

# 混合胺法脱碳技术分析

吴晓东<sup>1</sup>, 万宇飞<sup>1\*</sup>, 刘春雨<sup>1</sup>, 杜夏英<sup>1</sup>, 曲兆光<sup>1</sup>, 钱欣<sup>1</sup>, 邓道明<sup>2</sup>

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300452; 2. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

**摘要:**通过对比 MDEA 溶液掺入 DEA 前后的脱碳效果, 分析混合胺液用于脱碳的经济性和适应性, 主要形成如下结论: 在 MDEA 基液基础上, 掺入少量的 DEA 后, 脱碳效果显著提高, 是一种有效的脱碳方法, 且脱碳效果在一定范围内随着 DEA 量增加而大幅提升; 当脱碳达到同一深度时, 混合胺液的经济性明显优于 MDEA 溶液, 主要体现在胺液循环量少和再生重沸器负荷低; 同时, 由 MDEA 和 DEA 形成的混合胺法的适应性好, 可以满足较大范围内含碳天然气的脱碳要求。对于给定的气质和几种混合胺液配比, 30% MDEA 溶液与 10% DEA 混合形成的混合胺液脱酸效果最佳。

**关键词:**混合胺; 脱碳; 配比; 经济性; 适应性

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.038

## Analysis of CO<sub>2</sub> absorption using mixed amine

WU Xiao-dong<sup>1</sup>, WAN Yu-fei<sup>1\*</sup>, LIU Chun-yu<sup>1</sup>, QU Zhao-guang<sup>1</sup>, DU Xia-ying<sup>1</sup>,  
QIAN Xin<sup>1</sup>, DENG Dao-ming<sup>2</sup>

(1. Tianjin Branch, China National Offshore Oil Corp., Tianjin 300452, China;

2. China University of Petroleum (Beijing), Beijing 10249, China)

**Abstract:** In this paper, the absorption effect, the economic efficiency and the adaptability of blending MDEA and DEA are studied. The result shows that: The mixed amine, MDEA diluting with a handful of DEA, has a great advantage over the MDEA solution, and only increase a small quantity of DEA can lead to the refined gas much more "sweet". The use of mixed amine will expense fewer amount of liquor and less reboiling duty when reaching the same purified level. Meanwhile, the mixed amine can deal with nature gas mingled with large content of CO<sub>2</sub>. With regard to the nature gases and blended ratios in the paper, the mixed amine of 30% MDEA + 10% DEA is the priority one over others.

**Key words:** mixed amine; CO<sub>2</sub> absorption; diluted ratio; economy; adaptability

鉴于高含 CO<sub>2</sub> 气田的不断发现和国际对 CO<sub>2</sub> 排放的持续重视以及回注 CO<sub>2</sub> 以提高石油采收率的应用, 有必要研究经济且有效的脱碳方案。近年来, 在我国南海发现较多高含碳气田, 如东方 1-1 气田<sup>[1]</sup>、崖城 13-1 气田<sup>[2]</sup>、乐东 15-1 气田<sup>[3]</sup>等, 其中含碳量不乏大于 20%, 甚至超过 30%。海上油气生产、处理受到空间的限制, 因此更需要研究高效、经济的脱碳方案。

目前, 国内外常用脱碳方法有吸附分离法、膜分离法、低温分离法、醇胺吸收法和物理吸收法以及各种联合方法。各方法均具有一定的适用范围和脱碳深度。据研究<sup>[4]</sup>, 常规醇胺法一般适合于含碳量小于摩尔分数 10% 的场合, 而活化 MDEA 法<sup>[5-7]</sup>虽然可以处理含碳量达 30% 的工况, 但往往受到专利的保护。对于高含碳天然气, 国内外最常用的方法是

联合分离法, 如膜分离法与醇胺法联合法, 物理溶剂与化学溶剂(醇胺)吸收联合分离法等。但这种联合法所需前期投资和运营费用高, 结构复杂且占据较大空间。基于此, 本文中讨论了一种混合胺法<sup>[8]</sup>用于含碳天然气的处理, 该方法较常规醇胺法具有经济、有效、设备少和适应范围广等特点。

## 1 混合胺法脱碳工艺

### 1.1 胺液选择

常见的醇胺有甲基-二乙醇胺(MDEA)、一乙醇胺(MEA)和二乙醇胺(DEA)等。其中, MEA 较 DEA 和 MDEA 有较强的碱性, 与二氧化碳等酸性气体反应速度快<sup>[9]</sup>, 吸收效果好, 特别适合于 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 比较大的情况<sup>[10]</sup>, 但会对设备和管道造成较大腐蚀, 因此一般情况下 MEA 溶液的浓度控制在摩尔

收稿日期: 2015-11-23

基金项目: “十三五”国家科技重大专项(2016ZX05058004-003)

作者简介: 吴晓东(1976-), 男, 学士, 高级工程师, 从事海上油气田开发前期研究工作, wuxd@cnoc.com.cn; 万宇飞(1988-), 男, 硕士, 工程师, 从事海上油气田开发前期研究工作, 通讯联系人, wanyufei77@163.com。

分数15%以下。DEA碱性和腐蚀性较弱,使其溶剂摩尔分数较大(一般30%~35%)<sup>[11]</sup>,溶液循环量和富液再生负荷较小,因而得到较为广泛的应用。MDEA具有弱碱性和低腐蚀性,摩尔分数一般可以达到50%;另外MDEA的CO<sub>2</sub>负荷较大,富液再生能耗低,在近年来得到广泛的应用和研究<sup>[12]</sup>。但MDEA因为具有对H<sub>2</sub>S的吸收选择性<sup>[13]</sup>,而往往较适用于较低含碳量和较高H<sub>2</sub>S的天然气的处理。这里综合考虑脱碳效果、腐蚀性、发泡倾向<sup>[14]</sup>和经济性,选用MDEA和DEA混合形成的混合胺液进行高含碳天然气的处理分析。

## 1.2 混合胺法脱碳工艺

混合胺法脱碳工艺同醇胺法典型工艺流程相似<sup>[15]</sup>,如图1。高含碳天然气首先分离出液烃、机械杂质等后,由塔底进入吸收塔,并与自上而下的胺液逆流接触,在接触的过程中天然气中CO<sub>2</sub>等酸性气体被胺液充分吸收而净化,并从塔顶析出。同时吸收了酸性气体的胺液(称之为富胺)从塔底流出,依次经过节流阀(节流至低压或常压)、闪蒸罐(分离出闪蒸气)和富/贫换热器换热后,进入再生塔。在高温低压的再生塔中CO<sub>2</sub>由富胺中析出,经塔顶逸出,得以捕捉。另外水、微量重烃等在塔顶冷凝器的作用下回流进入塔内。蒸馏后的富胺得以再生变为贫胺,由再生塔塔底流出。再依次通过富/贫换热器降温、冷凝器冷却和提升泵增压后进入吸收塔与含碳天然气接触吸收。如此不断通过吸收和再生循环完成脱碳处理。

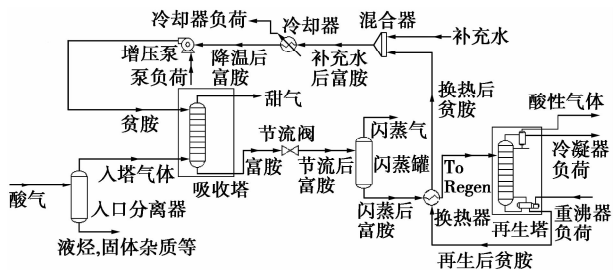


图1 混合胺法脱酸工艺流程

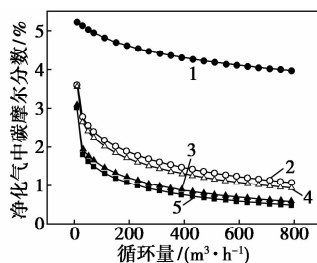
## 2 混合胺法与常规胺法比较

我国规定的管输二类天然气含碳量应小于3.0%,硫化氢小于20 mg/m<sup>3</sup>。这里选用国内某海上气田所采含二氧化碳5.286%、硫化氢0.038%的天然气进行脱碳脱硫过程计算。根据相关文献,并考虑MDEA和DEA的腐蚀性与黏度,选取了质量分

数为40%的MDEA溶液以及质量分数为40%、30%的MDEA构成的4种不同配比的混合胺液(40% MDEA + 5% DEA、40% MDEA + 10% DEA、30% MDEA + 5% DEA以及30% MDEA + 10% DEA),计算分析不同循环量下的脱酸效果。

### 2.1 MDEA中掺入不同浓度DEA前后脱酸效果

从图2可知,随着胺液循环量的增大,质量分数为40%的MDEA脱碳深度逐渐加大,但效果始终不够理想,难以达到我国商品天然气对含碳量小于3.0%的要求。而在MDEA中掺入少量DEA后,脱碳效果较之前有了明显的提升,甚至可以达到天然气液化工艺对含碳量低于摩尔分数 $5 \times 10^{-5}$ <sup>[16-17]</sup>的要求。同时,还可以看出,只需少量的MDEA和DEA混合胺液,即可实现净化气中含碳小于3.0%。另外,在一定范围内,随着掺入DEA量的增加,脱碳效果显著增强,且优于DEA中掺入相同量MDEA带来的脱碳效果。



1—40% MDEA; 2—40% MDEA + 5% DEA;  
3—40% MDEA + 10% DEA; 4—30% MDEA + 5% DEA;  
5—30% MDEA + 10% DEA

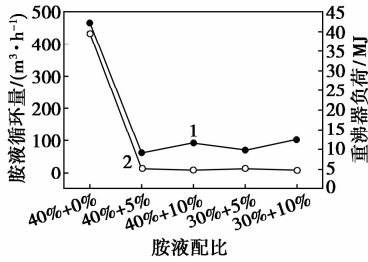
图2 MDEA中掺入不同质量分数DEA前后脱碳效果

### 2.2 经济性比较

考虑到脱酸处理过程中存在着胺液的损耗和能量消耗,尤其是胺液的高温(一般达到124℃)再生部分,需要外界提供大量的热量补给。因此在对醇胺法经济性分析时,一般考虑为达到某一脱除深度而需要的胺液循环量和再生塔再沸器的热量供应。

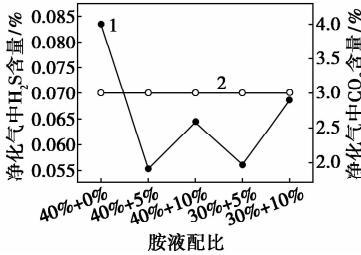
下面分别利用40% MDEA溶液和4种不同浓度混合胺液(MDEA + DEA)计算脱碳至3.0%时,所需循环量和再沸器负荷,结果见图3。由图3可知,当脱碳达到同一深度时,与40% MDEA溶液相比,采用混合胺液所需循环量约为其1/43,再沸器负荷仅约其1/4。另外,图4说明在不同循环量下,当达到同一脱碳深度(天然气中二氧化碳含量

3%)时,混合胺液的脱硫效果也优于 40% MDEA 溶液,但总体上属于同一个数量级。综合考虑 MDEA 和 DEA 的价格、腐蚀性和黏度等,可以认为,当达到同一脱酸深度时,混合胺液的经济性优于 MDEA 溶液。



1—胺液循环量;2—再沸器负荷

图 3 相同脱碳深度下各胺液所需循环量和再沸器负荷



1—净化气中 H<sub>2</sub>S 摩尔分数;2—净化气中 CO<sub>2</sub> 摩尔分数

图 4 相同脱碳深度下各胺液脱硫深度

### 3 混合胺液的适应性

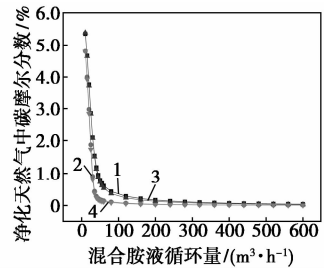
为了研究混合胺液对高含碳天然气的适应性,选取了 3 种不同含碳量的海上油气田所采天然气(如表 1)进行脱碳处理比较分析。

表 1 3 种不同含碳量天然气气质(摩尔分数) %

气质	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>
组成一	7.65	1.02	83.87	3.83	1.47	0.72	0.60	0.57	0.40	0.37
组成二	20.28	16.44	61.25	1.22	0.24	0.10	0.11	0.05	0.01	0.30
组成三	30.00	13.38	55.58	0.51	0.23	0.11	0.10	0.06	0.03	—

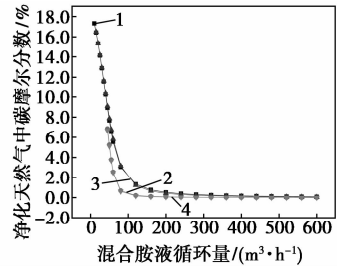
通过计算,得到净化气中 CO<sub>2</sub> 含量随各混合胺液循环量的变化情况(如图 5~图 7)和当净化气中含碳量达到 3.0% 时所需要的胺液循环量(如表 2)。

由组成一含碳量为 7.65% 的天然气计算结果(图 5)可以看出,混合胺液脱碳效果显著,当循环量小于 75 m<sup>3</sup>/h 时,其脱碳效果随循环量的增大而急剧提高。若在此基础上继续增加循环量,脱碳深



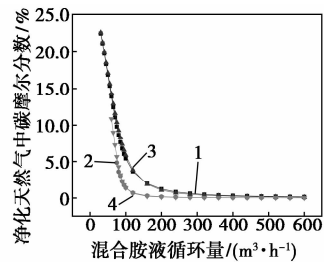
1—40% MDEA + 5% DEA; 2—40% MDEA + 10% DEA; 3—30% MDEA + 5% DEA; 4—30% MDEA + 10% DEA

图 5 组成一天然气脱碳深度随混合胺循环量变化



1—40% MDEA + 5% DEA; 2—40% MDEA + 10% DEA; 3—30% MDEA + 5% DEA; 4—30% MDEA + 10% DEA

图 6 组成二天然气脱碳深度随混合胺循环量变化



1—40% MDEA + 5% DEA; 2—40% MDEA + 10% DEA; 3—30% MDEA + 5% DEA; 4—30% MDEA + 10% DEA

图 7 组成三天然气脱碳深度随混合胺循环量变化

表 2 净化气中含碳量达 3.0% 时所需胺液循环量

	m <sup>3</sup> /h			
	40% + 5%	40% + 10%	30% + 5%	30% + 10%
组成一	24.21	19.87	24.10	19.28
组成二	81.33	58.17	81.27	57.90
组成三	135.47	87.13	137.06	85.27

度的加深相对不明显。同时还可以看出 30% MDEA + 10% DEA 与 40% MDEA + 10% DEA 脱碳

效果相近,且优于 40% MDEA + 5% DEA 和 30% MDEA + 5% DEA 的脱碳效果。即说明由 MDEA 与 DEA 构成的混合胺液中,增加 DEA 的量带来的脱碳效果优于增加相同量 MDEA 产生的效果。因此在实际工程中,若某种混合胺液仍不能满足脱碳需求,可以再增加少量的 DEA。同理,对组成二(含碳量 20.28%)和组成三(含碳量 30.0%)高含碳天然气的处理也可以看出(如图 6 和图 7),在较小的循环量范围内,脱碳效果随循环量的增大急剧增强,之后脱碳深度的增大幅度较小。由表 2 可知,当达到同一脱碳深度时,30% MDEA + 10% DEA 与 40% MDEA + 10% DEA 所需循环量相近,且少于 40% MDEA + 5% DEA 和 30% MDEA + 5% DEA 所需循环量。对于给定的气质和推荐的几种混合胺液配比,认为 30% MDEA 溶液与 10% DEA 混合形成的混合胺液脱酸效果最佳。

综合以上计算表明,对于 3 种不同含碳量天然气,混合胺液法均可有效地完成脱碳处理,而达到要求的 3.0% 以下,若要求的脱碳深度更高,可以通过增加混合胺液循环量或者寻求更加合适有效的混合胺液配比。即由 MDEA 和 DEA 构成的混合胺法的适应性良好,可以满足较大范围内含碳天然气的脱碳要求。

## 4 总结

针对国内某海上油气田生产的高含碳天然气,分别利用 MDEA 溶液和以 MDEA 为基液掺入不同质量分数 DEA 后形成的 4 种混合胺液完成脱碳计算和分析,从结果可以看出以下几点。

(1) MDEA 中掺入少量的 DEA 后,脱酸效果较之前有非常显著的提高,不失为一种有效的脱碳方法。

(2) 在一定范围内,随着 MDEA 中掺入 DEA 量的增加,脱碳效果显著增强,且优于 DEA 中掺入相同量 MDEA 带来的脱除效果。

(3) 当达到同一脱酸深度时,混合胺液的经济性明显优于 MDEA 溶液。

(4) 对于给定的气质和推荐的几种混合胺液配比,30% MDEA 溶液与 10% DEA 混合形成的混合胺液脱酸效果最佳。

(5) 由 MDEA 和 DEA 形成的混合胺法的适应性好,可以满足较大范围内含碳天然气的脱碳要求。

## 参考文献

- [1] 周声结,贺莹. 国内大规模 MDEA 脱碳技术在中海油成功应用—以中海油东方天然气处理厂为例[J]. 天然气工业,2012,32(8):35-38.
- [2] Levoy M. Display of surfaces from volume data[J]. Computer Graphics and Applications, IEEE,1988,8(3):29-37.
- [3] 姜平,薛国庆,成涛. 海上中小型气田经济高效联合开发技术—以乐东 22-1/15-1 气田为例[J]. 天然气工业,2013,33(11):62-67.
- [4] 万宇飞,邓晓伟,程涛,等. 不同含碳量天然气脱碳方案选择[J]. 油气田环境保护,2013,23(3):56-58.
- [5] Hagewiesche D P, Ashour S S, Al-Ghawass H A, et al. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of Monoethanolamine and N-methyldiethanolamine[J]. Chemical Engineering Science,1995,50(7):1071-1079.
- [6] 马晓红,于生,谢伟,等. 高含二氧化碳天然气脱碳技术[J]. 油气田地面工程,2012,31(4):45-46.
- [7] 王登海,王遇冬,党晓峰. 长庆气田天然气采用 MDEA 配方溶液脱硫脱碳[J]. 天然气工业,2005,25(4):154-156.
- [8] Sohbi B, Meakaff M, Emtir M, et al. The Using of mixing Amines in an industrial gas sweetening plant[J]. World Academy of Science, Engineering and Technology,2007,31(1):301-305.
- [9] Danckwerts P V. The reaction of CO<sub>2</sub> with Ethanolamines[J]. Chemical Engineering Science,1979,34(4):443-446.
- [10] Cornelissen A E. Simulation of absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> into aqueous Alkanolamines[J]. Shell Laboratory, 1980, 58: 242-250.
- [11] 冯叔初,郭拨常. 油气集输及矿场加工[M]. 青岛:中国石油大学出版社,2006.
- [12] Mackenzie D H, Prambil F C, Daniels C A, et al. Design & operation of a selective sweetening plant using MDEA[J]. Energy Progress,1987,7(1):31-36.
- [13] Bullin J A, Polasek J C. Selective absorption using amines[C]// Proc. of 61st Annual Gas Processor's Convention, 1982: 140-146.
- [14] Vonphul S A. Sweetening process foaming and abatement[C]// Proceedings of Laurence Reid Gas Conditioning Conference,2001: 251-280.
- [15] 孙剑,夏剑忠,施云海. MDEA-MEA 混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算[J]. 化学反应工程与工艺,2007,23(3):279-283.
- [16] Mirzaei S, Abadi H Z A, Gholami F, et al. Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using aqueous alkanolamine solutions[J]. Engineering and Technology,2009,37:194-203.
- [17] 范庆虎,李红艳,尹全森,等. 低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业,2008,28(3):117-120. ■