

甲烷回收率对含氧煤层气液化工艺影响研究

陈金华*

(中煤科工集团重庆研究院有限公司瓦斯研究分院,
瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室,重庆400037)

摘要:利用 HYSYS 软件对含氧煤层气液化工艺进行模拟计算,分析甲烷回收率对液化经济性和安全性的影响,得出如下结论,甲烷回收率对制冷压缩功耗有较大影响;甲烷回收率越高,液化经济性越好,但甲烷回收率会影响液化尾气和精馏塔内的安全。综合经济性和安全性考虑,可选择的甲烷回收率为 60% ~ 65% 和 90% ~ 95%。

关键词:含氧煤层气;液化;甲烷;回收率

中图分类号:TE122.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0138-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.037

Influence of methane recovery rate on oxygenated CBM liquefaction process

CHEN Jin-hua*

(State Key Laboratory of Gas Disaster Monitoring and Emergency Technology, China Coal Technology and Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract: The oxygenated CBM liquefaction process is simulated by using HYSYS software. The effect of methane recovery rate on the economy and safety of liquefaction process is studied. The result shows that the methane recovery rate has a greater impact on the refrigeration compression power. Higher methane recovery rate leads to better economy of liquefaction. But the methane recovery rate will influence the safety of distillation column. By considering the economic and safety, the choice of methane recoveries are 60% - 65% and 90% - 95%, respectively.

Key words: oxygenated CBM; liquefaction; methane; recovery rate

含氧煤层气是我国天然气资源的重要组成部分,主要成分是甲烷和空气,是国家大力倡导开发利用的常规能源^[1]。利用深冷技术处理含氧煤层气,回收甲烷生产 LNG 成为研究热点^[2-3]。利用深冷技术可提高含氧煤层气利用率,减少温室气体排放。

含氧煤层气直接深冷液化制 LNG 中试装置运行成功^[4-5]证明了这一技术路线安全可行,相关单位也正在建设日处理量为 30 万 m³ 的工业化含氧煤层气深冷液化装置,积极推广该技术的工业化应用^[6]。

含氧煤层气的深冷液化工艺中,甲烷回收率是一个关键指标,既影响液化工艺的经济性,也影响液化工艺的安全性^[7-9]。如何确定合适的甲烷回收率,在经济性和安全性中取得平衡成为含氧煤层气深冷液化工艺的一个关键问题。本文中针对甲烷体积分 35% 的含氧煤层气建立液化流程,通过模拟计算分析甲烷回收率对液化工艺经济性和安全性的影响,并提出应对措施。模拟计算工具采用 HYSYS

软件^[10-11],结果可为含氧煤层气深冷液化工艺设计和实际操作提供参考。

1 工艺流程及模拟结果

1.1 液化流程

含氧煤层气经净化处理后进入液化分离设备回收甲烷,利用精馏塔和特定的制冷工艺将煤层气中的甲烷与空气分离^[12-13],工艺流程见图 1。

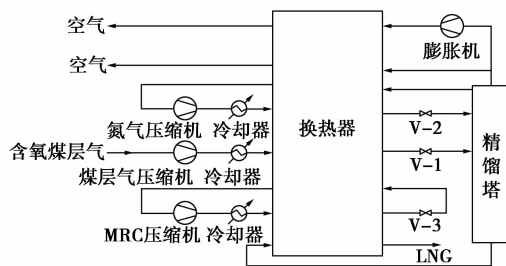


图1 含氧煤层气深冷精馏流程图

含氧煤层气进入精馏塔后,空气从精馏塔顶流出并通过换热器回收冷量后流出;甲烷以液体形式

从精馏塔底部作为 LNG 产品输出。液化工艺所需的冷量由混合冷剂制冷系统和氮制冷系统共同提供。

1.2 参数设定及模拟结果

表 1 是甲烷体积分数 35% 的含氧煤层气参数, 气体中酸性气体和水等杂质经净化后可忽略。模拟采用 PR 方程计算煤层气以及制冷剂中各组分的相平衡特性^[14]。在模拟中设定 LNG 产品中甲烷体积分数为 99%。

表 1 煤矿瓦斯参数

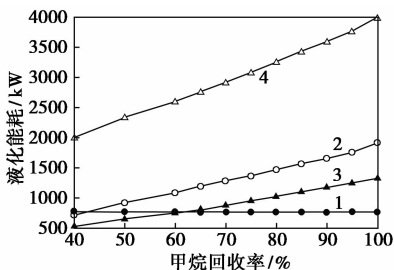
甲烷/ %	氮气/ %	氧气/ %	温度/ ℃	压力(绝压)/ kPa	流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
35	51.4	13.6	40	105	12500

通过计算得到 LNG 产品的产量为 4 398 m^3/h , 液化总功耗为 4 000 kWh, 甲烷回收率大于 99%, LNG 的单位产品能耗为 0.91 kWh/m^3 。

2 甲烷回收率对液化工艺经济性的影响

甲烷回收率对液化工艺经济性的影响主要体现在其对能耗和 LNG 产品产量的影响, 最终反映在 LNG 产品生产单耗这一指标上。

根据图 1 所示工艺流程, 含氧煤层气液化的主要能耗在煤层气压缩、MRC 冷剂压缩和氮气压缩 3 处, 在工艺设计和装置实际运行中, 必须根据甲烷回收率的变化来调整各处压缩机参数。通过软件模拟, 甲烷回收率在 40% ~ 100% 变化时, 各处压缩功耗及总功耗变化趋势见图 2。从图 2 中可以看出, 甲烷回收率越高, 液化总功耗也越高, 其中甲烷回收率对煤层气压缩功没有影响, 只会影响制冷系统的压缩功耗。



1—煤层气压缩功;2—MRC 压缩功;
3—氮气制冷压缩功;4—液化总能耗

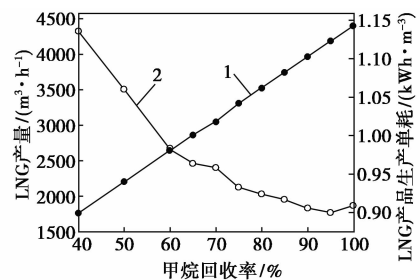
图 2 甲烷回收率对液化能耗的影响

煤层气压缩功耗主要由煤层气排气量和排气压力决定, 甲烷回收率变化没有影响煤层气压缩过程,

因此无法影响煤层气压缩功耗。甲烷回收率直接影响 LNG 产品产量, 甲烷在变为 LNG 产品过程中需要吸收大量冷量, 而冷量由制冷系统提供, 因此甲烷回收率对制冷系统压缩能耗有很大的影响, 并直接影响到液化总能耗。

随着甲烷回收率提高, MRC 压缩功增加的幅度要大于氮气制冷压缩功增加的幅度。这是由于甲烷回收率决定了 LNG 产品中甲烷的量, 而气体甲烷变成 LNG 产品需要吸收大量 $-150 \sim -160^\circ\text{C}$ 的冷量才能完成由气到液的相变, 这一温度等级的冷量主要由 MRC 冷剂制冷系统提供, 因此 MRC 冷剂压缩功耗对甲烷回收率更为敏感。

图 3 反映了甲烷回收率对 LNG 产量及生产单耗的影响。随着甲烷回收率提高, LNG 产量增加, 同时 LNG 产品生产单耗下降, 特别是甲烷回收率较低时, 甲烷回收率对生产单耗的影响更明显, 当甲烷回收率大于 90%, 产品生产单耗在 0.90 ~ 0.92 kWh/m^3 , 变化幅度不大。



1—LNG 产量;2—LNG 产品生产单耗

图 3 甲烷回收率对 LNG 产量及生产单耗的影响

甲烷回收率直接决定了 LNG 产品中的甲烷占含氧煤层气中甲烷总量的比例, 因此甲烷回收率提高, LNG 产品产量也随之增加。甲烷回收率对产品单耗的影响却相反。甲烷回收率较高时, 制冷系统的压缩功耗远高于煤层气压缩功耗, 此时能耗主要体现在制冷系统中。当甲烷回收率逐渐降低, 制冷系统压缩功也降低, 特别是在甲烷回收率低于 60% 时, 氮气制冷压缩功低于煤层气压缩功; 当甲烷回收率低于 43% 时, MRC 制冷压缩功低于煤层气压缩功, 此时煤层气压缩功在液化能耗中的比重增加。从图 2 中可以看出, 煤层气压缩功耗不受甲烷回收率影响, 因此也不受 LNG 产量影响, 虽然甲烷回收率降低会使制冷系统功耗降低, 但煤层气压缩功耗不变并逐渐成为 LNG 生产的主要能耗, 导致 LNG 产品生产单耗反而上升。

综合上述分析可以得出结论, 甲烷回收率提高,

制冷功耗会增加并导致液化总功耗增加,同时 LNG 产量会增加,LNG 产品生产单耗会降低。在液化功耗中,煤层气压缩功耗不会影响 LNG 产品产量,过低的甲烷回收率反而会导致生产单耗大幅度增加,降低经济性。从经济性角度考虑,装置运行时的甲烷回收率不应低于 60%,此时 LNG 生产单耗小于 1 kWh/m^3 。

3 甲烷回收率对安全性的影响

甲烷回收率不仅会对液化工艺经济性产生影响,更重要的是会对工艺安全性产生影响,主要体现在对液化尾气和精馏过程的安全性产生重要影响。

甲烷回收率反映了 LNG 产品所含甲烷量占煤层气甲烷总量的比例,未进入 LNG 中的甲烷将进入液化尾气排放。液化尾气的主要成分是空气,若其中甲烷体积分数在 5% ~ 15% 的爆炸极限内,则会使液化工艺处于不安全状态。因此从安全性角度考虑,应选择合适的甲烷回收率,使得液化尾气中的甲烷体积分数处于爆炸极限之外。图 4 是不同甲烷回收率条件下,液化尾气中甲烷体积分数的变化趋势。随着甲烷回收率提高,液化尾气中的甲烷体积分数也降低。甲烷回收率为 91% 时,液化尾气甲烷体积分数为 5%;甲烷回收率为 67% 时,液化尾气甲烷体积分数为 15%,因此在设计和装置运行中,甲烷回收率应小于 67% 或大于 91%。

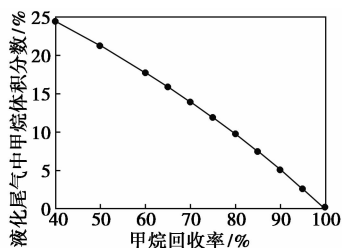


图 4 甲烷回收率对液化尾气中甲烷含量的影响

甲烷回收率还会影响精馏过程的安全性,特别是将影响精馏塔内氧气的浓度。已有研究证明,含氧煤层气直接深冷精馏过程中精馏塔内的气相甲烷浓度必然在精馏段内穿过爆炸极限范围,存在安全隐患^[15-16],因此降低氧气浓度成为解决安全问题的主要途径^[2,17]。

图 5 是不同甲烷回收率条件下,精馏塔精馏段气相中氧气体积分数峰值的变化趋势。甲烷回收率越高,精馏段中氧气体积分数峰值越高,特别是甲烷回收率大于 95% 时,氧气体积分数峰值增长速度更快。产生这一现象的原因在于,为得到一定的甲烷回收

率,必须在精馏塔顶部利用冷凝器将气相中的甲烷冷凝为液体,并送回精馏塔中进行传热传质,以完成精馏过程。在冷凝过程中,甲烷变为液体的同时也有部分氧气和氮气变为液体回流到精馏塔内,并且由于氮气沸点低于氧气沸点,冷凝时氧气更容易进入液相回流到精馏塔内。甲烷回收率越高,冷凝温度就越低,有更多的氧气被冷凝回到精馏塔内,因此甲烷回收率越高,精馏段内氧气体积分数峰值越高,精馏塔内的安全隐患更大。

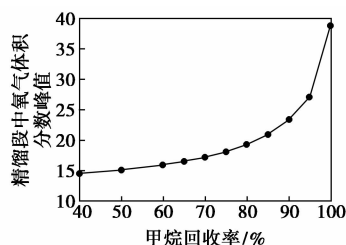


图 5 甲烷回收率对精馏段氧气体积分数的影响

综上所述,甲烷回收率会影响到液化尾气中的甲烷体积分数和精馏塔内氧气体积分数。从安全角度出发,甲烷回收率较低时,液化尾气中甲烷体积分数超过爆炸上限,同时精馏塔内氧气体积分数也处于较低水平,有利于提高工艺过程的安全性。

4 结论

通过分析甲烷回收率对含氧煤层气液化工艺经济性和安全性的影响可得出结论:甲烷回收率高于 90%,液化经济性较好;但甲烷回收率越高,精馏塔内氧气体积分数越高,不利于液化工艺的安全,同时还应避免液化尾气中甲烷体积分数进入爆炸范围。在工艺设计中,可选择的甲烷回收率有 2 范围区间,在这 2 区间内液化工艺的安全性和经济性方面都合适。一是 60% ~ 65%,此时 LNG 生产单耗小于 1 kWh/m^3 ,液化尾气甲烷体积分数大于 15%,精馏塔内氧气体积分数较低;二是 90% ~ 95%,此时 LNG 生产单耗小于 0.93 kWh/m^3 ,液化尾气中甲烷体积分数小于 5%,精馏塔内氧气体积分数还未大幅度增长。在装置实际运行时,应根据工况选择合理的甲烷回收率,在确保工艺安全性的前提下获取较高的经济性。

参考文献

- [1] GB 21522—2008. 煤层气(煤矿瓦斯)排放标准(暂行)[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008.

为生产出合格的有经济效益的产品,企业对产品的性能指标有着严格的要求,见表 2。

表 2 主要产品性能指标

组分	质量分数/%	碘值	苯质量分数/%
低纯异己烷	≥60	≤0.5	≤0.02
高纯异己烷	≥99	≤0.5	≤0.02
低纯正己烷	≥70	≤0.5	≤0.01
高纯正己烷	≥95	≤0.5	≤0.01
正庚烷	≥95	≤0.5	

从表 2 可以看出,性能指标中对产品溴指数、苯质量分数要求非常严格,需对原料油进行加氢处理。

1.2 加氢实验

加氢所用催化剂为目前工业用 NiSat 208 RS 型苯加氢催化剂,以镍为主要活性组分,氧化铝载体。实验在 400 mL 固定床高压微型反应装置上考察了温度和压力对加氢结果的影响。实验装置如图 1 所示。

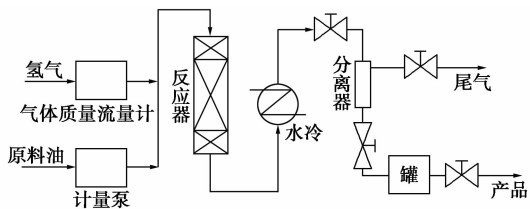


图 1 加氢装置流程

1.2.1 反应温度考察

首先在 0.6 MPa 压力条件下考察不同的反应温度对生成油碘值和苯质量分数的影响,结果如表 3

所示。

表 3 0.6 MPa 时不同反应温度下加氢反应后生成油碘值及苯质量分数

温度/℃	碘值	苯质量分数/%	温度/℃	碘值	苯质量分数/%
120	0.80	0.008	160	0.68	0.00053
130	0.59	0.0063	170	0.83	—
140	0.39	0.0021	180	1.75	—
150	0.31	0.0009			

从动力学方面考虑,温度升高可提高反应速率,有利于提高催化剂活性;但从热力学方面考虑,加氢是强放热反应,温度过高对反应不利,使催化剂因积碳过快而失活。由表 3 初步确定反应温度为 150℃。

1.2.2 反应压力考察

在 150℃ 温度条件下,通过改变反应压力来确定其对加氢反应活性的影响,具体见表 4。

表 4 150℃ 时不同反应压力下加氢反应后生成油碘值及苯质量分数

压力/MPa	碘值	苯质量分数/%	压力/MPa	碘值	苯质量分数/%
0.6	0.31	0.0009	1.0	0	—
0.8	0.22	0.00051	1.2	0	—

由表 4 可知,提高反应压力可降碘值,当压力为 1.0 MPa 时,碘值为 0,未检测到苯。继续升高压力,加氢效果无明显改善,但却对装置提出了更高的要求,提高了装置成本,因此反应压力不能过高。

为进一步确定最佳温度,在反应压力为 1.0 MPa 条件下,观察不同反应温度下生成油的碘值,见表 5。

(上接第 140 页)

[2] 朱菁. 含氧煤层气直接深冷分离甲烷的安全工艺方法[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2014, 39(3): 57-62.

[3] 李红艳, 贾林祥. 煤层气液化技术[J]. 中国煤层气, 2006, (3): 32-33.

[4] 王长元, 张武, 陈久福, 等. 煤矿区煤层气含氧液化工艺技术研究[J]. 矿业安全与环保, 2011, 38(4): 1-3.

[5] 朱菁, 肖露, 王长元. 低浓度含氧煤层气深冷液化工艺安全方法研究[J]. 矿业安全与环保, 2013, 40(6): 82-86.

[6] 申宝宏, 刘见中, 雷毅. 我国煤矿区煤层气开发利用技术现状及展望[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 1-4.

[7] 范庆虎, 李红艳, 尹金森, 等. 低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业, 2008, 28(3): 117-120.

[8] 李秋英, 王莉, 巨永林. 含氧煤层气液化流程爆炸极限分析[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1472-1477.

[9] 朱菁, 王长元, 张武, 等. 含氧煤层气流量变化对液化工艺影响的模拟研究[J]. 矿业安全与环保, 2014, 41(5): 1-4.

[10] 李士富, 王曰燕, 王勇. 山西沁水煤层气液化 HYSYS 软件计算模型[J]. 天然气与石油, 2010, 28(4): 22-25.

[11] 王勇, 张玉玺, 李娟花, 等. 级联型天然气液化 HYSYS 计算模型研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(3): 39-41.

[12] 朱菁, 任小坤, 肖正, 等. 低浓度含氧煤层气深冷精馏流程模拟研究[J]. 矿业安全与环保, 2014, 41(4): 18-21.

[13] 张浩. 低浓度煤层气含氧液化制冷系统[J]. 煤炭技术, 2015, 34(2): 299-301.

[14] 顾安忠, 鲁雪生, 汪荣顺. 液化天然气技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.

[15] 李润之, 司荣军, 茅晓辉. 含氧煤层气脱氧液化系统爆炸危险性分析[J]. 中国煤层气, 2010, 7(1): 45-47.

[16] 余国保, 李廷勋, 郭开华, 等. 煤层气液化全流程爆炸极限分析[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(6): 48-51.

[17] 朱菁, 杜非. 利用氮气降低含氧煤层气低温精馏塔内氧含量的模拟研究[J]. 中国煤层气, 2014, 11(1): 39-43. ■