

信息技术应用

液氮洗联产 LNG 工艺模拟与改良

肖 铭, 李 燕, 管凤宝, 张述伟*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:针对某厂对液氮洗工艺进行改造以尽可能达到回收甲烷、合成气中 CO 摩尔分数小于 1×10^{-6} 、LNG 产品中的 CH_4 摩尔分数大于 95% 的工艺要求, 采用 Aspen Plus 软件对工艺进行模拟优化, 并提出了两段低压闪蒸连用的改造方案。模拟结果显示, 合成气中 CO 摩尔分数符合要求, LNG 产品中 CH_4 的摩尔分数为 95.05%, 除此之外氮气循环系统的氮气使用量减少了 12.79%。

关键词:液氮洗; 深冷分离; 过程模拟; 液化天然气; Aspen Plus

中图分类号: TQ113.26

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0216-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.046

Simulation and improvement of liquid-nitrogen washing process with co-production of LNG

XIAO Ming, LI Yan, GUAN Feng-bao, ZHANG Shu-wei*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The liquid nitrogen washing process in a certain plant is renovated to meet the process requirements that methane is recovered as much as possible, the molar fraction of CO in ammonia synthesis gas shall be less than 1×10^{-6} , and the molar fraction of methane in liquefied natural gas (LNG) product shall be greater than 95%. Accordingly, the process is simulated and optimized by Aspen Plus software. Based on the simulation results, a coupled two-stage low-pressure flashing renovation scheme is supposed. The simulation results show that the molar fraction of CO in ammonia synthesis gas meets the requirement, the molar fraction of methane in the LNG product is 95.05%. Besides, the nitrogen consumption in the nitrogen circulation system drops by 12.79%.

Key words: liquid-nitrogen washing; cryogenic separation; process simulation; liquefied natural gas; Aspen Plus

经脱硫、变换、脱碳后的氨合成气中除合成氨精制气所必须的 H_2 和 N_2 外, 还含有少量的 CO、Ar、 CO_2 、 CH_3OH 、 CH_4 等杂质组分。液氮洗工艺具有流程简单、便于管理且气体净化度高、动力消耗低等优点^[1]。合成氨工业中多采用液氮洗工艺除去使合成氨催化剂中毒的 CO 等气体。除去 CO 的同时, 对合成气进行配氮至氢氮比为 3:1。但是合成气经液氮洗后的尾气大多作为燃料气烧掉或作为废气舍弃。

近年来合成氨尾气的回收再利用迅速发展。因政策及需求使得主要成分为 CH_4 的液化天然气实现大规模发展, 2017 年, 中国 LNG 进口量超过韩国居世界第二^[2]。合成氨尾气中提取 CH_4 作为液化天然气开始兴起。煤化工项目中多采用甲烷深冷分离装置用于煤炭利用清洁化以实现节能减排^[3-4]。而液氮洗联产 LNG 装置有效地将液氮洗装置与甲烷深冷分离装置进行耦合, 虽然增加了换热器流体数与装置复杂度, 但是占地面积明显减小、生产效率显著提高, 在满足氨合成气要求的同时生产合格的 LNG 产品^[5-6]。

某工厂提出将低温甲醇洗后的粗合成气中的

CH_4 液化为 LNG。本研究旨在对该厂工艺要求下的液氮洗联产 LNG 装置进行模拟改良, 选择合适的物性方法和操作单元模块, 对实际工况进行正确的模拟使得产品满足工艺要求, 并在此模拟的基础上提出节能优化方案。

1 液氮洗联产 LNG 工艺

1.1 原料气进料条件

进液氮洗的净化气组分、流量及进料条件如表 1 所示, 其中主要成分为 H_2 , 回收气体为 CO、 CH_4 。

表 1 原料气组成及条件

流量/ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	温度/ °C	压力/ kPa	各组分摩尔分数				
			H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2
3478.80	-50.00	3200	0.8660	0.0079	0.0416	0.0845	trace

注: trace 指摩尔分数小于 10^{-9} , 下同。

1.2 产品规格和技术要求

该厂液氮洗联产 LNG 工艺产品规格和技术要求如下: ①合成气中的 CO 摩尔分数 $< 1 \times 10^{-6}$; ②合成气中氢氮比 $n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 3 : 1$; ③LNG 中的

收稿日期: 2018-12-07; 修回日期: 2019-05-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (81530100, KZ01012015006)

作者简介: 肖铭 (1992-), 女, 硕士生; 张述伟 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为化工过程模拟与优化, 通讯联系人, zswel@dlut.edu.cn。

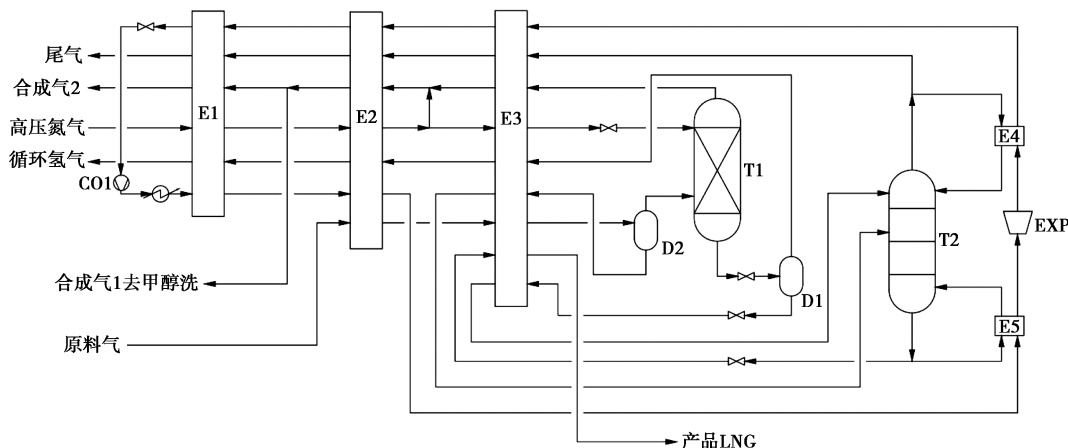
CH₄ 摩尔分数>95%。

2 液氮洗联产 LNG 工艺模拟

2.1 工艺概述

液氮洗联产 LNG 是在原液氮洗装置的基础上

增加了甲烷精馏设备,净化合成气的同时生产合格的 LNG 产品。液氮洗联产 LNG 的主要设备有多流股板翅式换热器、闪蒸罐、氮洗塔、甲烷精馏塔、压缩机、减压膨胀机。典型液氮洗联产 LNG 深冷分离系统流程如图 1^[5]所示。



CO1—压缩机;E1、E2、E3—板翅式换热器;D2—甲烷粗分离罐;T1—氮洗塔;D1—闪蒸罐;T2—甲烷精馏塔;E4、E5—双流股换热器;EXP—膨胀机

图 1 典型液氮洗联产 LNG 深冷分离系统流程

经过分子筛吸附除去 H₂O、CO₂、CH₃OH 的原料气与产品气在 E2、E3 换热器中逆流换热。冷却后的原料气进入闪蒸罐 D2 进行粗分离并进一步降温,气相进入氮洗塔底部被自塔顶进塔的液氮洗涤,精制气出塔顶经 E3 换热回收冷量,配氮至 $n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 3 : 1$ 。之后经 E2 换热后分 2 路:一路去低温甲醇洗工段回收冷量后返回液氮洗工段,一路经 E1 复热后与另一路返回的合成气汇合后去合成氨工段。氮洗塔塔底液相进闪蒸罐 D1 进行气液分离,塔顶气相经换热器回收冷量后作循环氢气使用,液相与闪蒸罐 D2 的液相进甲烷精馏塔。精馏塔塔底得到符合 LNG 要求的甲烷液体,继续降温后得到 LNG 产品。氮气循环系统通过氮气膨胀、节流为流程补充冷量^[5-7]。对于小规模 LNG 生产,采用单级氮气膨胀系统^[8]。

2.2 工艺模拟

2.2.1 模块设置

原料气中含有的 CO、CO₂、CH₃OH、CH₄ 构成了非极性体系。该体系多数组分的临界温度较低,决定了液氮洗的低温高压操作要求。整个液氮洗工艺涉及的温度为-194~25℃。Aspen Plus 模拟软件中的 RK-ASPEN 方程适合于含有较轻气体的极性和非极性物质,尤其是富氢体系^[1,9],能够满足该物系的非理想程度,使用 RK-ASPEN 物性方法对所给条

件的液氮洗原料气进行模拟。

全流程模拟中涉及到的操作单元模块如表 2 所示。

表 2 单元操作设备及模型

设备	设备号	模型
氮洗塔	T1	RedFrac
精馏塔	T2	RedFrac
换热器	E1/E2/E3/E4/E5	HeatX/MHeatX
压缩机	CO1	ICON2
膨胀机	EXP	ICON3

2.2.2 氮洗塔 T1 关键参数设置

使用 Aspen Plus 建立如图 2 所示的模型,对氮洗塔进行单塔模拟。

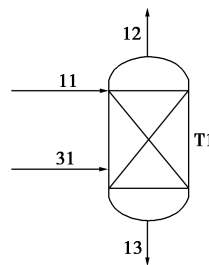
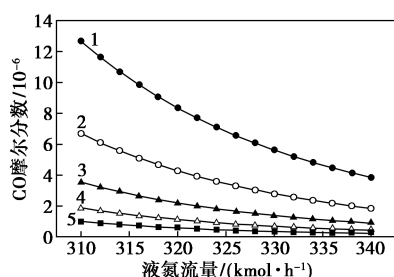


图 2 氮洗塔 T1 工艺流程

由于氮洗塔的塔板数及液氮量对 CO 摩尔分数影响较大,为确定最优的塔板数及液氮量,以液氮量作为采集变量,塔板数为参变量,CO 摩尔分数为目

标变量,对氮洗塔做灵敏度分析,分析结果如图 3 所示。



氮洗塔塔板数:1—12;2—13;3—14;4—15;5—16

图 3 CO 摩尔分数与及液氮量关系

由图 3 可知,随着氮洗塔塔板数及洗涤氮量的增加,合成气中 CO 摩尔分数会进一步降低。但随着塔板数的增加,11 号流股与 12 号流股的温差逐渐增大。虽然 CO 洗涤效果好,但是温差增大意味着换热器的传热效果不好,且塔板数增加相应的设备费也会有所增加。综上,氮洗塔采用 16 块塔板,洗涤氮流量为 315 kmol/h,此时合成气 CO 摩尔分数小于 1×10^{-6} ,11 号流股与 12 号流股温差 5.50℃,留有一定的裕度值。

核心设备氮洗塔 T1 的相关数据如表 3 所示。合成气中的 CO 摩尔分数为 0.58×10^{-6} 。

表 3 氮洗塔 T1 的关键流股数据

物流号	11	12	13	31
流量/(kmol·h ⁻¹)	315.00	3242.08	168.56	3090.65
温度/℃	-188.60	-194.11	-193.78	-188.73
压力/kPa	3450	3450	3495	3500
各组分摩尔分数				
H ₂	1.0000	0.9233	0.0667	0.9722
N ₂	0.0000	0.0767	0.5132	0.0049
CO	0.0000	5.76×10^{-7}	0.3725	0.0203
CH ₄	0.0000	trace	0.0476	0.0026
CO ₂	0.0000	trace	1.88×10^{-9}	trace

2.2.3 甲烷精馏塔 T2 关键参数设置

对甲烷精馏塔建立如图 4 所示的模型进行模拟。

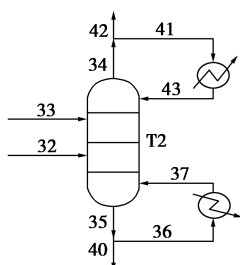


图 4 甲烷精馏塔 T2 工艺流程

对甲烷精馏塔进行灵敏度分析,相关关系如图 5、图 6 所示。

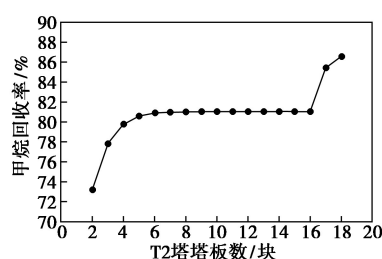
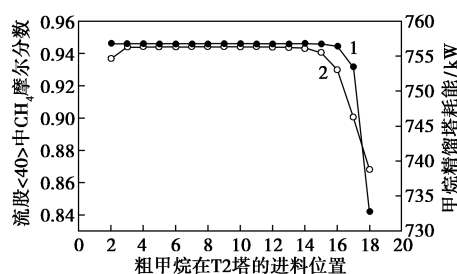


图 5 甲烷回收率与甲烷精馏塔塔板数的关系



1—甲烷摩尔分数;2—甲烷精馏塔耗能

图 6 甲烷摩尔分数及甲烷精馏塔耗能与进料位置关系

综合考虑 CH₄ 回收率、摩尔分数以及甲烷精馏塔的能耗,将甲烷精馏塔塔板数定为 18 块,第 15 块板进料。CH₄ 回收率为 86.56%,摩尔分数为 94.43%,满足液氮洗富 CH₄ 气组成中 CH₄ 摩尔分数大于 85.30%的要求。

2.2.4 模拟结果

将模拟结果与实际工况结果进行比较,设计工况产品模拟结果与实际工况产品结果对比见表 4。

表 4 液氮洗产品气模拟值与实际值的对比

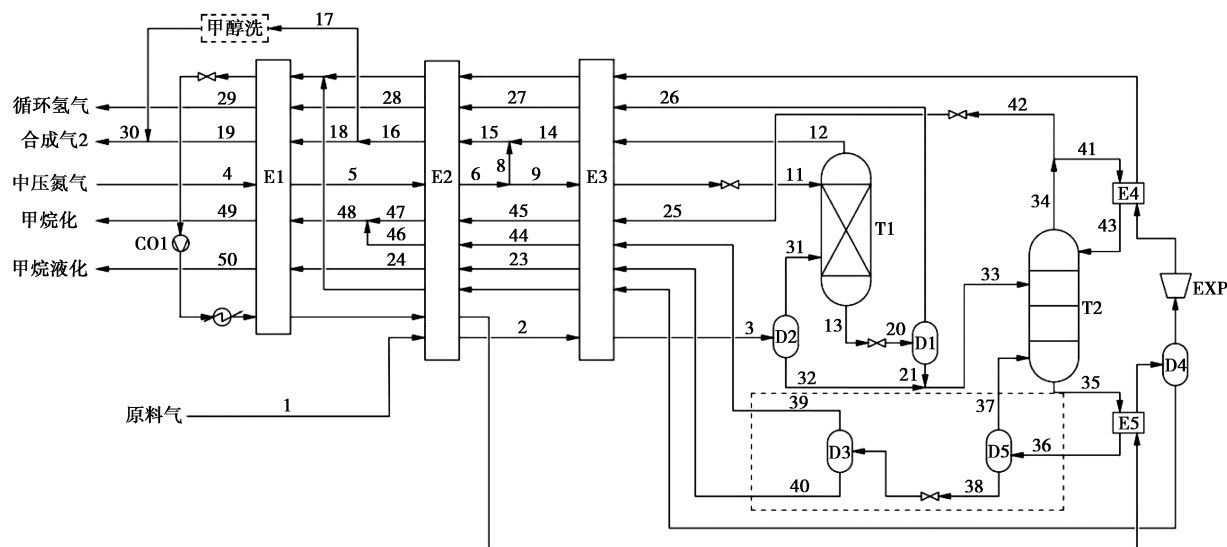
	设计值	模拟值
温度/℃	30.00	30.03
压力/kPa	3200	3200
各组分摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)		
H ₂	2996.65	2997.38
N ₂	998.88	999.43
CO	0.00	1.00E-03
CH ₄	0.00	trace
CO ₂	0.00	trace

合成气流股中杂质气体含量符合要求,且合成气产品流量误差小于 0.055%。进而验证 RK-ASPEN 物性方法可行。模拟结果较好地吻合了实际工况,可以用于进一步改造方案的分析。

3 液氮洗联产 LNG 工艺改良

为提高 CH₄ 回收率和摩尔分数并达到节能的效果,使用两段低压闪蒸连用的方法,在传统液氮洗

联产 LNG 工艺中增加节流阀和闪蒸罐 D3,通过流股自身节流膨胀为系统提供冷量,同时减压闪蒸罐可以进一步对流股进行分离^[10-12]。全流程如图 7 所示。



CO1—压缩机;E1、E2、E3—板式换热器;D2—甲烷粗分离罐;D3、D4、D5—低压闪蒸罐;
T1—氮洗塔;D1—闪蒸罐;T2—甲烷精馏塔;E4、E5—双流股换热器;EXP—膨胀机

图 7 改造液氮洗联产 LNG 深冷分离系统流程简图

粗分离得到的含 CH₄ 液与氮洗塔塔底液进入精馏塔 T2 进行精馏,图 7 虚线框中采用两段绝热减压闪蒸罐 (D5/D3) 对回流液及塔底液进行减压闪蒸。LNG 产品液流股数据见表 5,关键流股模拟结果见表 6。

表 5 改造前后 LNG 产品流股数据

40 号流股	改造前	改造后
流量/(kmol·h ⁻¹)	269.35	273.89
温度/°C	-148.00	-176.00
压力/kPa	400	50
各组分摩尔分数		
H ₂	1.84×10 ⁻⁷	0.0000
N ₂	0.0143	0.0031
CO	0.0389	0.0474
CH ₄	0.9443	0.9505
CO ₂	0.0024	1.63×10 ⁻⁴

表 6 两段减压闪蒸罐关键物流数据

物流号	36	38	40
流量/(kmol·h ⁻¹)	584.87	331.74	273.89
温度/°C	-150.00	-154.91	-176.00
压力/kPa	550	400	50
各组分摩尔分数			
H ₂	trace	trace	0.0000
N ₂	0.0450	0.0344	0.0031

CO	0.3125	0.0391	0.0474
CH ₄	0.6552	0.9262	0.9505
CO ₂	7.64×10 ⁻⁵	1.54×10 ⁻⁴	1.63×10 ⁻⁴

改造后的 LNG 产品液中 CH₄ 摩尔分数由 94.43% 提升至 95.05%。将该工段与甲烷化工段连用,可进一步回收 CH₄ 并生产 LNG。富 CO 气经粗合成气配氢后通往甲烷化工段,最终 CH₄ 回收率可达 98.85%。

氮循环系统主要通过闪蒸罐绝热减压闪蒸、节流阀减压及膨胀机的输出功为流程提供冷量。增加节流阀和闪蒸罐 D3,通过流股自身节流膨胀为系统提供冷量。通过模拟计算得出,该方法比传统液氮洗联产 LNG 工艺可以减少 12.79% 的循环氮气使用量。此外,氮循环系统还影响着精馏塔冷凝器及再沸器,因此,通过冷凝换热器流股的流量在流程中起着重要作用。通过控制闪蒸罐 D4 的压力控制用来冷凝精馏塔塔顶气相的氮气量。除换热器内流股间能量转化外,循环系统的能量主要来自于压缩机输入,部分能量经膨胀机进行回收。

以闪蒸罐 D4 的压力为采集变量,氮循环系统的耦合负荷为目标变量进行灵敏度分析,结果如图 8 所示。由图 8 可知,D4 压力增加使进入膨胀机的流量增加,耦合负荷降低,循环氮气能量的充分利用

可减少公共工程的使用量。

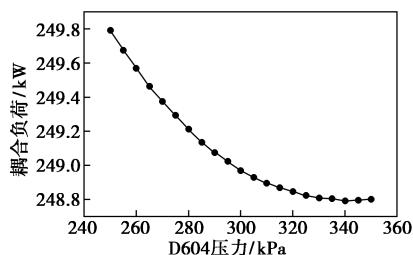


图 8 氮循环系统耦合负荷随 D4 压力变化曲线

4 液氮洗联产 LNG 装置的操作弹性分析

本文中原料气负荷加大时的工况进行了模拟计算,在氮洗塔塔板数、甲烷精馏塔再沸闪蒸罐温度压力、压缩机膨胀机参数不变的情况下计算了原料气量增大 10% 的情况,以分析流程的弹性大小。以设计工况原料气流量为基准,负荷增加 10%,产品流股数据见表 7。

表 7 循环氢气、合成气、甲烷化气体、甲烷产品气流股数据

原料气负荷	物流号	各组分摩尔分数					流量/ ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/ kPa
		H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2			
100%	29	0.9197	0.0537	0.0264	0.0002	trace	5.95	29.95	1710
	30	0.7503	0.2497	6.13E-07	trace	trace	3990.26	29.99	3200
	49	0.0490	0.3422	0.4854	0.1234	0.0000	271.69	29.95	50
	50	0.0000	0.0029	0.0465	0.9504	0.0002	273.89	29.95	50
110%	29	0.9205	0.0509	0.0285	0.0002	trace	6.02	29.84	1710
	30	0.7501	0.2499	1.10E-06	trace	trace	4391.64	29.97	3200
	49	0.0502	0.3229	0.5052	0.1216	8.04E-09	282.34	29.84	50
	50	0.0000	0.0029	0.0465	0.9504	0.0002	273.89	29.95	50

原料气增大 10% 的工况下,循环系统耦合负荷 370.09 kW,由表 7 可知,在不改变设备参数的情况下,产品气满足 CO 摩尔分数小于 1×10^{-6} , CH_4 摩尔分数大于 95% 的工艺要求。洗涤氮量及循环氮量也满足负荷要求,说明该工艺流程具有一定的操作弹性。在原料气负荷增加 10% 的情况下,只需增加配氮使用氮量即可。该改造流程至少可以达到 10% 的操作弹性。

5 结论

根据给定原料气及工艺要求,模拟并改造液氮洗联产 LNG 工艺流程,通过灵敏度分析设定合适的氮洗塔塔板数及洗涤氮量,最终合成气中 CO 摩尔分数小于 1×10^{-6} ,氢气回收率达到 99.63%,符合液氮洗工艺要求。

提出 2 个减压闪蒸罐连用以提高 LNG 产品中 CH_4 摩尔分数并提高系统冷量的改造方案,在流程上第一个减压闪蒸罐配合精馏塔使用,气相进精馏塔,液相进入第二个闪蒸罐,再次减压闪蒸得到 CH_4 摩尔分数为 95.05% 的 LNG 产品。另外,氮气循环制冷系统除压缩机、膨胀机减压阀外,与减压闪蒸罐配合使用,通过饱和液体自身膨胀吸热节省冷量,可减少 12.79% 的循环氮气,为流程留有一定裕度,为实际生产中的节能降耗提供了理论指导。

参考文献

- [1] 李燕,张述伟,俞裕国.液氮洗模拟分析与优化[J].大连理工大学学报,2004,44(2):212-217.
- [2] 孙文.2017 年全球液化天然气市场回顾与展望[J].国际石油经济,2018,26(4):46-52.
- [3] 袁征.甲烷深冷分离工艺在煤化工中的应用[J].煤炭与化工,2017,40(8):152-153.
- [4] 潘奇峰.浅谈甲烷深冷分离装置的调试运行[J].小氮肥,2013,9(7):24-26.
- [5] 曲涛,梁维好.液氮洗联产 LNG 流程模拟计算[J].深冷分离,2016,(1):22-26.
- [6] 蔡京荣,孙兆飞,梁晓宁.联产液化天然气液氮洗装置原始运行总结[J].小氮肥,2016,44(12):10-11.
- [7] 张述伟,胡乃平,王长英,等.用低温甲醇洗净化不含硫原料气的工艺流程简化[J].高校化学工程学报,1999,13(6):517-522.
- [8] 杨晓勤,肖聪,杨晓华,等.合成氨尾气综合回收副产 LNG 的研究与实践[J].小氮肥,2015,43(9):13-15.
- [9] 经文魁.化工过程稳态模拟技术的现状和发展趋势[J].现代化工,1995,(2):17-20.
- [10] 郝传松,张述伟,李燕,等.低温甲醇洗富硫气深冷回收硫化氢工艺[J].现代化工,2018,38(7):199-203.
- [11] 张龙,关明华,王丽君.原油减压深拔新工艺研究[J].炼油技术与工程,2012,42(8):5-8.
- [12] 刘志盛,杨一平.副产 LNG 液氮洗原料气组分变化的工况模拟[J].煤炭加工与综合利用,2018,(6):67-72. ■