

天然气低温-膜分离提氦工艺模拟设计

王文^{1*}, 杨敏¹, 谷团², 袁训永¹

(1. 中国石油辽河油田勘探开发研究院西部分院, 辽宁 盘锦 124009;

2. 中国石油辽河油田庆阳勘探开发分公司, 辽宁 盘锦 124009)

摘要:针对现有提氦方法能量消耗大、提取效率低、经济运行费用高等问题,对液化天然气(LNG)中低温氦的提取工艺流程展开研究,并利用 HYSYS 软件进行模拟计算。结果表明,天然气低温-膜分离提氦工艺的氦气回收率可达 90.66%,氦气浓度(体积分数)可达 99.99%,LNG 产量为 4.24×10^6 kmol/h,LNG 液化率为 99.87%,压缩机总能耗 7.13×10^7 kW。该低温-膜分离提氦流程在获得精氦与 LNG 两种产物的基础上,能够进一步提升氦的回收率与浓度,减少能源消耗与投资费用,实现能源的高效利用。

关键词:联产 LNG;天然气;低温-膜分离;提氦

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0386-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.070

Simulation design of cryogenic-membrane separation process for extraction of helium from natural gas

WANG Wen^{1*}, YANG Min¹, GU Tuan², YUAN Xun-yong¹

(1. Western Branch of Exploration and Development Institute, PetroChina Liaohe Oilfield Company,

Panjin 124009, China; 2. Qingyang Exploration and Development Branch, PetroChina Liaohe Oilfield Company,

Panjin 124009, China)

Abstract: The existing helium extraction methods have the problems such as high energy consumption, low extraction efficiency and high operation cost. This study carries out on the extraction process for cryogenic helium in liquefied natural gas (LNG), and proposes a helium extraction process flow. HYSYS software is utilized to perform simulation calculation. Results show that the recovery rate of helium can reach 90.66% through using natural gas cryogenic-membrane separation helium extraction process. The volume concentration of helium can reach up to 99.99%, the production of LNG is 4.24×10^6 kmol·h⁻¹, the liquefaction rate of LNG is 99.87%, and the total energy consumption of the compressor is 7.13×10^7 kW. This cryogenic-membrane separation process for helium extraction can further improve the recovery rate and concentration of helium on the basis of obtaining refined helium and LNG, which consumes less energy and needs less investment cost, achieving the efficient utilization of energy.

Key words: LNG co-production; natural gas; cryogenic-membrane separation; helium extraction

氦气是一种稀有且不可再生的惰性气体,主要从特定的天然气中提取,其资源集中分布于美国、卡塔尔、阿尔及利亚等国。因其独特的性质,在医疗、科研、工业等领域发挥着重要应用。然而,氦气开采难度大、供应集中,再加上需求不断增长,导致全球氦气短缺问题日益突出。目前各国通过回收氦气、寻找新储量和研发替代技术等方式,保障其稳定供应^[1-2]。鉴于空气中氦气的含量极低(仅占极小体积比例),通过空气分离技术获取氦气不仅技术难度大,且能耗高昂^[3]。因此,在全球范围内,氦气主要通过天然气进行提取^[4]。随着技术进步,氦气需求持续增长。中国作为氦气资源匮乏的国家,对进口高度依赖,而进口天然气中氦含量通常在 1%以

下。近期,几个重要氦出口国家对中国进行了出口控制,这给中国的氦市场带来了严峻的考验。因此,如何减少对国外氦的依赖,实现氦的自给自足,是维持我国氦市场稳定的关键^[5]。

当前,天然气仍是氦气的主要提取来源^[6]。传统的提取技术涵盖了低温分离、变压吸附(PSA)及膜分离等方法^[7]。然而,这些方法普遍存在能耗较高、投资巨大、效率低下及成本高昂的问题^[8-9]。针对这一现状,研究者们提出了将两种或多种常规流程相结合的氦萃取技术,以及多产物联合生产流程,这些技术在提高氦回收率和纯度的同时,也能大大减少能源消耗和设备投入^[10-11]。如马国光等^[12]采用天然气提氦与 LNG 联合生产的方式,可有效减少

收稿日期:2025-02-03;修回日期:2025-03-31

基金项目:辽河油田重大科技专项(2024KJZX-05-04)

作者简介:王文(1987-),女,本科,高级工程师,研究方向为油气田地面工程,通讯联系人,469252629@qq.com。

能源消耗,提高氦纯度,并在得到粗氦和 LNG 的基础上,实现 LNG 的资源化利用;荣杨佳等^[13]通过提取氦气和轻烃,分别获得了氦气和丙烷等产品;卢衍波^[14]对膜渗透技术在氦萃取中的应用作了较深入的探讨,并对各种物质的性质和制备技术进行了比较。这些研究表明,多过程一体化、多产物联产是今后氦萃取技术发展的趋势。虽然目前在过程集成萃取粗氦和单个过程氦萃取技术方面已经开展了大量的研究,但是对于多过程一体化萃取高纯氦气的研究仍相对不足。

本项目以天然气提取氦气为研究对象,提出了一种将天然气液化-低温提取-膜分离提取相结合的新型 LNG 联产技术。在此基础上,利用 HYSYS 软件对工艺流程进行了数值模拟,结果显示新工艺在能耗及回收率方面都有明显的优势。本项目的实施将为实现多过程集成和多产物联产技术的发展奠定基础。

1 提氦理论及工艺

1.1 气体膜分离原理

气体膜分离技术,是基于不同气体在特定分离膜中渗透速率的差异,借助压力驱动实现混合气体分离的高效技术。当气体分子穿越膜时,分子大小、溶解度以及扩散系数均会对其渗透速率产生影响。如氢气、氦气或二氧化碳这类渗透速率较高的气体,能够优先透过膜;而甲烷或氮气等渗透速率较低的气体,则会被截留在高压侧。由于该技术具备选择性强、操作简便、能耗低等显著优势,故而在氢气回收、氦气提取、二氧化碳分离等诸多领域得以广泛应用。

多组分气体的分离通常遵循两种基本机理:一是适用于无孔隔膜的溶解-扩散机理;二是“微-弥散”机理,该机理可应用于具有多孔结构的膜^[15]。

多组分气体在无孔聚合物薄膜中的运输必须严格遵守溶解-扩散规律。利用非多孔高分子膜两侧的压差,使气体在高压侧先溶解,然后沿浓度梯度向低压侧扩散,直到在低压侧脱离^[16]。溶解-扩散模型是气体膜分离过程的核心数学描述方式^[17],用于解释气体通过膜时的传递机制。该模型假设气体分子的传递过程包括两个步骤:

(1)溶解:气体分子在高压侧溶解到膜材料中,溶解量由亨利定律描述:

$$C = S \cdot p \quad (1)$$

式中, C 为溶解于膜中的气体浓度, mol/L; S 为溶解度系数,与膜材料和气体种类相关; p 为气体分压, Pa。

(2)扩散:溶解的气体分子在膜中由高浓度区向低浓度区扩散,遵循菲克定律:

$$J = -D \cdot (dC/dx) \quad (2)$$

式中, J 为单位面积上的气体流量, mol/(m²·s); D 为扩散系数,与膜材料性质和气体分子特性相关; dC/dx 为浓度梯度。

1.2 天然气低温-膜分离提氦工艺

膜分离是一种新型的气体分离方法,通过压力驱动气体中各组分在膜中的溶解度及扩散速度的差异来实现气体成分的分离、纯化。在氦萃取过程中,该工艺无需发生相变,大大降低了能耗。但是,由于天然气中 He 含量普遍偏低,常规的单一膜分离方法在提高氦回收率、获取高纯氦气上具有显著的局限性,例如单级膜分离工艺[如图1(a)所示]。即

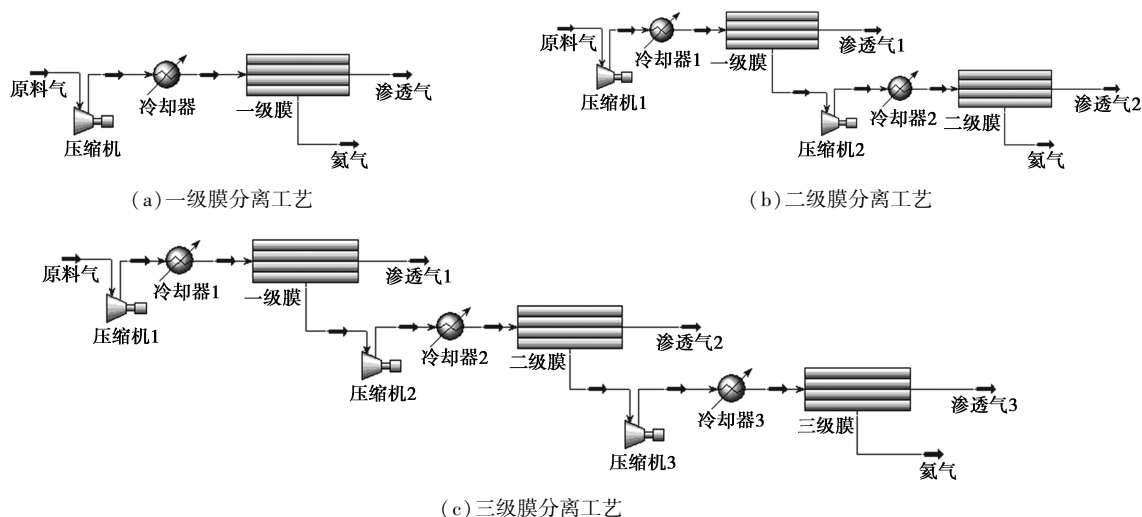


图1 各级膜分离工艺流程^[18]

使引入二级[图 1(b)]或三级[图 1(c)]膜分离流程,要实现氮气的回收率和纯度同时超过 99%,依然具有相当大的技术难度。研究者 Scholes 等^[19]指出,将多级膜分离技术与其他分离手段相结合,可以有效地提高天然气中氮的提取效率,并提高其纯度。从能源消耗和经济角度出发,将膜分离与其他分离过程相结合,是优化氮萃取工艺的重要发展方向。

膜分离凭借对氮的高选择性,成为从天然气中提取氮的极具前景的方法^[20]。但原料气中 He 含量

偏低这一问题,已成为阻碍其实现高效分离的关键因素。研究发现,要获得高氮回收率,必须采用大面积膜组件^[21]。与此形成鲜明对比的是,采用多段蒸馏塔,虽可以实现对原料气中氮含量的充分利用,但操作时耗电较大。针对这一问题,本项目将氮气膨胀循环制冷与低温精馏技术相结合,分离甲烷、轻烃与氮、氮混合气体,再利用一次、二次膜分离对氮气进行提纯,工艺流程见图 2。该过程不仅能实现氮的高效分离,还能够在能量消耗与分离效率间取得平衡。

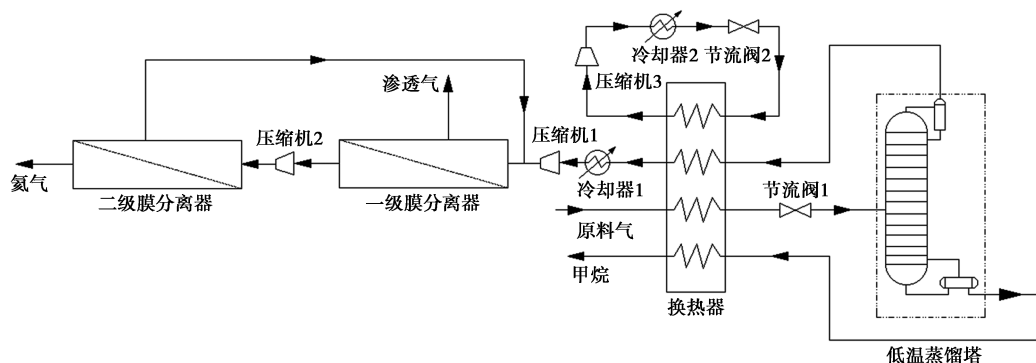


图 2 低温-膜分离提氮工艺流程

2 天然气低温-膜分离提氮工艺模拟及参数分析

2.1 天然气低温-膜分离提氮工艺模拟

含氮天然气的主要成分包括烷烃类以及目标产物氮气,同时还含有少量轻烃、重烃等杂质气体^[22]。这些杂质会干扰提氮过程,因此,在正式提氮前,须对含氮天然气进行预处理。在此过程中,膜材料以其独特的分离特性,不仅能够精准实现杂质脱除,极大提升氮气的纯度,助力净化环节的高效完成,更为后续氮气的循环利用筑牢根基,为氮气资源的可持续发展与利用提供了坚实保障。有机薄膜具有成本低、结构可调、适合规模化制备等特点,是最有发展前景的氮气萃取分离材料。目前,国内外已有的几种气体分离技术涉及多种膜材料,如聚酰亚胺(PI)、苯并咪唑、自组装微孔聚合物和碳分子筛膜等。

其中,PI 具有良好的化学稳定性、机械强度及可加工性,是一种极具发展潜力的气体分离膜材料^[23]。Choi 等^[24]对 PI 进行热处理制备 PBO-co-PPL 膜,其 He/CH₄、He/N₂ 的分离选择性分别可达 165 和 61,具有高透过性和良好的分离效果,可实现对大多数氮、甲烷的高效分离。因此,本文采用

HYSYS 仿真分析方法,选择 PBO-co-PPL 膜为研究对象。

以某天然气处理厂经过预处理的天然气为研究对象,该天然气的温度为 50℃,进料压力为 6.3 MPa,年处理量为 2×10⁹ m³。其原料气的组分如表 1 所示,其中氮气的摩尔分数为 0.1977%。在模拟过程中,使用 HYSYS 软件进行计算,采用计算精度较高的 P-R 气液平衡方程[如式(3)所示]以确保模拟的准确性和可靠性。

$$P = RT / (V_m - b) - a(T) / [V_m(V_m + b) + b(V_m - b)] \quad (3)$$

式中, P 为系统压力,Pa; T 为温度,K; V_m 为摩尔体积,m³/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); $a(T)$ 为引力项参数,与温度有关,Pa·m⁶/mol²; b 为斥力项参数,与分子大小有关,m³/mol。

表 1 预处理后的原料气组分表

| | | | | |
|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 组分 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | <i>i</i> -C ₄ |
| 体积分数/% | 90.5943 | 0.6057 | 0.0478 | 0.0028 |
| 组分 | <i>n</i> -C ₄ | <i>i</i> -C ₅ | <i>n</i> -C ₅ | CO ₂ |
| 体积分数/% | 0.0019 | 0.0004 | 0.0005 | 0.9261 |
| 组分 | O ₂ | N ₂ | H ₂ | He |
| 体积分数/% | 0.9800 | 6.6315 | 0.0111 | 0.1977 |

无论是从经济性还是技术上,单独使用膜分离

方法并非理想选择,将其与低温分离技术相结合才更为合理。采用 HYSYS 数值计算方法,建立了天然

气低温-膜分离法提取氦气的工艺流程(见图 3),模拟结果和关键流股数据分别如表 2、表 3 所示。

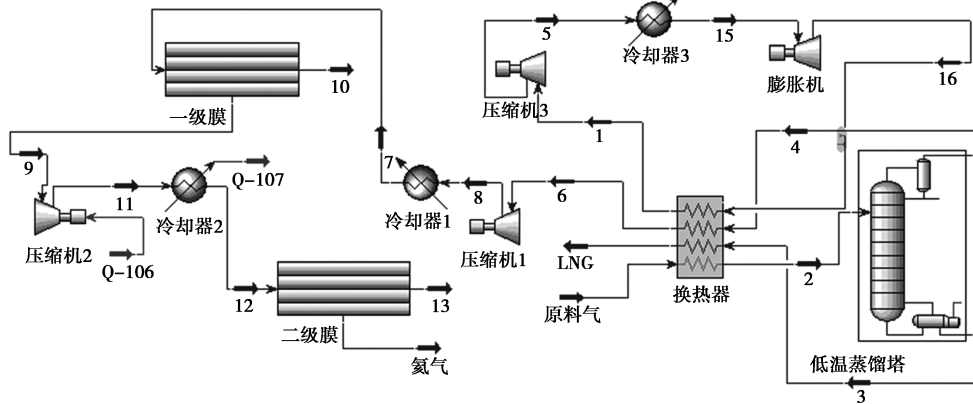


图 3 天然气低温-膜分离提氦工艺模拟

表 2 天然气低温-膜分离提氦工艺模拟结果

| 主要参数 | 数值 | 主要参数 | 数值 |
|---------|-------|---|--------------------|
| 氦气浓度/% | 99.99 | 氦气流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) | 264.66 |
| 氦气回收率/% | 90.66 | 压缩机能耗/kW | 7.13×10^7 |

表 3 关键流股数据结果

| 流股 | 温度/ °C | 压力/ kPa | 流量/ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$) | C_1 / % | C_2 / % | C_3^+ / % | N_2 / % | He / % |
|-----|-----------|------------|--|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| 原料气 | 50.0 | 6300 | 4.52×10^6 | 91.24 | 0.61 | 0.05 | 6.91 | 0.20 |
| 1 | 20.0 | 70 | 8.95×10^6 | 0 | 0 | 0 | 100.00 | 0 |
| LNG | -150.0 | 2000 | 4.24×10^6 | 97.27 | 0.65 | 0.05 | 2.03 | 0 |
| 4 | -157.3 | 1950 | 2.41×10^5 | 2.32 | 0 | 0 | 93.98 | 3.69 |
| 10 | 25.0 | 101 | 2.19×10^5 | 2.57 | 0 | 0 | 97.11 | 0.32 |
| 12 | 30.0 | 2000 | 2.27×10^4 | 0 | 0 | 0 | 63.84 | 36.16 |
| 氦气 | 25.0 | 101 | 8.20×10^3 | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 99.99 |

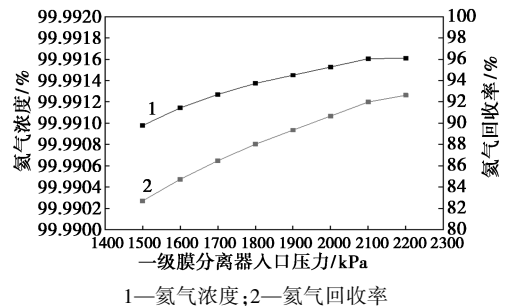
由表 2 的模拟结果可知,采用低温蒸馏塔和两次膜分离相结合的工艺,得到了浓度为 99.99% 的精氦,且精氦回收率为 90.66%。

2.2 天然气低温-膜分离提氦工艺参数分析

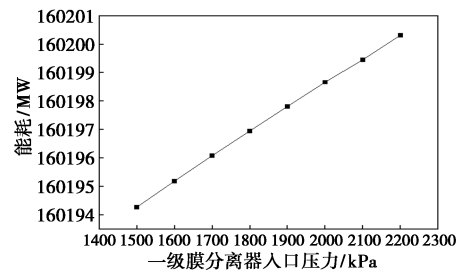
2.2.1 一级膜分离器入口压力及膜面积

PBO-co-PPL 膜在不同压力下对气体选择透过性会有少许变化:氦气的回收率和浓度随入口压力的增大而增大,为此,设定膜分离器入口压力变化区间为 1 500~2 200 kPa,以分析压力对氦气浓度、回收率以及综合能耗的影响。如图 4(a)和图 4(b)所示,随着压力的升高,氦气回收率约从 83% 上升到 93%,而氦气浓度和流程综合能耗的增长幅度较小。一级膜面积与氦气回收率、氦气浓度以及设备综合

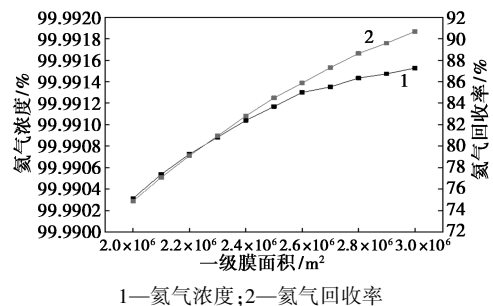
能耗呈现正相关,如图 4(c)和图 4(d)所示,在膜面积增加的过程中氦气回收率也有近 10% 的涨幅,另外氦气浓度与综合能耗随着膜面积的增加,也略有增加。经过分析,确定一级膜分离器入口压力选择 2 000 kPa,膜面积选择 $3 \times 10^6 \text{ m}^2$ 。



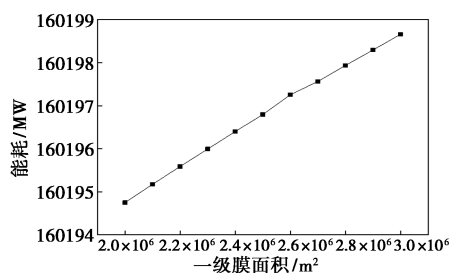
(a) 一级膜分离器入口压力对氦气回收率和浓度的影响



(b) 一级膜分离器入口压力对综合能耗的影响

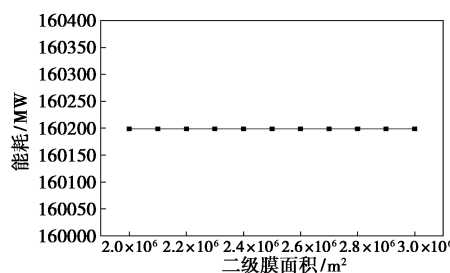


(c) 一级膜面积对氦气回收率和浓度的影响



(d) 一级膜面积对综合能耗的影响

图 4 一级膜参数对流程影响

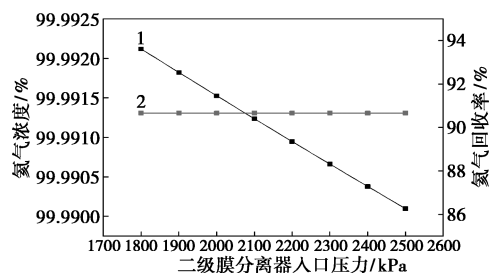


(d) 二级膜面积对综合能耗的影响

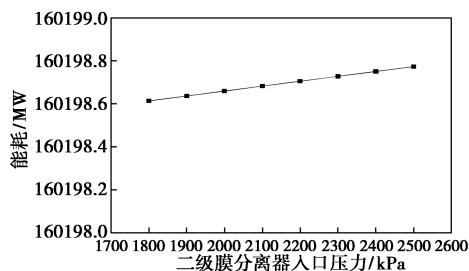
图 5 二级膜参数对流程影响

2.2.2 二级膜分离器入口压力及膜面积

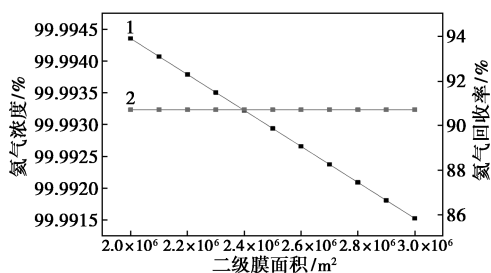
设置二级膜分离器入口压力为 1 800~2 500 kPa, 分析膜分离器入口压力对氦气浓度、回收率以及综合能耗的影响。随着压力的增加, 氦气回收率基本保持不变, 氦气浓度不断下降, 而综合能耗则呈现上升趋势。如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 氦气浓度下降幅度约为 0.002%, 能耗涨幅约为 0.15 MW。如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 随着膜面积的增加, 氦气浓度逐渐减少, 氦气回收率和综合能耗保持不变。为满足较高的氦气回收率和浓度以及较低的设备能耗,



(a) 二级膜分离器入口压力对氦气回收率和浓度的影响



(b) 二级膜分离器入口压力对综合能耗的影响

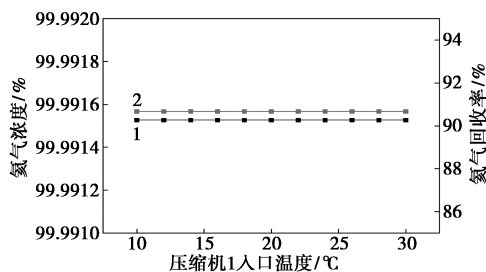


(c) 二级膜面积对氦气回收率和浓度的影响

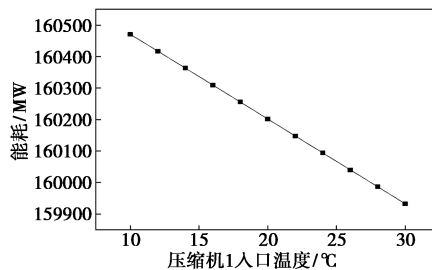
二级膜分离器入口压力选择 1 800 kPa, 膜面积选择 $2 \times 10^6 \text{ m}^2$ 。

2.2.3 压缩机 1 入口温度

设置压缩机 1 的入口温度为 10~30℃ 之间, 分析此处温度对氦气浓度、回收率以及综合能耗的影响。压缩机 1 的入口温度, 即经过低温提氦处理过后的粗氦温度, 此时流股中的主要组分是氦气和氮气, 此入口温度对于压缩机 1 的能耗影响显著。如图 6(a) 和 6(b) 所示, 随着压缩机 1 入口温度的增加, 综合能耗明显降低, 最多可节约 550 MW。而这一过程中, 氦气回收率及浓度保持不变, 因此压缩机 1 的入口温度选择 30℃。



(a) 压缩机 1 入口温度对氦气回收率和浓度的影响



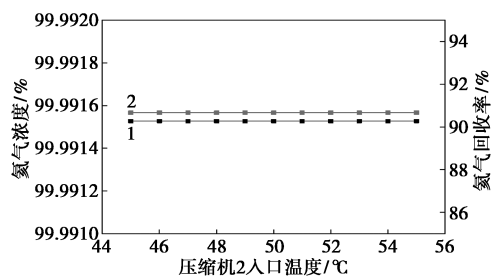
(b) 压缩机 1 入口温度对综合能耗的影响

图 6 压缩机 1 入口温度对流程的影响

2.2.4 压缩机 2 入口温度

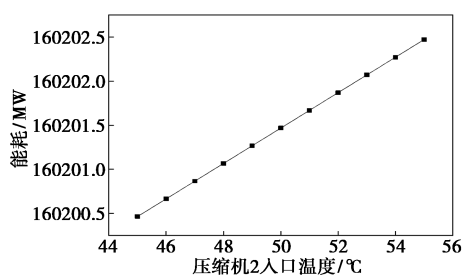
设置压缩机 2 的入口温度为 45~55℃, 分析此处温度对氦气浓度、回收率以及综合能耗的影响。压缩机 2 的入口温度, 即经过一级膜选择透后的富氦流股的温度, 会直接影响压缩机 2 的功率, 从而

影响综合能耗。由图 7(a)和图 7(b)可以看出,当入口温度从 45℃ 升高至 55℃ 时,综合能耗在此过程中增加 2 MW。而在此温度变化过程中,氦气回收



1—氦气浓度;2—氦气回收率

(a) 压缩机 2 入口温度对氦气回收率和浓度的影响



(b) 压缩机 2 入口温度对综合能耗的影响

图 7 压缩机 2 入口温度对流程的影响

率及浓度保持不变,因此压缩机 2 入口温度选择 45℃。

3 结论

通过对天然气提氦技术的深入研究,本文设计了一种结合天然气液化、低温提氦与膜分离技术的综合工艺,即天然气低温-膜分离提氦工艺。使用 HYSYS 软件对该工艺进行了详细的模拟计算,并对模拟数据进行了优化与分析,最终得出以下主要结论:

(1) 在本研究的原料气条件下,采用二级膜分离技术对天然气中的氦气进行提纯时,为了获得更高的氦气回收率和纯度,需显著增加膜的总面积并增加分离阶段。然而,从经济性和技术可行性角度考虑,结合低温分离与膜分离的混合工艺具有更优的性能。经模拟计算得出,该工艺下氦气回收率为 90.66%,浓度为 99.99%。

(2) 利用 HYSYS 软件对天然气低温-膜分离提氦工艺流程当中的关键参数进行分析,确定了一级膜分离器入口压力设定为 2 000 kPa,膜面积设定为 $3 \times 10^5 \text{ m}^2$;二级膜分离器入口压力设定为 1 800 kPa,膜面积设定为 $2 \times 10^5 \text{ m}^2$;压缩机 1 入口温度为 30℃;压缩机 2 入口温度为 45℃。

参考文献

- [1] 汪澎,章学华,赵俊.工业废氦气提纯技术探讨[J].低温与超导,2013,41(8):83-88.
- [2] 郝旭平.关于我国氦气资源立法保护问题的建议[J].石油与天然气化工,2009,38(5):3.
- [3] 张宁,胡忠军,李青.全球氦供求形势及其回收利用[J].低温与特气,2010,28(6):1-6.
- [4] 唐文俊.从世界氦形势看我国氦的未来[J].天然气工业,1986,6(4):96-100.
- [5] 王熙庭,任庆生.氦资源、应用、市场和提取技术[J].天然气化工,2012,37(1):73-78.
- [6] 张良聪.天然气提氦膜深冷耦合工艺研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [7] Mehrpooya M, Shafaei A. Advanced exergy analysis of novel flash based helium recovery from natural gas processes [J]. Energy, 2016, 114: 64-83.
- [8] 李长俊,张财功,贾文龙,等.天然气提氦技术开发进展[J].天然气化工-C1 化学与化工,2020,45(4):108-116.
- [9] 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.
- [10] 吴兴,梁文清,郑晓红.提氦过程的低温膜分离性能分析[J].制冷技术,2018,38(6):1-7.
- [11] 李均方,何琳琳,柴露华.天然气提氦技术现状及建议[J].石油与天然气化工,2018,47(4):41-44.
- [12] 马国光,杜双.天然气提氦与制 LNG 结合工艺分析[J].化学工程,2019,47(1):74-78.
- [13] 荣杨佳,王成雄,赵云昆,等.天然气轻烃回收与提氦联产工艺[J].天然气工业,2021,41(5):127-135.
- [14] 卢衍波.膜法天然气提氦技术研究进展[J].石油化工,2020,49(5):513-518.
- [15] 王宁宁.浅谈膜分离技术在石油炼化循环氦提纯中的应用[J].化工管理,2019(31):91-92.
- [16] Petropoulos J. Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers [M]. Polymeric gas separation membranes. Boca Raton: CRC Press, 2018: 17-81.
- [17] 李昊成. MOF-801@PVA 混合基质膜的制备及其应用 [D]. 北京:北京化工大学,2024.
- [18] 郑佩君,谢威,白菊,等.气体分离膜技术在天然气提氦中的研究进展[J].膜科学与技术,2022,42(6):168-177.
- [19] Scholes C A, Gosh U K, Ho M T. The economics of helium separation and purification by gas separation membranes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(17): 5014-5020.
- [20] Hamed H, Karimi I A, Gundersen T. A novel cost-effective silica membrane-based process for helium extraction from natural gas [J]. Computers & Chemical Engineering, 2019, 121(2): 633-638.
- [21] Hamed H, Karimi I A, Gundersen T. Optimization of helium extraction processes integrated with nitrogen removal units: A comparative study [J]. Computers & Chemical Engineering, 2019, 121(1): 354-366.
- [22] Dai Z, Deng J, He X, et al. Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 1190044.
- [23] Pirouzfard V, Hosseini S S, Omidkhan M R, et al. Modeling and optimization of gas transport characteristics of carbon molecular sieve membranes through statistical analysis [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(1): 147-157.
- [24] Choi J I, Jung C H, Han S H, et al. Thermally rearranged (TR) poly (benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1/2): 358-368. ■