

天然气深冷分离装置中CO₂的 冻结计算

易希朗

(四川空气分离设备厂)

内容提要 本文从相平衡的热力学关系出发,利用P—R状态方程,建立了轻烃混合物中CO₂结晶的三相平衡模型,提出了低温下轻烃混合物中CO₂溶解度的通用计算方法,可精确计算天然气深冷分离装置中CO₂的冻结。还可用于计算轻烃混合物中重组分的固化。

目前,空气分离和天然气液化、分离是深冷技术最大的两个工业应用领域,而规模最大的又是天然气液化和透平膨胀机致冷分离装置。大多数天然气(油田气)中都含有CO₂,它的三相点温度是-56.6℃,天然气深冷分离装置操作温度达-75~-130℃。

从热力学观点,在过程温度低于-56.6℃时,都存在CO₂冻结的可能性。固体CO₂的积聚,将造成设备、管线、阀门的冻堵,妨碍装置的正常运行。因此,CO₂的冻结成了深冷分离装置工艺设计的限制因素之一。对CO₂-轻烃混合物这样的多元体系,通常无

数据与桑田的结论^[6]十分吻合,因此我们同意他用逸度来校正气相中的分压。其实从式中可清楚看出二者的函数形式是一致的。

因此更该关心的是固体CO₂在单一轻烃或轻烃混合物中的溶解度。这是很重要的。

其它

1.为简化讨论起见,本文仅描述了CH₄-CO₂体系的固体CO₂生成条件,这对基本上是CH₄、CO₂的脱甲烷塔顶是适用的,例如ISS或其它类似情况。当过程中有物流排出,CO₂因排出系统,脱甲烷塔的进料组成与原料气是不一致的,严格来说,本文估计的只是高限,与工艺计算是不等同的。

2.实际上,在工艺过程中脱甲烷塔顶很可能涉及CH₄-CO₂-C₂-C₃/C₄的多元体系。这个问题很复杂,远非本文所能包括,

参考文献

- [1] 潘光坦译 《气体加工工程数据手册》石油工业出版社 1984年
- [2] H.G Donnelly and D.L.Katz IEC, 46 (3), 511~517, 1954
- [3] GPA Research Report PR-10, Dr Fred Kurata, Lawrence, Kansas, Fed., 1974
- [4] K.G.登比 《化学平衡原理》(第四版) 化学工业出版社 1985年
- [5] 桑田 天然气中CO₂在深冷分离过程生成固体CO₂的条件探讨 《天然气工业》 1988年第2期

(本文收到日期 1987年10月20日)

现成的三相平衡数据可用, 需要从理论模型来计算CO₂的冻结。

国产透平膨胀机天然气深冷分离装置最低操作温度达到 -90℃^[1], 在工艺设计时, 我们是以液体甲烷中CO₂的溶解度数据来对CO₂的冻结作粗略估算的。幸好我们所遇到的是低CO₂含量的天然气和回收丙烷的装置, 使我们避开了这个困难。

随着我国天然气加工、利用的发展, 必将处理CO₂含量较高的天然气, 如胜利油田河口和华北油田都提出了这种需要。对这类装置, CO₂的冻结计算会强烈影响其工艺设计, 粗略的、过于保守的估算, 会导致工艺设计师为避免CO₂的冻结而设置预脱CO₂系统。它在装置总投资和操作费用方面都占很大比重, 这将大大影响装置的经济效益。因此, 迫切要求建立CO₂冻结的精确计算方法, 本文为解决这一问题, 建立了轻烃系统CO₂结晶气-液-固平衡的P-R模型, 提出了深冷分离装置中CO₂冻结计算的精确方法。

轻烃系统 CO₂ 结晶气-液-固三相平衡的热力学关系式

根据热力学理论, 气-液-固三相共存处于平衡的准则是:

$$f_{iS} = f_{iL} = f_{iV} \quad (1)$$

组分*i*在气相混合物中的逸度*f_{iV}*和液相中的逸度*f_{iL}*在热力学上与P-V-T之间有如下严格关系式^[2]:

$$RT \ln \frac{f_{iV}}{y_{iP}} = \int_0^P \left[\bar{V}_{iV} - \frac{RT}{P} \right] dp \quad (2)$$

$$RT \ln \frac{f_{iL}}{x_{iP}} = \int_0^P \left[\bar{V}_{iL} - \frac{RT}{P} \right] dp \quad (3)$$

利用任何一个对低温下轻烃系统准确的状态方程式, 即可由式(2)和式(3)确定*f_{CO₂V}*和*f_{CO₂L}*, 并计算气-液平衡条件*i_V* = *f_{iL}*。

作者认为, 当烃类溶剂中只有CO₂一个溶质组分, 即轻烃系统中只有CO₂结晶时, 所析出的固体可视为CO₂的纯晶体, 这一假定可适用于天然气深冷分离装置所处理的物料。因此, CO₂在固相中逸度*f_{CO₂S}*等于纯CO₂晶体在体系温度*T*和压力*P*下的逸度。在体系温度*T*和饱和蒸汽压力*P^o*下, 固相纯CO₂组分逸度等于平衡气相逸度

$$f_S^o = P^o \cdot \phi^o \quad (4)$$

压力对逸度的影响, 可由微分式的积分来计算。

$$(RT d \ln f = V dp)_T \quad (5)$$

由于固体的不可压缩性, 固体的摩尔体积与压力无关, 因此

$$\begin{aligned} f_{CO_2S} &= f_S^o \cdot \exp \frac{V_S(P - P^o)}{RT} \\ &= P^o \cdot \phi^o \exp \frac{V_S(P - P^o)}{RT} \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)中指数校正项称为Poynting校正因子, 是用以校正将固体CO₂由*P^o*压缩至*P*的影响。

在体系温度*T*下纯CO₂饱和气相的逸度系数

$$\ln \phi^o = \int_0^{P^o} \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dp \quad (7)$$

为一致性, 可应用与由式(2)和(3)计算*f_{CO₂V}*和*f_{CO₂L}*的同一个状态方程式, 由式(7)来计算*φ^o*。因而, 只要具有CO₂纯组分的蒸汽压数据和固相摩尔体积数据就可以计算*f_{CO₂S}*。

P-R平衡模型

P-R状态方程式是1976年由Peng, D. Y和Robinson, D.B.提出的, 它在SRK方程基础上作了一些改进。Stearns-roger公司提到他们用P-R相平衡程序计算CO₂的冻结, 但我们迄今未见到此程序的报道。本文亦采用P-R状态方程来建立轻烃

系统中CO₂结晶气—液—固平衡模型。Peng—Robinson所提出的状态方程式^[8]：

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (8)$$

对纯组分，式(8)中

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (9)$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r, \omega) \quad (10)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (11)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega \quad (12)$$

$$T_r = T/T_c \quad (13)$$

若令 $M = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (14)$

$$N = \frac{bP}{RT} \quad (15)$$

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (16)$$

P—R方程式的另一种形式可写为：

$$Z^3 - (1-N)Z^2 + (M-3N^2-2N)Z - (MN-N^2-N^3) = 0 \quad (17)$$

计算混合物的参数 a、b，采用混合规则

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad (18)$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad (19)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (20)$$

在文献^[3]中并未给出较完整的二元交互作用系数K_{ij}的数据，柏林技术大学热力学和装置研究所广泛收集已有的实验相平衡数据，由回归分析获得的P—R方程式的最佳K_{ij}值，可资应用。

利用P—R方程式，由式(2)和(3)可导出f_{iv}和f_{il}的计算式：

$$\ln \frac{f_{iv}}{P y_i} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-N) - \frac{M}{2\sqrt{2}N} \times \left\{ \frac{2 \sum_{j=1}^c x_j a_{ji}}{a} - \frac{b_i}{a} \right\} \times \ln \left(\frac{Z+2.414N}{Z-2.414N} \right) \quad (21)$$

$$\ln \frac{f_{il}}{P x_i} = \ln \frac{f_{iv}}{P y_i} \quad (22)$$

并由式(7)导出φ°的计算式

$$\ln \phi^\circ = Z-1 - \ln(Z-N) - \frac{M}{2\sqrt{2}N} \times \ln \left(\frac{Z+2.414N}{Z-2.414N} \right) \quad (23)$$

在体系温度T下CO₂的饱和蒸汽压用Antoine蒸汽压方程计算

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{C+T} = 22.5898 - \frac{3103.39}{T-0.16} \quad (24)$$

式中 P°—蒸汽压，mmHg；T—温度，K。

天然气分离装置中 CO₂ 的冻结计算

在天然气深冷分离装置中，原料天然气的烃露点总是高于CO₂的三相点，CO₂产生冻结时必定出现气—液—固三相共存的平衡状态。CO₂出现冻结的最可能部位是透平膨胀机出口和脱甲烷塔（或脱乙烷塔）顶部的几块塔板，这些部位是装置温度最低和CO₂浓度最高的部位。因此，装置的CO₂冻结计算往往只需要校核这些部位是否产生CO₂的固化。

如果从气—液平衡条件，计算所得到的f_{co₂L}（或f_{co₂V}）小于f_{co₂S}，则不会产生CO₂的固化，仅当

$$f_{co_2 S} \leq f_{co_2 L} \quad (25)$$

时，才存在CO₂的冻结。

但是，为了进一步提供过程物流离开CO₂冻结点的程度，需作液相中CO₂的溶解

度计算。如果从气-液平衡条件计算所得到的 f_{CO_2L} 小于 f_{CO_2S} , 则可按液相中 CO_2 浓度的增量 Δx_{CO_2} 以步长0.01~0.02%作迭代计算, 并于每次计算中使各烃组分之间保持定比例, 直至计算出的 f_{CO_2L} 等于 f_{CO_2S} , 则此时液相中 CO_2 浓度就等于体系压力 P 和泡点温度 T 下烃混合物中的 CO_2 溶解度。这个溶解度与液相中实际 CO_2 浓度之差就表示烃系统离开 CO_2 冻结点的程度, 从而得到了避免 CO_2 冻结的设计安全度的定量概念。

结 论

本文基于相平衡的热力学分析, 并利用 $P-R$ 状态方程式, 建立了低温下轻烃系统 CO_2 结晶的气-液-固平衡模型, 从而提出了精确计算天然气深冷分离装置中 CO_2 冻结的方法。所提出的方法还可以进一步普遍化, 用以计算轻烃混合物中重组分的固化。

符号: f ——逸度; P ——压力;
 T ——温度; R ——气体常数; V ——摩

体积; ϕ ——逸度系数; ω ——偏心因子。
下标: V ——气相; L ——液相; S ——固相; i ——混合物中组分 i ; CO_2 ——二氧化碳的性质; C ——临界点。

上标: o —— CO_2 纯组分的饱和性质。

参 考 文 献

- [1] 易希朗 《四川制冷》1987第1期 p.69
- [2] K.C.Chao, R.A.Greenkorn; Thermodynamics of Fluids an Introduction to Equilibrium Theory Marcel Dekker, INC, 1975.
- [3] Peng D.Y., Robinson D.B., Ind.Eng.Chem, Fun., Vol.15, No. 1, 1976, p.59
- [4] L.Oellrich, U.Plocker, Chemical Engineer Technique, 49 (1977), No.12, S.955
- [5] 童景山 李敬编著 《流体热物理性质的计算》清华大学出版社 1982年
(本文收到日期 1987年10月28日)

四川石油地质勘探开发研究院申请的三项专利

【本刊讯】该院根据钻井、试井、测井作业的需要, 研制成功可电传式钨加重杆、灌注泥浆微机控制仪和微机控制钻井仪等三项新仪器设备, 最近申报专利, 已被国家专利局受理。

可电传式钨加重杆具有单位长度重量大、可传输电信号、配重部分可接在电子传感器上和承受压力大等优点, 特别适用于高压油气水井、稠油井井下测试时配重。

灌注泥浆微机控制仪和微机控制钻井仪均由现代电子部件组成, 自动化程度高。前者具有井内液体溢漏量数字显示及声光报警、自动记录和控制起钻时泥浆灌注量、自动记录起出和井内余留钻杆数以及探测起钻过程中钻杆破裂等十多项功能, 适用于不同井深、不同钻具等钻井作业。后者能对卡钻、蹩钻、遇阻、吊打等现象进行声光报警, 并能防止顿钻、溜钻。它们是井控平衡钻井安全作业的必备仪器设备。

以上三项新仪器设备, 国内独创, 技术先进, 现场试验和生产应用表明, 各项功能均能满足生产要求, 有重大推广应用价值,

彭燕香

71 Briefly Discussing on the Distinguishing Standard of Phase State in $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ System and the Threshold of Generating Solid CO_2 at Low Temperature

This paper considers that the problem of generating solid CO_2 must be discussed on the premise of determining phase state. According to the model proposed by the author, the P-(CO_2 mol%)-T chart of $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ system at low temperature has been drawn to expound the distinguishing standard of phase state, and a corrected calculation of gas-solid equilibrium has been presented also.

Zhu Likai

74 Freezing Calculation of CO_2 in Natural Gas Deep Refrigerating Separation Equipment

Starting from thermal dynamics relation of phase equilibrium and using the P-R equation of state, the 3-phase equilibrium model of crystallization of CO_2 in light hydrocarbon mixture has been established. This paper proposes the general calculation method of CO_2 solubility in light hydrocarbon at low temperature. It can calculate the CO_2 freeze in natural gas deep refrigerating separation equipment and the solidification of heavy composition in light hydrocarbon mixture.

Yi Xilang

REFORMS AND MANAGEMENT

78 On the General and Specific Policies for Speeding Up the Development of Our Natural Gas Industry

Editor's note: on the basis of analyzing the situation of natural gas industry in China, its development policy is studied more thoroughly and systematically which has a practical significance and can be available for reference in formulating energy policy. We hope the parties concerned will bring on wide attention to it.

83 Improvement Opinions on Composite Evaluation Method of Technique and Economy

In this paper, the necessity of further improving this method is discussed and the improvement opinions are put forward. The composite evaluation method improved has still the quantity feature and original method's advantage, and it is more rational than the original one. Applying this method will provide reliable basis for construction project decision.

Liu Jianguo

EXAMPLE OF GAS WELL MANAGEMENT ON THE PRODUCTION FRONT

NEW TECHNIQUE AND TECHNOLOGY ABROAD NEWS IN BRIEF