

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

E21B 43/16 (2006.01)

E21B 43/25 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816991.3

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1333151C

[22] 申请日 2002.8.30 [21] 申请号 02816991.3  
[30] 优先权  
[32] 2001.8.31 [33] NO [31] PCT/NO01/00356  
[86] 国际申请 PCT/NO2002/000305 2002.8.30  
[87] 国际公布 WO2003/018959 英 2003.3.6  
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27  
[73] 专利权人 斯塔特石油公开有限公司  
地址 挪威斯塔万格  
[72] 发明人 O·奥斯维克 E·莱特 J·索杰  
R·科维勒 S·豪根  
J·格隆特维德  
[56] 参考文献  
US5862869A 1999.1.26  
WO9964719A 1999.12.16  
US5388645A 1995.2.14

审查员 焦红芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 陈季壮

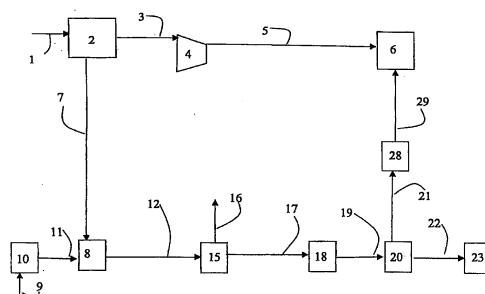
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

通过注气增加采油率的方法和设备

## [57] 摘要

本发明披露了一种同时生产用于注入油田的气体和生产甲醇，二甲醚和/或其它氧化烃，或者由天然气生产高级烃的方法和设备。用于生产注入用纯氮气和通过天然气的自动加热转化用于生产合成气的纯氧的空气分离站(ATR)是本发明方法和设备的基本部分。



1.一种增加从储油层的采油率的方法，在该方法中，将气体注入储油层中，该方法包括如下步骤：

(1)将空气分离成富氧部分和富氮部分；

(2)提供天然气流，并使天然气流和至少部分富氧部分通入转化器中以便转化成除未转化甲烷、水蒸汽和氧以外还包含  $H_2$ 、 $CO$  和  $CO_2$  的合成气；

(3)在合成装置中，由合成气合成甲醇或二甲醚；

(4)从合成装置中排出废气；

(5)将富氮部分和至少部分废气注入储油层，从而增加从储油层的采油率。

2. 根据权利要求 1 的方法，该方法另外还包括：将来自合成装置的废气分离成富  $CO_2$  部分和低  $CO_2$  部分，并用富  $CO_2$  部分注入储油层中。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中来自合成装置的废气在分离成富  $CO_2$  部分和低  $CO_2$  部分之前用氧气进行燃烧。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中在 2-100 巴的压力下对废气进行燃烧。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中在 20-40 巴的压力下对废气进行燃烧。

6. 根据权利要求 2 的方法，其中使低  $CO_2$  部分然后在燃气涡轮机或熔炉中燃烧。

7. 根据权利要求 2 的方法，其中将低  $CO_2$  部分分离成富氢部分和低氢部分，其中将富氢部分送至需要添加氢的流程中，而对低氢部分进行燃烧。

8. 根据权利要求 3 的方法，其中废气在熔炉或涡轮机(30)中燃烧，并将来自熔炉或涡轮机(30)的废气分离成注入储油层的富  $CO_2$  部分，以及低  $CO_2$  部分。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中使来自熔炉或涡轮机的废气在分离成富  $\text{CO}_2$  部分和低  $\text{CO}_2$  部分之前, 在催化二次燃烧室中进行二次燃烧。

10. 根据权利要求 8 的方法, 其中将天然气添加至熔炉或涡轮机中。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中使部分合成气旁通过合成装置。

12. 一种提供用于储油层保压的用于把气体注入到井内的供应设备, 以便开采烃并生产甲醇或二甲醚, 所述设备包括:

(-) 用于产生为需要氧的流程供给富氧部分和用于注入的氮部分的空气分离装置(2);

(-) 用于将得自空气分离装置的天然气、水和氧的混合物转化成包含  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和甲烷的合成气的转化器(8);

(-) 用于甲醇或二甲醚的合成, 或者用于合成燃料的合成的合成气转化的合成装置(15);

(-) 将气体注入储油层的装置(6);

(-) 用于将来自空气分离装置的氮转移至注气装置的装置; 和

(-) 将来自合成装置的至少部分废气输送至气体注入装置中的装置。

13. 根据权利要求 12 的设备, 其中输送来自合成装置的废气的装置包括一个或多个将废气分离成富- $\text{CO}_2$  部分和低  $\text{CO}_2$  部分的分离装置(20,34); 所述富  $\text{CO}_2$  部分被引导至所述将气体注入储油层的装置(6) 用于保压。

14. 根据权利要求 12 或 13 的设备, 该设备另外还包括: 用于来自合成装置(15)的废气燃烧的熔炉或燃气轮机(30), 和用于将来自空气分离装置(2)的燃烧用的氧引导至熔炉或燃气轮机(18)的管线(40)。

15. 根据权利要求 13 的设备, 该设备另外还包括: 用于低  $\text{CO}_2$  部分燃烧的燃气轮机或熔炉(23)。

16. 根据权利要求 13 的设备, 该设备包含将来自合成装置废气的低  $\text{CO}_2$  部分分离成富氢部分和低氢部分的装置。

17. 根据权利要求 14 的设备, 该设备包含使来自熔炉或涡轮机(30)的废气在分离成富 CO<sub>2</sub> 部分和低 CO<sub>2</sub> 部分之前进行二次燃烧的催化二次燃烧室(32)。

18. 根据权利要求 14 或 17 的设备, 该设备另外还包含: 使一些添加的天然气通过转化器(8)和合成装置(15)至熔炉或涡轮机(30)的旁通管(42)。

19. 根据权利要求 12 的设备, 该设备另外还包含: 使一些合成气通过合成装置(15)的旁通管(25)。

## 通过注气增加采油率的方法和设备

### 发明领域

本发明涉及在工业和油田开发中天然气的应用。特别是，本发明涉及将合成气和气体注入储油层的综合生产方法和设备。

### 发明领域

为了提高从储油层的采油率并使之稳定，长期以来已知并一直使用的是将各种各样的气体再注入储油层中。如  $\text{CO}_2$ ， $\text{N}_2$  和天然气这样的气体将减小气油之间的表面张力，并因此有助于增加油层的回收和稳定。

因而，天然气可以注入这样的油田中，其中气体没有超过油田中增加采油率超额利润的净值。

通过对生产设备中燃烧得到的废气的净化能够提供用于注入储油层的  $\text{CO}_2$ 。另外，业已建议，通过燃气发电厂至烃生产设备之间铺设管道，而再注入燃气发电厂废气净化得到的  $\text{CO}_2$ 。

在所谓的空气分离站(ASU)中， $\text{N}_2$  可以与  $\text{O}_2$  一起产生。在油田中，所述的空气分离站通常将产生纯度  $>99.9\%$  的氮气和富氧空气。对于油田，几乎不需要或者不需要该富氧空气，因此，所有或绝大多数富氧空气被释放。

将空气分离成“贫氧气流”和“富氧气流”描述于 US 5,388,645 和 US 6,119,778 中。贫氧气流用于注入“固态碳质形成”以改善甲烷的回收，并且至少部分富氧气流用于与含至少一种氧化反应剂的反应气流反应。所述方法的例子是：炼钢作业，非-黑色金属的生产，化学氧化法和由天然气进行更高的 Fischer-Tropsch 合成的合成气的生产。贫氧气流的氮-氧何种比为 9:1 至 99:1。过高的定量可能会形成爆作气体。用于注入油田中以增加生产率的贫氧气体，例如氮气包括少于 0.1% 的氧气。

在 US 5,388,645 或 US6,119,778 中，没有提及利用贫氧气流和富氧气流的方法之间的其它结合。

天然气还可以用作多种方法的原料，如甲醇，二甲醚或其它氧化烃类，和/或合成燃料/喷气燃料生产的原料。这可根据已知的方法如描述于 PCT/NO00/00404 中的方法来进行。

甲醇及其他氧化烃和/或合成燃料的生产设备经常要求空气分离站中产生的  $O_2$ ，以便生产合成气体(“合成气”)。合成气是  $CO, CO_2, H_2$ ，和水蒸汽以及一些未反应天然气的混合物。合成气用于各种合成反应中，如用于生产甲醇和其它氧化烃类，重质烃和氨。在这样的设备中，空气分离站中所产生的氧通常为  $>95\%$  的纯氧，而氮将是不适合于其它应用的相对不纯的氮，因此，被释放至大气中。

高级烃的制备方法以及从地下岩层提高原油生产的方法描述于 CA 1,250,863 中。在将合成设备中的排出气体注入地下岩层之前，将其氧化成主要为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。对于所有需氧方法，优选的是，通过利用来自空气分离站的氧而避免氮气的存在。

#### 发明概述

根据本发明，提供了从储油层增加采油率的方法，在该方法中，将气体注入储油层中，该方法包括如下步骤：(1)将空气分离成富氧部分和富氮部分；(2)提供天然气流，并使天然气流和至少一部分富氧部分通入转化器中以便转化成除少量未转化甲烷，水蒸汽和氧以外还主要包含  $H_2$ ， $CO$  和  $CO_2$  的合成气；(3)在合成装置中，由合成气合成甲醇或其它氧化烃或高级烃；(4)从合成装置中排出废气；(5)将富氮部分和至少一部分废气注入储油层，从而增加从储油层的采油率。

根据优选的实施方案，该方法另外还包括：将合成装置中的废气分离成富- $CO_2$  部分和低  $CO_2$  部分，并用富- $CO_2$  部分注入储油层中。

优选的是，来自合成装置的废气在分离成富- $CO_2$  部分和低  $CO_2$  部分之前用氧气进行燃烧。

优选的是，来自合成回路的废气在高压，优选在 2-100 巴，更优选在 20-40 巴的压力下进行燃烧。

根据本发明的第二个实施方案，将来自合成装置的废气分离成富 $-\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分，并使低 $\text{CO}_2$ 部分在燃气涡轮或熔炉中燃烧。

在优选的实施方案中，排出合成回路的低 $\text{CO}_2$ 部分可以分离成富氢部分和低氢部分，其中，富氢部分送至需要添加氢的方法中，而低氢部分进行燃烧。

根据一实施方案，优选的是，将来自合成回路的废气熔炉或涡轮机中燃烧，并将来自熔炉或涡轮机的废气分离成注入储油层的富 $-\text{CO}_2$ 部分，以及低 $\text{CO}_2$ 部分。

此外，优选的是，使来自熔炉或涡轮机的废气在分离成富 $-\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分之前，在催化二次燃烧室中进行二次燃烧。

另外还优选的是，将天然气添加至熔炉或涡轮机中。

根据另一个实施方案，优选的是，使部分合成气旁通过合成装置。

另外，本发明还提供：用于储油层加压载体的、用于注井的气体供应设备，以便回收烃并生产甲醇，二甲醚和/或其它氧化烃，或者由天然气生产高级烃，所述设备包括：(1)用于产生供应给需要氧的方法的富氧部分，以及用于注入的氮部分的空气分离站；(2)用于将得自空气分离站的天然气，水和氧的混合物转化成主要包含 $\text{H}_2$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CO}_2$ 和少量甲烷的合成气的转化器；(3)用于甲醇或其它氧化烃合成，或者用于合成燃烧合成的、合成气转化的合成装置；(4)将气体注入油层的装置；(5)用于将来自空气分离站的氮转移至气体注入装置的装置；(6)以及将来自合成装置的至少部分废气输送至气体注入装置中的装置。

根据优选的实施方案，将来自合成装置的废气输送的装置包括一个或多个将废气分离成富 $-\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分的分离装置；所述富 $-\text{CO}_2$ 部分将致使所述装置注入加压载体。

优选的是，所述设备另外还包括：用于来自合成装置废气燃烧的熔炉或燃气涡轮，和用于将来自空气分离站的燃烧用的氧引导至熔炉或燃气涡轮的管线。

根据优选的实施方案，该设备另外还包括：将来自合成装置的废气分离成富 $-\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分的装置，和用于低 $\text{CO}_2$ 部分燃烧

的燃气涡轮或熔炉。

优选的是，该设备包含将来自合成装置废气的低  $\text{CO}_2$  部分分离成富氢部分和低氢部分的装置。

根据优选的实施方案，该设备另外还包括：将来自合成装置的废气燃烧的熔炉或燃气涡轮，以及将熔炉或涡轮机的废气分离成富- $\text{CO}_2$  部分和低  $\text{CO}_2$  部分的装置，所述富- $\text{CO}_2$  部分将使该装置注入加压载体。

优选的是，该设备包含使来自熔炉或涡轮机的废气在分离成富- $\text{CO}_2$  部分和低  $\text{CO}_2$  部分之前，进行二次燃烧的催化二次燃烧室。

优选的是，该设备另外还包括：使一些添加的天然气通过转化器和合成装置至熔炉或涡轮机的旁通管。

优选的是，该设备另外还包括：使一些合成气通过合成装置的旁通管。

通过将生产高纯度氮的设备结合生产氧，与仅生产用于注入油田的高纯度氮的空气分离站相比，合作生产的空气分离站仅贵了 10-20%。对于生产合成产物如甲醇和合成燃料，以及用于注入油田，这将能够明显地节省费用。

具体地，本发明公开了以下内容：

1. 一种增加从储油层的采油率的方法，在该方法中，将气体注入储油层中，该方法包括如下步骤：

(1) 将空气分离成富氧部分和富氮部分；

(2) 提供天然气流，并使天然气流和至少部分富氧部分通入转化器中以便转化成除未转化甲烷、水蒸汽和氧以外还包含  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的合成气；

(3) 在合成装置中，由合成气合成甲醇或二甲醚；

(4) 从合成装置中排出废气；

(5) 将富氮部分和至少部分废气注入储油层，从而增加从储油层的采油率。

2. 根据前款 1 的方法，该方法另外还包括：将来自合成装置的废

气分离成富 CO<sub>2</sub> 部分和低 CO<sub>2</sub> 部分，并用富 CO<sub>2</sub> 部分注入储油层中。

3. 根据上款 2 的方法，其中来自合成装置的废气在分离成富 CO<sub>2</sub> 部分和低 CO<sub>2</sub> 部分之前用氧气进行燃烧。

4. 根据上款 3 的方法，其中在 2-100 巴的压力下对废气进行燃烧。

5. 根据上款 4 的方法，其中在 20-40 巴的压力下对废气进行燃烧。

6. 根据上款 2 的方法，其中使低 CO<sub>2</sub> 部分然后在燃气轮机或熔炉中燃烧。

7. 根据上款 2 的方法，其中将低 CO<sub>2</sub> 部分分离成富氢部分和低氢部分，其中将富氢部分送至需要添加氢的工艺中，而对低氢部分进行燃烧。

8. 根据上款 3 的方法，其中废气在熔炉或涡轮机(30)中燃烧，并将来自熔炉或涡轮机(30)的废气分离成注入储油层的富 CO<sub>2</sub> 部分，以及低 CO<sub>2</sub> 部分。

9. 根据上款 8 的方法，其中使来自熔炉或涡轮机的废气在分离成富 CO<sub>2</sub> 部分和低 CO<sub>2</sub> 部分之前，在催化二次燃烧室中进行二次燃烧。

10. 根据上款 8 的方法，其中将天然气添加至熔炉或涡轮机中。

11. 根据上款 1 的方法，其中使部分合成气旁通过合成装置。

12. 一种提供用于储油层承压托架的、用于注井的气体供应设备，以便开采烃并生产甲醇、二甲醚和/或其它氧化烃，所述设备包括：

(-)用于产生为需要氧的工艺供给富氧部分和用于注入的氮部分的空气分离装置(2)；

(-)用于将得自空气分离装置的天然气、水和氧的混合物转化成包含 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 和甲烷的合成气的转化器(8)；

(-)用于甲醇或二甲醚的合成，或者用于合成燃料的合成的合成气转化的合成装置(15)；

(-)将气体注入储油层的装置(6)；

(-)用于将来自空气分离装置的氮转移至注气装置的装置；和

(-)将来自合成装置的至少部分废气输送至气体注入装置中的装置。

13. 根据前款 12 的设备, 其中输送来自合成装置的废气的装置包括一个或多个将废气分离成富 $\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分的分离装置(20,34); 所述富 $\text{CO}_2$ 部分被引导至所述将气体注入储油层的装置(6), 用于放入承压托架。

14. 根据前款 12 或 13 的设备, 该设备另外还包括: 用于来自合成装置(15)的废气燃烧的熔炉或燃气轮机(30), 和用于将来自空气分离装置(2)的燃烧用的氧引导至熔炉或燃气轮机(18)的管线(40)。

15. 根据前款 13 的设备, 该设备另外还包括: 用于低 $\text{CO}_2$ 部分燃烧的燃气轮机或熔炉(23)。

16. 根据前款 13 的设备, 该设备包含将来自合成装置废气的低 $\text{CO}_2$ 部分分离成富氢部分和低氢部分的装置。

17. 根据前款 14 的设备, 该设备包含使来自熔炉或涡轮机(30)的废气在分离成富 $\text{CO}_2$ 部分和低 $\text{CO}_2$ 部分之前进行二次燃烧的催化二次燃烧室(32)。

18. 根据前款 14 或 17 的设备, 该设备另外还包含: 使一些添加的天然气通过转化器(8)和合成装置(15)至熔炉或涡轮机(30)的旁通管(42)。

19. 根据前款 12 的设备, 该设备另外还包含: 使一些合成气通过合成装置(15)的旁通管(25)。

#### 附图简述

图 1 示出了本发明实施方案的示意图;

图 2 示出了本发明另一方案的示意图。

图 3 示出了本发明的另一实施方案; 和

图 4 是根据本发明对整体工艺经济影响的图解。

#### 发明的详细说明

图 1 是本发明优选实施方案主要要素的示意图。空气通过进气口 1 吸入空气分离站 2, 在其中, 将空气分离成主要成分氮和氧。所述空气分离站不同于传统的空气分离站, 后者用于生产供至转化器的氧或用于生产注入油井的氮, 所述空气分离站将产生高纯度的氮和氧。所

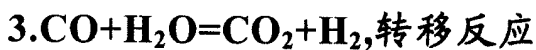
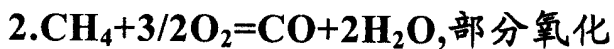
产生的氮的纯度通常大于 99.9%，而氧的纯度通常为 98-99.5%。

氮通过管线 3 至压缩机 4，在其中氮将被压缩至所希望的压力，例如约 50-400 巴。由压缩机 4，压缩的氮流通过管线 5 至设备 6 将气体注入油田的设备，即所谓的 EOR 装置(“增加的采油率”)。

氧通过管线 7 至合成气生产装置，即所谓的转化器 8。

天然气通过进气 9 供至所述设备。在天然气输送入管线 11 至用于生产合成气的转化器中之前，在预处理装置 10 中对其进行处理，在该装置中，用传统的方法除去硫化物。然后，使所述气流饱和入气体中和/或直接添加至气体中。饱和可以通过所谓的饱和剂来进行。所述气体常常也在所谓的预转化器中进行处理，以便在气体输送入转化器 8 中之前使所有重质烃(C<sub>2</sub>+)得以转化。

在转化器中，在生产合成气其间，将发生如下所述的主要化学反应：



在转化反应器中的反应 1 是高吸热的，并且反应所需的热量或者可以通过外部加热来添加，如在蒸汽转化器中进行；或者与反应 2 的内部部分氧化相结合，如在自动加热转化器中进行。

在蒸汽转化器(SR)中，天然气(NG)在高温和相对低压下，于管式反应器中进行转化。常规的蒸汽转化器由许多在燃烧室内的反应管组成。常规的蒸汽转化器在约 15-40 巴的压力下运行。所述转化器的出口温度可达到 950℃。驱动反应所需的热量通过其中安装转化器管的燃烧室的外部加热来添加。

转化器可以顶,底或平台燃烧。另外还可通过热交换反应器中的对流热，将热量传递至所述反应。在原料气中蒸汽和碳的比从 1.6 至 4。例如，合成气的成分可用化学计算值来表示 ( $\text{SN} = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO}_2 + \text{CO})$ )。当天然气包含纯甲烷时，来自蒸汽转化器的产物流的化学计算量约为 3。通常，来自常规蒸汽转化器的合成气

包含约 3% 体积的甲烷。

在自动加热转化器(ATR)中,合成气的生产主要通过反应 1 和 2 来进行,因此,反应 1 所需热量通过反应 2 内部产生。在 ATR 中,天然气(甲烷)与含氧气体如空气一起引入燃烧室中。燃烧室的温度可达到 2000℃ 以上。燃烧之后,在气体于约 1000℃ 的温度离开转化器之前,通过催化剂,使反应达到平衡。对于来自 ATR 的产物流,化学计算量 SN 约为 1.6-1.8。压力通常可以在 30-40 巴左右,但也可建议明显更高的压力,如在 40-120 巴的范围内。蒸汽/碳的比率可根据预定的用途而从 0.2-2.5 之间改变。

另外的自动加热转化器使用所谓部分氧化(POX)这样的概念。这样的转化器不包含用于加速反应的任何催化剂,并因此通常具有比 ATR 更高的出口温度。

天然气的转化还可以通过混合转化(CR)来进行,其中转化器部分由 SR 和 ATR 组成。SR 和 ATR 的结合使得排出转化器的成分能够通过调节输入两个转化器的气体量而进行调节。与正常 SR 的情况相比,CR 中的 SR 将在多少更温和的条件下进行运行,即在多少更低的温度下运行。在将导致在转化器的出口气体中稍稍更多的甲烷漏失(slippage)。所述甲烷含量在随后的 ATR 中将被转化。对于这样的转化器,在气体原料中气流和碳之间的比率在 1.2-2.4 的范围内,其中化学计算值 SN 约为 2 或略大于 2。

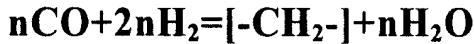
合成气所希望的成分取决于用来形成原料的方法。对于甲醇合成,最佳化学计算值约为 2.05,而对于合成燃料的生产,所希望的化学计算值常常在 1.6-1.9 的范围内,当化学计算值更高时将得到与所希望的相比更高得率的更轻质烃。

在转化之后,通过用水的热交换对合成气进行冷却,以给出蒸汽。在进一步冷却之后,在通过管线 12 输送至合成装置 15 之前,使来自合成气的水冷凝。

例如,合成装置 15 可以是用于生产合成燃料(重质烃)的合成装置,包含所谓的 Fischer-Tropsch 反应器(F-T 反应器);或者是用于氧化烃

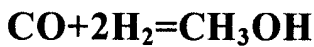
如甲醇和二甲醚生产的合成装置。

当合成装置 15 是用于合成燃料生产的合成装置时,反应可用下面反应方程式来描述:



该反应是高度发热的。Fischer-Tropsch 合成是人们所熟知的,并且描述于例如 PCT/NO00/00404 中。

当合成装置 15 是用于生产甲醇的合成装置时,该合成根据下面两个反应方程式进行:



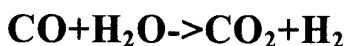
这些放热反应通常在 60-100 巴和 230-270℃,于管式反应器中进行。甲醇合成也是人们所熟知的并描述于 PCT/NO00/00450 中。

上述两种合成装置本身均包含许多部件,并且两种方法通常包括内部循环的非-反应合成气,以便增加所述方法的碳的效率。

由合成装置 15 的产物通过产物出口 16 提取,以便进一步的处理。在回路中收集的、非-反应合成气和惰性气体可通过管线 17 从合成装置 15 中除去。在下面的描述中,该气体将表示为来自合成装置的废气。来自合成装置的废气的量和成分取决于来自转化部分合成气中释放的甲烷,以及在合成装置中所选择的处理参数。

对于甲醇合成,来自合成装置的废气体积可以较少。在这种情况下,所述气体可以释放或在释放之前燃烧,以避免烃和 CO 的逸出。

如果除氮以外还需要将 CO<sub>2</sub> 注入油井中,或者如果环境条件要求减少从设备中排放 CO<sub>2</sub>,那么,可以使来自合成装置的废气另外地通过 CO 变换炉 18,在其中,未-转换的 CO 将根据下面反应方程式进行转换:



以便更容易从气体中分离出碳含量。

由 CO 变换炉,如果需要的话,可以使气体通过管线 19 至 CO<sub>2</sub> 回收装置 20,在其中,CO<sub>2</sub> 与气体中的其它成分分离。CO<sub>2</sub> 可以借助

吸收法,如借助胺,低温法或可能通过膜来分离。由回收装置 20,  $\text{CO}_2$  通过管线 21, 压缩机 28 以及再通过管线 29 输送至 EOR 装置 6。

另外,使由回收装置 20 中从  $\text{CO}_2$  中分离出的、并且主要由  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  和惰性气体组成的气体通过管线 22 输送至其它用途的装置 23 中。

装置 23 可以是其中气体在添加空气,氧或富氧空气下燃烧并为需要热量的方法提供热量的熔炉。另外,所述气体还可以单独地在燃气涡轮中燃烧,或者作为辅助加热。另外,在所述气体燃烧或另外释放之前,可以从中分离出氢。氢可以用于需要氢的方法,例如通过脱硫提高等级(除去硫),用于不饱和烃的饱和和氢化裂解或用于燃料电池。

如果需要大量注入  $\text{CO}_2$  的话,另外也可以想象的是,在合成装置 15 中利用所谓的“一次通过”反应器,即没有任何再循环的反应器。

图 2 示出了根据本发明的设备的另一选择性的实施方案。该图基于与图 1 相同的基本单元,但增加了一些选择性的,以及在情况下是优选的在旁通管和反馈线路旁边的辅加单元,以便确保可能的最高转化率或者以便调节气体的成分。

$\text{CO}_2$  回收装置 13 可以插入转化器 8 和合成装置 15 之间。通过这样的处理,可从合成气体中除去希望量的  $\text{CO}_2$  并通过管线 27 至压缩机 28, 在其中,它与来自管线 21 的  $\text{CO}_2$  混合。这可用作改变合成气化学计算值的手段,以便使之具有最佳成分。

当合成装置 15 是用于生产合成燃料的合成装置时,另外还希望的是,将来自管线 17 的未反应的合成气通过管线 26 循环至转化器。通过管线 26 的循环,合成气的  $\text{H}_2/\text{CO}$  比率可以进行调整至希望值即约 2.0 或恰好在 2.0 以下,和 CO 的得率,并因此,通过循环气体中  $\text{CO}_2$  的高含量而增加合成燃料的得率,所述循环气体通过在自动加热转化器中的转移反应而进一步抑制 CO 向  $\text{CO}_2$  的转化。在本发明中,应当注意的是,在 F-T 合成中,  $\text{CO}_2$  被认为是惰性气体。

与合成装置中能够转化的气体相比,如果转化器产生更多的合成气,那么,一些合成气可以由在  $\text{CO}_2$  回收装置 13 和合成装置 15 之间运行的管线 14 引出,并在旁通管 25 中绕过合成装置。如果希望在熔

炉或燃气涡轮 23 中产生更多的热量和动力，那么，这也是所希望的。

在某些情况下，另外也希望的是，从管线 5 中取出一定量的氮，进入管线 24，并使之与管线 22 中的气体混合，然后将其引导至装置 23 中的涡轮机中，以便控制在该装置的燃烧和热量的产生。

用于从剩余气体中分离  $\text{CO}_2$  的装置 13 和 20 是已知装置。通过对转化器 8 供应纯氧以代替空气，待处理的气体体积将明显减少。在装置 13,20 中的分离可以用已知的方式，通过半-渗透膜或通过随后例如在醇胺溶液中进行脱附的吸附来进行。

空气分离站 2 优选是基于低温蒸馏的设备，然而，它也可能使用基于变压吸附和/或膜的设备。

图 3 示出了第三实施方案，其中，来自合成装置 15 的未转化的合成气在熔炉或燃气涡轮 30 中用纯氧进行燃烧。与图 1 或 2 具有相同参考号的装置表示具有相同功能的装置。

氧由管线 7 输送通过管线 40，并与管线 41 中的  $\text{CO}_2$  混合，将由管线 41 将氧输送入熔炉或燃气涡轮 30 中。来自熔炉或燃气涡轮 30 的废气经由管线 31 输送至催化二次燃烧室 32，在其中，催化转化呈  $\text{CO}$ ， $\text{H}_2$  或未燃烧烃形式的剩余的燃料。来自二次燃烧室 32 的燃烧产物经由管线 33 输送至冷凝装置 34，在其中冷凝出水并通过管线 35 导出，同时使  $\text{CO}_2$  由管线 36 输送至 EOR 装置 6。

$\text{CO}_2$  由管线 36 经过管线 37 输送至压缩机 38。对于该结构，一些压缩的  $\text{CO}_2$  必须经由管线 41 循环至熔炉或燃气涡轮 30，以便使其中的燃烧温度保持在给定的最高温度以下。

如果需要大量的热量和/或动力，或者需要大体积的  $\text{CO}_2$ ，那么，来自管线 11 的天然气可以经由管线 42 直接输送至熔炉或燃气涡轮 30 中。

优选的是，在熔炉或燃气涡轮 30 中的燃烧在高压如 2-100 巴，更优选在 20-40 巴下进行。利用加压氧进行的燃烧将有利于在后面冷凝装置 34 中  $\text{CO}_2$  的分离。

本发明方法和设备的突出优点在于：它们使得复合设备能够简单

且能量有效的运行。另外，本发明的方法还能够对来自甲醇设备或用于生产合成燃料的设备的废气中除去  $\text{CO}_2$  的方法进行更有效且廉价的调节。

本领域熟练技术人员应当理解的是，在上述附图中还可以有用于调节气体压力的装置，如没有示出的压缩机或减压阀；而且，为了使各装置的压力匹配并保证料流在正确的方向流动，这是必需的。此外，还可以有加热或冷却的装置，或者在此没有示出的热交换器，其功能在于使设备的能量效率优化。

### 实施例

对于生产甲醇的图 1 的设备，完成了计算，所述设备另外还包含将管线 12 中的一些合成气输送通过合成装置 15 并输送至管线 17。

空气分离站可输送 38 400MTPD  $\text{N}_2$  和 6400MTPD  $\text{O}_2$ 。该空气分离站要求约 115MW 的功率，其以高压蒸汽的形式由合成气体部分进行输送。

氮在 3 巴和  $0^\circ\text{C}$  进行提取。为了再注入，将气体压缩至 220 巴。压缩需要约 304MW。

氧可供应至用于由天然气生产合成气的自动加热转化器中。利用 0.6 的气流/碳比率来操纵该方法。在 ATR 出口处的温度与压力分别为  $1030^\circ\text{C}$  和 45 巴。天然气成分参见表 1。需要注意的是，所有成分均以干基计，即没有水。

表 1.加至合成气部分的原料成分

	天然气	氧
	Mole%	Mole%
CH <sub>4</sub>	83.7	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.2	
C <sub>3+</sub>	3.2	
CO <sub>2</sub>	5.2	
N <sub>2</sub> +Ar	2.7	1.0
O <sub>2</sub>	0.0	99.0
H <sub>2</sub> O	0.0	
Sum	100	
Total [Sm <sup>3</sup> /hr]	367 000	190 850

将合成气压缩至 90 巴并与循环氢混合,以便在甲酸合成之前实现 2.56 的化学计算值。结果生产出 10000MTPD 的甲醇。

表 2.气体成分

	ATR 出口	MeOH 反应器入口	吹洗气体	CO 变换的 吹洗气体	CO <sub>2</sub> 提纯的 吹洗气体
	Mole%	Mole%	Mole%	Mole%	Mole%
H <sub>2</sub>	62.9	65.9	27.3	38.7	52.6
CO	28.5	16.3	24.2	3.1	4.2
CO <sub>2</sub>	4.8	6.7	12.7	26.8	0.4
CH <sub>4</sub>	2.5	7.2	23.7	21.6	29.4
N <sub>2</sub> +Ar	1.3	3.9	12.1	9.8	13.4
Sum	100	100	100	100	100
Total [Sm <sup>3</sup> /hr]	1 093 000	3 488 000	113 000	136 000	100 000

将来自合成装置的废气,清洗气输送至CO变换反应中。添加35t/h的蒸汽,以便在低温变换炉(200℃)中将85%的CO转化成CO<sub>2</sub>。

在MDEA法中,回收了转化清洗气中99%的CO<sub>2</sub>(相当于1700MTPD CO<sub>2</sub>)。由于天然气原料中高浓度的CO<sub>2</sub>,因此该实施例包括在ATR之前除去CO<sub>2</sub>(相对于800 MTPD CO<sub>2</sub>),结果是,回收的CO<sub>2</sub>的总量为2500MTPD。将回收的CO<sub>2</sub>压缩至220巴,并且,如果希望的话,在注入油层之前可以与氮混合。CO<sub>2</sub>构成了总注气体的约6.2%重量。CO<sub>2</sub>构成总注入气体相对较小的份额。因此,昂贵的净化可以终止,如果希望的话,仅仅由当局来做这样工作。

剩余的清洗气用于使产生功率的蒸汽过热和天然气原料预热的火焰加热器。

表 3.功率平衡

动力平衡	[MW]
ASU 包括 O <sub>2</sub> 压缩	115
CO <sub>2</sub> 回收	3
CO <sub>2</sub> 压缩	11
N <sub>2</sub> 压缩	304
合成/甲醇部分	-155
总计	278

在这里,要求增加的功率约为280MW。

#### 用于评价经济价值的模型

可以通过分析对于GTL设备的气体价格的潜在影响,来评估:对于提高油的回收(EOR),利用GTL设备的空气分离装置(ASU)所产生的氮副产物的益处。天然气价格无疑是决定所述设备收益性的主要因素,并且对于销售氮将取得信贷抵税。

氮和甲烷在EOR作业中具有大致相同的性能,主要是用作加压

载体。在起始阶段，我们可假定，纯氮的价值相当于气体的价格。因此，我们将具有：

**P:** 在 GTL 设备中天然气的价格。

$P^{Net}(GTL) = aP - bcP$  (区域气体价格-氮销售的信贷抵税)

式中，各系数为：

a)反映由于结合对在该区域中总体气体价格影响的因子。如果 P 是与 GTL 和 EOR 操作无关的气体价格，结合将明显减小气体的总需要量，并因此可能对价格造成影响，即  $a < 1$ 。

b)由 GTL 设备所使用的给定量天然气(摩尔或能量)所产生的氮气量。对于具有 ATR(自动加热转化器)装置的设备，典型的氧消耗  $O_2/NG$  为 0.63，将得到  $N_2/NG=2.34$ 。该值将随工艺原理,气体成分等等而改变，但在下面将用来阐明对 EOR-GTL 结合的影响。

c)估计  $< 1$  的因子，这是因为，例如由于整个油井管理，维修等等，致使所有生产的氮均不能出售。另外，考虑到连续的氮输送所致的操作危险，可能对氮价格造成压力。

另外，上面方程式可以进一步改进：

$P^{Net}(GTL) = aP - bcP + I + dS$

式中

I:该投资需要实现结合。在 ASU 中，这将要一些额外费用来保证以所需纯度生产氮，氮的(辅助)压缩，由 GTL 至 EOR 设备的管路，以及用于能量结合可能的信贷。对于 GTL 设备中使用的单位用量天然气的价值(例如净现值)，通过可接受的方法重新计算所有这些因子。

S:通过结合，在 GTL 气体价格的总计节省额(单位用量天然气)。这意味着

$S = P - (aP - bcP + I)$

d:输送至参与集成项目的 EOR 控制器上的节省额份数，通常， $0 < d < 0.5$ 。因子 d 可能是复合函数并且还可能重叠在因子 c 和 d 的影响之间。

说明性实施例：

假定  $a=1, b=2.34, c=1, I=0.2$  (在这里是 0.2 USD/MMbtu) 和  $d=0.5$ , 所述结合的影响在图 4 中说明。其中的线条为:

$$\text{I: } P^{\text{Net}}(\text{GTL}) = aP \quad = P(\text{没有 EOR})$$

$$\text{II: } P^{\text{Net}}(\text{GTL}) = aP - bcP \quad = -1.34 P$$

$$\text{III: } P^{\text{Net}}(\text{GTL}) = aP - bcP + I \quad = -1.34 P + 0.2$$

$$\text{IV: } P^{\text{Net}}(\text{GTL}) = aP - bcP + I + dS \quad = -0.17 P + 0.1$$

在该图中可观察到一些有意义东西。首先, 线条 II 指出: 如果能够发现相应的 EOR 情况的话, 将存在着巨大的潜力。线条 III 表示: 对于明显增加的投资, 所述的集成项目将是实用的。另外, 线条 IV 阐明了这样的观点: 甚至气体价格节省额的一半化在 EOR 控制器上, 对于在该地区高的气体价格而, 纯 GTL 气体价格实际上也将降低。在 1USD/MMbtu 的标称气体价格, 垂直箭头表明: 两个设备的增值为 1.085USD/MMbtu 的 GTL 原料气。

在标称的气体价格低于线条 I, III 和 IV 交叉点以下时, 即当  $I=bcP$ , 或者当增加的投资等于氮销售的潜力时, 对于 GTL/EOR 的结合将没有任何动力。在本实施例中, 对于  $I/bc$ , 或 0.085USD/MMbtu 的气体价格, 这种情况将发生。仅仅在鼓励负气体价格的情况下, 当结合的投资为负数时, 所述结合将是这样的情况, 即当没有选择使用来自 GTL 设备的过剩能量时可能发生的情况。

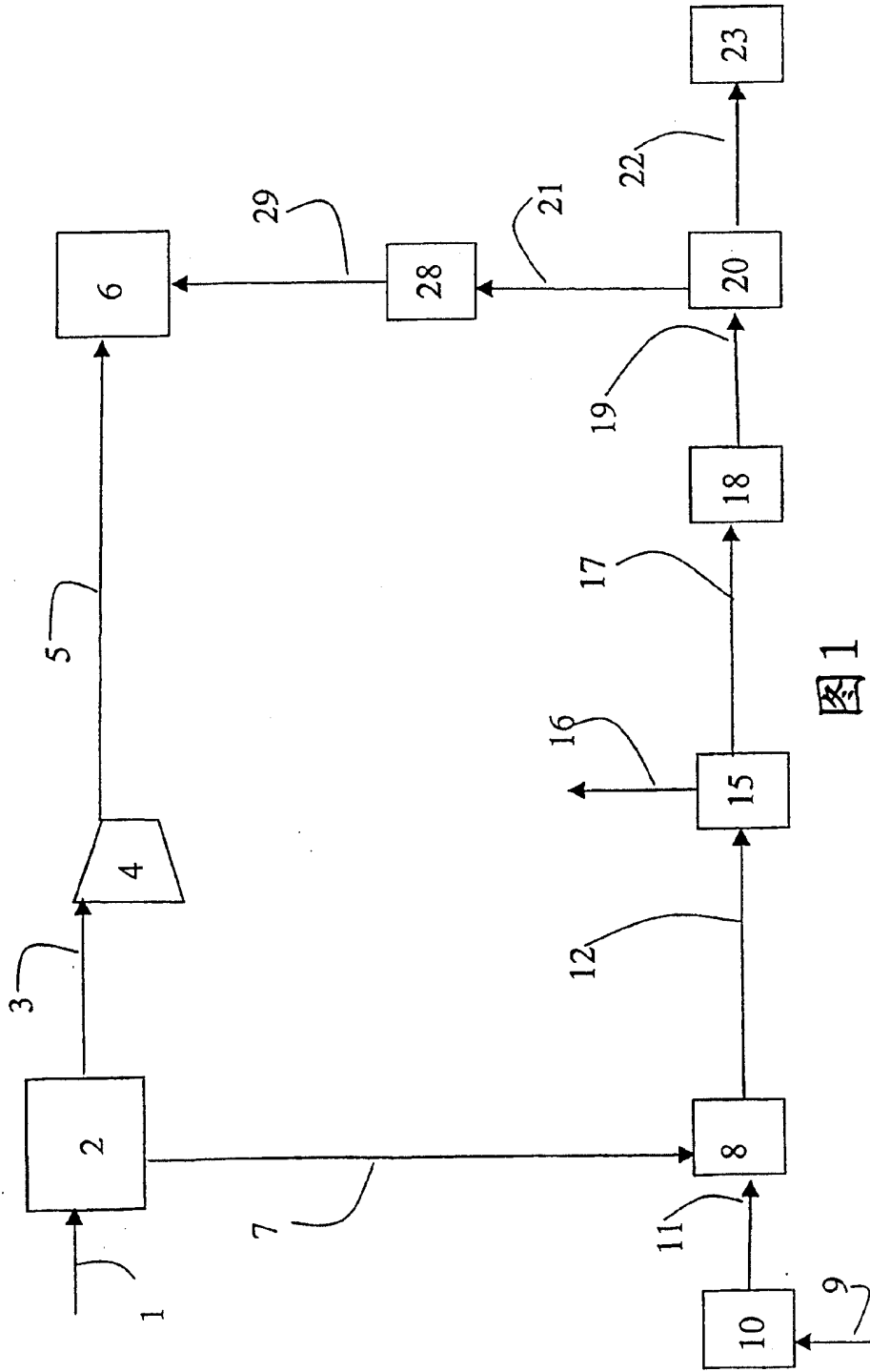


图1



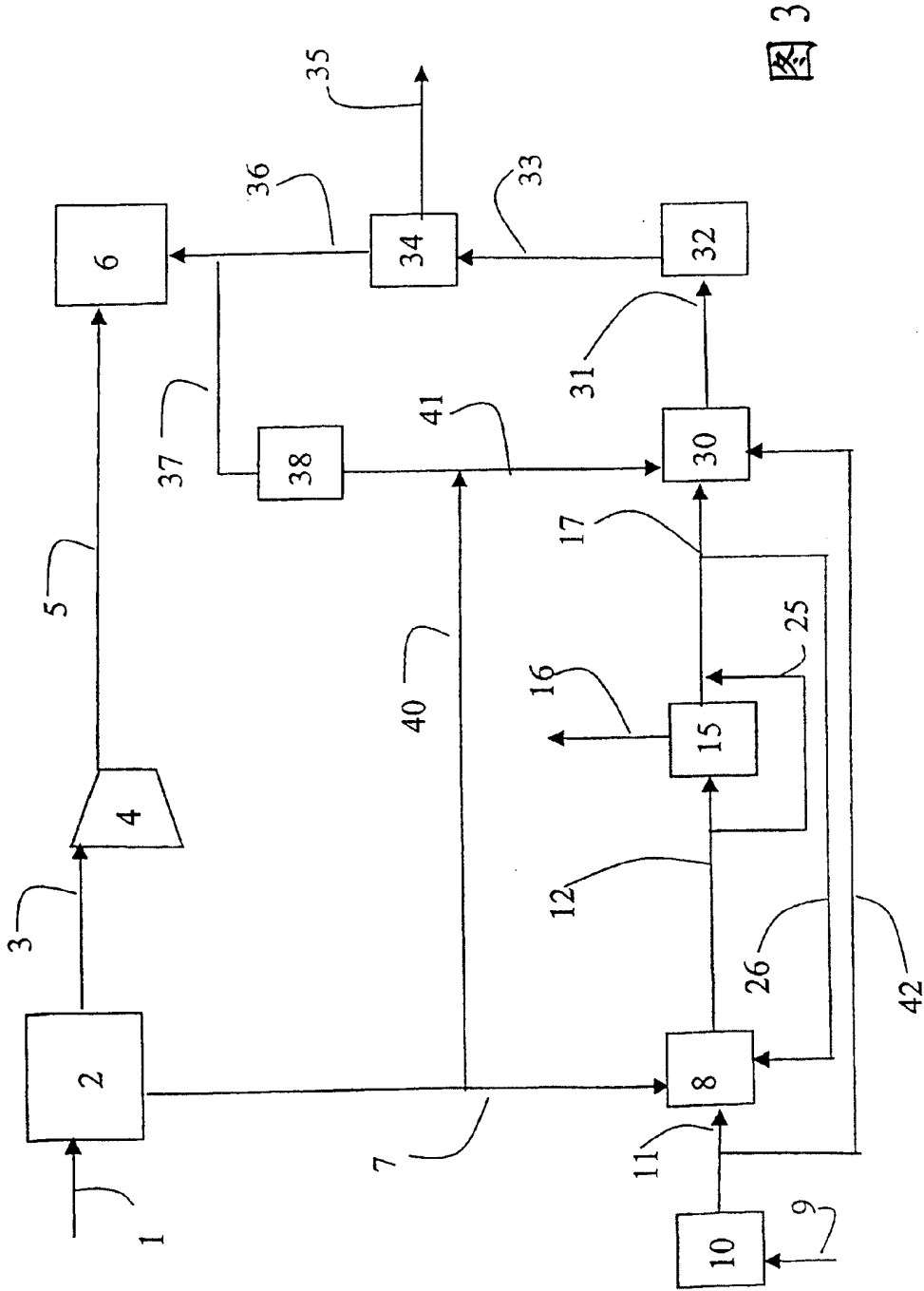


图 3

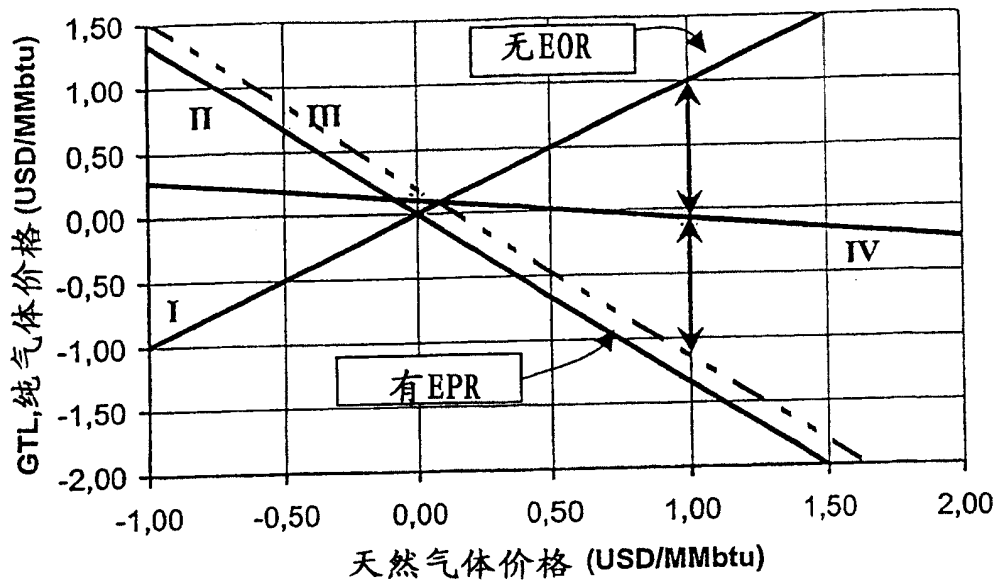


图 4