

LNG 工厂冷箱堵塞问题解决方案研究

钟志良 汪宏伟 白宇恒 孙 林

中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司,四川 成都 610041

摘 要:冷箱作为液化天然气(LNG)工厂生产环节中不可缺少的核心设备,其运行状况的好坏关系到整个 LNG 工厂的安全生产。由于原料气气质变化,天然气重组分增加,加上冷箱板翅式结构流道狭窄的特点,极易出现流道堵塞问题。针对 A 工厂冷箱堵塞问题进行分析,研究提出可行性解决方案。对 LNG 工程项目建设,提出建设性意见,对 LNG 工程建设及装置生产具有参考价值。

关键词:LNG;冷箱;重烃;流道堵塞;解决方案

DOI:10.3969/j.issn.1006-2013.05.007

0 前言

近年来液化天然气项目发展迅速^[1-2]。作为一种优质、清洁的能源,液化天然气广泛应用于城市公交和重型卡车,对改善城市空气质量、节能减排具有重大意义。目前国内生产运行的 LNG 工厂中,原料气气质组成发生变化是较为常见的问题,原有的工艺设计无法有效脱除重烃组分,重烃随着天然气进入冷箱。目前国内 LNG 项目冷箱普遍采用紧凑、轻巧、高效的板翅式结构,随着天然气冷却液化过程,苯以及苯衍生物为主的环状芳香烃凝固并堵塞冷箱狭窄的流道,轻则导致工厂停产,重则出现安全事故^[3-4]。通过对国内某 LNG 工厂(以下简称 A 工厂)生产运行中冷箱堵塞案例进行分析,提出了 LNG 装置防止冷箱堵塞的设计及事故解决方案,对 LNG 工程项目建设及工厂事故处理具有参考意义。

1 冷箱堵塞情况

A 工厂 LNG 装置生产线于 2012 年 4 月投产并达到满负荷生产能力,装置连续稳定运行至 2012 年 8 月底,之后装置因冷箱天然气通道低温堵塞出现多次非正常停车,给工厂带来一定的经济损失并严重威胁装置安全运行。

堵塞发生在冷箱天然气通道下部的 a、b、c 三处(见图 1),其中以 b 处堵塞造成非正常计划停车次数最多。

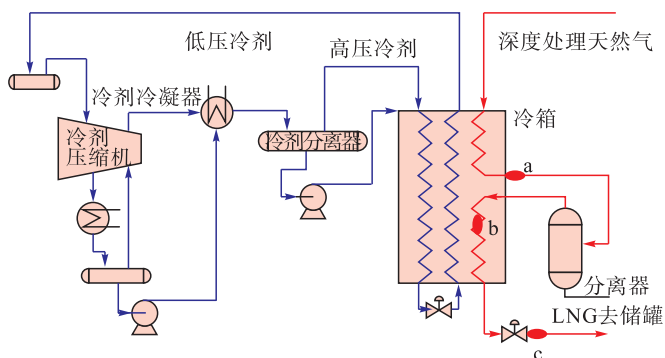


图 1 A 工厂 LNG 装置冷箱堵塞示意图

具体情况有以下几点。

1.1 a 处过滤器发生堵塞

表现为该过滤器处的压降明显增加,产品 LNG 去储罐的流量明显减少,此时冷剂制冷温度和产品 LNG 的出冷箱温度正常,换热器下部 b 处压力降正常,但随着时间的推移,制冷端的温度下降,LNG 产品端温度下降。在不操作的情况下,随着时间的推移,该过滤器的压降在增加到满量程(0.3 MPa)数小时后,过滤器压降又会下降到正常水平,但同时能观察换热器下部 b 处压力降有增加趋势。

1.2 b 处换热器流道发生堵塞

主要表现为 b 处压力降有明显增加趋势,冷剂的制冷温度和产品 LNG 的冷端温差明显增加,同时产品段 LNG 去储罐的流量减少。

收稿日期:2013-05-12

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(2011ZX05059)

作者简介:钟志良(1971-),男,四川隆昌人,工程师,硕士,主要从事天然气加工、深冷工程设计及项目管理工作。

表1 原料气质量要求

| 杂质组分 | 允许含量 | 杂质组分 | 允许含量 |
|------------------|--|------------------|---|
| H ₂ O | $<0.1 \times 10^{-6}$ | 总硫 | $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| CO ₂ | $<50 \times 10^{-6}$ | 汞 | $<0.01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| COS | $<0.1 \times 10^{-6}$ | H ₂ S | $3.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| 芳烃类 | $<1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ | 重烃 | $<70 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ |

表2 烃类组分物理性质及满足天然气液化的杂质含量要求

| 组分 | 分子量 | 沸点 / ℃ | 凝固点 / ℃ | LNG 含量要求 |
|--------------------|---------|-----------|------------|---|
| N ₂ | 28.013 | -195.80 | -209.90 | $<1\%^{**}$ |
| CO ₂ | 44.010 | -78.50 | -56.60 | $<50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}^{**}$ |
| H ₂ S | 34.080 | -85.55 | -60.35 | $<4 \times 10^{-6}$ |
| 甲烷 | 16.043 | -161.49 | -182.48 | — |
| 乙烷 | 30.070 | -88.63 | -183.27 | — |
| 丙烷 | 44.079 | -42.07 | -187.69 | — |
| 正丁烷 | 58.124 | -11.73 | -159.60 | — |
| 异丁烷 | 58.124 | -0.50 | -138.35 | $<2\%$ |
| Neo-C ₅ | 72.151 | 9.50 | -16.55 | $<5 \times 10^{-6}$ |
| 正戊烷 | 72.151 | 27.85 | -159.90 | — |
| 异戊烷 | 72.151 | 36.07 | -129.72 | $<0.1\%$ |
| 正己烷 | 86.178 | 68.74 | -95.35 | $<0.5\%$ |
| 甲基环戊烷 | 84.162 | 71.81 | -142.46 | — |
| 苯 | 78.151 | 80.10 | 5.53 | $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}^{**}$ |
| 环己烷 | 84.162 | 80.74 | 6.55 | $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}^{**}$ |
| 甲苯 | 92.141 | 110.63 | -94.91 | — |
| 乙苯 | 106.169 | 136.19 | -94.98 | — |
| 对二甲苯 | 106.169 | 138.85 | 13.26 | — |
| 间二甲苯 | 106.169 | 139.10 | -47.87 | — |
| 临二甲苯 | 106.169 | 144.41 | -25.18 | — |
| n-C ₇ | 100.206 | 98.43 | -90.61 | — |
| n-C ₈ | 114.233 | 125.67 | -56.80 | — |
| n-C ₉ | 128.260 | 150.79 | -53.52 | — |
| H ₂ O | 18.01 | 100.00 | 0.00 | $<0.5 \times 10^{-6}$ |
| 汞 | | | | $<0.01 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ $<10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ |

注 * 不同项目对指标要求有差异;** 取决于总和。

出现该情况后一般需要调整液化装置操作参数使冷箱底部换热器的温度上升到 $-130 \text{ }^\circ\text{C} \sim -90 \text{ }^\circ\text{C}$,使 b 处压力降回归正常而恢复生产;但有时装置必须停车,通过加温解冻才能使装置恢复正常生产。2012 年 8 月至 11 月多次都因冷箱下部堵塞导致停工,冷箱复热解堵后才恢复生产。

1.3 c 处 LNG 产品管线节流阀堵塞

主要表现为产品管线 LNG 去储罐的流量下降,此时 a 处及 b 处的压力降正常,冷剂的制冷温度和产品 LNG 的冷端温度差正常。随着时间推移,伴有冷箱过冷段积液、制冷端温度下降的现象。工厂解决办法一般采取将产品节流阀前后的放空阀或旁通阀开通一定时间来恢复生产。

2 冻堵原因分析

2.1 满足天然气液化的杂质脱除要求

天然气液化前,必须将原料气中的 H₂S、CO₂、H₂O、汞及重烃等脱除^[5],以避免 CO₂、H₂O、重烃在低温下冻结而堵塞设备和管线,H₂S、有机硫、汞等产生腐蚀。表 1 列出了满足 LNG 生产要求的原料气中最大允许杂质含量。

表 2 列出各烃类组分的沸点、凝固点以及 LNG 工程设计领域某国际知名公司为满足天然气液化条件对原料气杂质的含量要求。可以看出,除 H₂O、CO₂ 外,常见的引起低温堵塞的因素还包括苯、环己烷、新戊烷、苯的衍生物等。

表3 进冷箱前天然气中 C₆~C₉组分检测结果

| 组分 | 摩尔分数 x/(%) | 组分 | 摩尔分数 x/(%) |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| 2,2-二甲基丁烷 | 0.001 7 | 顺-1,3-二甲基环戊烷 | 0.000 0 |
| 环戊烷 | 0.000 4 | 反-1,3-二甲基环戊烷 | 0.000 1 |
| 2-甲基戊烷 | 0.001 0 | 反-1,2-二甲基环戊烷 | 0.000 1 |
| 3-甲基戊烷 | 0.000 7 | 正庚烷 | 0.000 7 |
| 正己烷 | 0.002 0 | 甲基环己烷 | 0.000 5 |
| 2,2-二甲基戊烷 | 0.000 2 | 2,2-二甲基己烷 | 0.000 1 |
| 甲基环戊烷 | 0.000 2 | 2,4-二甲基己烷 | 0.000 0 |
| 2,4-二甲基戊烷 | 0.000 1 | 3,3-二甲基己烷 | 0.000 0 |
| 2,2,3-三甲基丁烷 | 0.000 1 | 甲苯 | 0.000 1 |
| 苯 | 0.001 6 | 2-甲基庚烷 | 0.000 0 |
| 3,3-二甲基戊烷 | 0.000 2 | 3-甲基庚烷 | 0.000 0 |
| 环己烷 | 0.000 8 | 顺-1,3-二甲基环己烷 | 0.000 0 |
| 2-甲基己烷 | 0.000 2 | 2,2,4,4-四甲基戊烷 | 0.000 0 |
| 2,3-二甲基戊烷 | 0.000 1 | 正辛烷 | 0.000 1 |
| 1,1-二甲基环戊烷 | 0.000 1 | 正壬烷 | 0.000 0 |
| 3-甲基己烷 | 0.000 2 | — | — |

表4 低温分离器出口天然气中C₆~C₉组分检测结果

| 组分 | 摩尔分数 x/(%) | 组分 | 摩尔分数 x/(%) |
|--------------|---------------|------------------|---------------|
| 2,2-二甲基丁烷 | 0.024 1 | 反,顺-1,2,4-三甲基环戊烷 | 0.000 1 |
| 环戊烷 | 0.005 2 | 3,3-二甲基己烷 | 0.000 6 |
| 2-甲基戊烷 | 0.015 1 | 反,顺-1,2,3-三甲基环戊烷 | 0.000 1 |
| 3-甲基戊烷 | 0.010 7 | 2,3,4-三甲基戊烷 | 0.000 1 |
| 正己烷 | 0.032 8 | 甲苯 | 0.002 4 |
| 2,2-二甲基戊烷 | 0.003 9 | 2,3-二甲基己烷 | 0.000 2 |
| 甲基环戊烷 | 0.003 7 | 2-甲基庚烷 | 0.000 9 |
| 2,4-二甲基戊烷 | 0.002 0 | 4-甲基庚烷 | 0.000 2 |
| 2,2,3-三甲基丁烷 | 0.001 2 | 3-甲基庚烷 | 0.000 6 |
| 苯 | 0.021 5 | 顺-1,3-二甲基环己烷 | 0.000 7 |
| 3,3-二甲基戊烷 | 0.003 9 | 反-1,4-二甲基环己烷 | 0.000 2 |
| 环己烷 | 0.013 8 | 2,2,4,4-四甲基戊烷 | 0.000 4 |
| 2-甲基己烷 | 0.003 9 | 反-1-乙基-2-甲基环戊烷 | 0.000 1 |
| 2,3-二甲基戊烷 | 0.001 4 | 反-1,2-二甲基环戊烷 | 0.000 2 |
| 1,1-二甲基环戊烷 | 0.001 4 | 正辛烷 | 0.001 9 |
| 3-甲基己烷 | 0.004 1 | 顺-1,2-二甲基环己烷 | 0.000 1 |
| 顺-1,3-二甲基环戊烷 | 0.000 5 | 正丙基环戊烷 | 0.000 3 |
| 反-1,3-二甲基环戊烷 | 0.000 4 | 2,6-二甲基庚烷 | 0.000 1 |
| 3-乙基戊烷 | 0.000 4 | 2-甲基-3-乙基己烷 | 0.000 1 |
| 反-1,2-二甲基环戊烷 | 0.000 9 | 3,5-二甲基庚烷 | 0.000 1 |
| 2,2,4-三甲基戊烷 | 0.000 3 | 甲基苯 | 0.000 1 |
| 正庚烷 | 0.011 0 | 间二甲苯 | 0.000 1 |
| 甲基环己烷 | 0.001 8 | 4-甲基辛烷 | 0.000 1 |
| 2,2-二甲基己烷 | 0.000 7 | 2-甲基辛烷 | 0.000 1 |
| 乙基环戊烷 | 0.000 2 | 3-甲基辛烷 | 0.000 1 |
| 2,5-二甲基己烷 | 0.000 2 | 顺-1-乙基-3-甲基环己烷 | 0.000 1 |
| 2,4-二甲基己烷 | 0.000 6 | 正壬烷 | 0.000 6 |

2.2 A工厂LNG装置天然气中杂质分析

A工厂的原料气来自于管网天然气,经脱碳、脱水、脱汞后进入液化装置,在冷箱中换热天然气冷却到-160℃获得产品LNG。从天然气的组分看,常见的LNG低温堵塞的天然气组分是H₂O和CO₂,一般LNG装置需控制H₂O含量≤0.1×10⁻⁶,CO₂含量≤50×10⁻⁶[6]。但在A工厂LNG装置堵塞时,在线的天然气H₂O和CO₂分析仪指示正常,用Dragon tube和实验室比对分析,H₂O和CO₂含量仍正常。

为此,对进冷箱前深度净化后的天然气和低温分离器分离后的天然气进行取样检测,其结果见表3~4,可以看出该天然气组分中苯(苯衍生物)、环己烷是引起堵塞的主要因素。

由表5可知,A工厂LNG装置冷箱中的天然气含有大量的C₆~C₉重烃及苯,远远超出天然气液化对重烃组分含量的要求。同时,从工艺设计看,因该装置脱重烃设施仅设置了一台重烃分离器,设计参数为5.2 MPa·g,-60℃。脱重烃措施过于简单,该操作状态下,天然气中的苯、环己烷及重烃脱除不彻底,导致冷箱冻堵。

表5 冷箱天然气液化时重烃含量允许值与操作工况对比表

| 名称 | 凝固点/ ℃ | 液化装置对含量 的要求 | 表4中重组 分数据 | 备注 |
|-----|-----------|---|----------------------|------|
| 苯 | 5.53 | 1×10 ⁻⁶ ~10×10 ⁻⁶ | 215×10 ⁻⁶ | 严重超标 |
| 环己烷 | 6.55 | 1×10 ⁻⁶ ~10×10 ⁻⁶ | 138×10 ⁻⁶ | 严重超标 |

3 解决堵塞的方案分析

针对A工厂LNG装置堵塞的实际情况,可以判断进冷箱的净化天然气中的苯、环己烷严重超标,而分离措施简单,不能达到有效分离要求,即使经过重烃分离后,天然气中的苯、环己烷含量仍然很高,在进一步液化中导致冷箱的板翅式通道堵塞。

目前,A工厂降低低温分离器分离温度和压力,增加低温分离器的排放量,使易堵塞组分被低温分离出装置,同时控制中点温度的波动,手动控制来冷箱天然气。该措施可暂时缓解堵塞问题,但装置能耗大幅增加,操作难度加大,时间稍长,冷箱仍然会发生堵塞。

由于板翅式换热流道狭窄易堵,必须彻底脱除原料天然气中的杂质。脱除天然气中的重烃并达到天然气液化要求,以彻底解决LNG工厂中装置设备堵塞问题,表6列出了常见的天然气脱重烃工艺方案。

通过表6天然气脱重烃工艺方案对比分析,方案1~3在项目建设初期的设计阶段,可根据原料气及可能发生的变化选择并优化重烃脱除工艺,方案4为已建工厂中出现重烃堵塞问题时的权宜对策。

表6 天然气脱重烃工艺方案

| 方案 | 解决措施 | 具体内容 | 特点及使用情况 |
|----|------------------|--|--|
| 1 | 硅胶吸附法 | 分子筛脱水装置出口增设硅胶吸附床,两塔流程,一塔吸附,一塔再生冷吹。 | 仅适用于重烃含量小于 200×10^{-6} 的天然气,该法在宁夏某 LNG 工厂使用,但效果不佳 |
| 2 | 重烃洗涤法 | 在重烃分离器后增加洗涤塔,从冷箱液化段抽出天然气通道中更低温度的凝液,注入塔顶洗涤天然气的苯和重烃。 | 适用于重烃较多的工况,该法应用于湖北某 LNG 工厂及吉林某 LNG 工厂 |
| 3 | 洗涤法(吸收溶剂) | 在重烃分离器后增加洗涤塔,利用相似相容原理,采用特殊的吸收溶剂洗涤天然气中的苯、重烃组分。 | 该法应用于延安某 LNG 工厂 |
| 4 | 降低分离温度及压力,优化操作方法 | 通过降低重烃分离器操作压力,使重烃分离温度降低,操作压力由原设计值 5.2 MPa 降低至 3.0 MPa,操作温度由原来的 $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$,可暂缓冷箱冻堵问题。 | 以牺牲能耗来解决冷箱堵塞问题,仅作为工厂解堵的权宜之计 |

对于 A 工厂液化装置冷箱堵塞问题,方案 4 优化操作法是不需要对装置进行改造的实施方案,通过调节重烃分离器入口调压阀的操作压力,降低重烃分离器出口温度,办法比较简单。但该法解决堵塞问题的同时却提升了 LNG 生产成本。虽然 A 厂现在采用该法,但这不是长期解决堵塞问题的最佳方案。

方案 1 是针对原料天然气为重烃(C_5^+)组分少(小于 200×10^{-6})的管网气及气田气,对原料气重烃变化的适应性差,应用领域有限。

方案 2 是目前天然气脱重烃比较常用并且成熟的工艺方案,但目前冷箱天然气通道无法新增开口,该方案目前无法实施。

方案 3 采用吸收剂洗涤,在重烃分离器后面增加洗涤塔,利用相似相容原理,用低温洗涤剂与天然气逆向接触,脱除重烃后的天然气重新回到冷箱,适合 A 厂改造,设备仅增加洗涤塔、洗涤罐和洗涤剂增压泵各一台,投资低,洗涤剂定期更换,该法是 A 厂解堵的最优解决方案。

4 结论

近年我国 LNG 工业发展迅速,LNG 工厂生产中暴露

的问题也日益凸显,冷箱堵塞是其中一个突出问题。在设计及建设初期应充分考虑原料气变化对工艺及设备的影响,特别是引进国外工艺包技术或国外工程公司参与的工程项目,从原始数据的输入条件,例如原料气气质、气象数据、水源等方面充分考虑其变化特点,以提高 LNG 工厂对原料气气质、气候条件等因素变化的操作适应性,避免出现装置降负荷运行,工厂反复开停工,甚至出现安全生产等问题。建设初期,建设单位,设计院、PMC 等参建单位需充分考虑国内外工程设计的差异性,对提供的原始数据变化的可能性充分论证,以增强装置工艺及设备的适应性。

参考文献:

- [1] 钱伯章,朱建芳.世界液化天然气的现状及展望[J].天然气与石油,2008,26(4):34-38.
Qian Bozhang, Zhu Jianfang. Present Situation of LNG in the World and Its Prospect [J]. Natural Gas and Oil, 2008, 26 (4): 34-38.
- [2] 邢云.中海油 LNG 产业链的形成及发展[J].天然气工业,2011,30(7):103-106.
Xing Yun. Shaping and Development of an LNG Industrial Chain in CNOOC [J]. Natural Gas Industry, 2011, 30 (7): 103-106.
- [3] 王世杰,薛维海,孙开友,等.天然气深冷冷箱存在问题分析[J].油田节能,2003,14(2):33-35.
Wang Shijie, Xue Weihai, Sun Kaiyou, et al. Analysis of Cold-box Problems in Natural Gas Liquefied Process [J]. Energy Conservation of Oil Fields, 2003, 14(2): 33-35.
- [4] 王治红,吴明鸥,王小强,等.富含 CO_2 天然气低温分离防冻堵工艺研究[J].天然气与石油,2012,30(4):26-29.
Wang Zhihong, Wu Mingou, Wang Xiaoqiang, et al. Study on Technology for Preventing Ice Plug in Low Temperature Separation of Natural Gas Containing Rich CO_2 [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30 (4): 26-29.
- [5] 王遇冬.天然气处理原理及工艺(第二版)[M].北京:中国石油出版社,2011.223-224.
Wang Yudong. Natural Gas Processing Theory and Technology (2nd Edition) [M]. Beijing: China Petroleum Press, 2011. 223-224.
- [6] 徐正斌,王世清,乔志刚. LNG 凝液回收技术经济浅谈[J].天然气工业,2005,25(10):133-135.
Xu Zhengbin, Wang Shiqing, Qiao Zhigang. Economic Analysis of LNG Condensate Recovery Techniques [J]. Natural Gas Industry, 2005, 25 (10):133-135.