

# 非常规天然气水合法分离及其储存探究

郭晓璟 (山西国化燃气有限责任公司, 山西 太原 030032)

**摘要:** 天然气原料气分离与气体储存是非常规天然气供应链中至关重要的环节, 能够保障天然气的高质量、高效益应用。传统天然气供应链中所应用的气体分离技术或多或少存在一定的局限性, 如常用的低温精馏整体的消耗较高, 且对冷源的品质要求较高, 在这种背景下探求低能耗、高效益的气体分离技术十分必要。研究以天然气原料气体分离为核心, 重点分析了非常规天然气水合法分离及其储存的流程中的相关技术。采用工艺流程模拟分析的模式, 探讨水合分离技术替代传统分离技术的可能性。

**关键词:** 非常规; 天然气水合法分离; 储存技术

随着全球范围内天然气能源的不断损耗, 各国对非常规天然气的重视程度也逐渐增加, 及至 2035 年, 非常规天然气在整体天然气中的占比将会增长至 85%。但基于非常规天然气的特殊性, 使得传统天然气供应链中的有利于储存技术并无法保证其经济效益, 想要最大程度地发挥非常规天然气的优势, 则需要探寻最适合他的分离与储存技术。因此本次研究基于非常规天然气供应链的流程, 提出了非常规天然气水合法分离法、储存工艺流程模拟。希望能直观展现该工艺流程的优势与不足, 以为后续的持续研究夯实基础。

## 1 非常规天然气水合法分离工艺流程模拟分析

非常规天然气的种类多种多样, 需利用具有针对性的分离方式才可最大化地保障天然气开采与利用的经济效益。因此本次研究以油田伴生气为主要研究对象, 对天然气气肥分离工艺流程做模拟分析。油田的伴生气主要可分为甲烷、乙烷以及丙烷, 其中乙烷和丙烷的含水量基本符合水合条件。故此, 研究以甲烷和乙烷模拟油田伴生气, 并利用水合物法尝试对其进行分离, 同时考虑到纯水体系情境下甲烷、乙烷的数据差异进行工艺流程模拟, 模拟计算中原料器的初始参数如表 1。

表 1 模拟气初始参数

进料流量	温度	压力	原料气组分 (进料干基 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub> 浓度)	分离目标
100kmol · h <sup>-1</sup>	298.15K	0.1MPa	12.58mol%	乙烷富集程度至 90mol% 以上

### 1.1 无气相循环纯水体系下水合分离流程

具体流程如图 1 所示, 观察图中数据可知含量为 12.58mol% 的混合气体在压力升至 2.11MPa 同时与泵送的纯净水开始第一级水合反应, 这一过程中水合物

反应器之中的附甲烷气相并未被利用, 故而在反应过程中流走。剩余的水合物则进入该级水合物分解器中, 与该阶段水合物相中所分解出的负乙烷气体共同进入第二级水合反应器中进行再次反应, 其余的液体则循环至水合物反应器中, 以待后续利用。后续的 8 级水合分离过程皆与第 1 级相同, 共计完成 9 级水合分离后, 可获取浓度高于 90mol% 的乙烷干基水合物, 反应过程中各级水合温度皆为 273.2K。最终所获水合产品中气相流量为 1.63kmol · h<sup>-1</sup>, 这个过程中无法进一步利用的总气相流量为 97.37kmol · h<sup>-1</sup>, 这一反应过程中总消耗的循环水量为 665.92kmol · h<sup>-1</sup>。

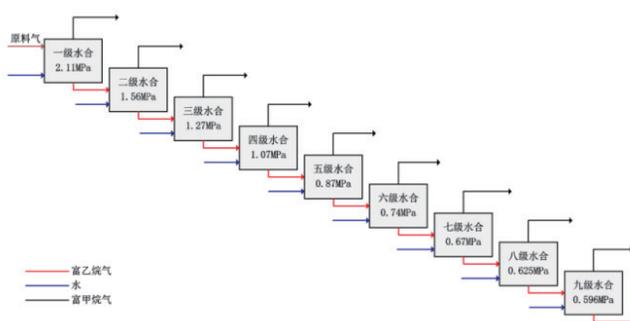


图 1 无气相循环纯水水合分离 CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 流程简图

由于水合物相在反应过程中所需应用到的进料干基浓度会呈现出逐级递增的趋势, 这使得经过 9 级水合分离后原料气组分的干基 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 浓度由既有的 12.58mol% 上涨至 90.26mol%。9 级反应过程中, 利用水合分离提升浓度幅度最大的是第 4 级, 峰值达 24.59mol%, 造成这一情况的主要原因为该级水合分离的压力为 1.07MPa。除第 4 级外, 其余各级经水合分离的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 浓度提升幅度均在第一级 (11.33mol%) 以下。结合相应公式对各级的水合摩尔焓进行计算可知, 不同级别单位的水合物所生成水合摩尔焓之中的干基乙烷浓度也会随之呈现不断升高的趋势, 但各级

的分离因子除去在第4级有轻微上升波动外,在其余各级都呈现出了逐级下降的趋势。造成这一情况的主要原因在于水合相中有逐级富集  $C_2H_6$  的,这会使水合分离的压力逐渐趋于平和,反应结束后利用无气相循环纯水水合体系的  $C_2H_6$  回收仅有 11.69%。

### 1.2 气相循环纯水体系下水合分离流程

结合上一反应可知,乙烷需要经过9级水合才可保证其在水合相富集程度达到 90mol% 以上,但无气相循环纯水体系下水合分离流程所能达成的乙烷回收率仅有 11.7%。而在这一过程中,各级反应共计能够累积  $98.37\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$  的出口气量,假设利用其他分离工艺对这部分气体进行进一步分离有可能增加整体水合分离工艺的能耗,同时相关体系中所产生的水也可能对后续的分选工艺成果造成一定影响。但若直接将这部分气体循环至本级水合反应器进行再次水合反应,就有可能导致水合反应进口气体、进料中的乙烷浓度出现较大幅度的再次混淆,进一步增加了分离难度。为避免此类问题,本次研究在非传统循环体系的基础上,选择将9个级别中浓度大于 15mol% 的气相进行有针对性的循环。经过这一循环后,各级别的水合物反应气相进料均有所增加,但相较于无气相而言,整体循环水量有所提升,共计  $1342.76\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。最终所得水合物相中的产品气流量为  $9.86\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ,这两项数值都略高于未进行气相循环的反应过程。所以针对后续水合分离浓度  $>15\text{mol}\% C_2H_6$  的未水合气相开展具有针对性的循环,能够最大限度地优化产品收率。

将后续水合分离出的负乙烷气体回收引流至组分相近的水合反应及进料口之中,经多次的循环迭代后可知该循环体系下的进料干基  $C_2H_6$  浓度、单位水合物生成焓值以及反应压力等参数均未发生显著变化。由此可知,在温度相同的二元水合分离体系中,压力是能够决定气相与水合相中各物质浓度的唯一参数。故此研究将各级别中未水合气相通过加压降温处理后将其引回至与之浓度相近的水合物反应器之中以此有效增加各级水合物生成的总量。将第九集中的富集乙烷量除以进料混合气体中的乙烷量便可得到本反应过程中的  $C_2H_6$  回收率,经计算后最终数值为 69.88%。

### 1.3 无气相循环 THF 促进剂体系下的水合分离流程

参考上文可知,在无气相循环纯水体系之中,利用水合物法所富集的  $C_2H_6$  回收率只占原始进料  $C_2H_6$  的 11.7%,并且想要顺利达成目标,产品浓度还需完成9级水合,整体收益较差、耗时较多。针对此

有效优化每一级水合的分离效率,以此达成减少反应级数、增加反应收益的目标。研究考虑在水合体系中通过添加促进剂 THF 的方式优化水合效果。经过多次的实验与研究基础,本次研究利用 THF 促进剂分离  $CH_4+C_2H_6$ 。所分离出的主要集中在气相之中,造成这一情况的主要原因是原始水合体系中加入促进了,使得分子将原处于混合气中的排挤出去,集中于气相之中。最终结果可知,通过在前两级水合分离过程中分别增添 6mol% 的 THF 促进剂参与反应,以保障在第3级反应器中 THF 促进剂的浓度达到 12mol% 便可实现更好的分离效果,这一过程中各级水合温度均在 278.2K。

### 1.4 能耗分析

对上述三种水合工艺的乙烷富集浓度进行分析,可以发现气相循环纯水体系能够获得较好的分离效果,并且具有较高的乙烷回收率,将各个水合工艺方案的整体能耗尚未可知,因此研究选择将上述三种整合工艺的各类参数引入至 Aspen 软件之中进行计算。最终得出:无气相循环纯水体系的  $C_2H_6$  单位回收能耗为  $5.06\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 添加了 THF 促进液的非循环体系的  $C_2H_6$  单位回收能耗为  $2.27\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 气相循环纯水体系的  $C_2H_6$  单位回收能耗为  $0.94\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由此可知,气相循环纯水体系的整体能耗更贴近理想化的成果。

## 2 非常规天然气储气工艺流程模拟分析

### 2.1 南海水合物天然气储气流程模拟

#### 2.1.1 初始参数设置与优化目标

本次研究的初始参数如表2所示。本次非常规天然气储存工艺期望达成的优化目标是针对水合物法、带压液化法、压缩法三种储气工艺,通过选择主要变量分析系统总能耗的变化,以系统能耗最小的变量作为最终优化参数。

表2 原料气初始参数

组成	温度	压力	流量
100% $C_4$ 含饱和水	298.5K	400kPa	$28000\text{Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$

#### 2.1.2 优化后的流程描述

##### 2.1.2.1 水合物法

非常规天然气水合物的储存过程主要是由水分子所构成的网状结构来包裹小分子气体,最终使其两者共同形成冰状结晶化合物。对此想要形成甲烷水合物则需要为相关反应匹配较高的压力以及较低的温度,

这在一定程度上加剧了储气的条件限制以及整体系统的能耗。而选择加入 THF、TBAB、TPAB 等促进剂的模式便可以促使整体甲烷水合物的反应与形成过程中温度与压力条件趋向温和。因此本文选择利用 THF 作为促进剂来优化水合物储气工艺。首先,将冷却至适宜温度的 THF 水溶液泵入水合反应器之中,而后采用电击压缩的方式,将天然气的整体压力由原始的 400kPa 标准加压至 700kPa,并利用海水作为冷却剂对加压后的高温天然气物流进行冷却,直至其温度降至 298K 左右。此之后,将经过一系列循环与降温处理后的液体引入水合反应器 1 之中与 THF 溶液共同形成  $\text{CH}_4$ -THF 二元水合物。

### 2.1.2.2 带压液化法

相较于传统的液化天然气工艺而言,带压液化法主要是利用增加液化天然气产品的压力来有效提升其温度,以此达成在液化过程中降低液化产品热负荷的目的。在液化过程中,冷箱换热器(冷箱)通常被视为能量密集度最高的单元设备。为了降低换热负荷,通常需要引入更多级的节流换热流程,而这样的设计又势必增加设备的换热面积,从而占据更大的空间。鉴于船载天然气存储系统的空间限制,研究在模拟过程中选择了两级节流换热作为优化方案。具体流程为:首先将原料气通过湿式螺杆压缩机进行两级压缩,直至其提升至 4500kPa,这一过程中在每个压缩级的出口物流均经过海水冷却,确保温度稳定在 298.15K。随后,将压缩后的天然气引入脱水装置,经过有效的脱水处理。并引导经过脱水的天然气在冷箱中与多股制冷剂物流进行热交换,这一过程气态天然气温度会冷却至 166K,凝结成液化天然气。最终,为了符合存储和运输要求,通过调压阀将液化天然气的压力降低至 2200kPa,以便进行后续的存储和分配。

### 2.1.2.3 压缩法

该工艺主要是利用天然气的可压缩性特征,在压力条件为 15~25MPa 的环境下对天然气进行压缩并储存。为满足占地面积方面以及设备数量方面的要求,同时也避免天然气在出口处的温度过高。设计压缩流程如下:首先将原料气经压缩机进行 3 级压缩,过程中需要在不同压缩机之间进行物流冷却,最终保障天然气的压力被压缩至 20MPa 左右。同时在每一级压缩工作之后,要利用海水将出口处的物流温度冷却至 296.15K 以下。

## 2.2 评价指标与结果分析

为方便表述,将上述三种方法名称简化为方法 1、

方法 2 与方法 3。

### 2.2.1 灵敏度分析

灵敏度分析是对某一设计变量或操作变量的判断,本次研究以储气过程中的总能耗作为因变量指标对不同方案的灵敏度进行分析。对灵敏度的分析方面可知,在产气压力油机有的 400kPa 逐渐升至 4500kPa 后,三种储气工艺的整体能耗均有所下降。其中方法 1 的整体能耗下降幅度约为 129.99kW;方法 2 的下降幅度为 124.53kW;方法 3 的下降幅度为 196.32kW。可知方法 2 和方法 3 的工艺储存能耗升高幅度并不明显,且两者的灵敏度均高于方法 1。

### 2.2.2 比能耗分析

方法 1 的总能耗为 180.48kW,方法 2 的总能耗为 401.56kW;方法 3 的总能耗为 196.71kW。

### 2.2.3 有效能分析

三种储气方案中方法 3 的工艺最为简单,且最高有效能为 66.69%;方法 2 的工艺有效率为 64.01%,相较而言略低于方法 3。而方法 1 的效能率仅为 36.26%。

### 2.2.4 经济性分析

方法 2 的工艺设备投资主要集中在天然气压缩机以及制冷机上,整体经济支出较低,经济效益较高。方法 1 所使用的设备较多,共包含两个脱水塔,一个冷却器,一个加热器以及一个循环气压缩机,因此经济支出较高,但整体仍略低于方法 3。尽管方法 3 在三种方案中工艺最为简便,但由于其所需使用的缓冲罐整体价格较高,因此其经济支出相较于方法 2 而言要高约 1.06 倍,经济性相对较差。

## 3 结语

综上所述,本文利用实际案例分析的方法探讨了水合物技术在非常规天然气分离以及储存工艺中的应用,在某些程度上揭示了水合物技术相较于传统工艺所具有的优势。但从整体层面而言,水合公寓仍存在一定问题,有待相关技术人员进行完善与解决。因此本文仅作抛砖引玉之用,希望在日后,能有同领域的研究人员就水合工艺的分离效果以及储存体系的经济性方面做持续研究。

### 参考文献:

[1] 张颖龙. 天然气水合物开采的微观分子动力学与宏观多物理场耦合研究 [D]. 济南: 山东大学, 2023.

### 作者简介:

郭晓琛(1990-), 山西晋中人, 男, 大专, 助理工程师, 研究方向: 燃气工程。