



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102958583 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201180029090. 1

(22) 申请日 2011. 08. 11

(30) 优先权数据

12/859, 166 2010. 08. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/047318 2011. 08. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/024135 EN 2012. 02. 23

(73) 专利权人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 L·布雷斯勒 C·费瑞曼

K·R·克拉克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01D 53/04 (2006. 01)

C10L 3/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101104127 A, 2008. 01. 16, 全文.

CN 1213578 A, 1999. 04. 14, 全文.

WO 2006107349 A1, 2006. 10. 12, 全文.

JP S63270522 A, 1988. 11. 08, 全文.

US 5779768 A, 1998. 07. 14, 全文.

US 5759236 A, 1998. 06. 02, 全文.

EP 1027913 A1, 2000. 08. 16, 全文.

审查员 李凤喜

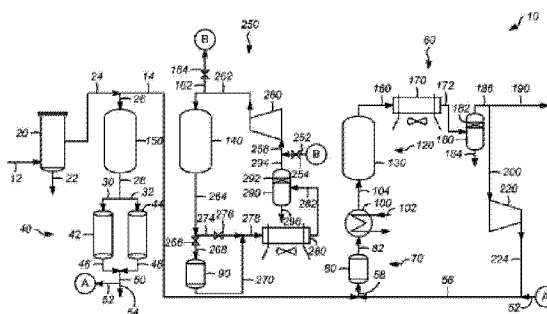
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

提纯天然气并使一个或多个吸附器再生的方法

(57) 摘要

一个典型实施方案可以为通过使用第一和第二吸附器提纯天然气的方法。该方法可包括使包含天然气的进料通过第一吸附器以得到提纯的天然气产物,在加热阶段中使第二吸附器再生,和在冷却阶段使第二吸附器再生。加热阶段可包括分离再生气体中所含的一部分进料,使再生气体进入干燥器中以除去水,然后加热再生气体,并使再生气体进入第二吸附器中以使第二吸附器再生。冷却阶段可包括在开始冷却时将存在于第二吸附器中的至少一部分流体排到干燥器中以从干燥器中的分子筛中解吸水,然后冷却第二吸附器。



CN 102958583 B

1. 通过使用第一和第二吸附器提纯天然气的方法,其包括:
  - A) 使包含天然气的进料通过第一吸附器以得到提纯的天然气产物;
  - B) 在加热阶段中使第二吸附器再生,其中加热阶段包括:
    - 1) 分离再生气体中所包含的一部分进料;
    - 2) 使再生气体进入干燥器中以除去水;
    - 3) 在离开干燥器以后用加热器加热再生气体;和
    - 4) 使再生气体进入第二吸附器中以使第二吸附器再生;和
  - C) 在冷却阶段中使第二吸附器再生,其中冷却阶段包括:
    - 1) 在开始冷却时将第二吸附器中存在的至少一部分流体排到干燥器中以从干燥器中的吸附剂中解吸水;和
    - 2) 通过使再生气体绕过加热器循环而冷却第二吸附器。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中天然气包含至少 70 摩尔%的甲烷和乙烷中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中天然气包含至少 95 摩尔%的甲烷。
4. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中天然气包含不多于 2 摩尔%的二氧化碳。
5. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中天然气包含不多于 0.5 摩尔%的二氧化碳。
6. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中天然气包含不多于 7,500 体积 ppm 的水。
7. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中天然气包含不多于 500 体积 ppm 的水。
8. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中再生气体包含至少 70 摩尔%的甲烷和乙烷中的至少一种。
9. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中再生气体包含至少 95 摩尔%的甲烷。
10. 根据前述权利要求 1 或 2 的方法,其中再生气体包含不多于 2 摩尔%的二氧化碳。

## 提纯天然气并使一个或多个吸附器再生的方法

[0001] 更早国家申请的优先权要求

[0002] 本申请要求 2010 年 8 月 18 日提交的美国申请 No. 12/859, 166 的优先权。

### 发明领域

[0003] 本方法一般性地涉及用一个或多个吸附器提纯天然气并使其再生的方法。

[0004] 相关技术描述

[0005] 可由海上来源得到的天然气可通过用分子筛吸附而提纯。通常, 因为想要吸附多于一种杂质如二氧化碳, 所以使用开环再生。如果存在其它污染物如水, 则闭环再生的使用可能是不理想的, 因为在再生回路中除去这些杂质一般需要过多的清洗量。尽管闭环再生是在吸附器再生的加热阶段期间所推荐的, 但这类闭环系统可能不能提供关于天然气中污染物含量变化的足够灵活性。一般而言, 理想的是从天然气中除去水和 / 或二氧化碳至在随后的加工如液化中不会产生固体和 / 或水合物的程度。

[0006] 发明概述

[0007] 一个典型实施方案可以为使用第一和第二吸附器提纯天然气的方法。该方法可包括使包含天然气的进料通过第一吸附器以得到提纯的天然气产物, 在加热阶段中使第二吸附器再生, 和在冷却阶段使第二吸附器再生。加热阶段可包括分离再生气体中所含的一部分进料, 使再生气体进入干燥器中以除去水, 在离开干燥器以后用加热器加热再生气体, 和使再生气体进入第二吸附器中以使第二吸附器再生。在开始冷却时, 冷却阶段可包括将存在于第二吸附器中的至少一部分流体排到干燥器中以从干燥器中的吸附剂中解吸水, 和通过使再生气体绕过加热器循环而冷却第二吸附器。

[0008] 另一典型实施方案可以为用加热阶段和冷却阶段使用于提纯天然气料流的吸附器再生的方法。该方法可包括在加热阶段和冷却阶段中再生。加热阶段可包括使包含天然气进料的再生气体进入干燥器中以除去水, 使经干燥的再生气体进入加热器中, 和使经加热的再生气体进入正在再生的吸附器中。冷却阶段可包括在冷却开始时使再生气体在再生期间从吸附器返回到干燥器中以使干燥器再生。

[0009] 又一典型实施方案可以为用于从天然气中除去一种或多种组分的吸附器的两级再生方法。该方法可包括在第一方向上用包含天然气进料的再生气体加热吸附器, 和在另一方向上用再生气体冷却吸附器。通常, 在冷却开始时将吸附器中存在的初始流体排到干燥器中以使其中的分子筛再生。

[0010] 本文所公开的实施方案提供用于在吸附器再生的加热阶段期间除去水的干燥器。在加热阶段期间, 各材料或组分如二氧化碳、水和 / 或硫化氢可从吸附器中解吸。此外, 干燥器又可在再生的冷却阶段期间通过在冷却开始时使用吸附器中存在的流体而再生。因而, 闭环再生可用于使产物和 / 或用作再生气体的进料天然气的损失最小化。闭环再生还可通过降低再生期间需要压缩的补充气体的量而使能量损失最小化。

[0011] 定义

[0012] 如本文所用, 术语“料流”可包括各种烃分子如直链、支化或环状烷烃、烯烃、二烯

烃和炔烃,和任选其它物质如气体如氢气,或杂质如重金属,及硫和氮化合物。料流还可包括芳族和非芳族烃。此外,烃分子可简写为  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3 \cdots C_n$ ,其中“n”表示一个或多个烃分子中的碳原子数。此外,上标“+”或“-”可与缩写的一种或多种烃符号一起使用,例如或  $C_3^+$  或  $C_3^-$ ,其包括在缩写的一种或多种烃内。作为实例,缩写“ $C_3^+$ ”意指一种或多种具有 3 个碳原子和 / 或更多碳原子的烃分子。

[0013] 如本文所用,术语“区”可指包括一个或多个设备件和 / 或一个或多个分区的区域。设备件可包括一个或多个反应器或反应容器、加热器、交换器、管、泵、压缩机和控制器。另外,设备件如反应器、干燥器或容器可进一步包括一个或多个区或分区。

[0014] 如本文所用,术语“富含”可意指料流中一种化合物或一类化合物的量一般至少为 50%,优选 70 摩尔 %。

[0015] 如本文所用,术语“实质”可意指料流中一种化合物或一类化合物的量一般至少为 80%,优选 90%,最佳地 99 摩尔 %。

[0016] 如本文所用,术语“吸附剂”和“吸附器”分别包括吸收剂和吸收器,并涉及,但不限于方法如吸收和 / 或吸附。

[0017] 如本文所用,术语“气体”可包括一种或多种气体、液体和 / 或悬浮液形式的固体,例如气溶胶。

[0018] 如本文所用,术语“提纯的天然产物”可指已通过吸附器而除去例如二氧化碳和 / 或水的天然气,并包括经历了随后的加工如颗粒物的过滤的天然产物。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 为典型设备的示意性描述。

[0021] 发明详述

[0022] 参考图 1,用于提纯天然气的典型设备 10 可包括过滤器 20、多个过滤器 40、多个干燥器 70、多个吸附器 120、冷却器 170、分离罐 180、压缩机 220、另一压缩机 260、另一冷却器 280 和另一分离罐 290。一般而言,至少一些设备可包括在加热再生回路 60 中以加热再生阶段和包括在冷却再生回路 250 中以冷却再生阶段。尽管设备 10 可包括两个干燥器,即第一干燥器 80 和第二干燥器 90,并包括三个吸附器,即第一吸附器 130、第二吸附器 140 和第三吸附器 150,但也可使用另外的干燥器和 / 或吸附器。一般而言,各吸附器 130、140 和 150 经历三个阶段,即吸附阶段、加热再生阶段和冷却再生阶段。如所示,图中的工艺流程线可互换地称为例如管线、管、进料、料流、产物、份数或部分。

[0023] 天然气可用作设备 10 的进料 12。通常,进料 12 可包含一种或多种  $C_1$ - $C_6$  烃,优选一种或多种  $C_1$ - $C_2$  烃。一般而言,天然气包含至少 70 摩尔 % 的一种或多种  $C_1$  和  $C_2$  烃如甲烷和乙烷,优选至少 90%,最佳地 95 摩尔 % 的甲烷。除烃外,天然气还可包含氮气、二氧化碳和水。天然气可包含基于天然气的摩尔量不多于 3 摩尔 %,优选不多于 2 摩尔 % 的氮;不多于 2 摩尔 %,优选不多于 1.0 摩尔 %,更优选不多于 0.5 摩尔 %,最佳地不多于 0.2 摩尔 % 的二氧化碳;和基于天然气的体积不多于 7,500 体积 ppm,优选不多于 500 体积 ppm 的水。天然气可由天然来源如一个或多个井,或合成来源如一个或多个气化器或填埋场得到。

[0024] 通常,进料 12 可以在 10-70 °C,优选 10-40 °C 的温度和 600-12,000kPa,优选 600-6,000kPa 的压力下。通常,设备 10 中的压力可以是相对恒定的。

[0025] 可将进料 12 供入过滤器 20 中,所述过滤器在该典型实施方案中可以为聚结器 20。

聚结器 20 可从可以为气相的进料 12 中除去液体。一般而言,液体作为冷凝物流 22 离开聚结器 20。进料 12 的其余部分可进入管线 24 中,一部分,通常实质部分可经由管线 26 进入多个吸附器 120 的第三吸附器 150 中,且另一部分可进入管线 14 中,如下文所述。第三吸附器 150 可从进入第三吸附器 150 中的进料中除去水和二氧化碳。

[0026] 多个吸附器 120 如第三吸附器 150 可含有任何合适的吸附剂或吸附剂组合以对水和二氧化碳具有所需选择性。合适的吸附剂可包括一种或多种结晶分子筛、活性炭、活性粘土、硅胶、活性氧化铝及其组合,例如 US5,089,034 中所公开的。分子筛包括例如各种形式的硅铝磷酸盐和铝磷酸盐,例如 US 4,440,871 和 US 4,310,440 中所公开的。

[0027] 可用作吸附剂的沸石包括菱沸石,也称为沸石 D,斜发沸石,毛沸石,八面沸石,也称为沸石 X 和沸石 Y,碱沸石 (ferrierite)、丝光沸石、沸石 A 和沸石 P。可适用的其它沸石可以为具有高二氧化硅含量的那些,即二氧化硅:氧化铝比大于 10 的那些。典型沸石公开于例如 US 4,061,724、US4,073,865、US 4,775,396 和 US 4,935,580 中。

[0028] 通常,理想的是用粘合剂使结晶分子筛聚集。合适的粘合剂可包括一种或一种金属氧化物、粘土、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆及其混合物。粘土粘合剂可以是优选的,典型的粘土粘合剂可包括绿坡缕石、高岭土、高纳膨润土 (volclay)、海泡石、坡缕石 (polygorskite)、高岭石、膨润土、蒙脱土、伊利石和绿泥石。

[0029] 第三吸附器 150 可如上文所公开在任何合适的温度和压力下操作。吸附期间的温度可以为 0-70°C,优选 15-50°C。一般而言,吸附温度在烃露点或水合物形成温度以上。通常,进料气以一般向下流方向通过第三吸附器 150。

[0030] 提纯的天然气产物可在管线 28 中离开吸附器。管线 28 可分成管线 30 和 32,且提纯的天然气产物可进入包括第一过滤器 42 和第二过滤器 44 在内的多个过滤器 40 中以从提纯的天然气产物中除去一种或多种直径大于例如 10 微米的颗粒物。过滤的产物气体可经由管线 46 和 48 从相应的过滤器 42 和 44 中离开并在管线 50 中结合。在另一典型实施方案中,过滤器 42 和 44 可交替地操作,其中一个过滤器除去颗粒,另一过滤器离线。一部分可如下文所述在管线 52 中分离,另一部分可作为产物在管线 54 中回收。产物气体然后可以在合适条件下用于随后方法如液化。

[0031] 经由管线 52 在“A”处提供的一部分过滤的产物气体可与如下文所述来自管线 224 的再循环再生气体在管线 56 中结合。管线 14 中的气体和管线 56 的结合气体可传输到加热再生回路 60 中以使一个或多个吸附器再生。因此,再生气体可包含与管线 224 中的再循环再生气体结合并与来自管线 14 的一部分进料气结合的来自管线 52 的提纯的天然气产物。特别地,再生可在加热再生回路 60 中和在冷却再生回路 250 中发生。随后,气体在管线 58 中结合并进入多个干燥器 70 的第一干燥器 80 中。各干燥器 80 和 90 可独立地具有吸附剂如分子筛,如以上关于多个吸附器 120 所述。第一干燥器 80 可从结合气体中除去水以提供适于再生的气体。一般而言,第一干燥器 80 可将水的量降至基于管线 82 中的气体体积不多于 10 体积 ppm,优选 0.1 体积 ppm 水。其后,气体可离开第一干燥器 80 并进入管线 82 中。

[0032] 管线 82 中的再生气体可进入加热器 100 中,所述加热器使用任何合适的热源,例

如炉、电热器、换热器或其任何组合。作为实例,换热器可使用任何合适的加热流体料流 102,例如加压料流,其后可以是随后的加热器如电热器。经加热的气体可在管线 104 中以 120-320℃,优选 120-300℃ 的温度离开。压力一般为如上所述的。

[0033] 作为吸附阶段中进入第一吸附器 130 中的气体,气体可以通常以另一或相反方向如向上流进入多个吸附器 120 的第一吸附器 130 中。在加热阶段期间,气体通过随时间递增地升高第一吸附器 130 的温度通常直至达到预定温度设定点而使第一吸附器 130 再生。当达到所需升高的温度时,不可冷凝的污染物如二氧化碳和 / 或水从吸附剂中释放。其它组分也可被解吸,例如硫化氢。一般而言,一部分进料 12 因为升高的再生温度和加热再生回路 60 中循环的相当高含量的二氧化碳而可用作再生气体。通常,气体可以一般向上流方向进入吸附器 130 中。

[0034] 包含污染物的气体可离开第一吸附器 130 并进入管线 160 至冷却器 170 中,所述冷却器可以为单一空气冷却器 170,任选其后是另一交换器如工艺或冷却水交换器。空气冷却器 170 可降低离开吸附器的气体的温度以将较重烃和水冷凝。气体可离开空气冷却器 170 进入管线 172 至分离罐 180 中。

[0035] 分离罐 180 可含有除雾器 182,其具有用于排出冷凝物,通常包括水的管线 184 和用于除去气体的管线 186。管线 186 中的气体可分成管线 190 中的清洗料流和管线 200 中的再循环再生气体。可将管线 200 中的气体供入压缩机 220 的抽气机中并在管线 224 中排出。如上所述,排出的气体可与管线 14 中的进料气和管线 52 中的过滤的天然气产物结合以包含再生气体。

[0036] 当第一吸附器 130 经受再生的加热阶段时,第二吸附器 140 可经受再生的冷却阶段。因此,当第二吸附器 140 经受加热阶段时,它可经受冷却阶段以代替在吸附阶段条件下的吸附器,如通过第三吸附器 150 描述的。

[0037] 在冷却开始时,离开第二吸附器 140 的经加热的气体可通过通过管线 162 而进入歧管中并通过打开的阀 164 至“B”。气体然后可通过管线 252 并通过打开的阀 254。接着,气体可进入冷却再生回路 250 中的压缩机 260 中。当加压时,冷却气体可通过管线 262 进入第二吸附器 140 中。起初,热流体,通常为气体,可存在于来自再生的加热阶段的第二吸附器 140 中。气体可向下通过第二吸附器 140 进入管线 264 中。在该典型实施方案中,与加热阶段相比,进入第二吸附器 140 中的气体可以为另一或相反方向,例如一般向下流。起初,阀 276 可以关闭,且阀 266 可以打开。热气体可通过管线 268 进入第二干燥器 90 中。一般而言,第二干燥器 90 用于在再生的加热阶段期间从吹扫气体中除去水。将热气体从第二吸附器 140 中推送出可将水从第二干燥器 90 中的筛中解吸到管线 270 中。其后,气体可从管线 278 进入冷却器 280 中,所述冷却器可以为空气冷却器 280。任选,空气冷却器 280 之后可以为另一交换器,例如工艺或冷却水交换器。

[0038] 空气冷却器 280 可冷却可进入管线 282 至分离罐 290 中的气体。分离罐 290 可含有除雾器 292 并提供管线 296 中的冷凝物,通常为水,和进入管线 294 中的气体。气体可进入管线 258 至压缩机 260 中并在闭环中再循环,使材料和能量损失最小化。

[0039] 当气体循环时,温度为 10-70℃ 的冷却气体可从第二吸附器 140 进入第二干燥器 90 中。当第二干燥器 90 冷却时,阀 266 可关闭且阀 276 可打开以通过使气体通过管线 274 而绕过第二干燥器 90 以加速第二吸附器 140 的冷却和使能量消耗最小化。当冷却阶段完

成时,第二吸附器 140 可适于吸附以产生提纯的天然气产物。

[0040] 尽管描述了各个设备件,例如加热器、冷却器、容器和旋转机器,但应当理解这类描述可以指多个任选变化类型的该设备。作为实例,描述的空气冷却器可表示多个冷却器如空气、工艺和冷却水交换器。

[0041] 没有进一步描述,相信本领域技术人员可使用先前的描述,最完整程度地使用本发明。因此,前述优选的具体实施方案应理解为仅是说明性的,且不以任何方式限制公开内容的其余部分。

[0042] 在前文中,除非另外指出,所有温度以℃描述,所有份和百分数以重量计。

[0043] 从先前描述中,本领域技术人员可容易地确定本发明的主要特征,且可不偏离其精神和范围地作出本发明的各种变化和改进以使它适于各种用途和条件。

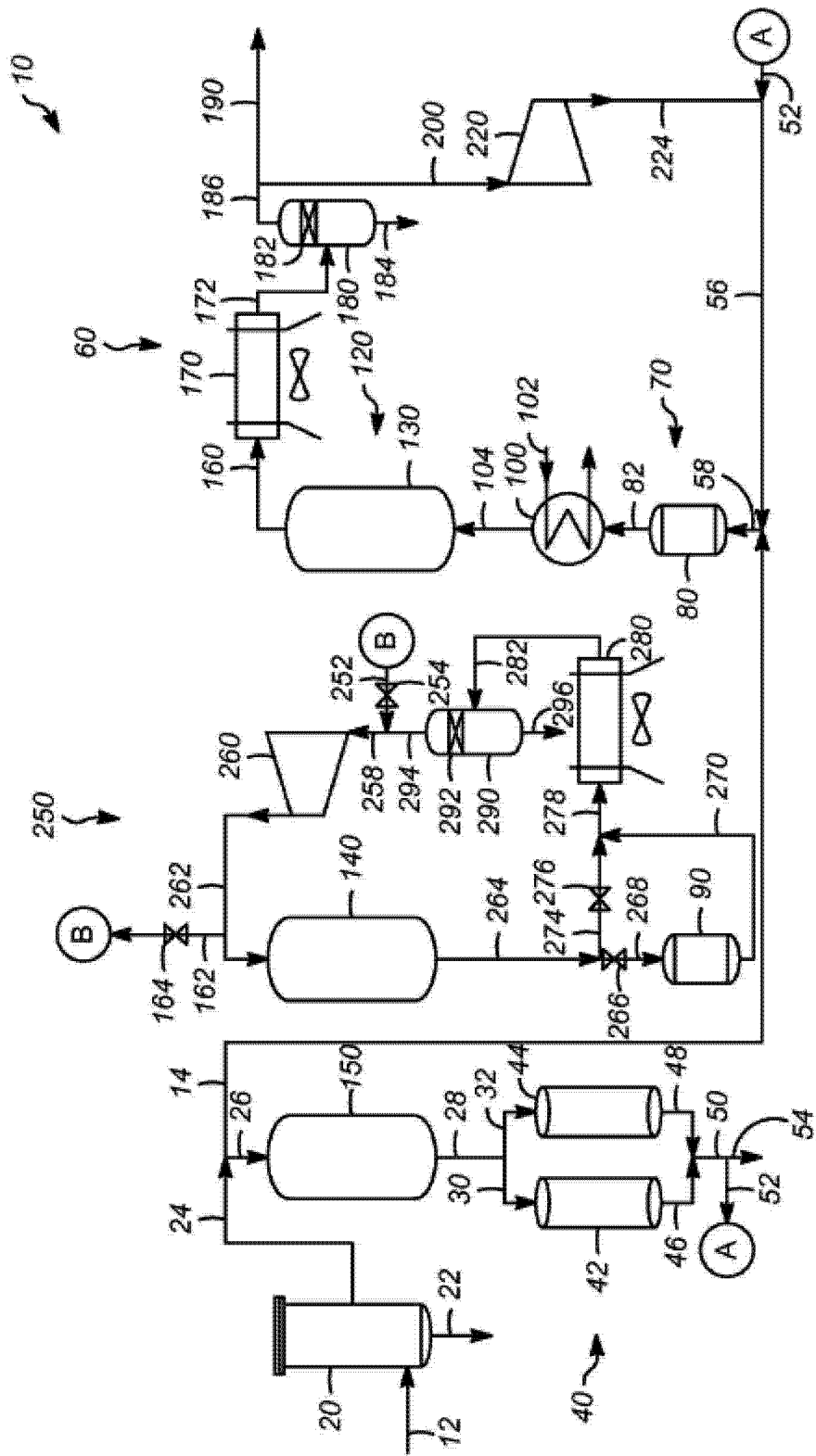


图 1