

油气储运中天然气脱硫脱碳净化工艺

王彦飞 (中国寰球工程有限公司, 北京 100012)

摘要: 开采、集输、净化、液化、转化等工艺组成了天然气工业。天然气开采到运输之间需要对天然气进行一定的净化处理, 只有净化后的天然气才能在输气管中安全稳定的运输。在净化过程中, 需要对天然气进行脱硫、脱碳、脱水处理。目前, 天然气运输之前的净化工艺是独立、专业、完备的一套系统, 但系统工艺是需要针对不同的原料气进行调整和改善的。并且在整个天然气净化工艺中的地位日趋增加。

关键词: 天然气; 脱硫脱碳; 净化工艺

1 天然气中酸性物质的危害

由于我国地域宽广, 因此东西南北各地由于亿万年的自然条件有所不同导致天然气矿藏的成分和含量也随地域的不同而呈现一定的差异。主要成分基本保持不变, 例如都含硫、碳、水, 这些都会对天然气的性质产生影响, 会降低天然气的热值, 也会造成输送的困难和后续燃烧过程中的污染问题等。

2 天然气脱硫脱碳技术

2.1 国外天然气脱硫脱碳技术

20 世纪 90 年代, 法国、美国分别提出的 N- 甲酰吗琳溶剂工艺和 IFPEX-2 工艺成为当时气体净化的典型代表, 但整体天然气脱硫脱碳工艺进展较为缓慢。20 世纪 90 年代中期美国有 371 套采用了醇胺法净化 MEA 和 DEA 工艺的天然气脱硫脱碳装置, 占整体天然气净化总数的 60% 以上

因此, 醇胺法工艺在整个 20 世纪逐渐成熟。而在整个工艺进程中配方胺液成为目前天然气净化的主要发展方向。现如今, Union Carbide 公司 Ucarsol 系列的 HS-101、HS-113、CR-301; Dow Chemical 公司 Gas/Spec 系列的 SS、CS-3、CS-1; Union Carbide 公司 Ucarsol 系列的 HS-101、HS-113、CR-301; Union Carbide 公司 Ucarsol 系列的 HS-101、HS-113、CR-301; BASF 公司的 aMEA 溶液等, 都是目前常用的配方胺液, 它们都具有较高脱除率和选择性、低能耗等优点, 也是以后天然气脱硫脱碳研究发展的主要方向。

2.2 国内天然气脱硫脱碳技术

我国天然气脱硫脱碳起步于 20 世纪 60 年代, 当时主要为国外的 DEA 法、MEA 法、颞胺法等。20 世纪 80 年代, MDEA 法脱硫方法于四川西南油气田分公司天然气研究院进行试验。1987 年川东净化厂垫江分厂对天然气中的酸性组分成功进行分离。1989 年, 渠县分厂采用 MDEA 法脱酸顺利投产。20 世纪 80 年代

氧化铁浆液、CT 固体脱硫剂、ADA-NaVO 也在国内部分净化厂进行使用进行天然气脱酸。20 世纪 90 年代 MDEA 法开始广泛应用于天然气脱酸, 如长庆气田、磨溪气田、江汉油田等陆续配置相关设备。

随着国内外技术的发展, 国内也相应地研发出一系列用于天然气脱酸的有自主知识产权的配方胺液。随着天然气性质、组成含量的不同进行调整因此达到“因地制宜”的效果。西南油气田分公司的 CT8-5 型胺液可以成功应用于重庆天然气净化总厂长寿分厂、忠县分厂对天然气进行脱酸处理; CT8-9 混合胺系列溶液应用于大庆化工二厂、珠海天然气液化过程的合成气净化、天然气净化装置; CT8-11 配方胺液主要用于广州石化炼油厂的液化石油气脱酸处理, CT8-20 配方胺液主要用于川渝气区气田的脱酸处理; UDS 配方胺液主要用于四川普光净化厂脱酸处理。

3 天然气脱硫脱碳工艺流程模拟的搭建

本次天然气脱硫脱碳工艺利用 Aspen HYSYSV10 软件对全流程进行模拟。质量浓度配比 MDEA:DEA: H₂O=35%:15%:50% 的配方胺液。模拟条件: 温度 42℃, 操作压力 4.6MPa, 对天然气脱硫脱碳工艺进行模拟。包含原始数据的采集、热力学模型的选择、模拟流程的绘制、模拟流程的运行、模拟结果的输出和模拟流程的验证等几个部分。

3.1 原始数据的采集

以长庆某净化厂高碳硫比天然气为例, 天然气组成见表 1。原料气压力为 5400kPa, 温度 20℃, 处理量 $300 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 模拟流程图见图 1 所示。

3.2 热力学模型的选择

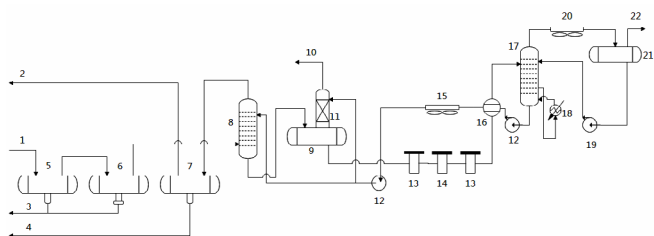
在 Aspen HYSYS 模拟过程中, 热力学模型是至关重要的, 它决定了数据计算的所使用的经验方程及公式。流体的物性有它相对应的热力学计算模型息息相关。天然气脱硫脱碳相对应的物性参数包就是 Amine

Pkg 和 DBR Amines, 根据气田天然气组成信息选择适应它的热力学模型, 因此这次模拟过程选用了 Amine Pkg。

3.3 模拟流程的绘制

3.3.1 工艺流程的确定

利用配方胺液对天然气中的酸性气体进行脱除, 即将天然气中的 CO_2 脱除至 $< 4.0\%$, H_2S 脱除至 $\leq 20\text{mg}/\text{m}$ 就可以满足国家天然气输出的二类标准即 GB17820-2012 进行运输。经过计算 MDEA 配方溶液比采用活化 MDEA 溶液多 10% 的溶剂循环量。但是 MDEA 配方溶液腐蚀性小且价格便宜, 同时还没有专利保护。因此, 选用了 MDEA 配方溶液。该溶液中 MDEA 浓度为 50%, 酸气负荷可达 0.5mol 酸气 / mol 胺液。MDEA 法脱硫脱碳工艺原则流程见图 1。



1 原料气; 2 净化气; 3 排污; 4 回收溶剂;

5 原料气分液罐; 6 过滤分离器; 7 净化气分液罐; 8 吸收塔;
9 闪蒸罐; 10 闪蒸气; 11 精馏柱; 12 溶剂循环泵; 13 滤布过
滤器; 14 活性炭过滤器; 15 空冷器; 16 贫富液换热器; 17 再
生塔; 18 重沸器; 19 回流泵; 20 空冷器; 21 回流罐; 22 酸气

图 1 天然气脱硫脱碳原则流程图

原料气在进站时温度约为 18°C , 首先进入原料气分离器, 将进站之前天然气中所携带的固体和液体去除, 原料气随后进入过滤分离器, 过滤分离器的主要作用就是将可能引起在塔内 MDEA 溶剂发泡的杂质去除。然后原料气从脱硫塔的下部进入, 与其逆流而行的再生好的 MDEA 溶剂 (温度约 45°C) 从塔顶进入, 在此过程中可以将 H_2S 和部分 CO_2 从天然气中脱离。脱硫后天然气会从塔顶馏出进入净化气分液罐, 将携带的吸收液的液滴去除, 随后进入脱水装置进行脱水。

吸收塔底的 MEDA 富液进入闪蒸罐, 进入前保证压力下降至 0.5MPa 。闪蒸罐主要是为了将 MEDA 富液中的烃类物质去除, 烃类物质作为闪蒸气可以进行燃烧。在闪蒸过程中精馏柱顶部打入少量的 MDEA 溶剂吸收闪蒸气中的 H_2S 。富液 MDEA 溶液从闪蒸罐底部馏出后经过滤布过滤器、活性炭过滤器、滤布过滤器过滤后在贫富液换热器将温度升高至 80°C 随后由再生塔上部进入。MDEA 吸收的 H_2S 和 CO_2 会由再生塔的重沸器作用下由塔顶馏出, 经空气冷却器冷却随后进入回流罐, 在其上部进行硫磺回收, 下部液体循环进入上部回流。再生之后的 MDEA 贫液通过溶剂循环泵进入贫富液换热器, 此时 MDEA 温度为 156°C 。随后空预器可以将其冷却到 45°C 进入溶剂循环泵, 分成两股分别进入精馏柱顶部和吸收塔顶, 至此, 循环完成。

3.3.2 工艺部分

第一, 在天然气脱硫脱碳过程中, 当碳含量比较高时一般会采用 MDEA 配方溶液对其进行脱除。整个工艺在设计时会对各部分热量进行利用, 将脱硫后的净化器所携带的热量一部分通过换热升高入塔前的原料气。这样使得原料气与贫液在入塔之前保持 $5\sim 7^\circ\text{C}$ 的温差, 由汉诺华公司的经验可知, 此工况下更有利于 CO_2 的脱除。这一观点与美国惠夫兰工厂“提高温度 CO_2 的吸收率增加”的结论一致。

第二, MDEA 配方溶液应该保持在一定的浓度范围内, 浓度过低时甚至 CO_2 浓度大于 5% 时会使得设备严重腐蚀, 尤其是后者存在时尤为严重, 配方溶液本身也应保持在 45%-50%。配方溶剂的使用使得设备尺寸相对较小, 溶剂循环使用量降低, 酸气脱除效率高, 节能效率高达 10% 左右。酸气负荷一般在 $0.4\sim 0.5\text{mol}/\text{mol}$ 胺。

第三, 闪蒸罐至换热器之间压降尽量小, 以免气体释放出来影响换热效率。闪蒸罐液位调节阀应设在再生塔入口处, 离塔越近越好。管线材质应用不锈钢。因为此段管线除了腐蚀之外, 还由于压力降低造成对管线的冲蚀。

第四, 溶剂循环泵采用两段接力方式, 其优点是

表 1 天然气组成 % (体积)

组分	C_1	C_2	C_3	$i\text{-C}_4$	$n\text{-C}_4$	$i\text{-C}_5$	$n\text{-C}_5$	N_2	CO_2	H_2S
组成	93.0400	0.6392	0.0248	0.0007	0.0013	0.0002	0.0001	0.2236	5.9913	0.7888

减少高压设备如贫富液换热器、空冷器和高压管线,且泵的扬程低,选型方便。

第五,补充水要将氯离子(Cl^-)全部除掉,否则即使采用不锈钢腐蚀也很严重。

第六,再生塔塔底为立式再沸器,管束材质采用不锈钢,安装时需贴近塔壁,可以减少所带来的应力伤害。

3.3.3 设备部分

第一,脱硫塔共有20层塔盘,在4、8、12、16层塔盘处,安置4个温度变送器,监视塔内温度变化情况。当原料气中 H_2S 含量较高时,由于 H_2S 与MDEA溶剂反应很快,因此,反应高点温度在塔的下部;当原料气中 CO_2 含量较高时,由于 CO_2 与MDEA溶液反应较慢反应高点温度在塔的上部。通过4个测温点监视塔内反应情况。

第二,贫富液换热器采用板式换热器,其优点是体积小、面积大、效率高,便于模块化设计。

第三,闪蒸罐开有3个放液烃的出口,并加有看窗,及时将凝液放出,不使凝液带入再生塔。

第四,吸收塔材质为316L不锈钢,塔盘也是不锈钢。再生塔顶部10ft(3.048m)为不锈钢,其余为碳钢。

3.3.4 模拟流程的运行

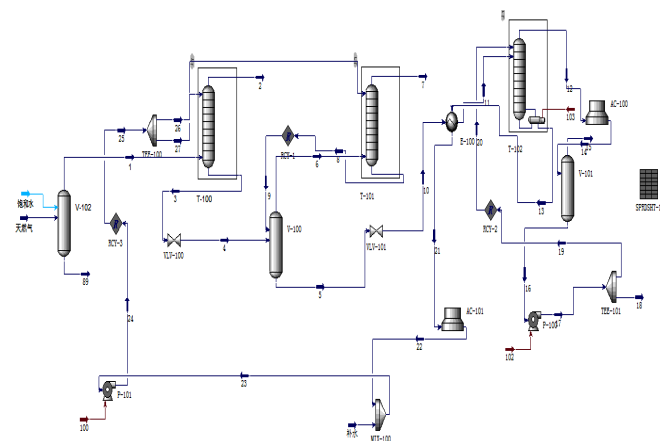


图2 Aspen HYSYS 模拟流程图

在Aspen HYSYS 中在搭建好的模型中输入天然气脱硫脱碳工艺各留股参数,温度、压力、流率、组成等,软件会根据自身程序检查输入参数的准确性和完整性,如果参数不准确会有相应的提醒,直到各设备和流股显示为深蓝色。最后可在运行结束后查看计算出的各个参数。经运算后收敛的脱硫脱碳 Aspen

HYSYS 流程模拟如下图2所示。

3.4 模拟流程的输出

经过运行结束后,可以在Aspen HYSYS 中浏览各设备和流股的计算结果。利用Aspen HYSYS 搭建了天然气脱硫脱碳的模拟流程,对脱硫脱碳的工艺条件配方胺液(质量浓度MDEA:DEA: H_2O =35%:15%:50%)吸收温度 42°C 、压力4.6MPa进行验证。在结果中可以看出在输出的天然气中 CO_2 含量下降至2.4%(V/V), H_2S 将至0.001%以下,满足国家天然气二类输出标准。这可以为天然气脱硫脱碳应用过程中提供理论基础和依据。

4 结论

本文基于长庆某净化厂高碳硫比天然气,依据天然气脱硫脱碳工艺流程的基础数据和运行参数,通过实验选择了适宜于该厂的最优配方胺液、优化了吸收过程的工艺条件,然后采用Aspen HYSYS 流程模拟软件验证了所优选配方胺液的适用性和吸收工艺条件的可靠性。主要结论如下:

第一,根据该净化厂天然气的特征,考虑选择了对 CO_2 吸收能力强、净化度高且时间较短的MDEA+DEA 配方胺液;以 CO_2 脱除率为响应值,结果表明:最优的胺液质量浓度配比MDEA:DEA: H_2O =35%:15%:50%,最佳的吸收温度为 42°C ,操作压力为4.6MPa,预测最大的 CO_2 脱除至2.4%。从而确定天然气脱硫、脱碳的工艺流程。

第二,采用Aspen HYSYS 软件对脱硫脱碳和脱水的工艺进行全流程模拟。包括原始数据的采集、热力学模型的选择、模拟流程的绘制、模拟流程的运行、模拟结果的输出和模拟流程的验证等部分。并采用Amine Pkg 物性包对脱硫脱碳工段这一高度非理想体系进行准确描述。通过验证最优的配方胺液和最佳的吸收工艺条件,可以使外输产品气中 CO_2 含量、 H_2S 含量和水露点达到国家二类气质标准,提高了企业的生产能力。

参考文献:

- [1] 肖俊,高鑫,熊运涛,等.天然气脱硫脱碳工艺综述[J].天然气与石油,2013,31(05):4.
- [2] 周新.天然气脱硫脱碳工艺综述[J].化工设计通讯,2017,43(03):2.
- [3] 宗月,仇阳,王为民,等.天然气脱硫脱碳工艺综述[J].化工管理,2019(04):3.