

联产乙烷的天然气提氦工艺研究

周军^{1*}, 彭操¹, 王璿清², 彭井宏¹, 梁光川¹

(1.西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;

2.北京燃气集团(天津)液化天然气有限公司, 天津 300450)

摘要:为了解决单一的天然气深冷分离提氦工艺中设备能耗大、投资大、效率低的问题,将天然气深冷分离提氦工艺与膜分离提氦工艺结合以提高氦体积分数与回收率,同时结合天然气乙烷回收工艺实现冷能的最大化利用,建立了联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺。利用 HYSYS 软件对联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺与单一的天然气乙烷回收工艺和深冷-膜分离提氦工艺进行流程模拟。模拟结果表明,4种典型乙烷回收工艺中气体过冷工艺的乙烷回收率最高,可达90.13%;将天然气深冷分离提氦工艺与膜分离提氦工艺结合后氦体积分数由66.77%提高到了99.6%;联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺可以有效地集成回收和利用冷量,相较天然气深冷-膜分离提氦工艺+部分干气循环工艺,总压缩能耗低23.10%,单位综合能耗低20.46%。

关键词:乙烷回收;天然气深冷分离提氦;天然气膜分离提氦;联产工艺

中图分类号:TQ116.41

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)02-0227-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.043

Research on helium extraction process from natural gas with co-production of ethane

ZHOU Jun^{1*}, PENG Cao¹, WANG Xuan-qing², PENG Jing-hong¹, LIANG Guang-chuan¹

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

2.Beijing Gas Group (Tianjin) Liquefied Natural Gas Co., Ltd., Tianjin 300450, China)

Abstract:In order to solve the problems of high energy consumption, large investment and low efficiency in single cryogenic separation process for helium extraction from natural gas, the cryogenic separation process is combined with membrane separation process for helium extraction to improve the purity and recovery rate of helium. At the same time, natural gas ethane recovery process is also combined to maximize the utilization of cold energy, and a cryogenic separation-membrane separation process for helium extraction from natural gas with co-production of ethane is established. HYSYS software is utilized to simulate the combination process with co-ethane production, four independent natural gas ethane recovery processes and the cryogenic separation-membrane separation, respectively. Simulation results indicate that among four typical independent ethane recovery processes, GSP process has the highest ethane recovery rate, reaching 90.13%. The purity of helium increases from 66.77% to 99.6% after the combination of cryogenic separation and membrane separation. The established natural gas cryogenic-membrane separation helium extraction process with ethane co-production can effectively integrate the recovery and utilization of cold energy, its total compression energy consumption is 23.10% lower than that of the post-expansion nitrogen cycle refrigeration helium extraction process + RSV process, and the unit comprehensive energy consumption is 20.46% lower.

Key words: ethane recovery; helium extraction through natural gas cryogenic separation; production of helium by natural gas separation membrane; combined production process

氦气是一种重要稀缺资源,因独特性质被广泛应用于国防军工、航空航天、医疗卫生及深潜等领域,具有重要的战略价值^[1]。自然界的氦资源主要存在于天然气中,由于空气中的氦含量极低(约0.005%),从空气中分离的难度和能耗都非常大,因此天然气提氦是国内外工业化生产氦气的主要途径^[2]。

我国属于贫氦国家,氦资源总量少,且含氦天然气中氦气的体积分数普遍小于1%。为满足国内氦气市场需求,约97.5%的氦依赖于进口。而近年来国际关系严峻,氦气垄断国家对我国具有明确的氦气禁运政策^[3],进一步限制了我国的氦气市场。为

此统筹考虑开发利用氦气资源,做到综合高效开发,有利于缓解国家氦气资源供应迫切的现状,亦可为气田多能源利用、提升整体效益发挥重要作用。

相较传统天然气提氦深冷工艺能耗大、投资高、提氦效率低、生产成本高等问题^[4-5],多产品联产及提氦工艺的技术革新,可以在很大程度上提高提氦工艺的经济性,大幅降低能耗和设备投资费用^[6-7]。如罗尧丹等^[8]考虑将天然气提氦与制LNG联产,有效降低系统能耗并得到粗氦与LNG 2种产品;卢衍波^[9]论述了膜渗透分离法在提氦工艺中的应用,并分析了各类高分子膜的制备方法及其性能。不难看出,未来提氦技术的进一步创新突破,重点应该

收稿日期:2022-07-06;修回日期:2022-12-02

作者简介:周军(1987-),男,博士,副教授,主要从事油气储运系统和综合能源系统优化研究工作,通讯联系人,zhoujunsupu@163.com。

在于对多产品联产及联合多种提氮技术 2 方面的研究。

因此本文中以天然气深冷分离提氮为研究对象,研究深冷分离法与膜分离法的联合,提高提取的氮气精度,同时也研究了与天然气乙烷回收工艺的结合,最大限度地回收原料气中的乙烷,亦可为我国联产乙烷的天然气提氮研究提供新的思路。

1 单一工艺模拟

以内蒙古某天然气处理厂经过脱碳脱水后的天然气作为工艺的原料气,原料气的参数如表 1 所示,其中氮体积分数为 0.08%。

表 1 处理后原料气参数表 %

组分	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅
体积分数	92.74	4.80	0.97	0.19	0.19	0.09
组分	nC ₅	C ₆₊	N ₂	He	H ₂	
体积分数	0.04	0.01	0.88	0.08	0.01	

1.1 天然气乙烷回收工艺模拟

国内外应用较为广泛的典型天然气乙烷回收工艺主要有液体过冷工艺 (liquid subcooled process,

LSP)、气体过冷工艺 (gas subcooled process, GSP)、部分干气循环工艺 (recycle split-vapor process, RSV) 和部分干气再循环强化工艺 (recycle split-vapor with enrichment process, RSVE), 均是在以往传统乙烷回收工艺的基础上改进而来^[10-13]。

考虑到 RSV 工艺具有较高的乙烷回收率且工艺装置灵活适应性更强,本文中采用 RSV 工艺并进行模拟,如图 1 所示。经过脱水单元处理后的进料气(物流 1),经过主换热器 LNG-100 预冷与自脱甲烷塔 T-100 侧线抽出物流换热,进入低温分离器 V-100 后的气相部分被分为 2 股,一股气相(物流 4-1)与塔顶气在换热器 LNG-101 中换热过冷,进入塔中部。另一股气相物流则经过膨胀机 K-100 制冷后,进入塔顶部。自外输气压缩机 K-102 后的外输干气(物流 15)中,抽出一股富甲烷气(物流 16-2)进行回流,回流的干气经过 LNG-101 过冷,进入塔上部。从塔中部侧线抽出一股低温物流(物流 10)进入 LNG-100 换热,加热后返回塔中部,作为脱甲烷塔加热热源。塔顶部出来的气流(物流 9)甲烷体积分数为 97.38%,乙烷体积分数为 1.32%,塔底再沸器出来的液体(物流 11),乙烷体积分数为 74.73%,甲烷体积分数为 0.52%,乙烷回收率为 90.13%。

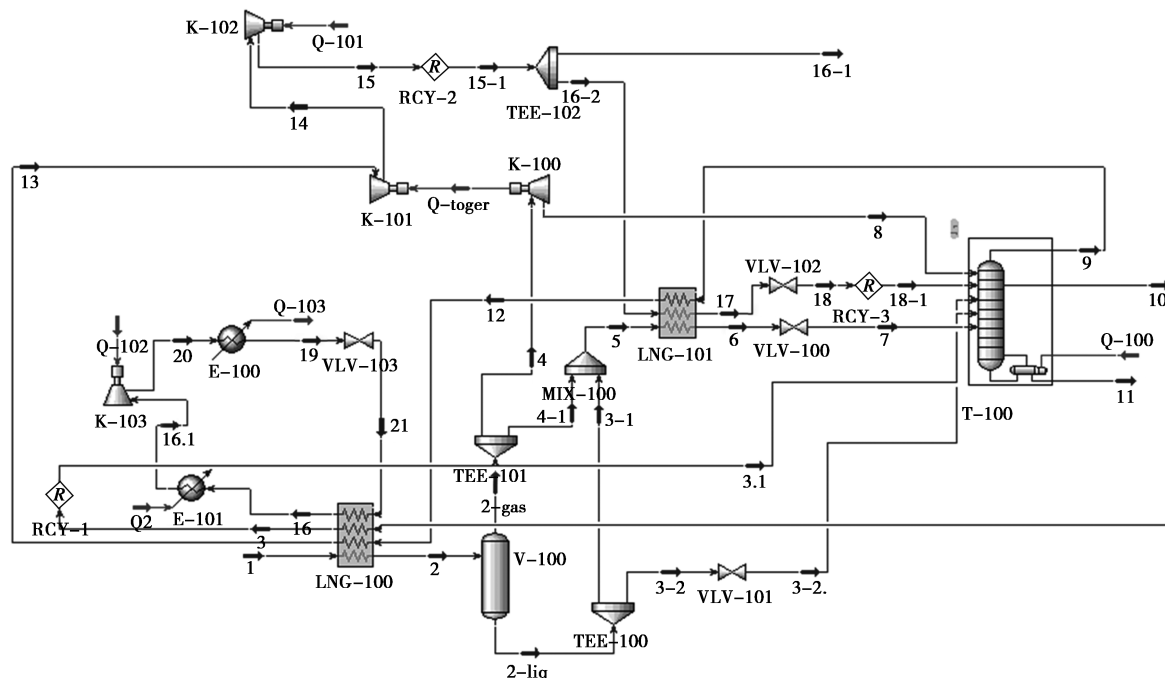


图 1 RSV 工艺流程模拟图

1.2 天然气深冷-膜分离提氮工艺模拟

1.2.1 天然气深冷分离提氮工艺模拟

天然气深冷分离法提氮工艺包括膨胀制冷+氮气循环制冷工艺与混合冷剂+氮气循环制冷工艺^[14-15],

其中膨胀制冷+氮气循环制冷工艺方案可以细分为前膨胀氮气循环制冷提氮工艺与后膨胀氮气循环制冷提氮工艺。因此总共包括 3 种工艺,对于 3 种深冷分离提氮工艺的模拟情况如图 2~图 4 所示。

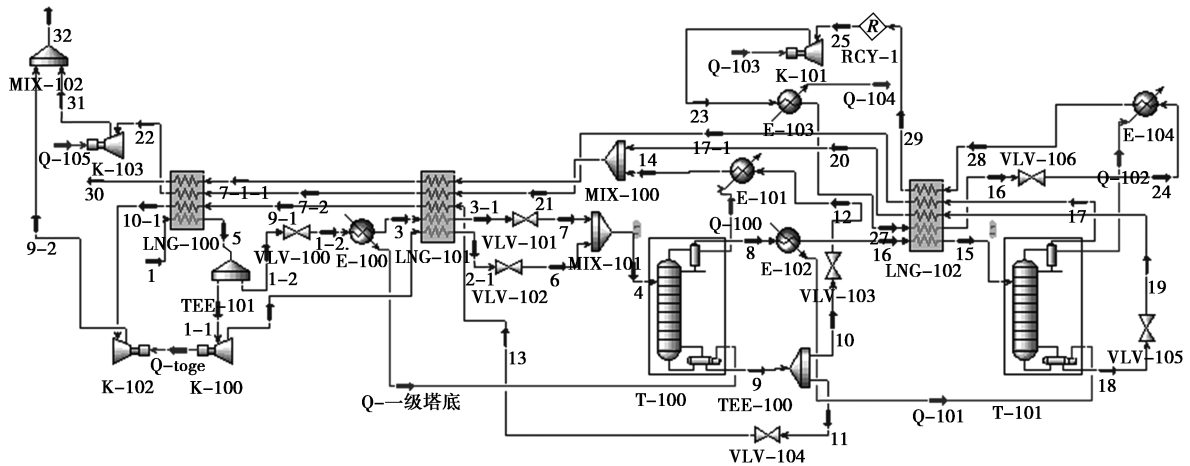


图2 前膨胀氮气循环制冷提氮工艺模拟

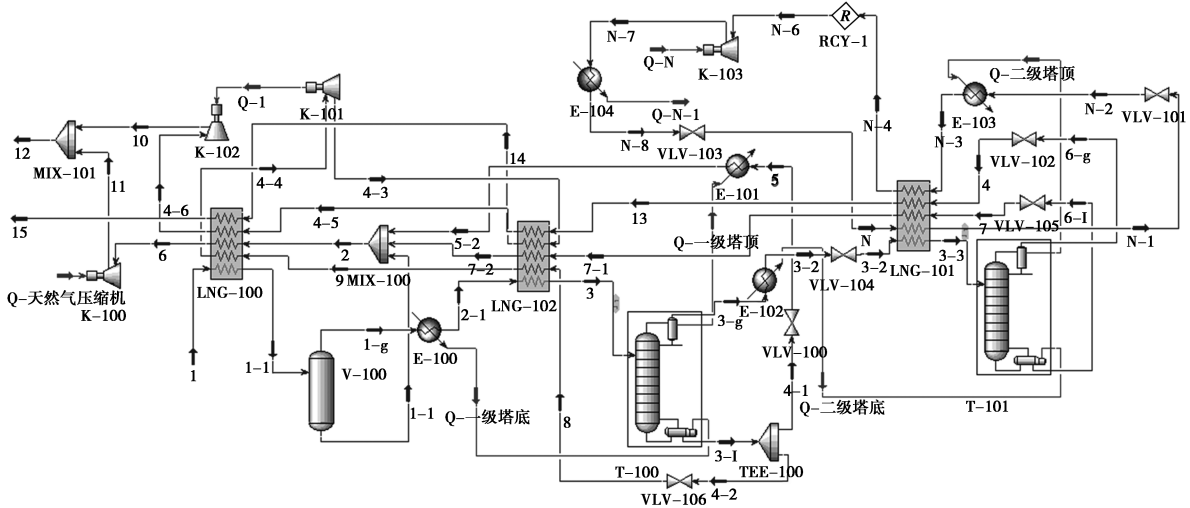


图3 后膨胀氮气循环制冷提氮工艺模拟

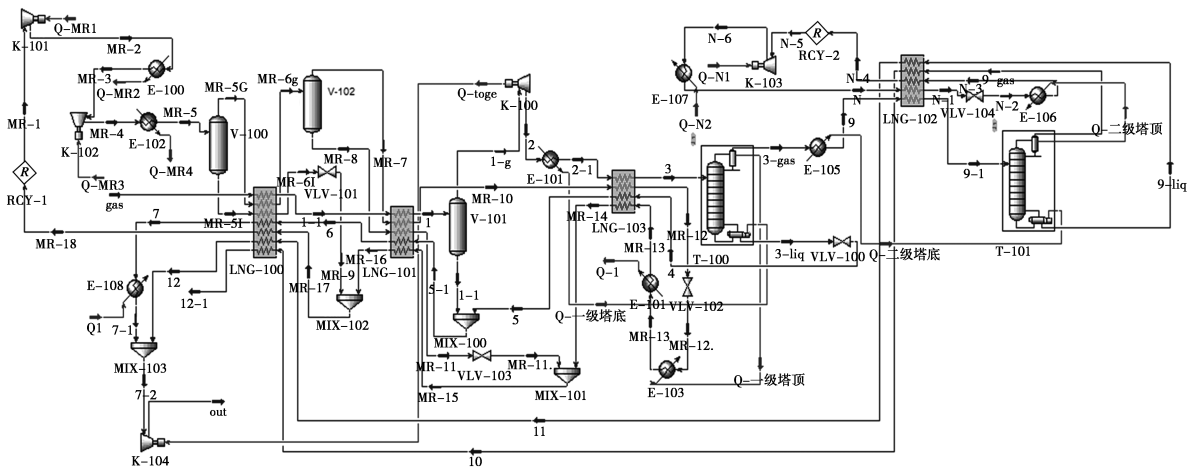


图4 混合制冷剂氮气循环制冷提氮工艺模拟

针对上述3种天然气深冷分离法提氮工艺的模拟情况,从装置综合能耗、粗氮最高浓度、粗氮回收率、装置最低操作温度4个方面进行综合对比,从中选取最优提氮方案,具体情况如表2所示。

从运行能耗上来看,混合制冷剂氮气循环制冷提氮工艺的能耗比前、后膨胀氮气循环制冷提氮工艺能耗高2%~5%;从氮回收率上来看,3个工艺均在99%以上,其中,混合制冷剂氮气循环制冷提氮工艺最

表 2 3 种天然气深冷分离提氮工艺对比

对比项目	前膨胀氮气	后膨胀氮气	混合冷剂氮气
	循环制冷 提氮工艺	循环制冷 提氮工艺	循环制冷 提氮工艺
装置综合能耗/kW	16297.83	16648.68	16798.71
粗氮最高浓度/%	66.01	66.56	68.51
粗氮回收率/%	99.931	99.965	99.992
装置最低操作温度/℃	-188.2	-187.3	-187.5

高为 99.992%，后膨胀氮气循环制冷提氮工艺次之，这是由于前、后膨胀氮气循环制冷提氮工艺采用的天然气膨胀制冷循环，提供的冷量不足够使更多的氮气液化，导致粗氮的浓度降低，回收率较低。针对前、后膨胀氮气循环制冷提氮工艺，后膨胀与前膨胀制冷能耗相差不多，但先膨胀工艺使流程的操作压力和温度都较低，提高了对塔材质的要求。因此根据以上对比，本文中天然气深冷提氮采用后膨胀氮气循环制冷提氮工艺。

1.2.2 天然气深冷-膜分离提氮工艺模拟

考虑到高纯度的氮气需求量大，因此综合深冷分离法和膜分离法的特点，将深冷分离法与膜分离

法结合，即天然气深冷-膜分离提氮工艺。针对膜分离与深冷分离的前后顺序，天然气深冷-膜分离提氮工艺有 2 种流程，一是深冷前膜分离进行原料气预浓缩，二是深冷后膜分离进行粗氮提纯。由于甲烷、乙烷的临界温度均高于一级提氮塔的进料温度，在进入一级提氮塔前，该股中烃类均为液相，因此回收乙烷的脱甲烷塔设置需在提氮塔一塔前。若是深冷前膜分离对原料气预浓缩，会渗透出大部分乙烷，导致乙烷回收率不高，因此采用深冷后膜分离，深冷分离出粗氮，膜分离模块用于粗氮提纯。

深冷后一级膜分离联合提氮工艺流程如图 5 所示，经过后膨胀氮气循环制冷提氮流程，得到粗氮，然后换热回收冷能，后经加热器进一级膜分离器分离出粗氮中的甲烷、氮与氢。在 HYSYS 中进行模拟，模拟情况如图 6 所示。

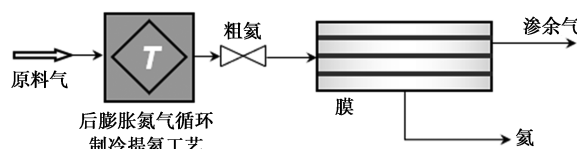


图 5 深冷后一级膜分离联合提氮工艺流程

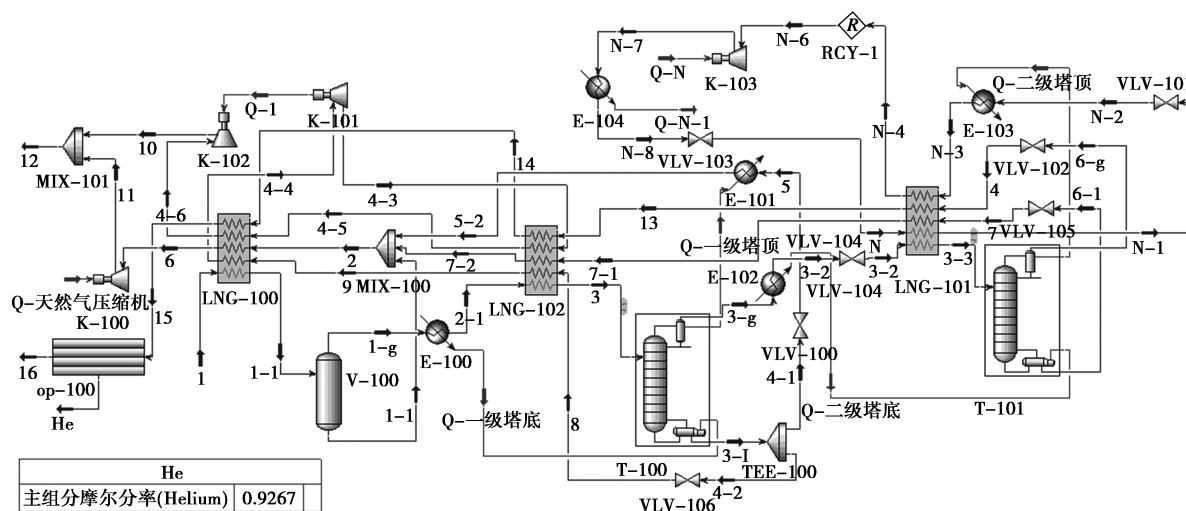


图 6 深冷后一级膜分离联合提氮工艺模拟

此时膜渗透气物流 He 中的氮气组成较二塔粗氮的 66.56% 提高到 92.67%，达不到纯氮 99% 以上的精度要求，因此还需设立二级膜分离器，进入二级膜分离器前，为保证膜分离器的正常运行还需进行加压降温，工艺流程如图 7 所示。在 HYSYS 中对该联合工艺进行模拟，如图 8 所示，二级膜分离器后可得体积分数 99.6% 的氮，且氮回收率可达 99.997%。

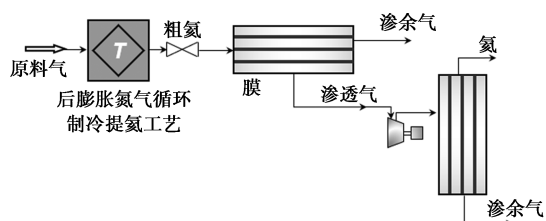


图 7 深冷后二级膜分离联合提氮工艺流程

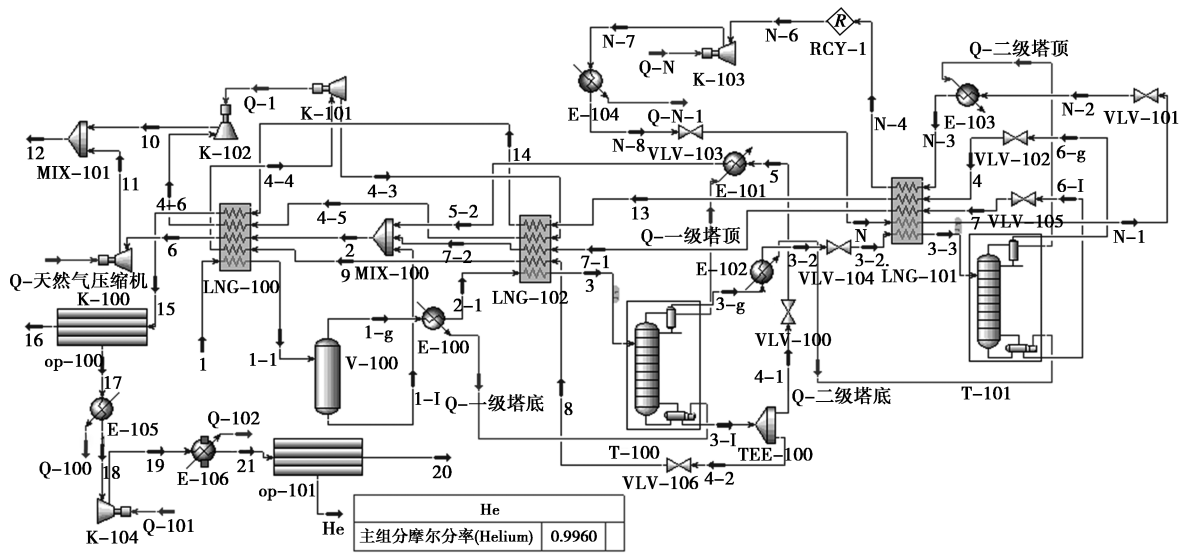


图 8 深冷后膜分离联合提氦工艺模拟

2 联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺分析及模拟

2.1 联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺分析

分析联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺流程需要有乙烷回收、提氦和氮气循环制冷 3 个模块,流程结果可得产品有乙烷、LNG 以及氦 3 种。因此需要设置 3 个塔进行产品的提取回收,由于甲烷的沸点为 -162.5°C ,乙烷的沸点为 -88.6°C ,氦气的沸点为 -268.6°C ,设置一个脱甲烷塔,塔底为回收的乙烷及其他重烃液体,塔顶为 LNG;脱甲烷塔

的塔顶流股再冷却后进入提氦塔一塔,此时塔顶为富氦气体,塔底为 LNG;富氦气体再冷却进入提氦塔二塔,塔顶为提取的粗氦。

根据 3 个塔的制冷要求,脱甲烷塔由制冷剂预冷和天然气膨胀制冷可达到,提氦塔一塔由天然气膨胀制冷和氮气膨胀制冷都可达到,而提氦塔二塔的进料温度很低,只有氮气的气化温度能够满足。因此对于联产流程主要有以下可行方案。将 RSV 工艺与天然气深冷-膜分离提氦工艺结合,就可得到联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺流程,如图 9 所示。

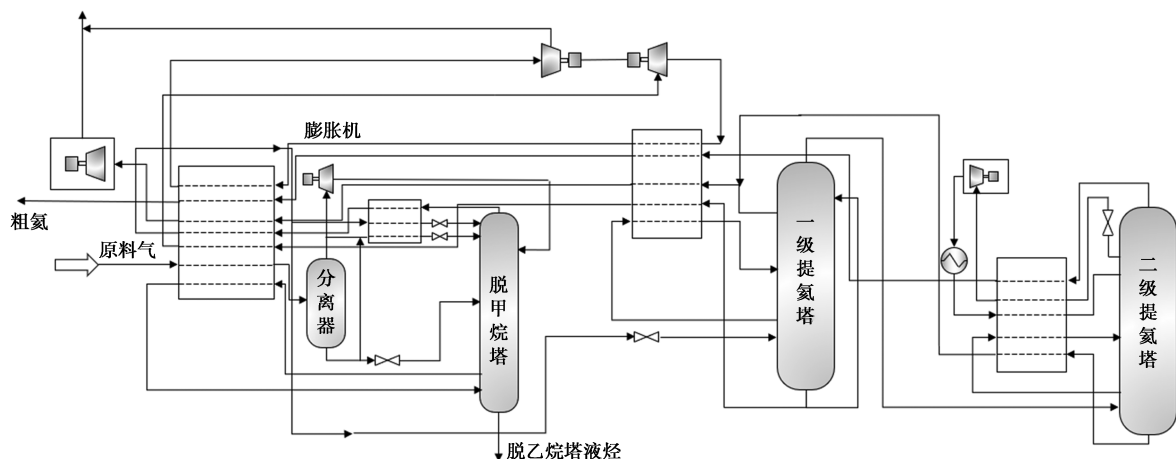


图 9 联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺流程

2.2 联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺模拟

针对联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氦工艺中的膜分离器采用 Poly 膜^[16],参数如表 3 所示,这

表 3 膜性能参数

组分	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
渗透速率/GPU	170	111	4.25	9.37	5.83	6.06

注:1 GPU = $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 或者 $1 \text{ GPU} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol}(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

3 结论

将天然气深冷-膜分离提氮工艺与乙烷回收工艺结合起来,通过一次制冷,得到体积分数超 99% 的精氮与乙烷,达到工艺集成,节约设备投资及减少能耗的目的。通过 HYSYS 模拟分析后有如下结论。

(1) 4 典型乙烷回收工艺中 GSP 工艺的乙烷回收率最高,针对本文中原料气,可得到产量为 287.6 kmol/h 与回收率为 90.13% 的乙烷。

(2) 在 3 种天然气深冷分离提氮工艺中,从粗氮体积分数、氮气回收率、装置综合能耗、装置最低操作温度综合比选出最佳的深冷提氮工艺为后膨胀氮气循环制冷提氮工艺,粗氮产品体积分数为 66.77%。并采用二级膜分离,形成了天然气深冷-膜分离提氮工艺,提取回收率 99.99%、体积分数 99.6% 的精氮。

(3) 与单一工艺相比,联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氮工艺具有明显的节能降耗优势。通过模拟结果可以看出,联产乙烷的天然气深冷-膜分离提氮工艺相较天然气深冷-膜分离提氮工艺+RSV 工艺,总压缩能耗低 23.10%,单位综合能耗低 20.46%,生产出了粗氮、精氮、乙烷,具有实际应用价值。

参考文献

- [1] 汪贵.天然气提氮工艺及配套技术顺利通过鉴定[J].天然气与石油,2020,38(3):43.
[2] 李长俊,张财功,贾文龙,等.天然气提氮技术开发进展[J].天

然气化工:C1 化学与化工,2020,45(4):108-116.

- [3] 张哲,王春燕,王秋晨,等.浅谈中国氮气供应链技术壁垒与发展方向[J].油气与新能源,2022,34(2):14-19.
[4] 荣杨佳,王成雄,赵云昆,等.天然气轻烃回收与提氮联产工艺[J].天然气工业,2021,41(5):127-135.
[5] 施林圆,马剑林.LNG 液化流程及管道输送工艺综述[J].天然气与石油,2010,28(5):37-40.
[6] 吴兴,梁文清,郑晓红.提氮过程的低温膜分离性能分析[J].制冷技术,2018,38(6):1-7.
[7] 李均方,何琳琳,柴露华.天然气提氮技术现状及建议[J].石油与天然气化工,2018,47(4):41-44.
[8] 罗尧丹,诸林.低含氮天然气提氮联产 LNG 工艺分析[J].天然气与石油,2015,33(4):21-24.
[9] 卢衍波.膜法天然气提氮技术研究进展[J].石油化工,2020,49(5):513-518.
[10] 蔡棋成.CQ 气田乙烷回收工艺技术研究[D].成都:西南石油大学,2018.
[11] 饶何隆,马国光.天然气乙烷回收关键参数分析研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2022,49(1):35-43.
[12] 王治红,吴明鸥,王小强,等.富含 CO₂ 天然气低温分离防冻堵工艺研究[J].天然气与石油,2012,30(4):26-29.
[13] 刘祎飞.天然气乙烷回收工艺优化研究[D].成都:西南石油大学,2016.
[14] 罗尧丹.某提氮装置工艺优化研究[D].成都:西南石油大学,2015.
[15] 杜双.天然气低温提氮工艺优化研究[D].成都:西南石油大学,2019.
[16] El-Okazy M A, Liu L, Abdellah M H, et al. Gas sorption and diffusion in perfluoro (butenyl vinyl ether) based perfluoropolymeric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 120095.
[17] GB/T 50441—2016, 石油化工设计能耗计算标准[S].■

能源电子产业指导意见发布

日前,工业和信息化部等 6 部门发布《关于推动能源电子产业发展的指导意见》(以下简称《指导意见》),针对我国能源电子产业未来发展提出目标和重点任务。

《指导意见》将能源电子产业定义为电子信息技术和新能源需求融合创新产生并快速发展的新兴产业,主要包括太阳能光伏、新型储能电池、重点终端应用、关键信息技术及产品等领域。

《指导意见》提出,到 2025 年,能源电子产业技术创新取得突破,产业基础高级化、产业链现代化水平明显提高,产业生态基本建立;到 2030 年,产业综合实力持续提升,形成与国内外新能源需求相适应的产业规模。

《指导意见》部署了推进能源电子产业发展三大提

升行动:一是提升太阳能光伏产品及技术供给能力,加快智能光伏创新突破,发展高纯硅料、大尺寸硅片技术,推动 N 型高效电池、柔性薄膜电池、钙钛矿及叠层电池等先进技术的研发应用,提升规模化量产能力;二是提升新型储能产品及技术供给能力,加强新型储能电池产业化技术攻关,研究突破超长寿命高安全性电池体系、大规模大容量高效储能、交通工具移动储能等关键技术,加快研发固态电池、钠离子电池、氢储能/燃料电池等新型电池;三是提升能源电子关键信息技术产品供给能力,推动光电子器件等器件研发,并推进互联网、大数据等信息技术与绿色低碳产业深度融合,建立健全能源电子生产运维信息系统。(中化新网)