быть применен для адсорбции соединений, содержащих кислород и/или серу, из смеси органических соединений, предпочтительно адсорбер может применяться для адсорбции простых эфиров, спиртов, тиолов, простых тиоэфиров, сульфоксидов, кетонов, альдегидов или их смесей.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором на стадии a) превращение проводят путем нагревания жидкого потока (S2), предпочтительно путем применения как минимум одного испарителя, и/или как минимум одного перегревателя, и/или как минимум одного расширителя.

12. Способ по п.11, в котором:

i) скорость нагревания адсорбера не должна превышать 60°C/ч, предпочтительно она не должна превышать 40°C/ч; и/или

ii) температура газового потока (S2) не более чем на 100°C, предпочтительно не более чем на 60°C превышает температуру адсорбера, особенно в течение стадий нагревания b1) и/или b2); и/или

iii) температура газового или при необходимости жидкого потока (S2) не более чем на 100°C, предпочтительно не более чем на 60°C ниже, чем температура адсорбера, особенно в течение стадий охлаждения c) и/или d).

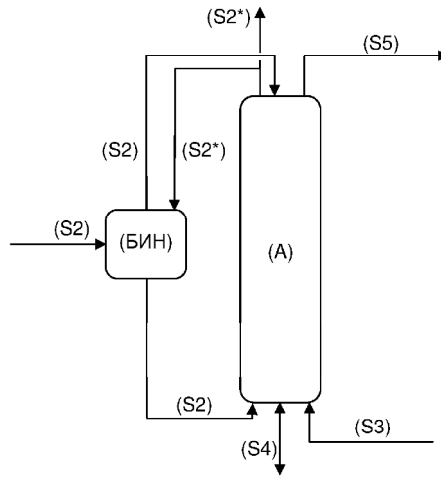
13. Способ по любому из пп.2-12, в котором:

i) после стадии b) выходящий поток, полученный из адсорбера, содержащий газовый поток (S2) и примеси, удаленные из адсорбера, конденсируют, как минимум частично, предпочтительно применяя как минимум один конденсатор и/или как минимум один холодильник; и/или

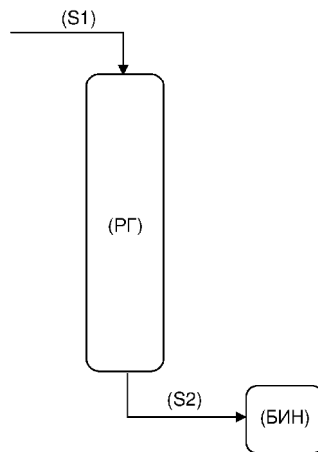
ii) после завершения регенерации адсорбера согласно стадии d) адсорбер переключают в рабочий режим путем питания его органической композицией, подлежащей очистке.

14. Способ по любому из пп.2-13, в котором адсорбер, подлежащий регенерации на стадии b) и подлежащий охлаждению на стадии c) и/или d), является частью агрегата, который содержит как минимум один другой адсорбер, предпочтительно как минимум один другой адсорбер находится в его рабочем режиме во время регенерации первого адсорбера и/или каждый адсорбер внутри этого агрегата является идентичным в отношении материала адсорбера и/или его рабочих режимов.

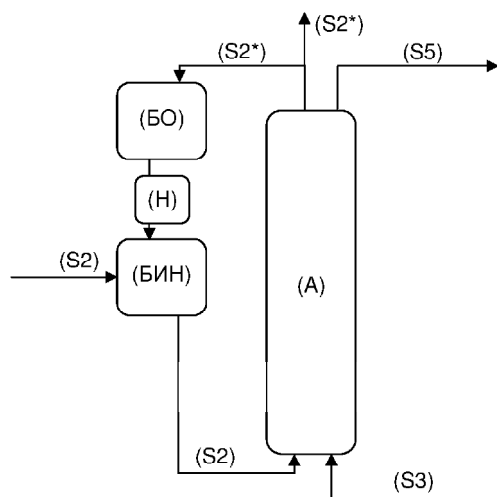
15. Способ по п.14, в котором рециркулируемый выходной поток согласно стадии e) одного адсорбера может быть повторно использован на как минимум одной стадии a)-e) для того же самого адсорбера или как минимум одного дальнейшего адсорбера.



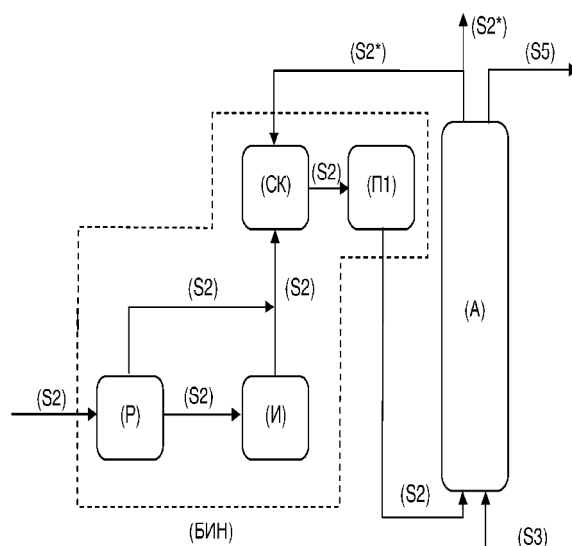
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4