

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035250**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.20

(51) Int. Cl. **F25J 3/02 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201792037

(22) Дата подачи заявки
2015.10.01

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ БЫСТРОТЕКУЩЕГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

(31) **1552781**

(32) **2015.04.01**

(33) **FR**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/FR2015/052632**

(87) **WO 2016/156675 2016.10.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЛЬЕР ЛИКИД, СОСЬЕТЕ
АНОНИМ ПУР ЛЬЕТЮД Э
ЛЪЕКСПЛОАТАСЁН ДЭ ПРОСЕДЕ
ЖОРЖ КЛОД (FR)**

(72) Изобретатель:
**Мурино Мишель, Пейрон Жан-Марк,
Террьер Поль (FR)**

(74) Представитель:
**Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.
(RU)**

(56) **US-A1-2007193303
US-A-4195979**

**HARPER E.A. ET AL.: "TROUBLE FREE
LNG", CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS,
AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL
ENGINEERS, NEW YORK, NY, US, vol. 71, no.
11, 1 January 1975 (1975-01-01), pages 75-79,
XP009073630, ISSN: 0360-7275 figure 1; table 2**

**SCHOPFER G.: "Cryogenic nitrogen rejection
technology for current market developments",
GASTECH 2011, 22 March 2011 (2011-03-22),
XP009153772, pages 1-12**

**HARVEY L. VINES: "Upgrading Natural
Gas", CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS,
vol. 82, no. 11, 1 November 1986 (1986-11-01), pages
46-50, XP001269618, page 49, column 2, paragraph
2; figure 4**

**O'BRIEN JOHN V. ET AL.: "Continuous
improvement in nitrogen rejection unit
design", PROCEEDINGS, SEVENTY-SIXTH
ANNUAL CONVENTION / GAS PROCESSORS
ASSOCIATION: [SAN ANTONIO, TEXAS,
MARCH 10-12, 1997], vol. 76, 1 January 1997
(1997-01-01), pages 73-78, XP009166620, page 75,
column 2; figures 4,5**

US-A1-2009248174

DE-A1-10106484

(57) Предложен способ разделения компонентов смеси (1) газов, подлежащей обработке, содержащей метан, азот и по меньшей мере один углеводород, имеющий по меньшей мере два атома углерода, или смесь таких углеводородов, включающий следующие стадии: а) введение потока указанной смеси (1) газов, подлежащей обработке, при расходе, равном 2000000 норм.м³/ч или больше, в установку для деметанизации, содержащую N колонн (7) для деметанизации; б) частичная конденсация смеси (15) газов, содержащей менее 1 мол.% углеводородов, имеющих по меньшей мере два атома углерода, извлеченной из установки (7) для деметанизации, с получением жидкости (29), по меньшей мере одну часть которой обрабатывают с извлечением в виде продукта (30) деазотированного природного газа, и второго газа (26); с) введение указанного второго газа (26) в установку (31) для удаления азота, содержащую N колонн для удаления азота, из которой получают газ (36) и жидкость (33), по меньшей мере одну часть которой обрабатывают с извлечением в виде продукта (30) деазотированного природного газа; характеризующийся тем, что указанный деазотированный природный газ (30), полученный таким образом, содержит менее 5 мол.% азота, и тем, что N равняется 3 или больше.

B1**035250****035250****B1**

Настоящее изобретение относится к способу разделения компонентов смеси газов, содержащей метан, азот и углеводороды, более тяжелые, чем метан.

В связи с этим настоящее изобретение применяется к способам удаления азота из природного газа с извлечением гелия или без него.

Природный газ востребован для применения в качестве топлива, предназначенного к использованию для обогрева зданий, для обеспечения тепла для промышленных способов получения электроэнергии, для применения в качестве сырья для различных синтетических способов получения олефинов, полимеров и подобных.

Природный газ находится во многих месторождениях, удаленных от пользователей природного газа. Природный газ обычно состоит из метана (C1), этана (C2) и более тяжелых соединений, таких как углеводороды, имеющие по меньшей мере три атома углерода, такие как пропан, бутан и т.д. (C3⁺).

Часто может быть выгодно отделять соединения C2 и C3⁺ от природного газа, чтобы продавать их в качестве отдельных попутных продуктов.

Конкретно их коммерческое применение в целом шире, чем самого природного газа, поскольку их можно использовать непосредственно для химических процессов (например, производство этилена из этана), в качестве моторных топлив (C3/C4 является известным моторным топливом, называемым СУГ (GPL)) или для многих других применений.

Другим компонентом, часто присутствующим в природном газе, является азот. Присутствие азота в природном газе может приводить к затруднениям в удовлетворении требований к природному газу (как правило, требуемого значения минимальной низшей теплоты сгорания).

Еще более правильным является удаление углеводородов, более тяжелых, чем метан (C2 и C3⁺), поскольку они имеют более высокое значение низшей теплоты сгорания, чем метан, поэтому при их удалении значение низшей теплоты сгорания снижается, и оно затем потенциально должно увеличиваться путем отделения азота. Следовательно, прилагались определенные усилия для создания средств для удаления азота, присутствующего в природном газе.

Эксплуатируемые залежи природного газа содержат все увеличивающиеся количества азота. Это заметно, поскольку месторождения, являющиеся достаточно богатыми для того, чтобы перед выведением газа в коммерческий оборот не требовалась обработка для обогащения, истощаются и становятся все более редко встречающимися.

Эти источники природного газа часто также содержат гелий. Последний можно вводить в коммерческое потребление путем осуществления предварительного концентрирования перед конечной обработкой и сжижением.

Нетрадиционные ресурсы, такие как сланцевые газы, также разделяют тот же набор проблем: чтобы сделать их коммерчески целесообразными, может оказаться необходимым увеличить их теплоту сгорания путем обработки, заключающейся в удалении азота из газа.

Наиболее широко используемым способом разделения азота и углеводородов, более тяжелых, чем метан, является "криогенное разделение". Способ криогенного отделения азота, более конкретно способ с использованием двойной колонны, описан в заявке на патент US-A-4778498. Установки для удаления азота из природного газа обычно перерабатывают газы, происходящие непосредственно из скважин при высоком давлении. После удаления азота обработанный газ должен быть возвращен в сеть, часто под давлением, близким к давлению, под которым он вошел в нее.

При эксплуатации залежей природного газа может быть предусмотрено множество стадий. Одной сравнительно общепринятой стадией после сушки и удаления примесей является отделение жидкостей, связанных с природным газом (NGL).

У этой стадии может быть множество преимуществ, но часто преимущество заключается во вводе в коммерческое использование различных "тяжелых" углеводородных продуктов, содержащих по меньшей мере два атома углерода (C2, C3 и т.д.), которые обычно продаются значительно дороже, чем продукт природного газа.

Если природный газ содержит азот, существует риск снова получить природный газ со слишком низкой теплотой сгорания вследствие полученного низкого содержания C2, C3 и т.д. Поэтому обычно существует необходимость затем отделять азот от этого газа, чтобы сделать его пригодным для продажи.

Одно общепринятое решение состоит в борьбе с двумя проблемами независимо.

Первая установка производит отделение NGL (далее обозначается как установка NGL), тогда как вторая установка отделяет азот от природного газа (далее обозначается как установка NRU).

Преимуществом этого решения является эксплуатационная гибкость. Например, если установка NRU включает цикл охлаждения, связанные с этим машины имеют ограниченную надежность, и сбой в работе компрессора цикла приведет к выключению NRU, но не приведет при этом к выключению NGL.

К сожалению, это отключение не сможет быть длительным, поскольку тогда было бы необходимо сжигать продукцию (вследствие ее чрезмерно низкой теплоты сгорания). Кроме того, эта схема ограничена в отношении эффективности, поскольку весь газ охлаждается, а затем снова нагревается в установке NGL, затем охлаждается и снова нагревается в NRU.

Другое решение может заключаться в полном объединении установок NGL и NRU, в этом случае

возникает проблема, что в случае сбоя в работе цикла охлаждения установки NRU будет необходимо немедленно выключать весь узел.

Поэтому авторы настоящего изобретения разработали решение, позволяющее устранить изложенные выше проблемы.

Объектом настоящего изобретения является способ разделения компонентов подлежащей обработке смеси газов, содержащей метан, азот и по меньшей мере один углеводород, имеющий по меньшей мере два атома углерода, или смесь таких углеводородов, включающий следующие стадии:

а) введение потока указанной смеси газов, подлежащей обработке, при расходе, равном 2000000 норм.м³/ч или больше, в установку для удаления метана, содержащую N колонн для удаления метана;

б) частичная конденсация смеси газов, содержащей менее 1 мол.% углеводородов, имеющих по меньшей мере два атома углерода, извлеченной из установки для удаления метана, с получением жидкости, по меньшей мере одну часть которой обрабатывают с извлечением в виде продукта деазотированного природного газа, и второго газа;

с) введение указанного второго газа в установку для удаления азота, содержащую N колонн для удаления азота, из которой получают газ и жидкость, по меньшей мере одну часть которой обрабатывают с извлечением в виде продукта деазотированного природного газа;

характеризующийся тем, что указанный деазотированный природный газ, полученный таким образом, содержит менее 5 мол.% азота, и тем, что N равняется 3 или больше.

Согласно другим вариантам осуществления способ, являющийся объектом настоящего изобретения, включает по меньшей мере следующие особенности.

Способ, определенный выше, характеризуется тем, что он включает дополнительную стадию

д) обработки указанного газа (36) из стадии с) во второй установке (В) для удаления азота с получением потока газообразного азота, содержащего не более 2 мол.% метана, и потока газообразного метана, содержащего не более 5 мол.% азота.

Способ, определенный выше, характеризуется тем, что вторая установка (В) для удаления азота содержит не более N-1 колонн для удаления азота.

Способ, определенный выше, характеризуется тем, что N равняется 6 или больше.

Способ, определенный выше, характеризуется тем, что вторая установка (В) для удаления азота содержит от N-5 колонн для удаления азота до N-1 колонн для удаления азота, предпочтительно от N-4 до N-2 колонн для удаления азота.

Способ, определенный выше, характеризуется тем, что стадии б) и с) осуществляют при температуре ниже -50°C и текучую среду не нагревают повторно выше -50°C между стадией б) и стадией с).

Изобретение будет описано более подробно со ссылкой на чертеж, иллюстрирующий способ по настоящему изобретению.

Поток 1 природного газа, предварительно обработанный (отделение воды, CO₂, метанола, очень тяжелых углеводородов, то есть имеющих более шести или семи атомов углерода (таких как, например, углеводороды C₈⁺), содержащий по меньшей мере 30 мол.% метана, 0,1 мол.% углеводородов, более тяжелых, чем метан (то есть содержащих по меньшей мере два атома углерода), и 4 мол.% азота, вводят в систему 2, обеспечивающую, по меньшей мере, частичную конденсацию указанного потока 1.

Давление этого потока 1 составляет от 20 бар абс. (бар абсолютного давления) до 100 бар абс. (как правило, от 30 до 70 бар абс.), а температура близка к температуре окружающей среды, например от 10 до 30°C.

Система 2 представляет собой, например, теплообменник. Смесь 3, выходящая из этой системы 2, находится в двухфазном (газ и жидкость) состоянии. Эту смесь 3 вводят в сосуд 4 разделения фаз.

Рабочее давление составляет от 20 до 100 бар абс., как правило, от 30 до 70 бар абс. Температура данного сосуда составляет от -100 до 0°C, как правило, от -80 до -20°C.

Жидкая фаза 5 из сосуда 4 разделения расширяется через клапан 6, затем нагнетается под давлением от 10 до 40 бар абс. и при температуре, например, от -110 до -30°C в колонну 7 для удаления метана.

Под колонной для удаления метана понимается установка для перегонки, предназначенная для получения по меньшей мере двух потоков различных составов из подаваемых потоков, происходящих из потока 1 природного газа, подлежащего обработке согласно способу по настоящему изобретению.

По меньшей мере два потока представляют собой следующее: один газообразный, обедненный углеводородами, имеющими по меньшей мере два атома углерода, то есть содержащий менее половины "тяжелых" углеводородов, содержавшихся в подаваемом газе (этан, пропан, бутан и т.д.), и другой в жидком виде, содержащий менее 5 мол.% метана, изначально присутствующего в потоке 1 природного газа, подлежащего обработке.

Под установкой для удаления метана понимается любая система, включающая по меньшей мере одну ректификационную колонну для обогащения метаном газа из верхней части и обеднения метаном кубовой жидкости.

По меньшей мере одна часть газовой фазы 8 (как правило, только одна часть) из сосуда 4 разделения расширяется посредством турбины 9.

Поток из турбины 9 вводят в колонну 7 на более высокой ступени 10 по сравнению со ступенью, на которой вводят жидкость 5, выходящую из клапана 6.

Жидкий поток 12 из более тяжелых углеводородов, чем метан, извлекают в нижней части 16 колонны 7.

Ребойлер 11 размещают на уровне, позволяющем повторно кипятить кубовую жидкость из колонны 7 для повторного нагрева части жидкости указанной колонны с целью регулирования максимального предела метана, содержащегося в потоке 12 тяжелых углеводородов.

По меньшей мере 50 мол.% (как правило, по меньшей мере 85 мол.%) тяжелых углеводородов, присутствующих в смеси 1 газов, подлежащей обработке, извлекаются в этом потоке 12. Предпочтительно извлекаются по меньшей мере 90%.

Предпочтительно жидкий поток 12 углеводородов не содержит более чем 1 мол.% метана.

Для повторного нагрева нижней части колонны 7 (нижняя часть = ниже ввода жидкости, выходящей из сосуда 4) может быть установлен теплообменник 13. Этот теплообменник питается газообразным подаваемым потоком 1. Этот повторный нагрев улучшает равновесие между поиском максимальной эффективности и чистоты потока, выходящего из колонны 7 для удаления метана.

Наверху 14 колонны 7 (верх = самый верхний выход колонны) извлекается обогащенный метаном поток 15 газов, как правило, содержащий менее 0,5 мол.% углеводородов, имеющих более двух атомов углерода (содержащий не более половины от количества тяжелых углеводородов, имеющих более 2 атомов углерода, присутствующих в подаваемом газе). Температура потока 15 газов составляет ниже -80°C .

Следовательно, холод можно возвращать путем конденсации обогащенного метаном газа под давлением. Эту конденсацию осуществляют с помощью теплообменника 17, питаемого как частью потока 8 газов из сосуда 4 разделения, так и обогащенным метаном потоком 15 газов из верха 14 колонны 7 для удаления метана.

Это лишь один пример осуществления способа, являющегося объектом настоящего изобретения. Но согласно конкретному варианту осуществления настоящего изобретения в этот теплообменник можно вводить третий поток, подлежащий конденсации.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения только один из двух описанных потоков подлежит конденсации.

Под обогащенным метаном газом понимается смесь газов, содержащая метан, азот и, как правило, менее 0,5% углеводородов, имеющих более двух атомов углерода (содержащая не более половины от количества тяжелых углеводородов, имеющих более 2 атомов углерода, присутствующих в подаваемом газе).

Поток(и) 18 (18a и 18b), охлажденный(охлажденные) в теплообменнике 17, расширяют посредством, например, по меньшей мере одного клапана 19 (19a, 19b), затем вводят в верхнюю часть (верхняя часть = выше подачи 10, выходящей из турбины 9) колонны 7.

Поток 20, повторно нагретый в теплообменнике 17, содержит не более половины от количества тяжелых углеводородов, имеющих более 2 атомов углерода, присутствующих в подаваемом газе.

Поток 20 газов, повторно нагретый в теплообменнике 17 до температуры от -40 до -70°C , предпочтительно порядка -60°C , затем частично конденсируют посредством, например, теплообменника 21.

На выходе из этого теплообменника 21 выходит двухфазный (газ-жидкость) поток 22 (содержащий от 20 до 80 мол.% газа).

В качестве альтернативы можно обойтись без предыдущей стадии, то есть прохождением потока 15, извлеченного из верха колонны 7 для удаления метана, в теплообменник 17.

Поэтому возможным является поддержание температуры потока 15 ниже -80°C (или даже ниже -100°C) и введение указанного потока 15 непосредственно в теплообменник 21 с получением потока 22.

Поток 22 затем направляют в систему А для удаления азота согласно описанному ниже изобретению.

В системе А для удаления азота двухфазный поток 22 после возможного расширения в клапане или турбине 23 вводят в сосуд 25 разделения фаз.

Жидкую фазу 29, полученную из сосуда 25 разделения фаз, после возможного расширения в клапане (не представлен на фигуре) повторно нагревают с помощью теплообменников 27, затем 21 и наконец 2 для возврата в выходящий поток 30 богатого метаном газа, получаемого по завершению процесса.

Выходящий поток 30 содержит менее 5 мол.% азота.

Газовую фазу 26, полученную из сосуда 25 разделения, частично конденсируют в теплообменнике 27, затем расширяют после выхода из указанного теплообменника 27 посредством турбины или клапана перед вводом в ректификационную колонну 31.

Ректификационная колонна 31 представляет собой колонну для "отгонки" азота, назначением которой является отделение азота от обогащенной метаном выходящей жидкости, также называемую колонной для удаления азота.

Обогащенная метаном жидкость содержит менее 5 мол.% азота. Здесь возникает вопрос о том, что ректификационная колонна соединена с ребойлером 32, но не имеет связанной системы конденсации.

Внизу колонны 31 при температуре ниже -100°C , предпочтительно ниже -110°C извлекается очень богатый метаном поток 33 в жидком виде. Этот поток 33 содержит менее 5 мол.% азота, предпочтитель-

но менее 4%. Жидкий поток 33 затем смешивается с жидкой фазой 29, полученной из сосуда 25 разделения фаз, и следует тем же путем к выходящему потоку 30.

Часть 32 смешанного потока, содержащего частично жидкую фазу 29 и жидкость 33 и повторно нагретого с помощью теплообменника 27, рециркулируют в нижнюю часть 34 колонны 31 для удаления азота.

Наверху 35 колонны 31 образуется богатый азотом поток 36 газов при температуре ниже -110°C . Указанный богатый азотом поток 36 содержит по меньшей мере 20 мол.% азота.

Богатый азотом поток 36 нагревают с помощью последовательно расположенных теплообменников 27, 21, затем 2. Они могут представлять собой один и тот же теплообменник согласно одному конкретному варианту осуществления настоящего изобретения. А согласно другому конкретному варианту осуществления настоящего изобретения можно применять более трех теплообменников.

Это приводит к получению потока 37 при температуре, близкой к температуре окружающей среды (как правило, выше -10°C и ниже 50°C), направляемого в дополнительную систему В для удаления азота.

Назначением системы В для удаления азота является получение потока газов, еще более богатого азотом, чем поток 37.

Эта система В может включать, например, по меньшей мере один сосуд разделения и колонну для удаления азота. Если требования к азоту на выходе из системы В являются строгими (обычно <100 ч./млн), может оказаться необходимым добавить компрессор цикла, например компрессор для азота, к системе В для обеспечения дефлегмации, требуемой для получения чистоты азота наверху колонны для удаления азота системы В.

Способ, являющийся объектом настоящего изобретения, делает возможным отсутствие необходимости в сжигании газа в режиме сбоя в работе цикла охлаждения системы для удаления азота (сбой в работе компрессора цикла);
улучшение эффективности способа.

Конкретно, если в системе В для удаления азота происходит сбой в работе, все равно будет возможность продолжать выполнение способа и производить значительную часть, как правило, по меньшей мере 80% целевых продуктов (деазотированного метана), благодаря системе А для удаления азота.

Это обусловлено тем, что предложенное решение должно частично объединять систему для удаления азота с системой для извлечения продуктов, происходящих из "части NGL". Это частичное объединение состоит в интегрировании, по меньшей мере, первого сосуда разделения после колонны для удаления метана "способа NGL". По меньшей мере одна часть продукта природного газа в жидком виде будет извлекаться из этого первого сосуда разделения. Этот продукт будет, по меньшей мере частично, деазотирован, что в определенных случаях позволяет удовлетворять требованиям в отношении теплоты сгорания продукта. Помимо этого первого сосуда, в "часть NGL" можно интегрировать первую колонну для удаления азота, это позволяет увеличивать долю продукта, соответствующего требованиям, который непосредственно образуется с использованием системы для удаления азота.

Под выражением "часть NGL" понимаются все стадии способа по настоящему изобретению, предшествующие стадии с).

Затем остается последняя часть, предусматривающая очень холодные температуры, в которой уровни достигаемой температуры составляют ниже -140°C , предпочтительно ниже -160°C , в которой при необходимости можно применять цикл охлаждения.

Тогда сбой в работе цикла охлаждения будет приводить к отключению удаления азота, но будет возможным поддержание части производства деазотированного природного газа, а также производство продуктов, происходящих из "части NGL".

Кроме того, применение способов по настоящему изобретению позволяет, помимо улучшения надежности установки, оптимизировать общие капитальные затраты путем оптимизации ряда элементов, составляющих различные установки для осуществления указанного способа в отношении расхода входящего потока в каждой установке.

Конкретнее, не будет необходимости добавлять столько же систем В для удаления азота, сколько систем А для удаления азота.

В случае очень больших значений расхода для части NGL необходимы один или несколько агрегатов, при этом применение в части NRU по меньшей мере на один агрегат меньше, нежели в части NGL (например, семь агрегатов для части NGL и три агрегата для части NRU), позволяет, помимо улучшения надежности установки, оптимизировать общие капитальные затраты путем оптимизации количества агрегатов относительно расхода потока, входящего в каждую установку.

Агрегат представляет собой установку обработки, содержащую, как правило, отдельную единицу оборудования для каждой функции по данному способу (одну турбину 9, один сосуд 4 разделения и т.д.).

С другой стороны, можно специально удваивать количество одной или нескольких единиц оборудования в пределах одного и того же агрегата. Если расход слишком большой, необходимо применять несколько одинаковых агрегатов, то есть несколько установок обработки, работающих параллельно и при наличии одинаковых единиц оборудования.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ разделения компонентов смеси (1) газов, подлежащей обработке, содержащей метан, азот и по меньшей мере один углеводород, имеющий по меньшей мере два атома углерода, или смесь таких углеводородов, включающий следующие стадии:

а) введение потока указанной смеси (1) газов, подлежащей обработке, при расходе, равном 2000000 норм.м³/ч или больше, в установку для удаления метана, содержащую N колонн (7) для удаления метана;

б) частичная конденсация смеси (15) газов, содержащей менее 1 мол.% углеводородов, имеющих по меньшей мере два атома углерода, извлеченной из установки (7) для удаления метана, с получением жидкости (29), по меньшей мере одну часть которой извлекают в виде продукта (30) деазотированного природного газа, и второго газа (26);

с) введение указанного второго газа (26) в установку (31) для удаления азота, содержащую N колонн для удаления азота, из которой получают газ (36) и жидкость (33), по меньшей мере одну часть которой смешивают с указанной жидкостью (29) или по меньшей мере одной ее частью и извлекают в виде продукта (30) деазотированного природного газа;

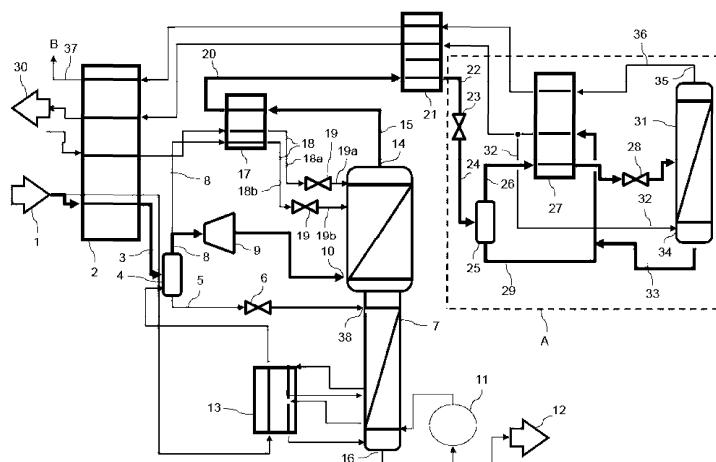
где указанный деазотированный природный газ (30), полученный таким образом, содержит менее 5 мол.% азота, и при этом N равняется 3 или больше;

д) обработку указанного газа (36) из стадии с) во второй установке (В) для удаления азота с получением потока газообразного азота, содержащего не более 2 мол.% метана, и потока газообразного метана, содержащего не более 5 мол.% азота, где вторая установка (В) для удаления азота содержит не более N-1 колонн для удаления азота.

2. Способ по п.1, где N равняется 6 или больше.

3. Способ по предыдущему пункту, где вторая установка (В) для удаления азота содержит от N-5 колонн для удаления азота до N-1 колонн для удаления азота, предпочтительно от N-4 до N-2 колонн для удаления азота.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадии б) и с) осуществляют при температуре ниже -50°C и текучую среду не нагревают повторно выше -50°C между стадией б) и стадией с).



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2