

分流吸收-级间循环冷却耦合脱碳 工艺研究

张天娇^{1*}, 刘欣¹, 刘永铨¹, 周军², 张青³

(1. 中国石油工程建设有限公司华北分公司, 河北任丘 062550; 2. 西南石油大学, 四川成都 610500;
3. 中国石油集团宝鸡石油机械有限责任公司河北钻采装备制造分公司, 河北任丘 062550)

摘要:为解决沙漠气田原料气温度高($\geq 60^\circ\text{C}$)、处理规模大($1\ 200\times 10^4\ \text{m}^3/\text{d}$)且二氧化碳分压低($\leq 0.5\ \text{MPa}$)而引起的胺液脱碳效果差及装置能耗过高的问题,提出了一种“分流吸收-级间循环冷却”的耦合工艺,利用HYSYS建模并优选出最佳分流比为25%,最佳回流位置为第12层塔板;在此基础上,与常规的一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺进行对比分析,研究结果表明,在相同工况条件下,分流吸收-级间循环冷却工艺的甲烷损失、轻烃损失较低,获得的净化气流量更高,且更加节能。

关键词:胺法;天然气脱碳;高温;二氧化碳分压;分流;循环冷却;工艺流程;节能

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0215-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.039

Study on coupled decarbonization process for split absorption-interstage recirculation cooling

ZHANG Tian-jiao^{1*}, LIU Xin¹, LIU Yong-duo¹, ZHOU Jun², ZHANG Qing³

(1. North China Company, China Petroleum Engineering and Construction Corp., Renqiu 062550, China;
2. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Hebei Drilling Equipment Manufacturing
Branch Company, CNPC Baoji Oilfield Machinery Co., Ltd., Renqiu 062550, China)

Abstract: In order to solve the problems that amine decarbonization method has a poor effect and the plant consumes high energy because of high temperature ($\geq 60^\circ\text{C}$), high flow rate ($1\ 200\times 10^4\ \text{m}^3$ per day) and low partial pressure of carbon dioxide ($\leq 0.5\ \text{MPa}$) of the raw gas in the desert gas field, a “split absorption-interstage recirculation cooling” coupling process is proposed. Aspen HYSYS software is employed to establish model and optimize the process, and the optimal parameters are obtained as follows: the optimal split ratio is 25%, and the optimal reflux position of the cooling strand is at the 12th stage plate. On this basis, taking the conventional one-stage absorption+(flash+stripping) regeneration process as a reference under the same working conditions, the improved process loses less methane and less light hydrocarbon, gains higher purified gas flow rate and save more energy.

Key words: amine method; natural gas decarbonization; high temperature; carbon dioxide partial pressure; shunt; recirculation cooling; process flow; energy saving

能源危机与气候变暖是当今世界面临的两大挑战^[1]。为解决全球范围内的能源短缺以及传统化石能源大量使用而带来的温室效应,天然气作为一种清洁的过渡能源在全球能源结构中所占的比例大幅度增长^[2-3]。天然气脱碳是气体加工过程中的基础工艺^[4],工业中常用的气体脱碳方法有溶剂吸收法、低温精馏法、吸附法和膜分离法等^[5-8]。溶剂吸收法中的醇胺法是目前技术最为成熟、应用最为广泛的天然气脱碳方法^[9-10],其中哌嗪活化N-甲基二乙醇胺溶剂经常被用于气田天然气脱碳过程,成为目前国内外气田应用最为广泛的脱碳技术^[11-13]。

沙漠地区气田工况复杂,以撒哈拉沙漠腹地的某气田为例,原料气来气流量大、温度高、压力高而二氧化碳分压低,且沙漠地区不具备冷却水水源,采用常规的胺法脱碳工艺处理会存在脱碳效果不佳、装置能耗过高等问题。因此,针对沙漠气田特殊的工况条件,旨在提高脱碳效率、降低装置能耗,对“分流吸收-级间循环冷却”的耦合脱碳工艺进行深入研究,具备重要的工程意义和实践价值。

1 哌嗪活化N-甲基二乙醇胺脱碳机理

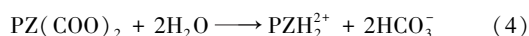
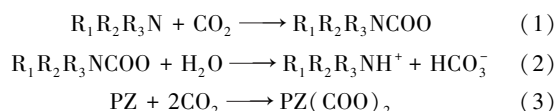
天然气工业中广泛应用的脱碳溶剂为N-甲基

收稿日期:2024-07-09;修回日期:2024-10-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51704253)

作者简介:张天娇(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为碳捕集及新能源新技术研发,通讯联系人,zjt201307@126.com。

二乙醇胺(叔胺类,简称 MDEA),MDEA 具备酸气负荷高、再生能耗低、腐蚀性小等优点。但是,由于 MDEA 无法与二氧化碳直接反应,使得 MDEA 单一溶剂的水溶液与二氧化碳反应速率缓慢,因此,工业应用中通常加入哌嗪(简称 PZ)等活化剂加快反应速率。哌嗪活化 *N*-甲基二乙醇胺与二氧化碳的反应机理,国内外学者普遍认为可以用“穿梭机理”加以解释,反应过程如式(1)~(4)所示,式中 MDEA 用 $R_1R_2R_3N$ 简化表示。式(1)描述碱活化的 MDEA 溶液与二氧化碳发生反应,生成化合物 $R_1R_2R_3NCOO$,式(2)描述了 $R_1R_2R_3NCOO$ 水解的过程;式(3)、式(4)描述了 PZ 在液膜中吸收二氧化碳生成中间产物 $PZ(COO)_2$,随后该中间产物立即水解使得 PZ 再生,PZ 作为载体来回穿梭传递二氧化碳,加快反应速率



2 天然气脱碳工艺

2.1 常规脱碳工艺

基于哌嗪(PZ)活化 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)脱碳反应机理,常规的一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺流程如图 1 所示,该工艺主要包括吸收和再生 2 部分。在吸收工艺过程中,原料气经分离器除去液滴后由塔底部进入吸收塔,在塔内与自上部入塔的贫液逆流接触,脱除原料气中的 CO_2 组分,甜气从塔顶流出后进下游工艺单元,胺液吸收 CO_2 后成为富液;在再生工艺过程中,富液从吸收塔底流出,经节流降压后进入闪蒸罐分离出溶解的大量烃类及部分 CO_2 ,闪蒸气去火炬系统;闪蒸后的富液与再生塔底来的热贫液换热后,进入再生塔,在塔中分解析出吸收的 CO_2 气体,贫液从再生塔底流出并与富液换热,再次泵入吸收塔作为吸收剂而循环使用。

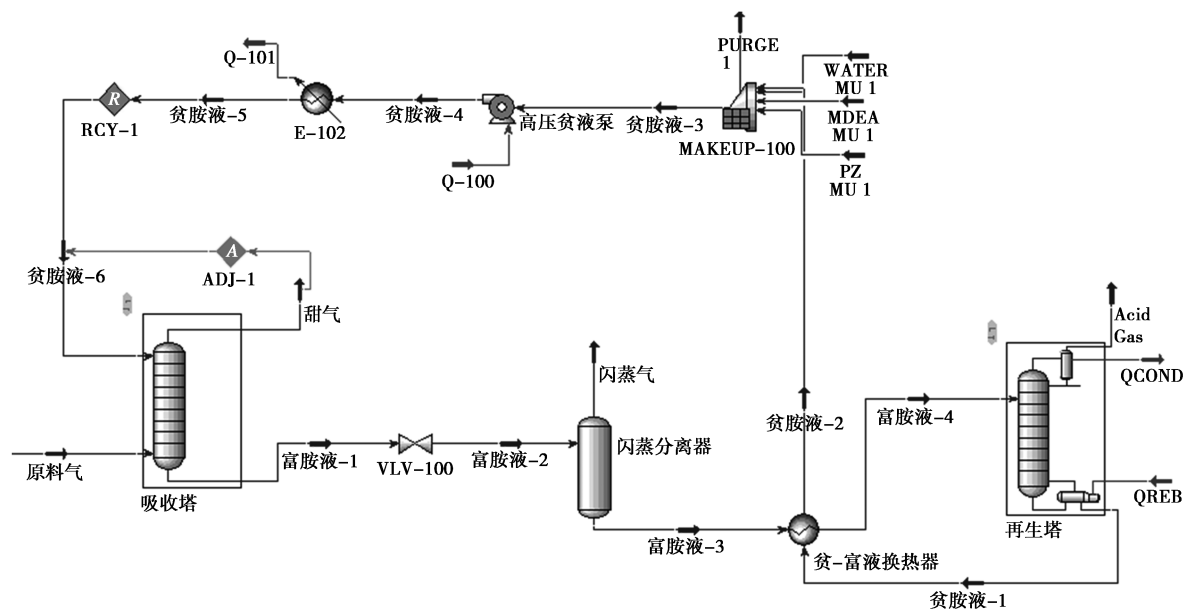


图 1 常规脱碳工艺流程

2.2 分流吸收-级间循环冷却工艺

针对沙漠气田原料气温度高、压力高及 CO_2 浓度低的特点,基于哌嗪活化 *N*-甲基二乙醇胺脱碳机理,提出了一种“分流吸收-级间循环冷却”的耦合工艺,工艺流程如图 2 所示。相较于常规脱碳工艺,分流吸收-级间循环冷却工艺一方面在吸收塔前设置分流工艺流程,将原料气分流成为吸收该股和分流该股,其中吸收该股进入吸收塔,将原料气中 CO_2 脱除至较低程度,净化气从吸收塔顶部流出并与分

流该股汇合后达到净化标准;分流该股通过旁通管路直接与吸收塔顶部深度脱碳的净化气混合,最终达到净化指标后外输。另一方面,分流吸收-级间循环冷却工艺在吸收部分中嵌入级间循环冷却工艺,吸收塔中部的半贫液先进入空冷器进行冷却后,再利用循环泵将冷却后的半贫液回注至吸收塔下部的反应釜内,与从底部进入吸收塔的原料气流股发生吸收反应。

富液再生采用闪蒸+汽提工艺,吸收塔釜中的

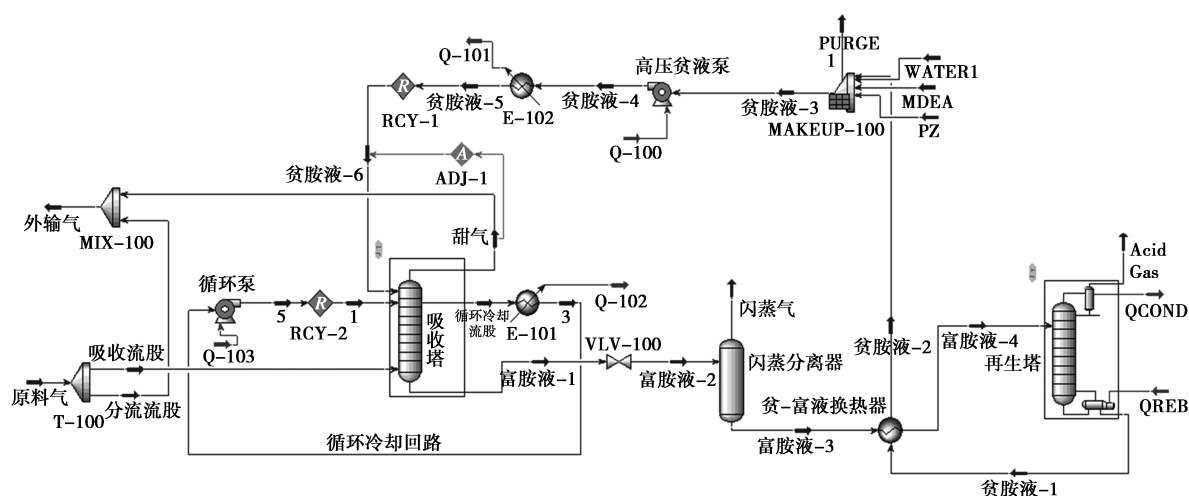


图2 分流吸收-级间循环冷却工艺流程

富液从塔底流出,经节流降压后进入闪蒸罐分离出溶解的大量烃类及部分 CO_2 ,闪蒸罐底部流出的富液与再生塔底来的热贫液换热后,节流后从上部进入再生塔,在塔上部闪蒸解析出部分 CO_2 气体,并经塔内高温蒸汽汽提解析出剩余二氧化碳而再生成为贫液,贫液流出再生塔后顺次经换热器、空冷器降温后,由高压贫液泵送入吸收塔循环使用。

分流吸收-级间循环冷却工艺采用分流工艺流程,旨在通过提高吸收流股的脱碳深度以降低整体处理规模,最终实现减小装置尺寸以及降低整体能耗的目的。同时,分流吸收-级间循环冷却工艺设置了循环冷却工艺流程,降低了半贫液的温度又循环回注至塔下部反应釜,有利于吸收反应的进行,提高了胺液对二氧化碳的吸收能力,有利于降低胺液循环量。

3 模拟与分析

3.1 基础数据

以某沙漠气田产出天然气为原料气,原料气组分如表 1 所示,原料气进气工艺参数如表 2 所示。原料气最大流量为 $1\,200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,原料气脱碳处理达到指标要求后外输至下游发电厂。

表 1 原料气组分 %

组分	C_1	C_2	C_3	$i\text{-C}_4$	$n\text{-C}_4$	$i\text{-C}_5$
摩尔分数	78.35	8.884	3.578	0.591	0.961	0.363
组分	$n\text{-C}_5$	C_6	C_7+	CO_2	N_2	
摩尔分数	0.852	0.131	0.09	5.65	0.55	

注:原料气为湿基饱和状态;原料气中 H_2S 摩尔分数为 2×10^{-6} ,在脱碳过程中极易满足 H_2S 净化指标,故无需单独考虑 H_2S 组分的脱除。

表 2 原料气基础工艺参数

项目	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ MPa	流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	烃露点/ $^\circ\text{C}$	水露点/ $^\circ\text{C}$
数值	60~65	7.0	1200×10^4	≤ 15	≤ 5

净化气指标要求: CO_2 含量 $\leq 1.5\%$ (体积分数,下同), H_2S 含量 $\leq 1.3 \times 10^{-6}$ (摩尔分数,下同)。

3.2 关键影响因素分析

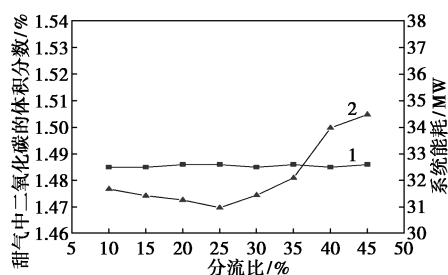
3.2.1 分流比

分流比(分流流股与总流股的摩尔流量之比)是分流吸收-级间循环冷却工艺的一个关键参数,直接影响整体工艺的脱碳效果及能耗。采用 Aspen HYSYS 建立模型,设置按照表 3 中的数值控制模型中的关键参数,通过改变工艺流程的分流比,并微调工艺参数使净化气中二氧化碳摩尔分数低于 1.5% ,考察分流比对系统能耗的影响,如图 3 所示,并在此基础上确定最优分流比。

表 3 关键工艺参数

工艺参数	数值
原料气进塔温度/ $^\circ\text{C}$	61
原料气进塔压力/ MPa	7.0
原料气流量/ $(10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	1200
原料气初始分流比/%	30
闪蒸罐压力/ MPa	0.7
再生塔顶压力/ MPa	0.035
再生塔塔顶回流	100%
再生温度/ $^\circ\text{C}$	120

由图 3 可知,当分流比从 10% 逐渐提高至 25%



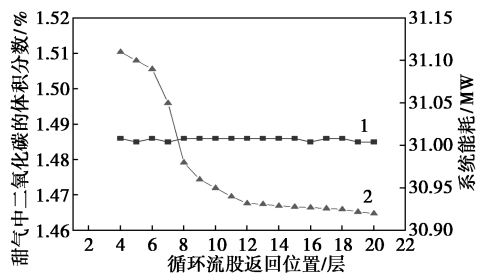
1—甜气中二氧化碳体积分数;2—系统能耗

图 3 分流比对脱碳效果及再生能耗的影响

时,将原料气中的二氧化碳脱除至 1.5% 以下所需的能耗逐渐降低,表明提高分流比减小吸收股流量有助于降低能耗;当分流比高于 25% 时,系统能耗反而随着分流比的提高而升高。由此可知,最佳分流比为 25%,此时将原料气中的二氧化碳脱除至 1.5% 以下所需的系统能耗最低。

3.2.2 循环流股返回位置

根据 3.2.1 节的研究结果,选取分流比为 25%,其他关键工艺参数的设置按照表 3 中的数值保持不变。基于 HYSYS 工艺模型,通过改变循环冷却流股的返回位置,考察其对脱碳效果及系统能耗的影响,模拟结果曲线如图 4 所示。其中,贫液自第 2 层塔板(自上而下顺次为第 1 层、第 2 层……第 20 层)进入吸收塔。



1—甜气中二氧化碳体积分数;2—系统能耗

图 4 循环流股返回位置对脱碳效果及再生能耗的影响

由图 4 可知,随着循环冷却流股返回吸收塔位置的下移,将原料气中的二氧化碳脱除至 1.5% 以下所需的系统能耗呈现先下降后趋于水平的变化趋势。当循环冷却流股的返回位置从第 4 层塔板下移至第 6 层塔板时,系统能耗平缓下降;继续下移至第 12 层塔板时,系统能耗随着冷却流股返回位置的下移而显著下降;当下移至第 12 层塔板及以下时,随着冷却流股返回位置继续下移系统能耗的变化趋于水平。在模拟过程中,抽出位置选取为返回位置的上一层塔板。综上所述,当循环冷却流股从第 12 层

返回吸收塔内时,循环冷却流程对塔内胺液的冷却效果最佳,此时将原料气中的二氧化碳脱除至 1.5% 以下所需的系统能耗最低。

3.3 分流吸收-级间循环冷却工艺与常规脱碳工艺对比分析

3.3.1 工艺流程计算对比分析

根据上述模拟分析结果,优选分流吸收-级间循环冷却工艺流程的分流比为 25%,循环冷却流股返回位置为第 12 层塔板。

采用 3.1 节的基础数据,分别对分流吸收-级间循环冷却工艺流程和常规脱碳工艺流程进行物料平衡计算,计算结果如表 4 所示。以常规脱碳工艺流程为参照,对分流吸收-级间循环冷却工艺的物料组分进行对比分析。

表 4 物料平衡计算结果对比表

主要工艺参数	原料气	常规脱碳工艺	分流吸收-级间循环冷却工艺
CO ₂ 摩尔分数/%	5.65	1.65	1.645
C ₁ 摩尔分数/%	78.35	82.542	82.012
C ₂ 摩尔分数/%	8.884	9.255	9.024
C ₃₊ 摩尔分数/%	6.566	5.985	6.759
N ₂ 摩尔分数/%	0.55	0.568	0.555
进吸收塔原料气流量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	1200	1200	900
分流原料气流量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	—	—	300
净化气总流量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	—	1149.56	1169.04
酸气流量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	—	48.61	49.87
酸气冷凝水回流量/(m ³ ·h ⁻¹)	—	13.35	8.64
C ₁ 损失量/(10 ⁴ m ³ ·a ⁻¹)	—	517.40	441.3
C ₃₊ 损失量/(t·a ⁻¹)	—	445.03	235.22
总烃类损失/(10 ⁴ m ³ ·a ⁻¹)	—	557.024	516.368
C ₁ 经济效益损失/(万元·a ⁻¹)	—	1412.5	1204.76
C ₃₊ 经济效益损失/(万元·a ⁻¹)	—	222.52	117.61
C ₁ 损失率/%	—	0.1651	0.1408
C ₃₊ 损失率/%	—	0.0153	0.0081
总烃类损失率/%	—	0.1428	0.1376
平衡补水量/(m ³ ·h ⁻¹)	—	3.3	3.54
胺液级间冷却流量/(m ³ ·h ⁻¹)	—	—	503.28

注:化工装置的年运行时间按 8 000 h 考虑;计算经济效益损失时,C₁ 单价按照民用天然气价格 2.73 元/m³ 计算,C₃₊ 单价按照售价 5 000 元/t 计算。

以常规脱碳工艺的物料平衡计算结果为参照,

对分流吸收-级间循环冷却工艺的特点进行对比分析。由表4可知,采用分流吸收-级间循环冷却工艺获得的甜气中CO₂摩尔分数为1.645%,满足脱碳指标要求,且脱碳效果略优于常规脱碳工艺(甜气CO₂摩尔分数1.65%);分流吸收-级间循环冷却工艺获得的甜气组分与常规脱碳工艺的甜气组分差别不大,且甜气中C₁(甲烷)的摩尔分数高于80%,供下游发电机组作为燃料气使用较为经济,因此,分流吸收-级间循环冷却工艺与常规脱碳工艺均具备技术可行性。

从甲烷损失、轻烃损失、净化气产出量等方面分析,分流吸收-级间循环冷却工艺较常规脱碳工艺存在明显优势:①分流吸收-级间循环冷却工艺中的甲烷损失(主要为C₁组分)比常规脱碳工艺降低了76.1×10⁴ m³/a,因降低甲烷损失而提高经济效益为207.75万元/a;②分流吸收-级间循环冷却工艺的轻烃(主要为C₃₊组分)损失较常规脱碳工艺降低了47.15%,因降低轻烃损失而提高的经济效益为105万元/a;③分流吸收-级间循环冷却工艺的净化气产出量约为1 169.04×10⁴ m³/d,比常规脱碳工艺提高了19.48×10⁴ m³/d,年多产出净化气6 493×10⁴ m³/a。

3.3.2 能耗对比分析

对于啉嗪活化N-甲基二乙醇胺溶液脱碳工艺,脱碳装置的能耗与脱碳工艺的经济性直接相关。基于3.1节的基础参数条件,将原料气中的二氧化碳脱除至1.5%以下,分流吸收-级间循环冷却工艺与常规脱碳工艺的能耗对比如表5所示。能耗对比分析主要包括加热设备能耗、冷却设备能耗、增压设备能耗及总能耗。

表5 工艺装置能耗对比表 MW

主要工艺参数	常规脱碳工艺	分流吸收-级间循环冷却工艺
加热单元能耗	31.490	28.130
冷却单元能耗	25.750	26.100
增压单元能耗	1.969	2.043
总能耗	59.209	56.273

由表5可知,在相同工况、相同气处理量的条件下,将原料气脱碳处理至相同指标(≤1.5%),分流吸收-级间循环冷却工艺比常规的胺法脱碳工艺总能耗更低,证明分流吸收-级间循环冷却工艺具备较好的节能效果。从理论上分析,采用分流工艺将

部分原料气分流,减小了吸收塔的处理量,有利于降低再生能耗;同时,设置循环冷却工艺流程用于降低吸收反应过程中胺液的温度,由反应机理可知降低胺液温度有利于吸收反应的进行,进而提高了对二氧化碳的吸收效果,尽管增加了冷却单元能耗,但实现了降低胺液循环量的目的,有利于降低再生能耗及总能耗。

4 结论

(1)当原料气温度≥60℃,且二氧化碳分压≤0.5 MPa时,最佳分流比为25%,循环冷却流股最佳返回位置为第12层塔板,在此条件下,达到脱碳指标所需的系统能耗最低。

(2)在沙漠气田原料气温度≥60℃、压力≥7.0 MPa而二氧化碳分压≤0.5 MPa的复杂工况条件下,分流吸收-级间循环冷却工艺比常规脱碳工艺的甲烷损失、轻烃损失更低,且比常规脱碳工艺更加节能。

参考文献

- [1] 高芸,王蓓,胡逸丹,等.2023年中国天然气发展述评及2024年展望[J].天然气工业,2024,44(2):166-177.
- [2] 宋鹏飞,张超,侯建国,等.可再生能源制零碳天然气助力我国实现碳中和[J].现代化工,2023,43(7):14-23.
- [3] 张春琦.双碳背景下中国天然气产业发展概况及前景展望[J].能源与节能,2024,(6):6-9.
- [4] 宋菁.CO₂捕集溶剂吸收法的研究进展[J].现代化工,2023,43(12):42-50.
- [5] 洪宗平,叶楚梅,吴洪,等.天然气脱碳技术研究进展[J].化工学报,2021,72(12):6031-6045.
- [6] 杨仁杰.天然气深度脱碳工艺研究[D].成都:西南石油大学,2019:15-17.
- [7] Liu Z, Deng Z, Davis S, et al. Monitoring global carbon emissions in 2022[J]. Nat Rev Earth Env, 2023, 4(4): 205-206.
- [8] 赵然磊,马文涛,徐晓,等.二氧化碳捕集化学吸收剂的研究进展[J].精细化工,2023,40(1):1-9.
- [9] 肖翠微,李文雄,王永英,等.CO₂捕集和分离技术研究进展[J].煤化工,2024,52(2):2-11.
- [10] 唐建峰,王玉娟,王约,等.Aspen HYSYS对胺法脱碳再生工艺模拟的适用性[J].化工进展,2021,40(2):747-754.
- [11] 刘欢.松南气田处理系统降压运行阶段提升脱碳装置效率研究[J].油气田地面工程,2022,41(3):45-52.
- [12] 常学煜,李玉星,张盈盈,等.天然气脱酸工艺参数优化及节能研究[J].天然气化工:C1化学与化工,2017,42(3):67-72.
- [13] 汪东,江洋洋,陈曦,等.MDEA-PZ脱碳工艺模拟与优化[J].能源化工,2023,44(6):63-67.■