



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103221769 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201180021512. 0

(22) 申请日 2011. 04. 27

(30) 优先权数据

1007196. 7 2010. 04. 30 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 10. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/050831 2011. 04. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/135357 EN 2011. 11. 03

(73) 专利权人 康帕克特 GTL 有限公司

地址 英国克里夫兰

(72) 发明人 M. J. 博韦 R. 皮特 D. J. 韦斯特

P. 霍克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周李军 李炳爱

(51) Int. Cl.

F25J 3/00(2006. 01)

C10G 2/00(2006. 01)

C01B 3/32(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 100404987 C, 2008. 07. 23,

CN 100404987 C, 2008. 07. 23,

WO 0102089 A1, 2001. 01. 11,

CN 101657524 A, 2010. 02. 24,

CN 100999687 A, 2007. 07. 18,

WO 2008005518 A2, 2008. 01. 10,

US 2472219 A, 1949. 06. 07,

审查员 潘华伟

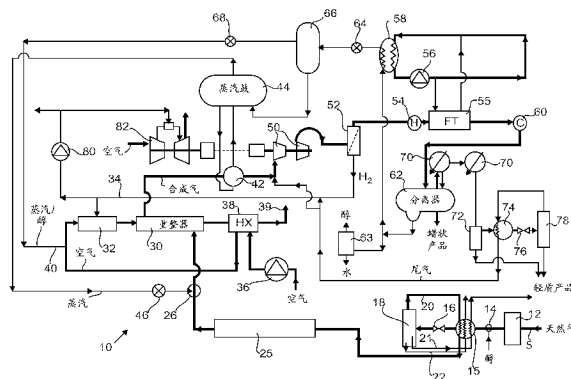
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

气-转-液技术

(57) 摘要

气-转-液方法和处理天然气(5)的设备(10),其中天然气通过限流器(16)经受膨胀以通过焦耳-汤姆逊效应经历冷却,使液体(21,22)能从气流中分离。天然气可以在其到达限流器(16)之前通过与已经通过限流器(16)的液体热交换而冷却。这减少了天然气中长链烃的比例,其可简化后续加工,并可使设备的尺寸减小。



1. 一种处理天然气的气-转-液设备,其中通过限流器使天然气经受膨胀以通过焦耳-汤姆逊效应经历冷却,并从剩余天然气分离得到的长链烃液体,其中所述设备还包含:
催化重整器,所述催化重整器包含用于重整反应的通道,来处理剩余天然气以形成合成气,所述催化重整器还包含用于供应热量的通道,其中热量由燃烧过程提供;

费-托反应器,将合成气供给该反应器;以及

从费-托反应器的输出分离烃产物和含水相的装置;

其中所述设备还包含:

汽提以从含水相分离氧化物的装置以及在限流器上游将氧化物引入天然气流的喷嘴;

换热器和槽,经安排使至少一些由费-托反应器输出的热量导致部分含水相沸腾,由此生成含有蒸汽和氧化物的蒸气相;和

将含有蒸汽和氧化物的蒸气相引入空气流中用于燃烧过程的装置。

2. 如权利要求1所述的设备,其包含安排用于在到达限流器之前的天然气,和至少一种已通过穿过限流器而冷却的流体之间热传导的换热器。

3. 如权利要求1所述的设备,其中通过单独的限流器使天然气经受膨胀以通过焦耳-汤姆逊效应经历冷却。

4. 如权利要求1所述的设备,其中催化重整器形成含有过量氢气的合成气,且其中所述设备还包含从合成气中除去氢气的分离器。

5. 如权利要求4所述的设备,其包括燃料集管,向燃料集管中供应分离的氢气。

6. 如权利要求5所述的设备,其中燃烧过程至少部分为燃烧来自燃料集管的燃料。

7. 如权利要求5或权利要求6所述的设备,其包含从费-托反应器的输出中分离尾气的装置,其中使一些尾气回流到合成气流中,并将一些尾气进料至燃料集管中。

8. 处理天然气的气-转-液方法,其包括以下步骤:通过限流器使天然气经受膨胀以通过焦耳-汤姆逊效应经历冷却,随后从剩余的天然气中分离得到的长链烃液体,所述方法还包含以下步骤:

通过进行吸热催化重整反应处理天然气以形成合成气,和通过燃烧过程向重整反应供热;

使天然气经受费-托合成,且将来自费-托合成的输出分离成烃产物和含水相,其中将含水相汽提以提取氧化物,然后在限流器上游将所述氧化物注入天然气流;和

其中至少一些由费-托合成反应产生的热量用于生成含有蒸汽和氧化物的蒸气流,且其中含有蒸汽和氧化物的蒸气流与空气流结合用于燃烧过程。

9. 如权利要求8所述的方法,其包含以下步骤:在到达限流器之前的天然气和至少一种已通过穿过限流器而冷却的流体之间传热。

10. 如权利要求8所述的方法,其中通过限流器使天然气经受膨胀的步骤只进行一次。

11. 如权利要求8所述的方法,其中处理天然气以形成合成气的步骤得到含有过量氢气的合成气,且所述方法还包含从合成气中除去过量氢气的步骤。

12. 如权利要求11所述的方法,其中向吸热反应供热的燃烧过程至少部分为燃烧除去的过量氢气。

13. 如权利要求8至12任一项所述的方法,其中从费-托合成的输出分离尾气,且其中

使一些尾气回流到合成气流中,并将一些尾气用作燃料。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其中将用于燃烧的空气流通过与来自除去的过量氢气中的氢气混合来预热,并穿过包含含铝的铁素体钢而无任何催化涂层的催化结构,使得氢在钢的表面经历催化燃烧。

气-转-液技术

[0001] 本发明涉及处理天然气来生产液体产物的设备和方法。

[0002] 众所周知,大部分油井同样生产天然气。在许多油井中,天然气以相对小的量与油一起生产。当这种伴生气的量足够大或者井接近预先存在的气体输送基础设施时,可将气体输送到厂区外的加工设备中。当石油生产在较远的地方发生时,难以将伴生气引入现有的气体输送基础设施。在缺少这种基础设施时,伴生气通常通过燃烧或再注射而处理。然而,使气体燃烧不再是环境上可接受的方法,同时再注射可对油田的石油开采质量具有负面影响。

[0003] 气-转-液技术可用于将天然气转化为液体烃,并可遵循烃液体生产的两阶段方法,包含合成气产生,随后是费-托(Fischer-Tropsch)合成。总的来说,合成气(氢气和一氧化碳的混合物)可通过部分氧化、自热重整或蒸汽甲烷重整的一种或多种生成。在使用蒸汽甲烷重整时,反应是吸热的,因此需要加热。随后使合成气经受费-托合成。为进行费-托合成,氢气与一氧化碳的最佳比率约为2:1,且蒸汽重整的益处是提供绰绰有余的用于此目的的氢气。

[0004] 这类方法描述于例如 WO 01/51194(AEA Technology) 和 WO 03/006149(Accentus plc)。天然气主要是甲烷,但还含有小部分的长链烃。在各情况下,天然气首先经受预重整步骤,其中通过与蒸汽反应(例如在400℃在镍催化剂上)将长链烃转化为甲烷。关于费-托法,如 WO 2004/050799(GTL Microsystems AG)所述,合适的催化剂使用在陶瓷载体上的钴的小微粒,但这种催化剂在存在水蒸气时可遭受有害反应。为确保其不发生,操作反应器以确保费-托转化不多于70%,然后使得到的气体经受第二个费-托阶段。尽管这提供了令人满意的将天然气转化为长链烃产品的方式,但仍期望提供备选的设备和方法。

[0005] 根据本发明,提供一种处理天然气的气-转-液设备,其中天然气通过限流器经受膨胀以通过焦耳-汤姆逊效应(Joule Thomson effect)经历冷却,并分离得到的液体。

[0006] 本发明还提供以这种方式处理天然气的方法。本发明的方法涉及用于将天然气(主要为甲烷)转化为长链烃的化学方法。

[0007] 理论上膨胀发生时无显著来自周围的热传递,天然气膨胀为较低压力状态。限流器可为减压阀,或者可为涡流管分离器的入口喷嘴,或透平膨胀机,或 Twister(TM) 分离器装置。涡流管或 Ranque-Hilsch 管将气体拆分为热气流和冷气流。热气流可在设备内的其它地方应用。然而,由于分为两个气流,只有部分气体被冷却。膨胀可使天然气冷却到低于0℃,更特别地低于-10℃例如低于-15℃,导致长链烃从蒸气状态凝结成液态,并可从剩余的天然气中分离。冷却程度选择为确保输出流处于足以通过所述方法驱动气体的压力下。同时温度可进一步降低以增加高级烃的回收,这在增加压缩需求以使气体再次加压的成本超过回收的额外的长链烃的价值时不再是有利的。天然气流优选通过换热器进料至限流器中,其中它通过与至少一种已通过穿过限流器而冷却的流体接触而冷却,使得天然气在到达限流器时低于环境温度。

[0008] 这种方法的益处是剩余天然气中的长链烃的比例显著减少。因此可能可行的是然后使天然气经受重整而无需单独的预重整器。进一步的益处是经受后续化学加工的烃的量

减少,这可减小其余设备的尺寸,因此减小成本。

[0009] 在这种冷却过程中的潜在问题是形成含甲烷的水合物的风险,尽管这未必是 Twister 装置的问题,因为停留时间可足够短以防止水合物晶体的形成。为解决这个问题,可在限流器上游将氧化物比如甲醇或乙醇引入天然气流。这防止水合物的形成。在气-转-液设备的环境内,这类氧化物在费-托合成期间产生,并可通过汽提从得到的含水相中提取。因此这些氧化物允许气流冷却到较低温度。随后通过蒸汽甲烷重整、部分氧化或自热重整使天然气转化为合成气。在蒸汽甲烷重整的情况下,必要的热量可通过在集成重整/燃烧反应器内的相邻通道内的催化燃烧,或者通过来自单独燃烧反应器的热排出气体提供。得到的合成气含有比费-托合成法所需的更多的氢气,且至少一些过量氢气可通过膜分离器从合成气中分离,并提供给燃料集管。若膜未用于分离,分离可通过压力回转吸收完成。燃料集管可供应用于燃烧过程的燃料(所述燃烧过程提供用于蒸汽甲烷重整反应的热量),或可提供用于预先加热用于这种燃烧过程的空气供应的燃料。

[0010] 然后合成气可经受费-托合成反应以使合成气转化为长链烃。其可以是单阶段过程或两阶段过程。在分离液体烃产品和含水相以后(例如在管式换热器中,随后在容器中通过密度差分离),得到尾气。尾气含有氢气、一氧化碳、二氧化碳和甲烷。优选将一些尾气进料至合成气流,优选膜分离器的上游。将至少一些尾气进料至燃料集管中。

[0011] 可将至少一些含水相煮沸以生产蒸汽和含氧蒸气,将其进料至燃气混合物中。例如可将其进料至提供给燃烧通道或燃烧反应器的燃烧空气流中。

[0012] 应理解蒸汽/甲烷重整过程产生两个热的向外流动流:通常高于 800°C 的合成气流,和可在类似的温度下(若使用集成燃烧/重整反应器)或可在稍低的温度下(若使用单独的燃烧反应器)的排出气流。这些热的流优选用于向供应重整过程的气体提供热能。例如热合成气可用于提供重整所需的蒸汽,同时排出气体可用于预先加热燃烧空气。

[0013] 在本发明的另一方面,提供气-转-液方法和进行所述方法的设备,其中所述方法利用使用空气流的燃烧步骤,且其中所述方法产生过量的氢气,其中过量的氢气用膜或用压力回转吸收来分离,并用于预先加热燃烧空气流。空气流的预先加热可利用催化燃烧方法。例如氢气可从合成气或费-托合成反应的尾气中分离。

[0014] 在另一方面,本发明提供气-转-液方法和进行所述方法的设备,其中所述方法利用燃烧步骤,且其中所述方法进行费-托合成,其中来自费-托合成的热量用于生成蒸汽,并将蒸汽引入供给燃烧步骤的气流中。供给燃烧步骤的蒸汽可包括氧化物,所述氧化物作为费-托合成的副产品生产。

[0015] 现将仅仅通过实施例并参考附图对本发明作进一步并更具体的描述,所述附图显示气-转-液设备和相关设备的示意性流程图。

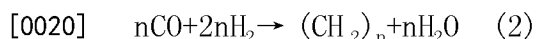
[0016] 本发明涉及用于将天然气(主要为甲烷)转化为长链烃的化学方法。它适合于处理伴生气,所述伴生气是与原油一起生产,并随后从原油中分离的天然气。化学加工的第一阶段涉及合成气的形成,例如通过蒸汽重整,通过以下类型的反应:

[0017]
$$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (1)$$

[0018] 该反应是吸热的,并可用铈或铂/铈催化剂在第一气流通道的催化。引起该反应所需的热量可通过气体比如甲烷或氢气的催化燃烧(所述催化燃烧是放热的,在相邻通道内)提供,或通过来自单独的燃烧反应器中的排出的气体热交换而提供。燃烧可用钨催

化剂在紧凑催化反应器中相邻的第二气流通道内催化。在这两种情况下,催化剂可位于稳定的氧化铝载体上,所述载体在金属底物上形成通常小于 100 μm 厚的涂层。或者,催化剂可涂敷于流动通道的壁上或可在流动通道内作为小球提供。燃烧生成的热量将通过分隔相邻通道的金属片传导。

[0019] 蒸汽 / 甲烷重整生产的气体混合物然后用于进行费 - 托合成以生成长链烃,即:



[0021] 其为放热反应,在升高的温度(通常为 190 $^{\circ}\text{C}$ - 280 $^{\circ}\text{C}$,例如 230 $^{\circ}\text{C}$)和升高的压力(通常为 1.8 MPa - 2.6 MPa(绝对值),例如 2.5 Mpa),在催化剂比如铁、钴或熔合磁铁矿与钾助催化剂的存在下发生。同时可使用基于铁的催化剂,在较低温度下操作时,优选贵金属比如 Pd、Pt、Ru 或 Re 掺杂至 1 重量%而促进的金属 Co,因为它们对氧化具有增强的稳定性。活性金属以 10-40 重量%渗透到耐火的载体材料比如 TiO_2 、 Al_2O_3 或 SiO_2 中,所述载体材料可掺有稀土和过渡金属氧化物以改进它们的水热稳定性。

[0022] 1. 预处理

[0023] 参考图 1,显示了本发明的气 - 转 - 液设备 10。天然气进料 5 主要由甲烷组成,但具有小部分其它气态烃、烃蒸气和水蒸气。气体进料 5 可在例如压力 4.0 MPa(40 大气压)和 35 $^{\circ}\text{C}$ 下(在从 90 $^{\circ}\text{C}$ 的初始温度进行海水冷却后),并可构成来自产油井的伴生气。天然气进料 5 首先穿过除去任何液滴的凝聚过滤器 12。随后将少量氧化物(主要为乙醇和甲醇,并标记为“醇”)在喷嘴 14 处喷射到气体进料 5 中,并使气体进料 5 随后穿过换热器 15 以使其冷却,然后穿过减压阀 16,由此其绝热膨胀到较低压力区域(通常在大约 1 MPa),无显著的来自周围的供热。因此,根据焦耳 - 汤姆逊效应,天然气显著冷却,例如到 -18 $^{\circ}\text{C}$ 。随后使得到的冷却流进料至分相器 18 中,这样产生气相 20、液体烃相 21 和含水相 22(含有氧化物)。氧化物的使用确保不产生含甲烷的水合物。使所有这三种流体流穿过换热器 15 以冷却流入的气体进料 5。

[0024] 液体烃相 21 构成部分来自设备 10 的液体烃的产品输出流。

[0025] 气相 20 随后经受预处理 25,这可包含以下一种或多种:改变它的压力;改变它的温度;和除去杂质比如硫。随后使它在混合器 26 中与蒸汽混合。

[0026] 2. 制造合成气

[0027] 随后优选在约 450 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,将气体 / 蒸汽混合物进料至催化蒸汽 / 甲烷重整器 30。重整器 30 由紧凑的催化反应器组成,所述催化反应器由一叠限定两组交替排列的通道的板形成。一组通道用于重整反应,并在可移动的波纹状金属箔片载体上含有重整催化剂,同时另一组通道用于供应热量。

[0028] 在本实施例中热量用单独的燃烧器 32 提供,来自燃烧器 32 的约 850 $^{\circ}\text{C}$ 的排出气体相对于蒸汽 / 甲烷混合物的流动逆流穿过重整器 30。重整器 30 的反应通道在通道的初始部分可含有镍催化剂,长度为 100-200 mm,例如 150 mm,总体反应通道长度为 600 mm。在通道的第一部分中,其中存在镍催化剂,发生预重整,因此任何高级烃都将与蒸汽反应以生产甲烷。反应通道长度的其余部分含有重整催化剂,例如铂 / 铑催化剂,其中蒸汽和甲烷反应以形成一氧化碳和氢气。

[0029] 用于在重整器 30 中蒸汽 / 甲烷重整反应的热量通过在燃烧空气流中燃烧来自燃料集管 34 的燃料气体提供。在本实施例中,燃料气体主要为氢气。燃烧空气通过鼓风机 36

提供并在换热器 38 中预先加热,在其穿过重整器 30 以后从来自燃烧的热排出气体获得热量。另外将蒸汽和醇蒸气 40 的混合物引入燃烧器 32 上游的燃烧空气中。在穿过换热器 38 以后,排出气体可通过堆叠 39 排除。

[0030] 高于 800℃ 的一氧化碳和氢气的混合物脱离重整器 30,并通过使其穿过热虹吸管形式的蒸汽-上升换热器 42 淬火到低于 400℃。换热器 42 为管壳换热器,热气穿过管,且入口和出口管与壳在顶部和底部连通,并与蒸汽鼓 44 连通。蒸汽鼓 44 约有一半充满水,从而使水在换热器 42 和蒸汽鼓 44 之间通过自然对流循环。从蒸汽鼓 44 得到的蒸汽穿过调节阀 46 供给混合器 26。

[0031] 气体混合物(为合成气形式)可经受进一步的冷却(未显示)。随后用两个连续的压缩机 50 使其经受压缩,优选在每个压缩机 50 之后具有冷却和液体-分离阶段(未显示)。压缩机 50 将压力上升到约 2.5 MPa(25 标准大气压)。

[0032] 从上式(1)应理解,以这种方式生产的氢气与 CO 的比值约为 3:1,但是化学计算需要量约为 2:1,由式 2 明显可知。因此使高压合成气穿过氢气-渗透膜 52 以除去过量的氢气。将该氢气供应到燃料集管 34,并为主要的燃料气体。

[0033] 3. 费-托合成和产品处理

[0034] 随后将高压一氧化碳和氢气的流在换热器 54 中加热到约 200℃,然后进料至催化费-托反应器 55,其仍为紧凑的催化反应器,由一叠板形成,如上所述;反应混合物流过一组通道,同时冷却剂流过另一组通道。冷却剂通过泵 56 循环并穿过换热器 58。费-托反应在约 210℃ 下发生,且冷却剂以使穿过反应器 55 时温度变化小于 10 K 的速率循环。

[0035] 将费-托合成的反应产物(主要是水和烃比如石蜡)通过穿过换热器 60 冷却到约 70℃,以使液体冷凝,并进料至分离室 62 中,其中三相水、烃和尾气分离。含水相含有水和约 1-2% 的氧化物比如由费-托合成形成的乙醇和甲醇。将大多数来自分离室 62 的含水相用汽提 63 处理以分离氧化物(标记为“醇”)以留下可排出至废物的清洁水。将分离的氧化物(其氧化物浓度为约 80%)进料至减压阀 16 上游的喷嘴 14,如上所述。将其余含水相作为过程水进料穿过换热器 58,由此穿过压降阀 64 到汽提槽 66 中。在汽提槽 66 中使含水相沸腾(通常在约 1.0 MPa(10 atm)的压力下),使液相从汽提槽 66 的底部进料至蒸汽鼓 44 中,同时蒸汽相(含有蒸汽和大部分氧化物)提供通过调节阀 68 引入燃烧空气中的流 40。

[0036] 来自分离室 62 的烃相为长链烃产品。将来自分离室 62 的蒸汽和气相通过两个连续的冷却换热器 70 进料,其中第二个将蒸气冷却到环境温度。将任意在穿过第一换热器 70 时冷凝的液体回料到分离室 62。将来自第二换热器 70 的输出进料至相分离室 72,其中水和轻质烃产物液体分离。

[0037] 随后使剩余蒸气相(在费-托反应器 55 相同压力)穿过换热器 74 到减压阀 76,随后是相分离容器 78。随着气体穿过减压阀 76,其绝热膨胀至较低的压力区域中,无显著来自周围的供热。因此,根据焦耳-汤姆逊效应,气体显著冷却。脱离相分离压力 78 的液体含有水和轻质烃产品。使脱离相分离容器 78 的气体(为费-托过程的尾气)返回穿过换热器 74 以冷却流入的气体,并任选穿过氢气渗透膜(未显示)。部分尾气可回料到第一压缩机 50 上游的合成气流中。将至少部分尾气进料至燃料集管 34,以保证在费-托反应器 55 中甲烷无过量积累。

[0038] 4. 能量传递和方法回顾

[0039] 燃料集管 34 不仅向燃烧器 32 提供燃料,而且通过燃料压缩机 80 向燃气轮机 82 供应燃料。当然压缩燃料气体也可供应到其他不形成设备 10 部分的设备(未显示)。燃气轮机 82 可安排为提供电力用于操作设备 10。如图中用虚线表明,在本实施例中由燃气轮机 82 生成的电力用于驱动压缩机 50。或者燃气轮机 82 可直接耦合以驱动压缩机 50。

[0040] 应理解在上述方法中,由费-托反应产生的热量用于使汽提槽 66 中的蒸汽和醇沸腾,从而通过进料 40 转移到燃烧通道。剩余的重整所需的热量通过来自燃料集管 34 的燃料气体在燃烧器 32 中经历燃烧提供。这可以是管道燃烧器,其中存在几个喷嘴,燃料气体通过这些喷嘴进料至燃烧空气流,这样它燃烧出火焰。或者燃烧器 32 可为催化无火焰燃烧单元。如先前提到,得到的热排出气体向重整器 30 供热,然后用于在换热器 38 中预先加热燃烧空气。

[0041] 在对上述方法的修改中,燃烧空气可另外通过以下预加热:将氢气引入燃烧空气中,并使其穿过具有氧化表面的含铝的铁素体钢(比如 Fecralloy)的蜂窝结构(发现其催化氢气燃烧)。或者预加热可用管道燃烧器进行,其中燃料比如氢气燃烧。将燃烧空气最终加热到 800℃ 附近的期望温度然后可用管道燃烧器 32 完成,向所述管道燃烧器 32 提供可燃气流,比如费-托过程的尾气,或如上所述使用燃烧器 32(为催化无火焰燃烧单元)。

[0042] 在进一步的修改中,燃烧空气通过穿过管道燃烧器(提供有合适的燃料)预加热,或通过以下预加热:向燃烧空气引入氢气,并使其穿过如上所述的含铝铁素体钢的蜂窝结构,使得氢气经历催化燃烧。随后将热燃烧空气进料至集成燃烧/重整反应器,并引入燃料比如甲烷或尾气,并在反应器的供热通道(热燃烧空气流经它)中经受催化燃烧。在本修改中,催化燃烧例如可在重整反应器 30 内的供热通道内的钨/铂催化剂上发生。在此情况下燃气路径优选相对于重整器气路并流。催化剂可包括涂有钨/铂 3:1 混合物的 γ -氧化铝作为载体,其在广泛的温度范围内为有效催化剂。可燃气体混合物可沿反应器 30 分多个阶段供应,以确保燃烧贯穿整个燃烧通道的长度发生。

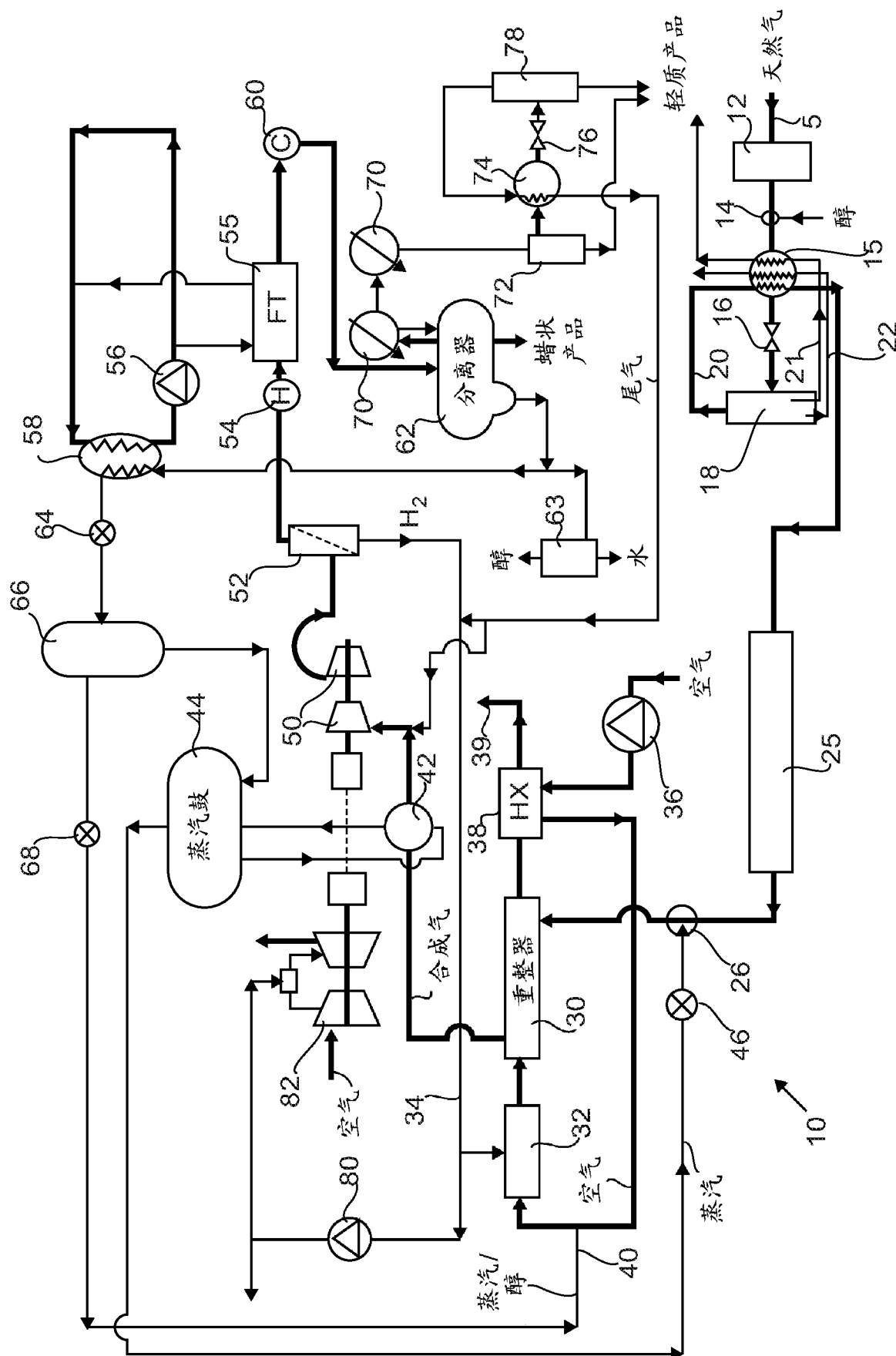


图 1