

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 11/04

//C10G70/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98813860.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161308C

[22] 申请日 1998.12.29 [21] 申请号 98813860.3

[30] 优先权

[32] 1998.1.6 [33] US [31] 09/003432

[86] 国际申请 PCT/US1998/027700 1998.12.29

[87] 国际公布 WO1999/035110 英 1999.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.5

[71] 专利权人 ABB 拉默斯环球有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 C·苏穆纳 V·T·韦

J·J·克劳福德 S·J·斯坦利

R·J·麦纳布

审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

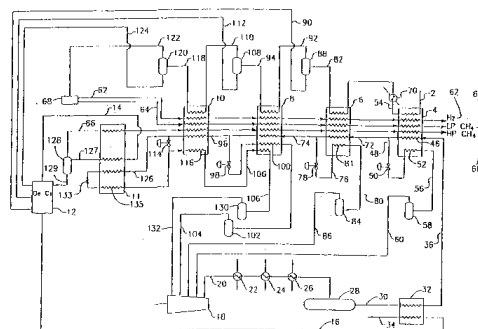
代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 乙烯装置的冷冻系统

[57] 摘要

一种乙烯装置冷冻系统, 采用低压脱甲烷塔(12)和含甲烷-乙烯或甲烷-乙烷混合物的二元冷冻剂(20)。该冷冻组成可沿整个系统保持恒定, 或者可采用分离器(88、108、120、128)将冷冻剂分为富甲烷二元冷冻剂(140)和富乙烯或富乙烷二元冷冻剂(142)。



1. 在由含氢、甲烷、乙烯和其他 C_2 以及更重烃类的进料气体生产乙烯的方法中，其中所述方法包括在低于 2.41 MPa 的压力下操作的脱甲烷塔且其中所述进料气体由一种冷冻系统冷却，一种在所述冷冻系统中采用二元冷冻剂来冷却所述进料气体的方法，包括下列步骤：甲烷与乙烯或甲烷与乙烷的混合物经过压缩产生一种二元冷冻剂，所述二元冷冻剂通过一系列热交换器逐步膨胀和冷却，所述逐步冷却的二元冷冻剂与所述进料气体在所述热交换器中逐步进行热交换接触从而冷却，并借此分离出所述氢和一部分所述甲烷，并产生浓集了所述乙烯和其他 C_2 以及较重烃类的液态脱甲烷塔进料流，将所述液态脱甲烷塔进料流喂入到所述低压脱甲烷塔中，并产出主要由甲烷组成的总脱甲烷塔塔顶流，所述总脱甲烷塔塔顶流与所述逐步冷却的二元冷冻剂进行接触，并分离出脱甲烷塔回流流，以及净脱甲烷塔塔顶流，将所述脱甲烷塔回流流返回到所述脱甲烷塔中。
2. 在权利要求 1 的方法中，其中所述净脱甲烷塔塔顶流与所述进料气体在所述热交换器中进行热交换接触。
3. 在权利要求 1 的方法中，其中从通过在所述热交换器中冷却的所述进料气体中分离出来的所述氢与所述甲烷的所述部分，进行低温分离，产出氢气流和甲烷流，其中所述氢气流和甲烷流各自在所述热交换器中与所述进料气体进行热交换接触。
4. 在权利要求 1 的方法中，其中所述二元冷冻剂通过一系列热交换器逐步膨胀和冷却的过程包括下列步骤：所述二元冷冻剂流经所述热交换器之一，所述二元冷冻剂的一部分在通过所述一个热交换器之后进行膨胀，所述膨胀部分反向流过所述一个热交换器，而所述二元冷冻剂的其余部分则送入并流经所述热交换器中的下一个，继而重复下述所述步骤，即，使又一部分膨胀，然后所述又一部分反向流过所述热交换器。
5. 在权利要求 4 的方法中，其中所述二元冷冻剂的诸所述部分在反向流过所述热交换器之后，返回到所述二元冷冻剂的压缩步骤中。
6. 在权利要求 1 的方法中，其中从每台所述热交换器分离出来的所述脱甲烷塔进料流各自喂入到所述脱甲烷塔的不同级中。

7. 在权利要求 1 的方法中, 还包括所述二元冷冻剂分离为富甲烷二元冷冻剂和富乙烯或富乙烷二元冷冻剂的步骤, 其中所述逐步冷却的二元冷冻剂与所述进料气体之间逐步接触的所述步骤包括下列步骤: 所述进料气体与所述富甲烷二元冷冻剂和所述富乙烯或富乙烷二元冷冻剂各自的流在所述热交换器中进行接触。

8. 在权利要求 7 的方法中, 还包括所述富甲烷二元冷冻剂分离为第 2 富甲烷二元冷冻剂和第 2 富乙烯或富乙烷二元冷冻剂的步骤, 且其中所述的所述进料气体的接触步骤还包括下列步骤: 所述进料气体与所述第 2 富甲烷二元冷冻剂和所述第 2 富乙烯或富乙烷二元冷冻剂各自的流也进行接触。

9. 在权利要求 7 的方法中, 其中甲烷与乙烯或甲烷与乙烷的所述混合物的压缩步骤包括压缩成液-汽混合物的步骤, 且其中所述液-汽混合物又被分离成所述富甲烷二元冷冻剂和所述富乙烯或富乙烷二元冷冻剂。

乙烯装置的冷冻系统

发明背景

5 本发明涉及提供乙烯装置冷却之需的冷冻系统。更具体地说，本发明涉及采用包含甲烷-乙烯混合物的二元冷冻剂来冷却乙烯装置。

乙烯装置需要利用冷冻从裂化炉流出物中分离出需要的产物。通常，采用 C_3 冷冻剂，一般为丙烯，以及 C_2 冷冻剂，典型的为乙烯。一般而言，尤其是在采用要求较低温度的低压脱甲烷塔的系统，还常
10 常使用单独的甲烷冷冻系统。于是，需要 3 个单独的冷冻系统，从最低温度到最高温度串联布置。需要 3 台压缩机和驱动系统，再配上吸入罐、单独的交换器、管线等等。还有，甲烷冷冻循环常常需要往复压缩机，这又会部分地抵消因采用低压脱甲烷塔而带来的任何基本投资上的节省。

15 混合的冷冻剂系统在工业上已问世几十年了。在这样的系统中，设置采用多组分的单一冷冻系统，以便在较宽温度范围提供致冷，因此，一套混合冷冻系统就能代替多个纯组分串联的冷冻系统。这样的冷冻系统已在基本负荷液态天然气装置中得到广泛应用。已见到有关在乙烯装置设计中应用混合冷冻系统的文章，但是由于冷冻剂中存在
20 多种组分，它们在操作上都很复杂。而且，当丙烯冷冻压缩机循环温度等于或高于 -40°C 时它们的效率较低。

发明概述

因此，本发明的目的是提供一种乙烯装置用的简化冷冻系统，具有以甲烷和乙烯，或者替代地甲烷和乙烷，的混合物作为二元冷冻剂
25 的低压脱甲烷塔，以串联配合丙烯，或替代地丙烷，冷冻系统一起工作。该系统可代替传统装置中配合丙烯冷冻系统使用的单独的甲烷和乙烯冷冻系统。该冷冻剂的组成可沿整个系统保持恒定，或者可采用分离器将二元冷冻剂部分闪蒸，从而分为富甲烷流和富乙烯流，用于在一个或多个热交换器中的独立的循环。本发明冷冻系统的目的、布置和优点在研读了下面的描述之后将变得更加清楚。
30

附图简述

图 1 是部分乙烯装置的示意流程图, 说明本发明冷冻系统的一种实施方案。

图 2 是类似于图 1 的示意流程图, 但用于说明本发明的一种替代实施方案。

5 图 3 是说明图 2 实施方案的一种变换方案的示意流程图。

优选实施方案描述

本发明涉及一种乙烯装置, 其中裂解气体首先接受脱甲烷和氢气处理, 随后按已知方式加工以生产和分离出乙烯和丙烯以及一些其他副产物。乙烯装置通过低温冷凝和分馏实现气体分离的过程要求宽温度范围致冷。涉及乙烯装置冷冻系统的基本投资可占到整个装置投资的相当大一部分。因此, 在冷冻系统的基本投资上的节约将显著影响整个装置的成本。

带高压脱甲烷塔的乙烯装置操作在高于 2.758 MPa(400 psi) 的压力下, 并可通过纯组分乙烯的致冷作用而冷凝, 从而产生塔顶回流。此种系统的脱甲烷塔顶部温度一般介于 $-85^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ 。大约 -101°C 的乙烯致冷作用通常用于对塔顶冷凝器的冷却。在低于 2.758 MPa 的压力下, 塔顶温度通常都太低, 以致不宜使用乙烯冷冻, 除非采用真空。然而, 这是不理想的, 因为基本投资将增加而且空气漏入到系统中的潜在危险将导致安全隐患。

20 本发明涉及低压脱甲烷塔和二元冷冻剂体系的应用。为实现本发明的目的, 低压脱甲烷塔操作在低于约 2.41 MPa(350 psi), 一般介于 0.345 ~ 1.034 MPa(50 ~ 150 psi), 其间塔顶温度介于 $-200 \sim -235^{\circ}\text{C}$ 。低压脱甲烷塔的优点是, 装置总功率要求较少, 装置总基本投资较少, 而缺点是, 要求的冷冻温度较低, 因此迄今为止需要单独的甲烷冷冻压缩机。

25 本发明的二元冷冻剂包含甲烷与乙烯的混合物。甲烷对乙烯的比例将取决于乙烯装置的裂解原料、裂解深度、冷却系列压力(chilling train pressure), 以及冷冻剂的性质等因素, 然而一般介于 10:90 ~ 50:50, 更可能介于 20:80 ~ 40:60。甲烷与乙烯或甲烷与乙烷二元冷冻剂配合丙烯或丙烷冷冻系统的使用, 为带有低压脱甲烷塔的乙烯装置提供所要求的冷冻负荷及温度, 同时避免对 3 种单独的甲烷、乙烯

和丙烯冷冻剂的需要。

二元冷冻剂将不用在高压脱甲烷塔中，因为不需要提供这样深度的冷冻。没有必要用二元冷冻系统作为纯组分乙烯冷冻系统的简单替代物。这只能导致成本更高、更复杂。已有人建议用混合的冷冻系统代替乙烯和丙烯这2个冷冻系统，然而，它们要求至少1种比乙烯轻的组分，例如甲烷。因此，它将至少是三元体系。通常更经济的做法是再使用一种比丙烯重的组分，例如C₄组分，这样一来系统通常将成为四元冷冻剂系统了。

本发明的目的是为从进料气体(裂解气体)中大致分离出氢气和甲烷提供所需要的冷冻，并提供脱甲烷塔的进料。参见图1所示本发明的实施方案，进料气体2，即按要求进行调节的并冷却的裂解气体，其具有介于约-35~-37℃的典型温度以及约3.45 MPa(500 psi)典型压力，此时一般将已经出现部分液化。

进料气体2在热交换器4、6、8和10中由本发明的冷冻系统逐步冷却并正如下面将解释的，发生分离，生成脱甲烷塔进料。热交换器4、6、8和10一般为铜焊的铝质交换器，亦称为板翅(platefin)或芯式交换器，并可物理地组合成较少的单元，或者扩展为较多的单元数目。在脱甲烷塔12中，C₁和更轻的组分，主要是甲烷和氢气，与C₂和更重的组分彼此分离。从脱甲烷塔12出来的净塔顶物14用作冷冻系统中的冷却流，正如下文将解释的。从脱甲烷塔出来的塔底物16也可用作冷冻系统另一部分中的冷却流，下文也将解释。

现在转向冷冻系统本身，二元冷冻剂，如同前面所提到的，以甲烷与乙烯混合物的形式由冷冻压缩机18压缩到高达约3.0~4.0 MPa的压力。下面给出的表格中，列出本发明一种实施例的具体温度和压力。压缩的二元冷冻剂20在22和24中，受到例如冷却水或其它冷物流的冷却，并进一步在26，例如由丙烯冷冻剂冷却到约-30~-40℃的温度。液态二元冷却剂被收集在接受器或收集器28中。

冷却剂30从受槽28出来，可在32中与来自脱甲烷塔12的塔底物16或者其他在此受到加热的冷物流进行热交换从而进一步降温。脱甲烷塔塔底物从热交换器32的34处出来，送往传统生产和分离乙烯、丙烯及其他副产物的脱乙烷塔。

从热交换器 32 出来的二元冷冻剂 36, 随后送往一系列热交换器 4、6、8、10 以及 11 当中的第 1 个。热交换器 4~10 对来自裂解炉的进料气体实施冷却。热交换器 11 向脱甲烷塔提供回流。

首先来看热交换器 4, 二元冷冻剂 36 流过热交换器盘管 46 从而受到冷却。随后, 部分二元冷冻剂作为 48 排出, 其温度通过膨胀阀 50 的减压作用而下降。该冷却的二元冷冻剂部分, 随后再反向通过热交换器盘管 52。膨胀阀 50 根据在热交换器 4 中受到冷却的进料气流 54 的温度来控制, 从而控制热交换器盘管 52 中冷冻剂的温度。热交换器盘管 52 中的二元冷冻剂吸热并蒸发, 进而过热到比进来的流 36 低 1~5℃ 的温度。蒸发的二元冷冻剂 56 从盘管 52 出来, 进入到吸入罐 58 中, 由此, 冷冻剂蒸汽流 60 喂入到二元冷冻剂压缩机 18 中。吸入罐 58 以及下面将提到的其他吸入罐 84、102 和 130, 仅用来分离出在失常状态下可能存在的任何液体, 以防止可能对压缩机造成的损坏。在系统正常操作期间不需要它们。

二元冷冻剂之所以首先通过热交换器 4 接受冷却, 然后再在 50 中闪蒸, 是为了降低固定闪蒸压力下闪蒸出的蒸汽百分率。这样, 经闪蒸后的液体将变得更冷, 故可提供在更冷的温度下的更强的致冷作用。在纯组分冷冻剂的情况下, 对任何给定闪蒸液体压力而言, 闪蒸液体温度是固定的, 因此, 闪蒸前进行冷却将得不到任何净收益。同样的原理适用于其他热交换器 6、8、10 和 11。

在热交换器 4 以及其他热交换器 6、8 及 10 中的进一步冷却是由物流 62、64 和 66 提供的, 它们分别是氢气、低压甲烷和高压甲烷的低温流。这些低温流 62、64 和 66 来自低温氢/甲烷分离系统 68 以及脱甲烷塔 12 的塔顶物 14。净塔顶物 66 还可为当作脱甲烷塔回流冷凝器的热交换器 11 提供冷却。

冷却后的进料气体 54 可进一步在 70 中冷却并喂入到下一个热交换器 6 中。交换器 70 中的冷却可以是脱甲烷塔 12 的再沸和中间再沸 (interboiling) 作用。从热交换器 4 出来的其余冷却的二元冷冻剂 72 还喂入到下一个热交换器 6 中。该热交换器 6 的操作方式与热交换器 4 相同, 只是这时所有相关的温度都更低, 包括进入的二元冷冻剂流 72、流出的二元冷冻剂流 74、膨胀阀 78 以后的二元冷冻剂流 76、从

盘管 81 出来的蒸发二元冷冻剂流 80 以及流出的进料气体流 82 的温度。蒸发的二元冷冻剂 80 喂入到吸入罐 84, 再作为 86 喂入到二元冷冻压缩机 18。

5 进料气体流 82 喂入到分离器 88 中, 在其中, 冷却的进料气体分离成挥发性较小的脱甲烷塔进料流 90, 以及挥发性较大的顶部流 92, 后者这时已含有进一步浓缩的甲烷和氢。顶部物 92 和二元冷冻剂 74 流入下一个热交换器 8, 在此, 继续相同方式的冷却过程, 从而产生进一步冷却的进料气体 94 和二元冷冻剂 96。一部分二元冷冻剂再次流过膨胀阀 98 和盘管 100, 进入到吸入罐 102 中。然后, 蒸汽 104
10 喂入到二元冷冻剂压缩机 18 中。热交换器 8 还可利用来自热交换器 10 的蒸发二元冷冻剂流 106 进一步冷却。

从热交换器 8 出来的进料气体 94 喂入到分离器 108 中, 在此, 挥发性较大的组分作为 110 从顶部排出, 并喂入到热交换器 10 中。此时, 该顶部物中所含氢气和甲烷已得到更进一步浓缩。从分离器 108
15 出来的底部物作为 112 喂入到脱甲烷塔 12 中。

在热交换器 10 中, 冷却过程依靠又一部分二元冷冻剂经由膨胀阀 114 的膨胀以及盘管 116 中的蒸发而继续进行, 从而产生前面所提到的二元冷冻剂流 106。流出的进料气体 118 喂入到分离器 120 中, 现在, 分离器中的顶部物 122 已经主要是氢气和甲烷了。顶部物 122
20 喂入到氢气/甲烷分离系统 68 中, 在此, 氢气与甲烷经过低温分离产出氢气流 62 和低压甲烷流 64。从分离器 120 出来的底部物作为 124 喂入到脱甲烷塔 12 中。这时, 剩余的二元冷冻剂流 126 在热交换器 11 中被脱甲烷塔净塔顶物 66 进一步冷却。二元冷冻剂流 126 在 133 中膨胀并反向通过热交换器 11 中的盘管 135, 准备与来自阀 114 的冷冻剂混合。
25

从脱甲烷塔 12 出来的总塔顶流 14 进入到热交换器 11 中, 在此, 它部分地冷凝。该部分冷凝的物流 127 流入到分离器 128 中。从分离器 128 出来的液体 129 返回到脱甲烷塔 12 中作为回流。从分离器 128 出来的顶部物 66, 这时已是净脱甲烷塔塔顶物, 主要含甲烷, 通过反
30 向流经热交换器 11、10、8、6 及 4 而被再加热。脱甲烷塔 12 备有典型的再沸器和塔板间的中间再沸器(未表示出)。脱甲烷塔的塔底物 16

是 C_2 以及更重组分。再沸以及中间再沸一般依靠进料气体的冷却作用，例如通过热交换器 70 实现。

流 106 进入到吸入罐 130，然后作为 132 进入到二元冷冻剂压缩机 18 中。虽然图 1 表示出 4 台热交换器 4、6、8 和 10，然而，这些
5 热交换器的数目可根据任何具体乙烯工艺，特别是具体进料气体情况作出变更。下表给出作为本发明一个具体实施方案，在图 1 所示工艺流程中的，各个点处的，包括脱甲烷塔系统的二元冷冻剂以及进料气体（工艺气体）的温度和某些压力：

二 元 冷 冻 剂	部位	T - °C	压力 - MPa
	28	-37	4.5
	58	-48	1.6
	84	-65	0.8
	102	-75	0.5
	130	-106	0.02
工 艺 气 体	66	-133	0.6
	2	-37	3.5
	62	-135	---
	92	-72	---
	110	-91	---
	122	-132	---

10

本发明二元冷冻剂系统的某些优点已在上面提到，包括压缩机系统数目减少，以及能采用任何离心或轴流压缩机来代替甲烷往复压缩机。另一个优点是，二元冷冻剂的组成比包含 3 或更多组分的更复杂的混合冷冻剂更容易维持。这在系统发生差错或受到干扰，导致冷冻
15 剂放空的情况下表现得尤其明显。放空过程造成冷冻剂中轻组分比重组分损失得更多。这使组分比例改变，一旦重新开车必须予以矫正。冷冻剂组成越复杂，比例矫正起来越困难。

在图 1 表示的本发明方法中，冷冻剂组成沿全过程维持恒定。然

而在图 2 表示的本发明替代方案中,将出现二元冷冻剂分离为二元富甲烷流和二元富乙烯流。

图 2 仅大致表示出图 1 中修改过的部分,图中有一个膨胀阀 136 设置在管线 36 中。二元冷冻剂压力下降,于是一部分蒸发。液体部分和蒸汽部分在闪蒸罐 138 中分离,借此,蒸汽部分 140 将富含甲烷,而液体部分 142 将富含乙烯或乙烷。在该图 2 的实施方案中,富甲烷流 140 流过全部热交换器 4、6、8 和 10,然后在 144 处,一部分膨胀并作为流 146 反向流过全部热交换器 10、8、6 和 4。离开热交换器 10 的流 140 的另一部分 126 在交换器 11 中冷却,在 133 中膨胀并反向流过交换器 11,然后在交换器 10 的进口与流 146 汇合。流出的富甲烷二元冷冻剂流 146,随后将返回到压缩机 18 的第 1 级。富乙烯流 142 的处理与图 2 中二元冷冻剂流有些相似,即,在流过头 3 个热交换器中每一个之后,分别排出一部分——148、150 和 152 并在 154、156 和 158 中膨胀。膨胀的部分随后分别反向流过这些热交换器中一个或多个,从而产出流出的富乙烯或富乙烷二元冷冻剂流 160、162 和 164,它们再返回喂到适当的压缩机级中。

图 2 中二元冷冻剂发生分离的方案优点是,对压缩机出口处的任何给定二元冷冻剂组成来说,压缩机能够以较高的压力吸入。吸入压力之所以较高,是因为冷冻剂组成中富含甲烷,因此在固定冷冻剂温度的条件下,压力将比较高。这就是说,压缩机的压缩比较低,这将导致压缩机成本的降低。

图 2 的一个变换方案是在管线 36 中不设阀门 136。这时,管线 36 中的压力将降低,以致该物流不完全液化,蒸汽部分依然保留。分离器 138 将冷凝液部分与富甲烷蒸汽部分分开。这一变换方案允许压缩机 18 在流 36 中的任何给定甲烷-乙烯(或甲烷-乙烷)组成条件下具有较低排出压力。压缩机 18 的总压缩比降低了。流 36 的流率增加,以补偿任何给定流 36 的组成。然而,压缩机成本却得以降低。这一方案对于小规模乙烯装置,即,压缩机 18 出口的实际压缩机体积流量接近离心压缩机的设计允许下限的情况,尤其有用。

图 3 是类似于图 2 所示的本发明另一种修改方案,但是它增加了一个二元冷冻剂的分离步骤。如图所示,恰似图 2 的方案,在 138 处

设有一个第 1 分离。富甲烷二元冷冻剂蒸汽流 140 流经热交换器 4 而部分地液化，然后流经管线 166 进入到附加冷冻剂分离器 170，在此再次分离为第 2 富甲烷蒸汽流 172 和第 2 富乙烯或富乙烷液体流 174。富甲烷流 172 将比流 174 和流 140 更富甲烷。富乙烯或富乙烷流 142 恰如图 2 中的方案一样流经热交换器。类似地，第 2 富甲烷流 172 流经第 2 热交换器 6，然后如同其他方案一样流入到较低温度热交换器中，在此它膨胀并反向流过热交换器。第 2 富乙烯或富乙烷流 174 流经第 2 热交换器，在 178 膨胀并反向流过热交换器。该图 3 为简单计仅表示出 2 台热交换器，然而实际上也可有另外的热交换器和类似于分离器 170 的另外的分离器。

该图 3 工艺方案的优点在于，在任何给定冷冻温度条件下，二元冷冻剂压力比较高。这将降低二元冷冻剂压缩机的压缩比并可降低压缩机基本投资。

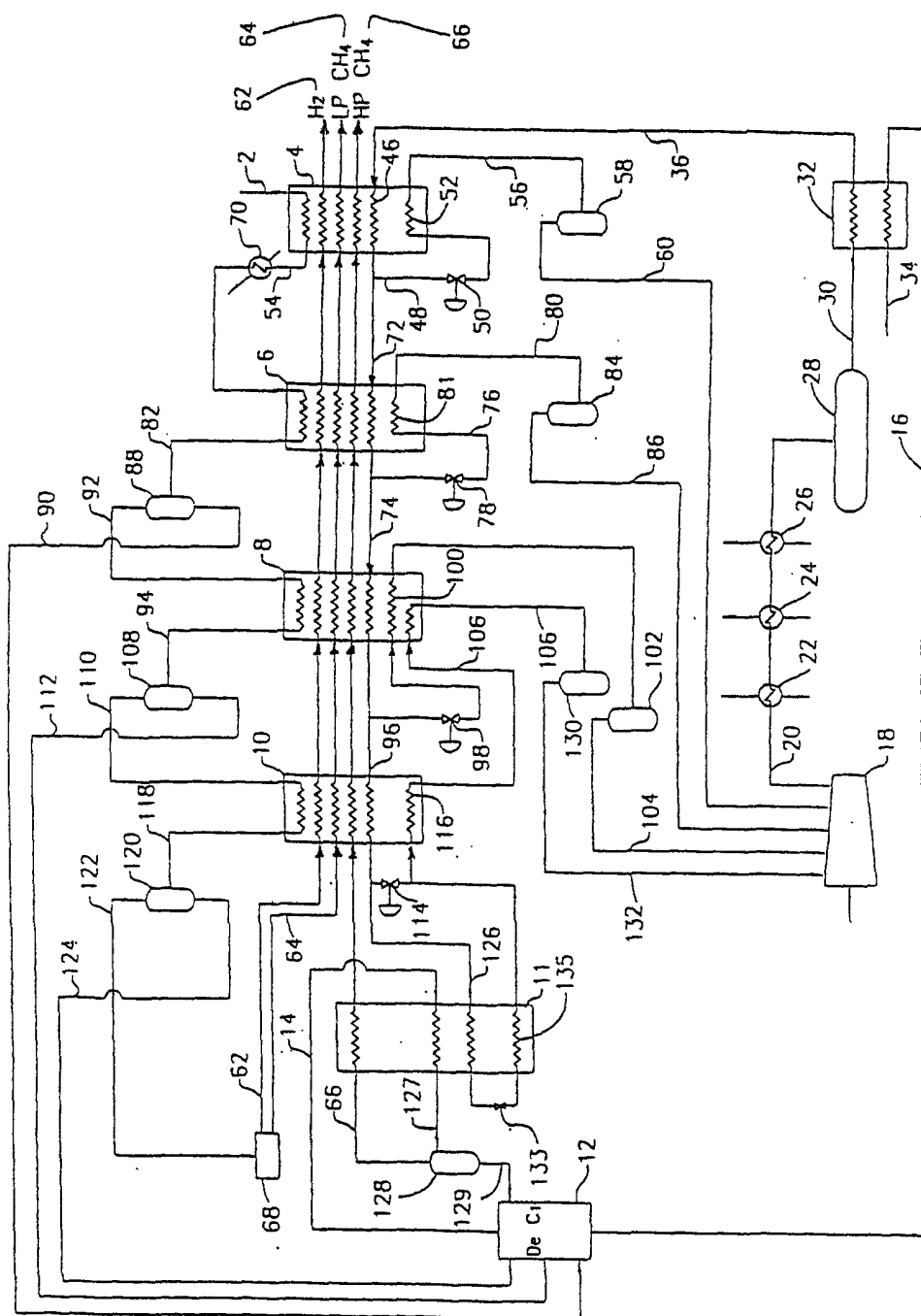


图 1

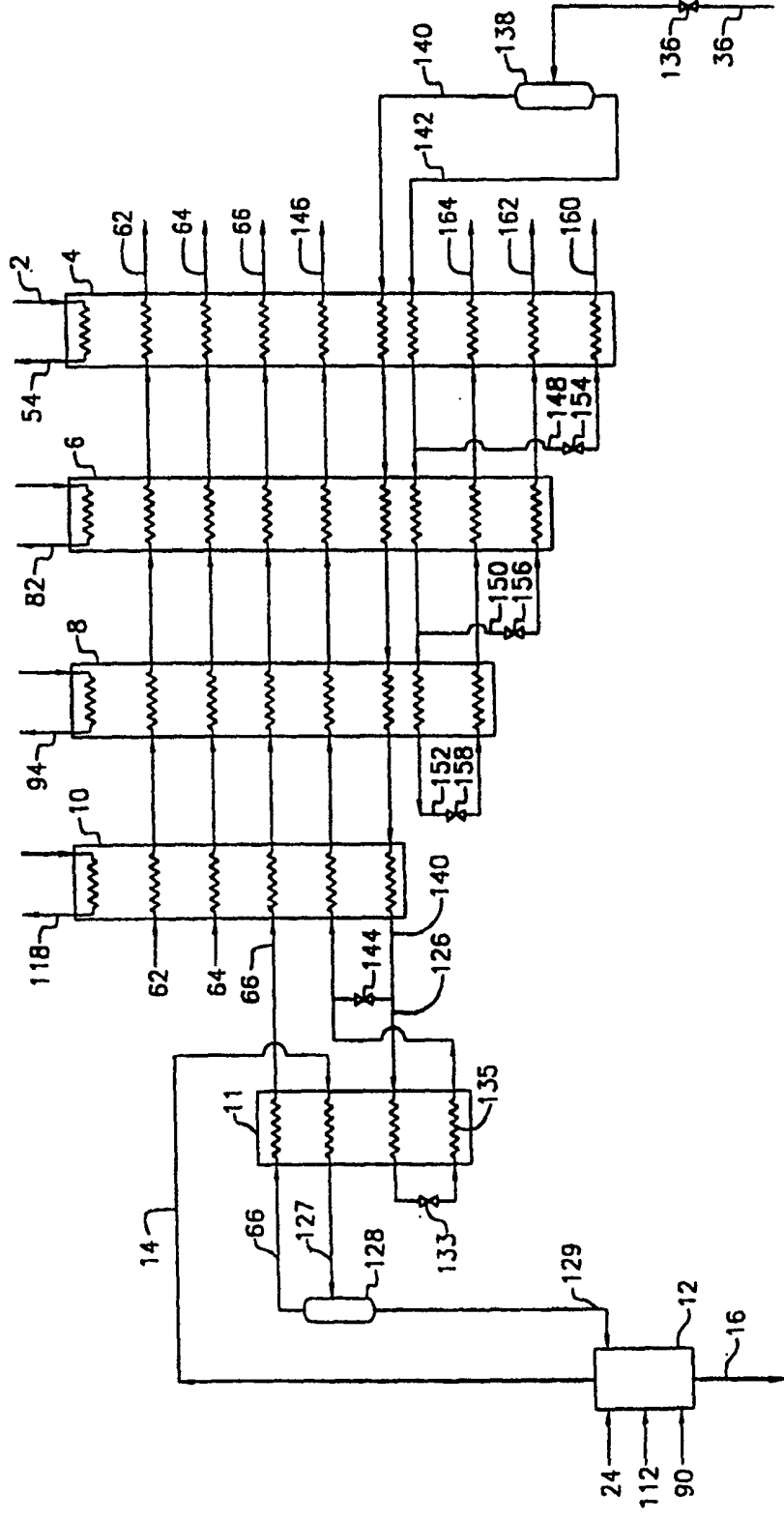


图 2

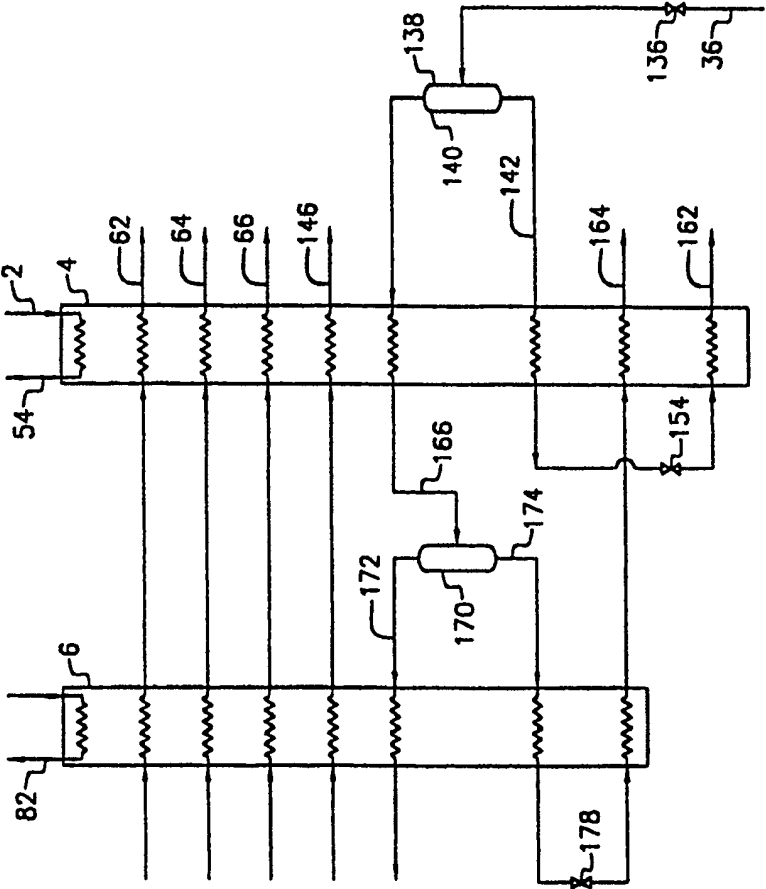


图 3