

TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT
KHOA DẦU KHÍ VÀ NĂNG LƯỢNG

BÁO CÁO SINH HOẠT HỌC THUẬT

**ƯU NHƯỢC ĐIỂM CÔNG NGHỆ LOẠI BỎ KHÍ NITƠ TRONG QUY TRÌNH SẢN
XUẤT HOÁ LỎNG KHÍ THIÊN NHIÊN**

Người báo cáo: Tô Hữu Toàn

Bộ môn: Khoan – Khai thác

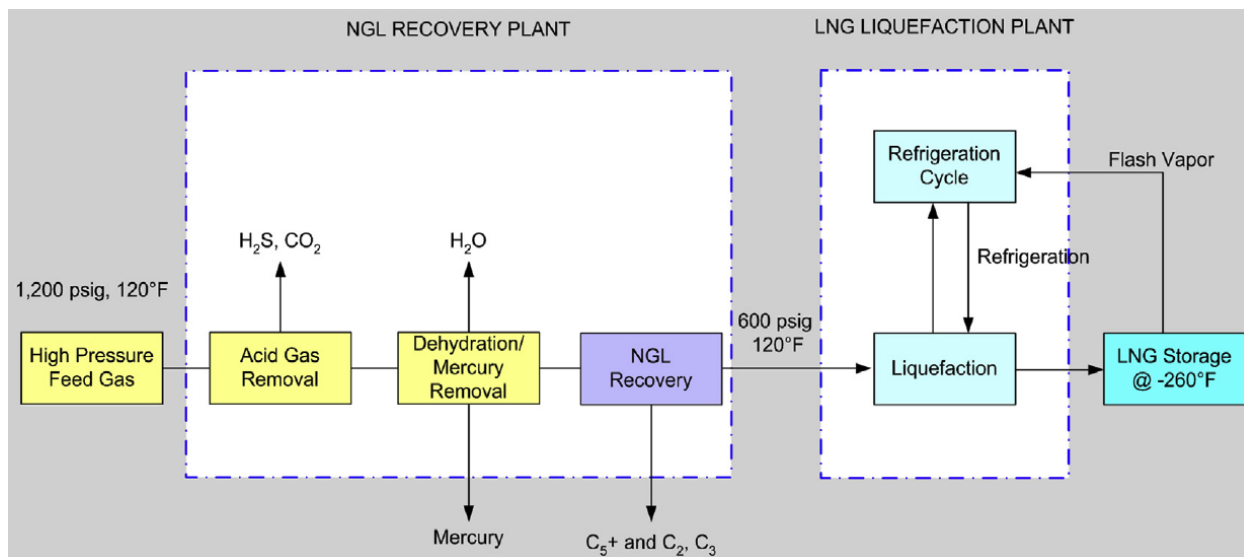
Hà Nội, 6/2026

MỞ ĐẦU

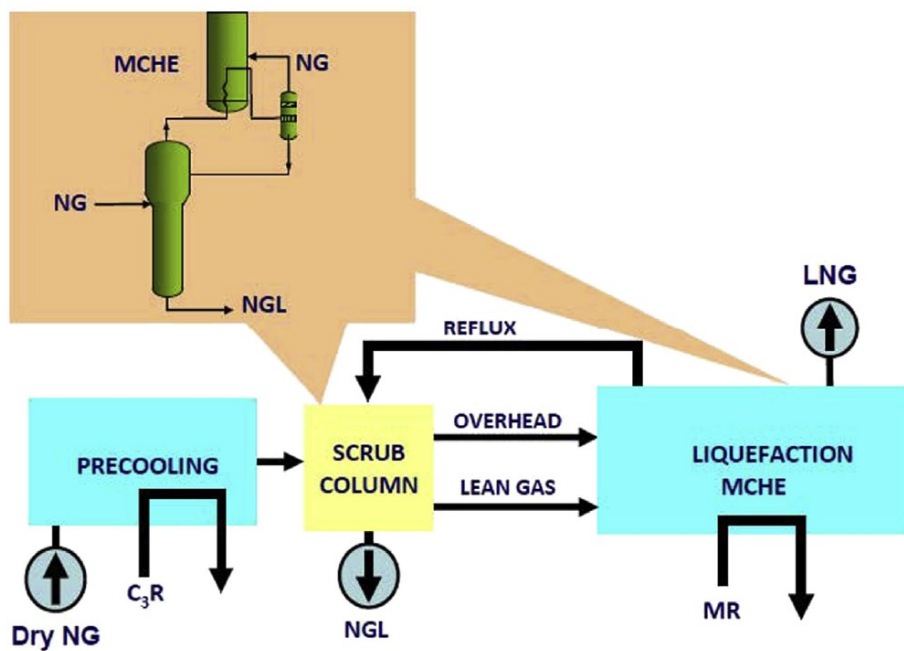
Các nhà máy thu hồi NGL có thể vận hành độc lập hoặc tích hợp với nhà máy LNG ở hạ lưu. Nhà máy thu hồi NGL độc lập có lợi thế là chuyên về thu hồi NGL, tạo khí bán cho đường ống và chỉ cấp lượng khí cần thiết cho nhà máy LNG, trong khi nhà máy hóa lỏng có thể được thiết kế với thiết bị điều chỉnh khí tối thiểu để vận hành mà không cần nhà máy thu hồi NGL thượng lưu. Hoạt động độc lập làm tăng độ tin cậy và khả năng của cả hai cơ sở nhưng đòi hỏi chi phí bổ sung. Sơ đồ khối quá trình của một nhà máy thu hồi NGL không tích hợp và một nhà máy hóa lỏng LNG được minh họa ở Hình 1-1. Việc thu hồi NGL tối đa hóa doanh thu từ nhà máy LNG; LPG (propane) tách ra có thể bán với giá cao hơn khí tự nhiên hoặc được pha lại để làm giàu giá trị nhiệt của LNG xuất khẩu sang thị trường châu Á. Đối với thị trường Hoa Kỳ hoặc Tây Âu yêu cầu LNG nghèo (lean LNG) theo tiêu chuẩn giá trị nhiệt, việc pha trộn này cho phép linh hoạt xuất khẩu đáp ứng các yêu cầu khác nhau.

So với phương án độc lập, quy trình tích hợp NGL/LNG có thể loại bỏ việc nhân đôi bộ trao đổi nhiệt và giảm tổn thất áp suất giữa hai đơn vị. Truyền thống, một nhà máy LNG được tích hợp với cột scrub để loại hydrocarbon nặng tránh đóng băng trong bộ trao đổi nhiệt cryogenic chính (MCHE). Sơ đồ điển hình thể hiện ở Hình 1-2. Cột scrub thường vận hành ở áp suất khí cấp (thường ~700 psig). Do áp suất cao, cột scrub chỉ thu hồi ~50–70% propane, đồng thời sản phẩm đáy chứa nhiều ethane và các thành phần nhẹ hơn; do đó trong nhà máy thu hồi NGL cần có thêm cột deethanizer bên cạnh depropanizer và debutanizer truyền thống. Hơi tầng trên deethanizer (chứa methane và ethane) thường được dùng làm khí nhiên liệu. Cột scrub sử dụng làm lạnh bằng propane để tạo hồi lưu ở khoảng -20°F , tạo khí nghèo gửi tới MCHE. Cột scrub đơn giản, dễ vận hành nhưng tách không sắc nét và hạn chế thu hồi LPG do áp suất cao và nhiệt độ hồi lưu tương đối cao. Ưu điểm của cột scrub là cung cấp khí dư áp suất cao, giảm công suất hóa lỏng. Ngược lại, tách thô có thể gây vấn đề khi khí cấp giàu chứa benzene, hợp chất thơm và hydrocarbon nặng; nếu không loại tới mức ppm, chúng có thể gây đóng sập và đông đặc trong MCHE. Vì vậy, các quy trình thu hồi propane hiệu suất là cần thiết cho sản xuất LNG để đảm bảo loại bỏ hoàn toàn các thành phần nặng, đặc biệt với khí giàu.

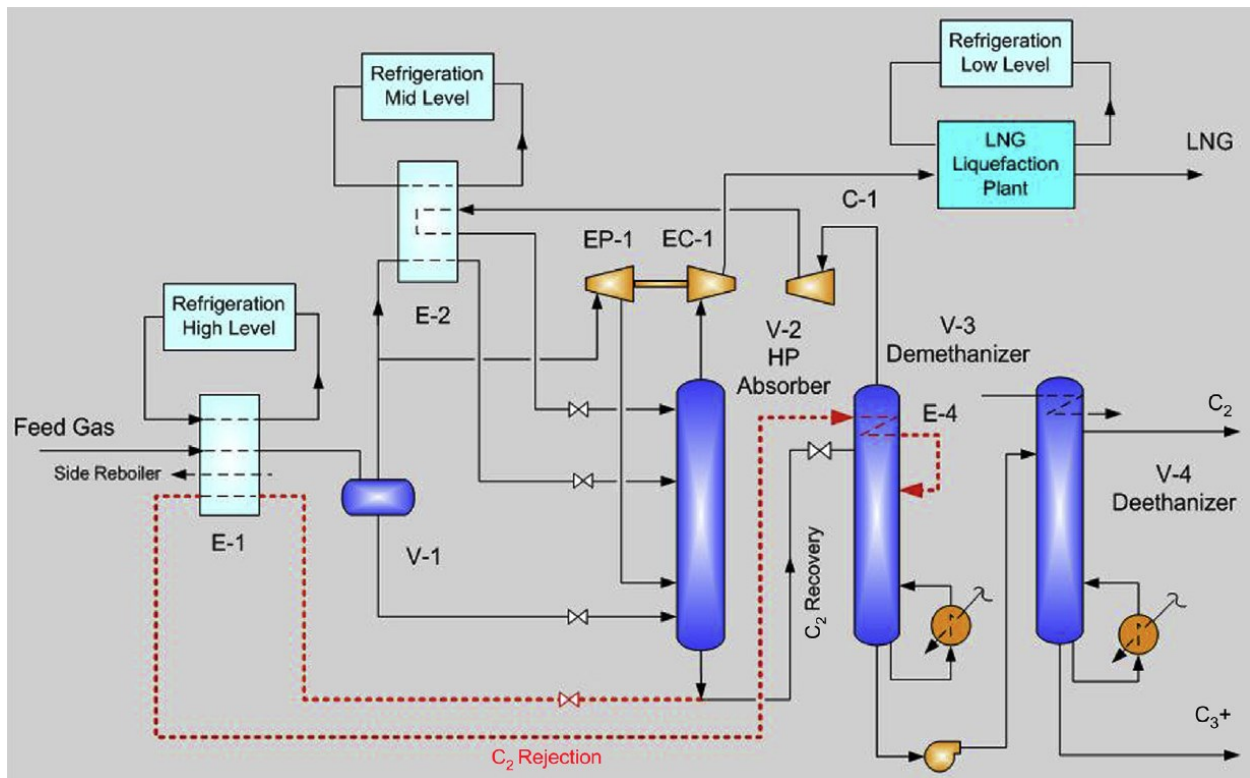
Có nhiều quy trình thu hồi NGL tiên tiến có thể tích hợp với nhà máy hóa lỏng. Tuy nhiên, các quy trình turbo-expander thu hồi propane cao thường dùng demethanizer vận hành ở 450–500 psig để đạt tách tốt. Mặc dù các quy trình này có thể thu hồi 99% propane, chúng đòi hỏi nén bổ sung để đạt áp suất yêu cầu của nhà máy LNG. Nếu áp suất cửa vào cao (ví dụ >1200 psig), turbo-expander sẽ hoạt động ở tỷ lệ nở lớn hơn, sinh lượng lạnh vượt mức có thể không được tận dụng hết trong quá trình thu hồi NGL. Do đó, Fluor phát triển quy trình được cấp bằng TCHAP (Twin Column High Absorption Process) dùng absorber áp suất cao (≥ 600 psig) theo sau bởi deethanizer áp suất thấp, tích hợp bộ nén khí tuần hoàn. Quy trình TCHAP (Hình 1-3) có thể tích hợp vào nhà máy và đạt 99% thu hồi propane trong khi vẫn sản xuất khí dư áp suất cao cho nhà máy LNG. Quy trình tích hợp TCHAP của Fluor có thể tiết kiệm khoảng 9% năng lượng tiêu thụ cho sản xuất LNG.



Hình 1-1. Biểu đồ kết hợp nhà máy thu hồi NGL và hoá lỏng LNG (Mak et al., 2007)



Hình 1-2. Nhà máy LNG tích hợp cột rửa



Hình 1-3. Tích hợp NGL/LNG theo quy trình TCHAP của Fluor

1. Đơn vị loại bỏ Nitrogen

Hàm lượng nitơ trong khí tự nhiên biến thiên tùy theo đặc tính mỏ. Khi có mặt ở nồng độ cao (khoảng $> 5 \text{ mol}\%$), nitơ phải được loại khỏi sản phẩm LNG xuống dưới $\sim 1 \text{ mol}\%$ nhằm tăng giá trị nhiệt và giảm các vấn đề liên quan đến quản lý khí bay hơi (boil-off) trong lưu trữ và vận chuyển. Sự hiện diện nitơ $> \sim 1 \text{ mol}\%$ trong LNG có thể dẫn tới tự phân tầng (auto-stratification) và rollover trong bồn chứa, gây nguy cơ an toàn đáng kể (Johnson et al., 2011). Tỷ lệ nitơ cao cũng ảnh hưởng tới chính quá trình hóa lỏng bằng cách làm giảm hiệu suất hóa lỏng (tăng nhu cầu làm lạnh cho mỗi đơn vị LNG do phải ngưng tụ nitơ trong khí cấp). Do đó cần có các kỹ thuật hiệu quả để loại nitơ khỏi LNG, ngay cả với mức nitơ tương đối thấp.

2. Loại bỏ nitrogen bằng phương pháp flash cuối

Đối với khí cấp có hàm lượng nitrogen khoảng 1 đến $\sim 2 \text{ mol}\%$, nitrogen có thể được loại trong phần end-flash tại nhà máy LNG. LNG từ bộ trao đổi nhiệt cryogenic chính (MCHE) được giảm áp qua tuabin thủy lực để flash bay hơi phần nitrogen. Dòng lỏng sau flash, có hàm lượng nitrogen giảm, được bơm vào bồn chứa; còn hơi flash (chứa hàm lượng nitrogen cao) được nén lên áp suất khí nhiên liệu và trả về hệ thống khí nhiên liệu. Sơ đồ điển hình của quy trình end-flash đơn giản được minh họa ở Hình 1-4.

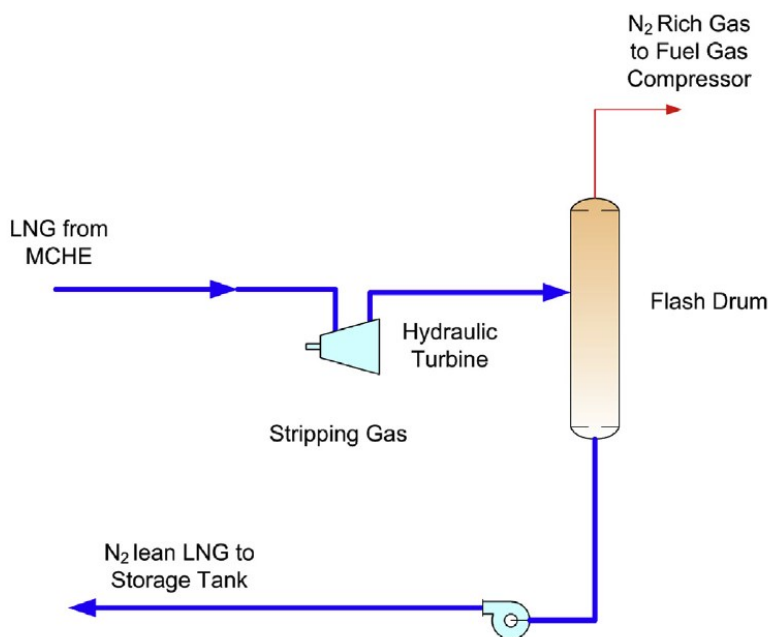
Để loại nitrogen hiệu quả hơn, có thể dùng cột stripper áp suất khí quyển thay cho bồn flash trong quy trình end-flash, như minh họa ở Hình 1-5. Stripper hoạt động gần áp suất khí quyển. Để tạo khí stripping, có thể dùng một dòng bên giàu methane lấy từ phần trên của stripper. Dòng lỏng tầng trên được gia nhiệt bởi LNG từ bộ trao đổi chính và được bay hơi một phần trước khi cấp vào đáy stripper làm khí stripping. Quy trình stripping đơn giản này có thể tách nitrogen khỏi methane hiệu quả cho khí cấp LNG có hàm lượng nitrogen lên tới ~5 mol% (Vovard et al., 2011).

Thông thường khí flash từ LNG được dùng làm nhiên liệu cho turbin khí tại nhà máy LNG, nhưng nếu lượng nitrogen trong khí cấp lớn, khí flash có thể cần xử lý thêm để loại nitrogen, vì khí nhiên liệu nghèo có thể không đạt giới hạn giá trị nhiệt hoặc chỉ số Wobbe tối thiểu do nhà sản xuất turbin quy định.

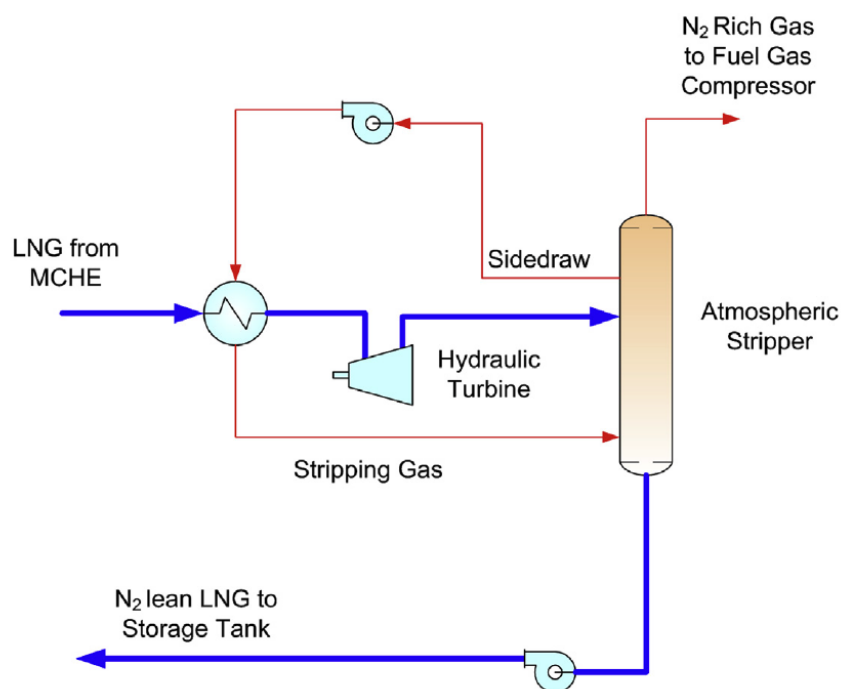
3. Quy trình loại bỏ nitrogen ở upstream

Nitrogen có thể xuất hiện tự nhiên ở nồng độ cao tại một số mỏ, hoặc tích tụ trong các mỏ ứng dụng bơm nitrogen để tăng khai thác dầu (enhanced oil recovery). Hàm lượng nitrogen sẽ tăng theo thời gian và cần được loại bỏ để đáp ứng tiêu chuẩn giá trị nhiệt (heating value) của khí bán.

Đối với khí cấp có hàm lượng nitrogen khoảng 1 đến ~2 mol%, nitrogen có thể được loại trong phần end-flash tại nhà máy LNG. LNG từ bộ trao đổi nhiệt cryogenic chính (MCHE) được giảm áp qua tuabin thủy lực để flash bay hơi phần nitrogen. Dòng lỏng sau flash, có hàm lượng nitrogen giảm, được bơm vào bồn chứa; còn hơi flash (chứa hàm lượng nitrogen cao) được nén lên áp suất khí nhiên liệu và trả về hệ thống khí nhiên liệu. Sơ đồ điển hình của quy trình end-flash đơn giản được minh họa ở Hình 2-26.



Hình 1-4. Quy trình flash cuối đơn giản để loại bỏ nitrogen



Hình 1-5. Quy trình end-flash điển hình sử dụng cột stripper để loại bỏ Nitrogen

Khi nitơ có mặt ở nồng độ cao (trên khoảng 5 mol%), nitơ nên được loại ở phần thượng nguồn của nhà máy LNG để giảm yêu cầu làm lạnh cho quá trình hóa lỏng. Có nhiều phương pháp xử lý có thể dùng để loại nitơ trước khi khí vào đơn vị hóa lỏng; đồng thời trong công nghệ hóa lỏng cũng có các lựa chọn để loại nitơ ngay trong quá trình hóa lỏng.

Công nghệ màng và sàng phân tử có thể loại nitơ nhưng ứng dụng thường giới hạn ở các đơn vị nhỏ. Các tổ hợp màng thường tạo ra dòng nitơ thải chứa hàm lượng hydrocarbon khá cao, gây mất doanh thu và không thể xả trực tiếp ra khí quyển; do đó dòng nitơ thải phải được bơm hồi (reinjection) để cô lập hoặc xử lý theo phương thức khác. Công nghệ sàng phân tử kém kinh tế khi dùng để loại lượng nitơ lớn. Công nghệ khả thi duy nhất cho loại bỏ nitơ quy mô lớn là tách ở nhiệt độ cực thấp (cryogenic separation) (Finn, 2007; Garcel, 2008).

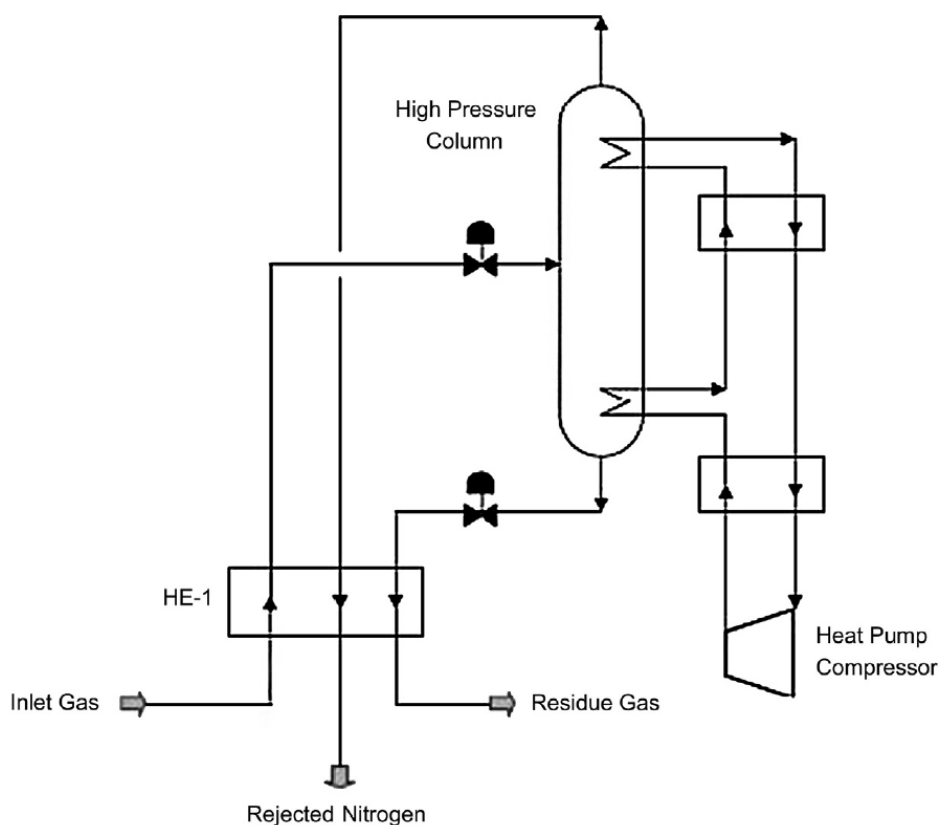
Có nhiều sơ đồ cryogenic dùng để loại nitơ từ các nguồn khí có hàm lượng nitơ biến thiên. Mỗi loại quy trình này có thể tạo ra dòng nitơ thải phù hợp cho yêu cầu EOR. Dòng nitơ loại đi thường chứa một lượng nhỏ hydrocarbon (chủ yếu methane). Nếu nitơ được bơm hồi vào mỏ, hydrocarbon kèm theo không mất mà chỉ hoãn doanh thu; nếu nitơ bị xả, hàm lượng hydrocarbon trong dòng xả phải tuân thủ quy định môi trường, thường ở mức 0.5–1 mol% (Millward et al., 2005; Wilkinson & Johnson, 2010). Do đó, khi lựa chọn công nghệ Nitrogen Rejection Unit (NRU) cần cân nhắc tối ưu hóa thu hồi hydrocarbon cùng với đánh đổi về tiện ích và chi phí vốn. Nếu lắp đặt vào cơ sở hiện hữu, thiết kế phải dễ tích hợp với thiết bị sẵn có.

Tương tự khí cấp cho nhà máy LNG, các chất có điểm sôi cao như các hợp chất thơm và CO₂ trong khí cấp phải được loại tới mức rất thấp trước khi xử lý nitrogen. Có bốn quy trình cryogenic tổng quát để loại nitơ: Single-Column process, Double-Column process, Preseparation

(Three-Column) process và Two-Column process. Các quy trình này khác nhau về độ phức tạp và hiệu suất và sẽ được thảo luận lần lượt ở các phần tiếp theo (MacKenzie et al., 2002).

Quy trình loại nitrogen một cột

Quy trình một cột (Hình 1-6) sử dụng một cột chưng cất duy nhất, thường vận hành ở 300–400 psig, được điều khiển bằng hệ thống bơm nhiệt methane vòng kín cung cấp đồng thời nhiệm vụ gia nhiệt đáy (reboiler) và ngưng tụ. Trong quy trình này, khí cấp được làm lạnh trong bộ trao đổi nhiệt HE-1 bằng hơi tăng trên giàu nitrogen và methane đáy làm tác nhân làm lạnh. Phương pháp này có thể sinh ra dòng nitrogen bị loại ở áp suất cao. Nhược điểm là công suất tiêu thụ lớn do máy nén của hệ bơm nhiệt (Kohl & Nielsen, 1997).



Hình 1-6. Quy trình loại bỏ nitơ một cột

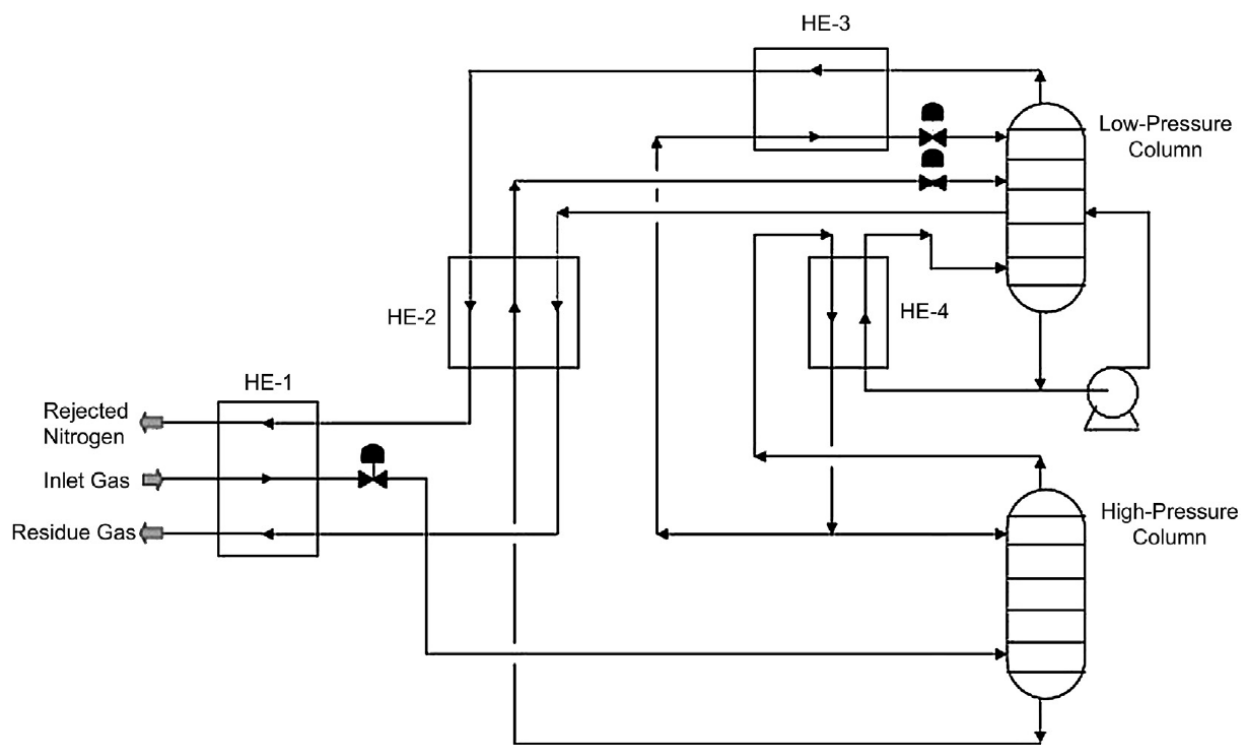
Quy trình loại bỏ nitơ cột kép

Quy trình hai cột được minh họa ở Hình 1-7. Quy trình này sử dụng hai cột chưng cất hoạt động ở hai áp suất khác nhau và được liên kết nhiệt, trong đó bộ ngưng của cột áp suất cao được dùng để gia nhiệt đáy (reboil) cho cột áp suất thấp. Toàn bộ công suất lạnh cho việc tách được cung cấp bằng hiệu ứng Joule-Thomson qua việc giảm áp lồng nhau của dòng cấp.

Nitơ được sinh ra ở áp suất thấp và thải ra khí quyển. Sản phẩm methane lỏng được bơm ở nhiệt độ cực thấp lên áp suất trung gian, hoá hơi trong hệ và nén lên áp suất đường ống. Về cơ bản quy trình tách dòng cấp trong cột áp suất thấp, hoạt động ở phần lạnh của NRU, thường trong khoảng -250°F đến -310°F , nơi dễ xảy ra hiện tượng đóng băng CO_2 . Do đó hàm lượng CO_2 trong khí cấp phải được loại đến mức rất thấp để tránh đóng băng trong cột.

Trong quy trình này, khí cấp được làm lạnh và bán ngưng trong bộ trao đổi HE-1 bằng cách dùng dòng thải nitơ và sản phẩm methane, rồi cấp vào cột thuận áp cao (high-pressure rectification column) để sinh dòng nitơ lỏng độ tinh khiết cao ở phần trên. Sản phẩm đáy của cột này, hỗn hợp methane-nitơ, được subcool trong bộ trao đổi HE-2 rồi cấp vào cột áp suất thấp để hoàn tất việc tách.

Sản phẩm tầng trên của cột áp suất cao, là nitơ tương đối tinh khiết, được ngưng trong HE-4, đồng thời HE-4 phục vụ như reboiler cho cột áp suất thấp. Một phần nitơ lỏng này được dùng làm hồi lưu cho cột áp suất cao, phần còn lại được subcool trong HE-3 và dùng làm hồi lưu cho cột áp suất thấp. Sản phẩm methane từ đáy cột áp suất thấp được bơm lên và làm nóng đến nhiệt độ môi trường qua các bộ trao đổi HE-2 và HE-1 (Kohl & Nielsen, 1997).



Hình 1-7. Quy trình loại bỏ nitơ cột kép

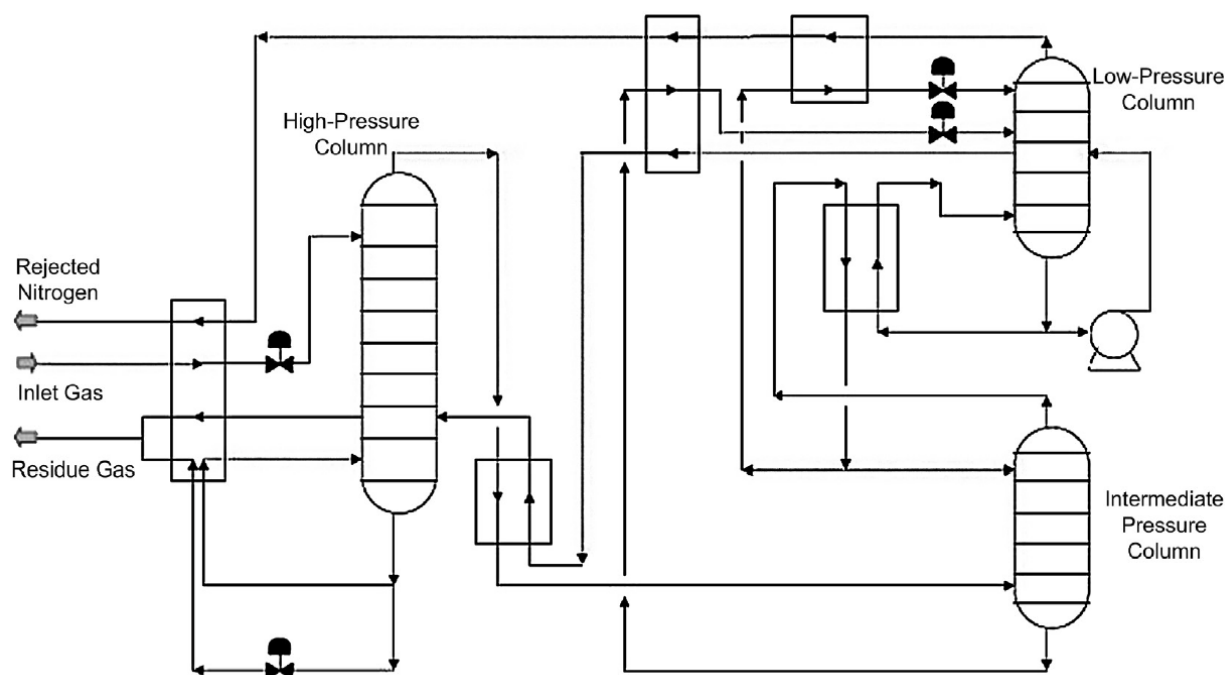
Quy trình loại bỏ nitơ ba cột

Quy trình ba cột, như minh họa ở Hình 1-8, là biến thể của quy trình hai cột, gồm cột áp suất cao (prefractionator), cột áp suất trung gian và cột áp suất thấp. Prefractionator loại phần lớn methane và CO_2 dưới dạng sản phẩm đáy, từ đó tập trung nitơ ở tầng trên. Khi giảm được CO_2 đưa vào

phần lạnh, quy trình chịu được hàm lượng CO₂ cao hơn ở khí cấp, có thể vận hành với khí cấp chứa CO₂ tới khoảng 1.5 mol%.

Prefractionator hoạt động ở áp suất cao hơn với nhiệt độ khoảng -150°F đến -180°F , tránh được vấn đề đóng băng CO₂. Việc loại phần lớn CO₂ trong prefractionator làm giảm đáng kể hàm lượng CO₂ ở phần lạnh của NRU, nâng cao độ chịu đựng của quy trình đối với CO₂. Đây là yếu tố quan trọng trong lựa chọn thiết kế vì các dòng từ nhà máy NGL thường đã khô và đã loại CO₂; loại bỏ CO₂ thêm sẽ làm tăng chi phí vốn và vận hành của dự án.

Ngoài ra, các hydrocarbon nặng trong dòng cấp được thu hồi ở sản phẩm đáy của prefractionator, gia tăng mức thu hồi hydrocarbon và doanh thu từ NRU.

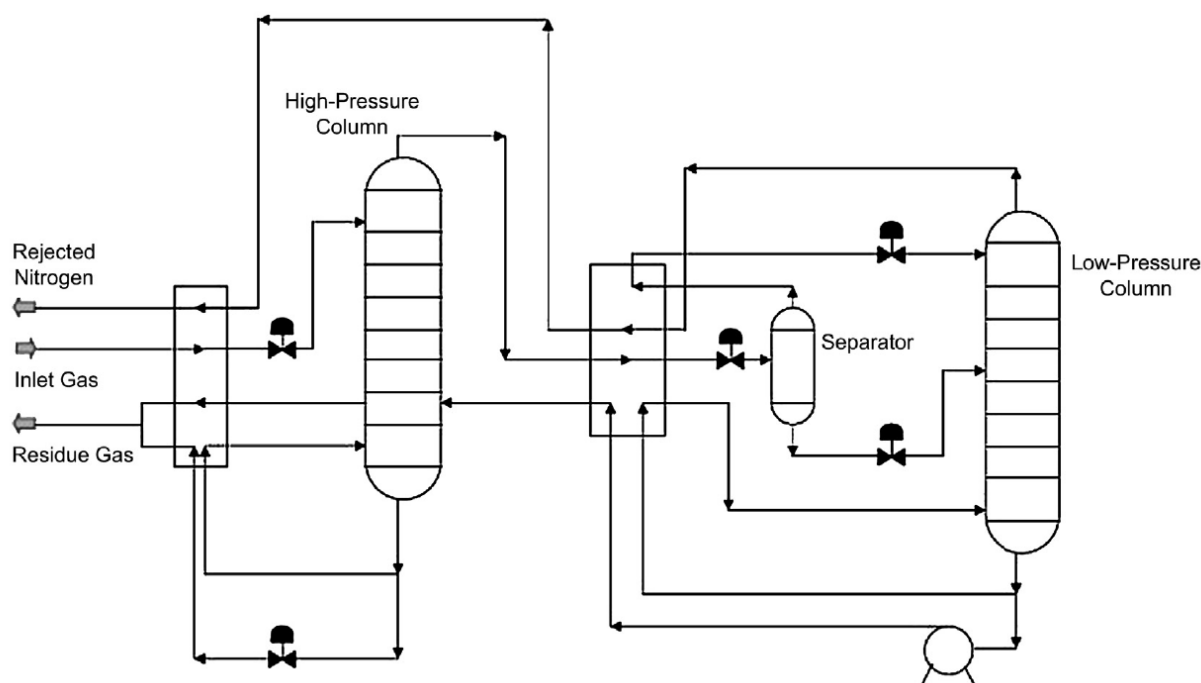


Hình 1-8. Quy trình loại bỏ ni tơ ba cột

Quy trình loại nitrogen hai cột

Quy trình hai cột (Hình 1-9) tương tự quy trình ba cột nhưng không có cột trung gian. Quy trình gồm một cột tiền phân đoạn áp suất cao (prefractionator) và một cột áp suất thấp. Tương tự thiết kế ba cột, prefractionator làm giảm hàm lượng CO₂ trong dòng cấp tới cột áp suất thấp nên quy trình có độ chịu CO₂ tốt hơn.

Thiết kế của quy trình hai cột đơn giản hơn so với ba cột. Nếu xử lý khí có hàm lượng nitrogen thấp hơn, có thể tăng áp suất vận hành của cột áp suất thấp để giảm tiêu thụ năng lượng (MacKenzie et al., 2002).



Hình 1-9. Quy trình loại Nitơ hai cột

4. Lựa chọn quy trình loại nitơ

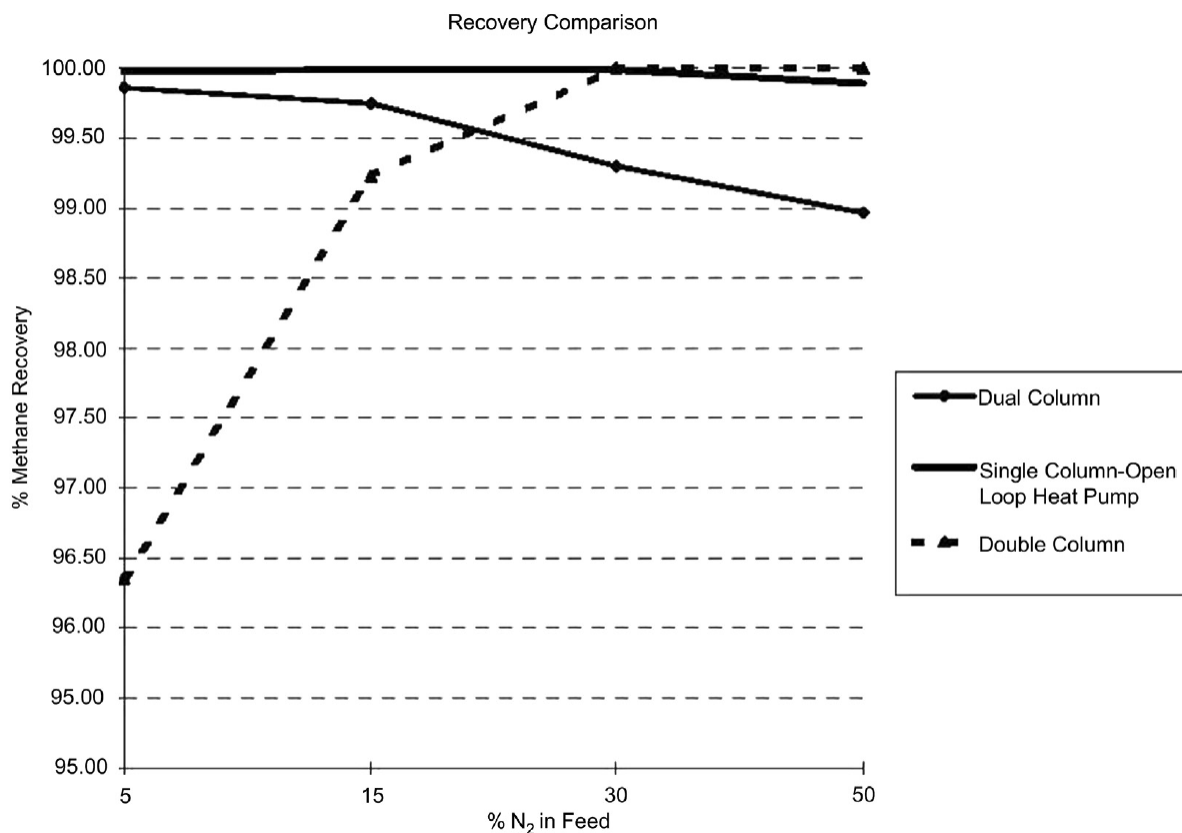
Việc lựa chọn quy trình cho NRU cần dựa trên tính linh hoạt vận hành, mức độ phức tạp và độ nhạy với thành phần khí cấp bên cạnh chi phí vòng đời. Các thông số then chốt để lựa chọn quy trình bao gồm: hàm lượng nitơ và CO₂ trong khí cấp, áp suất khí cấp, lưu lượng, mức thu hồi methane và mức độ tạp chất. Thông số quan trọng nhất là khả năng chịu CO₂ (CO₂ tolerance) của quy trình được chọn.

Hình 1-10 thể hiện mức thu hồi methane của ba quy trình khác nhau tại các hàm lượng nitơ cấp khác nhau, khi dòng nitơ thải được xả ra khí quyển. Tóm lại:

- Với hàm lượng nitơ khí cấp $< 30\%$: Quy trình Single-Column có thể áp dụng.
- Với hàm lượng nitơ khí cấp $> 30\%$: Quy trình Double-Column phù hợp.
- Với hàm lượng nitơ khí cấp $< 50\%$: Quy trình Two-Column (có prefractionator) là lựa chọn tối ưu (Trautmann et al., 2000).

Một đặc tính quan trọng của NRU là khả năng chịu được tạp chất phổ biến nhất trong khí tự nhiên là CO₂. Thông thường, độ chịu CO₂ được xác định bởi vị trí lạnh nhất nơi CO₂ có xu hướng đóng băng. Điều này thường phụ thuộc vào áp suất cột và hàm lượng nitơ trong khí cấp. Áp suất cột càng cao thì nhiệt độ càng ấm hơn và khả năng chịu CO₂ càng lớn.

Khi đánh giá khả năng đóng băng CO₂ có thể gây vấn đề vận hành, cần xem xét cả điều kiện khởi động, quá trình chuyển tiếp và các sự cố. Độ chịu CO₂ của quy trình có lẽ là yếu tố quan trọng hơn trong lựa chọn công nghệ. Một quy trình có độ chịu CO₂ thấp có thể đòi hỏi hệ thống loại CO₂ sâu tiêu tốn chi phí (ví dụ sàng phân tử), trong khi quy trình chịu CO₂ cao hơn có thể chỉ cần hệ amine. Quy trình chịu CO₂ cao cũng đáng tin cậy hơn vì có thể xử lý được sự cố loại CO₂ và tránh phải dừng máy để rã băng do đóng băng CO₂.



Hình 1-10. Hiệu suất thu hồi Methane của các quy trình NRU trong chế độ xả Nitơ

5. Tích hợp quá trình loại nitơ

Như đã đề cập, tiêu thụ năng lượng riêng cho hóa lỏng (kW/tấn) tăng theo hàm lượng nitơ trong khí cấp. Do đó, việc loại nitơ trước khi hóa lỏng có cơ sở kinh tế.

Khi loại nitơ được thực hiện trong phần hóa lỏng, sẽ tránh được hệ thống nén sản phẩm NRU (với làm lạnh do hệ thống lạnh của đơn vị hóa lỏng cung cấp) cũng như các tổn thất do làm nóng/làm lạnh lại khí cấp cho mục tiêu loại nitơ. Tuy nhiên, mức độ tích hợp cao với hệ thống hóa lỏng làm tăng độ phức tạp quy trình và rủi ro vận hành vì cả NRU lẫn hệ thống hóa lỏng đều không còn theo cấu hình thông thường.

Khi việc loại nitơ được lắp đặt kết hợp với AGRU và thu hồi NGL, có thể tích hợp các đơn vị bằng cách loại bỏ các bộ trao đổi nhiệt và thiết bị nén trùng lắp. Ví dụ, áp suất cửa ra của đơn vị NGL có thể được chọn để phù hợp với điểm hiệu suất tối ưu của các cột NRU, và nitơ bị loại từ NRU có thể được tái sử dụng làm khí stripping trong phần AGRU. Những khái niệm tích hợp đơn giản như vậy có thể được đưa vào thiết kế để nâng cao hiệu quả năng lượng và giảm số lượng thiết bị trong khi vẫn đảm bảo khả năng vận hành của toàn bộ hệ thống (Trautmann et al., 2000).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Finn, A.J., Oct. 2007. Nitrogen Rejection Strategies. *Hydrocarbon Engineering* 49–52.
- Garcel, J.C., May 14–16, 2008. Liquefaction of Non-Conventional Gases, paper presented at the GPAE Europe Conference, Ashford, Kent, UK.
- Johnson, G.L., Finn, A.J., Tomlinson, T.R., April 2011. Process and Apparatus for Separation of Nitrogen from LNG. UK Patent 2462555.
- Kohl, A., Nielsen, R., 1997. *Gas Purification*, fifth ed. Gulf Publishing Company, Houston, TX, USA.
- Mak, J.Y., Nielsen, R.B., Graham, C., Feb. 22–23, 2007. A New Integrated NGL Recovery/LNG Liquefaction Process, paper presented at the GPA Europe Conference, Paris, France.
- McKenzie, D., Cheta, I., Burns, D., Nov. 2002. Removing Nitrogen. *Hydrocarbon Engineering* 7, 57–63.
- Vovard, S., Bladenet, C., Cook, C.G., May 25–27, 2011. Nitrogen Removal on LNG Plant – Select the Optimum Scheme, paper presented at the GPA Europe Spring Conference, Copenhagen, Denmark.