

Modularized adsorption purification of natural gas on small scale LNG project

Cao Wensheng¹, Lu Xuesheng²

¹College of Mechanical Engineering, Jimei University, Xiamen, 361021, China

²Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Email: wscao@jmu.edu.cn; caows@163.com

Abstract: In the field of natural gas liquefaction, the small-scale natural gas liquefier has attracted more and more attention at home and abroad, due to its small volume, mobile transportation and quick start-up and shut-down, as well as being in skid-mounted package. The purified natural gas helps to reduce CO₂ emission and protect atmosphere environment. This paper put forward the concept of modularized adsorption purification of natural gas. The breakthrough curve of natural gas was measured in a layered column of molecular sieve 3A and 13X. The combination and scheme of the various adsorption modules were also optimized which adopt competitive adsorption theory. The adsorption order of the pretreatment module is dehydration - desulfurization - decarbonization, and regeneration order is decarbonization - desulfurization - dehydration. The pretreatment technique of modularized adsorption purification can meet the rigorous liquefaction requirement of natural gas for different producing areas and gas properties.

Keywords: small scale; LNG project; adsorption purification of natural gas; modularization

适合小型 LNG 装置的模块化天然气吸附净化

曹文胜¹, 鲁雪生²

¹集美大学机械工程学院, 厦门, 中国, 361021

²上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海, 中国, 200240

Email: wscao@jmu.edu.cn; caows@163.com

摘要:小型 LNG 装置体积小可撬装、机动运输、开停方便, 能对分散的天然气气田进行采集, 在我国具有战略价值。净化后的天然气对减少温室气体排放、保护大气环境具有重要意义。对于小型 LNG 装置, 建议采用分子筛吸附法脱水脱硫, 提出了预处理模块化的概念。试验测定了天然气在复合吸附床(3A+13X 分子筛)上的动态吸附曲线, 采用竞争吸附理论对各吸附模块进行了优化组合与配置。预处理模块的吸附顺序一般为“先脱水再脱硫最后脱碳”, 而脱附顺序为“先脱碳再脱硫最后脱水”。对于不同产地不同气质的天然气, 预处理模块化工艺可以适应对各种气源进行液化的苛刻要求。

关键词: 小型; LNG 装置; 天然气吸附净化; 模块化

1 引言

小型天然气液化技术是近年来国际上研究的一个热点, 随着 LNG 应用的不断发展, 小型天然气液化装置可以在很多领域发挥其灵活、机动的优点。例如: 用于开发边远零散小气田、油井残气、石油伴生气及沼气等多种气源, 作为 LNG 汽车燃料补给站设备或小型管网的调峰装置。

由于天然气是一种混合气体, 液化前的预处理非常重要。作为小型 LNG 装置的原料气, 原料

气的预处理尤为重要和更具难度。例如, 如果进入小型 LNG 装置的原料气是直接从气井中出来的气体, 其杂质含量将更高。天然气的预处理是指脱除天然气中的硫化氢、二氧化碳、水分、重烃和汞等杂质, 以免这些杂质腐蚀设备及在低温状态下产生冻结而堵塞阀门和管道。净化后的天然气对减少温室气体排放、保护大气环境具有重要意义。

小型液化装置的应用范围与基本负荷型和调峰型 LNG 装置有很大的区别。考虑到小型 LNG 装置对尺寸的严格要求, 因此天然气预处理流程不能完全遵循传统的基本负荷型和调峰型 LNG

曹文胜, 男, 博士, 副教授. 集美大学博士科研启动基金.

工厂设计原则。在这里,要充分考虑安装尺寸的特殊要求,综合考虑成本、效率、寿命和经济性。传统的预处理流程包含脱水、脱硫和脱汞三个工序,是充分考虑了天然气的大流量和经济性指标的,由于大中型 LNG 装置对预处理设备的安装尺寸不需要严格控制,因此,所有的预处理方法(主要是吸收法和吸附法)都可以作为预选方案。但是小型 LNG 装置就必须考虑所有设备的模块化并能撬装,用卡车运输机动部署。此外,小型 LNG 装置的要求机动灵活、开停方便,尤其是作为调峰功能用装置,运行很可能是非连续的。从这一点看吸收法显然不适合,而吸附法可以间歇地工作,很适合小型 LNG 装置的工作要求。

2 预处理模块化

为了提高干燥和净化流程的技术经济性和热力学效率,在一个系统中同时吸附不同的组分,即多用途的组合式吸附是一种有效的方法。因为很难找到一种吸附剂能同时吸附所有非目标组分,并达到预定的净化要求,所以可以选择不同的吸附剂加以组合,其中每一种吸附剂选择吸附一种或几种杂质。基于这样思路和设计思想,作者提出预处理模块化的概念。

所谓预处理模块化,是指针对不同的原料气所具有的气质特性,选用若干个吸附模块进行组合,成为复合吸附塔。比如,中原油田文 23 气田 1 号集气站外输气含有饱和水和 CO_2 , 但不含 H_2S , 所以可以选用 4A 分子筛模块和 13X 分子筛模块组合成复合吸附塔,对原料气进行脱水和脱 CO_2 。预处理模块具有针对某一种或某几种杂质选择吸附的功能,比如: 3A 分子筛模块只负责脱除水分; 4A 分子筛模块可以脱除水分和 H_2S 、 CO_2 , 但主要脱除水分; 13X 分子筛模块也可以脱除水分、 H_2S 和 CO_2 , 但主要脱除 H_2S 和 CO_2 ; HgSIV 分子筛模块,可脱除汞至 0.01 mg/m^3 ; COSMIN 105A 分子筛模块,在对含有硫化氢的天然气进行干燥时可最大限度地降低硫醇的生成,且很稳定;三叶状分子筛模块,用在大流速干燥器中可降低压降 29%,从而减少压缩能耗、缩小设备体积、降低投资成本;粗孔硅胶模块,可设在吸附床进口处,作为吸附剂保护层。

3 分子筛的吸附性能

分子筛的吸附性能可用穿透曲线来表征。穿透曲线是指一个最初干净的吸附床对一恒定组成流出物应答的特性曲线。穿透曲线的形状和宽度是设计吸附装置和其他循环分离过程的重要参数。当气体流过干净床层,由于吸附剂对气体的

吸附以及气体轴向扩散和传质阻力的综合影响,出口气体的浓度相对于进口浓度有一个滞后,穿透曲线便是对这一滞后的记录,从中可以获得有关吸附平衡的信息,而滞后的离散程度说明了吸附动力学和吸附床中轴向混合等情况。

穿透曲线可以反映吸附剂各种特性对分离性能的影响,包括吸附组分在吸附剂上的吸附平衡性质及吸附组分在吸附剂颗粒内外的传递性质,另外还反映了床层内的流动特性,这也是常用测定穿透曲线的方法来初步评价吸附剂分离性能的原因。

不同吸附剂的穿透容量有较大的差别,相同吸附剂在不同测试条件下的穿透容量也有所不同。

吸附分离过程可分为两大类:一类是吸附和再生交替进行的循环间歇系统,另一类是吸附剂和气流逆流接触连续流动系统。

传统的吸附分离操作多采用循环间歇系统,它适用于分离系数高且传质速率大的物系。对于分离系数和传质速率都较低的难分离物系则选用连续逆流接触的方法,但这种方法需要吸附剂的循环流动。

天然气预处理主要研究烃类与水、硫化氢及二氧化碳等杂质的分离。由于水和硫化氢是极性分子,而甲烷是非极性分子,它们之间的分离系数较高,又出于对操作的简单适用性的考虑,故选用循环间歇系统。二氧化碳是极性键形成的直线型非极性分子,与水和硫化氢相比,三者对吸附剂表面的吸附力大小顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2$ 。

4 吸附模块的优化配置

针对不同产地不同气质的天然气,模块化的复合吸附工艺可以满足对各种气源进行液化的苛刻要求。当气源气质改变时,只需要更换复合吸附流程中某一个或者几个预处理模块即可,对气源的适应弹性大,对原料气处理质量的可控性强。

分子筛具有晶体的结构和特征,表面为固体骨架,内部是孔穴,孔穴之间有孔道相互连接,分子经过孔道。由于孔穴的结晶性质,分子筛的孔径分布非常均一。分子筛依据其晶体内部孔穴的大小对分子进行选择性吸附,也就是吸附一定大小的分子而排斥较大的分子,因而被形象地称为“分子筛”。

分子筛吸附或排斥的功能还受到分子的电性影响。因此,合成沸石是根据分子的大小和极性来选择吸附的,这也是分子筛分离的基础。

根据预处理模块化的概念,一个吸附模块只负责脱除一种杂质组分,这样做的优点在于当原

料气的杂质组分发生变化时，只需要更换发生变化的组分吸附模块即可。这个组分变化包括组分增加或消失，以及组分浓度增减两种情况。

要做到一个吸附模块只负责脱除一种杂质组分，就必须解决“吸附竞争”的问题。比如水、硫化氢和二氧化碳，它们在吸附剂表面的吸附力大小依次为 $H_2O > H_2S > CO_2$ ，所以要同时脱除它们就必须先脱水，再脱硫化氢，最后脱二氧化碳。不要指望只采用一种吸附剂就能把三者一起脱除，因为吸附力强的组分会显著影响吸附力弱的组分的吸附效果，这种影响可以从分子筛脱除潮湿与干燥甲烷气中 H_2S 的试验中得出。这就存在吸附模块如何组合的问题。

脱水吸附剂建议采用 3A 分子筛。因为 3A 分子筛的孔径很小，它只吸附水分，不吸附天然气中其它的分子，当然也不吸附硫化氢和二氧化碳。4A 分子筛可吸附硫化氢和二氧化碳，但由于水的存在导致吸附竞争而使两者的吸附量大为减少。但就吸附剂的专一性而言，3A 分子筛无疑是脱水的最佳选择。

水分被脱除之后，接着就要脱硫化氢。脱硫化氢的吸附剂建议采用 RK-38 分子筛，因为它专门用于工业上天然气的脱硫（去除 H_2S 和硫醇）。由于水分已经脱除干净，所以不存在水和硫化氢的吸附竞争问题。

脱掉硫化氢以后，就只剩下二氧化碳杂质了。脱二氧化碳的吸附剂建议采用 13X 分子筛。虽然二氧化碳分子的直径很小，但由于是非极性分子，所以吸附力较弱。13X 分子筛的孔径很大，大孔穴可以容纳更多的二氧化碳分子。

原料气通过以上三个吸附模块的顺序依次为：3A 分子筛 → RK-38 分子筛 → 13X 分子筛，如图 1 所示。当某个杂质组分消失时，按照这个排列顺序拆掉相应的模块即可。当杂质组分增加时，首先要分析该组分的吸附力大小，然后根据吸附竞争的原则来排列模块顺序。

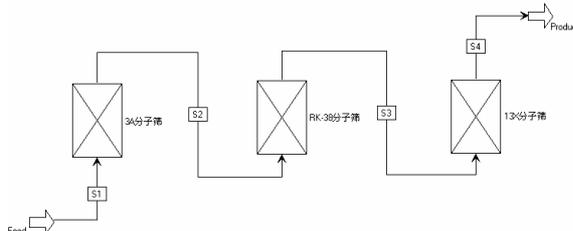


Figure1. Combination sequence of adsorption modules
图 1 吸附模块的组合顺序

至于杂质组分浓度增减的问题，需要重新对各个吸附模块进行工艺计算。

5 模块化复合吸附试验

模块化吸附床的配置见图 2 和图 3。吸附床 1 中装入 3A-EPG 分子筛，吸附床 2 装入 13X-PG 分子筛，全开 V-1、V-3 和 V-5，关闭 V-2 和 V-4。3A 分子筛模块主要脱除水分，13X 分子筛模块主要脱除 CO_2 。

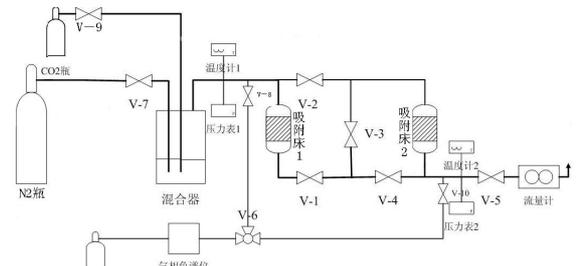


Figure2. Flow chart of tester
图 2 复合吸附试验装置流程图



Figure3. Picture of tester
图 3 复合吸附试验装置实物图

图 4 为原料气在 3A 分子筛模块和 13X 分子筛模块上的透出曲线。

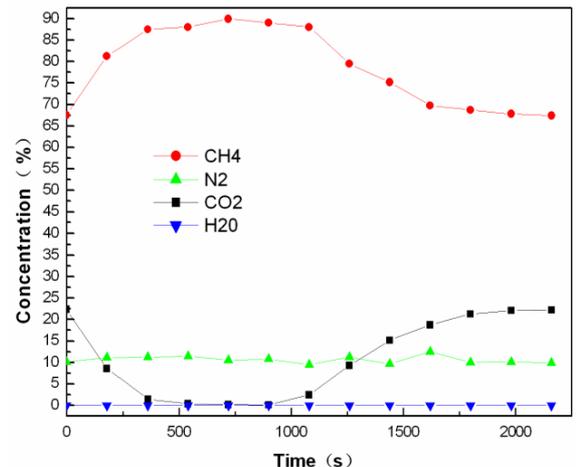


Figure4. Breakthrough curve of 67.2% CH_4 / 10% N_2 / 22% CO_2 / 0.8% H_2O in the multiple adsorption beds
图 4 67.2% CH_4 / 10% N_2 / 22% CO_2 / 0.8% H_2O 在复合吸附床上的透出曲线

3A-EPG: 0.96kg; 13X-PG: 0.93kg; 吸附颗粒半径 (grain radius): 1mm; 吸附床内径 (inside diameter of bed): 0.1m;

3A 分子筛吸附床长度 (3A bed length): 0.2m; 13X 分子筛吸附床长度 (13X bed length): 0.2m;
 温度 (temperature): 298K; 床层压力 (bed pressure): 0.3MPa (绝压 absolute pressure); 原料气流量 (feed flow rate): 30L/min (标准状态 standard state)

从图 4 可以看到, 试验开始阶段 CO_2 含量显著减少, 随后趋于稳定并达到最低值, 吸附平衡后开始穿透直至完全穿透分子筛。 CH_4 和 N_2 均直接透出。天然气的有效成分是 CH_4 , 所以 CH_4 的透出时间越短则损失量越少, 吸附剂的分离系数越高, 性能越好。 H_2O 和 CO_2 在分子筛表面的吸附作用力大小不同 ($\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2$), 会产生吸附竞争。 H_2O 将置换已被吸附的 CO_2 , 而使 CO_2 的吸附峰面向前推, 所以 H_2O 必须在吸附 CO_2 之前完全除掉, 这也是 3A 分子筛前置于 13X 分子筛的原因。

试验数据表明, 预处理模块化理论适用于天然气的脱水脱硫, 吸附阶段的 H_2O 和 CO_2 含量均满足天然气预处理指标。

6 结论

对于不同产地不同气质的天然气, 预处理模块化工艺可以适应对各种气源进行液化的苛刻要求。当气源气质改变时, 只需要更换预处理流程

中某一个或者几个预处理模块即可, 对气源的适应弹性大, 对原料气处理质量的可控性强。

预处理模块的吸附和脱附顺序应合理有效。一般地吸附顺序为“先脱水再脱硫最后脱碳”, 而脱附顺序相反为“先脱碳再脱硫最后脱水”。

测定了天然气在复合吸附床 (3A+13X 分子筛) 上的动态吸附曲线, 采用竞争吸附理论对各吸附模块进行了优化组合与配置。试验数据表明, 预处理模块化理论适用于天然气的脱水脱硫。

References (参考文献)

- [1] Gu Anzhong etc, Liquefied Natural Gas Technology. Beijing: China Machine Press, 2004 (Ch).
顾安忠等, 液化天然气技术. 北京: 中国机械出版社, 2004.
- [2] Cao Wensheng etc, Parameter comparison of two small-scale natural gas liquefaction processes in skid-mounted packages[J], Applied Thermal Engineering, 2006(6), P1290-1295.
- [3] Cavenati Simone etc, Separation of CH_4 / CO_2 / N_2 mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas[J], Chemical Engineering Science, 2006(6).
- [4] Kikkinides E.S. etc, Natural gas desulfurization by adsorption: Feasibility and multiplicity of cyclic steady states[J], Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995.
- [5] Tezel F.H., Apolonatos G., Chromatographic study of adsorption for N_2 , CO and CH_4 in molecular sieve zeolites[J], Gas Separation & Purification, 1993(3).