



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102620524 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201210111417. 6

CN 101625189 A, 2010. 01. 13,

(22) 申请日 2012. 04. 16

US 3724225 A, 1973. 04. 03,

CN 1678412 A, 2005. 10. 05,

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

胡晓晨等. 带压液化天然气流程中二氧化碳晶体析出现象初探. 《低温与超导》. 2009, 第 37 卷 (第 6 期),

(72) 发明人 林文胜 熊晓俊

审查员 杜赞玲

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 林君如

(51) Int. Cl.

F25J 3/08 (2006. 01)

F25J 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6082133 A, 2000. 07. 04,

CN 101008545 A, 2007. 08. 01,

CN 1623074 A, 2005. 06. 01,

CN 1171063 C, 2004. 10. 13,

CN 1756583 A, 2006. 04. 05,

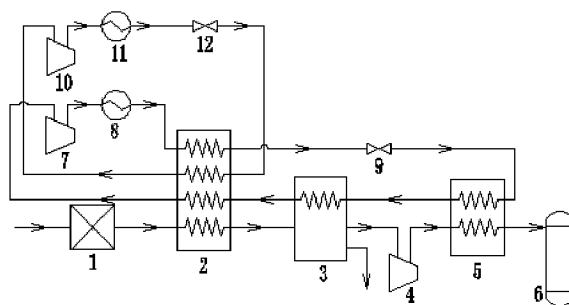
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺, 天然气在预冷器中保持气态被预冷, 然后进入结晶器继续降温, 凝华分离出固体干冰的同时 CO<sub>2</sub> 含量降至 0. 5%, 紧接着进入低温压缩机加压, 然后进入液化器, 在较高的压力下液化后送入储罐储存。液化流程所需冷量由独立的两级级联式制冷循环提供。与现有技术相比, 本发明不仅省去了常规天然气液化流程中占地面积很大的 CO<sub>2</sub> 预处理设备, 还将传统的三级级联式制冷循环简化为两级, 可大大降低在造价高昂的海上平台进行天然气液化的投资成本。同时, 天然气在较高温度下液化也降低了制冷循环的能耗。



1. 一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,该工艺包括以下步骤:

- 1) 将 CO<sub>2</sub> 摩尔分数在 0.5%~30%之间的原料天然气引入压力调节设备 (1),将其调压至 1.4~1.6MPa;
- 2) 经步骤 1) 调压后的天然气引入预冷器 (2) 预冷降温;
- 3) 经步骤 2) 预冷后的天然气引入结晶器 (3) 降温,凝华分离出其中的固体干冰;
- 4) 经步骤 3) 分离出 CO<sub>2</sub> 后的天然气引入低温压缩机 (4) 加压;
- 5) 经步骤 4) 压缩后的天然气引入液化器 (5),吸收冷量后液化;
- 6) 经步骤 5) 带压液化后的液化天然气产品引入天然气储罐 (6) 储存即可;

其中,步骤 2)、3)、5) 中天然气降温液化过程所需冷量由一套独立的两级级联式制冷系统提供,对于低温级制冷循环,首先将制冷剂引入第一压缩机 (7) 多级压缩,然后引入第一冷却器 (8) 冷却,再引入预冷器 (2) 降温,接着再引入第一节流阀 (9) 节流降温,继而再依次引入液化器 (5)、结晶器 (3)、预冷器 (2),为这三个设备提供冷量复温后回到第一压缩机 (7);对于高温级制冷循环,首先将制冷剂引入第二压缩机 (10) 多级压缩,然后引入第二冷却器 (11) 冷却,再引入第二节流阀 (12) 节流降温,接着再引入预冷器 (2) 为其提供冷量复温后,回到第二压缩机 (10)。

2. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 1) 中所述的原料天然气的压力在 1.4~1.6MPa 时省略步骤 1)。

3. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 2) 中天然气在预冷器的出口温度不低于天然气中 CO<sub>2</sub> 的结霜温度。

4. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 3) 中所述的结晶器 (3) 为集天然气降温、CO<sub>2</sub> 凝华结晶、干冰回收功能为一体的设备,结晶器 (3) 的气相出口中天然气的 CO<sub>2</sub> 摩尔分数为 0.5%。

5. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 4) 中所述的压缩机 (4) 可承受 -110℃低温,压缩机 (4) 出口处的天然气压力为 1.8~2.2MPa。

6. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 5) 中所述的液化器 (5) 在 1.8~2.2MPa 压力下使进入其中的天然气液化。

7. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 5) 中得到的压力为 1.8~2.2MPa 的液体不经节流降压,直接作为产品引入液化天然气储罐 (6) 储存,液化天然气产品压力高于常规天然气液化流程。

8. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,步骤 6) 中所述的天然气储罐 (6) 的最低工作压力为 1.8MPa。

9. 根据权利要求 1 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,所述的级联式制冷系统由低温级蒸气压缩制冷循环系统和高温级蒸气压缩制冷循环系统两级构成的。

10. 根据权利要求 9 所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征在于,所述的低温级蒸气压缩制冷循环系统采用的制冷剂为乙烯,所述的高温级蒸气压缩制冷循环系统采用的制冷剂为丙烷。

11. 根据权利要求9所述的一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,其特征  
在于,所述的高温级蒸气压缩制冷循环系统提供的冷量用于冷却天然气,及对低温级蒸气  
压缩制冷循环系统中的乙烯进行预冷。

## 带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及天然气的净化和液化工艺,是一种在天然气液化过程中低温脱除二氧化碳的液化工艺,特别是一种在级联式天然气带压液化过程中凝华脱除二氧化碳的液化工艺。属于化工与低温技术领域。

### 背景技术

[0002] 勘探实践证明,在中国海域众多的沉积盆地中蕴藏着丰富的油气资源,目前探明的海上天然气储量约为全国天然气储量的 1/3。海上天然气的开发利用不仅能够提供一种高热值的清洁能源,同时可以降低对石油资源的依赖程度,具有重要的环保和能源战略安全意义。为便于天然气的运输贸易,常将其液化。传统的天然气液化之前需进行净化处理,其中脱 CO<sub>2</sub> 一般要达到 50 ~ 100ppm 的标准,该预处理过程不仅占地面积大,而且能耗不少。

[0003] 天然气带压液化技术 (PLNG 技术) 是指在较高的压力约 1 ~ 2MPa 下使天然气液化得到带压的液化天然气 (LNG) 产品的技术。对应的液化温度约为 -100 ~ -120℃,较高的液化温度不仅减少了所提供的冷量及所需的换热面积,降低了能耗,而且大大增加了 LNG 中 CO<sub>2</sub> 的溶解度 (CO<sub>2</sub> 在常压 LNG 中摩尔溶解度小于 0.01%,而在 PLNG 条件下可增大到 1 ~ 3%)。溶解度的增大降低了净化过程对脱除 CO<sub>2</sub> 的要求,对于 PLNG 流程来说,考虑安全余量,一般认为达到 0.5% 的标准即可。最初的 PLNG 流程主要是针对 CO<sub>2</sub> 含量较低的天然气提出的,然而由于 CO<sub>2</sub> 在 PLNG 中的溶解度随温度升高的增量有其限度,PLNG 流程对于 CO<sub>2</sub> 含量高于 0.5% 的天然气就无能为力了,其应用因此受到极大限制。如何拓展 PLNG 流程对 CO<sub>2</sub> 含量的适用范围成为亟待解决的问题。

[0004] 在各种方法中,采用凝华的方法分离脱除天然气中的 CO<sub>2</sub> 使其摩尔分数降至 0.5%,既保留了普通 PLNG 流程无需专设 CO<sub>2</sub> 预处理设备的优点,又避免了某些方法中固液两相同时出现易于引发的堵塞等问题,为 CO<sub>2</sub> 摩尔分数高于 0.5% 的天然气采用 PLNG 技术提供了可能。

[0005] 凝华脱除天然气中 CO<sub>2</sub> 的技术,主要是利用 CO<sub>2</sub> 三相点温度较高易凝华的相变特性,结合带压液化流程提供给天然气的冷量,使得天然气中的 CO<sub>2</sub> 在较低的温度下凝华结霜,从而实现 CO<sub>2</sub> 和天然气的气固分离。为避免凝华过程中出现液化现象,必须保证天然气中 CO<sub>2</sub> 的结霜温度高于天然气的露点温度,为满足这个要求,在 1.4 ~ 1.6MPa 压力下天然气中 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数不得高于 30%。凝华脱除天然气中 CO<sub>2</sub> 的方法,一方面,可以脱除天然气中 CO<sub>2</sub> 的含量,使得天然气中 CO<sub>2</sub> 的含量达到液化流程的要求;另一方面,还可以得到固体干冰作为副产品。

[0006] 级联式天然气液化流程一般由三级独立的制冷循环系统组成。典型的级联式制冷循环系统由丙烷、乙烯 (或乙烷)、甲烷三级制冷循环系统复叠构成,第一级丙烷制冷循环为天然气、乙烯和甲烷提供冷量;第二级乙烯制冷循环为天然气和甲烷提供冷量;第三级甲烷制冷循环为天然气提供冷量。由于级联式液化流程采用了制冷工业中应用最广泛的高效率蒸汽压缩式制冷系统,且制冷温区分级较细,能与天然气降液化过程的热负荷很好地

匹配,因而能耗低;利用制冷剂液相蒸发提供冷量,制冷剂流量小;而且制冷剂为纯物质,无配比问题。但是级联式液化流程机组多、流程复杂这一缺点极大的限制了它的推广应用,目前在天然气液化工业中已较少采用。但对于带压液化天然气流程,由于天然气在较高温度下液化,如果采用级联式液化循环的话可以省略最低温度一级的制冷系统。这使得整个装置的关键设备数量大大减少,流程复杂程度明显降低,也成为带压液化循环适合采用的一种流程形式。

[0007] 已有技术中,申请号为 03802427.6、名称为“通过除去可凝固固体生产液化天然气的方法和装置”的发明专利,采用由特殊材料制成的冷却器以及涡流技术连续除去天然气进料物流中的二氧化碳等可凝固组分。但是该专利中的冷却器的材料需为金属氧化物、陶瓷、单晶或者蓝宝石之一,太过特殊而昂贵,难以推广应用;且作为该专利核心的固相在容器中心而不是在壁面上形成的技术,在工程实践中很难实现。专利号为 5819555、名称为“进料物流通过气固分离脱除 CO<sub>2</sub> 的一种方法”的美国专利,提出了相关的凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的技术,但是未涉及到天然气液化工艺,且无法保证天然气在后续液化过程中不析出固体 CO<sub>2</sub>。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种针对 CO<sub>2</sub> 含量较高的天然气设计的,对于 CO<sub>2</sub> 摩尔分数小于 0.5% 的天然气,PLNG 流程能够容忍全部的 CO<sub>2</sub> 而不析出固体,因而可以直接去掉占地很大的 CO<sub>2</sub> 预处理设备,为场地极为有限的海上平台实施天然气液化提供可能性。对于 CO<sub>2</sub> 摩尔分数大于或等于 0.5% 的天然气,利用 CO<sub>2</sub> 的凝华特性,通过带压液化过程提供的冷量将天然气中的 CO<sub>2</sub> 凝华脱除,采用带压液化技术液化天然气,从而实现去掉 CO<sub>2</sub> 预处理装置、减少占地面积的目的。

[0009] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0010] 一种带凝华脱除 CO<sub>2</sub> 的级联式天然气带压液化工艺,天然气液化的过程中凝华脱除 CO<sub>2</sub>,然后生产出带压的 LNG 产品,在流程上的创新设计取消了 CO<sub>2</sub> 预处理装置,并且保证了后续液化过程中无 CO<sub>2</sub> 晶体析出;同时采用两级级联式制冷系统为天然气液化流程提供冷量,较传统的三级级联式制冷循环省去了一级制冷系统,简化了流程,减少了设备投资,具体包括以下步骤:

[0011] 1) 将 CO<sub>2</sub> 摩尔分数在 0.5%~30% 之间的原料天然气引入压力调节设备,将其调压至 1.4~1.6MPa;

[0012] 2) 经步骤 1) 调压后的天然气引入预冷器预冷降温;

[0013] 3) 经步骤 2) 预冷后的天然气引入结晶器降温,凝华分离出其中的固体干冰;

[0014] 4) 经步骤 3) 分离出 CO<sub>2</sub> 后的天然气引入低温压缩机加压;

[0015] 5) 经步骤 4) 压缩后的天然气引入液化器,吸收冷量后液化;

[0016] 6) 经步骤 5) 带压液化后的液化天然气产品引入天然气储罐储存即可;

[0017] 其中,步骤 2)、3)、5) 中天然气降温液化过程所需冷量由一套独立的两级级联式制冷系统提供,对于低温级制冷循环,首先将制冷剂引入第一压缩机 (7) 多级压缩,然后引入第一冷却器 (8) 冷却,再引入预冷器 (2) 降温,接着再引入第一节流阀 (9) 节流降温,继而再依次引入液化器 (5)、结晶器 (3)、预冷器 (2),为这三个设备提供冷量复温后回到压缩机 (7);对于高温级制冷循环,首先将制冷剂引入第二压缩机 (10) 多级压缩,然后引入第二

冷却器(11)冷却,再引入第二节流阀(12)节流降温,接着再引入预冷器(2)为其提供冷量复温后,回到第二压缩机(10)。

[0018] 步骤1)中所述的原料天然气的压力在1.4~1.6MPa时省略步骤1)。

[0019] 步骤2)中天然气在在预冷器的出口温度不低于天然气中CO<sub>2</sub>的结霜温度。

[0020] 步骤3)中所述的结晶器为集天然气降温、CO<sub>2</sub>凝华结晶、干冰回收功能为一体的设备,结晶器的气相出口中天然气的CO<sub>2</sub>摩尔分数为0.5%。

[0021] 步骤4)中所述的压缩机可承受-110℃低温,压缩机出口处的天然气压力为1.8~2.2MPa,压力的升高保证了后续液化过程中无CO<sub>2</sub>晶体析出。

[0022] 步骤5)中所述的液化器在1.8~2.2MPa压力下使进入其中的天然气液化。

[0023] 步骤5)中得到的压力为1.8~2.2MPa的液体不经节流降压,直接作为产品引入液化天然气储罐储存,液化天然气产品压力高于常规天然气液化流程。

[0024] 步骤6)中所述的天然气储罐的最低工作压力为1.8~2.2MPa。

[0025] 所述的级联式制冷系统由低温级蒸气压缩制冷循环系统和高温级蒸气压缩制冷循环系统两级构成的。

[0026] 所述的低温级蒸气压缩制冷循环系统采用的制冷剂为乙烯,所述的高温级蒸气压缩制冷循环系统采用的制冷剂为丙烷。

[0027] 所述的高温级蒸气压缩制冷循环系统提供的冷量用于冷却天然气,及对低温级蒸气压缩制冷循环系统中的乙烯进行预冷。

[0028] 与现有技术相比,本发明能够省去CO<sub>2</sub>预处理设备和一级制冷循环系统,减少换热面积,节约设备投资,节省占地面积。通过石化行业广泛采用的HYSYS软件的模拟计算,证实本发明能大大提高天然气液化流程对CO<sub>2</sub>的容忍度,且能明显地降低液化天然气的单位能耗,并获得干冰作为副产品。占地面积的大大减小,能耗的显著降低,为海上天然气的液化提供了可能性。

## 附图说明

[0029] 图1为带凝华脱除CO<sub>2</sub>的级联式天然气带压液化流程图。

[0030] 图中,1为压力调节设备,2为预冷器,3为结晶器,4为低温压缩机,5为液化器,6为天然气储罐,7为第一压缩机,8为第一冷却器,9为第一节流阀,10为第二压缩机,11为第二冷却器,12为第二节流阀。

## 具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0032] 实施例1

[0033] 一种带凝华脱除CO<sub>2</sub>的级联式天然气带压液化工艺,实施方案如图1所示。丙烷作为高温级制冷剂,流量0.772kmol/h;乙烯作为低温级制冷剂,流量0.884kmol/h;原料天然气摩尔组分0.5%CO<sub>2</sub>+99.5%CH<sub>4</sub>、压力1.5MPa、温度35℃、流量1kmol/h,则带凝华脱除CO<sub>2</sub>的级联式天然气带压液化工艺的具体步骤如下:

[0034] 1、由于原料天然气在1.4~1.6MPa压力范围之内,省掉压力调节设备1。将原料气引入预冷器2,从制冷剂丙烷、乙烯吸收冷量,流出预冷器2,温度降到-37℃;

[0035] 2、将经过步骤 1 预冷后的天然气引入结晶器 3,从制冷剂乙烯吸收冷量,温度开始下降,气态天然气中的  $\text{CO}_2$  开始凝华结晶析出,结晶析出的固体  $\text{CO}_2$  从结晶器中分离出来作为副产品干冰。随着温度的进一步降低,更多的  $\text{CO}_2$  结晶析出,残留在气态天然气中的  $\text{CO}_2$  含量逐渐降低,直到达到带压液化流程允许的摩尔含量值 0.5% 为止,结晶器 3 气相出口天然气的温度降为  $-109^\circ\text{C}$  ;

[0036] 3、将经过步骤 2 凝华脱除  $\text{CO}_2$  后含二氧化碳 0.5% 的天然气引入低温压缩机 4,加压到 2MPa,温度升高到  $-93^\circ\text{C}$  ;

[0037] 4、将经过步骤 3 加压后的天然气引入液化器 5,从制冷剂乙烯吸收冷量进行 100% 液化,温度降到  $-107^\circ\text{C}$  ;

[0038] 5、将经过步骤 4 降温液化后的天然气引入天然气储罐 6 ;

[0039] 以上天然气降温液化过程所需冷量由一套独立的两级级联式制冷系统提供。对于低温级制冷循环,首先将乙烯气体引入第一压缩机 (7) 多级压缩至 1578kPa,然后引入第一冷却器 (8) 冷却至  $35^\circ\text{C}$ ,再引入预冷器 (2) 降温至  $-37^\circ\text{C}$ ,再引入第一节流阀 (9) 节流至 55kPa,温度降为  $-114^\circ\text{C}$ ,然后再依次引入液化器 (5)、结晶器 (3)、预冷器 (2),为这三个设备提供冷量复温至  $25^\circ\text{C}$  后回到压缩机 (7)。对于高温级制冷循环,首先将丙烷气体引入第二压缩机 (10) 多级压缩至 1220kPa,然后引入第二冷却器 (11) 冷却至  $35^\circ\text{C}$ ,再引入第二节流阀 (12) 节流至 101kPa,温度降为  $-42^\circ\text{C}$ ,接着再引入预冷器 (2) 为其提供冷量后复温至  $25^\circ\text{C}$ ,回到第二压缩机 (10)。

[0040] 经过模拟计算得出,该级联式天然气带压液化流程在凝华脱除  $\text{CO}_2$  后的天然气液化率为 100% 时,LNG 产品的单位能耗约为  $0.19\text{kWh}/\text{Nm}^3$ ,相较于常规级联式天然气液化流程约  $0.35\text{kWh}/\text{Nm}^3$  的能耗,降低了大约 46%。

[0041] 实施例 2

[0042] 一种带凝华脱除  $\text{CO}_2$  的级联式天然气带压液化工艺,天然气液化的过程中凝华脱除  $\text{CO}_2$ ,然后生产出带压的 LNG 产品,在流程上的创新设计取消了  $\text{CO}_2$  预处理装置,并且保证了后续液化过程中无  $\text{CO}_2$  晶体析出;同时采用两级级联式制冷系统为天然气液化流程提供冷量,较传统的三级级联式制冷循环省去了一级制冷系统,简化了流程,减少了设备投资。

[0043] 丙烷作为高温级制冷剂,流量  $0.844\text{kmol}/\text{h}$ ; 乙烯作为低温级制冷剂,流量  $1.012\text{kmol}/\text{h}$ ; 原料天然气摩尔组分 10%  $\text{CO}_2$ +90%  $\text{CH}_4$ 、压力 1.5MPa、温度  $35^\circ\text{C}$ 、流量  $1\text{kmol}/\text{h}$ ,则带凝华脱除  $\text{CO}_2$  的级联式天然气带压液化工艺的具体步骤如下:

[0044] 1、由于原料天然气在 1.4 ~ 1.6MPa 压力范围之内,省掉压力调节设备 1。将原料气引入预冷器 2,从制冷剂丙烷、乙烯吸收冷量,流出预冷器 2,温度降到  $-37^\circ\text{C}$  ;

[0045] 2、将经过步骤 1 预冷后的天然气引入结晶器 3,从制冷剂乙烯吸收冷量,温度开始下降,气态天然气中的  $\text{CO}_2$  开始凝华结晶析出,结晶析出的固体  $\text{CO}_2$  从结晶器中分离出来作为副产品干冰。随着温度的进一步降低,更多的  $\text{CO}_2$  结晶析出,残留在气态天然气中的  $\text{CO}_2$  含量逐渐降低,直到达到带压液化流程允许的摩尔含量值 0.5% 为止,结晶器 3 气相出口天然气的温度降为  $-109^\circ\text{C}$  ;

[0046] 3、将经过步骤 2 凝华脱除  $\text{CO}_2$  后含二氧化碳 0.5% 的天然气引入低温压缩机 4,加压到 2MPa,温度升高到  $-93^\circ\text{C}$  ;

[0047] 4、将经过步骤 3 加压后的天然气引入液化器 5,从制冷剂乙烯吸收冷量进行 100%

液化,温度降到  $-107^{\circ}\text{C}$  ;

[0048] 5、将经过步骤 4 降温液化后的天然气引入天然气储罐 6 ;

[0049] 以上天然气降温液化过程所需冷量由一套独立的两级级联式制冷系统提供。对于低温级制冷循环,首先将乙烯气体引入第一压缩机 (7) 多级压缩至  $1578\text{kPa}$ ,然后引入第一冷却器 (8) 冷却至  $35^{\circ}\text{C}$ ,再引入预冷器 (2) 降温至  $-37^{\circ}\text{C}$ ,再引入第一节流阀 (9) 节流至  $55\text{kPa}$ ,温度降为  $-114^{\circ}\text{C}$ ,然后再依次引入液化器 (5)、结晶器 (3)、预冷器 (2),为这三个设备提供冷量复温至  $24^{\circ}\text{C}$ 后回到压缩机 (7)。对于高温级制冷循环,首先将丙烷气体引入第二压缩机 (10) 多级压缩至  $1220\text{kPa}$ ,然后引入第二冷却器 (11) 冷却至  $35^{\circ}\text{C}$ ,再引入第二节流阀 (12) 节流至  $101\text{kPa}$ ,温度降为  $-42^{\circ}\text{C}$ ,接着再引入预冷器 (2) 为其提供冷量后复温至  $24^{\circ}\text{C}$ ,回到第二压缩机 (10)。

[0050] 经过模拟计算得出,该级联式天然气带压液化流程在凝华脱除  $\text{CO}_2$  后的天然气液化率为  $100\%$ 时,LNG 产品的单位能耗约为  $0.23\text{kWh}/\text{Nm}^3$ ,相较于常规级联式天然气液化流程约  $0.35\text{kWh}/\text{Nm}^3$  的能耗,降低了大约  $34\%$ ,且可得到近  $0.1\text{kmol}/\text{h}$  的固体  $\text{CO}_2$  产品。

[0051] 实施例 3

[0052] 一种带凝华脱除  $\text{CO}_2$  的级联式天然气带压液化工艺,天然气液化的过程中凝华脱除  $\text{CO}_2$ ,然后生产出带压的 LNG 产品,在流程上的创新设计取消了  $\text{CO}_2$  预处理装置,并且保证了后续液化过程中无  $\text{CO}_2$  晶体析出;同时采用两级级联式制冷系统为天然气液化流程提供冷量,较传统的三级级联式制冷循环省去了一级制冷系统,简化了流程,减少了设备投资。

[0053] 丙烷作为高温级制冷剂,流量  $1.054\text{kmol}/\text{h}$ ;乙烯作为低温级制冷剂,流量  $1.141\text{kmol}/\text{h}$ ;原料天然气摩尔组分  $30\%\text{CO}_2+70\%\text{CH}_4$ 、压力  $1.5\text{MPa}$ 、温度  $35^{\circ}\text{C}$ 、流量  $1\text{kmol}/\text{h}$ ,则带凝华脱除  $\text{CO}_2$  的级联式天然气带压液化工艺的具体步骤如下:

[0054] 1、由于原料天然气在  $1.4 \sim 1.6\text{MPa}$  压力范围之内,省掉压力调节设备 1。将原料气引入预冷器 2,从制冷剂丙烷、乙烯吸收冷量,流出预冷器 2,温度降到  $-37^{\circ}\text{C}$  ;

[0055] 2、将经过步骤 1 预冷后的天然气引入结晶器 3,从制冷剂乙烯吸收冷量,温度开始下降,气态天然气中的  $\text{CO}_2$  开始凝华结晶析出,结晶析出的固体  $\text{CO}_2$  从结晶器中分离出来作为副产品干冰。随着温度的进一步降低,更多的  $\text{CO}_2$  结晶析出,残留在气态天然气中的  $\text{CO}_2$  含量逐渐降低,直到达到带压液化流程允许的摩尔含量值  $0.5\%$  为止,结晶器 3 气相出口天然气的温度降为  $-109^{\circ}\text{C}$  ;

[0056] 3、将经过步骤 2 凝华脱除  $\text{CO}_2$  后含二氧化碳  $0.5\%$  的天然气引入低温压缩机 4,加压到  $2\text{MPa}$ ,温度升高到  $-93^{\circ}\text{C}$  ;

[0057] 4、将经过步骤 3 加压后的天然气引入液化器 5,从制冷剂乙烯吸收冷量进行  $100\%$  液化,温度降到  $-107^{\circ}\text{C}$  ;

[0058] 5、将经过步骤 4 降温液化后的天然气引入天然气储罐 6 ;

[0059] 以上天然气降温液化过程所需冷量由一套独立的两级级联式制冷系统提供。对于低温级制冷循环,首先将乙烯气体引入第一压缩机 (7) 多级压缩至  $1578\text{kPa}$ ,然后引入第一冷却器 (8) 冷却至  $35^{\circ}\text{C}$ ,再引入预冷器 (2) 降温至  $-37^{\circ}\text{C}$ ,再引入第一节流阀 (9) 节流至  $55\text{kPa}$ ,温度降为  $-114^{\circ}\text{C}$ ,然后再依次引入液化器 (5)、结晶器 (3)、预冷器 (2),为这三个设备提供冷量复温至  $19^{\circ}\text{C}$ 后回到压缩机 (7)。对于高温级制冷循环,首先将丙烷气体引入第二压缩机 (10) 多级压缩至  $1220\text{kPa}$ ,然后引入第二冷却器 (11) 冷却至  $35^{\circ}\text{C}$ ,再引入第二节



流阀 (12) 节流至 101kPa, 温度降为  $-42^{\circ}\text{C}$ , 接着再引入预冷器 (2) 为其提供冷量后复温至  $19^{\circ}\text{C}$ , 回到第二压缩机 (10)。

[0060] 经过模拟计算得出, 该级联式天然气带压液化流程在凝华脱除  $\text{CO}_2$  后的天然气液化率为 100% 时, LNG 产品的单位能耗约为  $0.35\text{kWh}/\text{Nm}^3$ , 相较于常规级联式天然气液化流程约  $0.35\text{kWh}/\text{Nm}^3$  的能耗, 能耗无增加, 且可得到近  $0.3\text{kmol}/\text{h}$  的固体  $\text{CO}_2$  产品。

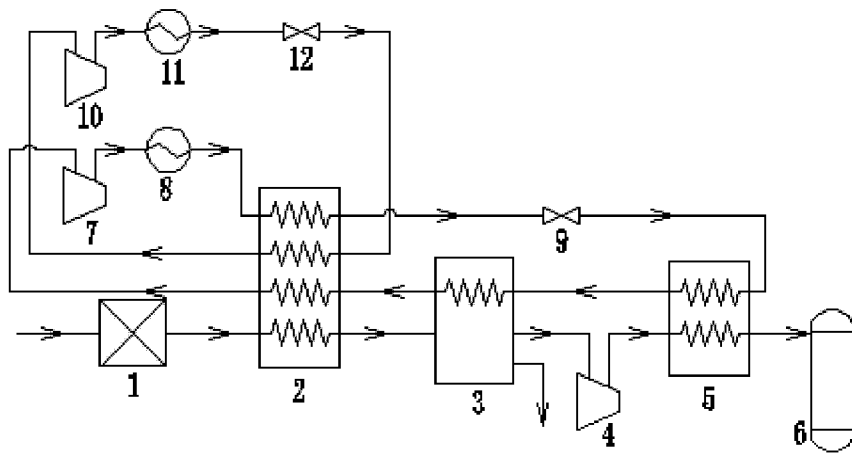


图 1