

混合制冷剂液化工艺的优化与经济效益分析

王贯宇 李 汇 张 静 曹斯亮 (北京石油化工工程有限公司, 北京 100020)

摘 要: 混合制冷剂液化工艺的研究对于天然气液化技术具有重要的意义。本文通过调研了陕西省某市多个天然气液化工厂, 对混合制冷剂液化工艺进行优化并提升了经济效益。首先, 详细阐述了混合制冷剂组分选择的优化以及经济效益分析; 随后, 优化了混合制冷剂液化工艺的流程, 一方面取消级间液相制冷剂的制冷剂增压泵, 减少液化装置中动设备数量、节约能耗并降低成本; 另一方面增加制冷剂回收压缩机, 减少制冷剂损失, 提高经济效益, 构建环境友好型 LNG 液化工厂。

关键词: 液化天然气; 混合制冷剂液化工艺; 制冷剂增压泵; 制冷剂回收压缩机; 经济效益

0 前言

液化天然气是一种清洁能源, 随着人们环境保护意识的提高, 液化天然气的需求量不断提升。与常规的天然气相比, 液化天然气具有便于储存与运输、安全性高以及经济效益高等优势^[1]。

目前对液化天然气的研究中, 液化技术是重中之重。液化过程采用高耗能的制冷循环, 因此, 开发高效的制冷循环能降低天然气液化的成本、减少液化单元能耗。制冷循环主要包括了混合制冷剂循环、膨胀制冷循环以及级联式天然气液化循环等^[2]。国内天然气液化工艺流程主要包括混合制冷剂循环和膨胀制冷循环两种, 其中混合制冷循环因其较高的制冷效率而被广泛应用。

本文以混合制冷剂循环为基础, 通过调研陕西省六个天然气液化工厂, 对混合制冷剂液化工艺进行了优化, 以达到降低工程投资, 提高 LNG 液化工厂经济效益, 构建环境友好型 LNG 液化工厂的目的^[3-5]。

1 混合制冷剂组分选择的优化以及经济性分析

混合制冷剂在冷箱中经历蒸发冷凝的相变过程, 温度范围从 4K 到接近环境温度。在一个闭路循环的制冷系统内, 混合制冷剂应具有相对较高的临界温度以及可以在常温区或者低温区被液化。若混合制冷剂的选择不合理, 会导致冷箱内最小换热温差增大, 相应地制冷剂流量和液化单元的功耗也会提高, 为降低液化单元的能耗以及减少工程投资, 选择氮、甲烷、乙烯、丙烷、异戊烷作为混合制冷剂^[6]。各组分的作用以及经济性分析如下:

1.1 氮

一是增大冷箱的冷端最小温差, 二是可以利用其低沸点提高混合制冷剂的汽化率, 满足低温区的冷量要求 (80K)。

氮相对于其他低温制冷剂, 廉价易得, 可直接通过 LNG 储罐中的 BOG 气体补氮。

1.2 甲烷

一是凭借其黏度和密度低的优点可以降低液化单元内的压降, 二是甲烷沸点温度高出氮 30K 以上且与氮存在液-液不相溶, 可以增加液体混合制冷剂中低沸点组分, 补充氮的作用, 满足低温区冷量要求。甲烷可通过 LNG 储罐中的 BOG 气体直接补充, 减少 BOG 气体的浪费。

1.3 乙烯的作用

乙烯与乙烷的性质接近, 都被广泛用作制冷剂, 但乙烯比乙烷的沸点更低, 乙烯可使冷箱内的最小换热温差更均匀, 减少不可逆损失, 降低能耗。

1.4 丙烷和异戊烷的作用

一是凭借其汽化热大的优点满足冷箱热端冷量要求, 二是凭借其吸热能力强的特点减少混合制冷剂的总量、降低成本^[7-9]。

2 混合制冷剂液化工艺的优化以及经济效益分析

天然气液化装置具有极高的能源消耗, 其原因在于每生产出 1kg 液化天然气 (LNG) 需要消耗 1181kJ 能量^[10]。

根据 Patel 等人的研究有大约 8% 的原料气消耗在了液化单元上, 其中液化单元的能量消耗主要体现在了动设备在运行过程中将燃料中的内能转换为机械能或者电能。因此降低液化单元中动设备的能耗对于降低 LNG 液化工厂的投资具有重要意义^[11]。

2.1 气源条件介绍

本项目原料气来自陕西省某净化厂, 气质为一类天然气。原料气进装置处理量 $200 \times 10^4 \text{Sm}^3/\text{d}$ (20℃, 101.3kPa)、压力 4.0MPa (G) - 4.3MPa (G)、温度 33℃。原料气组成见表 1。

表 1 气源组分

组成	数值	单位
甲烷	96.130	mol%
乙烷	0.447	mol%
丙烷	0.045	mol%
异丁烷	0.004	mol%
正丁烷	0.007	mol%
异戊烷	0.001	mol%
正戊烷	0.002	mol%
正己烷	0.003	mol%
氮气	0.030	mol%
氢	0.027	mol%
氮	0.664	mol%
二氧化碳	2.631	mol%
硫化氢	5	mg/m ³

2.2 冷剂增压泵的优化

冷剂增压泵用于增加压缩机级间分离器出口液相的动能，提高液相冷剂的压力，增大液相冷剂的汽化潜热，进而减少反流冷剂量，降低压缩机功率。本文以陕西省某天然气液化工厂 $200 \times 10^4 \text{Sm}^3/\text{d}$ 天然气净化液化装置为例，通过 hysys 建模对比存在冷剂增压

泵的工况和取消冷剂增压泵的工况，进行液化流程的优化。

2.3 工况对比

存在冷剂增压泵的工况：压缩机级间分离器出口的液相冷剂经冷剂增压泵加压至 4.2MPa (G) 后与压缩机末级空冷器出口的气相冷剂混合后进入压缩机末级冷却器。取消冷剂增压泵的工况：压缩机级间分离器出口的液相冷剂直接进入冷箱。如表 2 所示，为两种工况下的对比。

表 2 hysys 模拟结果

工况	冷剂压缩机功率 (kW)	冷剂增压泵功率 (kW)	能耗 ($\text{kW} \cdot \text{h} / \text{Nm}^3$)	冷剂增压泵价格 (万元)
有冷剂增压泵	21866	84	0.263	40
无冷剂增压泵	22012	—	0.264	—

从表 2 中可以发现，有无冷剂增压泵对冷剂压缩机的功率影响较小，无冷剂增压泵下的冷剂压缩机功率是存在冷剂增压泵下的冷剂压缩机功率的 1.01 倍，而冷剂压缩机的性能负荷范围在 35%–110%，因此，对冷剂压缩机的选型不存在影响。同理，由表中可知，存在冷剂增压泵对整个液化单元的能耗也没有影响。通过对冷剂增压泵的市场调研，了解到采购一台冷剂增压泵的成本在 35 万元左右，同时需要考虑冷剂增压泵的相应配管、用地以及设备维护等工作，一台冷剂增压泵的总成本超过 40 万元，而调研的 LNG 液化工厂中都至少需要两台冷剂增压泵。从设备成本和人力成本的角度上考虑，液化单元应取消冷剂增压泵。从能量分析角度来看，根据热力学第一定律，冷剂增压泵在运行过程中会产生废热，消耗冷却循环水，产生不必要的熵增。因此，对于液化单元，压缩机级间分离器出口的液相冷剂直接进入冷箱的液化工艺更优。

通过对 $50 \times 10^4 \text{Sm}^3/\text{d}$ 和 $10 \times 10^4 \text{Sm}^3/\text{d}$ 天然气净化液化装置的研究，上述结论同样适用。因此，对于原料气处理量不高于 $200 \times 10^4 \text{Sm}^3/\text{d}$ 天然气净化液化装置，建议取消级间冷剂增压泵输送级间液相冷剂，级间液相冷剂，末级气相冷剂和末级液相冷剂分别进入冷箱，减少液化装置中动设备数量并节约能耗，降低工程投资。

2.4 冷剂回收流程的优化

混合冷剂液化工艺设有冷剂回收罐,增大压缩机一级入口缓冲罐的尺寸,以代替冷剂缓冲罐来维持混合冷剂的压力,短期停车时,混合冷剂可以停留在压缩机入口缓冲罐中,停车时将系统中的混合冷剂通过压差送至冷剂回收罐中,开车阶段再将混合冷剂缓慢送回到系统中,减少开停车的冷剂放空损失,也有利于压缩机的减负荷启动。在工厂实际操作过程中发现,一部分气相冷剂通过压差回流到冷剂回收罐后,导致罐内压力上升,剩余的气相混合冷剂不能回到冷剂回收罐,只能通过火炬系统燃烧后排放到大气中,造成经济损失和环境污染。如表3所示为每次工厂停车的情况下的经济损失,从表中可以看到,每次停车的经济损失高达3.7万元。

表3 停车过程经济损失

气相混合冷剂组分	摩尔百分比 (mol%)	价格 (元/t)	经济损失 (元)
甲烷	31.23	3500	3704
乙烯	36.54	12900	21213
氮	7.83	1040	510
丙烷	13.77	3500	4382
异戊烷	10.62	2600	7470

为减少停车过程中的冷剂损失,在液化单元中增加冷剂回收压缩机。具体措施如下:

①在丙烷、异戊烷卸车的气相平衡线上增加回流线,在卸车工作完成后,将气相平衡线中的丙烷、异戊烷气体通过冷剂回收压缩机输送至冷剂回收罐;

②天然气净化液化装置停车后,液相冷剂可以直接从各分离器中回收;对于气相冷剂的回收,首先进行系统均压,在压缩机入口分离器的气相出口、压缩机级间分离器的气相出口以及压缩机末级分离器的气相出口增加气相冷剂回流线,将气相冷剂通过冷剂回收压缩机输送至冷剂回收罐。

本优化方案一方面可以回收冷剂,减少冷剂损失,降低成本,提高经济效益;另一方面避免冷剂气体通

过火炬燃烧后排放至大气,满足环保要求,构建环境友好型LNG液化工厂。

3 工艺优化后取得的经济效果

①进行了混合冷剂组分选择的优化以及经济效益分析,选择混合冷剂组分为氮、甲烷、乙烯、丙烷和异戊烷,既可以满足液化单元的换热需求又可以节约成本、降低投资;

②优化了混合冷剂液化工艺,一方面通过取消级间冷剂增压泵输送级间液相冷剂,减少液化装置中动设备数量并节约能耗,节省工程投资80万元;另一方面通过增加1台冷剂回收压缩机,减少每次开停车过程中3.7万元冷剂损失,既可以满足环保要求,又可以提高经济效益。

参考文献:

- [1] 司云航.天然气液化工艺流程模拟优化及用能分析[D].西安:西安石油大学,2015.
- [2] Saied Mokhatab, John Y. Mak, Jaleel V. Valappil. 液化天然气手册[M].北京:石油工业出版社,2016.
- [3] 左俊青,郭方飞,商丽娟.高含氮天然气液化工艺的探讨[J].山东化工,2012,41(05):8-11.
- [4] 蒲育,赵德银,姚丽蓉,崔伟,王丹.天然气单塔深冷脱氮工艺研究[J].山东化工,2020,49(11):117-120.
- [5] 马国光,谷英杰,尚卯,李晓婷,周立国.液化天然气工厂脱氮工艺分析[J].现代化工,2016,36(11):175-178.
- [6] 石丽华,王振雷.LNG液化冷箱内低温管道应力分析[J].科技致富向导,2013(5):163.
- [7] 朱建文.发展非管输、非发电液化天然气市场的机遇和挑战.液化天然气专业委员会2007年年会论文集:41-47.
- [8] Grezin A K, é. A. Gromov, Zakharov N D. Formulation and optimization of the refrigerant composition for throttling cryogenic systems[J]. 1975, 11(9):787-790.
- [9] Chrz V. Cryogenic Mixed Refrigerant Processes[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(3):648-649.
- [10] Kearns T. Latest Developments in Canada's Natural Gas/LNG Sector[J]. Ieej Energy Journal, 2015, 10(1):71-80.
- [11] Patel, B. Gas Monetisation: A Techno-Economic Comparison Of Gas-To-Liquid and LNG. 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, July, 2005.