

天然气脱碳工艺改进

蒋洪, 杨仁杰*, 陈小榆

(西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500)

摘要:在天然气常规脱碳工艺的基础上研究其改进工艺(一段吸收+闪蒸+汽提)再生工艺,采用活化 MDEA 配方溶液作为吸收剂,研究 2 种流程的净化效果、关键参数分析、装置运行能耗,对比 2 种流程,分析改进流程。结果表明,贫胺液进塔温度和原料气温度提高均不利于天然气脱碳,但在达到净化效果的前提下可以适当增加贫胺液进塔温度来降低装置运行综合能耗;同一工况条件下,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺比常规天然气脱碳工艺更节能,若汽提塔采用板式塔,塔板数建议采取 5 块左右。

关键词:天然气;脱碳;MDEA;HYSYS;参数分析;工艺改进

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0224-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.050

Natural gas decarbonization process improvement

JIANG Hong, YANG Ren-jie*, CHEN Xiao-yu

(College of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: On the basis of the conventional decarbonization process for natural gas, one-section absorption+flash+stripping regeneration process, a modified decarbonization process, is studied. The activated MDEA formula solution is used as the absorbent to study the purification effect, key parameter analysis and facility running energy consumption of two processes. The modified process is analyzed through comparing two processes. The conclusion is as follows: the increases of both the entering tower temperature of lean amine solution and the temperature of the feed gas are not conducive to the decarbonization of natural gas, but the entering tower temperature of the lean amine solution can be increased appropriately to reduce the comprehensive energy consumption of the plant operation in the premise of achieving the purification effect. Under the same conditions, one-section absorption+flash+stripping regeneration process is more energy efficient than the conventional natural gas decarbonization process. If the stripper adopts a plate tower, the number of trays is recommended to be about 5 pieces.

Key words: natural gas; decarbonization; MDEA; HYSYS; parameter analysis; process improvement

1950 年由美国矿务局的 Benson 和 Field 及同事在以煤合成液体燃料过程中将碳酸钾溶液脱除 CO₂ 用于煤制合成气中的酸气脱除开发了 Benfield 工艺^[1]。后来还陆续开发了 G-V 工艺、Catacarb 工艺以及 Flexsorb HP 工艺等改良的热钾碱法,主要区别在于采用的活化剂不同。例如,应用最为广泛的 Benfield 工艺所采用的活化剂最初为 DEA,后又研发了 ACT-1 活化剂^[2-3]。20 世纪 70 年代,用于 CO₂ 脱除的醇胺法工艺以 MDEA 配方溶液为主。德国 BASF 公司开发的活化 MDEA(aMDEA)工艺作为一个低能耗工艺,主要用于脱除合成气及天然气中的 CO₂,当然,也可在脱碳的同时脱除气体中的微量 H₂S^[4-5]。此工艺中,活化剂的加入用以加快

MDEA 与 CO₂ 的反应速度^[6]。后来陆续开发了膜分离、变压吸附等脱碳方法。

脱碳工艺方法主要分为化学溶剂吸收法(改良热钾碱法和醇胺法)、物理溶剂吸收法、物理分离法(膜分离、变压吸附、低温分离)^[7-8]。其中化学溶剂吸收法中的醇胺法应用广泛,净化度高,适应性强,一般在天然气脱碳时以 MDEA+活化剂作为首选方法。

1 活化 MDEA 脱碳机理

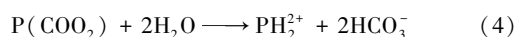
在 MDEA 水溶液中加入哌嗪、咪唑、哌啶之类的活化剂可以提高 MDEA 对 CO₂ 的吸收反应速率,这种显著的脱碳效果可用“均匀活化”机理加以

收稿日期:2018-09-28;修回日期:2019-02-27

作者简介:蒋洪(1965-),男,硕士,副教授,研究方向为油气集输与处理加工;杨仁杰(1993-),男,硕士生,研究方向为油气集输与处理加工,通讯联系人,749864462@qq.com。

解释^[9]。

以应用较多的哌嗪活化剂为例。液膜中碱催化的 MDEA 水溶液吸收 CO_2 , R_3N 生成弱键的中间化合物,而后水解,见反应式(1)、(2)。液膜中 PZ(反应式简称 P) 吸收 CO_2 , 生成中间化合物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$, 见反应式(3)。与 DEA 的传递方式不同的是,该中间产物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$ 在液膜中立即发生水解,见反应式(4),使得 PZ 获得再生,维持恒定的浓度参与 CO_2 的传递^[10-11]。



由于活化剂 PZ 非常有效地提高了 CO_2 在 MDEA 水溶液的水合反应速率,以至于在出吸收塔的富液中已经没有两性中间化合物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$ 的存在,PZ 也全部完成再生并恢复活性,因而 PZ 可以被视为是一种 CO_2 水合反应的均相催化剂。并且利用 PZ 的催化激活作用可提高 MDEA 对 CO_2 的吸收与解析速率,能大大降低脱碳的热量消耗。

2 种机理具有相同的模式。

(1) 模式 1: $\text{CO}_2 + \text{活化剂} \longrightarrow \text{中间产物}$ 。

(2) 模式 2: $\text{中间产物} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{活化剂}$ 。

2 工艺流程简介

根据不同的吸收溶剂衍生很多对应的工艺流程,本文中以醇胺法中 MDEA 配方溶液为主,研究不同的工艺流程。工艺流程主要包括贫胺液吸收 CO_2 、富胺液再生 2 部分,其中 CO_2 吸收可分为一段吸收和二段吸收,胺液再生包括多级闪蒸再生、闪

蒸+汽提再生以及半贫液分流再生等方式,从而形成不同工艺流程。本次主要研究天然气常规脱碳工艺及其一段吸收(闪蒸+汽提)再生改进工艺。

2.1 天然气常规脱碳工艺

一段吸收工艺为脱碳的基本工艺,原料气从底部进入吸收塔,在吸收塔中与自上而下的贫胺液逆流接触,脱除原料气中酸性组分。从吸收塔底出来的富液经降压后进入闪蒸罐,闪蒸出胺液中溶解的大部分烃类,闪蒸气进入燃料气系统。闪蒸后的醇胺富液与再生后的贫胺液换热,之后进入再生塔,在再生塔中分解出吸收的酸气,得到贫液从塔底流出,与富液换热后,再次作为吸收剂循环使用。工艺流程如图 1 所示。

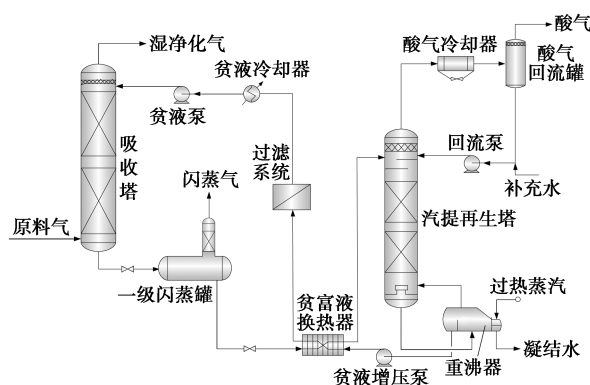


图 1 天然气常规脱碳工艺

2.2 一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺

一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺流程如图 2 所示,原料气从底部进入吸收塔,与自上而下的贫胺液逆流接触并脱除其中酸性组分,塔底出来的富液则降压至一定压力后进入一级闪蒸罐。在一级闪蒸罐内,富胺液溶解和夹带的大部分烃类被闪蒸出来,闪蒸气去燃料气系统或灼烧放空。

(上接第 223 页)

[12] White A. Flow characteristics of complex soap systems[J]. Nature, 2005, (214): 585-586.

[13] Cipella C L, Lolon E P, Dzuhin B. Evaluating simulation effectiveness in unconventional gas reservoirs[R]. SPE 124843, 2009.

[14] 张恒,王华,蔺存国,等.部分水解的预交联凝胶型聚丙烯酰胺的水化层结构[J].化学学报,2013,(4):649-656.

[15] 鲍晋,罗平亚,郭拥军,等.疏水缔合聚合物湍流减阻特性影响因素[J].精细化工,2015,32(3):327-332.

[16] 马国艳,沈一丁,李楷,等.滑溜水压裂液用聚合物减阻剂性能[J].精细化工,2016,33(11):1295-1300.

[17] 崔强,张金功,薛涛.疏水缔合聚合物减阻剂的合成及流变性能[J].精细化工,2018,35(1):149-157.

[18] 鲍晋.页岩气藏体积改造疏水缔合聚合物压裂液基础研究[D].成都:西南石油大学,2015,.

[19] Shinji Tamano, Hiroki Ikarashi, Yohei Morinishi, et al. Drag reduction and degradation of nonionic surfactant solutions with organic acid in turbulent pipe flow[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2015, 215(1): 1-7.

[20] Hayder A Abdulbari, Ainoon Shabirin, Abdurrahman H N. Bio-polymers for improving liquid flow in pipelines—A review and future work opportunities[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 20(4): 1157-1170. ■

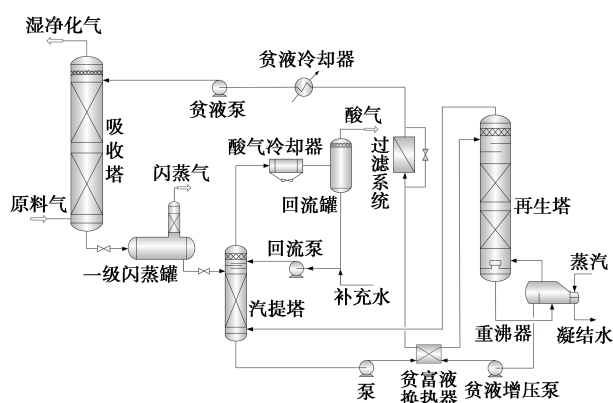


图 2 一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺

进一步降压后的富液自富液闪蒸塔顶部进入并与汽提塔顶部出来的热蒸汽逆流接触,热蒸汽进一步汽提出富液中 CO₂。富液闪蒸塔顶出来的水蒸汽和 CO₂ 经酸气冷却器降温后,进入酸气回流罐,分离出的回流液返回富液闪蒸塔,酸气则去酸气处理装置。

富液闪蒸塔底出来半贫液经贫富液换热器换热升温后,自顶部进入汽提再生塔,并与自下而上的热蒸汽逆流接触,热蒸汽加热胺液并汽提出胺液中的 CO₂。再生塔下部出来的胺液进入重沸器进一步解吸出溶解的 CO₂,贫液完成再生操作。出重沸器的热贫液经贫富液换热器回收热量,过滤系统去除杂质以及贫液冷却器冷却至适当温度后,以溶液循环泵加压送至吸收塔,从而完成醇胺溶液的循环^[12]。

3 模拟与分析

3.1 基础数据

本研究选用 2 种气质,气质 1 为高含 CO₂ 气藏,气质 2 在气质 1 的基础上只改变含碳量。原料气温度 20℃,压力 5.7 MPa,处理量为 120×10⁴ m³/d。原料气气质组成见表 1。

表 1 原料气气质组成(体积分数) %

气质组成	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ S
气质 1	61.99	1.11	0.9	0	0	6.0	30	0
气质 2	81.99	1.11	0.9	0	0	6.0	10	0

3.2 关键参数分析

3.2.1 天然气常规脱碳工艺

对于常规的一段吸收再生工艺,关键参数有原料气进塔温度、贫液进塔温度、循环量、重沸器负荷等。在一定循环量下,关键点在于富液的再生,主要

控制参数是塔底重沸器的负荷,塔底重沸器的负荷直接决定了富液的再生效果,即贫液中酸气的含量,进而影响贫液对原料气中酸气的吸收。在达到净化要求的前提下,重点研究原料气和贫液进塔温度变化规律,来进一步降低能耗。

(1) 原料气温度对净化效果影响

实际生产过程中,原料气温度经常处于波动状态,利用 HYSYS 软件,通过模拟,改变原料气温度,研究原料气的温度对净化效果的影响,掌握其变化规律,有利于及时做出工艺参数调节。

从图 3 分析得出,净化气中 CO₂ 体积分数随着原料气温度上升而增加,且增加幅度基本一致。理论上分析, MDEA 与 CO₂ 为放热反应,原料气温度升高不利于反应正向进行,净化效果变差^[13-14]。当检测到原料气温度升高时,应采取降低贫胺液温度或增加循环量来保证净化效果。

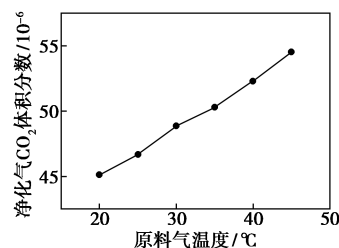
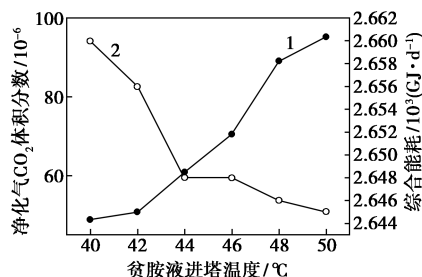


图 3 原料气温度对净化效果影响

(2) 贫胺液进塔温度对净化效果、能耗影响

贫胺液进塔温度是胺液吸收酸性组分性能的一个重要参数,而且也受季节的影响。改变贫胺液进塔温度,研究贫胺液进塔温度对净化效果和能耗的影响规律,有利于及时合理地调控工艺参数

从图 4 分析得出,随着贫胺液进塔温度上升,净化气中 CO₂ 体积分数增加,装置运行综合能耗下降,从理论上分析:高温不利于反应正向进行,但达到净化要求的前提下,可适当增加贫胺液进塔温度,



1—净化气 CO₂ 体积分数;2—综合能耗

图 4 贫胺液进塔温度对净化效果、能耗影响

来降低装置运行综合能耗。工程上,贫胺液进塔温度一般高于原料气温度 5℃ 左右,防止原料气中重烃冷凝,防止循环氢夹带的大分子烃类冷凝进入胺液,烃类表面张力比胺液的小,因而易导致胺液发泡^[15-16]。但贫胺液进塔温度不宜超过 50℃,否则造成胺液损失较大,工程上吸收塔或再生塔顶部取 4~6 块塔板作为水洗段,降低胺损失^[17-18]。

3.2.2 一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺

相比于常规天然气脱碳工艺,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺在闪蒸罐之后设置了一座汽提塔。通过再生塔顶部气相汽提,提前将富液中的 CO₂ 部分蒸出,减小再生塔负荷。通过全流程模拟灵活调节汽提再生塔操作条件,研究汽提塔塔型、塔板数对净化效果的影响。

(1) 汽提塔塔板数

利用 HYSYS 软件,汽提塔以板式塔为例,通过改变汽提塔塔板数,模拟塔板数对净化效果的影响。模拟结果如图 5 所示。

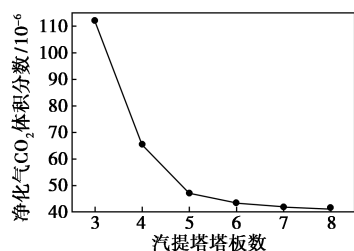


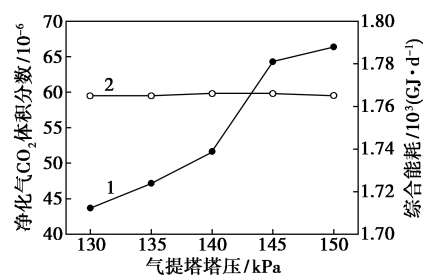
图 5 汽提塔塔板数对净化效果的影响

从图 5 分析得出,汽提塔塔板数增加整体有利于降低净化气中的 CO₂, 3 块塔板增加到 5 块时净化气 CO₂ 体积分数下降趋势陡峭,5 块增加到 8 块净化气 CO₂ 体积分数下降趋势逐渐平缓。由于气相内 CO₂ 分压很低,富液中 CO₂ 含量高,产生浓度差促使 CO₂ 进入气相,降低富液溶解吸收的 CO₂, 塔板数的增加有利于富液中的 CO₂ 进一步解吸,增加汽提气与富液的接触时间,使汽提效果更明显。考虑到设备建造费用,汽提塔塔板数采取 5 块左右。

(2) 汽提塔塔压

从图 6 分析得出,随着汽提塔塔压增加,净化气中 CO₂ 体积分数增加,装置运行综合能耗基本不变。汽提塔压力的大小影响到各组分的相平衡,平衡常数是物系温度和压力的函数,压力越小,平衡常数越大,CO₂ 在气相的体积分数会上升,在富液中的体积分数会下降^[19]。因此汽提气与富液逆向接触的过程中,汽提塔的压力越低越利于富液中

的 CO₂ 析出。



1—净化气 CO₂ 体积分数; 2—综合能耗

图 6 汽提塔塔板数对净化效果、能耗的影响

3.3 流程对比分析

采用 2 组特征气质研究 2 种工艺流程,对比净化程度、能耗等关键指标,研究改进流程的优点,为天然气脱碳工艺选用提供理论依据。气质 1、2 模拟结果分别见表 2。

表 2 2 种流程对于气质 1、2 对比分析

工艺方法	气质 1		气质 2	
	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程
胺液质量分数/%	45 (MDEA)		45 (MDEA)	
活化剂 PZ 质量分数/%	5		5	
处理量/(10 ⁴ m ³ · d ⁻¹)	120		120	
原料气 CO ₂ 摩尔分数/%	30		10	
贫液循环量/(m ³ · h ⁻¹)	340	340	120	120
再生塔再生温度/℃	117.6	117.6	117.7	117.7
净化气 CO ₂ 体积分数/10 ⁻⁶	48.85	47.17	49.27	48.37
贫液酸气负荷/(mol · mol ⁻¹)	0.0047	0.0046	0.0015	0.0020
富液酸气负荷/(mol · mol ⁻¹)	0.4087	0.4086	0.3834	0.3838
贫液循环泵轴功率/kW	719.9	845.0	254	387
再生塔重沸器负荷/10 ⁴ kW	2.2210	1.999	1.305	0.9717
装置总能耗/(GJ · d ⁻¹)	2660	1765	1855	853

通过 HYSYS 对 2 种气质模拟的 2 种流程做能量、经济分析,得到数据如表 3、表 4 所示。无论是气质 1 还是气质 2,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生流程在所有单元、加热单元、冷却单元的能耗均比天然气常规脱碳工艺能耗要低,经计算,总能耗节能 33%(气质 1)、54%(气质 2)。

能耗所带来的直接表现是工厂投资的设备及运行费用,从表 4 可以看出,工厂投资的总费用大部分

表 3 2 种气质对应 2 种工艺能耗对比 GJ/d

工艺方法	气质 1		气质 2	
	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程
加热单元	60.7×10 ³	55.91×10 ³	43.88×10 ³	32.75×10 ³
冷却单元	67.31×10 ³	57.89×10 ³	41.9×10 ³	28.38×10 ³
所有单元	128×10 ³	113.8×10 ³	85.78×10 ³	61.13×10 ³

表 4 2 种气质每个单元费用对比情况 百万元/a

工艺方法	气质 1		气质 2	
	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程	天然气 常规脱 碳工艺	一段吸收 闪蒸汽提 再生流程
加热单元	1.171	1.078	0.8462	0.6315
冷却单元	0.05505	6.246×10 ⁻⁴	0.05551	2.489×10 ⁻⁴
所有单元	1.266	1.079	0.9017	0.6318

来自加热单元,在流程改进上应当重点考虑重沸器的热负荷。

从表 2 和表 3 分析得出,在同一循环量下,达到相同的净化效果及控制相同的酸气负荷前提下,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺比天然气常规脱碳工艺能耗更低,且原料气含碳量越少,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺越节能。从理论上分析是由于汽提塔压力减小,有利于富液中的 CO₂ 析出;同时,汽提气与闪蒸罐底部流出富液在汽提塔内逆向接触,破坏原气液两相平衡而建立一种新的气液平衡状态^[20],使富液中的 CO₂ 由于分压降低而解吸出来,从而达到分离物质的目的。气相带出富液中的 CO₂,两者共同作用下大大减少进入再生塔中的 CO₂,从而减少再生塔的能耗。

4 结论

根据模拟结果分析不同气质及流程的参数分析,提供参数控制调节建议及工艺选用。从上述结果可以发现以下结论。

(1) 贫胺液进塔温度和原料气温度提高均不利于天然气脱碳,但在达到净化效果的前提下可以适当增加贫胺液进塔温度来降低装置运行综合能耗,贫胺液进塔温度比原料气温度高 5℃ 左右。

(2) 同一工况条件下,一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺比常规天然气工艺更节能,汽提塔若采用板式塔,塔板数建议采取 5 块左右。

参考文献

- [1] 龙晓达,钟国利,马卫,等. Benfield 工艺技术进展[J]. 化肥工业, 2005, 32(5): 8-12.
- [2] 张天来,李天文,曹永生. 脱碳活化剂的开发应用进展[J]. 大氮肥, 2000, (3): 163-170.
- [3] 陈泽焜. 本菲尔脱碳新型活化 ACT-1 的开发应用[J]. 川化, 1994, (3): 1-6.
- [4] 陈庚良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(3): 13-16.
- [5] 彭修军,何金龙,岑兆海,等. 活化 MDEA 脱碳溶剂 CT8-23 的研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(5): 402-405.
- [6] 张宏伟. BASF 活化 MDEA 脱碳工艺的应用[J]. 化工设计, 2005, 15(6): 3-4.
- [7] 陈庚良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(3): 13-16.
- [8] 韩淑怡,王科,黄勇,等. 醇胺法脱硫脱碳技术研究进展[J]. 天然气与石油, 2014, 32(3): 19-22.
- [9] 张祥坤. 活化 MDEA 溶液用于天然气脱碳性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [10] 孟宪杰,常宏岗,颜廷昭. 天然气处理与加工手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 2016.
- [11] Puxty G, Rowland R. Modeling CO₂ Mass transfer in amine mixtures; PZ-AMP and PZ-MDEA [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2398-405.
- [12] 陈南翔. 活化 MDEA 脱碳的应用研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- [13] 顾晓峰,何乃晓. MDEA 法脱 CO₂ 的工业应用及设计要点 [C]// 全国煤化工、化肥甲醇行业发展技术年会, 2013.
- [14] 邓凡锋,田广新,曾凡平,等. 基于 HYSYS 模拟的天然气脱碳影响因素的研究[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(2): 40-43.
- [15] 张哲,皮艳慧,陈思锭. Selexol 脱碳工艺的参数优化及适应性研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(2): 31-35.
- [16] 杨勇. MPR 胺液复活技术在川西北气矿净化厂的应用[J]. 四川化工, 2010, 13(1): 26-30.
- [17] 赛德·莫克哈塔布,威廉 A 波,詹姆斯 G 斯佩特,等. 天然气输送与处理手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
- [18] Kohl A L, Nielsen R B. Gas purification [M]. America: Elsevier, 1997.
- [19] 马培红. 汽提法脱硫化氢在塔河油田的应用 [C]// 山东石油学会稠油特稠油地面集输与处理技术研讨会论文集, 2009.
- [20] 李刚,徐彬彬,王海霞,等. 一种丙醛中溶解乙烯的回收装置: CN, 202802812U [P]. 2013-03-20. ■