

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93120814.9

[45]授权公告日 2000年9月20日

[11]授权公告号 CN 1056686C

[22]申请日 1993.12.3 [24]颁证日 2000.6.24

[21]申请号 93120814.9

[30]优先权

[32]1992.12.4 [33]US [31]985,982

[73]专利权人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 B·C·菲德勒 J·J·马龙尼

J·R·韩德利

审查员 杨秀花

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

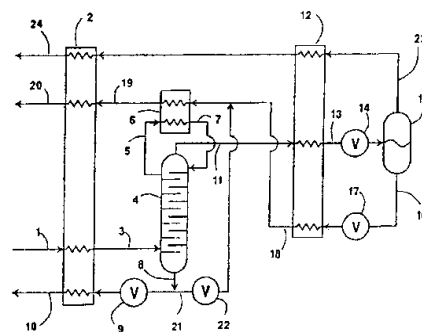
代理人 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 低温生产氮的方法和设备

[57]摘要

一种氮低温生产系统,其中内含二氧化碳的原料在包括上游较高温度和较高压力的塔或分馏柱的双温系统中处理,因此,无需一个单独的非低温二氧化碳除去步骤。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种生产粗氨的低温精馏方法，该方法包括：
  - 5 (A) 把含有氨、碳氢化合物和二氧化碳的原料冷却至足够的温度，使原料冷却而原料中的二氧化碳不凝结；
  - (B) 把冷却的原料送入一个塔，在该塔内用低温精馏方法把原料分离为富氨流体和一级残留流体；
  - (C) 一级残留流体经与原料间接换热升温，使原料冷却；
  - (D) 由塔中来的富氨流体部分冷凝，生成粗氨蒸汽和二级残留  
10 流体；
  - (E) 二级残留流体经与部分冷凝的富氨流体间接换热升温；
  - (F) 由塔中来的蒸汽经与二级残留流体间接换热冷凝并向塔中提供生成的液体；和
  - (G) 回收粗氨蒸汽作为氨的粗产品。
- 15 2. 按权利要求 1 的方法，该方法还包括粗氨蒸汽与部分冷凝的富氨流体间接换热。
3. 按权利要求 1 的方法，该方法还包括粗氨蒸汽与冷却原料间接换热。
4. 按权利要求 1 的方法，该方法还包括二级残留流体与冷却原  
20 料间接换热。
5. 按权利要求 1 的方法，该方法还包括由低温精馏塔下部来的液体与原料的一部分间接换热汽化，然后将所形成的蒸汽和所述部分原料输入低温精馏塔。
6. 用以生产粗氨的设备，该设备包括：
  - 25 (A) 一个较高温度的热交换器，一个具有一冷凝器的低温精馏塔，和将原料由较高温度的热交换器送入低温精馏塔的装置；
  - (B) 一个较低温度的热交换器和将流体由低温精馏塔上部送入较低温度的热交换器的装置；

- (C) 将流体由低温精馏塔下部送入较高温度的热交换器的装置;
- (D) 一个相分离器和将流体由较低温度的热交换器送入相分离器的装置;
- 5 (E) 将流体由相分离器的液相层送入较低温度的热交换器的装置;
- (F) 将流体由较低温度的热交换器送入冷凝器的装置; 和
- (G) 回收由相分离器的蒸汽相中带出的流体的装置。
7. 按权利要求 6 的设备, 该设备还包括将流体由冷凝器送入较
- 10 高温度的热交换器的装置。
8. 按权利要求 6 的设备, 其中回收由相分离器的蒸汽相带出的液体的装置包括将流体由相分离器的蒸汽相送入较低温度的热交换器的装置和将流体由较低温度的热交换器送入较高温度的热交换器的装置。
- 15 9. 按权利要求 6 的设备, 该设备还包括一个塔的再沸器和将原料送入再沸器及将原料由再沸器送入塔的装置。
10. 一种生产粗氮的低温分离方法, 该方法包括:
- (A) 把含有氮、碳氢化合物和二氧化碳的原料冷却至足够的温度, 使原料冷却而原料中的二氧化碳不凝结;
- 20 (B) 使冷却原料流经一个包含一个分馏柱的分离系统, 在该系统内原料分离为富氮流体和一级残留流体;
- (C) 一级残留流体经与原料间接换热升温, 物料冷却;
- (D) 由分馏柱中来的富氮流体部分冷凝, 生成粗氮蒸汽和二级残留流体;
- 25 (E) 二级残留流体经与部分冷凝的富氮流体间接换热升温;
- (F) 分馏柱内的蒸汽经与二级残留流体间接换热冷凝; 和
- (G) 回收粗氮蒸汽作为的氮的粗产品。
11. 按权利要求 10 的方法, 该方法还包括使一部分一级残留流

体与步骤(F)的冷凝蒸汽间接换热。

12. 用以生产粗氨的设备, 该设备包括:

(A) 一个较高温度的热交换器, 一个包含一个分馏柱的分离系统, 和将原料由较高温度的热交换器送入分离系统的装置;

5 (B) 一个较低温度的热交换器和将流体由分馏柱送入较低温度的热交换器的装置;

(C) 将流体由分离系统送入较高温度的热交换器的装置;

(D) 一个相分离器和将流体由较低温度的热交换器送入相分离器的装置;

10 (E) 将流体由相分离器的液相送入较低温度的热交换器的装置;

(F) 将流体由较低温度的热交换器送入分馏柱的装置; 和

(G) 回收由相分离器的蒸汽相中带出的流体的装置。

13. 按权利要求 12 的设备, 其中分离系统包括一个分离器。

14. 按照权利要求 13 的设备, 该设备还包括将流体由分离器下半部送入分馏柱的装置。

15. 一种生产粗氨的低温精馏方法, 该方法包括:

(A) 把含有氨、碳氢化合物和二氧化碳的原料冷却至足够的温度, 使原料冷却而原料中的二氧化碳不凝结;

20 (B) 把冷却的原料送入一个塔, 在该塔内用低温精馏方法把原料分离为富氨流体和一级残留流体;

(C) 一级残留流体经与原料间接换热升温, 使原料冷却;

(D) 由塔中来的富氨流体部分冷凝, 生成粗氨蒸汽和二级残留流体;

(E) 二级残留流体经与部分冷凝的富氨流体间接换热升温;

25 (F) 由塔中来的蒸汽经与二级残留流体间接换热冷凝并向塔中提供生成的液体;

(G) 回收粗氨蒸汽作为氨的粗产品; 和

(H) 将一些一级残留流体与步骤(F)的冷凝汽相间接换热。

16. 用以生产粗氨的设备, 该设备包括:

(A) 一个较高温度的热交换器, 一个具有一冷凝器的低温精馏塔, 和将原料由较高温度的热交换器送入低温精馏塔的装置;

5 (B) 一个较低温度的热交换器和将流体由低温精馏塔上部送入较低温度的热交换器的装置;

(C) 将流体由低温精馏塔下部送入较高温度的热交换器的装置;

(D) 一个相分离器和将流体由较低温度的热交换器送入相分离器的装置;

10 (E) 将流体由相分离器的液相层送入较低温度的热交换器的装置;

(F) 将流体由较低温度的热交换器送入冷凝器的装置;

(G) 回收由相分离器的蒸汽相中带出的流体的装置; 和

(H) 将流体由低温精馏塔下部送入冷凝器的装置。

# 说明书

## 低温生产氮的方法和设备

本发明涉及用低温处理也含二氧化碳的油气流方法生产粗氮的过程。

氮一般由天然气气流中分离生产，常用的分离方法为低温处理。

一般二氧化碳也和氮一起存在于天然气中。如果采用低温处理法从天然气中分离出氮，以此生产粗氮，则一般情况下都必须在低温处理前将二氧化碳从天然气中除去。这是因为在低温处理过程运行、生产粗氮时的低温下，二氧化碳凝结并堵塞或玷污处理设备。在这种低温处理过程的上游除去二氧化碳的实例包括使原料和液体（如某些胺）接触和/或使原料通过分子筛床层以吸收二氧化碳。这种预处理系统增加了粗氮生产系统的投资和操作费用。

因此，本发明的目的之一就是提供一种氮低温生产系统，该系统在处理含氮、碳氢化合物和二氧化碳的原料物流时，可不必在低温处理上游单独设一个二氧化碳除去步骤。

如前所述，氮被发现存在于天然气中，并且优选除回收氮外还回收碳氢化合物。一般，碳氢化合物在低温分离过程中以相对较低的压力回收，然后压缩到较高压力以便管道输送。相对较低的压力

是低温处理的结果，因为低温处理在更低的压力下效率更高。但是希望有一种生产粗氮的低温处理系统能在较高的压力下生产至少一些碳氢化合物，从而降低压缩要求，进而降低费用。

本发明可达到上述目的和其它目的（对于看了本说明书的本领域技术人员这是显而易见的），本发明的一个方面是：

一种生产粗氮的低温精馏方法，该方法包括：

(A) 把含有氮、碳氢化合物和二氧化碳的原料冷却至足够的温度，使原料冷却而原料中的二氧化碳不凝结；

(B) 使已冷却的原料流经一个塔，在该塔内用低温精馏法把原料分离为富氮流体和一级残留流体；

(C) 一级残留流体经与原料间接换热升温，原料冷却；

(D) 部分冷凝由塔中来的富氮流体，生成粗氮蒸汽和二级残留流体；

(E) 二级残留流体经与部分冷凝的富氮流体间接换热升温；

(F) 由塔中来的蒸汽经与二级残留流体间接换热冷凝并向塔中提供生成的液体；和

(G) 回收粗氮蒸汽作为氮的粗产品。

本发明的另一个方面是：

用以生产粗氮的设备，包括：

(A) 一个较高温度的热交换器，一个具有一个冷凝器的低温精馏塔，和将原料由较高温度的热交换器送入低温精馏塔的方法；

(B) 一个较低温度的热交换器和将流体由低温精馏塔的上部送入较低温度的热交换器的方法；

(C) 将流体由低温精馏塔的下部送入较高温度的热交换器的方

法；

(D) 一个相分离器和将流体由较低温度的热交换器送入相分离器的方法；

(E) 将流体由相分离器的液相送入较低温度的热交换器的方法；

(F) 将流体由较低温度的热交换器送入冷凝器的方法；和

(G) 回收由相分离器蒸汽相中带出的流体的方法。

本发明的另外一个方面是：

一种生产粗氮的低温分离方法，该方法包括：

(A) 把含有氮、碳氢化合物和二氧化碳的原料冷却至足够的温度，使原料冷却而原料中的二氧化碳不凝结；

(B) 使已冷却原料流经一个包含一个分馏柱的分离系统，在该系统内原料分离为富氮流体和一级残留流体；

(C) 一级残留流体经与原料间接换热升温，原料冷却；

(D) 部分冷凝由分馏柱中来的富氮流体，生成粗氮蒸汽和二级残留流体；

(E) 二级残留流体经与部分冷凝的富氮流体间接换热升温；

(F) 分馏柱内的蒸汽经与二级残留流体间接换热冷凝；

(G) 回收粗氮蒸汽，作为氮的粗产品。

本发明的另一个方面是：

用于生产粗氮的设备包括：

(A) 一个较高温度的热交换器，一个包含一个分馏柱的分离系统，和将原料由较高温度的热交换器送入分离系统的方法；

(B) 一个较低温度的热交换器和将流体由分馏柱送入较低温度的热交换器的方法；

- (C) 将流体由分离系统送入较高温度的热交换器的方法；
- (D) 一个相分离器和将流体由较低温度的热交换器送入相分离器的方法；
- (E) 将流体由相分离器的液相送入较低温度的热交换器的方法；
- (F) 将流体由较低温度的热交换器送入分馏柱的方法；和
- (G) 回收由相分离器的蒸汽相中带出的流体的方法。

在此所采用的术语“相分离器”是指一种设备，一个两相流体在其中分离成为分别存在于蒸汽相和液相的蒸汽和液体。

在此所采用的术语“回收”是指从过程中除掉，其实例包括产物回收和释放入大气。

在此所采用的术语“塔”是指蒸馏塔或段，即接触塔或段，液相和蒸汽相于其中逆流接触，从而实现流体混合物的分离，例如通过在塔内使蒸汽相和液相在装于塔内的填料和/或一系列竖直分布的塔板或塔盘上接触。关于蒸馏塔进一步的讨论可参看The Chemical Engineer's Handbook (R. H. Perry和C. H. Chilton编, New York Mc Graw-Hill Book Company) 第十三部分“Distillation” (B. D. Smith等)的第13-3页“The Continuous Distillation Process”。

蒸汽和液体接触分离方法取决于各组份的不同蒸汽压。高蒸汽压(或易挥发或低沸点)组份趋向聚集于蒸汽相，而低蒸汽压(或不易挥发或高沸点)组份趋向聚集于液相。蒸馏是通过加热液体混合物，使挥发组份聚集于蒸汽相而不易挥发组份聚集于液相的分离过程。部分冷凝是通过冷却蒸汽混合物，使挥发组份聚集于蒸汽相而不易挥发组份聚集于液相的分离过程。

精馏或连续蒸馏是通过逆流处理蒸汽相和液相并结合连续部分

汽化和冷凝的分离过程。这种蒸汽相和液相的逆流接触是绝热的且包含两相间的积分和微分接触。利用分离混合物的精馏原理的分离过程设备常可互换地称为精馏塔、蒸馏塔或分馏塔。

可用于分离气体混合物的另一种质量传递过程是包含上升蒸汽流和与之接触的下降液体流的间接冷却和部分冷凝的分凝作用。上升蒸汽和下降液体间的质量传递导致了挥发组份聚集于蒸汽相且不易挥发组份聚集于液相。分馏柱必要的间接冷却一般是通过降低压力和使被分离液体的沸腾提供的，也可以外部方式提供，例如由其它过程的气流提供。分馏柱设备可以是适用的管壳式热交换器或板片式热交换器等等。分凝作用的进一步介绍参见 M. Ruhemann 的“Separation of Gas” (Oxford University Press, 1949) 第三章“The Methods of Gas Separation”。应指出“分馏柱”相似于“回流冷凝器”且有时被称作“回流冷凝器”。

低温精馏或分离过程至少部分在低温，如在  $-56\text{ K}$  或  $-56\text{ K}$  以下的温度进行。

在此所采用的术语“间接换热”是指使两个流体物流处于热量交换关系而流体彼此间无任何物理接触或互相混合。

在此所采用的术语塔的“上部”和“下部”分别是指塔的上半部和下半部。

在此所采用的术语“粗氮”是指至少包含50% (摩尔) 氮的流体。

图1是本发明氮的低温生产系统的一个实施方案的图解说明。

图2是本发明的另一实施方案的图解说明。在该实施方案中同时采用再沸器与低温精馏塔。

图3是本发明的另一实施方案的图解说明，在该实施方案中采

用的分离系统使用一个分馏柱而不是一个塔。

本发明是一个氮低温生产系统，该系统在两个温度区操作，包括一个上游较高温度区和一个下游较低温度区。较高温度区能够通过低温精馏或分凝作用除去原料中的大部分二氧化碳，因此无需一个单独的非低温二氧化碳除去步骤。为了有效地生产粗氮，最后的分离过程在下游较低温度区进行。该双温度区域系统也能回收来自低温精馏过程的较高压力的碳氢化合物气流。

本发明将参照图作详细说明。参照图1，原料1(一般在138952—6894760帕的绝对压力范围)通过流经较高温度的热交换器2与一种或多种返回的气流进行间接换热而被冷却，更具体的说明如下：原料1包含氮、二氧化碳和碳氢化合物。该碳氢化合物包含甲烷和可能包含一种或多种更重的碳氢化合物。例如乙烷和丙烷。该原料一般也包含氮，氮在原料中存在浓度一般为0.1—0.5%(摩尔)的范围。二氧化碳在原料中存在浓度一般最高达1%(摩尔)。原料的其余部分包含碳氢化合物和氮。

原料通过流经较高温度的热交换器2被冷却至 $-138^{\circ}$ 至 $-28\text{K}$ 范围。在此温度下，包含一些二氧化碳的一部分原料可冷凝。然而，温度没有低至能使原料中的二氧化碳凝结的程度。之后，冷却的原料3流入低温精馏塔4(一般在1378952—4136856帕的绝对压力范围操作)，在其中经低温精馏作用被分离为富氮流体和一级残留流体。在附图1说明的实施方案中，低温精馏塔4是一个汽提塔，在该塔中上升蒸汽中较重的组份随下降液体提出。使由塔4上部来的蒸汽气流5流经冷凝器6而至少部分冷凝，并使生成的流体7返回到塔4，形成了下降液体。冷凝器6可在塔4外面(如图所示)，或可在塔4上部内。

一级残留流体主要包含碳氢化合物和氮，如果原料中有氮存在，那么一级残留流体也包含存在于原料之中的大部分二氧化碳。一级残留流体以气流8的形式从塔4的下部流出，流经阀门9并在较高温度的热交换器2内升温，一级残留流体在该热交换器2内用于使原料冷却。生成的已升温的一级残留流体可在高压下，以气流10的形式回收，如果需要压缩的话，这样就降低了碳氢化合物气流压缩的要求。

一般氮浓度在0.3—0.5% (摩尔) 范围的富氮流体以气流11的形式从塔4上部提出，并流经较低温度的热交换器12，一般在不高于-28K 的温度下，富氮流体在12中被部分冷凝。因为原料中的大部分二氧化碳已在上游较高温度的处理过程中被除去，所以富氮流体中残存的少量二氧化碳在下游较低温度的处理过程中保持溶解状态。富氮流体中的二氧化碳浓度应足够低，以防止二氧化碳在此过程冷端凝结。虽然二氧化碳的浓度取决于具体过程的条件，但它一般低于10ppm。从较低温度的热交换器12中出来的两相气流13经阀门14降压，之后流入相分离器15，在其中两相气流13被分离为粗氮蒸汽和二级残留流体。

二级残留流体主要包含碳氢化合物和氮而且也包含几乎所有未随着一级残留流体除去的残存的二氧化碳(如果有的话)。二级残留流体以液体16的形式从相分离器15的下半部或液相层取出，流经阀门17并在较低温度的热交换器12中与部分冷凝富氮流体过程进行间接换热而升温。

之后，已升温的二级残留流体18流经冷凝器6，在其中通过与蒸汽5间接换热而被进一步升温，以部分冷凝蒸汽并提供驱动塔4的管线7的流体。生成的进一步升温的二级残留流体19优选流经较高温

度的热交换器2, 以便于原料冷却, 且所得到的二级残留流体20能以较低压力的碳氢化合物流的形式回收。

如图1所示, 如果需要, 一级残留流体8的一部分21可以流经阀门22并与气流18汇合, 以便于冷凝器6中蒸汽冷凝以驱动塔4。

粗氮蒸汽以气流23的形式从相分离器15的上半部或蒸汽相取出且作为粗氮产物被回收。如图1所示, 粗氮蒸汽流23优选流经较低温度的热交换器12和较高温度的热交换器2 而被升温以便于富氮流体的部分冷凝和原料的冷却。

为了说明的需要, 采用本发明图1所示的实施方案进行本发明的计算机模拟。计算机模拟的结果列于表1。表1中气流代号与图1中的相对应。

表 1

	<u>1</u>	<u>24</u>	<u>10</u>	<u>20</u>
流速, lbmol/hr	1000	14	640	346
温度, K	67	65	65	65
压力, 帕(绝对压力)	1820217	992845	1365162	524002
<u>组成, %(摩尔)</u>				
He	1.00	70.00	201ppm	0.11
CO <sub>2</sub>	0.17	-	0.27	5ppm
N <sub>2</sub>	32.36	29.20	16.60	61.59
甲烷	64.17	0.80	79.52	38.30
乙烷	0.84	-	1.31	-
丙烷	1.01	-	1.58	-
异-丁烷	0.12	-	0.19	-
正-丁烷	0.25	-	0.40	-
戊烷	0.08	-	0.11	-

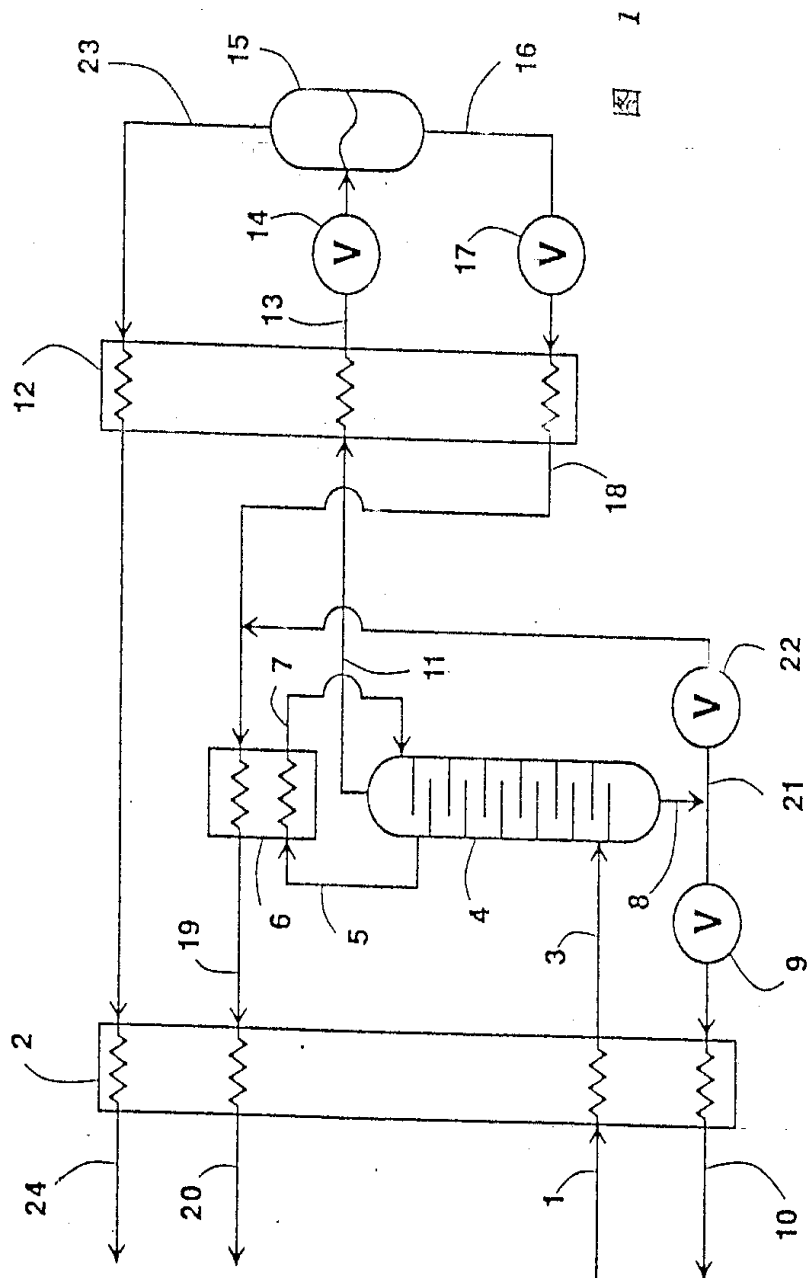
图2表示本发明的另一实施方案,其中给塔加了一个再沸器且用少量热原料气使塔再沸腾。该再沸器有助于使氨和氮从液相中出来,提高了氮的回收率并改善了残留流体的质量。再沸器可如图2所示置于塔外,也可置入塔内。图2中所示代号与图1中共同的部分相对应,且这些共同的部分不再做具体说明。参照图2,由塔4下部来的液体30流经再沸器31,在其中被汽化,并以气流32的形式回到塔4,以向塔提供上升蒸汽。热原料1的一部分33流经阀门34且经再沸器31,在再沸器31内通过直接换热液体30汽化。而后,生成的已冷却流体35(例如与气流3汇合)送入塔4(如图2所示)。

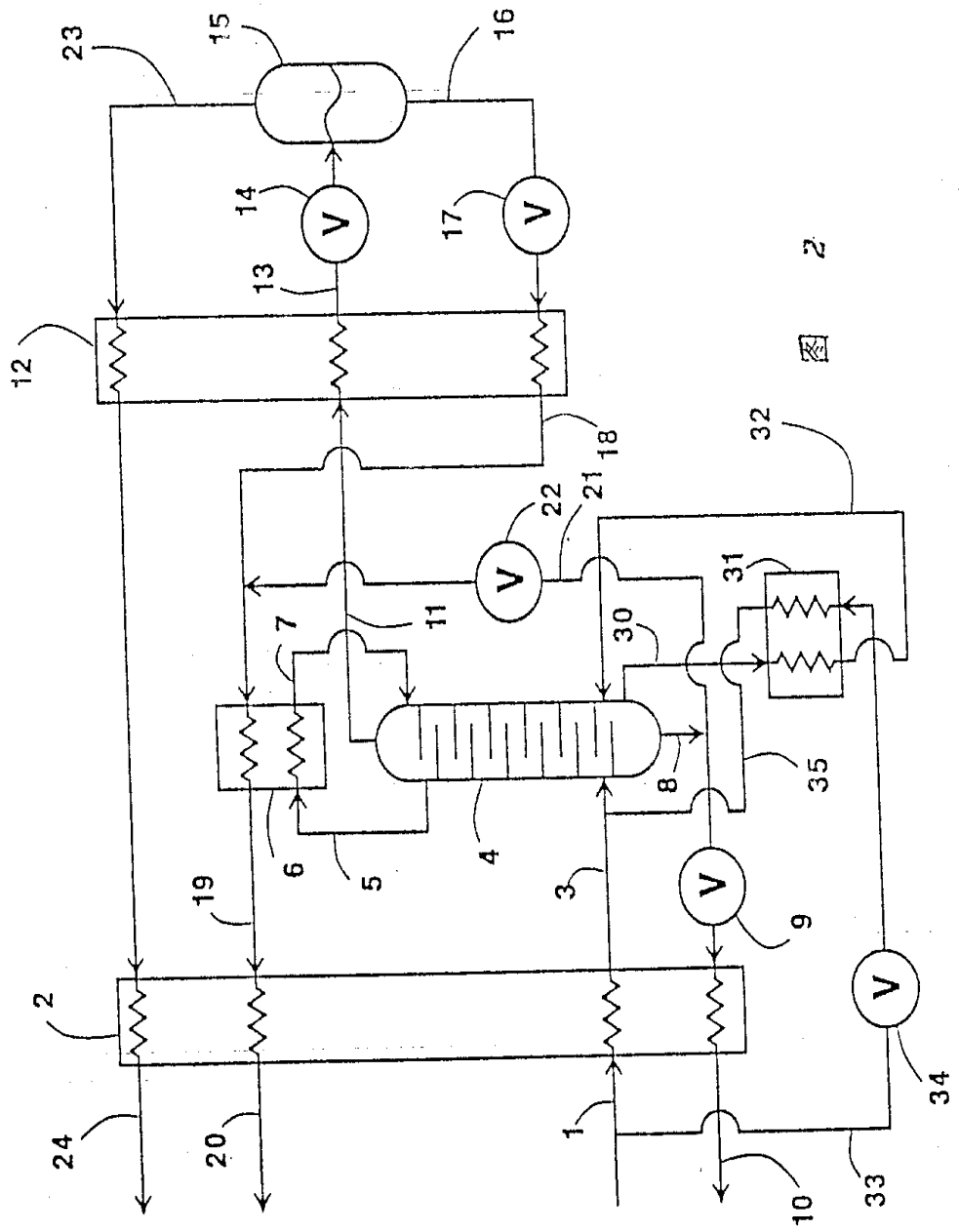
图3表示本发明的另一个实施方案,其中采用一个包括一个分馏柱和一个分离器的分离系统替代图1和图2所示实施方案中的塔和顶部冷凝器组合系统。如果在塔中只有少量液体可供利用,则可优选这种设计。图3中所示代号与图1中共同的部分相对应,且这些共同的部分不再做具体说明。参照图3,原料3送入分离系统的分离器40,该分离系统还包括分馏柱41。从分离器40上半部来的蒸汽流经管线42进入分馏柱41,在其中通过与二级残留流体18间接换热而被部分冷凝,如需要,一级残留流体21从分离器40下半部流出。流入分馏柱41蒸汽的被冷凝部分通过管线42送回到相分离器或分离器40,在相分离器或分离器40内形成一级残留流体并以物流8的形式从分离器40流出以进行如前所述的进一步处理。富氮蒸汽以物流11的形式从分馏柱41流出并流入低温热交换器12,以进行如前所述的进一步处理。

利用本发明,采用物料的低温处理过程能够生产粗氨,所述原料也包含二氧化碳,而在低温处理过程的上游无需单独的非低温二

氧化碳除去步骤。尽管本发明通过参照几个优选的实施方案做了详细地说明，但本领域技术人员将会领悟到在权利要求书的精神和范围内本发明还有其他的实施方案。例如，从低温精馏塔取出的一级残留流体可通过液体涡轮机而膨胀，以制得较高压力的残留流体和/或使更大量的残留馏分在一级残留压力下而不是在二级残留压力下制得。在另一实施方案中，从相分离器15来的液体被闪蒸至较低压力，在另一相分离器中分相，且形成的蒸汽与从相分离器15流出的蒸汽气流汇合，以提高氨的回收率。另外，被节流的一级残留流体可在涡轮膨胀机中膨胀，该涡轮膨胀机可负载有发电机或压缩机，使动能用于发电或压缩产物气流或原料气流。

说明书附图





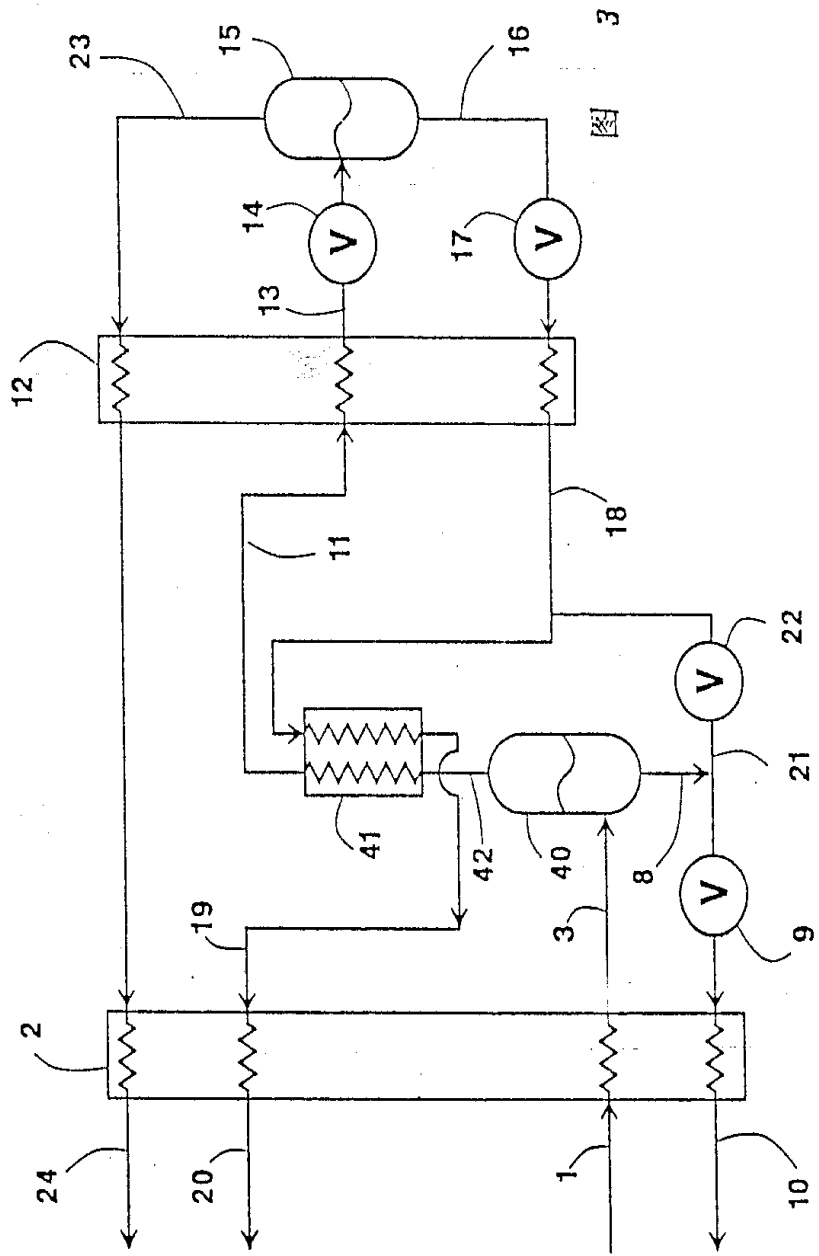


图 3