

研究论文

空气分离与天然气液化组合循环

脱瀚斐, 厉彦忠, 谭宏博

(西安交通大学制冷与低温工程研究所, 陕西 西安 710049)

摘要: 提出了利用空分系统冷量液化天然气的联合流程思想, 并介绍了一种采用氮气膨胀循环的空气分离与天然气液化联合方案, 在得到液化天然气 (LNG) 的同时, 也生产氮气、氧气等多种产品。通过流程模拟计算并采用有效能分析原理, 确定了高、低温膨胀量比对传热温差及有效能损失的影响规律, 得到了不同液化量下的优化膨胀量之比。结果表明, 基于热负荷总组合曲线的有效能分析原理能够方便、有效地研究整个传热过程的温差分布及有效能损失规律, 对实际低温过程系统优化有重要意义。

关键词: 空气分离; 天然气液化; 组合循环

中图分类号: TE 09

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 10-2498-07

Combined cycle of air separation and natural gas liquefaction

TUO Hanfei, LI Yanzhong, TAN Hongbo

(Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: An integrated process for air separation and liquefaction of natural gas was presented, and based on such an original idea a novel combined-cycle using nitrogen expansion refrigeration unit and producing LNG in addition to nitrogen and oxygen was proposed. Process simulation and second law analysis were performed to reveal the influence of flow rate ratio through expanders β on heat transfer temperature difference and consequent exergy loss, and thus the optimal β under different operation conditions was obtained. Hence, the change of temperature difference distribution and exergy loss in the heat exchanger could be investigated conveniently and effectively through the principle of exergy analysis in combination with energy composite curves. Such information is valuable for optimal design of practical cryogenic systems.

Key words: air separation; natural gas liquefaction; combined cycle

引 言

液化天然气由于具有很高的体积能量密度, 已成为天然气输送和储存的首选方式。目前, 低温液化装置已广泛地应用于以调峰和远洋输送为目的的商业天然气液化领域^[1-2]。然而, 随着 LNG、CNG 车辆的不断发展, 开发低成本的小型 LNG 加注系

统十分必要, 小型、可移动式天然气液化装置具有广阔的应用前景^[3-4]。小型天然气液化装置可用于城市用气调峰, 还可用于开发利用气田边缘采气井、煤层气等多种气源, 其液化流程多采用带膨胀机的外部制冷液化循环^[5-7]。

相对于天然气液化技术, 空气分离液化技术较为成熟, 其流程有生产规模大、单耗低、产品纯度

2008-01-25 收到初稿, 2008-05-14 收到修改稿。

联系人: 厉彦忠。第一作者: 脱瀚斐 (1983—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA05Z216)。

Received date: 2008-01-25.

Corresponding author: Prof. LI Yanzhong. **E-mail:** yzli-epe@mail.xjtu.edu.cn

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2007AA05Z216).

高等特点^[8-9]。常压下天然气的液化温度要高于空气的沸点，因此可以利用空气分离装置同时生产高纯气体产品和 LNG，从而实现低温装置的高效性和能量的综合利用。本文作者首次提出了利用空分制冷技术液化天然气的复合流程方案，并申报了国家发明专利^[10]。采用空分和液化天然气联合制冷系统有一些明显的优势。联合流程对于温度的控制更加方便灵活，系统的启动和关闭更简单；系统中省去了级联式液化系统中额外的制冷工质，避免了由于工质成分变化对系统性能的影响；在液化天然气的同时，空分系统的氧、氮产品还可充分利用。这些优点使得组合循环制冷系统具有很大的发展优势和应用前景。本文提出了一种新的联合制冷循环流程，对流程能耗及换热温差的影响规律进行了深入的研究。

1 液化流程方案

根据制冷方式，空气分离与天然气液化组合循环可以分为氮气膨胀制冷和空气膨胀制冷两种，作者前期提出了氮气膨胀制冷方案^[10]，而文献 [11] 采用的是空气膨胀制冷，后者又进一步分为空气直接膨胀制冷和循环空气膨胀制冷两种流程方案。原料空气经压缩机加压后，经过纯化器除去杂质，进主换热器冷却降温，部分膨胀为系统提供冷量，另一部分节流后进入下塔。若膨胀空气直接进入下塔，则为空气直接膨胀制冷；若部分膨胀空气在主换热器内复温后再进入循环压缩机，则为循环空气膨胀制冷。带有一定压力的原料天然气经过丙烷制冷机组预冷，除去杂质，再进入空分主换热器冷却降温，节流液化成 LNG 进入储槽。空气直接膨胀制冷系统简便，但是膨胀空气量受原料空气量的限制，因而膨胀制冷量有限，变负荷运行能力差。循环空气膨胀制冷量不再受加工空气量的限制，增强了液化能力和变负荷运行能力，但原料空气需加压到 7 MPa，增加了空压机能耗和换热器及管路的设计难度。以上两种空气膨胀制冷流程，天然气在主换热器中与空气、氧气换热，一旦泄漏混合，会产生爆炸等危险。虽然文献 [7] 又提出了利用下塔复温氮气液化天然气，但额外需要一个以氩气、氟里昂等惰性物质为工质的制冷循环提供高温区冷量，使流程变得复杂，难于运行控制。

为了克服空气膨胀制冷存在的问题，本文提出了采用双温膨胀氮气循环制冷的新方案，如图 1 所

示。循环压缩机 7 出口处的氮气经两台增压机 8、9 加压至 4.6 MPa，在换热器内冷却，一部分在高温透平膨胀机 10 中膨胀到 0.56 MPa；另一部分继续在换热器中冷却，在低温级透平膨胀机 11 中膨胀到 0.56 MPa，膨胀后的氮气经换热器复热后返回循环压缩机的入口，完成循环。在此循环中，两台膨胀机分别向高温区和低温区提供天然气液化所需冷量。处理后的带压原料天然气在循环换热器内被循环氮气冷却液化，节流后进入 LNG 储槽 12。该方案冷量完全由中压氮气循环提供，通过调节循环膨胀氮气量实现冷量的合理分配，系统变负荷能力和液化能力强，能按需生产 LNG、氮气、氧气等多种产品。系统的最高运行压力低，而且天然气仅与氮气换热，系统更安全。

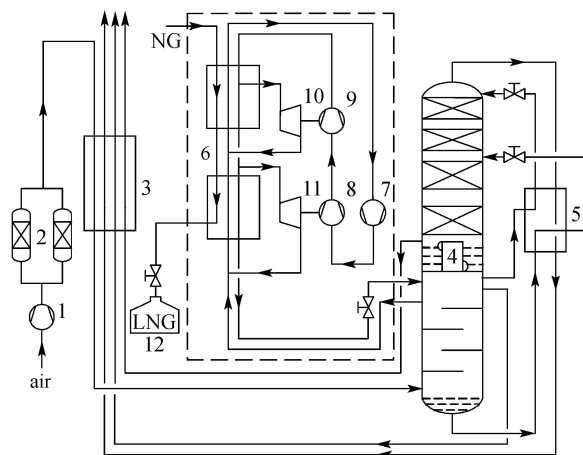


图 1 氮气膨胀循环制冷

Fig. 1 Flowsheet of novel combined-cycle using nitrogen expansion

1—air compressor; 2—purifier; 3—main heat exchanger;

4—distillation column; 5—sub-cooler;

6—nitrogen heat exchanger; 7—cycling compressor;

8, 9—booster; 10, 11—expansion turbine; 12—LNG storage

2 流程性能分析

2.1 有效能分析原理

图 2 是低温工艺流程的热负荷总组合曲线^[12-13]，设高温物流和低温物流的热力学温度分别为 T_H 和 T_C ，传热量为 ΔQ ，在 $T-Q$ 图上描绘了换热过程热流量沿温度的分布。可利用该图计算和分析高低温物流在换热过程中的最大、最小以及平均传热温差，其中平均传热温差可按式 (1) 计算

$$\Delta T_m = \frac{\int_0^{\Delta Q} \delta q_H T_H - \int_0^{\Delta Q} \delta q_C T_C}{\int_0^{\Delta Q} \delta q} \quad (1)$$

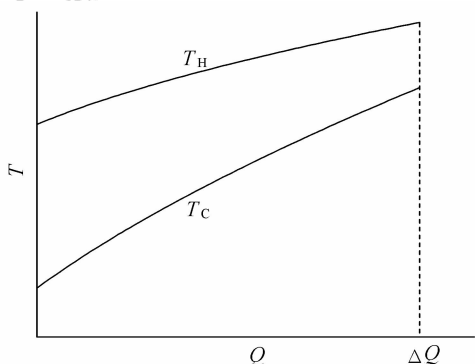


图 2 热负荷总组合曲线

Fig. 2 Heat load composite curve

根据换热器热平衡关系

$$\delta q_c = \delta q_h = \delta q \quad (2)$$

化简为

$$\Delta T_m = \frac{\int_0^{\Delta Q} \delta q (T_H - T_C)}{\int_0^{\Delta Q} \delta q} \quad (3)$$

根据焓分析原理, 热力学温度为 T , 换热量为 ΔQ 的物流相对于环境温度的最大做功能力, 即冷量焓 Ex_Q 可用式 (4) 表示

$$Ex_Q = \int_0^{\Delta Q} \delta q (T_0/T - 1) \quad (4)$$

式中 T_0 为环境温度, 且 $T < T_0$ 。定义系数 Ω , 令 $\Omega = T_0/T - 1$ ^[14-15], 那么式 (4) 可写为

$$Ex_Q = \int_0^{\Delta Q} \delta q \Omega \quad (5)$$

根据式 (4) 和式 (5), 以 Ω 为纵坐标, 横坐标依然为热负荷, 重新构造热负荷总组合曲线, 所得称为有效能总组合曲线, 见图 3。根据焓分析原理, 传热过程中的焓损失, 即有效能损失为

$$\Delta W_{ex} = \int_0^{\Delta Q} \delta q_c (T_0/T_C - 1) - \int_0^{\Delta Q} \delta q_h (T_0/T_H - 1) \quad (6)$$

根据式 (2), 可化简为

$$\Delta W_{ex} = \int_0^{\Delta Q} \delta q [(T_0/T_C - 1) - (T_0/T_H - 1)] = \int_0^{\Delta Q} \delta q (\Omega_C - \Omega_H) \quad (7)$$

如图 3 所示, 在有效能总组合曲线中冷、热流体总组合曲线之间的面积即为换热过程中的有效能损失。因此, 可以利用热负荷总组合曲线分析换热器中的传热温差及其分布情况, 利用有效能总组合曲线计算换热器中的传热不可逆损失^[16]。

2.2 β 对能耗的影响

影响中压氮气循环的重要参数有膨胀前压力 p 、温度 T 、各级膨胀量 Ve 。在组合循环流程中,

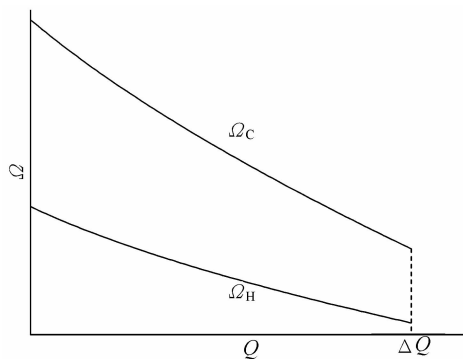


图 3 有效能总组合曲线

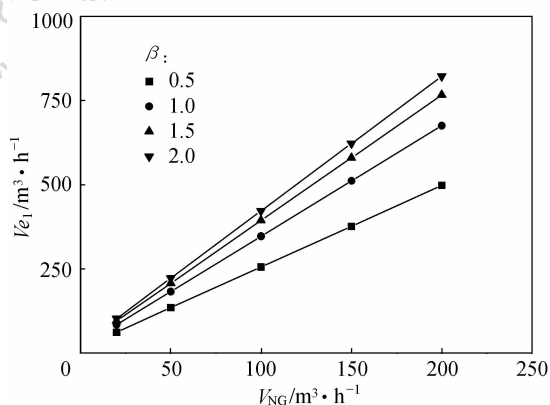
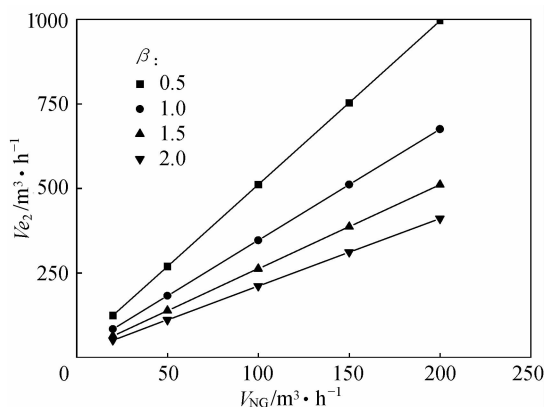
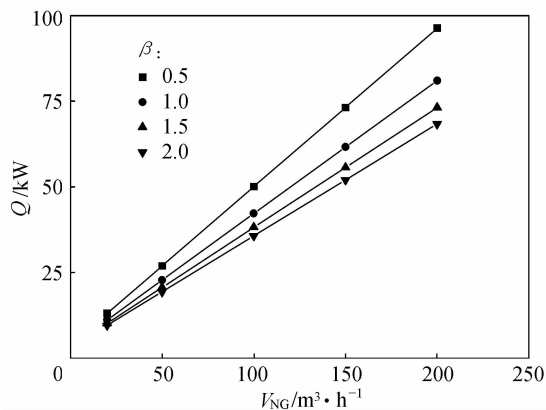
Fig. 3 Exergy composite curve

中压氮气制冷系统为天然气和精馏下塔提供冷量, 所以提供合理比例的高、低温区冷量, 需要高、低温膨胀机的膨胀量比 $\beta = Ve_1/Ve_2$ 合理匹配, 这对于流程的优化设计非常重要。因此, 本文利用 ASPEN PLUS 软件进行了各种运行工况的流程模拟计算, 结合夹点分析方法和有效能分析原理, 分析 β 对有效能的影响规律。基本运行参数为: 原料空气初始状态 0.1 MPa、300 K, 加工气量 $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 按两元气体处理。模拟计算中, 物性选用 RKS 方程, 压缩机的等温效率取 0.7, 膨胀机等熵效率取 0.8, 机械效率为 0.9。天然气的进口参数取为 6.0 MPa、300 K。流程产品为: 氧气 $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、氮气 $720 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 以及 0.12 MPa 压力下的 LNG。

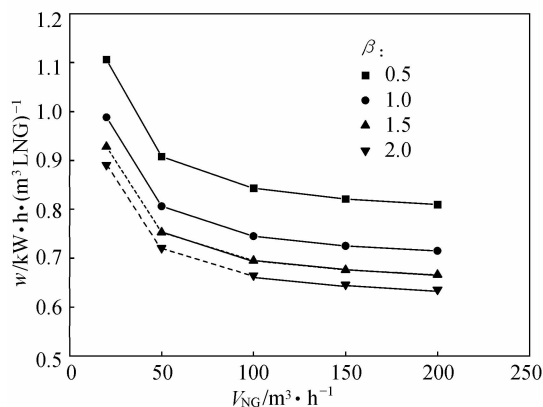
图 4 表明天然气流量在一定范围内, 高、低温膨胀机的膨胀量之比 β 分别取 0.5、1.0、1.5、2.0 时对系统热负荷以及 LNG 单耗的影响。随着天然气流量的增加, 系统所需冷量随之增加, 所以膨胀量和制冷系统总热负荷随天然气流量近似线性增加。然而, 当天然气流量一定时, 随着 β 的增加, 制冷系统总热负荷和单位产品的能耗均减小。这是因为单位质量气体在高温区膨胀产生的制冷量大于低温区产生的冷量, 当总需求冷量一定时, 适当增加高温膨胀量能减小总的膨胀氮气的量, 进而减小总循环氮气的量和循环压缩功, 如图 4 (d) 所示。

2.3 β 对循环换热器换热过程影响

以天然气流量 $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 为例, 研究 β 对循环换热器中冷热流体传热过程的影响。图 5 为 β 对热负荷总组合曲线及有效能总组合曲线的影响。随着 β 增加, 总的循环氮气的量减低, 换热器的热负荷从约 50 kW 减小到约 35 kW; 同时, 冷热流体的

(a) flow rate at hot expansion turbine V_{e1} (b) flow rate at cold expansion turbine V_{e2} 

(c) heat load at nitrogen heat exchanger



(d) power consumption per liquid product

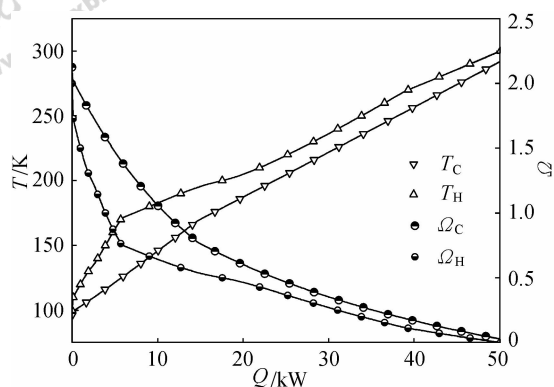
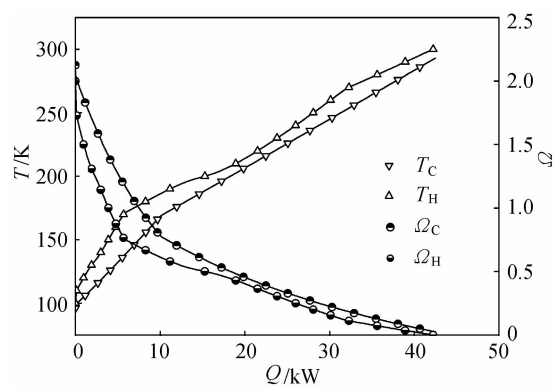
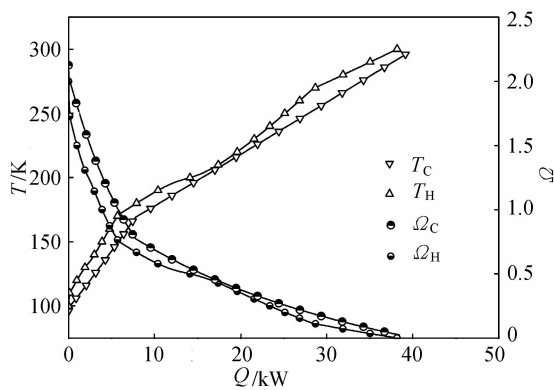
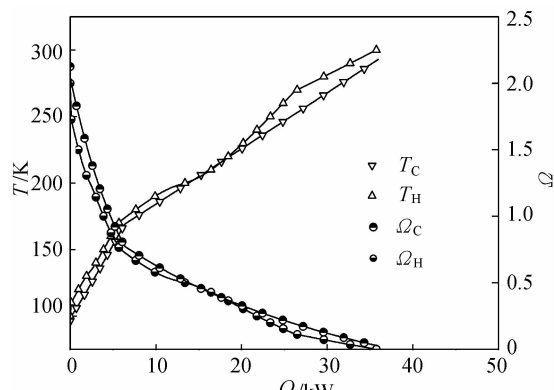
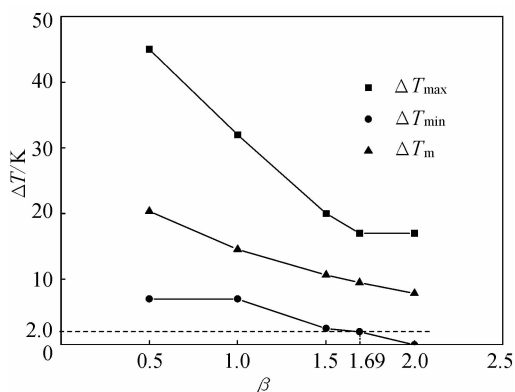
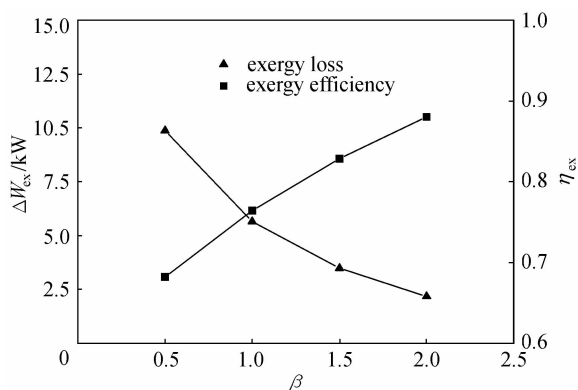
图 4 β 对系统性能参数影响Fig. 4 Influence of β on performance parameters

传热温差逐渐减小。换热器传热温差与 β 的关系示于图 6, 当 β 由 0.5 增加到 2.0 时, 最大传热温差 $\Delta T_{\max}$ 由 48 K 减小到 17 K, 积分平均温差 ΔT_m 由 20 K 减小到 9 K, 而且传热温差分布更加均匀, 从而使换热过程的不可逆损失也随之减小。图 7 表示了有效能损失及炯效率随 β 的变化关系。从图中可以看出, 当 β 从 0.5 增加到 2.0 时, 根据有效能总组合曲线计算得出的有效能损失由 9.87 kW 减小到 2.17 kW, 循环换热器的炯效率也由 68.2% 提高到 88.1%。以上趋势表明, 随着 β 增加, 换热过程冷、热物流温度匹配更加合理, 不可逆损失减小。该液化系统的能耗与 β 的关系示于图 8。

由图 5 (d) 可见, 当 $\beta=2.0$ 时在 205 K 附近传热温差为零, 在实际换热过程中是不可行的。这是由于 β 选取过大致使低温区膨胀冷量不足, 因此 β 值选取的上限是保证换热器中不能出现负温差。然而 β 取值越大, 对减小传热温差, 降低不可逆损

失越有利, 所以在此前提下, 一定工况下的膨胀量之比应存在优化值 β_{opt} 。在天然气液化量为 $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 工况下, 当设定最小传热温差为 2 K 时, 根据换热器传热温差与 β 的关系可得 β_{opt} 约为 1.69。据此, 图 8 所示最小能耗约为 $0.682 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

图 9 表示制冷系统的最佳高、低温膨胀量比与天然气液化量的对应关系。当天然气流量增加, β_{opt} 随之增加, 且将趋近于恒定值, 约为 2.0。因为当天然气流量较小时, 循环氮气系统液化天然气同时还要为返回下塔的液氮提供冷量, 所以低温膨胀机必须产生足够多的低温区冷量液化回塔氮气。当天然气流量增加时, 返回下塔的液氮并不增加, 因而液化天然气所需高温冷量占总所需冷量比例增加, β_{opt} 可适当增加。当天然气流量继续增加时, 循环系统产生的大部分冷量都提供给天然气的液化, 因此 β_{opt} 近似为恒定值。

(a) $\beta=0.5$ (b) $\beta=1.0$ (c) $\beta=1.5$ (d) $\beta=2.0$ 图 5 β 对换热过程的影响Fig. 5 Influence of β on heat-exchange process图 6 β 对传热温差的影响Fig. 6 Influence of β on temperature differences图 7 β 对烟损失和烟效率的影响Fig. 7 Influence of β on exergy loss and exergy efficiency

3 结 论

本文提出了利用空分系统冷量液化天然气的联合流程思想, 分析比较了联合液化流程相对于传统的 LNG 独立液化方案的优势。采用了氮气膨胀制冷的方案, 具有能耗低, 变负荷运行能力强, 系统

安全性高等特点, 克服了空气膨胀制冷存在的问题。

基于有效能分析原理, 对联合液化循环系统中换热器的热负荷总组合曲线进行了分析研究, 确定了高低温膨胀量比 β 对换热器中传热温差及有效能损失的影响规律。研究结果表明: 增加 β 有利于减

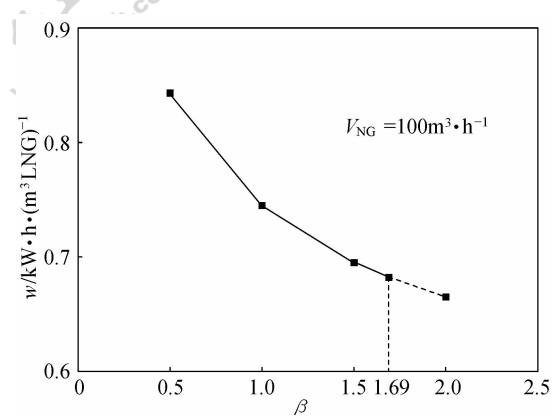


图 8 β 对能耗的影响
Fig. 8 Influence of β on power consumption

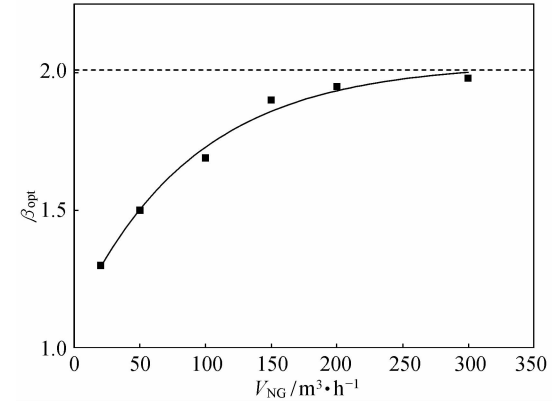


图 9 β_{opt} 与天然气液化量关系
Fig. 9 β_{opt} for different LNG yields

小传热过程最大传热温差和平均传热温差，使得传热温差的分布更加均匀，从而减小有效能损失，提高换热器焓效率。在保证最小传热温差的前提下，得到了高低温氮气膨胀量比的优化值 β_{opt} 。同时给出了优化值 β_{opt} 与天然气液化量的对应关系。

符 号 说 明

- Ex_Q ——冷量焓， $kW \cdot kg^{-1}$
- p ——压力，MPa
- Q ——总热负荷，kW
- ΔQ ——传热量，kW
- q_H, q_C ——分别为热流体和冷流体换热量，kW
- δq ——微元传热量，kW
- T ——温度，K
- ΔT ——传热温差，K
- V_{NG} ——天然气流量， $m^3 \cdot h^{-1}$
- Ve_1 ——高温膨胀量， $m^3 \cdot h^{-1}$
- Ve_2 ——低温膨胀量， $m^3 \cdot h^{-1}$
- ΔW_{ex} ——有效能损失， $kW \cdot kg^{-1}$
- w ——单位液体产品能耗， $kW \cdot h \cdot m^{-3}$

- η_{ex} ——换热器焓效率，%
- Ω ——系数
- 下角标
 - C——冷流体
 - H——热流体
 - m——积分平均值
 - max——最大值
 - min——最小值
 - 0——环境状态

References

[1] Finn A J, Johnson G L, Tomlinson T R. Developments in natural gas liquefaction. *Hydrocarbon Processing*, 1999, **78** (4): 47-56

[2] Barclay M A, *et al.* Thermodynamic cycle selection for distributed natural gas liquefaction. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2004, **710** (1): 75-82

[3] Cao Wensheng (曹文胜), Lu Xuesheng (鲁雪生), Gu Anzhong (顾安忠), Wang Rongshun (汪荣顺). Simulation of small-scale gas liquefaction flows in skid-mounted package. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (6): 1290-1295

[4] Tan Hongbo (谭宏博), Li Yanzhong (厉彦忠). Preliminary discussion of stirling engine utilizing LNG cold energy. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (6): 1366-1370

[5] Pu Liang (蒲亮), Sun Shanxiu (孙善秀), Li Yanzhong (厉彦忠), Tuo Hanfei (脱瀚斐), Zhao Min (赵敏). Calculation and thermodynamic analysis on liquefaction processes of natural gas with expanders. *Journal of Xi'an Jiaotong University* (西安交通大学学报), 2007, **41** (9): 1115-1118

[6] Tan Jianyu (谭建宇), Wang Li (王莉), Li Suyan (李素燕), Li Hongyan (李红艳), Jia Linxiang (贾林祥). Optimization of natural gas liquefaction in the nitrogen two-expanders cycle. *Journal of Harbin Institute of Technology* (哈尔滨工业大学学报), 2006, **38** (3): 370-373

[7] Gu Anzhong (顾安忠), Lu Xuesheng (鲁雪生), Wang Rongshun (汪荣顺), Shi Yumei (石玉美), Lin Wensheng (林文胜). *Liquefied Natural Gas Technology* (液化天然气技术). Beijing: China Machine Press, 2004

[8] Cornelissen R L, Hirs G G. Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Conversion and Management*, 1998, **39** (18): 1821-1826

[9] Zhang Zhiyou (张祉祐), Shi Bingsan (石秉三). *Principle and Equipment of Cryogenics* (低温技术原理与装置).

- Beijing: China Machine Press, 1986
- [10] Li Yanzhong (厉彦忠), Yan Na (燕娜), Tuo Hanfei (脱瀚斐). Small-scale gas liquefaction process using air separation refrigeration unit. CN, 200610104466.1
- [11] Jean-Pierre Tranier, L' Hay-les-Roses (FR). Combined air separation natural gas liquefaction plant: US, 7143606 B2. 2006-12-05
- [12] Linnhoff B. Pinch analysis—a state-of-the-art overview. *Trans. IChem. E.*, 1993, **71** (Part A, 9): 503-521
- [13] Linnhoff B, Dhole V R. Shaft work targets for low-temperature process design. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, **47** (8): 2081-2091
- [14] Feng X, Zhu X X. Combining pinch and exergy analysis for process modifications. *Applied Thermal Engineering*, 1997, **17** (3): 249-261
- [15] Audun Aspelund, *et al.* An extended pinch analysis and design procedure utilizing pressure based exergy for subambient cooling. *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27** (16), 2633-2649
- [16] Remelje C W, Hoadley A F. An exergy analysis of small-scale liquefied natural gas (LNG) liquefaction processes. *Energy*, 2006, **31**: 2005-2019

信息与交流

《生物质化学工程》征订启事

《生物质化学工程》(双月刊)是由国家林业局主管、中国林科院林产化学工业研究所主办的,面向国内外公开发行的全国生物质化工行业的技术类刊物。A4开本,56页,期订价6.00元,邮发代号28-205,国内刊号CN 32-1768/S,ISSN 1673-5854。《生物质化学工程》将突出技术类期刊的特点,注重稿件的时效性。是美国《化学文摘》(CA)收录期刊、“中国期刊全文数据库”、“中文科技期刊数据库”、“万方数据-数字化期刊群”、“CEPS中文电子期刊服务”全文收录期刊、“中国学术期刊综合评价数据库”统计刊源期刊、《CAJ-CD规范》执行优秀期刊、全国农业核心期刊。

办刊宗旨 认真执行国家的有关方针政策,为经济建设服务、为促进我国生物质化工产业的发展服务。

办刊方针 理论与实践相结合,普及和提高相结合,引导技术潮流,促进行业发展。

报道内容 可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质资源的化学转化、热转化、热化学转化和生物转化及活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油,植物多酚,林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。

主要栏目 研究报告、综述评论、专题讲座、技改园地、国内简讯等。

读者对象 适于从事生物质化学工业、林产化学工业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士阅读。

欢迎积极投稿、踊跃订阅或来人来函联系广告业务!

订阅办法 邮局发行,邮发代号28-205,单月25日出版。每册定价6.00元,全年36.00元。亦可直接向本刊编辑部订阅。

地址: 210042 南京市锁金五村16号 林产化工研究所内

银行信汇户名: 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

账号: 4301012509001028549

开户行: 工商银行南京板仓分理处

电话: (025) 85482492

传真: (025) 85482493

http: //www. bce. ac. cn

E-mail: bce@vip. 163. com