

# 天然气预处理和液化工艺技术的研究进展

油气处理与加工

付道明<sup>1</sup> 孙 军<sup>1</sup> 贺志刚<sup>2</sup> 岑广远<sup>2</sup> 喻西崇<sup>3</sup>

(1. 塔里木油田分公司开发事业部)

(2. 北京安东奥尔工程技术有限责任公司)

(3. 中国科学院力学所)

**摘 要** 调研了国内外天然气预处理和液化方面的最新文献,并对各种工艺技术进行了比较和分析。天然气预处理的工艺技术主要包括:酸性气体的脱除、水的脱除以及汞及重烃的脱除等;液化工艺流程主要有阶式制冷循环、混合制冷剂制冷循环、膨胀机制冷循环。各种液化方式都有自己的工艺特点。阶式制冷循环能耗最小,是目前天然气液化循环中效率最高的一种;混合制冷剂循环同阶式制冷循环相比,混合制冷液化循环具有流程简单、机组少、投资费用低、对制冷剂的纯度要求不高等优点;膨胀机循环能够较迅速和简单地启动和停工,但功耗较大。

**关键词** 天然气 预处理 液化 研究现状

世界天然气资源丰富,分布广而不均。一些大的天然气资源大都蕴藏在荒漠地区,距人口密集和工业发达地区较远,并常常有大面积的海洋和复杂的地形地貌阻隔。长距离铺设管道,甚至越洋气态输送天然气,常常要受到成本与技术问题的制约。因此,天然气远距离运输大都通过液化天然气(LNG)的方式进行。天然气液化是一个低温过程。原料天然气经预处理和干燥后,进入换热器进行低温冷冻循环,在常压下将其深冷到 $-162$ 左右,天然气便会液化成为LNG<sup>[1]</sup>。当代工业规模的天然气液化(即LNG的生产)技术通常包括原料气预处理、液化和储存三个部分。由于篇幅的限制,本文只简要介绍国内外在原料气预处理和液化方面的工艺技术<sup>[2]</sup>。

## 1 原料气预处理

天然气液化之前的原料气净化是一个重要环节。

表1 原料气中杂质浓度上限

杂 质	浓度极限
H <sub>2</sub> O	$<0.1 \times 10^{-6} ( )$
CO <sub>2</sub>	$(50 \sim 100) \times 10^{-6} ( )$
H <sub>2</sub> S	$3.5 \text{ mg/m}^3$
COS	$<0.1 \times 10^{-6} ( )$
总 S 含量	$10 \sim 50 \text{ mg/m}^3$
Hg	$<0.01 \mu\text{g/m}^3$
芳香烃类	$(1 \sim 10) \times 10^{-6} ( )$

由于液化气厂的进料气中含有大量的酸性气体、重烃、水及汞等杂质,易形成水合物,造成设备腐蚀、管道堵

塞。为了保证天然气的深冷冻液化过程的稳定操作,对其中的CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、水、汞、重烃类等都有严格的要求。一般要达到如表1所示的指标。

预处理的主要设备由吸收塔、再生塔及干燥塔组成(见图1)。

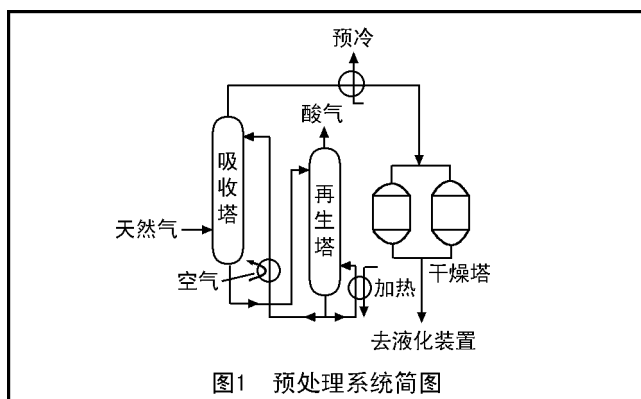


图1 预处理系统简图

### 1.1 酸性气体的脱除

酸性气体的脱除通常是采用溶液吸收法。有:胺法; Benfield 法(以碳酸钾和乙二醇胺为溶剂); Sulfinol 法(这是一种物理化学吸收法)。然而这些方法中, 中的溶剂同时也能使包括CH<sub>4</sub>在内的烃类大量溶解,并且这些方法大多数成本高,能耗大。

近年来,一些LNG公司已采用了一些较先进的气体预处理技术,并且已在LNG工业中起着重要作用<sup>[3]</sup>。

对于含低浓度酸性气体的原料气(分压小于350 kPa),Amine Guard FS 流程较为实用,它是包括一个以

胺液为主体的流程和一种 UCARSOL 类胺溶剂,该溶剂成本低、有较好的热的和化学的稳定性、无腐蚀性、不易起泡,以及该流程除易操作外,与 MEA 和 DEA 流程相比需较低的再生热能等优点,其优化了的设计是基于 40 多年的气体净化经验并已得到技术性杂志的认可,世界上已有 550 多个工厂采用该流程。

值得一提的是 Benfield 流程(见图 2)。它包括  $K_2CO_3$  水溶液、加快质传递的活化剂及防腐剂,已被世界上几百个装置所采用。Benfield 流程已有 30 多年历史,近年来人们对它有所改进。较为典型的有: Benfield-100 流程(如图 3 所示),它包括  $K_2CO_3$  吸收液、分子筛等。 $K_2CO_3$  吸收液除去酸性气体及 COS,分子筛则除去水分及剩余的酸性气体。产品中有部分气体回流,用于分子筛的再生,然后再返回原料气。该流程能较彻底地除去含 S 化合物、80%~99% COS、95%~100% 甲硫醇及大部分水分;采用新的活化剂。通常活化剂用于加快  $CO_2$  的吸收速度,这样可减少装置体积并起节能作用。以往常用二乙醇胺(DEA)、砷、甘氨酸作为活化剂,而现在采用一种新的活化剂  $P_1$ ,其效用已被美国三个合成氨厂所证实,这些厂每天产氨 1000~1500 t,需纯化 2.8 MPa 压力下含 17%  $CO_2$  的 17500  $m^3$  气体。

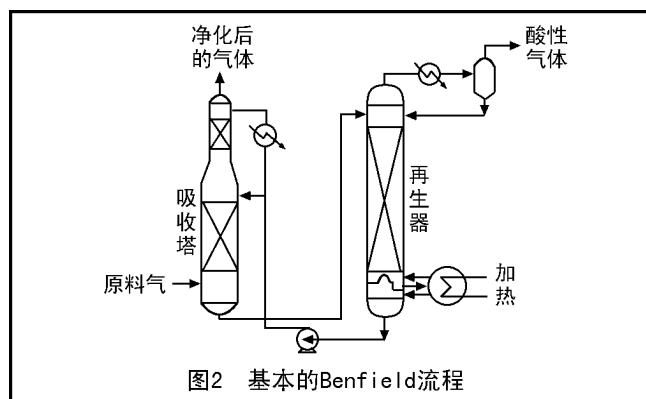


图2 基本的Benfield流程

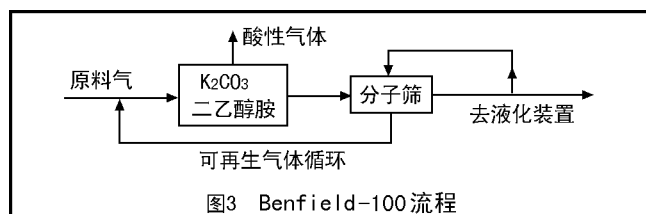


图3 Benfield-100流程

## 1.2 水分的脱除

脱除酸气后的原料气,一定要脱水。一是可防止天然气中的水分析出,在液化时结冰,使管道和仪表阀门出现冰堵,发生事故;二是因液态水的存在,使未脱除的酸性组分对压力管道和容器的腐蚀加剧,可能导致应力腐蚀。天然气脱水的方法主要有 3 种: 冷却

法; 甘醇吸收法; 固体(如硅胶、活性氧化铝、分子筛)吸附法。现主要用第 一种,一般采用 4A 型分子筛。以往的分子筛常包含有小的沸石类微粒,吸水性能好,但与此同时也造成了较大的气体压力损失。为解决这个问题,一种新的 TRISIV 吸收系统问世,其新的微粒结构增大了与气体的接触面积,并缩短了气体流程,减小了气体的压力损失<sup>[4]</sup>。

## 1.3 汞及重烃的脱除

由于 Hg 对铝质板翅式换热器有损害,故也必须去除。过去均采用不可再生的固定床(带 S 的活性炭、含 S 分子筛、金属硫化物)。而现在用可再生物质 Hg SIV,它可同时对气体干燥并除去 Hg,该物质已投入应用两年多,就 Pacific Rim 的一个 LNG 厂而言,它的功效能使 Hg 含量从 25  $\mu g/m^3$  降至 0.01  $\mu g/m^3$ 。法国石油学会研究出了一种可用于吸收气体和液体中金属 Hg 的吸收材料<sup>[5]</sup>,它是在氧化铝瓷片上加一层金属硫化物,能与汞反应生成 HgS。

重烃同样会在天然气液化时结冰,使管道和仪表阀门冰堵,发生事故。在多级制冷的工艺中(如 MRC 工艺、复迭制冷等),重烃可通过分子筛和预冷后分离而加以脱除。有些工艺过程用洗涤、蒸馏实现。

## 2 天然气液化工艺流程

天然气液化过程根据原理可以分为两类:一类是天然气通过压缩使气体温度升高,然后通过与制冷剂换热取走热量,合适的选择制冷剂,通过几个冷却级,即可达到天然气的液化;另一类同样是通过压缩使气体温度升高,用换热取走气体的热量,然后气体通过膨胀机或节流阀降压。根据焦耳-汤姆逊效应,使气体温度降低,此低温气体与降压前的气体换热,这样可以使降压后的气体达到液化温度。目前工业上采用的天然气液化过程,多数是综合了以上两类过程。因此,天然气的液化过程实质上就是通过换热不断取走天然气热量的过程。

迄今为止,在天然气液化技术领域成熟的液化工艺有:阶式制冷循环、混合制冷剂制冷循环、膨胀机制冷循环<sup>[6]</sup>。各种液化方式都有自己的工艺特点。

### 2.1 阶式制冷循环

阶式制冷循环通常由丙烷、乙烯(或乙烷)、甲烷三级独立的制冷系统来提供冷量。典型的阶式制冷循环流程如图 4 所示。

从图 4 可以看出,净化后的天然气首先用丙烷作为第一冷却级冷却至 -35 左右,分出  $C_5$  以上的重烃后进入第二冷却级。丙烷蒸发器中蒸发出来的丙烷气

体经压缩机增压,冷却水冷却后重新变为液体回到丙烷蒸发器<sup>[7]</sup>。

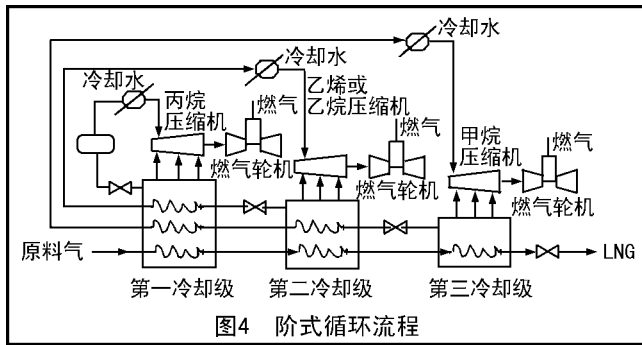


图4 阶式循环流程

第二冷却级用乙烯(或乙烷)作为制冷剂,天然气在这一级中被冷却至大约 $-97$ 左右,并被液化后进入第三冷却级。乙烯蒸发器蒸发出来的乙烯气体经增压,冷却水冷却,通过丙烷蒸发器换热后,用节流阀降温成为液体再进入到乙烯蒸发器中。

第三冷却级用甲烷作制冷剂提供冷量,第二级已液化的天然气在这一级中继续被冷却到 $-150$ 左右,然后通过节流阀降温降压,温度降至 $-162$ ,压力降至常压,用泵将液化天然气输送到专门的储罐中。

该流程液化循环能耗最小,是目前天然气液化循环中效率最高的一种,所需换热面积小(相对于混合制冷剂循环),且制冷循环与天然气液化系统各自独立,相互影响少、操作稳定、适应性强、技术成熟。其缺点是流程复杂、机组多,至少要有3台压缩机,要有生产和储存各种制冷剂的设备,各制冷循环系统不允许相互渗漏,管线及控制系统复杂,管理维修不方便,对制冷剂的纯度要求严格。只有在较少的特定情况下,才能显示出低能耗和小换热面积、节省费用的优点,并弥补由于多级独立制冷系统增加费用和流程复杂性的缺点,所以,阶式循环最适用于大型装置。通过优化机器的选择,阶式循环可以与在基本负荷混合制冷剂厂中占主导地位的带预冷的混合制冷剂循环相竞争。

近年来,为了进一步降低成本、提高效率、增加产量,科技工作者们对原有工艺进行革新和技术改进。Phillips对阶式循环工艺进行了优化,它是通过优化方法、采用窄点分析和工艺模拟研究出来的一种工艺技术。

进料气的预处理采用适合于特定进料组分和情况的标准处理工艺。进料气预处理包括酸性气体的脱除、脱水和汞的脱除。在脱水器之前进行一级丙烷制冷剂冷却。处理气体然后经过其它各级丙烷制冷剂冷却。从最后一级丙烷冷却器出来的进料和再循环液流在乙烯制冷剂冷却器中进行冷却和冷凝。从乙烯冷却器出来

的冷凝产品进入一个开式制冷剂循环,此循环产生的再循环气流和 LNG 产品被送入储罐中。从储罐出来的 boiloff gas 混入工艺回收的再循环气流中。干净的燃料气在足够的压力下压出,这样就不需要使用独立的燃料压缩机。

Phillips的工艺以“two - trains - in - one”双重制冷原理而闻名,此原理使制冷工艺有最大的运行灵活性。

由 Trinidad 和 Tobago 组成的大西洋液化天然气集团在 Trinidad 液化天然气装置的建设中选用了这种工艺。此工艺技术可以简化装置开车,在进料量和气体组成有较大变化的情况下能保持装置操作稳定。专家预测,此工艺技术在本世纪将在全世界得到广泛应用<sup>[8]</sup>。

## 2.2 混合制冷剂循环

混合制冷剂循环(MRC)不像阶式循环使用多种纯制冷剂,它使用单一混合制冷剂。混合物成分是精确规定的,所以液体制冷剂在与被液化的天然气相似的温度范围内气化。通常采用氮气和烃类( $C_1 \sim C_5$ )的混合物作为制冷剂。采用这种混合物作为制冷剂既包含了天然气液化所需的全部温度范围,又可只用一台压缩机,这样使流程大为简化。同阶式制冷循环相比,混合制冷液化循环具有流程简单、机组少、投资费用低、对制冷剂的纯度要求不高等优点。但单级混合制冷剂循环的能耗要比阶式制冷循环高。因此,为了降低能耗,采用多级混合制冷剂循环。国外技术人员对多级循环特性的评价结果表明,随着级数的增加能耗将有所降低,通过技术经济优化,采用三级混合制冷剂循环较为合理,如图5所示。

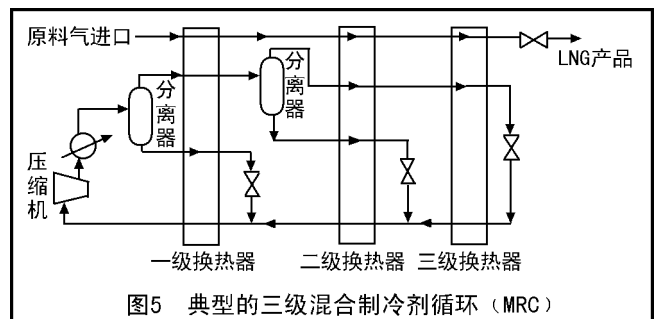


图5 典型的三级混合制冷剂循环 (MRC)

有效的制冷足以使进入的液相制冷剂过冷却,使进入的气相制冷剂部分冷凝以及使天然气冷却或冷凝。进入的气相制冷剂流经部分冷凝后,经历相分离。气相和液相进入与一级换热器操作相似的二级换热器。用于使液体制冷剂过冷却和使气体制冷剂冷凝的制冷量在总工作量中占有很大比例。

部分冷凝、分离和膨胀的最佳级数取决于资本费用、操作复杂性或灵活性和操作费用。级数越多,能量

效率越大,但同时也提高了复杂性。例如,一个二级循环消耗的功率比一级循环小,而且机器费用的减少通常不只是抵消附加的机器费用,还可以减少总的资本费用。当级数增加时,就要使级数的增加对机器能量和资金消耗的影响最小,而且只增加设备的复杂性和总的资本费用<sup>[9]</sup>。

对混合制冷剂循环的评估(见表 2),表明了级数的增加对功率消耗的影响。通常,一个三级循环在能量效率和设备复杂性之间存在平衡,接近最优化。

表 2 混合制冷剂循环(MRC)性能的评估

级数	1	2	3	4	5
相对于一级循环所需的功率(无因次)	1	0.93	0.90	0.88	0.87

改进的多级混合制冷剂循环(MRC)已经得到了发展,它使用小型铝质板翅式换热器以减少功率消耗。多股流板翅式换热器的温度驱动力小而且能量高度结合,所以其热力学效率很高,这使热股流和冷股流的曲线匹配得很好。多级分离与单一混合制冷剂循环相比,其制冷剂流量小,因此功率消耗小,因而,可以达到阶式循环的功率要求,并且机器配置相对简单。对一个固定驱动器来说,液化天然气产量可以达到最优化,因此,可以以具有竞争力的价格建造中小型工厂。

近几年来,在 MRC 工艺基础上经过改进又开发了带预冷的混合制冷剂制冷循环工艺,预冷方式有丙烷预冷、混合工质预冷、利用氨吸收制冷来预冷等。在大型的 MRC 流程中采用带预冷系统,原因是它比用混合制冷来冷却液化前的天然气效率高,而且预冷系统中压缩机设备的费用也较适中<sup>[10]</sup>。

### 2.3 膨胀机循环

在膨胀级循环最简单的形式中,循环制冷是由单一组分气流的压缩和膨胀做功来实现的。高压循环气在与回流冷循环气体的逆流换热中被冷却(图 6)。在合适的温度下,循环气体以等熵方式通过膨胀涡轮,其温度降到比通过焦耳-汤姆逊节流阀膨胀达到的温度

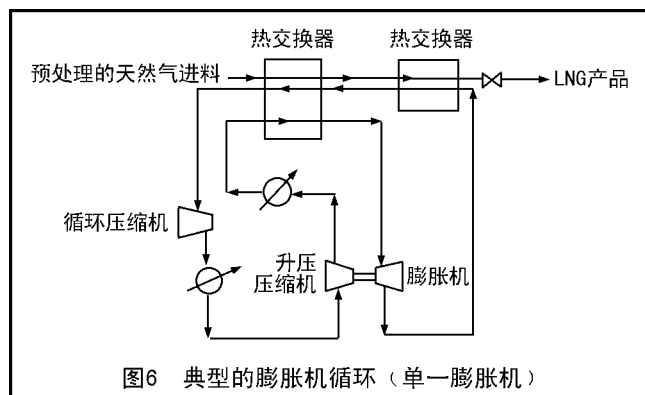


图6 典型的膨胀机循环(单一膨胀机)

更低的温度。产生的有用功通常通过升压压缩机回收,升压压缩机是主循环压缩机的补充<sup>[11]</sup>。

由图 6 可知,来自膨胀机的低压冷气流通过各级换热器回流,在换热器中将进入的天然气和循环气体制冷。气体被主循环压缩机和升压压缩机再压缩。所用的制冷剂循环气体可以是甲烷或氮气。当天然气温度下降时,使用氮气可以过冷却到足够低的温度以除去闪蒸气体。

膨胀机循环与阶式循环和混合制冷剂循环相比有一些优点。它能够较迅速和简单的启动和停工。当预计生产中有较频繁的停工时,使用此循环是非常重要的,例如在调峰厂。因为制冷剂总是气态的,而且换热器在相对大的温差下运行,所以当制冷回路变化时,气体进料的成分可以变化不大。膨胀机循环的温度控制不像混合制冷剂厂的温度控制具有决定性作用,而且它的循环性能更加稳定。由于循环流体保持在气相,所以不存在气液相分开进入换热器的问题。

与阶式循环和混合制冷剂循环相比,膨胀机循环的主要缺点是它的功率消耗大。但是,循环的简易性可以弥补高的功率消耗,尤其是在功率消耗不很重要的小型工厂。

为了提高这种单一膨胀机循环的效率,有必要对其进行一定的改进。如:使用带传统蒸气压缩的天然气预冷循环可以减少大约 20% 的功率消耗,典型的代表是丙烷。这就增加了额外的复杂性,但是如果循环机器的尺寸和费用的减少可以抵消额外的机器费用,还是会节省成本的。

丙烷预冷的另一个替代物是在不同温度等级上运行的双膨胀机,这是 20 多年来氮气和氧气液化的传统惯例。双膨胀机的加热和冷却曲线比单膨胀机匹配得更好,从而减小了温度驱动力,并提高了热力学效率。不使用隔离的制冷系统就可得到与预冷单膨胀机循环相似的功率消耗。

甲烷膨胀循环已经用于调峰,通常是进料气的一部分被降低压进入一个低压分配系统。在英国的格雷恩岛,他们利用低压分配系统的压力以低操作费用生产液化天然气。这类循环已经较成熟,自 20 世纪早期以来,类似的循环就已经用于低温空气分离。

由于膨胀机循环功率需求大,所以它最适合小型工厂。膨胀机循环已经用于需要短期年度运行以及快速启动和停工很重要的地方,例如调峰厂。在海上,膨胀机循环对任意大小的工厂都是有益的。

目前膨胀制冷循环主要采用以下 3 种形式:

(1) 天然气直接膨胀制冷。主要用于原料气有压力能可利用、甲烷含量高的场合。其液化率主要取决

于膨胀比,膨胀比越大,液化率也越大。该循环具有流程简单、设备紧凑、投资小、调节灵活、工作可靠等优点。

(2) 氮膨胀制冷。它是直接膨胀制冷的一种变型。其优点是对原料气组分变化有较大的适应性,液化能力强、整个系统简单、操作方便;其缺点是能耗比较高,比混合制冷剂循环高40%左右。

(3) 氮气—甲烷混合膨胀制冷。它是氮膨胀制冷循环的一种改进,与混合制冷剂循环相比较,具有流程简单、控制容易、启动时间短,比纯氮气膨胀制冷节省10%~20%的动力能耗。但是其设计复杂,目前国内还没有成熟的经验。

## 2.4 循环效率比较

相对于阶式循环,每种循环所需的功率如表3所示。由于进料组分和压力对每种循环的影响不同,所以功率消耗的比较不可能非常精确。例如,膨胀机循环的功率大大取决于冷凝气体的焓—温度曲线的曲率,它受操作压力和 $C_2^+$ 的影响<sup>[12]</sup>。

表3 各种液化循环效率比较

循 环	与阶式循环的相对功耗(无因次)
阶式循环	1.00
单级混合制冷循环	1.25
带丙烷预冷的混合制冷循环	1.15
多级混合制冷循环	1.05
单膨胀机循环	2.00
带丙烷预冷的单膨胀机循环	1.70
双膨胀机循环	1.70

阶式循环与最有效的混合制冷剂循环相比,其功率消耗的差别是很小的。由于其机器的复杂性高,故只用于生产能力大的装置。

生产每千克LNG所需的实际能量取决于进料和环境条件以及压缩机效率(它依赖于压缩机的类型和尺寸)。但是,对阶式循环来说,每千克LNG需要0.33 kWh电量是很典型的。

## 3 结 论

通过对天然气液化及储存技术进行研究,了解到天然气液化工艺流程主要有阶式制冷循环、混合制冷剂制冷循环、膨胀机制冷循环。各种液化方式都有自己的工艺特点。

阶式制冷循环能耗最小,是目前天然气液化循环中效率最高的一种。它操作稳定、适应性强、技术成熟,但是流程复杂、机组多,至少要有3台压缩机,要有生产和储存各种制冷剂的设备,各制冷循环系统不允

许相互渗漏,管线及控制系统复杂,管理维修不方便,对制冷剂的纯度要求严格。阶式循环最适用于大型装置。通过优化机器的选择,阶式循环可以与在基本负荷混合制冷剂厂中占主导地位的带预冷的混合制冷剂循环相竞争。

混合制冷剂循环同阶式制冷循环相比,混合制冷剂液化循环具有流程简单、机组少、投资费用低、对制冷剂的纯度要求不高等优点。单级混合制冷剂循环的能耗要比阶式制冷循环高,为了降低能耗,采用多级混合制冷剂循环。一般采用三级混合制冷剂循环较为合理。在大型系统中,一般采用带预冷的混合制冷剂循环。膨胀机循环能够较迅速和简单地启动和停工,但是功耗大。

## 参 考 文 献

- 1 Colleen Taylor Sen, Global LNG Industry Expanding to Meet Heightened Gas Demand Projections. Oil & Gas Journal, 2002, 8(12): 56~64
- 2 娄 承. 世界LNG市场贸易现状与发展趋势. 当代石油石化, 2002, 10(7)
- 3 Kosseim A J, Markovs J, Brookes T. New Developments in Gas Purification for LNG Plants. Proc LNG, 1992, 10(5)
- 4 Kikkawa Y, Nakamura A, Sugiyama S. Development of Liquefaction Process for Natural Gas. [J] Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(4)
- 5 US 4,445,917. Process for Liquefied Natural Gas
- 6 Amos Avidan, David Messersmith, Bobby Martinez. LNG Liquefaction Technologies Move Toward Greater Efficiencies, Lower Emissions. Oil & Gas Journal, 2002, 8(19): 60~68
- 7 Finn A J, Johnson G L, Tomlinson T R. Developments in Natural Gas Liquefaction. Hydrocarbon Processing, 1999, 4: 47~59
- 8 Ichizo Aoki, Yoshitsugikikkawa, Technical Efforts Focus on Cutting LNG Plant Costs. Oil & Gas Journal, 1995, 7(3)
- 9 Johnson G L, Finn A J, Tomlinson T R. Offshore & Smaller - Scale Liquefiers. LNG Journal, 1999(7/8): 19~22
- 10 Kikkawa Y, Nakamura M, Sugiyama S. Development of Liquefaction Process for Natural Gas. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(4): 625~630
- 11 Miyake H, Kishimoto N, Kakutani Y. Small Scale LNG FPSO for Marginal Gas Field. Proceedings of LNG-12, Perth, 1998
- 12 Naklie M. Mobil's Floating LNG Plant. Proceedings of LNG-12, Perth, 1998

## 作 者 简 介

付道明:男,1966年出生。高级工程师。塔里木油田分公司开发事业部技术部主任,现为石油大学2000级在职研究生。

收稿日期:2003-09-25

收修改稿:2004-03-01

编 辑:杨 兰