



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101650112 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200810145954. 6

(22) 申请日 2008. 08. 14

(30) 优先权数据

12/069, 962 2008. 02. 15 US

(73) 专利权人 布莱克和威琪公司

地址 美国堪萨斯州

(72) 发明人 布瑞·C·普里斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

F25J 3/02 (2006. 01)

C10L 3/06 (2006. 01)

C10K 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2192703 A, 1988. 01. 20,

US 4544390 A, 1985. 10. 01,

WO 9732172 A1, 1997. 09. 04,

WO 2006087332 A1, 2006. 08. 24,

CN 2089477 U, 1991. 11. 27,

US 2007056319 A1, 2007. 03. 15,

WO 2006097703 A1, 2006. 09. 21,

CN 1059131 A, 1992. 03. 04,

EP 0313883 A2, 1989. 05. 03,

审查员 吴全伟

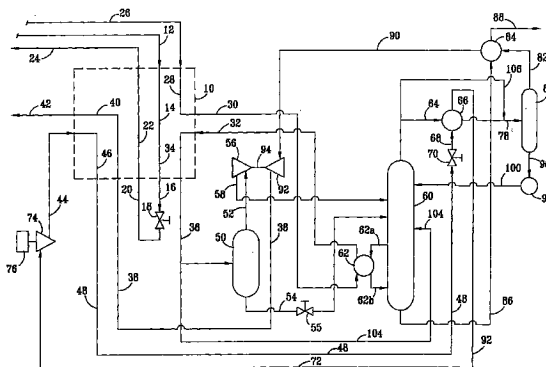
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

组合的合成气分离和 LNG 生产方法及系统

(57) 摘要

本发明提供一种组合的合成气分离和 LNG 生产方法及系统, 所述方法和系统用于将包含一氧化碳、氢和甲烷的进料气流分离成包含一氧化碳和氢的气流和包含甲烷的液化气流。所述方法包括: 在约 4 至约 6MPa 的压力下, 将进料气流冷却到约 -145 至约 -160°C 的温度, 以产生冷混合气液流; 以及将所述冷混合气液流在分馏塔中分馏, 以产生一氧化碳和氢流以及包含甲烷的液化气流。所述系统包括: 制冷热交换器, 其具有进料气流进口、制冷剂进口、制冷剂膨胀阀、废制冷剂出口以及冷混合气液流出口; 以及分馏塔, 其具有与所述制冷热交换器冷混合气液流出口流体连通的冷混合气液流进口、CO/H₂气流出口和液化气流出口。



1. 一种用于将包含一氧化碳、氢和甲烷的进料气流分离成包含一氧化碳和氢的气流和包含甲烷的液化气流的方法,所述方法包括:

a) 在约 4 至约 6MPa 的压力下,将所述进料气流冷却到约 -145 至约 -160°C 的温度,以产生冷混合气液流;以及

b) 将所述冷混合气液流在分馏塔中分馏,以产生包含一氧化碳和氢的气流以及包含甲烷的液化气流。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述冷混合气液流被分离成气流和液流,并且使所述冷混合气液流被分离成的气流膨胀,并且将膨胀的气流和所述冷混合气液流被分离成的液流加入到分馏塔中。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中所述进料气流被冷却到约 -70 至约 -100°C 的初步温度,从制冷热交换器通过以加热用于分馏塔的再沸器,之后返回到所述制冷热交换器用于将所述进料气流冷却到约 -145 至约 -160°C 的温度。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中在约 30°C 的温度下并且在约 2.4MPa 的压力下,将所述包含一氧化碳和氢的气流作为产物流回收。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中在分馏之后,将所述液化气流与所述包含一氧化碳和氢的气流进行热交换。

6. 权利要求 1 所述的方法,其中来自所述分馏塔的一氧化碳和氢的塔顶流的至少一部分通过与氮热交换而变冷,之后与以分馏塔塔底流的形式回收的所述液化气流进行热交换。

7. 一种系统,所述系统用于将包含一氧化碳、氢和甲烷的进料气流分离成包含一氧化碳和氢的一氧化碳和氢的气流以及包含甲烷的液化气流,所述系统包括:

a) 制冷热交换器,其具有进料气流进口、制冷剂进口、制冷剂膨胀阀、废制冷剂出口以及冷混合气液流出口;以及

b) 分馏塔,其具有与所述制冷热交换器冷混合气液流出口流体连通的冷混合气液流进口、一氧化碳和氢的气流出口和液化气流出口。

8. 权利要求 7 所述的系统,其中所述系统包括热交换器,所述热交换器与所述液化气流出口和所述一氧化碳和氢的气流出口流体连通,并且适合使所述一氧化碳和氢的气流与所述液化气流进行热交换接触。

9. 权利要求 7 所述的系统,其中将所述一氧化碳和氢的气流送到回流罐,其中将所述一氧化碳和氢的流的一部分经由管线从所述回流罐送到分馏塔上部的进口作为回流流。

10. 一种系统,所述系统用于将包含一氧化碳、氢和甲烷的进料气流分离成包含一氧化碳和氢的一氧化碳和氢的气流以及包含甲烷的液化气流,所述系统包括:

a) 制冷热交换器,其具有进料气流进口、制冷剂进口、制冷剂膨胀阀、废制冷剂出口以及冷混合气液流出口;

b) 冷分离器,其具有与来自所述制冷热交换器的所述冷混合气液流出口流体连通的冷混合气液流进口,并且具有冷气流出口和冷液流出口;

c) 分馏塔,所述分馏塔具有与来自所述冷分离器的所述冷气流出口流体连通,并且适合将来自所述冷分离器的所述冷气流出口中的冷气流送到所述分馏塔中的冷气流进口,所述分馏塔具有与所述冷液流出口流体连通,并且适合将所述冷液流出口的所述冷液流送到

所述分馏塔中的冷液流进口、分馏塔塔顶气出口、回流进口和液化气流出口；

d) 一氧化碳和氢的气流冷却热交换器,其适合使分馏塔塔顶气流与冷却流进行热交换接触,以产生经过变冷一氧化碳和氢的气流出口的变冷一氧化碳和氢的气流；

e) 回流罐,其与分馏塔塔顶气进口和变冷一氧化碳和氢的气流进口中的至少一个连接,具有与所述分馏塔回流进口流体连通的回流罐出口和回流罐塔顶气出口；

f) 液化气流热交换器,其与回流罐塔顶气出口和来自所述分馏塔液化气流出口的液化气流流体连通,以使来自所述回流罐塔顶气出口的回流罐塔顶气出口流变热,从而产生变热的回流罐塔顶气出口流和作为产物流排放的变冷液化气流；以及

g) 第一压缩机,其与来自所述冷分离器的所述冷气流出口的所述冷气流流体连通并且被所述冷气流驱动,以产生膨胀的冷气流并且驱动第二压缩机,所述第二压缩机与所述变热的回流罐塔顶气出口流流体连通,以压缩所述回流罐塔顶气出口流,从而产生一氧化碳和氢的气流。

11. 权利要求 10 所述的系统,还包括变热的冷却流压缩机,该冷却流压缩机处于与来自所述一氧化碳和氢的气流冷却热交换器的变热的冷却流出口和进入所述制冷热交换器中的变热的冷却流进口流体连通的形式。

12. 权利要求 10 所述的系统,其中来自所述冷分离器的所述冷气流出口与冷气体膨胀器流体连通,所述冷气体膨胀器具有与进入所述分馏塔中的所述冷气流进口流体连通的减压冷气体出口。

13. 权利要求 10 所述的系统,其中所述系统包括氮制冷剂回路,其中氮被压缩冷却并且膨胀以产生所述冷却流。

组合的合成气分离和 LNG 生产方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于分离包含一氧化碳、氢和甲烷的合成气甲烷混合物的方法和系统,以及生产合成气和液态甲烷气(LNG)的方法和系统。

背景技术

[0002] 在很多用于生产合成烃产物比如石蜡、醇等的方法中,必须生产作为进料流以适当比例用于在合适催化剂上的反应的一氧化碳和氢的合成气流。Fischer-Tropsch 方法是熟知的,并且被经常用于这种目的。合成气混合物可以通过下列多种方法来制备,比如煤或其它烃材料的井下气化、甲烷的蒸汽转化、在地表的烃材料比如煤的部分气化等。在这些方法中,一氧化碳和氢通常与甲烷、酸性气体比如硫化氢、二氧化碳等以及可能的焦油、微粒等共同被制备。这些材料对用于将一氧化碳和氢转化成其它产物的催化过程是有害的。因此,在必要时,通常在生产之后通过已知技术处理合成气混合物,以移除焦油、微粒和水。类似地,二氧化碳和硫化氢容易通过已知的技术比如胺洗涤等被移除。

[0003] LNG 的生产可以使用混合型制冷系统以及其它类型的制冷系统比如级联系统等来完成。作为用于液化天然气的混合型制冷方法例证的有在如下专利中所示的混合型制冷系统:在 1977 年 7 月 5 日授权给 Leonard K. Swenson(Swenson) 并且转让给 J. F. Pritchard 和公司的美国专利 4,033,735 以及在 1997 年 8 月 19 日授权给 Brian C. Price(Price) 并且转让给 Pritchard 公司的美国专利 5,657,643。这些参考文献的全部内容都通过引用结合在此。

[0004] 通常地,主要为液化甲烷的 LNG 的生产可以使用混合型制冷系统,比如上述那些来完成,但是一氧化碳和氢在流中的存在需要另外的处理,因为一氧化碳和氢在 LNG 冷凝温度下不冷凝。通常使用的主要分离步骤是合成气分馏塔,该分离塔需要接近 -177°C 的塔顶温度。为了进行这种分离,分馏塔冷凝系统需要低温制冷剂。对于这种系统,氮是提供这种低温应用的一种良好选择。

[0005] 结果,继续寻求的是将一氧化碳和氢与甲烷经济地分离的改进方法。

发明内容

[0006] 根据本发明,这种分离通过在用于将含有一氧化碳、氢和甲烷的气流分离成含有一氧化碳和氢的气流以及含有甲烷的液化气流的方法中将甲烷分离和液化而得以实现,所述方法包括:在约 4.0 至约 6.0MPa 的压力下,将进料气流冷却到约 -145 至约 -160°C 的温度,以产生冷混合气液流;以及将所述冷混合气液流分馏,以产生一氧化碳和氢流以及包含甲烷的液化气流。

[0007] 本发明还包括一种系统,所述系统用于将包含一氧化碳、氢和甲烷的进料气流分离成包含一氧化碳和氢的一氧化碳/氢(CO/H_2)气流以及包含甲烷的液化气流,所述系统包括:制冷热交换器,其具有进料气流进口、制冷剂进口、制冷剂膨胀阀、废制冷剂出口以及冷混合气液流出口;冷分离器,其具有与来自所述制冷剂热交换器的所述冷混合气液流出

口流体连通的冷混合气液流进口,并且具有冷气流出口和冷液流出口;分馏塔,所述分馏塔具有与来自所述冷分离器的所述冷气流出口流体连通,并且适合将冷气流送到所述分馏塔中的冷气流进口,所述分馏塔具有与所述冷液体出口流流体连通,并且适合将所述冷液流送到所述分馏塔中的冷液流进口、分馏塔塔顶气出口、回流进口和液化气流出口;CO/H₂气流冷却热交换器,其适合使分馏塔塔顶气流与冷却流进行热交换接触,以产生经过变冷 CO/H₂气流出口的变冷 CO/H₂气流;回流罐,其具有分馏塔塔顶气进口和变冷 CO/H₂气流进口中的至少一个、与所述分馏塔回流进口流体连通的回流罐出口和回流罐塔顶气出口;液化气流热交换器,其与回流罐塔顶气出口和来自所述分馏塔液化气流出口的液化气流流体连通,以使所述回流罐塔顶气出口流变热,从而产生变热的回流罐塔顶气流和作为产物流排放的变冷液化气流;以及第一压缩机,其与来自所述冷分离器的所述冷气流出口的所述冷气流流体连通并且被所述冷气流驱动,以产生膨胀的冷气流并且驱动第二压缩机,所述第二压缩机与所述变热的回流罐塔顶气流流体连通,以压缩所述回流罐塔顶气流,从而产生 CO/H₂气流。

附图说明

[0008] 图 1 显示了本发明的一个实施方案;以及

[0009] 图 2 显示了本发明的一个选择性实施方案。

具体实施方式

[0010] 根据本发明,将一氧化碳和氢以气体形式回收,以及将甲烷以 LNG 形式回收。

[0011] 适宜地,进料压力在约 4.5 至约 6.0MPa 的范围内。此外,在根据本发明的方法传送进料之前,需要将该进料进行处理,以移除焦油、微粒、酸性气体等,使得所述流基本上为纯的一氧化碳、氢和甲烷。

[0012] 如果进料压力低于 4.5MPa,则应当考虑进料压缩机以将进料气体升压至 4.5MPa 以上而保持如图 1 中所示的工艺的效率。精确的压力通过工艺条件的技术和经济分析进行确定。

[0013] 如果进料压力低,即为 2.5MPa,则该方法可以在没有膨胀器/压缩机单元的情况下操作。效率将下降,但是使用所公开的方法,该方法可以实现所需的分离。

[0014] 另一个关键参数是由所述单元产生的合成气(二氧化碳和氢)的压力规格。如果这种气体在高于 2.4MPa 的压力,则必须提供另外的进料或出口压力。如果基本上在比 2.5MPa 更低的压力下生产合成气,则可以提高工艺效率,或者可以在保持相同的总工艺效率的同时降低进口压缩(如果使用的话)。

[0015] 当进口气体压力小于约 2.5MPa 时,图 2 所示的选择性实施方案被认为更有效率。

[0016] 在图 1 所示的实施方案中,采用制冷热交换器 10 作为主要的热交换器 10。在这个容器中,通过进料管线 12 加入混合制冷剂。通常通过下列方法生成所述混合制冷剂:从热交换器中回收废制冷剂,将该废制冷剂压缩并冷却,将含有该混合制冷剂的液体和气体组分分离,以及将这些组分再组合以重新加入到热交换器 10 中。如之前提及的这种类型的方法在所结合的参考文献中有描述。

[0017] 混合制冷剂由管线 12 进入热交换器 10,并且通过热交换通道 14 到达冷制冷剂管

线 16, 然后该冷制冷剂管线 16 使混合制冷剂通过膨胀阀 18, 以产生更低温度的膨胀制冷剂, 该膨胀制冷剂通过膨胀制冷剂管线 20, 到达热交换通道 22, 其中在混合制冷剂向上通过热交换通道 22 时, 该混合制冷剂连续蒸发。将废制冷剂通过管线 24 回收, 并且通过所述的再生用作新鲜的混合制冷剂。进料气体通过管线 26 加入并且穿过热交换通道 28 以排出通过管线 30, 其包含在约 -70 至约 -100°C 的温度下的冷却进料气体。该冷却气体然后通过管线 30 以加热用于分馏塔 60 的再沸器 62。在管线 30 中的气体通过在再沸器 62 中的热交换进一步冷却。该气体然后经由管线 32 返回到热交换器 10, 并且穿过热交换通道 34, 以产生含有液化甲烷、一氧化碳和氢的冷混合流, 该冷混合流在约 -145 至约 -160°C 的温度下的管线 36 中被回收。在一些情况下, 将所述流从管线 36 送到管线 104 中并且直接进入分馏塔 60 中可以是适宜的。然而, 在大部分的情况下, 在该实施方案中, 将这种流送到冷分离器 50 中, 在此主要包含甲烷的液体被回收并且穿过管线 54 和控制阀 55, 以通常从冷分离器 50 在低于塔顶流 52 的注入点的水平面注入分馏塔 60 中。

[0018] 将来自冷分离器 50 的主要包含一氧化碳和氢的塔顶流从冷分离器 50 经过管线 52 送到膨胀器 56 中。膨胀的气流经由管线 58, 在通常比注入来自管线 54 的液流的水平面高的水平面被送到分馏塔 60 中。

[0019] 一氧化碳和氢在分馏塔 60 中与液体甲烷分离, 以产生所需的产物。来自分馏塔 60 的塔底流通过管线 86 被回收, 并且通过管线 86 被送到热交换器 84, 在此它被来自分馏塔 60 的塔顶馏出物 64 形式回收的 CO/H_2 流进一步冷却。所得液化甲烷 (LNG) 通过管线 88 回收作为来自该工艺的有价值产物。

[0020] 为了实现所需的分离, 在有些情况下, 可以简单地将管线 64 中以塔顶流形式回收的流通过管线 106 送到管线 78 中, 然后送到回流罐 80 中。在回流罐 80 中, 将气态流 82 回收, 并且送到热交换器 84, 然后通过管线 90 以驱动通过轴 94 与膨胀器 56 轴连接的压缩机 92, 以产生 CO/H_2 气体的压缩流, 该压缩气流然后通过管线 38 被送到热交换器 10 中的热交换通道 40, 以从 CO/H_2 气流回收制冷值, 该 CO/H_2 气流然后通过管线 42 作为产物流排出。在一种优选操作中, 来自分馏塔 60 的塔顶气通过管线 64, 以在热交换器 66 中与适宜为液氮的流热交换。变冷的一氧化碳和氢然后通过管线 78 到达回流罐 80, 在此将一氧化碳和氢的流通过管线 96 回收, 并且送到泵 98, 然后作为回流通流通过管线 100 送到分馏塔 60。

[0021] 氮以再循环氮流的形式被提供, 其在热交换器 66 中与一氧化碳和氢热交换之后, 通过管线 72 被送到由电动机 76 供以动力的压缩机 74, 其中氮流被压缩, 并且经由管线 44 通过在热交换器 10 中的热交换通道 46, 然后经由管线 48 返回到膨胀阀 70、管线 68 和热交换器 66。在约 1 至约 2MPa 的压力下, 使用这种氮流将 CO/H_2 气流变冷到约 -165 至约 -190°C 的温度, 并且优选约 -175 至约 -180°C 。

[0022] 这种非常冷的 CO/H_2 气流理想地适合于在热交换器 84 中使用, 以进一步冷却液体甲烷流, 从而产生所需的 LNG。通过这种方法, 在热交换器 10 中实现了主要的冷却, 如前所述, 热交换器 10 可以是多组分制冷剂热交换器、级联冷却工艺等。这样能够相对经济地回收 LNG 以及一氧化碳和氢, 因为所有的热移除都在制冷剂容器 10 中或者通过使用在热交换器 10 中冷却的流的膨胀或压缩完成的。与直接使用其它冷却系统将全部的 CO/H_2 和甲烷流冷却到用于分离的合适低的温度的工艺相比, 这是更有效率得多的系统。此外, 当全部流被冷却而分离时, 它仍然继续将冷却的流分馏成 CO/H_2 和甲烷流。

[0023] 已经对所述方法进行了描述,下面将描述具体实例。尤其是,必要的是在被加入到用于合成气分离和 LNG 生产的热交换器之前,送到热交换器的气体被处理以移除不需要的组分。理想地,这种气体处于高压,比如约 4.8MPa,但是该方法在更高的进口压力下以升高的效率操作,并且在更低的进口压力下以降低的效率操作。

[0024] 进料气体进入到制冷热交换器单元中,在此它在首先通过该热交换器中变冷到约 -80°C 。然后,该气体通过再沸器 62 用于使合成气分馏塔再沸。该气体然后返回到主热交换器,在此它进一步变冷到约 -145 至约 -160°C ,并且优选变冷到约 -150 至约 -152°C 。然后将冷气体在冷分离器中分离,其中 CO/H_2 气体蒸气被送到膨胀器部分,在此它膨胀,并且被送到在约 -160 至约 -188°C 、优选约 -170 至约 -188°C 的温度下的合成气分馏塔。然后,将来自冷分离器的液体沿着所述塔更低地供给到分馏塔。分馏塔分离出作为塔顶流的 CO/H_2 以及作为塔底流的液体甲烷。塔顶冷凝器在约 -165 至约 -190°C 并且优选约 -177°C 的温度运行。这种冷却由氮制冷回路提供,所述氮制冷回路通过使用在管线 48 中的膨胀阀 70 可以提供温度从约 -175 至约 -198°C ,优选在约 -183°C 的制冷。甲烷与塔顶流交换,以将甲烷过冷到约 -163°C 。然后将 CO/H_2 塔顶流送到压缩机 92,然后送到热交换器 10,以从该流中回收寒流量 (cold)。 CO/H_2 气流然后在约 30°C 和在约 2.4MPa 从该工艺排出。

[0025] 适宜地,在想要的给定进料流的情况下,具体地设计所述工艺,使得可以充分地评价热力学因素以设计该工艺。在有些情况下,通过管线 36 分离回收的混合气液流可能是不必要的,但是在多数情况下,据认为这是适宜的。此外,尽管在有些情况下,可以消除氮,并且只是通过管线 106 将塔顶流送到回流罐 80,但是据认为使用所述的氮回路冷却来自分馏塔 60 的塔顶流是适宜的。

[0026] 尽管当进料气体的压力为约 4 至约 6MPa 时,优选上面论述的方法,但是在压力更低时,选择性方法可以是适宜的。尽管上述公开的方法可以在低至 2.5MPa 的压力的情况下使用,或者如所述的,气体进料可以在加入到该工艺之前被压缩,但是在某些情况下使用选择性方法可以是适宜的。

[0027] 在图 2 中,示出了这种选择性方法。尽管这种方法类似于图 1 所示的方法,但是应注意到,没有包含冷分离器 50,并且没有使用膨胀器冷却在高于液体的注入点的水平面从冷分离器到分馏塔的气体。也没有使用任何压缩机压缩,从而加热从热交换器 44 回收,随后被送到热交换器 10 的 CO/H_2 气流。在其它方面,所述方法非常类似,但是温度可以根据所选择的特定操作方法而变化。在这两种情况下,采用氮作为用于通过管线 48 至膨胀阀 70 的通道流,以产生在热交换器 66 中使用的冷流,然后将氮经由管线 72 和由电动机 76 供以动力的压缩机 74 再循环至管线 44。将压缩的氮通过管线 44 和管线 46 送到热交换器 10,以产生冷氮流,所述冷氮流随后如在膨胀阀 70 中所述那样膨胀。

[0028] 在这两种方法中,大部分的冷却直接或间接在热交换器 10 中完成。膨胀阀 70 与氮流一起使用,该氮流通过管线 72 回收,并且返回到压缩机 74 中以再压缩,并且在热交换器 10 中冷却。如所熟知的,气流的压缩增加其温度,所以当在热交换器 10 中降低温度时,将该流准备通过管线 48 再循环回到膨胀阀 70,在此它通过膨胀而冷却以产生冷流。在其它方面,如图 2 所示的方法的操作与图 1 中的工艺流程相同。使用压力为约 1.0 至约 2.5MPa 的进料气流容易操作该方法。

[0029] 这两种工艺都接收由汽化或其它工艺产生并且同时包含甲烷和 CO/H_2 的流。这两

种流都是有价值的流,并且通过所公开的方法,都被单独地回收。用于分离和回收这些流的方法的难点在于:尽管甲烷在所述工艺温度容易液化,但是 CO/H₂ 不是这样。通过所公开的方法,利用各种传热操作优化工艺效率。这样同时实现了液化气流和处在对另一种工艺的通道等合适的温度下的 CO/H₂ 流的有效率分离和生产。

[0030] 尽管已经通过参考其某些优选实施方案描述了本发明,但是应指出所述的实施方案本质上是说明性的,而不是限制性的,并且在本发明范围内的许多变化和更改都是可以的。通过审阅优选实施方案的上述说明,本领域技术人员可以认为许多这样的变化和更改都是显而易见和适宜的。

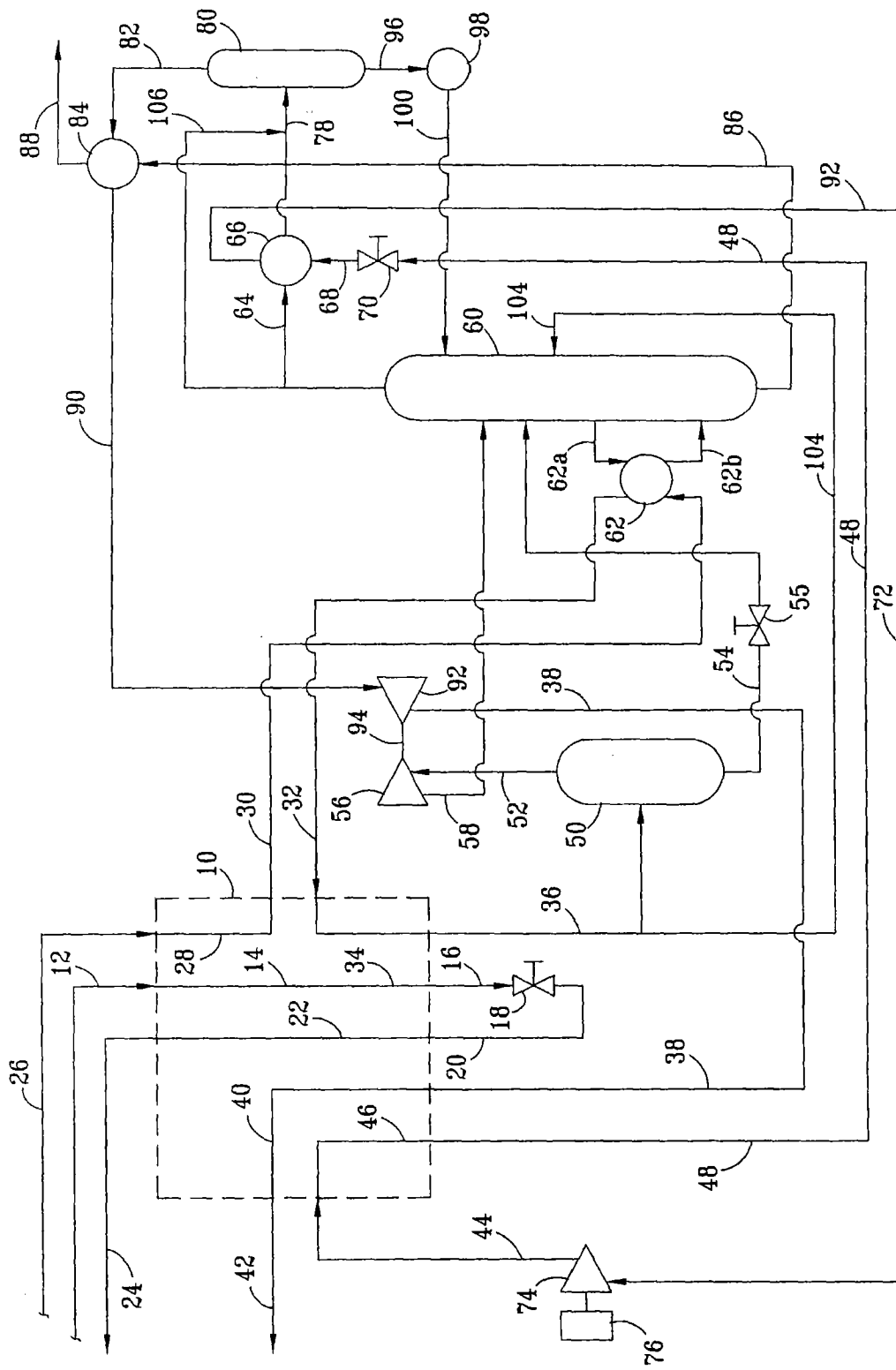


图 1

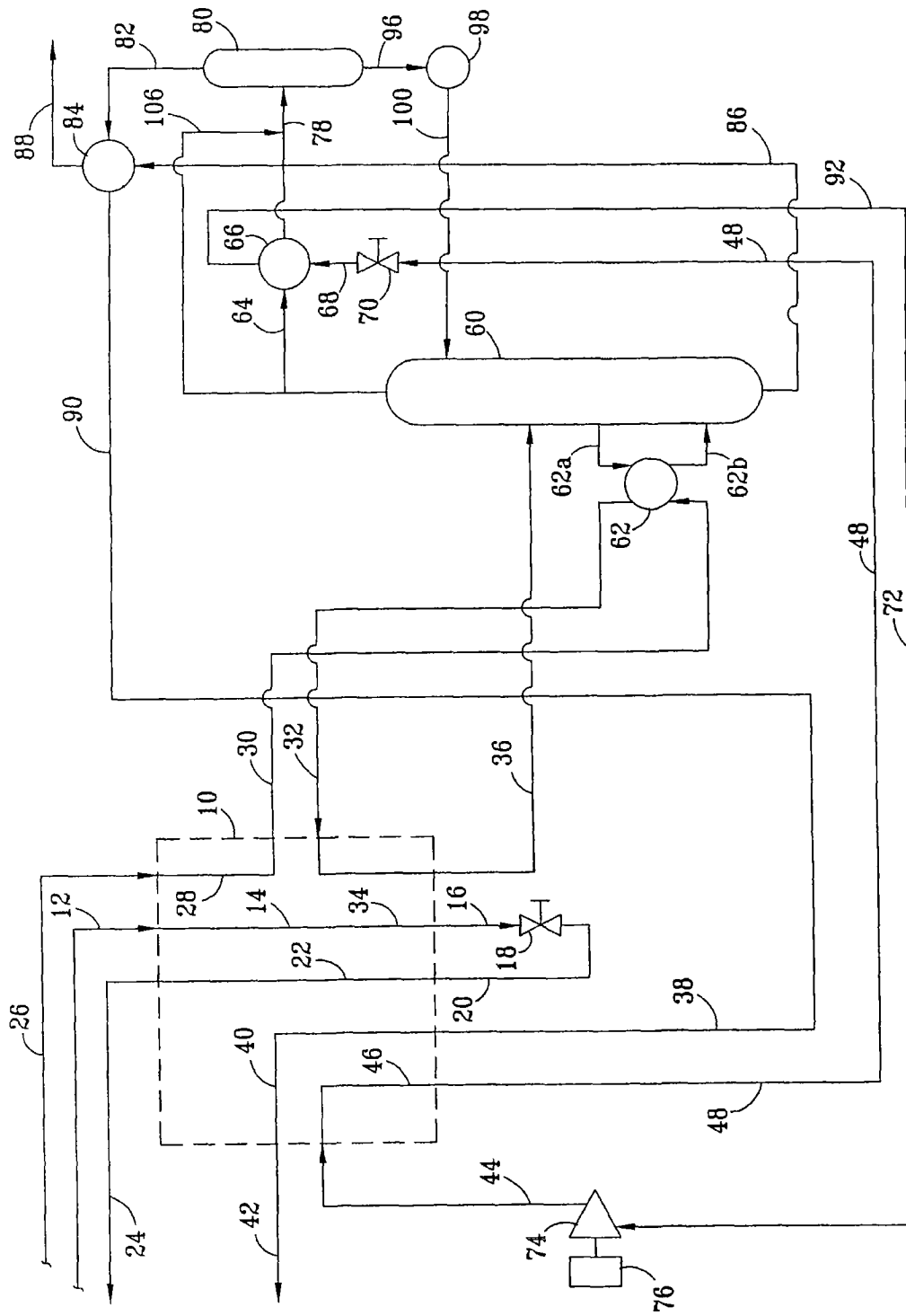


图 2