

天然气水合物生成及分解的工艺流程设计

付越¹ 陈树军² 陈保东¹ 邓子龙¹

(1. 辽宁石油化工大学机械工程学院 2. 上海交通大学制冷及低温工程研究所)

付越等. 天然气水合物生成及分解的工艺流程设计, 天然气工业, 2006, 26(3): 134-137.

摘要 天然气水合物技术可显著降低天然气储运费用, 提高天然气储运的经济性和安全性, 受到了工业界的普遍重视, 而设计研究高效的水合物生产工艺则是其工业化应用的基础。目前的天然气水合物工艺流程普遍存在着投资大、生产效率低、经济性差的缺点。为此, 从水合物的基本组成出发, 从降低能耗、优化水合物生成及分解的温度与压力、提高生成及分解的反应速率等方面对流程进行了设计; 进入水合物反应釜前, 水和天然气各自以一条支路流动; 水从上支路泵入反应釜, 而天然气则从下支路喷入反应釜; 反应釜内温度控制为 10℃, 压力控制为 5 MPa。综合考虑了各种分解方法的优缺点, 选用加注热水法作为水合物分解的激发方式。该流程是专为固态天然气储运技术而开发的, 具有成本低廉, 可以高效连续制备、分解固体天然气等优点。

关键词 天然气水合物 生成 分解 工艺流程 天然气 输送

天然气水合物 (NGH) 技术可以将天然气由气态转化成固态水合物形式, 使其便于储运以及重新转化为气态天然气。由于它显著降低了天然气储运费用, 提高了经济性和安全性, 故受到了普遍重视。

尽管具有上述优势, 但要真正实现 NGH 储运技术的工业化, 首先要解决投资大、生产效率低、经济性差等问题。因此 NGH 技术的工业化迫切需要开发设计新的工艺技术。正是在这一背景下, 笔者设计出了一种成本低廉, 高效动态连续生成、分解固体天然气的工艺流程。

一、稳定的 NGH 生成工艺流程设计

天然气的主要成分是甲烷及少量的乙烷、丙烷、丁烷, 另外还含有极少量的 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、 He 等, 其中有些成分对水合物的形成是不利的, 所以必须先净化。经过净化装置处理后的天然气中含有大量的甲烷和极少量的乙烷、丙烷^[1]。

NGH 的原始组分是水和天然气, 按质量通常含有 15% 的气体 and 85% 的水, 即气、水质量比为 1:6。考虑到反应釜内需要较高的压力, 而当水合物生成时釜内压力会大幅下降, 后续水合物生成所需的压力由压力调节器通过调节天然气进气量的大小来加以控制。因此应使天然气的进气量保持一定的剩余, 故在进料口将气、水质量比例控制为 1:5。

由水合物成核动力学研究知道^[2], 水合物的生成需要有结晶中心, 若有晶粒存在, 则能促进水合物的生长; 同时, 水合物的水分子之间是以氢键形成的, 预先在稍高于平衡温度的条件下, 把水和气体冷却一段时间有助于氢键的生成。因此设计将自来水作为原料水, 并用制冰装置将其冷却至冰水临界点 0℃, 生成冰水浆液, 然后用研磨机将形成的块状冰研磨为冰晶粒, 作为水合物生成的诱导晶粒, 控制冰水的质量比为 1:1, 再通过水泵将含有细小冰晶粒的水泵送至反应釜。根据水合物生成动力学的研究^[3], 表面活性剂能有效降低水—气界面的界面张力, 增快气体分子进入水气界面层的速率; 在一定的温度和压力下, 当表面活性剂十二烷基硫酸钠的浓度为 300 mg/L 时, 水气界面的界面张力最小, 进入水—气界面层的分子速率最大、数量最多。影响水合物生成速率的因素主要是水分子之间氢键的强弱, 增强水分子在体系中的氢键力将加速水合物的生长速率。由于表面活性剂中不含电负性很强的氧原子, 所以水中表面活性剂各离子的存在可以增强水分子之间的氢键力。又由于水合物成核的均相成核理论, 水合物临界晶核半径 $r_c = -2\sigma/\Delta g$, 其中 σ 指冰在水中的界面张力, 当加入表面活性剂降低了表面张力后, 水合物成核的临界晶核半径也会减小, 水合物晶核就会容易形成。因此, 向反应釜中喷洒

作者简介: 付越, 女, 1980 年生, 辽宁石油化工大学教师; 主要从事石油与天然气储运及管道的无损检测技术研究工作。
地址: (113001) 辽宁省抚顺市望花区丹东路西段一号。电话: (0413) 6864980。E-mail: fuyuefy@126.com

浓度为 300 mg/L 的十二烷基硫酸钠,水合物可快速高效地形成。

根据 van der Waals-Platteeuw 模型知道,客体分子的占有率越大,水合物就越趋于稳定,而由水合物形成气体分子直径及其与水合物笼直径之比结果可看出^[4],甲烷、乙烷、丙烷中,丙烷的占有率最大。由于天然气的主要成分是甲烷,若向其中补充一定量的丙烷,那么将大大提高生成的水合物的稳定性;同时由研究结果可知,在 0℃ 时丙烷生成水合物的压力较低,所以向甲烷中加入乙烷和(或)丙烷将降低水合物的生成压力,反应更易于进行。

Gudmundsson 等人^[5]配制了甲烷占 92% (摩尔分数,下同)、乙烷占 5%、丙烷占 3% 的天然气混合物进行试验,在各温度下的平衡压力如图1所示。

图1 天然气混合物的平衡曲线图

实验结论:天然气水合物可在 2~6 MPa 压力和 0~20℃ 温度下在搅拌器中生成。当容器中的气、水体系过冷到理论平衡线以下 4~5℃ 时,水合物生成。图1中 10℃ 时的平衡压力为 2.6 MPa,此时实际的水合物生成压力应为图1中 15℃ 时对应的压力,即 4.9 MPa。因此,设计向处理后的天然气中补充一定量的乙烷和丙烷,使乙烷占 5%,丙烷占 3%。考虑到压力越高越有利于水合物的生成,故适当提高反应釜的压力。然而,压力又不能定得太高,这一是考虑安全问题,二是考虑增压要增加成本,因此将本设计的反应压力定为 5 MPa。这样,无论气田天然气的组分如何变化,该套设备均能满足水合物的生成要求。对进入反应釜前的气体,包括补充加入的乙烷和丙烷,经过透平膨胀机使高压气体膨胀降低压力,使出口压力略大于 5 MPa 后进入一个稳压缓冲罐;同时获取膨胀过程中产生的冷量和功,膨胀过程中产生的冷量分为两部分,一部分为制冰装置提供冷量制冰,剩余的冷量与制冷装置来的冷量一起给反应釜提供冷量。膨胀过程中获得的功进行回

收,然后供给分解压缩机压缩气体。在缓冲罐内,将压力稳定在反应所需的压力上,然后通过换热器将气体升温至 20℃。在水合物生成过程中,3 个反应釜中放出的热量进行回收,给在水合物分解过程中的加热装置提供部分热量。图 2^[2]是在一定的条件下,不同降温时间下的不同温升幅度。从中可以看出,温度降得越快越有利于水合物的生成。由于设计一级反应釜中的温度为 10℃,故将换热器出口温度设计为 20℃,目的就在于要给反应创造一个温度陡降的环境,加速反应进程。

图2 降温时间和温升幅度的关系图

由水合物成核动力学的 Vysniauskas-Bishnoi 机理^[6],成核速率方程为:

$$r = k_r A_{gl} [H_2O]^{1/2} [M]^{1/3} \quad (1)$$

又由水合物生长动力学理论可知,水合物形成气的消耗速率为:

$$\frac{dn_g}{dt} = \frac{D^* A_{gl} (f_g - f_{eq}) \cosh \gamma - (f_b - f_{eq})}{\sinh \gamma} \quad (2)$$

式中: A_{gl} 表示气液接触面积。上两式均说明,增大气液接触面积能有效加快反应速率并加深反应程度,而物理搅动和气体紊流扰动都能增大气液接触面积,提高气、水混合效率。因此反应釜内设置搅拌器。将水合物从晶体表面移走,最低搅拌速率为 400 r/min^[7];据国外有关研究,一般搅拌速率控制在 600 r/min 以下,故将搅拌速率定为 500 r/min。为增加气体的紊流扰动,在气体入口处设计了喷嘴。

在一级反应釜中气体和水一般不能反应完全,因此需设计二、三级反应釜。为了不使后处理工序变得复杂,后 2 个反应釜的压力与温度与前 1 个保持同样的数值。由于在一级反应釜里已生成了水合物,水合物流入到二、三级反应釜中时,必然会携带大量的水合物晶种,这样使后面的反应釜更加快速、高效地形成水合物。经过 3 个反应釜后,水和气体基本完全反应。由于水合物形成是放热反应,在第三个反应釜中,水合物会大量、快速形成,所以它的温升幅度最大。制冷装置提供的冷量与透平膨胀机产生的冷量一起作用给反应釜,先进入第三级反应釜,再依次进入第二和第一级反应釜。由于一、二、

三级反应釜的温升呈递增趋势,所以采用冷量逆向流动有助于充分利用冷量。从三级反应釜出来的含有水合物、气体、水的混合物料进入大型三相分离器。分离出的少量纯水由分离器下部引出,由于这部分水有一种保持晶体结构的趋势,重新循环进入反应釜;对分离出的气体进行回收,重新循环利用;分离后得到的大量水合物进入冷冻罐。

Gudmundsson 等人用实验分别验证了在大气压力下和在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻库中储存的 NGH 的稳定性。图 3^[8] 是其试验结果。试验表明:储存在冷冻条件下的样品能够保持稳定。又由于一般工业冷冻设备的标准处理温度高于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$,故设置冷冻罐的储存温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于生成水合物的反应是放热反应,而从分离器到冷冻罐进一步冷却也要放出一部分热量,所以应将这些热量也

图 3 不同温度下各试验水合物释出的气体百分比图

加以回收,最终给分解设备中的加热装置提供热量。

冷冻罐中出来的 NGH 为便于储存与运输,要通过透平膨胀机使其压力降低到常压,然后进入储罐中。在常压、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,将储罐保持完全绝热,水合物就可保持稳定。稳定的 NGH 生成工艺流程图见图 4。

图 4 稳定的天然气水合物生成工艺流程图

二、稳定的 NGH 分解工艺流程设计

将天然气水合物储罐用车船运送到目的地后,需要进行分解。分解方法有化学试剂法、减压法、加注热水法、电磁加热法和微波加热法等。比较各种方法的优缺点后(表 1^[9]),选用加注热水法作为水合物分解的激发方式,并将加注热水的温度设计为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由水合物分解动力学可得其分解速率方程:

$$\frac{dn_H}{dt} = k_d A_g (f - f^{eq}) \tag{3}$$

式中: A_g 为表示液固接触面积。由式(3)可知,增大液固接触面积将有利于水合物的分解。液体的紊流扰动能增大液固的接触面积,所以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热水通过喷嘴进入混合器,促成液体的紊流扰动。同时,由水合物分解动力学研究得知,水合物在有抑制剂(盐、甲醇、乙二醇等)存在情况下分解速率形式为:

$$\frac{Q_d}{A_m} = \alpha (\Delta T_i)^b \tag{4}$$

有关实验表明^[10],当加入 50% (重量分数) 甲醇时,水合物固液平衡曲线向低温方向移动了 $25\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,从而使分解推动力 ΔT_i 增大,有利于水合物的分

表 1 各种天然气水合物分解方法的比较表

方 法	优 点	缺 点
化学试剂法	方法简单,使用方便	费用昂贵,作用缓慢,不宜在开采大洋水合物使用
减压法	不需要昂贵的连续激发,成本低	作用缓慢,效率低
加注热水法	作用速度较快	会造成热损失,效率低
电磁加热法	作用速度快	设备较复杂,需对很大面积进行加热,有一定的热浪费
微波加热法	作用速度快,设备简单,灵活性高	缺乏大功率的磁控管,技术难度大

解。因此,本设计向混合器中注入了甲醇,加速了水合物分解。水合物分解工艺流程图见图 5。

图 5 稳定的天然气水合物分解工艺流程图

水合物分解为天然气和水后,进入分离器进行分离。大部分水通过分离器的底部引出作为加热装置的部分原料水,这样可节省部分原料及部分能量;从分离器中出来的气体和少量水在干燥箱中先进行干燥,去除掉里面的少量水。因为压缩机中如果长期有水的话,会造成压缩机液击现象,这在工程实际中是不允许的。从干燥箱中出来的天然气再经过压缩机中进行压缩,压缩机从透平膨胀机中获取部分功,使气体达到用户使用的标准。最终,离气源较远的用户就能用到天然气了。

参 考 文 献

[1] 姚光镇.输气管道设计与管理[M].山东东营:石油大学出版社,1989:1-3,7.

[2] 刘芙蓉,王胜杰,等.冰—水—气生成天然气水合物的实验研究[J].西安交通大学学报,2000,34(12):66-69.

[3] 韩小辉,王胜杰,陈孝彦,等.表面活性剂加速天然气水合物生成实验研究[J].天然气工业,2002,22(5):90-93.

[4] 陈树军.水合物技术在天然气储运中的应用研究[D].辽宁抚顺:辽宁石油化工大学硕士学位论文,2005.

[5] GUDMUNDSSON J S. Storing natural gas as frozen hydrate[J]. SPE Production & Facilities, 1994(2):69-78.

[6] VYSNIAUSKAS A, BISHNOI P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. Chem Eng Sci, 1983, 38(7):1061-1072.

[7] 胡萃薇.稳定的天然气水合物制备工艺设计[D].四川成都:西南石油学院硕士论文,2002:24-29.

[8] GUDMUNDSSON J S. Natural gas hydrate-an alternative to liquefied natural gas[J].Petroleum Review, 1996(5):232-235.

[9] 李栋梁,樊栓狮.微波作用下天然气水合物分解的研究及应用[J].化工进展,2003,22(3):280-282.

[10] 孙志高,王如竹,樊栓狮,等.天然气水合物研究进展[J].天然气工业,2001,21(1):93-96.

(修改回稿日期 2005-12-02 编辑 居维清)