

海上天然气液化装置中酸性气体的脱除技术

范庆虎¹ 李红艳¹ 王洁² 尹全森¹ 贾林祥¹ 崔杰诗¹ 季中敏¹ 刘崇山¹

1. 哈尔滨工业大学低温与超导技术研究所 2. 中海石油气电集团有限责任公司

范庆虎等. 海上天然气液化装置中酸性气体的脱除技术. 天然气工业, 2010, 30(7): 93-97.

摘要 海上油田伴生气是一种宝贵的能源,但其日产量小,不适合管道运输。为此,自主研发了一套建在自升式移动平台上的橇装天然气液化装置。根据海上油田伴生气的气质特点,探讨了天然气脱除酸性气体工艺的选择原则,确定了适合该装置的 MDEA+MEA 混合醇胺溶液脱酸性气体净化工艺,分析了 CO₂ 含量、醇胺循环量的变化对再沸器热负荷、富液温度的影响,并对填料塔的高度进行了优化分析。结果认为:定期分析原料气中 CO₂ 含量,适当调节 MDEA 胺液循环量,能够有效降低净化系统的运行成本,提高净化装置对海上油田伴生气不同组成的适应性;对于天然气处理量为 $11.6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的脱碳工艺,天然气中 CO₂ 体积分数在 0.45%~5.54% 时, MDEA 醇胺溶液循环量宜为 200~500 kmol/h,再沸器热负荷宜为 200~600 kW。该装置集天然气液化、LNG 的储存与卸载于一身,简化了海上油田伴生气的开发过程,具有适应性强、投资小、建设周期短、现金回收快等优点。

关键词 海上油田伴生气 天然气液化 CO₂ 酸性气体脱除技术 MDEA 橇装装置 LNG

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.07.025

海上油田伴生气是一种宝贵的能源资源,但由于其日产量小,不适合管道运输^[1-2]。为此,基于海上自升式移动平台,哈尔滨工业大学低温与超导技术研究所为中海石油气电集团有限责任公司研制了一套处理量为 $11.6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的小型海上橇装天然气液化装置。该装置集天然气液化、LNG 储存与卸载于一身,简化了偏远海上小型油气田的开发过程。

海上油田伴生气中通常含有大量 CO₂ 酸性气体,并且随着采油量的减少而不断增大。为了防止 CO₂ 在低温冷箱中冻结换热器,进行天然气液化装置设计时,必须综合分析油田伴生气的净化方案,首先要确定脱酸性气体净化工艺(因为脱酸性气体的净化工艺方法受原料天然气中组成的影响较大),其次确定脱水工艺,有时还要考虑脱汞工艺等^[3-4]。净化后的油田伴生气应达到的净化指标^[5]: CO₂ < 50 mg/m³, H₂O < 1 mg/m³, Hg < 0.01 μg/m³。为此,对油田伴生气中的酸性气体脱除技术进行了一系列基础研究,为海上油田伴生气的开采、液化回收利用提供技术支持。

1 酸性气体脱除方法的选择

由于海上油田伴生气中通常含有大量的重烃成分,因此,不宜采用膜分离及分子筛脱酸气技术,而宜采用醇胺溶液化学吸收法。该方法广泛应用于基本负荷型 LNG 装置,具有净化度高、操作稳定、适应性强等优点^[6]。

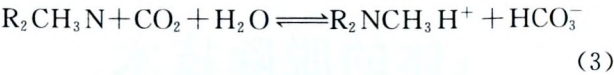
醇胺溶液通常有 MEA、DEA 及选择性的 MDEA 等。当天然气中 H₂S 和 CO₂ 含量不高, CO₂ 与 H₂S 含量之比不大于 6,并且同时需要脱除 H₂S 及 CO₂ 时,应考虑采用 MEA 法或混合胺法;当天然气中 CO₂ 与 H₂S 含量之比不小于 6,且需选择性脱除 H₂S 时,应采用 MDEA 法或其配方溶液法^[7]。

MDEA(R₂CH₃N)属于叔胺,具有很强的选择性,其溶液与 CO₂ 反应属于慢反应。为加快 CO₂ 吸收速率,在 MDEA 溶液中加入 5%~10% 的活化剂 MEA(RNH₂),其化学反应按下式进行^[8]:



基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA11A168)和教育部“985”二期科技创新平台项目(EHA298502014)。

作者简介:范庆虎,1981 年生,博士研究生;主要从事天然气液化技术及应用研究。地址:(150080)黑龙江省哈尔滨市南岗区一匡街 2 号哈工大科学园 C2 栋 407 室。电话:(0451)86402803,13258669208。E-mail: fanqinghu@vip.163.com



由式(1)~(2)可知,活化剂 MEA 吸收了 CO₂,向液相传递 CO₂,大大加快了 MDEA 的反应速度,而 MEA 又被再生。MDEA 分子含有一个叔胺基团,吸收 CO₂ 后生成碳酸氢盐,加热再生时远比伯仲胺生成的氨基甲酸盐所需的热量低。

本文研究的海上橇装天然气液化装置是针对渤海辽东湾海域某一油田伴生气气源而设计的,其气源条件如表 1 所示。由表 1 可知,甲烷体积分数仅为 69.13%,而二氧化碳体积分数为 5.54%,C₂⁺重烃的体积分数约为 25%,因此,海上橇装天然气液化装置采用 MDEA+MEA 混合醇胺溶液脱除气源中 CO₂ 酸性气体,净化后天然气中 CO₂ 体积含量小于 58.5 mg/m³。

表 1 海上油气田气源组成表 %

组分	体积分数	组分	体积分数
CO ₂	5.54	nC ₄ H ₁₀	3.22
N ₂	0.74	iC ₅ H ₁₂	0.77
CH ₄	69.13	nC ₅ H ₁₂	0.60
C ₂ H ₆	10.69	C ₆ H ₁₄	0.26
C ₃ H ₈	7.21	H ₂ O	0.03
iC ₄ H ₁₀	1.81	总计	100.00

2 MDEA 混合胺液吸收 CO₂ 工艺流程

海上橇装天然气液化装置采用具有高效低能耗的复合 MDEA 溶液化学吸收法脱 CO₂,其工艺流程如图 1 所示,主要设备有吸收塔、再生塔、换热器、分离设备及液体泵等。原料气经分离器除去游离的液体及夹带的固体杂质后进入吸收塔 T1 的底部,与由塔顶自上而下流动的 MDEA 醇胺溶液逆流接触,脱除其中的酸气成分。吸收了 CO₂ 的富液在胺液闪蒸罐 D1 分离出气体后,液体经贫富液换热器 E1 加热后进入再生塔 T2 内解析出 CO₂,再生后的 MDEA 贫液经换热器 E1、E3 冷却后由胺液泵 P1 加压进入吸收塔,从而实现胺液的循环使用。

3 MDEA 胺法脱 CO₂ 工艺流程参数的优化分析

影响 MDEA 胺法脱 CO₂ 系统性能的工艺参数主要有原料气中 CO₂ 含量、MDEA 胺液循环量以及海上自升式移动平台的空间等^[9]。

3.1 CO₂ 含量对再沸器热负荷的影响

对于一定的处理量而言,原料气中的 CO₂ 含量直接决定吸收塔的大小,同时影响再生塔塔底再沸器热负荷,从而影响运行成本。图 2 给出了天然气中 CO₂ 含量对再生塔底部再沸器热负荷的影响。对于处理量为 11.6×10⁴ m³/d 的天然气净化系统,保持胺液循环量 500 kmol/h 不变,当原料气中 CO₂ 体积分数由 1%

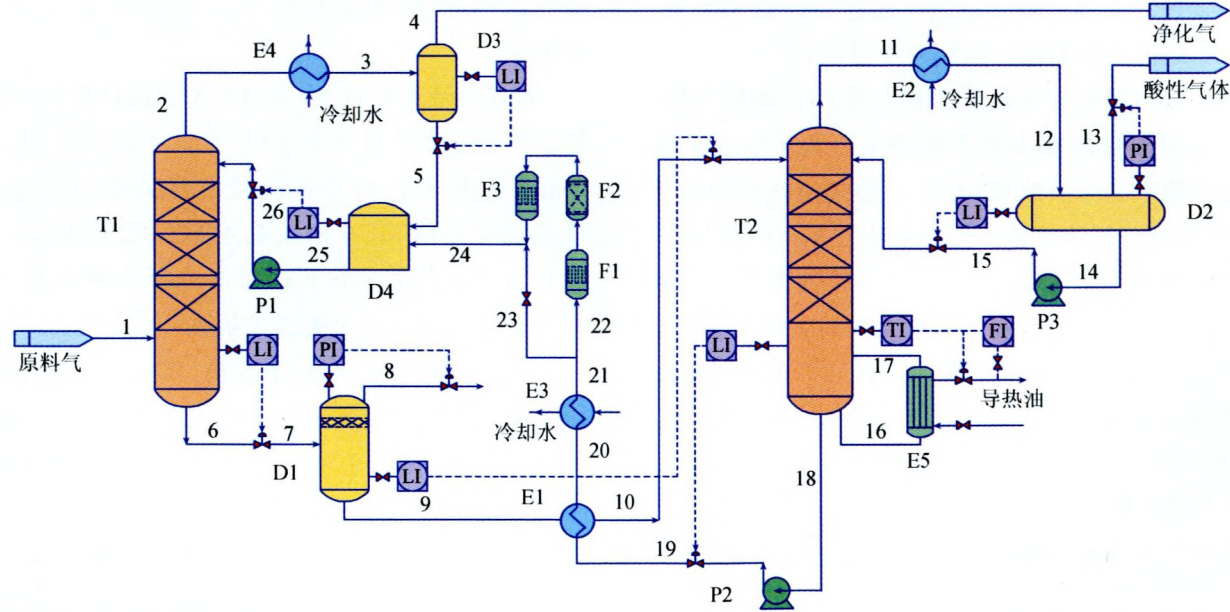


图 1 海上橇装天然气液化装置的脱 CO₂ 工艺流程图

注: T1 为吸收塔; T2 为再生塔; D1~D3 为气液分离器; D4 为胺液储罐; E1 为贫富液换热器; E2~E4 为水冷换热器; E5 为再沸器; F1~F3 为三级过滤器; P1~P3 为醇胺溶液泵; LI 为液位显; TI 为温度显示; PI 为压力显示; FI 为流量显示

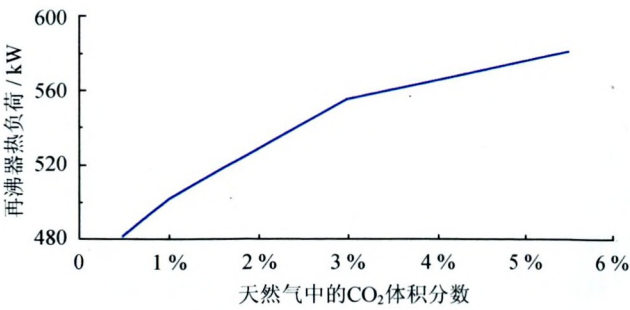


图 2 原料气中 CO₂ 含量对再沸器热负荷的影响图

增大到 3% 时,再生塔热负荷由 500 kW 增加到 550 kW,增幅为 10%。当 CO₂ 体积分数为 5.54% 时,再沸器热负荷为 580 kW。

3.2 CO₂ 含量对吸收塔温度的影响

MDEA 胺液化学吸收 CO₂ 的过程是放热过程,图 3 给出了原料气中 CO₂ 含量对吸收塔底温度的影响。当 CO₂ 体积分数由 0.5% 增加至 5.54% 时,吸收塔塔底富液(吸收塔底部富含 CO₂ 的胺液简称为富液)的温度由 41.1 °C 增加到 54.8 °C,其变化趋势为线性关系。

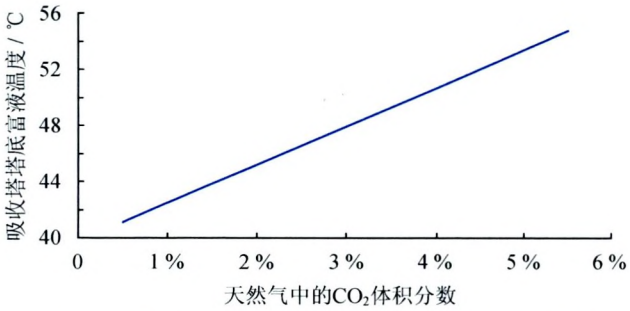


图 3 原料气中 CO₂ 含量对吸收塔塔底温度的影响图

当 MDEA 胺液循环量为 500 kmol/h,从吸收塔顶部进入喷淋,喷淋温度为 41.8 °C,设吸收塔等效理论塔板数为 7 块,原料气中 CO₂ 体积分数为 5.54%,处理量为 11.6×10⁴ m³/d,原料气从吸收塔底部进入,温度为 35 °C 时,吸收塔内部温度分布如图 4 所示。由图 4 可知,从第 4 块塔板到塔底之间的温度变化剧烈。由此可知,MDEA 胺液吸收 CO₂ 的化学反应主要在吸收塔中下部分进行,并且化学反应是迅速而剧烈的,这也是化学吸收不同于依赖浓度差的物理吸收的主要特征之一。

3.3 MDEA 溶液循环量对热负荷的影响

MDEA 胺液循环量的大小不仅影响天然气的净化度,而且影响再生塔的热负荷以及吸收塔底部的富液的酸性负荷(CO₂ 摩尔浓度与 MDEA 溶质摩尔浓度的比值)。图 5 给出了 MDEA 醇胺溶液循环量对再

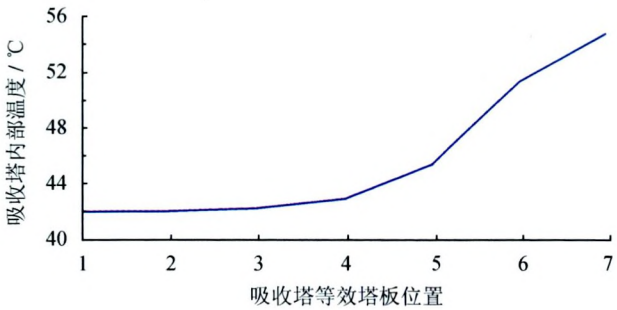


图 4 吸收塔内部温度分布图

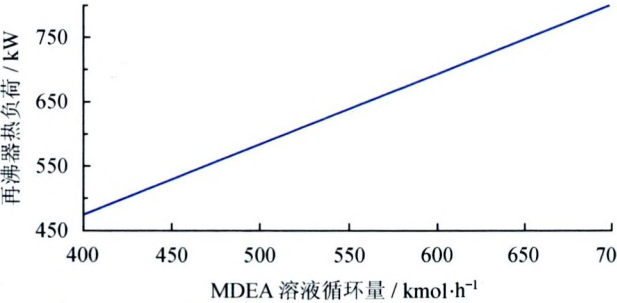


图 5 MDEA 溶液循环量对再生塔再沸器热负荷的影响图

生塔底部再沸器热负荷的影响。当 MDEA 胺液循环量由 700 kmol/h 减小到 400 kmol/h 时,对应的再生塔底部再沸器热负荷由 796 kW 减小到 476 kW。因此,减少胺液循环量,能够降低再沸器热负荷,从而减少运行成本。

3.4 MDEA 溶液循环量对富液酸性负荷及其温度的影响

虽然降低 MDEA 胺液循环量能够降低再生器热负荷,降低能耗,但是胺液循环量的减少会导致吸收塔塔底富液的酸性负荷不断增大、富液温度不断增大,如图 6、7 所示。从图 6、7 可知,MDEA 溶液从 700 kmol/h 降低到 400 kmol/h 时,吸收塔底富液的酸性负荷由 0.21 增加到 0.37,增幅约为 76.2%,同时富液温度由 51 °C 增加到 58 °C。温度的增加将降低胺液吸收效果,同时酸性负荷的增加将增强富液的腐蚀能力。

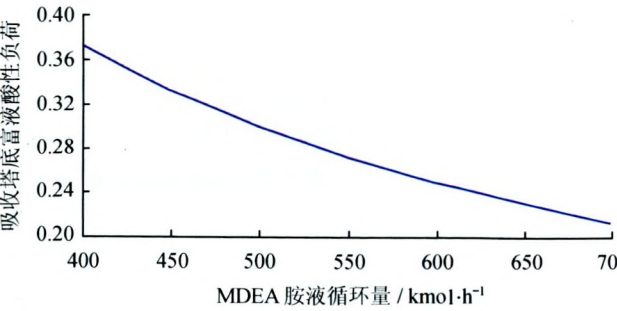


图 6 MDEA 溶液循环量对吸收塔底富液酸性负荷的影响图

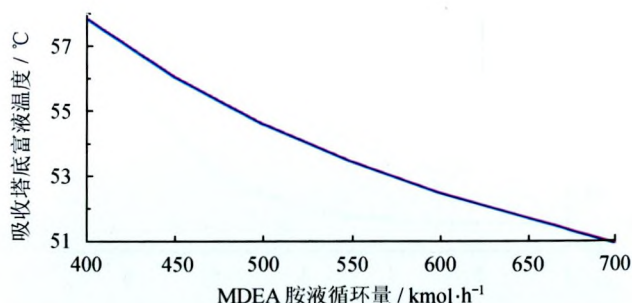
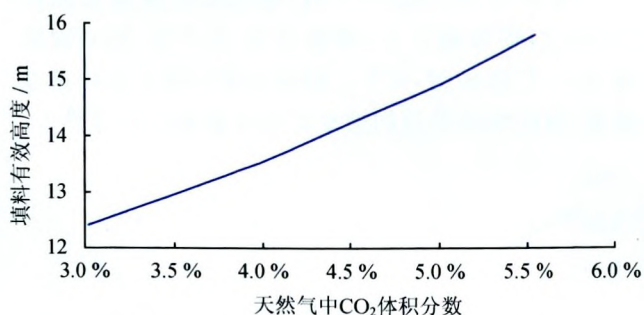


图7 MDEA 胺液循环量对吸收塔底富液的温度的影响图

工程经验表明,吸收塔底富液的酸性负荷一般不超过 0.3。因此,本项目的净化系统设计中,吸收塔的富液的酸性负荷取 0.297,则 MDEA 胺液循环量约为 500 kmol/h。

3.5 填料塔高度的优化分析

海上自升式移动平台一般由底舱、主甲板层、二层甲板层组成,其空间布局限制了海上橇装油田伴生气液化装置的设计。油田伴生气净化系统中的吸收塔、再生塔作为液化装置中最高的设备,其高度受到严格限制,一般要求不超过 20 m。因此,优化吸收塔、再生塔高度,不仅能够降低设备的投资,而且能够降低海上移动平台设备的摆动,提高装置运行的稳定性。图 8 给出了在一定的胺液循环量条件下,进吸收塔的原料气中 CO_2 体积分数对填料塔高度的影响。当胺液循环量不变时,减少进入吸收塔的原料气中 CO_2 含量,能够有效降低填料塔高度。这是因为胺液循环量不变, CO_2 含量降低时,塔内的醇胺溶液中 CO_2 含量降低,表面分压降低,则较低的填料高度就能达到很高的净化效果,因此能够降低填料塔高度。同时,一般情况下,富液的酸性负荷降低时,胺液循环量也会适当降低,从而降低再生塔能耗。

图8 原料气中 CO_2 含量对填料高度的影响图

由于海上油田伴生气中 CO_2 含量随着石油产量的降低会相应增加,为了提高装置的适应性,因此在设计时必须预留一定的富裕度。表 1 中显示的 CO_2 体

积分数为 5.54%,是中海石油集团对海上油田伴生气组分多年统计得到的最高值,以此作为设计标准,能够保证净化系统具有很强的适应性。由于 MDEA 胺液吸收 CO_2 是一个气液界面传质并伴有化学反应的过程,提高传质效率能够有效降低填料高度。采用高效的填料是一种有效的提高传质效率、降低塔器设备高度的有效方法。图 9 给出了不同形状的金属散堆填料对填料高度的影响。从图 9 可知,矩鞍环对应的填料高度最大,而阶梯环对应的填料高度最小,这是因为阶梯环的比表面积最大,而矩鞍环的比表面积最小,如矩鞍环的比表面积为 $112 \text{ m}^2/\text{m}^3$,而阶梯环的比表面积为 $153 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。因此,本项目中吸收塔、再生塔皆采用阶梯环的散堆填料塔。

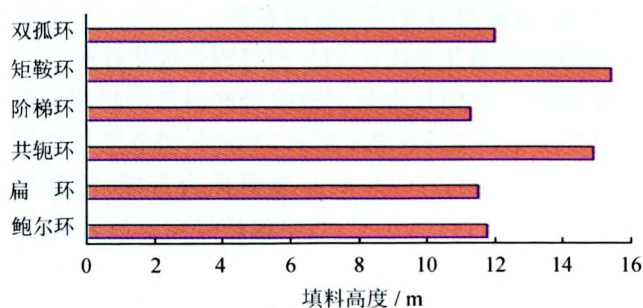


图9 不同形状的散堆填料对填料高度的影响图

结合上述分析,对于原料气中 CO_2 体积分数为 0.45%~5.54% 的海上橇装天然气液化装置脱 CO_2 净化系统,MDEA 混合胺液循环量宜控制在 200~500 kmol/h,再生塔底部的再沸器热负荷宜控制在 200~600 kW。所以,对于海上橇装天然气液化装置,应该定期分析原料气中 CO_2 含量,根据 CO_2 含量的变化,适当调节 MDEA 胺液循环量,能够有效降低净化系统的运行成本,提高装置的经济性及适应性。

4 结束语

1) 基于海上自升式移动平台的橇装天然气液化装置,具有适应性强、投资小、建设周期短、现金回收快等优点。

2) 确定橇装天然气液化装置采用 MDEA+MEA 混合醇胺溶液化学吸收脱 CO_2 的工艺方法,并且给出了醇胺溶液脱 CO_2 的工艺流程。

3) 定期分析原料气中 CO_2 含量,适当调节 MDEA 胺液循环量,能够有效降低净化系统的运行成本,提高了净化装置对海上油田伴生气不同组成的适应性。

4) 对于同等规模的天然气液化装置,当原料气中 CO_2 体积分数为 5.54% 时,MDEA 胺液循环量为 500

kmol/h,再沸热负荷为600 kW;当原料天然气中CO₂体积分数为0.45%时,MDEA胺液循环量为200 kmol/h,再沸器热负荷为200 kW;同时采用高效的阶梯环散堆填料,能够有效降低吸收塔、再生塔的填料高度,提高整体装置的稳定性。

海上橇装天然气液化装置中酸性气体脱除技术方案已通过中海石油气电集团有限责任公司组织的专家组评审验收。目前,中海石油气电集团有限责任公司正根据海上橇装天然气液化装置整体技术方案进行海上自升式移动平台的设计,推进海上橇装天然气液化装置的示范工程的建设。

参 考 文 献

- [1] 郭揆常. 液化天然气(LNG)应用与安全[M]. 北京:中国石化出版社,2007.
- [2] PERSON A. Barge-mounted offshore LNG liquefaction plants[C]//Proceedings of Oceans' 77 Conference Record. Los Angeles:MTS-IEEE,1977.
- [3] 师彦俊. 低浓度酸性气回收处理控制难点与对策[J]. 石油

与天然气化工,2008,37(6):483-486.

- [4] 王天明,邵拥军,王春燕,等. 中小型液化天然气装置净化和液化工艺研究[J]. 石油与天然气化工,2007,36(3):191-193.
- [5] 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.
- [6] BENAMOR A, AROUA M K. Modeling of CO₂ solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the deshमुख-mather model [J]. Fluid Phase Equilibria,2005,231:150-162.
- [7] 王开岳. 天然气净化工艺——脱硫脱碳、脱水、硫磺回收及尾气处理[M]. 北京:石油工业出版社,2005.
- [8] KO J J, LI M H. Kinetics of absorption of CO₂ into solutions of MDEA and H₂O[J]. Chemical Engineering Science, 2000,55(19):4139-4147.
- [9] 贾琴芳,刘洪杰,张莉,等. 丘东1# 天然气处理装置工艺优化研究[J]. 石油与天然气化工,2009,38(5):386-389.

(收稿日期 2010-02-23 编辑 何 明)

我国开发焦炉气制合成天然气关键技术获突破

由西南化工研究设计院开发的“焦炉气甲烷化制合成天然气”技术成果已通过四川省科技厅组织的专家鉴定,这标志着我国焦炉气甲烷化制合成天然气关键技术已获重大突破,并具备工业化条件。

该院2006年组织科技人员攻关,先后完成了该项目的小试、模试和1 000 m³/h焦炉气规模的中试,对焦炉气的净化—甲烷化—分离系统进行了集成与开发,申报了4项发明专利,其中“一种利用焦炉煤气制合成天然气的方法”已获授权。

该技术成果主要有4大创新点:①催化剂同时具备完成甲烷化、脱氧和多碳烃转化3个功能;②多级串联、气体循环、蒸气回收等甲烷化工艺流程,合理移走甲烷化的反应热,同时实现充分合理利用;③采用变温吸附新技术,有效除去焦炉气中的焦油、粉尘和萘,保护相关设备,防止催化剂中毒;④实现焦炉气净化、甲烷化以及变压吸附气体分离成套技术的集成创新,在制合成天然气的同时还可得到99.99%的纯氢。

该项目产业化后,可开辟焦炉气高效利用新途径,不仅能以“化”带“焦”,带动焦化和能源产业技术进步,还能解决焦炉气排放造成的环境污染和资源浪费问题。有关专家预测,1个年产100×10⁴ t的焦化装置附产的焦炉气甲烷后制合成天然气,可年产1.030 4×10⁸ m³压缩天然气。我国每年若回收200×10⁸ m³焦炉气,可得到70×10⁸~80×10⁸ m³压缩天然气,相当于520×10⁴~590×10⁴ t汽油。

对于这项科研成果,中国石油和化学工业协会副会长赵俊贵指出,若政府、企业、金融界共同努力,尽早实现该技术成果产业化,可以带动焦炭主生产地而天然气又十分紧缺的山西、河北、山东等地焦化与能源行业的技术进步与产业发展;同时充分合理利用工业排放气资源,既增加天然气供应,又减少温室气体排放,有利于保护环境和生态,促进可持续发展。

(天工 摘编自《新华网》)