

油田伴生气脱硫净化过程问题研究及对策

陈建兵*, 薄德臣, 高明, 王璐瑶, 胡 珺

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116041)

摘要:介绍了国内油田伴生气脱硫净化过程中存在的主要问题:一是伴生气脱硫塔效率较低,产品天然气质量不达标;二是脱硫塔运行过程中频繁出现发泡拦液现象,脱硫塔无法稳定运行;三是由于胺液的黏度发生改变导致脱硫塔传质效率低,产品硫含量超标。采用FMP塔盘技术可以实现将传统脱硫塔的鼓泡传质过程改为立式喷射态传质过程;可以彻底解决脱硫塔发泡拦液所造成的运行不稳定和脱硫效率低的问题。

关键词:油田伴生气;脱硫;立式喷射;FMP

中图分类号:TQ028.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0167-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.038

Problems in desulfurization and purification process for oilfield associated gas and concerning solutions

CHEN Jian-bing*, BO De-chen, GAO Ming, WANG Lu-yao, HU Jun

(Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116041, China)

Abstract: This paper introduces three main problems in the desulfurization and purification process of oilfields associated gas in China. Firstly, the efficiency of the desulfurization tower is very low, leading to unqualified natural gas product. Secondly, the desulfurization tower cannot run stably and there happens frequently the phenomena that liquid is blocked by foaming in the operation process. Thirdly, the mass transfer efficiency in desulfurization tower is low mainly due to the change of the viscosity of the amine solution, which in turn results in excessive sulfur content in the product. The FMP tray technology can help to change the traditional bubble-mass transfer process in desulfurization tower into a vertical jet state transfer process, which can solve thoroughly the problems of unstable operation and low desulfurization efficiency caused by foaming to block liquid in desulfurization tower.

Key words: oilfield associated gas; desulfurization; vertical injection; FMP

目前,对于油田/天然气田轻烃回收装置工艺方面,常见的轻烃回收工艺有几种:①气体/液体过冷回收工艺,采用此工艺可以在保证使 C_2+ 烃类收率的条件下,允许原料中 CO_2 含量大于膨胀制冷工艺所要求的最高容许含量,具有能耗低、原料适应性强的特点^[1-3],该工艺主要针对工业标准单级膨胀制冷工艺以及多级膨胀制冷工艺。②多物流热联合换热工艺^[4-5],最早由埃索资源公司提出并付诸实践,且 C_3 回收率显著提升。③复合制冷剂制冷工艺^[6]。与传统形式的单组分制冷剂、阶式制冷工艺相比,复合制冷剂制冷工艺主要是针对不同温位的工况采用不同的复合制冷剂,并按照温度高低进行分配,通常将乙烷与丙烷作为制冷剂的主要构成部分。

轻烃回收装置的原料为伴生气,回收的主要产品包括干气(即天然气)、液化气和油田轻烃(即天然气油)。油田副产的伴生气和轻烃由于含有浓度不等的硫化氢和有机硫而不能直接销售。因此,轻烃回收过程中必须对伴生气进行脱硫、脱水、分离、稳定等处理,才能获得合格产品。

本文中主要针对现有轻烃回收工艺中脱硫效果

较差、产品硫含量超标、脱硫塔运行不稳定问题进行讨论并提出解决方案,提高轻烃站产品质量。

1 伴生气回收工艺

以中石化某油田轻烃回收站作为研究目标进行讨论。轻烃站工艺流程如图1所示。

(1) 原料气增压单元

界区来原料气进压缩机入口分离器,分离出游离水和机械杂质后,进原料气压缩机压缩,经压缩机出口冷却器冷却后,进原料气压缩机出口分离器,分出的气相进分子筛脱水单元,分出的凝液经调压后去脱丁烷塔进料加热器,分出的水去闭式排放罐。

(2) 脱硫单元

增压单元来的原料气进入天然气脱硫塔底部,MDEA吸收剂进入脱硫塔顶部,气液逆流接触、传质,净化后伴生气中硫化氢含量要求小于 20 mg/m^3 。脱硫后伴生气去干燥单元,MDEA富液去再生塔再生。

(3) 分子筛脱水单元

脱硫单元来原料气进分子筛入口分离器分离出

收稿日期:2017-11-30

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05017-004)

作者简介:陈建兵(1982-),男,硕士,工程师,主要从事节能技术研发工作,通讯联系人,0411-39699528,chenjianbing.fshy@sinopec.com。

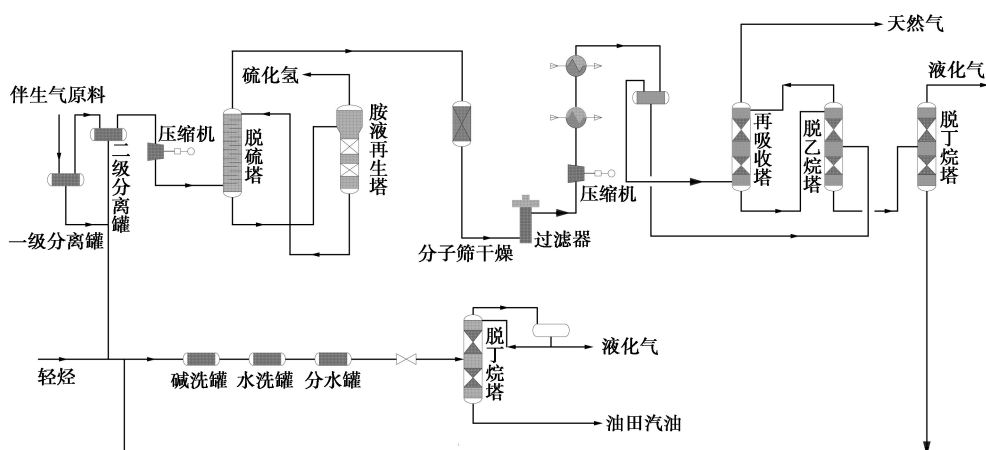


图 1 某轻烃站 50 万方/天伴生气回收工艺流程

凝液和杂质后,进分子筛干燥器进行吸附脱水。原料气自上而下吸附,经分子筛床层吸附后,使分子筛干燥器出口原料气含水 $<1\text{ mg/m}^3$ 。脱水后的原料气经分子筛出口过滤器除去其中夹带的分子筛粉尘和杂质后进制冷单元。

(4) 制冷单元流程

分子筛脱水单元来原料气经膨胀/压缩机组压缩端压缩增压,再经增压机出口后冷却器冷却后进冷箱,与脱乙烷塔顶来气和低温分离器分出的凝液换热后进低温分离器。分出的气体经膨胀压缩机组膨胀端膨胀后进脱乙烷塔顶部;分出的低温凝液节流降温后进冷箱复热后进脱乙烷塔中部。脱乙烷塔塔顶气经冷箱复热后作为干气产品外输;塔底凝液经脱丁烷塔底增压泵提升后进脱丁烷塔分馏系统。

(5) 分馏单元流程

原料气增压单元及脱乙烷塔底增压泵来的凝液先经脱丁烷塔进料加热器加热后进脱丁烷塔。脱丁烷塔顶气相经脱丁烷塔塔顶冷凝器冷凝后进脱丁烷塔塔顶回流罐,液体经脱丁烷塔塔顶回流泵提升后,部分回流入塔,部分作为液化石油气产品去液化石油气储罐。脱丁烷塔塔底重沸器出来的稳定轻烃经脱丁烷塔进料加热器换热后,经轻烃后冷器冷却/节流,进轻烃储罐。

2 存在问题及原因分析

2.1 存在问题

该轻烃站在运行过程中存在以下几个问题,总结如下。

(1) 脱硫效率低,产品硫含量超标。

(2) 脱硫塔运行不平稳,频繁出现拦液冲塔现象。

(3) 分子筛干燥器堵塞,伴生气含水量超标。

(4) 液化气中硫含量超标。

2.2 原因分析

在伴生气脱硫净化过程中采用一级吸收工艺,采用成熟的 MDEA 吸收-再生工艺。由于前段 MDEA 脱硫效果较差导致净化后伴生气中硫化氢含量依然较大,不满足净化指标要求(脱硫后伴生气中硫化氢含量 130 mg/m^3)。因此,净化气在分子筛干燥器中,由于硫化氢和饱和水的相互作用,导致干燥器中发生硫化氢的缓慢氧化还原反应(即析硫效应),反应产物(硫磺)在分子筛表面累积、黏附,造成分子筛干燥器硫磺堵塞,干燥效果变差。经过分子筛干燥后气相中硫化氢含量减少至 100 mg/m^3 。

在再吸收塔中,吸收剂为 $\text{C}_2/\text{C}_3/\text{C}_4$ 的混合轻烃,目的是将伴生气中的 C_3+ 组分尽可能回收。再吸收过程中,部分硫化氢转移至液相中,气相中硫化氢含量进一步减少至 $50\sim 60\text{ mg/m}^3$,依然不满足产品天然气的硫化氢控制指标要求($<20\text{ mg/m}^3$)。

在稳定塔中,由于温度的作用,转移至液相中的硫化氢被汽提到塔顶,随着液化气出装置,导致产品液化气中硫化氢含量超标。

因此,伴生气回收过程中,伴生气脱硫效果直接影响后续产品硫化氢含量和产品天然气、液化气的质量。

2.3 伴生气脱硫效果影响因素分析

(1) 原料对拦液冲塔现象的影响

伴生气原料中含有大量的 C_3+ 组分,在脱硫塔内气液接触过程中,重组分烃类物质在一定压力作用下溶解于 MDEA 水溶液中。由于在脱硫过程中气体和液体之间相互作用,发生剧烈的碰撞,接触表面会出现急剧更新。溶解于水中的重组分轻烃

物质在液相中相互碰撞聚集,结合为相对直径较大一些的“油滴”,在水溶液中出现水包油的乳化现象^[7-10]。

水溶液中重烃富集后,水溶液黏度增加,当气体快速通过塔板上层液体时,在液层表面产生大量微小气泡,由于重烃的影响,气泡表面液体的表面张力增加,气泡稳定性增加,即泡沫的停留时间增加。泡沫的停留时间长短与水溶液的黏度变化有直接关系。

为了验证重组分烃类物质对泡沫停留时间的影响,取等体积的丁烷和质量分数为35%的MDEA水溶液混合,密封后剧烈摇晃10 min,然后将量筒静置30 min。从实验结果可以看出,烃类物质在水溶液中会形成微小气泡,且气泡停留时间大于30 min。轻烃在MDEA水溶液中的溶解实验见图2。

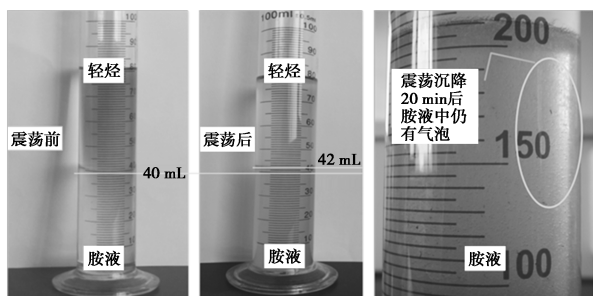


图2 轻烃在MDEA水溶液中的溶解实验

(2) 传质过程对脱硫效果的影响

在装置运行过程中,脱硫塔出现塔盘堵塞和频繁的拦液冲塔现象。当脱硫塔塔顶压力和塔底压力差较大时,说明塔盘传质效果较差,塔盘出现堵塞现象,需要进行洗塔操作。

MDEA吸收塔采用标准F1浮阀塔盘,传质过程如图3所示,当气体穿过塔盘上开孔时,在压力作用下将浮阀顶开并克服液体在塔盘上流动时产生的阻力。整个气液传质过程是气体鼓泡、吹泡的过程。

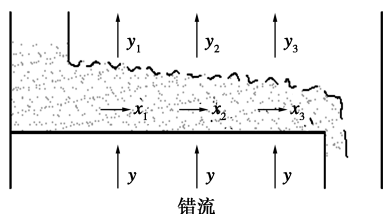


图3 浮阀塔盘传质过程

从图4浮阀传质实验可以看出,浮阀塔盘在传质过程中,气液传质具有不均匀性,每一层塔盘上都具有传质较差区域。

从以上分析可以看出,在伴生气的脱硫净化过程中由于原料本身性质和脱硫塔的传质特性决定了

脱硫过程效率低下的结果。



图4 F1浮阀塔盘传质过程实验照片

3 新型传质塔盘对伴生气脱硫过程的影响

为了解决传质过程对伴生气脱硫过程的影响,提高脱硫效率、降低雾沫夹带率,采用新型高效传质塔盘FMP技术对伴生气脱硫过程进行考察。塔盘结构如图5所示。将FMP塔盘与传统F1浮阀塔盘和垂直筛板进行了比较。

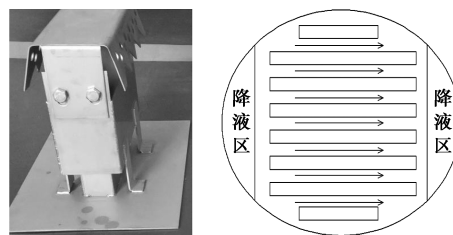
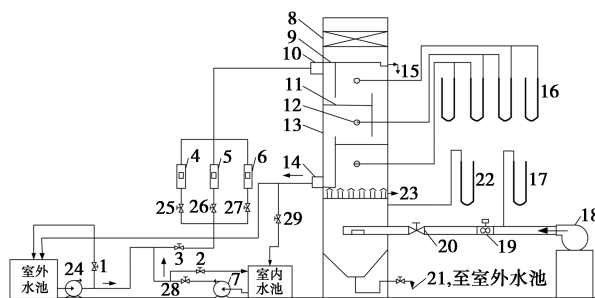


图5 FMP塔盘结构示意图

3.1 实验流程

实验中所用的装置及流程如图6所示,实验塔的直径为1 200 mm,全塔总共可分为3部分:顶层为雾沫收集器,填充丝网填料;中间为两层实验塔板,板间距为500 mm,降液管面积占全塔面积的10%,在上面一层塔板与雾沫收集层之间可加装一



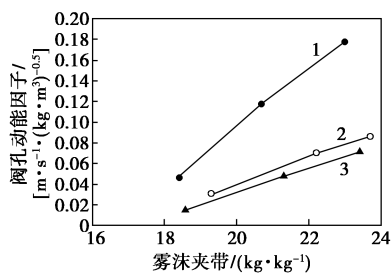
- 1, 2, 3, 25, 26, 27, 28, 29—阀门; 4, 5, 6—转子流量计;
- 7, 24—水泵; 8—丝网填料; 9—雾沫夹带收集板; 10—进口口;
- 11—试验塔板; 12—测压口; 13—塔体; 14—出口口;
- 15—雾沫夹带测量口; 16, 17, 22—压差计; 18—风机;
- 19—威力巴均速管流量计; 20—蝶阀; 21—废液排出口;
- 23—漏液测量口

图6 实验装置流程图

高度为 100 mm 的塔节,将上层实验塔板的板间距调整为 600 mm;最下面为气体分布板和漏液收集装置。

3.2 不同塔盘之间传质性能研究

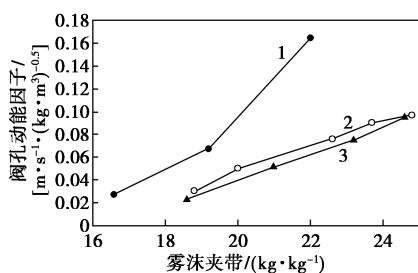
对 3 种不同塔板在相同开孔率、堰高以及溢流强度下,塔板雾沫夹带随阀孔动能因子的变化进行了对比,结果如图 7~图 9 所示。



1—F1;2—New-VST;3—FMP

图 7 不同塔板间的雾沫夹带比较

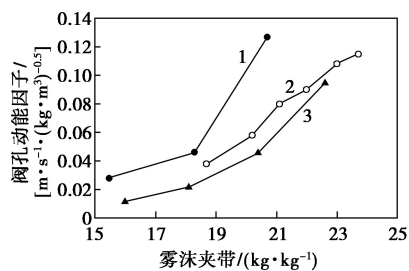
($L_w = 20 \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{h})$, $\Phi = 10\%$, $h_w = 50 \text{ mm}$)



1—F1;2—New-VST;3—FMP

图 8 不同塔板间的雾沫夹带比较

($L_w = 40 \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{h})$, $\Phi = 10\%$, $h_w = 50 \text{ mm}$)



1—F1;2—New-VST;3—FMP

图 9 不同塔板间的雾沫夹带比较

($L_w = 60 \text{ m}^3 / (\text{m} \cdot \text{h})$, $\Phi = 10\%$, $h_w = 50 \text{ mm}$)

通过图 9 中的对比可以得到, F1 浮阀塔板的雾沫夹带最高, FMP 与 New-VST 塔板的雾沫夹带均较低。这是因为, 当气流穿过浮阀塔板的液层上升时会带出某些液滴, 这些液滴具有向上的初速度, 一部分到达上层塔板即为雾沫夹带, 而垂直筛板的喷射孔一般与空塔气流方向垂直, 故雾沫夹带较低。

所开发的 FMP 塔板由于增设了喷射罩和顶部挡板间的缝隙, 所以雾沫夹带略高于 New-VST 塔板, 总的来说两者雾沫夹带性能相当。

目前工程上通常以雾沫夹带 10% 作为操作上限, 由实验结果可知, 对于 F1 浮阀塔盘, 上限阀孔动能因子约为 19, 而对于新开发的 FMP 塔盘开孔较大, 上限阀孔动能因子约为 24, 因此其处理能力相比于 F1 浮阀塔板可提高约 30%。

3.3 FMP 塔盘胺液传质实验

实验中采用 33% 的 MDEA 作为吸收剂, CO_2 和甲烷混合气作为待处理气体。不同塔盘之间的泡沫层高度见图 10、图 11。从实验结果可以看出, FMP 塔盘相对于现有的 F1 标准浮阀塔盘, 具有非常好的破沫效果。FMP 塔盘降液管中泡沫层高度远低于 F1 浮阀塔盘降液管中泡沫层高度。



图 10 FMP 塔盘降液管中泡沫层高度



图 11 F1 浮阀塔盘降液管泡沫层高度

当脱硫塔运行时, 可以将塔盘上层空间内由于气液两相传质过程中产生的大量气泡破碎, 避免大量的皂沫化液体进入降液系统, 进而防止塔盘在传质过程中出现拦液冲塔现象, 提高脱硫效率。

4 结论

(1) 通过对油田伴生气脱硫过程进行深入研究和分析, 认为脱硫塔脱硫效率低下是造成后续轻烃回收产品(天然气、液化气和油田轻烃)硫化氢含量超标的根本原因。

(2) 伴生气脱硫过程脱硫效率低的原因在于 2 个方面: 一是原料伴生气中 C_3+ 组分含量多, 溶解于 MDEA 溶液中, 造成吸收剂黏度增加; 二是传质

(下转第 172 页)

2 设备研制

2.1 工艺流程

电化学装置的工艺流程如图 1 所示。

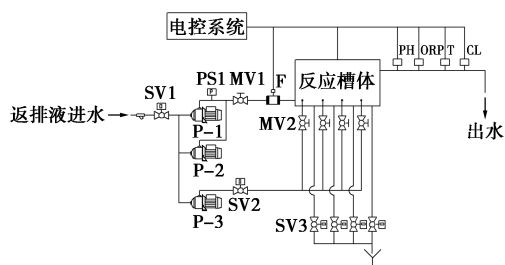


图 1 电化学装置工艺流程

压裂返排液经除油除泥、活化脱稳等前处理工序处理后进入电化学处理装置,该装置主要包括 5 个系统,分别为反应系统、排污系统、检测系统、电控系统和辅助系统。返排液以折流方式进入反应系统进行电化学反应,反应系统产生的废气、废渣经排污系统排出。检测系统随时对水质指标进行检测,监测的水质指标有电压、电流、pH、流量、压力、温度、余氯、氧化还原电位等。电控系统提供电力保障,并接收监测系统传输的数据,采用 PLC 集中控制。各系统之间由辅助系统连接,辅助系统主要包含进出水泵和排渣泵、管路、阀门等组件。

2.2 设备材料的选型

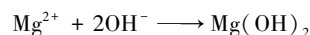
由于返排液中氯离子含量高,对不锈钢等金属材料具有一定的腐蚀性。此外在工作过程中存在低电压、大电流的使用工况,所选材料需要具有良好的绝缘性能。综合考虑,本设备主体框架选用防腐绝

缘材料——工程塑料。但工程塑料的种类多种多样,在选型过程中还需要对抗温、硬度、柔韧度、抗老化等性能进行评价,选择针对压裂返排液性质及相关工况适应性强的一种。在设计和制造多功能水质净化电化学装置时,材料的选择经过充分的考虑。通过从使用性能、工艺性能和经济性能 3 方面考虑,最终选择 PP 工程塑料作为电化学装置的主体材料。

2.3 电极选型及布置

2.3.1 电极材料的选择

返排液中存在少量钙镁离子,电化学反应过程中阴极区 pH 升高,阴极区的 HCO_3^- 、 OH^- 与钙镁离子发生反应,导致阴极表面形成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 污垢^[5]。



阴极表面产生的污垢影响极板的导电性能。为了清除 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等污垢,倒极是目前最好的自动化原位除垢方法。在倒极过程中,之前的结垢阴极作为阳极继续电解,附近区域 pH 降低,阴极垢层发生溶解,最终达到阴极除垢^[6]。

倒极过程对极板材料提出较高的要求,要求极板既可以作阳极,也可以作阴极,这样在保证倒极过程中电极的配套性。因此对电极进行适当地选择,主要可选的材料包括石墨、Pt、铁氧体、涂层钛电极^[7]。通过对电极的导电性、化学耐久性、机械强度、析氢过电位、机械加工等因素的综合对比,选用涂层钛(钎系涂层钛电极)作为本装置的极板材料。

(上接第 170 页)

过程中,浮阀塔盘的传质机理导致脱硫过程中大量泡沫的产生,气液传质效率降低。

(3) 新型高效传质塔盘 FMP 可以用于伴生气脱硫过程,传质过程中塔盘上液层均匀且泡沫停留时间较短,可以有效避免脱硫塔发泡拦液现象,解决脱硫效率低的问题。

参考文献

- [1] 刘志强. 浅议轻烃脱硫加工工艺[J]. 科技咨询, 2010, (5): 121.
- [2] 张卫明, 张桂岩, 贾振勇. 低压力小气量轻烃回收工艺技术探讨[J]. 河南化工, 2011, (22): 25-26.
- [3] 胥金江, 韩薇, 杨肇琰, 等. 新疆油田伴生气增压脱水工艺的应用与优化[J]. 化工技术与开发, 2011, 35(6): 4-7.
- [4] 李宏, 胡泓. CNG 母站与轻烃回收装置合建站工艺流程优化[J]. 石油工程建设, 2009, 30(2): 6-11.
- [5] 孙青治, 孙胜勇. 天然气浅冷装置轻烃稳定系统工艺流程优化[J]. 中国外资, 2012, (13): 216-225.
- [6] 周诗崇, 王恒, 王树立, 等. MDEA 脱硫液的表面张力研究[J]. 常州大学学报, 2017, 26(3): 88-92.
- [7] 方静, 王宝东, 李春利, 等. 隔板塔共沸精馏分离二氯甲烷乙腈水硅醚体系[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 963-969.
- [8] 熊运涛, 吴学东, 郭庆生, 等. 天然气净化脱硫研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(3): 288-290.
- [9] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾[J]. 油气加工, 2011, 29(1): 15-20.
- [10] Alvarez E, Rendo R, Sanjurjo B, et al. Surface tension of binary mixtures of water+N-methyldiethanolamine and ternary mixtures of this amine and water with monoethanolamine, diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol from 25 to 50°C[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, 43: 1027-1029. ■