

# 混合制冷剂循环液化天然气工艺焓分析

朱渝<sup>1</sup>, 黄凤林<sup>2\*</sup>, 司云航<sup>2</sup>, 李丹<sup>2</sup>, 范峥<sup>2</sup>

(1. 上海石化股份有限公司, 上海金山 200540;

2. 西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西西安 710065)

**摘要:**针对混合制冷剂循环液化天然气流程能耗高、焓效率低的现状,运用 HYSYS 软件对液化流程模型进行优化,焓分析评价表明,压缩机、冷却器、多股流换热器、节流阀及混合器的焓损失依次减少。探讨了流体压力、温度、压缩比等参数对压缩过程不可逆性的影响,第一段压缩机出口压力为 1 074 kPa,压缩比为 2.02,第二段压缩机进口温度为 40℃、压缩比为 3.63 时,最小压缩机比功耗、焓损失为 5.98 kWh/kmol、15 840.06 kW。优化换热器操作,保持夹点温差、对数平均温差约 3、5℃,换热器焓损失减少 41%。借助分析原料气的  $C_p-T$  分布,在满足不同温区所需冷量的基础上,合理配置制冷剂组分,调整制冷剂蒸发压力可降低换热过程焓损失。

**关键词:**液化天然气;混合制冷剂循环;焓分析;节能降耗

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)09-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.043

## Exergy analysis of liquefied natural gas process with mixed refrigerant cycle

ZHU Yu<sup>1</sup>, HUANG Feng-lin<sup>2\*</sup>, SI Yun-hang<sup>2</sup>, LI Dan<sup>2</sup>, FAN Zheng<sup>2</sup>

(1. Sinopec Shanghai Petrochemical Co., Ltd., Shanghai 200540, China; 2. Engineering and Technology

Center of Refining and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Aiming at the current situation of high energy consumption and low utilization efficiency during the mixed refrigerant cycle of natural gas liquefaction process, HYSYS software was adopted to optimize the liquefaction model. The analysis and evaluation results demonstrated that the exergy loss of compressors, cooler, multi-stream heat exchanger, throttle valves and mixer decreased successively. The irreversibility influence of compression process between various parameters including fluid pressure, temperature and compression ratio was discussed. When the outlet pressure and compression ratio of the first stage compressor, the inlet temperature and compression ratio of the second stage compressor was 1 074 kPa, 2.02, 40℃ and 3.63, respectively, the minimal specific power consumption and exergy loss of the compressors was 5.98 kWh/kmol and 15 840.06 kW. The heat exchanger operation was optimized. The pinch temperature difference and logarithmic mean temperature difference was adjusted as 3℃, 5℃. The exergy loss of heat exchanger would reduce 41%. The rational component allocation and evaporating pressure regulation of refrigerants could effectually reduce exergy loss under the condition of satisfying the requirement for different temperature area in virtue of the  $C_p-T$  properties distribution of feed gas.

**Key words:** liquefied natural gas; mixed refrigerant cycle; exergy analysis; energy consumption reduction

随着低碳资源的大力开发利用,优质、清洁、高效的天然气在一次能源消费结构中的比重持续激增,使得大幅度降低温室气体、NO<sub>x</sub>、PM 等污染物排放强度的可能性增加。在我国优化调整能源结构、改善大气质量、有效促进节能减排、持续提高生活质量的新形势下,加快天然气产业的大规模发展,具有广阔的应用前景和重要的战略意义<sup>[1-2]</sup>。针对我国以零散小气田、边际气田和非常规气田等多种气源为主,管输经济性欠佳等现状,方便、节能、经济的天然气液化技术迅猛发展<sup>[3]</sup>。

混合制冷剂循环工艺的流程简单、设备少、投资较低,是目前应用最广泛的一种制冷液化技术<sup>[4]</sup>,但操作费用受装置能耗、焓效率影响显著。本模拟

以混合制冷剂循环 LNG 产量 75 万 t/a 为基准,结合不同工况,应用 HYSYS 软件对液化流程进行过程焓分析,优化压力、温度、制冷剂组成等参数,实现降低能耗、焓耗,提高液化经济性的目的。

## 1 流程模型

为提高焓效率,降低操作成本,采用技术经济较合理的三级混合制冷剂循环流程<sup>[5-7]</sup>。为满足计算精度要求,工质相平衡特性选用 PR 方程,焓熵等热物性选用 LKP 方程。原料天然气、制冷剂组成见表 1。原料气在制冷循环提供冷能的作用下,经换热、节流,逐级降温、降压得液化天然气,见图 1。

收稿日期:2015-03-04

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划项目(2014K15-01-06);陕西省教育厅科学研究计划项目(14JK1572)

作者简介:朱渝(1967-),女,高级工程师,从事石油化工的生产技术、质量管理工作;黄凤林(1968-),男,硕士,教授,从事石油天然气化工的教学与科研工作,通讯联系人,029-88382695,flhuang@xssyu.edu.cn。

表1 天然气原料和混合制冷剂组分(摩尔分数)组成

组分	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
原料气	95.92	2.68	0.53	0.15	0.12	0.09	0.05	0.46	0.00
制冷剂	24.56	0.00	15.19	0.00	0.00	14.36	0.00	9.08	36.81

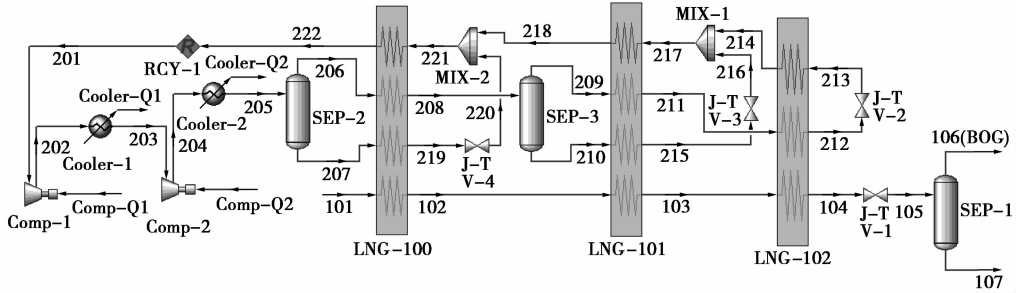


图1 混合制冷剂液化天然气工艺流程图

## 2 过程焓分析

液化工艺所有设备均为不可逆操作,在稳态条件下,忽略单元操作中工质动能、势能的影响,各设备的焓损失为<sup>[8]</sup>:

$$E_x = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (1)$$

压缩机的焓损失为<sup>[9]</sup>:

$$E_x = E_{x_{in}} - E_{x_{out}} + W_c = -(H_{out} - H_{in}) + T_0(S_{out} - S_{in}) + (H_{out} - H_{in})/\eta_c = (H_{out} - H_{in}) \times (1/\eta_c - 1) + T_0(S_{out} - S_{in}) \quad (2)$$

冷却器的焓损失为<sup>[9]</sup>:

$$E_x = T_0 \times [S_{out} - S_{in} + Q/(T_{wout} - T_{win}) \times \ln(T_{wout}/T_{win})] \quad (3)$$

等焓条件下,多股流换热器、节流阀、混合器和分离器等的焓损失计算方程式<sup>[10]</sup>如下:

$$E_x = \sum E_{x_{out}} - \sum E_{x_{in}} = T_0(\sum S_{out} - \sum S_{in}) \quad (4)$$

式中, $T_0$ 为环境温度,取298.15 K; $\eta_c$ 为压缩机的等熵效率; $E_x$ 为焓损失,kW; $H_{in}$ 和 $H_{out}$ 分别为工质进出口的焓,kW; $S_{in}$ 和 $S_{out}$ 分别为工质进出口的熵,kW/K; $Q$ 为冷却器的换热量,kW; $T_{win}$ 和 $T_{wout}$ 分别为冷却水通过冷却器的进出口温度,K。

过程能量在液化工艺不同设备中利用方式不同,焓效率差异较大,过程总焓损为19 836.94 kW,压缩、换热、J-T膨胀与混合等焓损失占过程总焓损的71.41%、16.67%、10.62%、1.3%。减少压缩、换热单元焓损失是降低流程设备焓耗,提高系统用能效率的关键。

## 3 设备焓损失分析

### 3.1 压缩机

对压缩机系统优化,建立以焓耗、比功耗为评价

指标的目标函数如式(5)、式(6):

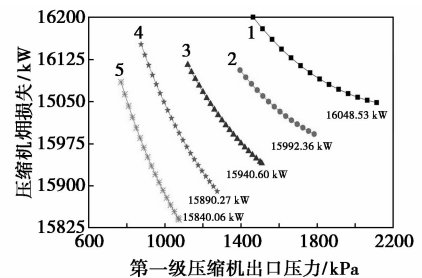
$$E_x = \min(E_{com1} + E_{com2}) \quad (5)$$

$$\omega = W_{com}/q_{LNG} \quad (6)$$

式中, $E_x$ 为压缩机总焓耗,kW; $E_{com1}$ 为第一级压缩机焓耗,kW; $E_{com2}$ 为第二级压缩机焓耗,kW; $\omega$ 为液化单位千摩尔天然气的比功耗,kWh/kmol; $W_{com}$ 为压缩机总功耗,kW; $q_{LNG}$ 为液化天然气的摩尔流量,kmol/h。

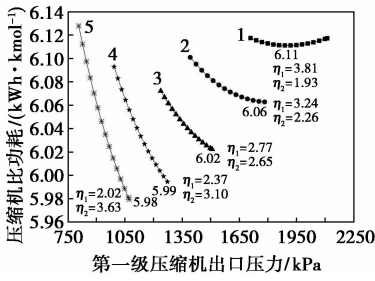
约束条件:① $P_{201} = 480 \text{ kPa} < P_{202} = P_{203} < P_{204} = 4 \text{ 170 kPa}$ ;②离心式压缩机出口温度低于过热保护温度 $150^\circ\text{C}$ <sup>[11]</sup>;③压缩机进口温度必须在混合制冷剂露点温度以上,防止离心式压缩机发生喘振;④压缩机等熵效率取75%,压缩比 $\eta_c$ 不大于4<sup>[12]</sup>。

两级压缩的中间压力、中间温度和压缩比与压缩机系统总焓耗 $E_x$ 、比功耗 $\omega$ 间关系见图2、图3。在第二级压缩机进口温度 $T_{203}$ 保持不变的工况下,随着第一级压缩机出口压力 $P_{202}$ 的升高,压缩机系统的焓损失、比功耗递减。在满足可行性的基础上,优先选择压缩机焓损失和比功耗最小时( $E_x$ 为15 840.06 kW、 $\omega$ 为5.98 kWh/kmol)的工艺参数



1— $T_{203} = 60^\circ\text{C}$ ; 2— $T_{203} = 55^\circ\text{C}$ ; 3— $T_{203} = 50^\circ\text{C}$ ;  
4— $T_{203} = 45^\circ\text{C}$ ; 5— $T_{203} = 40^\circ\text{C}$

图2 中间压缩条件对压缩机焓损失的影响



1— $T_{203} = 60^{\circ}\text{C}$ ; 2— $T_{203} = 55^{\circ}\text{C}$ ; 3— $T_{203} = 50^{\circ}\text{C}$ ;  
4— $T_{203} = 45^{\circ}\text{C}$ ; 5— $T_{203} = 40^{\circ}\text{C}$

图 3 中间压缩条件对压缩机比功耗的影响

( $P_{202}$  为 1 074 kPa、 $T_{203}$  为  $40^{\circ}\text{C}$ 、 $\eta_1$  为 2.02、 $\eta_2$  为 3.63) 作为压缩流程的最佳工况。

压缩机远离等温压缩工况、压缩生热未被利用也是造成压缩系统焓耗的重要原因,采用多级压缩多级冷却可降低压缩机的出口温度,减小后置冷却器的传热温差;提高压缩机的绝热效率有助于降低其出口温度和轴功率,增加传动机械的效率和减少热泄漏;改进内部结构,优化压缩机内置冷却器和分离器的性能,降低级间排气温度和含液率,进而有效降低压缩机能耗、焓耗<sup>[13-15]</sup>。

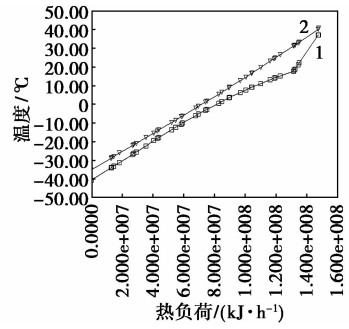
### 3.2 多股流换热器焓损失分析

多股流换热器的优化换热表明,换热条件优化对降低过程焓损失、强化节能作用明显,见表 2。多股流换热器的焓损失为 3 697.89 kW,仅为优化前焓损失的 50.89%。

表 2 换热器焓损失优化前后的对比

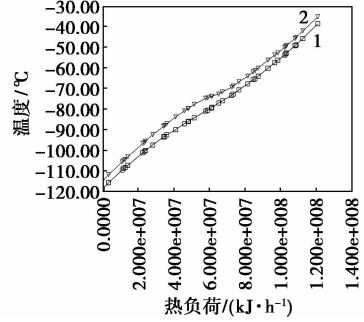
参数	优化后的多股换热器		
	LNG-100	LNG-101	LNG-102
夹点温差/ $^{\circ}\text{C}$	2.84	3.32	3.13
对数平均温差/ $^{\circ}\text{C}$	5.36	4.29	4.47
焓损失/kW	1555.66	1494.21	648.02
参数	优化前的多股换热器		
	LNG-100	LNG-101	LNG-102
夹点温差/ $^{\circ}\text{C}$	3.23	3.92	5.16
对数平均温差/ $^{\circ}\text{C}$	12.33	7.33	8.16
焓损失/kW	3400.88	2557.03	1308.08

冷热物流在换热器中的温度-热负荷曲线( $T-Q$ )匹配性能图直观反映了换热器的焓损失,见图 4~图 6。热源线和热阱线间面积代表换热器的过程焓损失,多股流换热器优化过程焓损失中应满足以下约束条件:①多股流换热器的冷热复合曲线不能交叉;②夹点温差约等于  $3^{\circ}\text{C}$ ;③对数平均温差约等于  $5^{\circ}\text{C}$ <sup>[16-17]</sup>。



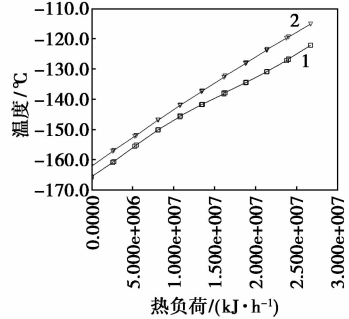
1—冷物流;2—热物流

图 4 LNG-100 换热器优化冷热复合曲线 ( $T-Q$ ) 图



1—冷物流;2—热物流

图 5 LNG-101 换热器优化冷热复合曲线  $T-Q$  图



1—冷物流;2—热物流

图 6 LNG-102 换热器优化冷热复合曲线  $T-Q$  图

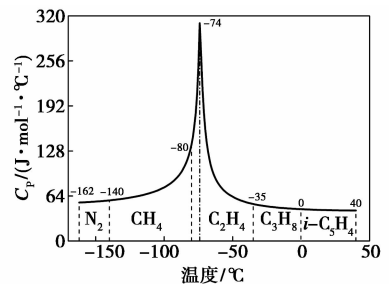


图 7 原料气的  $C_p-T$  性质分布图

低压制冷剂蒸发释放的绝大部分冷能用来冷却原料天然气,受天然气组成、不同温度相态的影响,

原料气的  $C_p-T$  特性对制冷剂组分的配比和流程焓耗影响显著<sup>[18]</sup>。图7显示在 $-74^\circ\text{C}$ 时,原料气的  $C_p$  达到峰值。根据制冷剂组分的标准沸点可知,与该温区相匹配的制冷组分是乙烯,且所占比重较多。相应与低温区到高温区的匹配组分为氮气、甲烷、乙烯、丙烷、异戊烷。

优化换热系统、降低其焓耗的主要技术手段之一是通过调节制冷剂组分来驱动冷物流曲线逐步靠近因流程收敛而确定的热物流曲线,缩小换热过程冷热复合曲线的温差。依据原料气的  $C_p-T$  特性以及设计经验,在 $[-162, -140]$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度区间内,如果换热器的冷物流曲线远离热物流曲线,说明氮气组分多,应优先减少该组分;如果冷热复合曲线交叉或靠得太近,说明氮气组分少,应优先增加该组分。同理,在 $[-140, -80]$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度区间内,应优先调节甲烷组分;在 $[-80, -35]$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度区间内,应优先调节乙烯组分;在 $[-35, 0]$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度区间内,应优先调节丙烷组分;在 $[0, 40]$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度区间内,应优先调节异戊烷组分。

同时,适当调节混合制冷剂的蒸发压力将有助于匹配换热过程的冷热复合曲线。增大制冷剂的蒸发压力可以缩小冷热复合曲线的温差,减小制冷剂的蒸发压力可以扩大冷热复合曲线的温差(避免交叉)。

换热器焓耗的优化主要通过合理配比混合制冷剂组分,适当调整流程工况参数,确保换热过程的冷热复合曲线满足换热约束条件且走势尽量保持一致,既是降低因低温突变对设备造成潜在危害的迫切需要,又是避免换热过程焓耗浪费的现实选择。

此液化流程中 LNG 蒸发气 BOG (boil off gas) 直接排出并未有效回收利用,将其依次通过 LNG-3、LNG-2 以及 LNG-1, 也可为多股流换热器提供低温冷量,以减少主体制冷部分的温差和冷量消耗,降低焓损。

## 4 结论

(1) 对混合制冷循环液化天然气流程进行模拟分析,采用焓分方法评价流程,压缩机、多股流换热器、节流阀以及混合器的焓损失依次减少,其中压缩机和多股流换热器的焓损失为主要焓损,占流程总焓损的比例分别是 71.41% 和 16.67%。

(2) 压缩机远离等温压缩和排出的大量热能未被有效利用是焓损失大的主要原因。选择合理的进出口压力、温度,采用多级压缩多级冷却,提高压缩过程的绝热效率,改进内部结构,增加传动机械的效

率和减少热泄露等措施来降低压缩过程的热力学不可逆程度,可有效减少压缩机焓耗。

(3) 优化换热器操作,控制夹点温差、对数平均温差不高于  $3.5^\circ\text{C}$ , 换热器焓损失大幅降低,强化节能作用明显。

(4) 结合原料气的  $C_p-T$  性质图,合理配置混合制冷剂组分、适当调整流程工况参数(混合制冷剂的蒸发压力),确保换热过程的冷热复合曲线满足换热约束条件且走势尽量保持一致,实现设定流程下的最低焓耗。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会门户网站. 国家发展改革委关于印发天然气发展“十二五”规划的通知(发改能源[2012]3383号)附件《天然气产业“十二五”发展规划》[EB/OL]. (2012-11-15)[2014-12-19]. <http://bgt.ndrc.gov.cn/zcfb/201211/t20121115-515431.html>.
- [2] 鲁凯,鹿来运,张镨,等. 预冷式混合工质循环天然气液化系统实验及组分影响分析[J]. 低温工程,2010,173(4):37-41.
- [3] 尹全森,李红艳,崔杰诗,等. 单级混合制冷剂液化循环适应性和调节能力研究[J]. 低温工程,2010,173(1):1-4.
- [4] 顾安忠,石玉美,汪荣顺,等. 天然气液化流程及装置[J]. 深冷技术,2003,(1):1-6.
- [5] 尹全森,李红艳,季中敏,等. 混合制冷剂循环的级数对制冷性能的影响[J]. 化工学报,2009,60(11):2689-2693.
- [6] 赵红利,侯予,张敏,等. 天然气液化装置制冷方式探讨[J]. 天然气工业,2005,25(10):120-123.
- [7] 林文胜,顾安忠,朱刚. 天然气液化装置的流程选择[J]. 真空与低温,2001,7(2):105-109.
- [8] Li Q Y, Ju Y L. Design and analysis of liquefaction process for offshore associated gas resources[J]. Applied Thermal Engineering, 2010,30:2518-2525.
- [9] 石玉美,汪荣顺,顾安忠,等. 混合制冷剂循环液化天然气流程焓分析[J]. 工程热物理学报,2003,24(4):564-566.
- [10] 王春燕,邵方元,朱新,等. 混合制冷剂液化天然气过程的有效能分析[J]. 化工进展,2013,32(11):2604-2608,2678.
- [11] API 617:2002. 石油、化学和气体工业用轴流、离心压缩机及膨胀机-压缩机[S].
- [12] Mokarizadeh Haghighi Shirazi M, Mowla D. Energy optimization for liquefaction process of natural gas in peak shaving plant[J]. Energy, 2010,35:2878-2885.
- [13] 牛刚,黄玉华,王经. 液化天然气过程的热力学分析[J]. 化学工程,2005,33(1):71-74.
- [14] He T B, Ju Y L. Design and optimization of a novel mixed refrigerant cycle integrated with NGL recovery process for small-scale LNG plant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014,53(13):5545-5553.
- [15] 梁政,李双双,田家林,等. CNG 压缩机节能技术与试验分析[J]. 天然气工业,2013,33(2):95-98.
- [16] 赵路,杨敬一,徐心茹,等. LNG 混合制冷系统有效能分析[J]. 计算机与应用化学,2010,27(9):1277-1282.
- [17] 王遇冬,郑欣,李迺红,等. 天然气处理原理与工艺[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2011:200.
- [18] 赵敏,厉彦忠. 丙烷预冷混合制冷剂液化流程中原料气与制冷剂匹配研究[J]. 西安交通大学学报,2010,44(2):108-112. ■