

吸附余压预冷的煤层气混合制冷剂液化流程

高 婷¹, 林文胜¹, 顾安忠¹, 辜 敏²

(1. 上海交通大学 制冷与低温工程研究所, 上海 200240 2. 重庆大学 采矿工程系, 重庆 400044)

摘要: 煤层气 (CBM) 作为一种非常规的天然气, 常常含有较多氮气, 因此其液化方法也有所不同。文章提出了一种针对带压气源的新型吸附-液化一体化的煤层气混合制冷剂循环 (MRC) 液化流程。首先通过变压吸附实现氮/甲烷的分离, 之后浓缩甲烷进入后续液化流程, 而分离出的带余压氮气则直接膨胀对浓缩甲烷进行预冷。并根据浓缩甲烷预冷后不同的温度范围分别设计了 3 种 MRC 液化过程。通过 HYSYS 模拟优化得出了不同含氮摩尔分数及不同吸附余压下使 MRC 流程单位液化功最小的混合制冷剂配比, 并比较了相应的一体化流程和不带预冷的普通 MRC 液化流程的系统单位产品液化功。结果表明, 高含氮摩尔分数下, 一体化流程能够大大地降低系统单位功耗。

关键词: 煤层气; 液化流程; 混合制冷剂循环; 吸附余压利用

中图分类号: TB 619.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-9954(2010)02-0001-04

Mixed-refrigerant cycle liquefaction process of coal-bed methane precooled by utilizing residue pressure of adsorption

GAO Ting¹, LIN Wen-sheng¹, GU An-zhong¹, GU Min²

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
2. Department of Mining Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract As a kind of unconventional natural gas, coal-bed methane (CBM) usually consists of a lot of nitrogen, so the liquefaction method is different. For CBM with some degree of pressure, a novel mixed-refrigerant cycle (MRC) liquefaction process was proposed, which integrates adsorption-liquefaction together by utilizing the residue pressure of the waste nitrogen. Methane was firstly separated from nitrogen by pressure-swing adsorption, and then the enriched methane was induced into the liquefaction process, while the released nitrogen was expanded directly to precool the enriched methane. Three different MRC liquefaction processes were designed based on the different ranges of temperature after precooling. Taking the unit product liquefaction power consumption as the major index, the optimum composition of mixed refrigerant was worked out with different nitrogen-containing mole fraction and different residue pressure of adsorption, and the system performance of corresponding processes was compared with that of the normal MRC liquefaction process without precooling. By simulation and calculation with HYSYS, it shows that for CBM with high nitrogen-containing mole fraction, the energy conservation effect of integration flow is significant.

Key words coal-bed methane; liquefaction process; mixed-refrigerant cycle; utilization of residue pressure of adsorption

煤层气 (CBM) 是一种非常规的天然气, 将其液化是一种极有前景的开发形式^[1-3]。

其中混合制冷剂循环 (MRC) 液化流程有着机组设备少、流程简单、能耗较低等优点, 是目前应用最广的液化方式^[4]。

不同煤矿煤层气的气质差别很大, 如表 1 列出了我国几种典型气源的煤层气组成。同时同一煤矿不同抽采方式也会导致甲烷纯度差异很大。如淮南某矿多矿井抽采的矿井气中甲烷纯度分别为地面永久抽采系统 6.8%—44.6%, 地面临时系统 53.1%,

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目资助 (2006AA06Z234)

作者简介: 高婷 (1985—), 女, 硕博连读研究生, 主要从事煤层气液化研究, E-mail: gtwgq@sjtu.edu.cn; 林文胜, 男, 副教授, 通讯联系人,

E-mail: linwsh@sjtu.edu.cn

井下移动抽采系统 1.0%—17.5%。

表 1 典型煤层气组成(摩尔分数)

Table 1 Typical components of coalbed methane (molar fraction) %

组分	山西某矿	重庆某矿	辽宁某矿
CH ₄	≥93.5	34.4	52.4
C ₂ H ₆	≤0.6	1.2	
O ₂	≤1.9	11.3	7.0
N ₂	≤4.0	53.0	36.0
CO ₂	≤2.6	0.1	4.6

受到目前瓦斯抽采技术的限制,我国煤层气大多为矿井气,由于混入了空气而往往含有较多的氮,不能通过常规的净化工艺脱除,影响了其作为能源加以利用。因此必须在液化前进行变压吸附或液化后进行低温精馏将氮从净化后的煤层气中分离出去,从而提高甲烷的浓度。其中变压吸附过程在常温和较低压力下工作,能耗较低,且吸附法工艺简

单,操作、维护费用低,有其独特的优势^[5-7]。

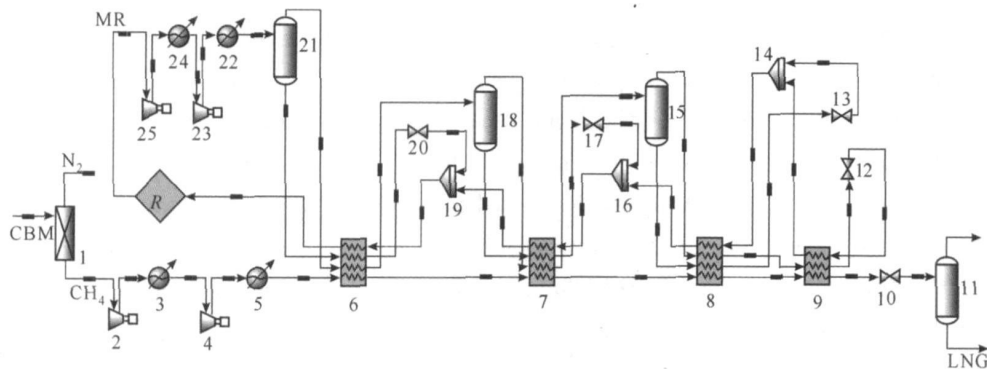
对于吸附-液化的方式,煤层气首先被引入吸附器,甲烷被吸附床吸附,而氮气则连续释放出去,之后提浓的甲烷在脱附床中释放出来,并引入液化流程,废氮往往被直接排放到大气中。本文考虑到废氮还具有一定的吸附余压,将利用使其直接膨胀对 CBM 进行预冷,从而形成吸附-液化一体化的流程,降低系统功耗。

1 液化流程

为安全起见,氧在进入流程之前已经以某种方式脱除。为集中精力考察含氮摩尔分数对流程的影响,假设煤层气仅由甲烷和氮组成。此外,本文不讨论氮与甲烷吸附分离的过程本身,因此使用 HYSYS 模拟构建流程时,直接设定吸附分离前后的参数。

1.1 普通 MRC 液化流程

普通 MRC 液化流程如图 1 所示。



1-吸附器; 2, 4-煤层气压缩机; 3, 5, 22, 24-水冷器; 6-9-换热器; 10, 12, 13, 17, 20-节流阀; 11, 15, 18, 21-气液分离器; 14, 16, 19-混合器; 23, 25-氮压缩机

图 1 普通 MRC 液化流程

Fig 1 Ordinary MRC liquefaction process

在该流程中,带压 CBM 原料气首先在吸附器 1 中被分离成 2 股流体,分别为以甲烷为主的常压流体和以氮气为主的带压流体。之后,富含甲烷的浓缩煤层气经压缩、冷却、节流,最后得到常压液化天然气(LNG)产品。由 C₁-C₅ 的碳氢混合物及 N₂ 组成的混合制冷剂通过制冷循环为煤层气液化提供冷量。其中各级换热器热流体出口温度分别为 0 - 60 - 130 - 155 °C。

1.2 利用吸附余压预冷的 MRC 液化流程

变压吸附后分离出来的废氮气往往带有较高的压力,将其直接膨胀即可对煤层气进行预冷。

由于为混合制冷剂循环节省了所提供的冷量,使得制冷剂流量减少,从而可节省制冷剂压缩功。此外,氮膨胀机的输出功也可用于压缩机,从而进一步降低系统功耗。考察煤层气含氮摩尔分数变化范围为 10%—70%,氮吸附余压变化范围为 1—6 MPa 不同含氮摩尔分数和吸附余压下煤层气预冷后的温度变化如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着煤层气含氮摩尔分数的增加,带余压氮气的流量增大,使得煤层气预冷后温度大大下降,最低可至 -90 °C 以上,已经低于煤层气原 2 级冷却后的温度。因此可考虑减少冷却级数,由此将利

用余压预冷的流程分为 3 种: ① 4 级冷却。含氮摩尔分数为 10%—20%, 与普通 MRC 液化流程一样, 煤层气仍经过 Q-6Q-13Q-155℃ 4 级冷却。② 3 级冷却。含氮摩尔分数为 20%—40%, 省略原第 1 级冷却过程。③ 2 级冷却。含氮摩尔分数大于 40%, 略去原前 2 级冷却过程。其中 2 级冷却流程中, 由于常温下液相组分为高沸点组分, 其在 -155℃ 下没有节流效应, 因此去掉气液分离过程。4 级冷却时的流程见图 3。

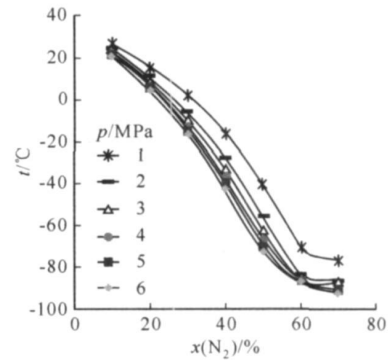
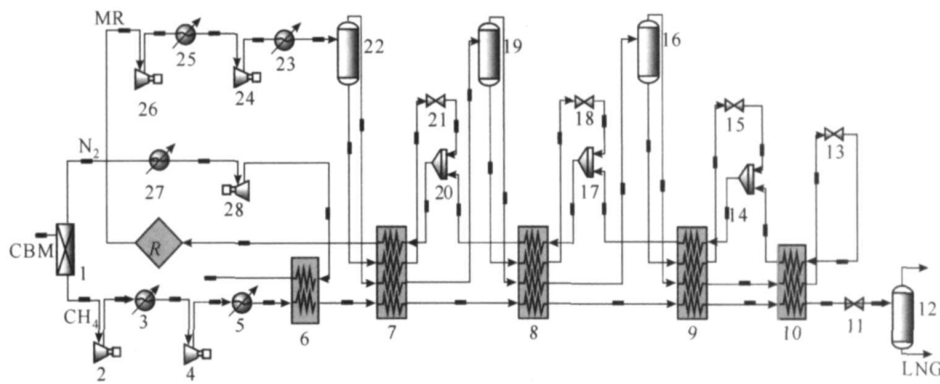


图 2 煤层气预冷后温度随含氮摩尔分数及余压的变化

Fig 2 Temperature of coal bed methane after precooling at different residual pressures of nitrogen and different residual pressures



1-吸附器; 2, 4-煤层气压缩机; 3, 5, 23, 25, 27-水冷器; 6—10-换热器; 11, 13, 15, 18, 21-节流阀; 12, 16, 19, 22-气液分离器; 14, 17, 20-混合器; 24, 26-氮压缩机; 28-余压氮气膨胀机

图 3 利用吸附余压预冷的 4 级冷却流程

Fig 3 Four-stage cooling process with precooling by utilizing the residue pressure of adsorption

2 混合制冷剂配比

在混合制冷剂循环中, 混合制冷剂的组分配比的选择是整个循环研究工作的基础和难点。本文以 APCI 提出的确定混合制冷剂构成的一般原则^[8]为基础, 通过 HYSYS 模拟优化得出了不同含氮摩尔分数和吸附余压下的使系统单位功耗最小的制冷剂配比。各种流程下的典型制冷剂配比见表 2。

表 2 典型制冷剂配比(摩尔分数)

Table 2 Typical components of refrigerant(molar fraction)

	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
普通流程	0.05	0.2	0.49	0.15	0.02	0.09
4 级冷却	0.05	0.2	0.49	0.14	0.04	0.08
3 级冷却	0.04	0.32	0.38	0.01	0.14	0.11
2 级冷却	0.04	0.43	0.33	0	0.06	0.14

由表 2 可知, 不改变冷却级数时, 由于煤层气一级冷却前的温度降低, 节省的是最高沸点的制冷剂。

因此 C₅ 摩尔分数有所降低。减少较高温度的冷却过程后, 较高沸点制冷剂 (C₂) 的总摩尔分数逐渐降低, 相应的较低沸点组分 (N₂ 和 C₁) 的总摩尔分数增大。而为降低系统功耗, 应尽量降低低沸点组分的摩尔分数。因此较低沸点部分增加的是 C₁ 的摩尔分数, 而较高沸点部分减少的是 C₂ 和 C₃ 的摩尔分数。在各种流程中, 制冷剂配比还随着含氮摩尔分数和吸附余压的变化而逐渐变化。

3 系统功耗

在以上设计的液化流程和优化的制冷剂配比下, 普通 MRC 流程及一体化流程在不同的煤层气含氮摩尔分数和氮吸附余压下的系统单位产品功耗如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 一体化流程能够大大降低系统功耗, 且随着含氮摩尔分数的增加及吸附余压的增大, 系统单位功耗均降低。其中含氮摩尔分数对系统功耗的影响更加显著。当含氮摩尔分数大于 30% 时, 节能的效果已经比较明显; 若含氮摩尔分数达到

70%，吸附余压达到 2 MPa 即可节能超过 50%。

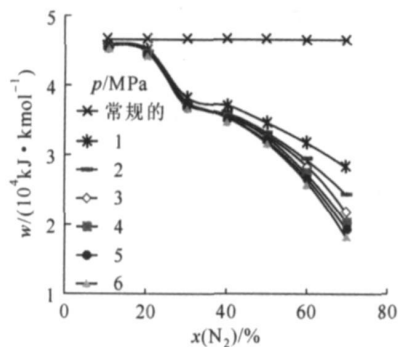


图 4 不同含氮摩尔分数和不同吸附余压下一体化流程及普通液化流程的单位系统功耗

Fig 4 Unit power consumption for integrated process and ordinary process at different molar fractions of nitrogen and different residue pressures

这样的结果是由于原料气中含氮摩尔分数越高，预冷后煤层气的温度越低，从而所需的混合制冷剂流量越少，因此制冷剂压缩功也相应降低。另一方面，含氮摩尔分数越高，膨胀输出功也越大，这也能降低系统整体功耗。吸附余压也有同样的作用，但其效果较小。不同含氮摩尔分数及不同吸附余压时混合制冷剂的流量如图 5 所示。

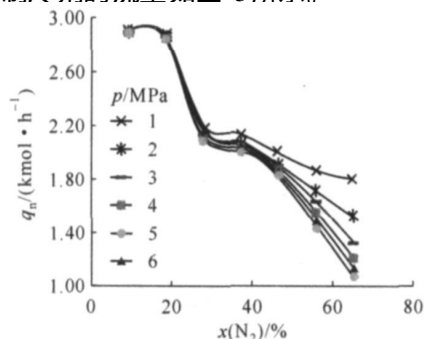


图 5 制冷剂流量随含氮摩尔分数及吸附余压的变化图

Fig 5 Changes of flow rate of refrigerant at different molar fractions of nitrogen and different residue pressures

4 结论

本文构建了一种新型的吸附-液化一体化的煤层气 MRC 液化流程，将吸附分离出的带余压废氮进行利用，使其膨胀后对 CBM 进行预冷，可以降低煤层气液化系统所需的单位产品液化功，从而提高经济效益。尤其对于高含氮摩尔分数的煤层气原料气，节能效果明显。当含氮摩尔分数大于 30% 时，节能效果已经比较明显；若含氮摩尔分数达到 70%，吸附余压达到 2 MPa 时即可节能超过 50%。

参考文献:

- [1] LIN W S, GU M, GU A Z. Analysis of coal bed methane enrichment and liquefaction processes in China[C]// Proceedings of the 15th International Conference & Exhibition on Liquefied Natural Gas Spain, Barcelona, 2007.
- [2] GAO T, LIN W S, GU A Z, et al. Effects of nitrogen content in coalbed methane on nitrogen expansion liquefaction process [C] // Proceedings of the International Conference on Cryogenics and Refrigeration, China, Shanghai, 2008.
- [3] 蒲亮, 孙善秀, 程向华, 等. 几种典型的煤层气液化流程计算及分析比较 [J]. 化学工程, 2008, 36(2): 54-58.
- [4] 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.
- [5] GAO T, LIN W S, GU A Z, et al. CBM liquefaction processes integrated with adsorption separation of nitrogen [C]// Proceedings of Energy Sustainability 2008, USA, Florida, Jacksonville, 2008.
- [6] 陶鹏万, 王晓东, 黄建彬. 低温法浓缩煤层气中的甲烷 [J]. 天然气化工, 2005, 30(4): 43-46.
- [7] 辜敏, 鲜学福. 提高煤矿抽放煤层气甲烷浓度的变压吸附技术的理论研究 [J]. 天然气化工, 2006, 31(6/7/8/9/10): 11-16.
- [8] 牛亚楠. 多元混合制冷剂小型天然气液化装置的模拟研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007.

工程建设项目信息

- 重庆长寿区将建设 10 亿 m³/a 合成气分离装置和 25 万 t/a 天然气制乙炔项目，由重庆化工设计研究院承担可行性研究。
- 吴华西南化工有限公司 15 kt/a 树脂产业项目将在自贡建设，中橡集团碳黑工业研究设计院承担初步设计。
- 中国石油四川石化炼化一体化工程在四川建设，中国成达工程公司(原化工部第八设计院)承担初步设计。
- 国电 2 500 t/a 多晶硅项目在宁夏建设，中国成达工程公司(原化工部第八设计院)承担工程设计。
- 德化天鸿泰富化工有限公司 3 000 t/a 高氯酸钾项目在福建德化建设，福建省石油化学工业设计院承担可行性研究和施工图设计。
- 福建省邵武化肥厂 20 万 t/a 多孔硝酸铵及硝酸尾气治理项目在福建邵武建设，福建省石油化学工业设计院承担可行性研究。