

不同脱碳工艺的选择

朱艳艳¹, 郭雷¹, 孙晓英², 王祥光¹, 贺同强¹, 张华伟¹
(1. 中海油山东化学工程有限责任公司, 山东 济南 250101;
2. 北洋国家精馏技术工程发展有限公司, 天津 300072)

摘要: 分析比较了碳酸丙烯酯、Selexol 和膜分离方法在某天然气脱碳方案选择中的应用, 包括工艺流程、能耗、投资等方面, 结果显示, 3 种方法均可满足净化度和烃类回收率要求, 实际运行中选择何种工艺取决于经济评价和现场条件。

关键词: 碳酸丙烯酯; selexol; 膜分离; 脱碳

中图分类号: TE64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0125-04

Selection of different decarbonization process for natural gas

ZHU Yan-yan¹, GUO Lei¹, SUN Xiao-ying², WANG Xiang-guang¹,
HE Tong-qiang¹, ZHANG Hua-wei¹

(1. CNOOC Shandong Chemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250101, China;

2. National Beiyang Distillation Technology Engineering Co., Ltd., Tianjin 300072, China)

Abstract: The application of propylene carbonate, Selexol and membrane separation process for some natural gas decarbonization is analyzed. The related process, energy consumption and investment are compared. The results show that three processes can all satisfy the requirement of purification degree and hydrocarbon recovery. The operation of the process in actual operation depends on the choice of economic evaluation and field conditions.

Key words: propylene carbonate; Selexol; membrane separation; decarbonization

近年来我国经济的快速发展, 对天然气的需求也呈高速增长。为了满足对天然气日益增长的需求量, 除了进一步对现有气井进行挖潜增产, 同时还需要不断开发更多新气田, 包括向海外油气业务的扩展。同时, 还要加大对煤层气、焦炉煤气、煤层气、煤制气、沼气等的开发力度。一些老气井的挖潜及新气井的开采伴随而来的是天然气气质逐步呈复杂化发展, 不仅酸性组分含量变高, 同时有机硫的形态也呈复杂化且含量较高, 尤其是在海外开发的气田多为含一定有机硫的凝析气田, 如何在有效脱除 H₂S、CO₂ 及有机硫的同时最大限度地减少烃类的损失, 是目前气体净化技术的难题^[1-4]。

天然气质量标准 GB 17820—1999《天然气》中要求 CO₂ 的体积分数不大于 3%。CO₂ 溶于水后对钢铁有极强的腐蚀性, 在相同的 pH 下 CO₂ 的总酸度比盐酸高, 对钢铁的腐蚀比盐酸严重。由此而引起的材料破坏统称为 CO₂ 腐蚀, “CO₂ 腐蚀”1925 年第一次由 API 采用。1943 年, 首次认为在 Texas 油田的气井下油管的腐蚀为 CO₂ 腐蚀, CO₂ 在水介质中能引起钢铁迅速的全面腐蚀和严重的局部腐蚀, CO₂ 腐蚀典型的特征是呈现局部的点蚀、瓣状腐蚀和台面状腐蚀, 台面状腐蚀是最严重的一种情况, 它使管道和设备发生腐蚀失效, 并造成严重的经济损

失和社会后果。

本文中以某天然气为例, 其进站天然气中 CO₂ 的体积分数高达 32.0%, 因此为了使天然气的质量达到商品天然气的要求, 减少并控制 CO₂ 的腐蚀程度并且保证烃类一定的回收率基础上必须对进站天然气进行脱碳处理。本文中对碳酸丙烯酯、selexol 和膜分离脱碳方法进行了比较。

1 原料气进站条件

表 1 列出了进站的原料气组成。

表 1 原料气进站组成

甲烷	乙烷	丙烷	C ₄ + 以上	N ₂	CO ₂	H ₂ O
0.5843	0.0109	0.0027	0.0051	0.0771	0.3183	0.0014

压力: 7.8 MPa (绝压), 温度为 35℃。流量: 285.71 × 10⁴ m³/d (标方)。净化气指标要求 (体积分数): CO₂ < 2%, 烃类回收率 > 97%。

2 常用脱碳方案

2.1 物理化学吸收法

目前醇胺化学吸收法已成为最为经典的天然气酸气脱除方法, 通常使用 MEA、DEA、活化 MDEA 溶

液和复合胺液法,目前对纯 MEA、DEA 和 MDEA 溶液的性能研究比较深入,但活化 MDEA 溶液和混合胺液法对酸性气体具有较强的吸收能力,而且反应热小,解吸热量小,化学性质稳定,对设备的腐蚀性较低,无毒不易降解等优点,近些年来逐渐在天然气脱酸性气体装置上得到应用,并取得良好效果。该工艺脱碳压力低,操作较简单,但吸收剂再生需要蒸汽,电耗加蒸汽消耗成本较物理溶剂法高 20% ~ 30%^[5]。

2.2 膜分离法

膜分离工作原理就是利用一种高分子聚合物薄膜来选择“过滤”进料气而达到分离的目的。它以膜两侧气体压力差为驱动力,使得 CO₂ 溶解并渗透过膜,从而使该组分在膜原料侧浓度降低,而在膜的另一侧 CO₂ 达到富集,达到天然气脱除 CO₂ 的目的。因此,当原料气中 CO₂ 等酸性组分含量越高时,用膜分离法分离 CO₂ 等组分在经济上就越有利。该过程具有能耗低、一次性投资较少、设备紧凑、占地面积小、操作弹性大且简单、维修保养方便和设备容易放大等优点,是高效、节能和环保的新兴技术,已成为能源和环境领域中重要的研究开发课题,对解决当前石油行业中的天然气净化、回收与利用、降低生产成本等非常有效。但是由于气体分离效率受膜材料、气体组成、压差、分离系数以及温度等多因素的影响,且对原料气的洁净度有一定要求,

膜组件价格昂贵^[6]。

我国在天然气膜法净化技术上也取得了一定进展,大连化学物理研究所采用引进的中空纤维卷式膜组件在海南釜山油田完成了 1 700 m³/h 工业现场试验,设计了三级带回流的工艺流程处理体积分数 50% CO₂ 的 CO₂/CH₄ 体系,经过分离可获得回收率为 90%、体积分数为 91% 的 CH₄ 和回收率为 91.2%、体积分数为 90% 的 CO₂;吉林松南气田在 MDEA 脱碳装置未投产前,应急建设了 40 万 m³/d 天然气膜分离脱碳装置,满足了商品天然气外输要求,但天然气中烷烃损失较大。

从技术上讲,膜分离技术具有操作方便灵活,能适应各种操作条件的变化,包括产能的变化等;分离后净化气露点低,可直接满足外输条件等优点。但它的最大缺点是一级膜分离后渗透气中烃类组分含量很高,约为原料气的 10% ~ 15%,进一步处理需要增压进行二级膜分离或采用其他方法处理。这使膜分离技术的应用受到了很大的限制。

2.3 物理吸收法

物理吸收法是以有机溶剂为吸收剂,对原料气中酸性组分如二氧化碳、硫化氢等进行物理吸收分离,适合于原料气含碳量较高(一般含碳体积分数 10% ~ 70%)或酸气分压较高且净化度不高场合。常用工艺方法有多乙二醇二甲醚法(Selexol 法)、低温甲醇法(Rectisol 法)和碳酸丙烯酯法(Fluor 法)

及占地。

参考文献

- [1] 钟湘生. 单套千万吨级炼油厂氢气平衡分析[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(3): 6-8.
- [2] 陶炎. 丙烷脱氢为何受热捧[J]. 中国石油石化, 2013, (18): 35-37.
- [3] 任京东, 林敏, 窦丽媛, 等. 我国石化行业节能减排的途径与措施分析[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 4-10.
- [4] 张炜. 炼厂制氢技术路线选择和成本分析[J]. 化学工程, 2010, 38(10): 141-145.
- [5] 苏志强. Shell 煤气化装置激冷流程综述[J]. 广州化工, 2010, 38(8): 264-266.
- [6] 盖希坤, 田原宇, 夏道宏. 丙烷催化脱氢制丙烯工艺分析[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(12): 27-32.
- [7] 陈建九, 史海英, 汪泳. 丙烷脱氢制丙烯工艺技术[J]. 精细石油化工进展, 2000, 12(1): 23-28.
- [8] 作浩, 华贲. 烟的计算及应用[J]. 化工学报, 2007, 58(11): 2697-2704.
- [9] 李文辉. 丙烷脱氢炉设计要点[J]. 石油化工设备技术, 2013, 34(6): 30-39. ■

(上接第 124 页)

解和结焦,因而对热联合换热器的设计、制造以及温度控制系统提出了更高的要求,不允许换热设备中出现偏流、换热不均等情况。

4 结论与建议

制氢装置和丙烷脱氢装置的热联合能有效提高能量利用率,基于两装置的工艺特点,本文中提出 3 种热联合的方案。通过对 3 种方案进行焓分析,可知热联合后,3 种方案的能量利用率分别提高了 4.57%、8.71% 和 18.62%。

考虑到换热设备设计、制造的复杂性,认为热联合方案二是最佳的热联合方案,以 10 万 m³/h 制氢装置和 30 万 t/a 丙烷脱氢装置热联合为例,每年可节省操作费用 1 388.4 万元以上。

制氢装置和丙烷脱氢装置除废锅和加热炉的耦合外,用于提供冷量的丙烯制冷系统和氢气提纯单元(PSA)也可实现耦合,可减少设备投资、操作费用

等。相对于化学溶剂,物理溶剂有不易变质、腐蚀性小、再生能耗低以及能够有效脱除有机硫等优点,适合原料气酸性分压高但是净化度要求不高的场合。

美国 Labarge 净化厂应用 Selexol 法处理含二氧化碳体积分数 43%, 含硫化氢 23 mg/m^3 的高碳硫比天然气 $780 \text{ 万 m}^3/\text{d}$, 经该工艺处理, 净化气含碳量低于体积分数 3.0%。德国 NEAG 装置使用 Selexol 法脱酸气装置处理含碳体积分数 9.5%、含硫化氢体积分数 9.0% 的天然气, 净化气含碳体积分数 $< 0.1\%$ 。美国 Pikes Peak 脱碳装置使用 Selexol 法对含碳体积分数 43% 的酸气脱碳, 净化气含碳量体积分数仅 2.8%。

2.3.1 低温甲醇洗

低温甲醇洗具有吸收能力大、选择性好、净化度高、操作费用低等技术特点, 特别适宜在氨合成、甲醇合成、羟基合成、工业制氢、城市煤气、天然气净化等大型工业化装置上使用。目前有为数不少的在建大型煤制合成氨、煤制甲醇-二甲醚等生产装置均选用了引进低温甲醇洗工艺^[7]。

但是该工艺为专利技术, 目前国内使用的低温甲醇洗工艺大多是引进德国林德公司和鲁奇公司的专利技术, 或者购买国内的大连理工大学工艺包。由于操作温度较低, 为有效回收能量和降低能耗, 工艺流程较复杂, 换热设备多。设备管道需低温钢材, 部分设备由国外制造, 投资较高。此外, 甲醇具有毒性, 给操作和维修带来一些困难。而且烃类在甲醇中的溶解度随着碳数的上升而迅速上升, 这一性质使得低温甲醇洗长期以来主要用于煤气领域。

2.3.2 碳酸丙烯酯

1978 年我国第一套碳酸丙烯酯工业装置投产至今已有 30 余年。经过不断地完善, 碳丙液脱碳相对较为成熟, 有效气体损失较少, 适用于对净化度要求不高的场合。

表 2 列出了国外几套碳酸丙烯酯用于天然气脱碳的装置情况。

表 2 碳酸丙烯酯用于天然气脱碳的装置

装置	A(美国)	B(美国)	C(美国)	D(美国)
处理量/($\text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	623	28.3	56.6	226
原料气 CO_2 体积分数/%	53	17	22.8	10~13
原料气 H_2S 体积分数/%	0.005			5~15
吸收压力/MPa	6.72	3.10	5.51	6.89
净化气 CO_2 体积分数/%	2	5	1	0.1
净化气 $\text{H}_2\text{S}/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	5.7			18

2.3.3 多乙二醇二甲醚法

多乙二醇二甲醚溶剂具有良好的化学和热稳定性, 吸收及解吸热低, 不氧化、不降解、不起泡, 溶液无毒无味, 不污染环境, 对碳钢无腐蚀, 同时溶液蒸气压极低, 基本不存在挥发损失问题。溶剂具有良好的脱硫脱碳性能, 是一种优良的物理吸收溶剂, 对 H_2S 、 CO_2 、 COS 等气体有很强的吸收能力, 更适合用于脱除 H_2S 特别是选择脱除 H_2S 的工况。溶剂价格稍高, 吸收温度略低^[8]。表 3 对常用的物理溶剂吸收法进行了对比。

表 3 常用物理溶剂法对比

方法	selexol 法	碳丙法	低温甲醇洗
适用规模	中小规模	中小规模	大规模
吸收温度	$-5 \sim 0^\circ\text{C}$, 需要冷源	常温, 不需要冷源	-60°C , 需要冷源
净化度	选择性脱除 H_2S 、 CO_2 , 同时脱水, CO_2 脱至 0.1% 以下, H_2S 小于 1×10^{-6}	$\leq 3\%$	同时脱除 H_2S 、 CO_2 , CO_2 脱至 10×10^{-6} 以下, H_2S 小于 0.1×10^{-6}
工艺设备	设备材质大部分为碳钢	碳钢	部分工艺设备和管道需要采用低温钢材和进口
溶剂循环量	小	大	最小
溶剂价格	贵	便宜	便宜
溶剂安全性	无毒、不燃	低毒、易燃	有毒、易燃
流程	简单	简单	复杂

针对该原料气总压高、 CO_2 分压也较高、净化度要求不高以及满足烃类回收率的特点, 脱碳方案对碳丙法、selexol 法和膜分离法进行了详细的比选。

3 方案比选

3.1 碳丙法流程

碳丙法脱碳流程如图 1 所示, 原料气与高压闪蒸气混合后进入吸收塔底部, 气体由下而上与从塔顶喷淋而下的碳丙溶液逆流接触, 原料气中的大部

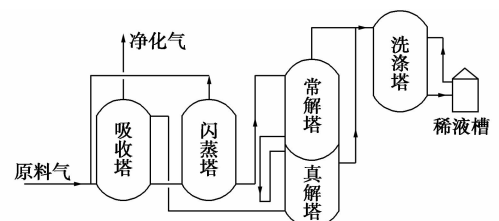


图 1 碳酸丙烯酯脱碳流程图

分 CO₂ 被溶剂吸收。脱除掉 CO₂ 的净化气经净化气分离器分离夹带的液滴后,再经净化洗涤塔洗涤,回收气相夹带的碳丙液后,经洗涤分离器分离夹带的液滴后进入下游装置。

吸收了 CO₂ 的富液从吸收塔底部引出,经过涡轮机回收静压能后送往高压闪蒸槽,在高压闪蒸槽内,部分溶解的 CO₂ 和大部分甲烷解吸出来,闪蒸气经闪蒸洗涤塔洗涤回收气相夹带的碳丙液后,这部分高压闪蒸气返回至吸收塔进口。

闪蒸塔底部出来的富液引至再生塔顶部常解段,解吸后的常解液进入再生塔真空段,常解、真解出 CO₂ 后进入洗涤塔,经洗涤回收碳丙液后直接放空。

溶液经过真空塔解吸 CO₂ 后成为贫液,经过贫液泵升压后送至吸收塔顶部去循环使用。洗涤水依次经闪蒸气洗涤塔、真空洗涤段后进入稀液槽。

3.2 Selexol 法流程

原料气与高压闪蒸气混合后进入吸收塔底部,气体由下而上与从塔顶喷淋而下的 Selexol 溶液逆流接触,原料气中的大部分 CO₂ 被溶剂吸收。脱除掉 CO₂ 的净化气经净化气分离器分离夹带的液滴后进入下游装置。

吸收了 CO₂ 的富液从吸收塔底部引出,经过涡轮机回收静压能后送往高压闪蒸槽,在高压闪蒸槽内,部分溶解的 CO₂ 和大部分甲烷解吸出来后,这部分高压闪蒸气返回至吸收塔进口。

闪蒸塔底部出来的富液引至汽提塔再生后,贫液经过贫液泵升压后送至吸收塔顶部去循环使用。

3.3 膜分离法流程

膜分离系统由预处理和膜分离 2 部分组成。流程采用两级膜分离装置,预处理部分主要包括气液分离系统。天然气经过旋风除雾器、一级前置过滤器和两级精密过滤器脱除颗粒及油雾,可以过滤除去直径 >0.01 m 的所有固体颗粒后进行分离。先进入第一级膜分离器分离。在高压侧得到尾气(非渗透气),非渗透气可进入下游装置,在低压侧得到 CO₂(渗透气),用压缩机加压进入二级膜分离器进行分离,得到二级尾气返回原料气侧再分离,以提高天然气回收率。

表 4 对 3 种工艺方案的主要参数进行了比较。

通过对以上 3 种方案比较可以看出,碳酸丙烯酯、Selexol 和膜分离方法均能满足原料气净化度和轻烃回收率要求,在天然气脱碳方面都有各自的特点和优势。其中,膜分离工艺投资和能耗最高,但是

表 4 工艺方案的主要参数比较

	碳丙法	Selexol 法	膜分离法
碳丙循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	1000	860	—
溶剂损失量/(g·m ⁻³)	0.16	0.06	—
电耗量/kW	4900	3800	11500
软水耗量/(m ³ ·h ⁻¹)	1.8	—	—
设备重量/MT	1300	1000	550
占地面积/m ²	2000	1000	600
基建投资/万元	8000	6000	15000
溶剂费用/(元·t ⁻¹)	9000	60000	—
轻烃回收率/%	97.1	97.9	97.7

占地面积最小;Selexol 法的投资和占地面积最小,但是最初溶剂填装费用最高;碳丙法占地面积最大。实际运行中采用何种工艺,还应考虑现场的其他一些因素,如公用工程条件、面积、现场安装和现场操作条件等等。

4 结论

针对某高含酸性的典型气体进行了 3 种工艺方案的分析和比选,结果表明,碳酸丙烯酯、Selexol 和膜分离方法均能满足原料气净化度和轻烃回收率要求,在天然气脱碳方面都有各自的特点和优势。

实际运行中采用何种工艺,还应考虑现场的其他一些因素,如公用工程条件、面积、现场安装和现场操作条件等,最后通过经济分析比较优选最佳方案。

参考文献

- [1] 万宇飞,邓晓伟,程涛,等. 油气田环境保护[J]. 不同含碳量天然气脱碳方案选择,2013,23(3):56-58.
- [2] 孙祥军,张萌,罗居杰,等. 室温离子液体用于酸性气体分离的研究进展[J]. 天然气化工,2013,38(5):91-94.
- [3] 初广文,罗勇,邹海魁,等. 超重力反应强化技术在酸性气体尾气处理中的工业应用[J]. 化学反应工程与工艺,2013,29(3):193-198.
- [4] 刘春明,何浩,丁宇,等. 高压酸性天然气脱 CO₂ 工艺探讨[J]. 化工设计,2011,21(2):12-15.
- [5] 朱道平,毛松柏. 活化 MDEA 脱碳溶剂的研究[J]. 化学工业与工程技术,2013,34(2):27-29.
- [6] 岑兆海. 膜分离处理非常规天然气的应用前景[J]. 石油与天然气化工,2012,34(4):370-372.
- [7] 谢东,张述伟,庄会同,等. 原料气调整后低温甲醇洗工艺改造方案研究[J]. 大氮肥,2013,36(3):168-171.
- [8] 张哲,皮艳慧,陈思锐. Selexol 脱碳工艺的参数优化及适应性研究[J]. 油气加工,2013,31(2):31-35. ■