

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

赵敏, 厉彦忠

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对高、中、低3种压力和2种成分组合而成的6种原料天然气,利用 Aspen HYSYS 流程模拟软件对丙烷预冷混合制冷剂液化流程(PPMR)进行了模拟研究,考虑了混合制冷剂高低压变化、混合制冷剂组分改变,从中获得了制冷剂组分与原料天然气 C_p - T 热力性质以及混合制冷剂高低压之间的相互关系. 混合制冷剂组分的选择依赖于原料天然气 C_p - T 热力性质,而混合制冷剂高低压会影响制冷剂组分和流量. 6种原料天然气在不同混合制冷剂高低压下的 PPMR 流程比功耗的比较结果表明:原料天然气的 C_p - T 性质是决定整个 PPMR 流程的功耗高低的关键因素,而混合制冷剂组分和高低压对系统功耗影响较弱. 对于某一固定原料气,混合制冷剂的组分和高低压应当根据原料天然气进行合理选取以避免不必要的能耗增加.

关键词: 丙烷预冷混合制冷剂液化流程;原料天然气;混合制冷剂组分

中图分类号: TE6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)02-0108-05

Analysis for Selecting Mixed Refrigerant Composition Based on Raw Natural Gas in Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant Liquefaction Process

ZHAO Min, LI Yanzhong

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: For six raw natural gases, the mixed refrigerant composition in propane pre-cooled mixed refrigerant(PPMR)process for liquefying natural gas is investigated under three kinds of high and low pressures of mixed refrigerant. It is found that the choice of mixed refrigerant composition depends on the specific heat (C_p) property of raw natural gas, while the high and low pressures of mixed refrigerant influence its composition and flowrate. Based on this, the energy consumption of PPMR process is compared for the above eighteen cases, and it is shown that the specific heat property of raw natural gas plays a key role in reducing the whole system energy consumption rather than the high and low pressures of mixed refrigerant or its composition. For a certain feed natural gas, the composition and pressure of mixed refrigerant should be selected appropriately to avoid the unnecessary increase of energy consumption.

Keywords: propane pre-cooled mixed refrigerant liquefaction process; raw natural gas; mixed refrigerant composition

近年来,由于煤和石油的短缺以及所带来的环境污染问题,天然气的开发和利用日益受到各个经济大国的重视. 天然气作为一种优质洁净燃料,在能

源、交通等领域应用前景广阔,开展天然气液化技术研究对发展我国国民经济具有重要意义. 天然气的液化流程大致可分为3种形式:级联式、膨胀机式和

混合制冷剂式. 与级联式和膨胀机式流程相比,混合制冷剂液化流程具有流程简单,机组设备少、投资少、能耗低等特点,特别是丙烷预冷混合制冷剂液化流程,吸取了级联式液化流程和混合制冷剂液化流程的优点,流程简单又高效^[1-7].

图 1 示出了丙烷预冷混合制冷剂液化流程. 它由 3 部分组成:①天然气的液化流路;②丙烷预冷循环;③混合制冷剂循环. 丙烷预冷循环用于预冷混合制冷剂和天然气,混合制冷剂循环用于深冷和液化天然气. 与一般低温流程不同的是,该流程主要参数

(混合制冷剂的组分、混合制冷剂高低压等)之间相互作用复杂. 文献[8-9]在分析某一参数对流程性能影响时,往往假设其他参数保持不变,不考虑参数间的相互依赖关系. 本文选取 6 种原料气,考察其在固定和变化的制冷剂高低压条件下与制冷剂组分之间的匹配,获得了该液化流程中制冷剂组分、原料气 C_p - T 热力性质以及混合制冷剂高低压 3 者之间的相互关系. 最后,比较了这 6 种原料天然气在不同制冷剂高低压条件下的流程比功耗.

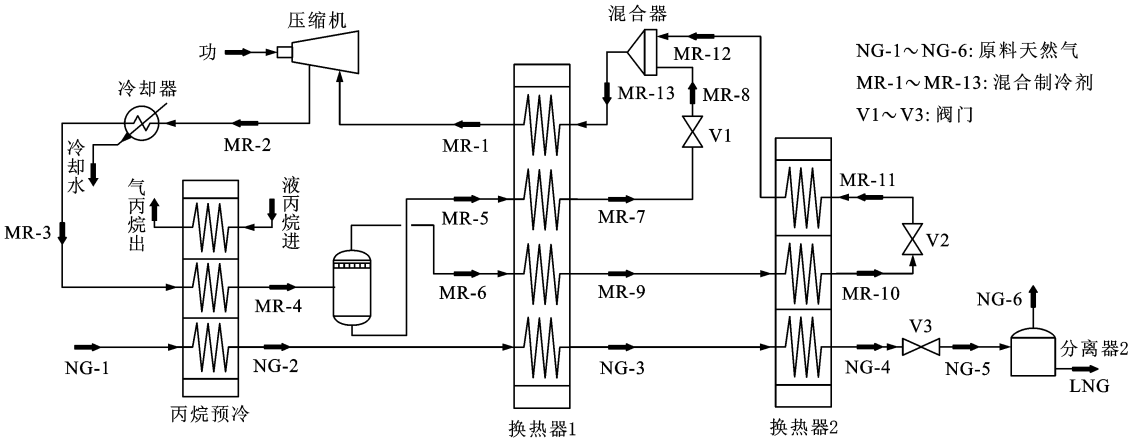


图 1 丙烷预冷混合制冷剂循环 PPMR 流程简图

1 原料天然气的 C_p - T 性质和 6 种原料气的选取

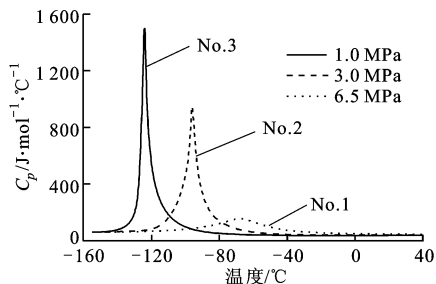
由图 1 可知,节流后的低压混合制冷剂不仅要冷却原料天然气,而且还要冷却它自身的高压部分. 通过比较发现,冷却原料天然气的负荷占绝大部分,因此原料气的 C_p - T 性质(即比定压热容 C_p 在温度区间 $-160\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的分布图)将直接影响该流程的能耗、制冷剂组分和压力以及换热器间热负荷的分配. 不同压力和成分的原料天然气,其 C_p - T 性质也不同,为了使研究结果具有普遍意义,本文选取了 6

种原料气作为研究对象(见图 2),其中 No. 1~No. 3 组成第 1 组,具有相同的成分($x(\text{CH}_4)=95\%$),压力依次降低,分别为 6.5、3.0、1.0 MPa;No. 4~No. 6 组成第 2 组,具有相同的成分($x(\text{CH}_4)=82\%$),压力同样从 6.5、3.0、1.0 MPa 依次降低,具体参数见表 1.

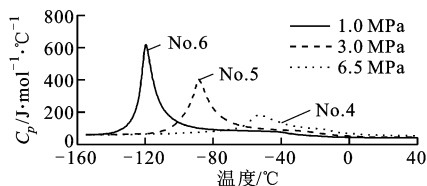
从图 2 中可以看出,在 $-160\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,原料天然气的 C_p 通常存在一个峰值,对于第 1 组原料气,随着压力的降低,其 C_p 峰值向低温区移动且增大(即原料气的液化难度增加),对于第 2 组原料气此结论

表 1 原料天然气 No. 1~No. 6 的入口温度、压力和摩尔组分

序号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	压力 /MPa	$x/\%$						
			N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$\text{i-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{i-C}_5\text{H}_{12}$
No. 1	40	6.5	2.0	95	2.0	0.5	0.18	0.16	0.16
No. 2	40	3.0	2.0	95	2.0	0.5	0.18	0.16	0.16
No. 3	40	1.0	2.0	95	2.0	0.5	0.18	0.16	0.16
No. 4	40	6.5	0.7	82	11.2	4.0	1.20	0.90	0.00
No. 5	40	3.0	0.7	82	11.2	4.0	1.20	0.90	0.00
No. 6	40	1.0	0.7	82	11.2	4.0	1.20	0.90	0.00



(a) 第1组



(b) 第2组

图2 6种原料天然气的 C_p - T 关系曲线

也成立。由于两组原料气的成分不同, C_p 峰值变化的幅度也不同, 第1组原料气低沸点组分含量高, 其 C_p 峰值变化幅度大, 第2组原料气低沸点组分含量低, 变化幅度则小。另外, 这6种原料气中, 压力和成分对其 C_p 的影响作用是不同的, 改变压力对 C_p 影响都是显著的。压力不变时, 压力低则组分影响显著(如 No. 3 和 No. 6), 压力高则影响减弱(如 No. 1 和 No. 4)。

2 6种原料天然气的结果分析与讨论

在以下讨论中固定原料气入口温度 $T_{NG-1} = 40$ °C, 压缩机出口冷却温度 $T_{MR-3} = 40$ °C, 原料气和混合制冷剂经丙烷预冷后温度 $T_{MR-4} = T_{NG-2} = -37$ °C, 原料气节流前温度 $T_{NG-4} = -155$ °C, 节流后压力 $P_{NG-5} = 0.108$ MPa。制冷剂采用 N_2 、 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 组成的混合物, 物性方程采用 SRK 方程, 据分析^[6], 该方程能够满足制冷剂和原料气气液相平衡计算的精确度要求。

2.1 制冷剂组分与原料气的关系

图3给出了固定制冷剂高低压(P_{MR-2} 、 P_{MR-1} 为 3.00、0.26 MPa)下, 与原料天然气 No. 1~No. 6 相对应的混合制冷剂组分。对第1组原料气, 随着 C_p 峰值依次向低温区移动和增大, 其混合制冷剂中的低沸点 N_2 和 CH_4 则依次相应增加, 来满足低温区冷量增加的要求, 对于第2组原料气, 此结论也成立。由于两组原料气成分不同造成 C_p 不同, 因而混合制冷剂低沸点组分的增加程度将不同, 第1组原

料气含低沸点组分高, C_p 向低温区移动和增加的幅度大, 相应地其混合制冷剂中低沸点组分也就比第2组原料气增加得多。

对于具有相同压力不同成分的3组原料气, 从图3中可以看出, 由于 No. 1 和 No. 4 的压力高(6.5 MPa), 其成分对 C_p 的影响较弱, 因而其对应的混合制冷剂组分的变化也很小, 而 No. 2 和 No. 5、No. 3 和 No. 6 压力低, 其成分对 C_p 的影响大, 因而他们对应的混合制冷剂组分变化也就大。总之, 不同 C_p 的原料气所对应的混合制冷剂组分不同。混合制冷剂组分应当根据原料气的 C_p - T 性质进行合理配置, 以满足液化原料气所需要的不同温区冷量。

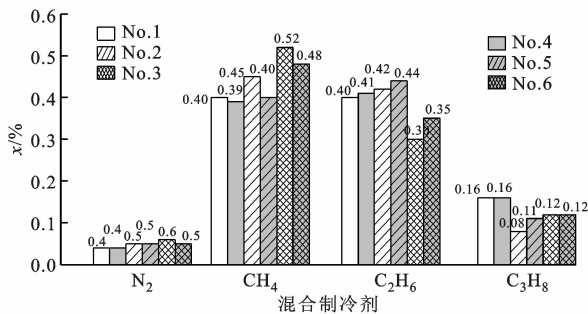


图3 原料天然气 No. 1~No. 6 对应的混合制冷剂组分

2.2 混合制冷剂高低压对其组分及流量的影响

保持混合制冷剂低压 $P_{MR-1} = 0.26$ MPa 不变, 将混合制冷剂高压 P_{MR-2} 从 3.00 MPa 降为 2.50 MPa, 则 MR-4 处的汽化率增加, 即去换热器2的制冷剂量增加, 而留在换热器1的液态制冷剂量减小。考虑到由于 P_{MR-2} 下降, 混合制冷剂制冷能力也会下降, 为了弥补减小的液态制冷剂(供换热器1使用)的冷量, 混合制冷剂中 CH_4 组分应适当减小, 而 C_2H_6 或 C_3H_8 组分应适当增加, 但是 C_3H_8 的组分不能增加太多, 否则换热器1冷端冷量将不足。另外, 混合制冷剂流量也需要增加, 以弥补高压压力降低带来的制冷能力下降的影响。

保持混合制冷剂低压 $P_{MR-2} = 3.0$ MPa 不变, 将混合制冷剂低压 P_{MR-1} 从 0.26 MPa 降为 0.11 MPa 时, 由于压力降低, 换热器2冷端温差将增大。为了缩小换热器2冷端温差, 可以降低 N_2 的组分, 但同时 MR-4 点的汽化率会降低, 即去换热器2的制冷剂量将减少。考虑到由于 P_{MR-1} 降低, 混合制冷剂的制冷能力增强, 故 MR-4 点的汽化率可以有所降低, 这样留在换热器1的制冷剂液体量将会增加, 所以换热器1和2之间的温度 T_{MR-7} 、 T_{MR-9} 以及 T_{NG-3} 要向低温区移动, 同时还要减少 C_2H_6 组分, 增加 C_3H_8 组分以补充高温区冷量, 混合制冷剂流量也

会因为制冷系统制冷能力增强而减小. 表 2 列出了这 6 种原料气在不同混合制冷剂高低压下对应的混合制冷剂组分以及流量.

2.3 6 种原料天然气比功耗比较

图 4 给出了这 6 种原料天然气在不同制冷剂高低压下的 PPMR 流程比功耗 W (即液化 1 kmol 天然气所消耗的功), 每个子图中虚线代表了这种原料气在不同制冷剂高低压下流程比功耗的平均水平. 对于第 1 组原料气, 随着压力降低, 原料气 C_p 峰值向低温区移动和增大. 从图 4a~图 4c 可以看出, PPMR 流程比功耗也依次呈阶梯型上升, 对于第 2 组原料气, 此结论也成立. 对于具有相同压力不同成分的 3 组原料气, 由于 No. 1 和 No. 4 的压力高, 成分对 C_p 影响较弱, 所以它们之间功耗相差也小, 而 No. 2 和 No. 5、No. 3 和 No. 6 压力低, 成分对 C_p 影响较强, 所以它们之间的功耗差异就大. 对于 No. 3 和 No. 6, 尽管 No. 3 C_p 峰值比 No. 6 大得多, 但二

者峰值的位置相近, 大约都在 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 而且考虑到 No. 3 的 C_p 积分区域比 No. 6 窄, 即所需要的液化冷却负荷比 No. 6 小, 所以 No. 3 和 No. 6 之间的功耗差异没有像它们的 C_p 峰值那么剧烈.

与不同原料气之间的功耗相比, 对固定的原料气, 混合制冷剂高低压的改变对功耗的影响则较弱, 尤其是对于高压的原料气 (如图 4 中 No. 1 和 No. 4). 对于低压的原料气 (如图 4 中 No. 2 和 No. 5、No. 3 和 No. 6), 制冷剂的高低压应当根据原料气 C_p 合理选取, 以避免不必要的功耗增加.

3 结 论

(1) 在 $-160\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 原料天然气 C_p 通常存在一个峰值, 当原料气的压力降低或低沸点组分增加时, 其 C_p 峰值均向低温区移动且增大, 但二者对 C_p 的影响是不同的, 对任何一种原料气成分, 其压力改变对 C_p 的影响总是显著的. 当压力不

表 2 原料天然气 No. 1~No. 6 在不同制冷剂压力下对应的混合制冷剂组分及流量

原料天然气 代号	P_{MR-2} /MPa	P_{MR-1} /MPa	混合制冷 剂流量/kmol. h ⁻¹	$x/\%$			
				N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
No. 1	3.00	0.26	1.386	0.040	0.400	0.410	0.150
	2.50	0.26	1.520	0.040	0.380	0.450	0.130
	3.00	0.11	1.093	0.010	0.400	0.300	0.290
No. 2	3.00	0.26	2.061	0.050	0.450	0.420	0.080
	2.50	0.26	2.293	0.050	0.410	0.490	0.050
	3.00	0.11	1.476	0.010	0.430	0.390	0.170
No. 3	3.00	0.26	2.612	0.060	0.530	0.290	0.120
	2.50	0.26	2.843	0.050	0.500	0.350	0.100
	3.00	0.11	2.114	0.015	0.545	0.285	0.155
No. 4	3.00	0.26	1.349	0.040	0.390	0.420	0.150
	2.50	0.26	1.501	0.050	0.370	0.455	0.125
	3.00	0.11	1.065	0.010	0.390	0.310	0.290
No. 5	3.00	0.26	1.795	0.050	0.400	0.430	0.120
	2.50	0.26	1.902	0.045	0.370	0.495	0.090
	3.00	0.11	1.273	0.010	0.350	0.420	0.220
No. 6	3.00	0.26	2.502	0.050	0.480	0.350	0.120
	2.50	0.26	2.772	0.050	0.450	0.405	0.095
	3.00	0.11	2.000	0.020	0.470	0.330	0.180

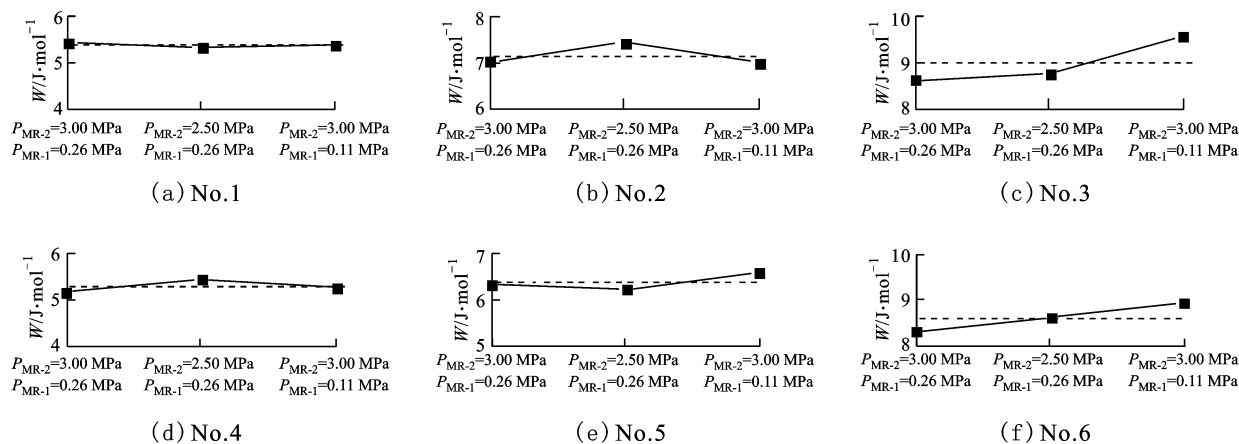


图4 6种原料天然气在不同制冷剂高低压条件下的PPMR流程比功耗

变时,压力低时组分影响显著,压力高时影响则减弱.上述结论在天然气压力调整范围大(高、中、低压)、成分调整范围小(原料天然气主要成分甲烷一般在70%以上)的情况下成立.

(2)在PPMR天然气液化流程中,不同 C_p - T 性质的原料天然气对应着不同的混合制冷剂组分,混合制冷剂组分应当根据原料气的 C_p - T 性质进行合理配置,以满足液化原料气对不同温区的冷量需求.

(3)混合制冷剂高低压参数影响着制冷循环的制冷能力以及制冷剂在高低温换热器中的分配.当制冷剂高压降低时,去低温换热器的制冷剂量将增加,制冷循环的制冷能力下降,需要增加混合制冷剂循环量.当制冷剂低压降低时,制冷循环的制冷能力增强,制冷剂的循环量减小,但同时会增大低温换热器的冷端温差以及系统的功耗.

(4)不同原料天然气在不同制冷剂高低压下PPMR流程比功耗的比较结果表明:原料天然气的 C_p - T 性质是决定整个PPMR流程功耗高低的关键因素,混合制冷剂组分或高低压对系统功耗影响较弱.对某固定原料气,制冷剂组分和高压应当根据原料天然气进行合理选取以避免不必要的功耗增加.

参考文献:

- [1] BAILOUT N C, PRICE B C. Comparison of present day peakshaving liquefaction technologies [C] // 8th Topical Conference on Natural Gas Utilization. Washington DC, USA; American Chemical Society, 2008: 101-118.
- [2] MOKHATAB S, ECONOMIDES M J. Process selection is critical to onshore LNG economics [J]. World Oil, 2006, 227(2): 95-96.
- [3] WILKES M A. Floating LNG liquefaction facilities

using the optimized cascade process [C] // 8th Topical Conference on Natural Gas Utilization. Washington DC, USA; American Chemical Society, 2008: 91.

- [4] SHI Y, GU A, WANG R, et al. Optimization analysis of peakshaving cycle to liquefy natural gas [C] // ICEC 20: Proceedings of the Twentieth International Cryogenic Engineering Conference. Oxon, England; Elsevier Science, Ltd., 2005: 741-744.
- [5] HOADLEY A F A, REMELJEJ C W. An exergy analysis of small-scale liquefied natural gas (LNG) liquefaction processes [J]. Energy, 2006, 31(12): 1669-1683.
- [6] 顾安忠, 鲁雪生, 汪荣顺, 等. 液化天然气技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 54-63.
- [7] YANG X D, GU A Z, XI W K, et al. Comparison study on small-scale LNG plants in China [C] // 8th Topical Conference on Natural Gas Utilization. Washington, DC, USA; American Chemical Society, 2008: 128-136.
- [8] 石玉美, 汪荣顺, 顾安忠. 流程参数对C3/MRC天然气液化流程性能的影响(上) [J]. 天然气工业, 2004, 24(2): 88-90.
- SHI Yumei, WANG Rongshun, GU Anzhong. Influence of parameters on C3/MRC process performance of natural gas liquefaction (1) [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(2): 88-90.
- [9] 石玉美, 汪荣顺, 顾安忠. 流程参数对C3/MRC天然气液化流程性能的影响(下) [J]. 天然气工业, 2004, 24(3): 111-114.
- SHI Yumei, WANG Rongshun, GU Anzhong. Influence of parameters on C3/MRC process performance of natural gas liquefaction (2) [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(3): 111-114.

(编辑 杜秀杰)