

研究论文

精馏型自复叠小型天然气液化系统配比优化

任彬, 陈福胜, 王辉, 宋琦, 王勤, 徐象国, 陈光明

(浙江大学制冷与低温研究所, 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 中国非常规天然气资源极其丰富, 小型天然气液化装置能有效地改善这些非常规天然气的开采现状, 具有非常广阔的前景。采用 HYSYS[®] 软件对精馏型自复叠小型液化天然气系统进行了流程模拟计算, 分析了系统中混合制冷剂组分对系统单位液化功、排气温度等性能的影响规律, 并对混合制冷剂的配比进行了优化, 得到了最佳配比。并分析了在该配比下系统 3 个回热器内 3 股流体的温度分布, 说明了该配比下系统各方面性能均较佳的原因。

关键词: 混合工质; 自复叠; 液化天然气; 优化

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.z2.025

中图分类号: TE 646

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157(2014)S2—169—06

Concentration optimizations on small scale auto-cascade natural
gas liquefier using rectifying column

REN Bin, CHEN Fusheng, WANG Hui, SONG Qi, WANG Qin, XU Xiangguo, CHEN Guangming

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The unconventional natural gas is very abundant in China. Small scale natural gas liquefiers can be effectively used for the extraction of the unconventional natural gas with a very promising future. In this study, a small scale auto-cascade natural gas liquefier using a rectifying column was simulated by HYSYS[®]. The influence of compositions of refrigerant mixtures on the energy consumption for the liquefaction of per unit LNG and the discharge temperature of the liquefier, was analyzed. Concentrations of the refrigerant mixtures were optimized and the optimum concentrations for the specified operating condition were obtained. The temperature profiles of three recuperators in the system with the optimum concentrations were also investigated to analyze the efficiency elevation of the system.

Key words: mixed refrigerant; auto-cascade; LNG; optimization

引 言

自 2005 年全国油气资源评估完成以来, 中国煤层气、致密气、页岩气等非常规天然气资源勘探取得历史性突破。全国非常规天然气地质资源量为

$139.8 \times 10^{12} \sim 227.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 可采资源为 $34.9 \times 10^{12} \sim 47.9 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 非常规天然气资源极其丰富^[1]。但是这些小规模的非常规天然气分布过于分散, 无法实现类似于常规天然气的集中开采与处理, 所以非常规天然气资源未能得到很好的利用。

2014-08-26 收到初稿, 2014-09-06 收到修改稿。

联系人: 徐象国。第一作者: 任彬 (1990—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51376159)。

Received date: 2014-08-26.

Corresponding author: Prof. XU Xiangguo, zjuxgxu@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51376159).

要实现分散的小规模天然气资源的开采,就必须利用便于移动的小型液化装置。

天然气液化是指将气态天然气冷却降温到 -162°C 的常压液体天然气,液化天然气的体积仅为气态的 $1/625$ 。小型液化天然气装置主要采用复叠式液化系统、膨胀机循环系统以及混合工质循环系统。精馏型自复叠液化系统^[2]为精馏型自复叠制冷系统的一种应用。精馏型自复叠制冷系统为陈光明等^[3]提出的一种改进型的混合工质制冷系统,适用于 $-40^{\circ}\text{C}\sim-200^{\circ}\text{C}$ 的低温制冷,后被应用于天然气液化系统^[4-5]。针对系统初开机过程压力偏高、压比大、排气温度高等问题,王勤等^[6-7]提出了变浓度开机方法,在系统中增加了变浓度模块,很好地改善了开机问题。为了改善系统性能,王勤等^[8]又对系统中高低沸点两股制冷剂在低压侧的混合位置进行了研究,得出了经精馏柱分离的两股制冷剂的合理混合位置。

混合制冷剂的对比对系统的性能有至关重要的影响,因为它决定着压缩机功耗、排气温度、换热器内两侧制冷剂水当量匹配、精馏柱内两股制冷剂流量比例、节流与混合过程的制冷效应等几乎每个环节的参数。因此本文采用 HYSYS[®] 软件对系统流程进行了模拟和优化,研究不同对比对系统各方面性能的影响规律,对精馏型自复叠天然气液化系统的应用具有重要的意义。

1 系统流程介绍

精馏型自复叠天然气液化系统主要部件为压缩机、冷凝器、精馏柱、节流装置以及若干换热器。系统流程如图 1 所示。

系统运行时,混合制冷剂被压缩成高温高压的气体,进入冷凝器被冷却至略高于常温的气液两相的状态,然后进入精馏柱。在精馏柱内,制冷剂分成两股,一股为以高沸点组分为主的液态制冷剂(下称高沸点股制冷剂),另一股为以低沸点组分为主的气态制冷剂(下称低沸点股制冷剂)。以高沸点组分为主的液态制冷剂从精馏柱底部流出,进入第 1 换热器内被冷却至过冷;过冷后的制冷剂进入副节流阀节流降温,成为较低温度的气液两相制冷剂,进入第 2 换热器,冷却高压侧另一股低沸点制冷剂和天然气,再然后与低沸点股制冷剂混合;以低沸点组分为主的气态制冷剂自下而上通过精馏柱的精馏段,与精馏柱顶部向下流的回流液进行热质

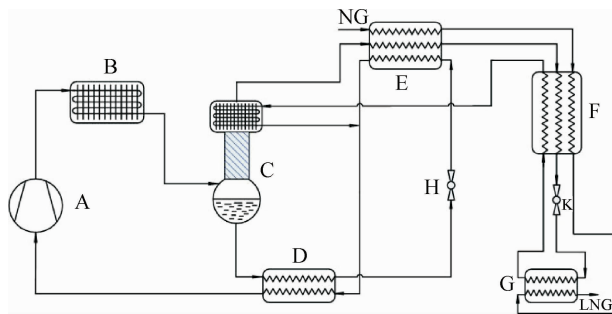


图 1 精馏型自复叠天然气液化系统流程

Fig. 1 Flowchart of auto-cascade natural gas liquefaction system using rectifying column

A—compressor; B—condenser; C—rectifying column;
D—first recuperator; E—second recuperator;
F—third recuperator; G—evaporator;
H—vice throttle valve; K—main throttle valve

交换。高沸点组分和润滑油以及少量低沸点组分被冷凝下来,回流到精馏柱底部液体中,剩余的大部分低沸点组分为主的气态混合制冷剂通过精馏柱顶部换热器,从精馏柱顶部出口流出,依次进入第 2 换热器和第 3 换热器中被冷却,再进入低温区节流阀膨胀降温,成为低温低压流体。此时低温低压的流体进入蒸发器中完成天然气液化过程中最低温度的制冷过程,然后依次返流通过第 3 换热器和精馏柱中的换热器复温并预冷来流的高压制冷剂和天然气,随后与第 2 换热器出口的低压流体混合,混合后的流体依然温度较低,进入第 1 换热器过冷高沸点股制冷剂,最后进入压缩机吸气口,完成整个循环。

2 流程模型

本文采用 HYSYS[®] 软件对系统流程进行建模计算。HYSYS[®] 软件为一款石油天然气工业常用的模拟软件,提供了一组物性计算包,其基础数据经过严格的校验,包括 16000 个交互作用参数和 1500 个纯物质数据。图 2 为利用 HYSYS[®] 软件绘制的精馏型自复叠天然气液化系统的流程。

在进行 HYSYS[®] 程序计算时,系统中的压缩机、节流阀直接使用软件里的 Compressor 模块、Valve 模块,冷凝器使用软件的 Cooler 模块,精馏柱使用软件的 Distillation column 模块,各个回热器则使用软件的 LNG Exchanger 模块,其通道数可以自行设定。完成系统流程建模后,需给出流程的初始参数。系统的假设条件如下:①系统高压和

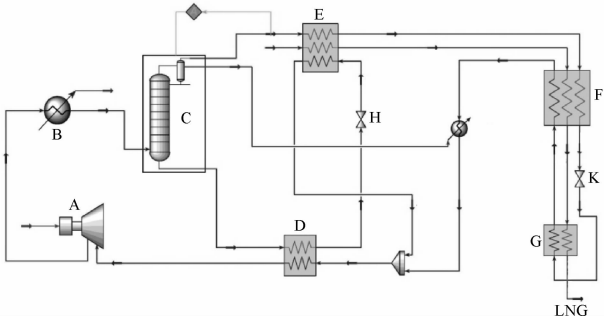


图 2 精馏型自复叠天然气液化系统的 HYSYS 程序流程

Fig. 2 HYSYS flowchart of auto-cascade natural gas liquefaction system using rectifying column

低压分别给定；②压缩机效率给定为 0.75；③压缩机进气不带液；④冷凝器出口温度给定为 27℃；⑤精馏柱顶部出气温度为定值；⑥三通道换热器中两热流体冷端出口温度相等；⑦天然气入口温度为常温 25℃、压力为定值；⑧天然气出口温度给定为一 162℃；⑨蒸发器冷端温差给定为 2℃；⑩各换热器压降定为 5 kPa。

3 各组分对系统的影响

混合制冷剂组分选取的原则如下：①根据要求达到的最低温度、组分的凝固点、正常蒸发温度以及组分之间正常蒸发温度的跨度来选取；②综合考虑组分的化学稳定性、组分之间是否相互影响、毒性以及 GWP 和 ODP；③组分来源的可靠性与经济性。

计算中选择了 N₂、CH₄、C₂H₄、R290、R600a 这 5 种制冷剂作为混合制冷剂的组分，其相关热力学参数见表 1。

表 1 混合制冷剂各组分的热力学参数

Table 1 Thermodynamic properties of components in mixed refrigerants

Refrigerant	Boiling point /℃	Critical temperature /℃	Critical pressure /MPa
N ₂	−196	−147	3.4
CH ₄	−161.5	−82.6	4.6
C ₂ H ₄	−103.8	9.2	5.0
R290	−42.1	96.7	4.25
R600a	−11.7	134.7	3.6

为了更细致地研究每一种组分的增加或减少对整个系统性能的影响，计算中选取了单位液化功(ω) 相对较小的一组成分 (N₂/CH₄/C₂H₄/R290/R600a = 0.20/0.25/0.15/0.15/0.25) 为参考组分，分别对每种组分比例进行增加和减少，其余成分对应按相应比例减少和增加，再计算在该成分时的单位液化功、排气温度 (T_{dis}) 等性能参数。计算结果如表 2 所示，计算的高压值为 2000 kPa，低压值为 200 kPa；天然气进口压力为 1000 kPa，精馏柱顶部出气温度给定 10℃。

M2、M3 分别为在成分 M1 比例基础上，高沸点组分 R600a 升高和降低后的两组成分。如表 2 所示，R600a 比例升高后，单位液化功减小，排气

表 2 不同组分配比下系统性能参数

Table 2 System performance parameters with different compositions of mixed refrigerants

Composition	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	R290	R600a	$\omega/\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T_{\text{dis}}/\text{℃}$
M1	0.2	0.25	0.15	0.15	0.25	0.909	147.4
M2	0.18	0.23	0.14	0.14	0.31	0.784	110.3
M3	0.22	0.27	0.16	0.16	0.19	1.857	168.4
M4	0.18	0.23	0.14	0.22	0.23	0.846	135.5
M5	0.22	0.27	0.16	0.08	0.27	1.132	150.8
M6	0.18	0.23	0.22	0.14	0.23	1.075	154.1
M7	0.22	0.27	0.08	0.16	0.27	1.031	126.8
M8	0.18	0.31	0.14	0.14	0.23	1.262	154.5
M9	0.22	0.19	0.16	0.16	0.27	0.929	124.2
M10	0.26	0.23	0.14	0.14	0.23	1.322	155.4
M11	0.14	0.27	0.16	0.16	0.27	0.708	137.2

温度降低，但是比例过高会导致总的制冷剂中高沸点组分过多，压缩机吸气带液，严重影响压缩机的寿命与使用性能，应予以避免；其比例减小后，单位液化功剧烈增大，排气温度剧烈升高。由此可得，组分 R600a 的作用是可以显著地降低排气温度，同时也能降低单位压缩功，其比例应该在保证压缩机吸气不带液的前提下尽可能大。

M4、M5 分别为在成分 M1 比例基础上，较高沸点组分 R290 升高和降低后的两组成分。如表 2 所示，R290 比例升高后，单位液化功减小，排气温度降低；其比例减小后，单位液化功也均出现不同程度的增大，排气温度也升高。由此可得，制冷剂 R290 作用与 R600a 相似，可以降低排气温度，也可以改善第 3 回热器回热过程，从而减小系统的单位液化功。

M6、M7 分别为在成分 M1 比例基础上，中间沸点组分 C₂H₄ 升高和降低后的两组成分。如表 2 所示，C₂H₄ 比例升高后，单位液化功增大，排气温度升高；比例降低后，单位液化功也增大，而排气温度降低。由此可知，组分 C₂H₄ 的作用主要是改善第 3 回热器内中间部分的换热过程，使两侧水当量更加匹配，避免回热器中温度分布偏差过大所导致的焓损过大。其比例过多会由于其他成分比例下降导致单位液化功增加，其比例过少会使第 3 回热器中间部分水当量不匹配，同样导致单位液化功的增加。因而 C₂H₄ 的比例存在一个最佳值。

M8、M9 分别为在成分 M1 比例基础上，混合制冷剂中的较低沸点组分 CH₄ 升高和降低后的两组成分。如表 2 所示，CH₄ 比例升高后，单位液化功增大，排气温度升高；其比例降低后，单位液化功稍有增大，排气温度均降低。比例降低引起的单位液化功降低主要是因为其量过少，第 3 回热器

中换热不匹配。由此可知，CH₄ 的作用是保证系统能够达到较低的制冷温度来液化天然气，而且其热物性与天然气相近，可以保证在预冷和液化天然气过程中，制冷剂与天然气始终保持水当量较为匹配。因此甲烷是能保证天然气液化以及回热器中水当量匹配的主要物质，考虑系统单位液化功时，应该将其比例控制在系统能液化的前提下尽可能少。

M10、M11 分别为在成分 M1 比例基础上，低沸点组分 N₂ 升高和降低后的成分。如表 2 所示，N₂ 比例升高后，单位液化功均增大，排气温度均升高；其比例降低后，单位液化功减小，排气温度均降低。由此可知，N₂ 作用是降低混合制冷剂的泡露点，使其可以达到足够的制冷温度，它是实现液化天然气具有过冷度的重要保证。N₂ 比例过高，会使排气温度显著升高，且由于其余组分比例降低使液化功也增大；其比例过小，会使夹点出现在第 3 换热器冷端，混合制冷剂泡点温度过高，同样使液化功增大。

每种混合制冷剂组分的作用如上述分析所示，可为混合制冷剂的选择与配比提供指导，从而为得出系统最佳性能的配比提供优化的方向。

4 系统组分配比优化

研究了混合制冷剂各组分对系统单位液化功、排气温度的影响规律后，可以对组分配比做进一步的优化，得出混合制冷剂的最佳配比。以单位液化功、排气温度为优化的目标函数，以组分比例为自变量来进行优化。而这两个目标函数中，以单位液化功为主，排气温度为辅。由表 2 可知，组分 M11 的单位液化功最小，下文将在此基础上对组分进行优化。表 3 为在所建立的模型上，对 M11 组分进行优化后所得到的几组较为有代表性的组分参数。

表 3 组分配比优化参数
Table 3 System performance under different concentrations of mixed refrigerants

Composition	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	R290	R600a	$\omega/\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T_{\text{dis}}/^{\circ}\text{C}$
Y1	0.14	0.26	0.16	0.17	0.27	0.705	132.6
Y2	0.13	0.26	0.16	0.17	0.28	0.689	125.2
Y3	0.13	0.25	0.16	0.18	0.28	0.706	118.6
Y4	0.12	0.26	0.16	0.17	0.29	0.688	111.3
Y5	0.11	0.26	0.16	0.17	0.3	0.671	104.1
Y6	0.11	0.25	0.17	0.17	0.3	0.672	107.9

优化后得出了单位液化功与排气温度均最小的配比为 Y5。此配比下，系统的各项性能均较好，排气温度较低，吸气温度-17.7℃。其他各项参数见表 4。

表 4 最优配比时的性能参数

Table 4 System performance with optimal concentration of mixed refrigerant		
LNG flow rate /kg · h ⁻¹	Compression power /kW	Overhead flow ratio
3.00	2.018	0.6114

回热器作为系统的主要换热部件，其温度分布与换热情况对系统的能效有着至关重要的影响。图 3 为系统中 3 个回热器中流体温度随换热量的分布。由温度分布可知，优化后的组分 Y5 所对应的回热器温度分布在第 1 回热器、第 2 回热器中的温差比基准组分 M1 的大，但是在第 3 回热器中，Y5 的温差明显小于 M1 所对应的温差。总体来说，因为第 3 回热器温度范围大，换热量也大，而且处于较低温区，所以其对整个系统的换热过程焓损失起着主要的影响作用，所以 Y5 组分下，系统整体换热性能比 M1 好。

5 结 论

本文对精馏型自复叠天然气液化系统中混合制冷剂的组分配比进行了详细的研究，分析对比了不同组分对系统各项性能的影响规律。高沸点组分能有效降低压缩机的排气温度，减小单位液化功，但是高沸点过多会导致压缩机吸气带液，严重损坏压缩机；中间沸点则主要是改善第 3 回热器的换热水当量，其比例应该适中；低沸点则是保证系统制冷温度，完成低温液化的主要成分，但是其成分过多会导致系统排气温度过高，单位液化功也会随着增大，所以低沸点组分比例应该在保证系统能液化天然气的前提下尽量少。

在分析组分影响的基础上，以单位液化功、排气温度为目标函数，优化得出了最佳的组分的配比，并分析了在该配比下系统各参数指标以及回热器的换热情况，对比了 3 个回热器的温度分布，说明了该配比下系统各方面性能均较佳的原因。

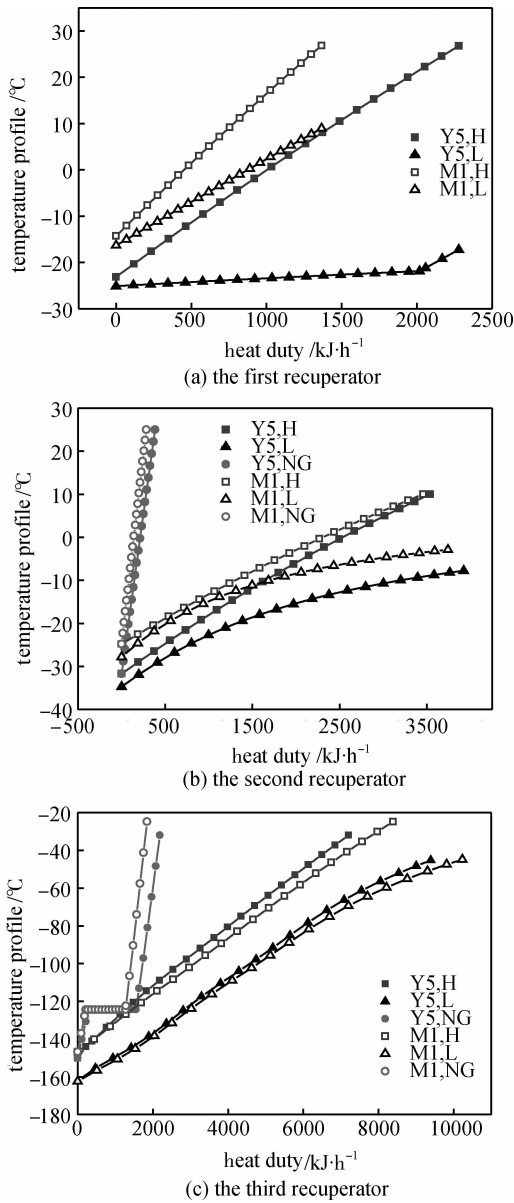


图 3 系统中 3 个回热器的温度分布
Fig. 3 Temperature profiles in three recuperators
H—high pressure refrigerants; L—low pressure refrigerants; NG—natural gas

符 号 说 明

- H——高压股制冷剂
- L——低压股制冷剂
- LNG——液化天然气
- NG——天然气
- T_{dis}——排气温度，℃
- ω——单位液化功，kW · h · kg⁻¹

References

- [1] Li Jianzhong (李 建 忠), Zheng Min (郑 民), Zhang Guosheng (张国生), Yang Tao (杨涛), Wang Shejiao (王社教), Dong Dazhong (董大忠), Wu Xiaozhi (吴晓智), Huo Hui (霍辉), Chen Xiaoming (陈晓明). Potential and prospects of conventional natural gas resource in China [J]. *Acta Petrolei Sinica* (石油学报), 2012, **33** (1): 89-99
- [2] Wang Qin (王 勤), Wang Jiangpu (王 江 浦), Chen Guangming (陈光明), Zhang Aimin (张爱民), Liu Rui (刘 锐). Auto-cascade gas liquefaction system using a rectifying column [P]: CN, 1102141317 A. 2011
- [3] Chen Guangming (陈光明), Zhang Shaozhi (张绍志), Wang Jianfeng (王剑峰), Feng Yangpu (冯仰浦). Cryogenicrefrigerator [P]: CN, 2364403Y. 1999
- [4] Zhang Aimin (张爱民). Theoretical and experimental study on a small-scale unit for liquefying natural gas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010
- [5] Zhang Aimin (张爱民), Chen Guangming (陈光明), Wang Qin (王勤). Experimental study on a small-scale liquefied natural gas apparatus [J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science* (浙江大学学报: 工学版), 2008, **42** (11): 1973-1978
- [6] Wang Qin (王 勤), Wang Jiangpu (王 江 浦), Chen Guangming (陈光明), Zhang Aimin (张爱民), Chen Fusheng (陈福胜). Auto-cascade gas liquefaction system using a rectifying column [P]: CN, 102147162A. 2011
- [7] Wang Qin (王勤), Liu Rui (刘锐), Chen Fusheng (陈福胜), Wang Jiangpu (王江浦), Han Xiaohong (韩晓红), Chen Guangming (陈光明). Experimental studies on an variable compositions auto-cascade refrigerator operating with a rectifying column [J]. *Journal of Engineering Thermophysics* (工程热物理学报), 2014, **35** (1): 6-9
- [8] Wang Qin, Liu Rui, Wang Jiangpu, Chen Fusheng, Han Xiaohong, Chen Guangming. An investigation of the mixed position in the recuperators on the performance of an auto-cascade refrigerator operating with a rectifying column [J]. *Cryogenics*, 2012, **52**: 581-589