

# 重烃防冻堵工艺的现场应用

王燕妮\*

(中原油田天然气处理厂,河南 濮阳 457162)

**摘要:**为解决伴生气中  $\text{CO}_2$  含量越来越高,易导致天然气处理装置中脱甲烷塔塔顶冻堵的问题,在现有工艺设备基础上,增加了1套加注重烃防  $\text{CO}_2$  冻堵的流程,利用重烃吸收气相中  $\text{CO}_2$  的工艺技术,吸收脱甲烷塔上部区域的  $\text{CO}_2$ ,可以将脱甲烷塔塔顶温度控制得较低,提高了装置的乙烷收率。同时还根据统计数据分析了工艺存在的问题,为将来的改进提供了参考意见。

**关键词:**  $\text{CO}_2$  冻堵;天然气处理装置;应用

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0112-03

## Field application of anti-freeze plugging technology for heavy hydrocarbon

WANG Yan-ni\*

(Natural Gas Processing Plant, Zhongyuan Oil Field, SINOPEC, Puyang 457162, China)

**Abstract:** To solve the freeze plugging problems in demethanizer tower of natural gas processing device which is caused by the high content of  $\text{CO}_2$  associated gas, a plus  $\text{CO}_2$  anti-freeze blocking process is added by introducing heavy hydrocarbons, based on the existing process equipment. The heavy hydrocarbon can absorb the  $\text{CO}_2$  in the upper region of demethanizer and has a good control over the temperature of the top of demethanizer tower, improving the ethane recovery. According to the statistical data, the existing problems of the process are also analyzed, which provides a reference for the future improvement.

**Key words:**  $\text{CO}_2$  freeze plugging; natural gas treatment plant; application

某天然气处理装置设计处理气量为 80 万 ~ 120 万  $\text{m}^3/\text{d}$ ,利用中压深冷分离工艺处理油田伴生气,产品有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和轻油。由于采用了深冷分离的工艺,装置的关键设备—脱甲烷塔的塔顶温度一般控制在  $-95^\circ\text{C}$  以下,装置最低温度可达  $-103.5^\circ\text{C}$ 。其中脱甲烷塔顶温的高低直接影响装置的  $\text{C}_2$  和  $\text{C}_3+$  收率,温度越低收率越高,因此在运行中该温度越低越好。但该温度受原料气气质、气量和压力、物料含水、员工的操作水平、设备材质等因素的制约,其中最主要的因素是原料气中的  $\text{CO}_2$  含量。因  $\text{CO}_2$  含量高会造成脱甲烷塔生成水合物而产生冻堵,致精馏塔分离效率降低,  $\text{C}_2+$  被脱甲烷塔顶的干气 ( $\text{CH}_4$ ) 带走,装置  $\text{C}_2+$  收率降低,且冻堵严重时必须停机处理。

随着油田  $\text{CO}_2$  气举采油技术的应用,伴生气中  $\text{CO}_2$  含量日益升高,该装置的原料气  $\text{CO}_2$  体积分数由最初的 1.2% 上升至 2.5%,最高达 3.4%,因此必须采取措施降低  $\text{CO}_2$  对装置运行的影响。

### 1 $\text{CO}_2$ 含量对脱甲烷塔塔顶温度的影响

在一定的温度和压力下,天然气中某些气体组分(如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  等)能和液态水形成水合物,尤其是存在  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  等组分时(它们比烃类

更易溶于水并易形成水合物)。天然气处理装置中,脱甲烷塔及节流阀后温度是装置中最低温度处,是最容易发生冻堵的地方(如图 1 所示)。脱甲烷塔内的  $\text{CO}_2$  冻堵通常发生在塔上部区域,这是因为塔上部气相中  $\text{CO}_2$  含量较多(或称分压较高),超过平衡含量(或平衡分压)以致析出固体  $\text{CO}_2$  的缘故。

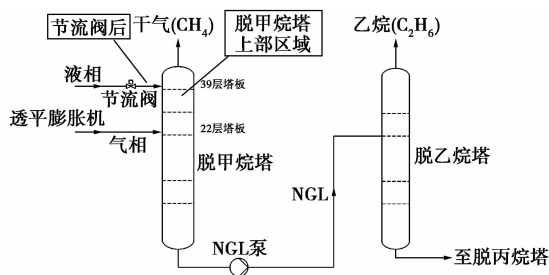


图 1 脱甲烷塔工艺流程示意图

用 HYSYS 软件模拟脱甲烷塔压在 1.2 MPa 下不同  $\text{CO}_2$  体积分数产生水合物的温度(见表 1)。

表 1  $\text{CO}_2$  冻堵点温度

$\text{CO}_2$ 体积分数/%	1.6	1.7	1.8	1.9	2
冻堵温度/ $^\circ\text{C}$	-99.1	-98.6	-97.99	-97.4	-96.88
$\text{CO}_2$ 体积分数/%	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
冻堵温度/ $^\circ\text{C}$	-96.4	-95.9	-95.4	-94.95	-94.51

由表1可见,CO<sub>2</sub>体积分数直接关系到冻堵点温度,也直接影响脱甲烷塔顶温的控制,从而影响装置的收率。

脱CO<sub>2</sub>的方法有很多种,如吸附法、化学吸收法、膜分离法、低温蒸馏法等。该厂经过对比和计算,采用了低温蒸馏法中Ryan/Holmes工艺方法,即在脱甲烷塔中引入C<sub>3</sub>+物料,利用重烃吸收CO<sub>2</sub>的原理对CO<sub>2</sub>进行脱除,以防止脱甲烷塔产生冻堵,以提高装置收率<sup>[1-4]</sup>。

## 2 重烃防CO<sub>2</sub>冻堵工艺

### 2.1 原理

脱甲烷塔有2股进料,一股是低温分离器底部经节流阀节流的液相,进料位置在脱甲烷塔39层塔板,另一股是透平膨胀机膨胀降温后的气相,进料位置在22块塔板。

透平膨胀机出口物料中含有较多的重组分,进塔时为气相,物料进塔后上行,与自上而下的液相物料接触后,相对较重的组分传递到液相中,即被组分较重的液相吸收下来,提高了轻烃收率,此过程属于典型的吸收过程。

脱甲烷塔内的CO<sub>2</sub>冻堵通常发生在第22块塔板与第39块塔板之间的区域,这是因为气相中CO<sub>2</sub>含量较多(或称分压较高),超过平衡含量(或平衡分压)以致析出固体CO<sub>2</sub>的缘故。根据吸收过程原理,可以通过加大液相进料流量(吸收剂量)来增加对气相中CO<sub>2</sub>的吸收,从而降低气相中的CO<sub>2</sub>分压,使之降到平衡分压以下,避免固体CO<sub>2</sub>析出,达到防冻堵的目的。

### 2.2 工艺流程

工艺流程如图2中加粗部分所示。

从脱乙烷塔底引出一股C<sub>3</sub>+物料(液相),该物

料温度为100℃,压力2.5 MPa,经板式换热器降温至-30℃与节流阀后-101℃的液相物料混合后进入脱甲烷塔,作为液相自塔顶下行,不断吸收自下而上的气相中的CO<sub>2</sub>,吸收到液相中的CO<sub>2</sub>同塔底的NGL(天然气液)一起进入脱乙烷塔。

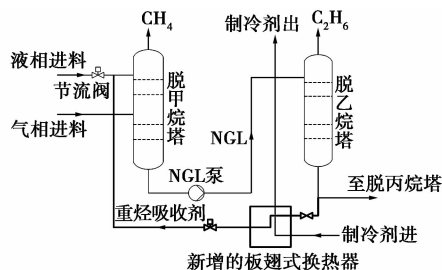


图2 脱甲烷塔加注重烃吸收剂工艺流程示意图

## 3 投用效果

工艺流程投用前对各项参数进行了统计。原料气量为85万~95万m<sup>3</sup>/d,原料气中C<sub>2</sub>为75~78g/m<sup>3</sup>,C<sub>3</sub>+为165~185g/m<sup>3</sup>,CO<sub>2</sub>体积分数为1.70%~2.10%,虽然CO<sub>2</sub>体积分数偶有2.0%以上,但次数较少。因此在做数据对比时,将原料气的气量气质等视作稳定状态,仅将相同CO<sub>2</sub>体积分数时的脱甲烷塔顶温与干气中C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>+含量变化作为衡量项目实施效果的主要参数。

### 3.1 参数对比

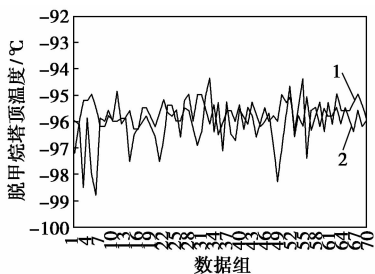
因装置是在正常生产过程中,为不影响操作稳定,投用初期将重烃注入量分别设定为850、1200、1600kg/h,每组参数均记录8h,装置运行稳定后,将流量调整至设计流量(1800kg/h)。记录数据说明,重烃注入量越高吸收效果越好。本文中选取了重烃注入量为1800kg/h的部分数据,与未注入重烃时的参数进行对比,详情见表2。

表2 注入重烃前后相关参数对比表

序号	原料气CO <sub>2</sub> 体积分数/%	脱甲烷塔顶温/℃		干气中C <sub>2</sub> 含量/(g·m <sup>-3</sup> )		干气中C <sub>3</sub> +含量/(g·m <sup>-3</sup> )		乙烷中CO <sub>2</sub> 体积分数/%	
		投运前	投运后	投运前	投运后	投运前	投运后	投运前	投运后
1	1.64	-96.0	-97.2	27.30	20.00	2.97	3.00	5.45	6.50
2	1.65	-96.1	-96.1	26.92	20.90	2.96	3.20	5.89	6.90
3	1.69	-96.2	-95.9	24.54	21.90	2.85	3.00	6.75	7.70
4	1.70	-95.8	-95.6	29.08	21.20	2.95	3.00	5.87	7.00
5	1.75	-95.7	-95.0	26.93	21.86	2.97	3.19	5.77	7.10
6	1.77	-95.6	-96.5	26.93	20.40	2.96	2.90	5.89	8.30
7	1.80	-95.5	-96.1	27.35	20.59	2.91	2.96	5.69	6.72
8	1.89	-95.6	-96.1	26.79	20.97	2.96	2.91	6.14	7.20
9	1.92	-95.6	-95.9	28.13	21.66	2.96	3.12	5.92	6.78
10	2.00	-95.4	-96.2	28.90	22.40	2.99	3.10	5.15	6.70

对整个运行过程中的参数进行对比分析,取 70 组数据对比。

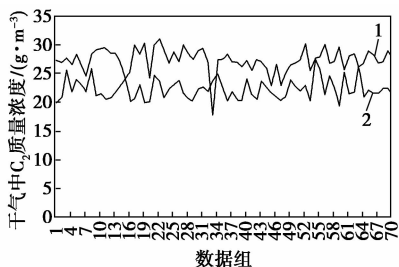
(1)原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数相同时投用前后甲烷塔顶温曲线对比如图 3 所示。录取 70 组数据计算后得出,投运前后甲烷塔顶温分别为 -95.8、-96.1℃,甲烷塔顶温降低了 0.3℃,必然会提高乙烷的收率。



1—投用前;2—投用后

图 3 投用前后甲烷塔顶温曲线对比

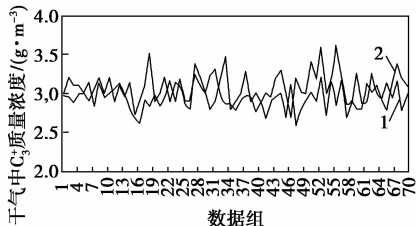
(2)原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数相同时投用前后干气中 C<sub>2</sub> 质量含量曲线对比如图 4 所示。录取 70 组数据计算后得出,投运前后干气中 C<sub>2</sub> 质量含量分别为 21.9、26.9 g/m<sup>3</sup>,干气中 C<sub>2</sub> 质量含量降低 5 g/m<sup>3</sup>,提高了装置乙烷的收率。



1—投用前;2—投用后

图 4 投用前后干气中 C<sub>2</sub> 含量曲线对比

(3)原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数相同时投用前后干气中 C<sub>3</sub> + 质量含量曲线对比如图 5 所示。录取 70 组数据计算后得出,投运前后干气中 C<sub>3</sub> + 质量含量分别为 2.9、3.1 g/m<sup>3</sup>,干气中 C<sub>3</sub> + 质量含量上升

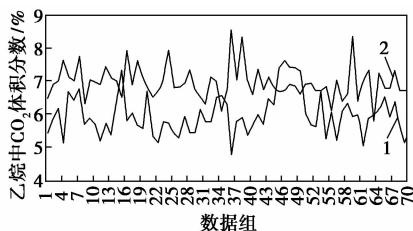


1—投用前;2—投用后

图 5 投用前后干气中 C<sub>3</sub><sup>+</sup> 含量曲线对比

0.2 g/m<sup>3</sup>,降低了装置 C<sub>3</sub> + 的收率。造成了部分产品的流失。

(4)原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数相同时投用前后乙烷中 CO<sub>2</sub> 体积分数曲线对比如图 6 所示。录取 70 组数据计算后得出,投运前后乙烷中 CO<sub>2</sub> 体积分数分别为 6.0%、6.9%,乙烷中 CO<sub>2</sub> 体积分数增加了 0.9%,证明吸收下来的 CO<sub>2</sub> 进入了乙烷产品中。



1—投用前;2—投用后

图 6 投用前后乙烷中 CO<sub>2</sub> 体积分数曲线对比

### 3.2 数据分析

由工艺投用后所得数据可以看出,装置投运后对现工艺的影响主要体现在以下几点。

(1)甲烷塔顶温可以控制得较低,比投用前平均降低了 0.3℃,不但增加了乙烷收率,并且减少了甲烷塔冻堵次数,保证了装置平稳运行。

(2)甲烷塔顶产品干气中 C<sub>2</sub> 质量含量下降 5 g/m<sup>3</sup>,但是 C<sub>3</sub> + 质量含量上升了 0.2 g/m<sup>3</sup>,按照 80 万 m<sup>3</sup>/d 气量,乙烷 4 000 元/t、丙烷 5 100 元/t 计算:

$$5 \times 10^{-6} \times 80 \times 4\,000 - 0.2 \times 10^{-6} \times 80 \times 5\,100 = 1.5(\text{万元})$$

每天可以获得收益 1.5 万元。

(3)脱乙烷塔塔顶产品乙烷 CO<sub>2</sub> 体积分数升高 0.9%,但是不影响产品质量。

以上数据证明,在原料气中 CO<sub>2</sub> 体积分数在脱甲烷塔引入重烃吸收剂后,脱甲烷塔顶温得到了控制,减少了冻堵,提高了乙烷收率。甲烷塔顶产品干气中 C<sub>2</sub> 质量含量明显降低,虽然 C<sub>3</sub> + 质量含量略有升高,但是经过计算得出,多回收的 C<sub>2</sub> 带来的经济效益比流失 C<sub>3</sub> + 的效益高。这说明注入重烃吸收 CO<sub>2</sub> 防冻堵工艺在提高乙烷收率方面的效果是明显的,该工艺流程投用后达到了预期的目的。

### 3.3 存在问题

(1)装置投运后因甲烷塔回流量增大,塔底重沸器的热负荷不足导致脱甲烷塔整体温度偏低,其中 8 层和 14 层及脱甲烷塔底温均比投运前降低了

(下转第 116 页)

旨在实现工业化,并在大生产装置中进行大生产。

### 1.3.1 格液的制备

#### (1) 投料

打开格液制备釜釜盖,投入 120 kg 镁粉。盖好釜盖,打开制备釜的真空,抽真空到  $-0.08$  MPa,关闭真空阀门,停止抽真空,再慢慢通入氮气对格液制备釜进行置换。调节流量,将氮气流量控制在 20 L/h,慢慢充入氮气,到常压。重复以上操作连续置换 3 次。

将 500 kg 已精制的苯甲醚(1)由高位槽加入格液制备釜中,并将 600 g 碘由高位槽投入制备釜中,投完后关闭投料阀门。

#### (2) 反应

开启格液制备釜搅拌,制备釜夹套中通入冷冻盐水将釜温降到  $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。将 600 kg 溴乙烷以及 600 kg 已精制的苯甲醚(2)打入高位槽中,开始滴加混合液,滴加量调节到 50 L/h,当滴加量约为 50 L 时,注意温度的变化,当制备釜内温度上升  $10^{\circ}\text{C}$  时,反应引发。

将滴加流量调节到  $80 \sim 100$  L/h,将滴加的温度控制在  $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ ,滴加速度不能太快。每小时做 1 次记录。当滴加结束后,恒温维持 3 h。

将釜内温度升到  $40 \sim 45^{\circ}\text{C}$ ,恒温反应 3 h,待制备釜内的镁粉完全溶解后,反应结束。恒温反应结束后,制备釜夹套中慢慢加入冷冻盐水将釜温降到

$10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3.2 二乙基甲氧基硼烷的合成

打开反应釜的真空,抽真空到  $-0.08$  MPa,关闭真空阀门,停止抽真空,再慢慢通入氮气对格液制备釜进行置换。调节流量,将氮气流量控制在 20 L/h,慢慢充入氮气,到常压。重复以上操作连续置换 3 次。将 700 kg 已精制的苯甲醚(3)由高位槽加入反应釜中,并将 300 kg 硼酸三甲酯由高位槽投入反应釜中。

开启反应釜搅拌,反应釜夹套中通入冷冻盐水将釜温降到  $-2 \sim 2^{\circ}\text{C}$  时,开始滴加格液,调节流量计的流量为  $250 \sim 300$  L/h,温度控制在  $-2 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 。当滴加结束后,控制温度为  $-2 \sim 2^{\circ}\text{C}$ ,恒温反应 5 h。

### 1.3.3 常压粗蒸

恒温结束后,将反应釜中的物料转到粗蒸釜中,并打开冷凝器的冷却剂进出口阀门,通入冷却剂,对冷凝器进行冷却降温。将粗蒸釜内氮气流量调节到  $30 \sim 50$  L/h,粗蒸釜夹套中通入热油,对物料进行加热升温,并开启二乙基甲氧基硼烷接收罐阀门。

当釜内温度升到  $100 \sim 115^{\circ}\text{C}$  时,有物料蒸出。当粗蒸釜内的固体物料全部析出来后,搅拌困难时,停止搅拌。观察冷凝器出料口的视筒,没有看到物料蒸出时,说明此时粗蒸釜内的物料已经基本蒸完,停止加热。

(上接第 114 页)

$2 \sim 4^{\circ}\text{C}$ ,导致乙烷产品中  $\text{CH}_4$  含量升高。但不影响乙烷整体产品质量。

(2) 低温分离器底部节流阀前后温度均有升高,且节流阀后温度的随节流阀动作的变化不如以前灵敏,但是不影响甲烷塔的温度控制。

## 4 结语

从投运所得的数据证明,该工艺对提高乙烷收率作用明显,虽然也会造成  $\text{C}_3+$  收率稍有降低,乙烷中  $\text{CO}_2$  含量升高,但是从整体装置收率来计算,达到了预期的目的。若对本工艺进一步改进和完善,在提高乙烷收率的同时保证  $\text{C}_3+$  收率效果会更好。如当原料气中  $\text{CO}_2$  体积分数高于 3% 时,在塔顶引入防冻介质,将现有的液体进料位置下移,气相进料位置不变,这样脱甲烷塔顶基本可以不夹带乙烷,同时大部分  $\text{CO}_2$  被带至塔底物料。若脱乙烷塔

的乙烷产品对  $\text{CO}_2$  含量有要求,可以将  $\text{CO}_2$  和乙烷分离后,再进入脱乙烷塔等。

由于油田储量下降, $\text{CO}_2$  气举采油技术正在逐步推广,伴生气中  $\text{CO}_2$  含量会逐年升高,必定会产生设备腐蚀、影响操作等后果。本工艺虽然存在乙烷产品  $\text{CO}_2$  含量稍有增加等问题,但总体来看是一种工艺简单、施工方便、投入产出比较高的新方法,可为同类天然气处理装置选择脱  $\text{CO}_2$  方法提供参考。

## 参考文献

- [1] 刘元直,郭庆省. 中压深冷天然气处理装置的冻堵与防冻堵[J]. 河南化工,2004,(3):44-65.
- [2] 王遇冬. 天然气处理与加工工艺[M]. 北京:石油工业出版社,1999.
- [3] 张勇,武艳,张振普,等. NGL 回收装置的冻堵及解决[J]. 科技资讯,2008,(8):15.
- [4] 朱利凯. 天然气处理加工[M]. 北京:石油工业出版社,1997. ■