

RSV 乙烷回收控制 CO₂ 冻堵工艺改进

杨雨林¹, 陈小榆^{1*}, 何光芒², 王安军², 桑利军², 王锐²
(1.西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;
2.塔里木油田博大油气开发部油气藏地质研究所, 新疆 库尔勒 841000)

摘要:为提高 RSV 流程对原料气 CO₂ 摩尔分数的适应性,应用重烃对 CO₂ 的吸收原理提出部分原料气过冷乙烷回收工艺 (recycle split-vapor and feed, RSVF), 并对提出的 RSVF 流程进行了改进效果、原料气 CO₂ 适应性及流程特性分析。分析结果表明,与 RSV 流程相比,RSVF 流程对原料气 CO₂ 摩尔分数适应性更强,相同条件下提高 CO₂ 冻堵裕量 1.5~1.8℃,节省主体装置总压缩功 0~7.56%;当原料气 CO₂ 摩尔分数达 2.5%时,对不同气质 RSVF 流程仍能达到 90%以上的乙烷回收率。此外,RSVF 流程过冷原料气的量一般控制在原料气总量的 10%~20%;低温分离器气相过冷量控制在低温分离器气相总量的 1%~10%;低温分离器液相过冷量需根据气质条件及原料气 CO₂ 摩尔分数确定。

关键词:凝液回收;RSV 流程;CO₂ 冻堵;RSVF 流程;适应性

中图分类号:TE64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0189-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.040

RSV ethane recovery process improved to avoid CO₂ freezing

YANG Yu-lin¹, CHEN Xiao-yu^{1*}, HE Guang-mang², WANG An-jun², SANG Li-jun², WANG Rui²

(1.Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Institute of Oil and Gas Geology, Boda Oil and Gas Development Department, Tarim Oilfield, Korla 841000, China)

Abstract: In order to improve the adaptability of RSV process to CO₂ content in feed gas, a ethane recovery process with feed gas partly supercooled (Recycle Split-Vapor and Feed, RSVF) is proposed based on the principle of heavy hydrocarbons to absorb CO₂. The RSVF process is improved, and the adaptability to CO₂ in feed gas and the process characteristics are analyzed. The analysis results show that compared with RSV process, the RSVF process is more adaptable to the content of CO₂ in feed gas. Under the same conditions, CO₂ freeze plug margin is increased by 1.5~1.8℃, saving the total compression work of the main device by 0~7.56%. Ethane recovery rate by RSVF process can still exceed 90% under different feed gases when the content of CO₂ in feed gas reaches 2.5%. In addition, the amount of supercooled feed gas in the RSVF process is generally controlled at 10% to 20% of the total amount of the feed gas; the gas phase supercooling amount is controlled at 1% to 10% of the total gas phase in low temperature separator; the liquid phase supercooling amount in low temperature separator shall be determined according to the temperment conditions and the CO₂ content in the feed gas.

Key words: condensate recovery; RSV process; CO₂ freezing; RSVF process; adaptability

以乙烷回收为目的的天然气凝液回收装置中,如果实际乙烷回收率大于 80%,则要求的冷凝温度较低(小于 -90℃)^[1]。当天然气中存在 CO₂ 时,CO₂ 冻堵便是一个不容忽视的问题。CO₂ 冻堵不仅会极大地影响乙烷回收装置的经济性,还会影响装置平稳运行,带来安全隐患。因此,防止 CO₂ 冻堵成为乙烷回收过程中亟待解决的难题之一。

目前国外常用方法是采用热力学方法预测给定处理方案内关键位置的冻堵温度,然后采用最低温度裕量以避免冻堵发生^[2]。国内常采用增加防冻

预警装置、降低制冷深度、引入防冻介质(丙烷及以上轻烃)等措施解决 CO₂ 冻堵问题^[3-5]。但国内外对于原料气 CO₂ 适应强的乙烷回收流程研究较少。目前,乙烷回收领域中应用最广泛的乙烷回收流程是美国 Ortloff 公司开发的气部分干气循环工艺 (recycle split-vapor process, RSV),该工艺有乙烷回收率高且投资相对较低,对原料气气质适应性较强的特点^[6-7]。但随着原料气 CO₂ 含量升高,为避免乙烷回收装置发生 CO₂ 冻堵,RSV 流程存在乙烷回收率下降快、能耗上升快的缺点。目前国内多个大

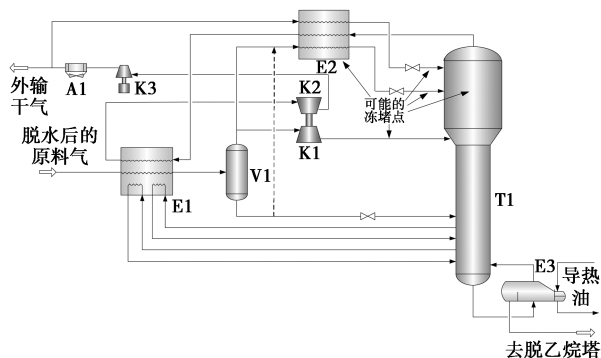
收稿日期:2019-03-21;修回日期:2019-04-30

作者简介:杨雨林(1994-),男,硕士生;陈小榆(1962-),男,硕士,副教授,主要从事流体力学、流变学、油气储运研究,通讯联系人,1919018989@qq.com。

型气田正积极投入到乙烷回收工程的建设中,本文中在 RSV 流程的基础上提出了一种原料气 CO_2 含量适应性更强的 RSVF 流程。对含 CO_2 的原料气乙烷回收工艺设计与应用具有重要的现实意义。

1 RSV 流程控制 CO_2 冻堵措施

根据 GPA^[8] 研究得出的 CO_2 在烃类体系中的相态变化规律认为,在原料气气质条件一定的情况下,含 CO_2 烃类体系中当体系温度低于固体 CO_2 形成温度或烃类体系气相、液相中 CO_2 含量超过饱和溶解度时,就会有 CO_2 固体析出。因此,根据 RSV 乙烷回收流程的低温位置特点,可能发生 CO_2 冻堵的位置如图 1 所示^[9]。通常 CO_2 在液相中的溶解度要远大于在气相中的溶解度^[10]。因此,本文中仅对气相中 CO_2 固体的形成进行研究。



E1—原料气预冷箱;V1—低温分离器;K1—膨胀机组膨胀端;
K2—膨胀机组压缩端;E2—过冷冷箱;T1—脱甲烷塔;
K3—外输气压缩机;A1—空冷器;E3—重沸器

图 1 RSV 流程可能发生 CO_2 冻堵的位置

基于 CO_2 在烃类体系中的相态平衡规律,RSV 流程可采取以下措施控制 CO_2 固体形成。

(1) 设置前脱碳装置,脱除原料气中的 CO_2 ;通过增设前脱碳装置可从根源上解决深冷装置 CO_2 冻堵,但原料气 CO_2 脱除装置会增加投资和运行成本^[11]。

(2) 控制合理的工艺参数;如升高脱甲烷塔压以提高塔内温度或降低低温分离器温度以减少进入脱甲烷塔上部 CO_2 含量等措施,在一定程度上避免脱甲烷塔 CO_2 冻堵。

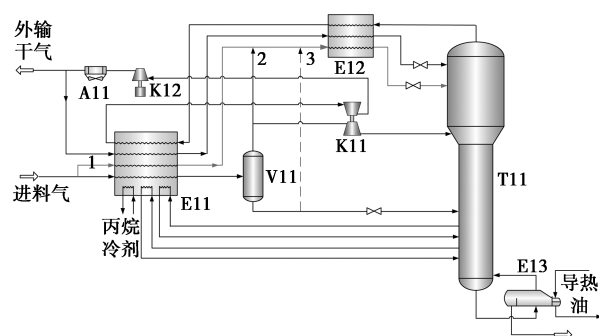
(3) 改进工艺流程;通过对现有乙烷回收流程的不足进行改进,在获得更低制冷深度的同时,避免装置发生 CO_2 冻堵,从而提高乙烷回收装置对原料气 CO_2 含量的适应性^[12]。因此,本文中基于 RSV

流程,提出一种新工艺,控制 CO_2 冻堵。

2 RSV 改进流程模拟对比分析

2.1 RSV 改进流程描述

为克服 RSV 乙烷回收流程对原料气 CO_2 含量的适应性不强,提高乙烷回收装置的回收率,降低天然气乙烷回收装置的系统能耗,在研究吸收部分干气循环工艺(RSV)优点的基础上,利用丙烷及以上液烃对 CO_2 的吸收原理,提出一种部分原料气过冷乙烷回收工艺(recycle split-vapor and feed,RSVF),工艺流程如图 2 所示。



E11—预冷冷箱;V11—低温分离器;K11—膨胀机组;
E12—过冷冷箱;T11—脱甲烷塔;K12—压缩机;
A11—空冷器;E13—脱甲烷塔底重沸器

图 2 RSVF 工艺流程

由图 2 可看出,RSVF 工艺的特征是在 RSV 工艺的基础上首先将原料气分成 2 路,并利用其中一路原料气(图 2 物流 1)与低温分离器部分气相(图 2 物流 2)及低温分离器部分液相(图 2 物流 3)混合过冷进入脱甲烷塔中上部,剩余低温分离器气相经膨胀机膨胀降温降温进入脱甲烷塔中上部,剩余低温分离器液相经节流降温进入脱甲烷塔中下部。RSVF 流程最大的特点在于采用部分原料气过冷进入脱甲烷塔上部,增加了进入脱甲烷塔顶丙烷及以上液烃含量,从而降低了塔上部塔板上的 CO_2 浓度,提高了装置 CO_2 冻堵裕量,同时允许更低的塔顶温度,进而提高乙烷回收率。同时,RSVF 流程可通过控制原料气过冷比例实现与 RSV 流程的随意切换,提高对不同原料气条件的适应性。

2.2 RSVF 流程模拟对比分析

利用 HYSYS 软件对 RSVF 流程控制 CO_2 冻堵改进效果进行分析,所涉及的工艺模拟计算热力学模型均选用 Peng-Robinson 方程。流程制冷方式均采用丙烷+膨胀机制冷,主体装置压缩功指外

输气压缩功及制冷循环压缩功。为避免乙烷回收装置发生 CO₂ 冻堵的最小温度裕量控制在 5℃。脱甲烷塔压力为塔顶出口压力,由贫至富的 3 组模拟气质及工况见表 1。进处理装置压力为 7.0 MPa,温度 35℃,处理量 500×10⁴ m³/d,外输压力为 6.0 MPa。

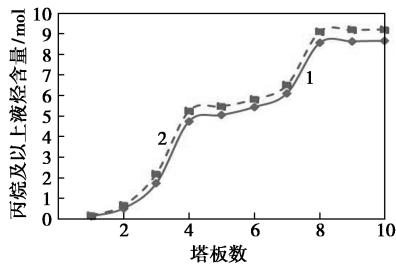
表 1 3 种原料气组成(摩尔分数) %

	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄
气质 1	1.02	2.0	86.80	7.41	1.51	0.30
气质 2	0.45	2.0	88.67	5.23	1.98	0.45
气质 3	2.84	2.0	84.37	7.6	1.72	0.32

	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	C ₇₊
气质 1	0.31	0.13	0.09	0.15	0.45
气质 2	0.65	0.25	0.23	0.02	0.07
气质 3	0.38	0.18	0.15	0.14	0.3

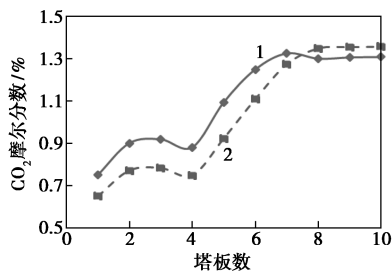
注:乙烷产品质量分数满足 C₁≤1%,C₂≤95%,C₃₊≤2.5%。

为探究 RSVF 流程对增加脱甲烷塔上部丙烷及以上液烃量及降低塔上部 CO₂ 含量的效果,选用表 1 中气质 1 进行模拟,在保持相同乙烷回收率及能耗的情况下,与 RSV 工艺进行对比,分析改进效果。模拟结果如图 3、图 4 所示。



1—RSV; 2—RSVF

图 3 脱甲烷塔板气相中丙烷及以上液烃含量



1—RSV; 2—RSVF

图 4 脱甲烷塔板气相中 CO₂ 摩尔分数

图 3 为脱甲烷塔前 10 块板上气相中丙烷及以上液烃含量,从中可看出在保持相同乙烷回收率及

能耗的情况下,采用部分原料气过冷的 RSVF 流程脱甲烷塔前 10 块板丙烷及以上液烃含量较 RSV 流程高出 6%~33%,脱甲烷塔上部 CO₂ 摩尔分数较 RSV 流程低 3%~16%(如图 4 所示)。因此,在保证乙烷回收装置不发生 CO₂ 冻堵的情况下,RSVF 流程允许更多的 CO₂ 进入脱甲烷塔,增强了原料气 CO₂ 耐受性。

为探究 RSVF 流程对控制 CO₂ 冻堵的改进效果,在保持相同乙烷回收率及能耗的情况下,选用表 1 中气质 1、2 模拟 RSV、RSVF 流程 CO₂ 冻堵温度裕量变化情况,模拟结果见表 2。

表 2 RSV 及 RSVF 流程模拟结果对比

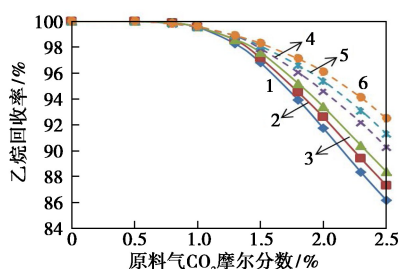
项目	气质 1		气质 2	
	RSV	RSVF	RSV	RSVF
流程	RSV	RSVF	RSV	RSVF
原料气 CO ₂ 摩尔分数/%	2.0		2.0	
低温分离器温度/℃	-50	-48	-50	-48
脱甲烷塔				
压力/MPa	2.7	2.7	2.7	2.7
塔顶温度/℃	-96.9	-96.9	-95.9	-95.3
外输气回流比/%	10.3	9.8	10	8.5
原料气过冷分流比/%	—	16.5	—	16.5
低温分离器气相过冷分流比/%	16.3	5.3	16	7
低温分离器液相过冷比例/%	40	50	38	15
主体装置总压缩功/kW	7391	7389	7165	7155
乙烷回收率/%	93	93	92	92
最小 CO ₂ 冻堵裕量/℃	5.0	6.5	5.0	6.8

从表 2 可以看出,相同回收率、能耗的情况下,由于 RSVF 流程采用部分原料气过冷进入脱甲烷塔上部,使得塔上部 CO₂ 冻堵温度下降 0.5~1.9℃,但脱甲烷塔顶温度基本不变,从而导致 RSVF 流程脱甲烷塔最小 CO₂ 冻堵裕量较 RSV 流程高出 1.5~1.8℃。综上所述,RSVF 流程对 RSV 流程控制 CO₂ 冻堵的改进效果较好。

3 RSVF 流程原料气 CO₂ 含量适应性分析

为研究 RSVF 流程对原料气 CO₂ 含量的适应性,选用表 1 中由贫至富 3 组气质工况进行模拟,在流程不发生冻堵的情况下,模拟原料气中 CO₂ 摩尔分数在 0~2.5% 之间的最大乙烷回收率,模拟过程中仅采用丙烷制冷,模拟结果如图 5 所示。图 5 为

RSVF 流程与 RSV 流程原料气 CO₂ 摩尔分数适应性对比。



1—气质 1-RSV; 2—气质 2-RSV; 3—气质 3-RSV;
4—气质 1-RSVF; 5—气质 2-RSVF; 6—气质 3-RSVF

图 5 RSVF 与 RSV 流程原料气 CO₂ 摩尔分数适应性对比

由图 5 可知:

(1) 当原料气 CO₂ 摩尔分数大于 1.5% 时, 为避免乙烷回收装置 CO₂ 冻堵, RSV 及 RSVF 流程最大乙烷回收率均快速下降, 但 RSVF 流程乙烷回收率均高于 RSV 流程且 CO₂ 摩尔分数越高差距越明显。以气质 1 为例, 当原料气 CO₂ 摩尔分数为 1.5% 时, RSV、RSVF 乙烷回收率分别为 96.5%、97.5%, RSVF 流程最大乙烷回收率高出 1.0%。当原料气 CO₂ 摩尔分数上升为 2.5% 时, RSV、RSVF 流程最大乙烷回收率分别下降至 86.2%、90.2%, RSVF 流程最大乙烷回收率高出 4.6%。这是由于 RSVF 流程脱甲烷塔上部 CO₂ 摩尔分数更低, 导致 CO₂ 冻堵温度更低, 脱甲烷塔顶可获得更低的温度以此得到更高的乙烷回收率。

(2) 与 RSV 流程相比, RSVF 流程对不同气质及原料气 CO₂ 摩尔分数适应性都较好, 均能达到较高的乙烷回收率 (90% 以上); 随着原料气质的变富, RSV、RSVF 流程控制 CO₂ 冻堵的能力变强, 因此可获得较贫气更高的乙烷回收率。

为探究 RSVF 流程控制 CO₂ 冻堵对能耗的影响, 选用表 1 中气质 1 在保持相同乙烷回收率 (93%) 且乙烷回收装置不发生冻堵的情况下, 模拟 RSV、RSVF 流程原料气中 CO₂ 摩尔分数在 0~2.5% 之间的主体装置总压缩功的变化情况, 模拟过程中采用乙烯加丙烷制冷, 模拟结果见表 3。

由表 3 可知:

(1) 相同乙烷回收率情况下, 随着原料气 CO₂ 摩尔分数由 0 升高至 2.5% 的过程中, RSV、SVFS 流程主体装置总压缩功分别由 6 444、6 444 kW 增加至 7 796、7 207 kW。RSV、RSVF 流程主体装置总压

表 3 2 种流程主体装置总压缩功 CO₂ 含量的变化

原料气 CO ₂ 摩尔分数/%	主体装置总压缩功/kW		RSVF 流程能耗减少比例/%
	RSV 流程	RSVF 流程	
0	6444	6444	0.52
0.5	6564	6530	1.05
1.0	6670	6600	4.02
1.5	6964	6684	6.36
2.0	7390	6920	7.56
2.5	7796	7207	0.52

缩功分别增加 21%、12%。由此可知, 随着原料气 CO₂ 摩尔分数的增加, 为避免装置发生冻堵, 主体乙烷回收装置必须付出更多的压缩功。

(2) 相同乙烷回收率及原料气 CO₂ 摩尔分数情况下, RSVF 流程较 RSV 流程节省能耗 0~7.56%, 且随着 CO₂ 摩尔分数的增加, 节省能耗越多。由此可知 RSVF 流程在高 CO₂ 摩尔分数下具备更好的节能优势。

4 RSVF 流程特性分析

为了研究 RSVF 流程部分过冷原料气的量、过冷低温分离器气、液相的量对 CO₂ 冻堵的影响, 由贫至富选择 5 组不同的原料气质进行模拟分析。模拟过程中保证乙烷回收装置不发生冻堵的情况下获得不同气质下的最佳乙烷回收率。原料气的进气压力为 7.0 MPa, 温度为 35℃, 处理量为 500×10⁴ m³/d, 外输气压力为 6.0 MPa。气质组成见表 4, 模拟结果见表 5。

表 4 5 种原料气气质组成 (摩尔分数) %

原料气气质	1	2	3	4	5
N ₂	0.61	0.53	2.84	0.92	0.55
CO ₂	2.00	2.00	2.00	2.50	2.50
C ₁	90.17	89.22	84.57	84.15	82.68
C ₂	5.25	5.21	7.61	7.46	8.65
C ₃	1.56	1.68	1.71	3.13	3.39
i-C ₄	0.27	0.55	0.31	0.65	0.57
n-C ₄	0.29	0.52	0.38	0.59	0.85
i-C ₅	0.11	0.16	0.17	0.13	0.27
n-C ₅	0.07	0.11	0.15	0.08	0.21
C ₆	0.06	0.01	0.13	0.11	0.17
C ₇ ⁺	0.09	0.01	0.13	0.28	0.16

表5 不同气质下的RSVF流程主要模拟参数

原料气质	1	2	3	4	5
低温分离器温度/°C	-49	-48	-45	-45	-44
脱甲烷塔					
压力/MPa	2.7	2.6	2.6	2.7	2.7
塔顶温度/°C	-96.7	-97.8	-97.4	-95.2	-95.3
外输气回流比/%	9.0	9.0	9.5	7.8	10.2
原料气过冷分流比/%	17	17	16.3	16.8	16
低温分离器气相过冷比/%	4.8	5.0	5.5	6.5	6.8
低温分离器液相过冷比/%	48	60	27	34	22
丙烷制冷轴功率/kW	1485	1647	2562	2501	3567
外输气压缩功/kW	5050	5373	5292	4873	4977
总轴功/kW	6535	7020	7854	7374	8544
乙烷回收率/%	91.9	92.5	93.3	91.3	92.8

从表4分析可知,对于由贫至富的5组气质,RVFS流程均能保持90%以上的乙烷回收率。由气质1、2模拟结果可看出,气质2原料气CO₂摩尔分数虽高0.5%,但由于气质更富,使得低温分离器温度较气质1高出1°C、脱甲烷塔压低0.1MPa,并能获得高于第1组气质0.6%的最大乙烷回收率,但主体装置总压缩功高出7.4%。由此可知气质越富,CO₂冻堵更容易控制,但为获得较高的乙烷回收率,需要更多的能耗。

由气质4、5模拟结果可看出,相同原料气CO₂摩尔分数下,气质4为避免CO₂冻堵,低温分离器温度低1°C,同时过冷原料气比例高出0.8%,低温分离器气相过冷比降低0.3%,低温分离器液相过冷量高12%。对比气质1~5均能发现相同的规律。由此可知,除采取升高脱甲烷塔压力、降低低温分离器温度外,RSVF流程还可采取增加过冷原料气比例、增加低温分离器气相过冷比例、增加低温分离器液相过冷比例避免CO₂冻堵。同时,过冷原料气的量一般控制在原料气总量的10%~20%;低温分离器气相过冷量控制在低温分离器气相总量的1%~10%;低温分离器液相过冷量需根据气质条件及原料气CO₂摩尔分数确定。

5 结论

(1)在RSV流程的基础上,提出一种CO₂摩尔

分数适应性更强的RSVF流程,该流程的特征是在RSV流程的基础上将原料气分出一部分与少量低温分离器气、液相混合过冷进入脱甲烷塔上部,应用丙烷及以上液烃对CO₂的吸收作用降低塔上部的CO₂摩尔分数,以此降低塔上部CO₂冻堵温度。

(2)通过对RSV与RSVF流程模拟对比分析,与RSV流程相比,RSVF流程具有更强的原料气CO₂摩尔分数适应性。相同条件下,RSVF流程能提高CO₂冻堵裕量1.5~1.8°C,节省主体装置总压缩功0~7.56%。

(3)通过RSVF流程特性分析,RSVF流程过冷原料气的量一般控制在原料气总量的10%~20%;低温分离器气相过冷量控制在低温分离器气相总量的1%~10%;低温分离器液相过冷量需根据气质条件及原料气CO₂摩尔分数确定。

参考文献

- [1] 梁建伟,尹琦岭,何俊,等.深冷轻烃回收装置防止CO₂冻堵工艺技术研究[J].化工科技市场,2003,26(11):16-17.
- [2] Eggeman T, Chafin S. Beware the pitfalls of CO₂ freezing prediction [J]. Chemical Engineering Progress, 2005, 101(3): 39-44.
- [3] 姜义民.红压深冷装置CO₂冻堵的解决措施[J].油气田地面工程,2008,27(9):72-72.
- [4] 张玉红,梁后飞,王燕妮,等.天然气深冷装置的冻堵与解冻[J].河南化工,2010,27(6):31-31.
- [5] 焦玉清,陈萍,张晓花,等.伴生气CO₂含量增加对深冷轻烃回收装置的影响[J].油气田地面工程,2012,31(9):55-56.
- [6] 扈海莉.YM凝析气田天然气凝液回收流程模拟与优化[D].南充:西南石油大学,2014.
- [7] Corporation F T. Cryogenic process utilizing high pressure absorber column; US, 2008/0202162A1 [P]. 2008-08-28.
- [8] Donnelly H G, Katz D L. Phase equilibria in the carbon dioxide-methane system [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1954, 46(3): 511-517.
- [9] 蒋洪,何愈歆,杨波,等.天然气凝液回收工艺RSV流程的模拟与分析[J].天然气化工:CI化学与化工,2012,37(2):65-68.
- [10] 杨婉玉,李越,李亚军.天然气轻烃回收工艺设计及操作参数的优化[J].化工进展,2015,34(10):3589-3594.
- [11] Ross F P, Cuellar K T, Midkiff C. Economical option for CO₂/methane separation in produced gas containing a high CO₂ fraction [C]. 59th Oklahoma University Laurance Reid Gas Conditioning Conference, 2009.
- [12] Fernandez L, Bandoni J A, Eliceche A M, et al. Optimization of ethane extraction plants from natural gas containing carbon dioxide [J]. Gas Separation & Purification, 1991, 5(4): 229-234. ■