

天然气 MDEA 脱碳系统的应用分析及经济价值分析

王 赢 (中海石油深海开发有限公司, 四川 成都 610000)

摘 要: 以天然气为主要原料的化工生产装置具有减少投资、节约能源消耗、占地少、节约劳动力资源、环保性能更好、运行成本也更低等优点。我国拥有丰富的煤炭资源, 煤的种类也比较多, 分布也比较广。天然气在中国严重缺乏。面对我国天然气缺乏的现状, 大力发展煤制天然气技术, 不仅可以有效缓解我国天然气因缺乏而依赖进口的局面, 而且由于煤炭的使用, 其带来的一系列污染问题也将得到有效的缓解和减轻。

关键词: MDEA 溶液; 二氧化碳; 脱碳装置

0 引言

天然气 MDEA 脱碳系统的应用与中国海洋石油总公司的观点相结合, 中国获得了近几十年来的高速增长, 所以对石油能源的需求也是与日俱增。中国拥有的石油储备, 再也不能满足当下社会经济建设所需的石油储备了。所以大力发展绿色环保产业, 推动中国的可持续发展, 才能更好地满足人民群众需求。在对天然气 MDEA 脱碳系统的实践应用进行研究与分析中, 则需要结合实际应用需求, 对脱碳处理过程进行优化, 对提高天然气 MDEA 脱碳系统的应用效果有促进作用。

1 MDEA 脱碳概述

1.1 工艺原理

MDEA (N-Methyldiethanolamine) 即 N-甲基二乙醇胺, 分子式为 $\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, 分子量为 119.2, 沸点为 246~248℃, 闪点为 260℃, 凝固点为 -21℃, 汽化潜热为 519.16 kJ/kg, 可混溶于水和醇, 微溶于醚^[1]。MDEA 法的脱碳工艺是将气体或合成气中的 CO_2 在高压或常温下通过活化 MDEA 水溶液吸收, 在降低压力和加热的情况下, 在回收溶剂的同时, 再从溶剂中解出 CO_2 。MDEA 缩合型催化剂多用于水沸石分子筛, 利用稀有金属微粒或氢气进行改性, 能较大幅度提高 MDEA 的转化率和乙二胺选择性, 在某些方面已达到或超过还原胺化法, 因此表明分子筛催化剂的酸类、孔隙结构通过更成熟催化改性技术工艺进行调整。

1.2 工艺特点

①具有物理吸收和化学吸收双重特点的除碳工艺技术, 具有简便的工艺流程和易于操作的特点; ②低能耗, 低消耗, 节约投资; ③溶液配比简单, 可买到所需的化学药品; ④适应脱碳范围广, 可脱除 1.3~8.0 MPa 之间的 CO_2 , 均可使净化气中 CO_2 浓度符合所要求, CO_2 浓度低可达 1% 以下; ⑤选用吸附 CO_2 能

力强、MDEA 腐蚀设备能力弱的吸附装置。

2 天然气 MDEA 脱碳工艺流程

某天然气处理厂的两套 MDEA 脱碳工艺流程采用二段减压、汽提二次解吸再生的贫液、半贫液工艺。这就是合理的大规模 MDEA 脱碳技术, 既考虑了利用半贫液吸收降低热量消耗, 又考虑了利用贫液吸收降低电力消耗, 减少了装置投资。

2.1 天然气脱碳

甲基二乙醇胺溶液作为改性 MDEA 溶剂, 一般都是以 MDEA 凝胶体为前提, 然后通过在不同的天然气工艺处理要求下添加不同活性助剂, 可以使 MDEA 介质的脱超临界二氧化碳稳定性获得更好的改善。但这种溶剂的基本思路是把相应浓度的 DEA 掺入 MDEA 中, 生成的氢氧化铵溶液, 可提高酸的气体压力, 又可显著提高的二氧化碳脱除效率。由于 MDEA 溶液具有更好的腐蚀性能, 因此无需添加其他缓蚀剂。天然气脱碳工艺处理中的一项关键技术就是这一处理工艺^[2]。

2.2 MDEA 溶液再生

2.2.1 MDEA 溶液再生过程

MDEA 脱碳系统中的原料气, 经过气气换热器的热交换后, 首先进入脱碳吸收塔的最底部, 与 MDEA 贫液从下到上的逆流接触, 脱除原料气中的 CO_2 组分, 然后通过净化气分离器对游离水进行脱除后, 脱除 CO_2 后的气体, 进入下游脱水装置。从闪蒸塔底部流出的富胺液经节流后进入再生塔上部进行闪蒸, 在进一步脱除夹带气体后, 经过溶液换热器与再生塔底贫液换热并升温, 再进入再生塔内部, 与塔体内上升的热蒸气逆流接触, 并从上至下流动, 从而使富液中的 CO_2 气体经由再生塔底重沸器供给再生所需要的能量产生吸热化学反应从 MDEA 富液中脱除进入再生塔上部, 进行闪蒸^[3]。

2.2.2 MDEA 溶液再生过程产生的问题

再生塔底部重沸器以蒸汽作为热源时,凝结水不能顺畅流动。当蒸汽流量阀自动控制时,蒸汽流量、重沸器温度、凝结水回水温度大幅度波动,系统运行不稳定,只能将蒸汽流量控制阀调整为手动控制。在蒸汽流量控制阀手动保持开度不变的工况下,蒸汽流量会随着时间缓慢降低,再生塔底重沸器温度降低同步降低至 100℃ 以下,不再能满足 MDEA 再生需要的热负荷。同时,蒸汽流量大幅的波动会冲击重沸器封头隔板,造成隔板断裂,设备损坏。

2.2.3 MDEA 溶液再生过程解决问题措施

可以通过适度调节凝结水分离器顶部补气闸阀开度缓解所述现象。通过调节补气闸阀开度,调节进出重沸器蒸汽的管程压差,对水的回水温度进行冷凝。根据现场经验,冷凝水在管程压力相差 0.2~0.4bar 时,可以顺利建立气液平衡,使汽水流动得到恢复,重沸器温度得到改善。为永久性解决气液平衡建立性差的问题,可以通过现场设备改造,改变重沸器与回水管道高度差。具体做法是通过改造将凝液分离器出口管线管径增大,降低凝液分离器液位变相将重沸器内的冷凝水液面降低。增加重沸器内部的换热面积,减小蒸汽流动阻力,更有利于建立气液平衡。

3 天然气 MDEA 脱碳系统应用的改造措施

3.1 天然气 MDEA 脱碳系统溶液发泡改造

天然气 MDEA 脱碳系统在实际应用中,容易出现 MDEA 溶液频繁发泡的情况,吸收塔以及再生塔的液位会出现剧烈波动的情况,这对天然气 MDEA 脱碳系统的运行稳定性会产生直接的影响。而造成 MDEA 发泡可能是由于系统内污染物引起。据文献报道,引起 MDEA 溶液发泡的原因可能有 MDEA 降解、MDEA 含管道内腐蚀杂质、原料气携带入 MDEA 的药剂等污染物、MDEA 含有粉化后的活性炭、MDEA 含无机离子过多等。

结合实际情况,之所以出现这一问题是因为 MDEA 溶液中机械杂质比较多,溶液中含有烃类。在进行检验与分析中,针对 MDEA 溶液取样后,发泡高度为 230mm,对系统杂质过滤后的发泡高度为 45mm。因此,降低发泡问题的影响要对天然气 MDEA 脱碳系统内的杂质进行处理。可以安装胺液预/后过滤器系统,过滤流量的数值约为 50m³/h,胺液预过滤器的精度可以控制在 10μm。

根据 MDEA 溶液起泡影响程度排秩,降低活性炭

固体颗粒浓度是较为有效的防止 MDEA 发泡的措施,为了增强对对天然气 MDEA 脱碳系统中的活性炭粉尘颗粒的有效过滤,除了保证活性炭过滤器中活性炭的更换周期外,还可在活性炭过滤器下游安装 2~3 个胺液后滤器以降低 MDEA 溶液中的机械杂质。

表 1 各因素对溶液起泡性影响程度排序表

影响因素	因素值最大时起泡高度 cm	因素值最小时起泡高度 cm	差值 cm	因素排列
Fe ₂ * 浓 (0~19.1mg/L)	30.9	2.7	28.2	1
活性碳固体颗粒浓度 (0~0.5g/L)	31.8	6.5	25.3	2
FeS 固体颗粒浓度 (0~0.5g/L)	26.7	6.5	20.2	3
缓蚀剂浓度 (0~0.099%)	18.1	2.7	15.4	4
DEA 吸收 CO ₂ 量 (0~60L)	32.3	18.9	13.4	5
减压蒸馏残液浓度 (0~0.0992%)	18.1	6.5	11.6	6
MDEA 吸收 CO ₂ 量 (0~60L)	16.0	7.3	8.7	7
DEA 浓度 (0~4%)	14.4	6.3	8.1	8
MDEA 原料 *	7.3	2.0	5.3	9
天然气流量 (20~100L/h)	3.0	1.1	1.9	10
CH ₃ OH 浓度 (0~0.0921%)	7.0	6.5	0.5	11
TEG 浓度 (0~0.107%)	2.8	2.7	0.1	12
甲酸和乙酸浓度 (0~0.0904%)	6.4	6.5	-0.1	13
正己烷浓度 (0~0.1012%)	6.1	6.4	-0.4	14
Na ₂ SO ₄ 浓度 (0~0.1134%)	5.8	6.5	-0.7	15
Na ₂ S ₂ O ₃ 浓度 (90~0.1271%)	5.8	6.5	-0.7	16
NaCl 浓度 (0~0.1966)	5.3	6.5	-1.2	17
MDEA 浓度 (30~50%)	5.3	7.9	-4.6	18
* 样品最大起泡高度与最小起泡高度之差				

此外,应多次清洗 MDEA 回收储罐,保持 MDEA 回收系统清洁,并对回收前的 MDEA 进行取样分析,满足要求后方能回收利用。在脱除烃类方面,可以在天然气 MDEA 脱碳系统上游设置原料气预冷系统,如丙烷制冷系统,对进入系统的原料气脱除重烃,避免烃类杂质进入到脱碳系统中,可以有效降低烃类对天然气 MDEA 脱碳系统发泡的影响。

3.2 MDEA 溶液再生加热处理

天然气 MDEA 脱碳系统在实际应用中,MDEA 溶液再生温度无法满足实际操作需求,其平均温度为 100℃,因此,MDEA 贫液酸气的负荷比较高,再生不彻底,导致天然气 MDEA 脱碳系统的 CO₂ 吸附能力比较差。同时,MDEA 酸气负荷高会导致 MDEA 溶液 pH 值降低,设备与管道产生内腐蚀,MDEA 溶液中 Fe²⁺ 浓度提升,为解决这一问题,可通过降低再生塔操作压力,根据脱碳单元实际负荷,降低 MDEA 溶液循环量,以及提升 MDEA 反应温度,提升溶液换热器换热效率这 5 个方面提升 MDEA 的再生程度,降低 MDEA 贫液酸气负荷。从而达到降低 MDEA 溶液泡高,提升脱碳单元 CO₂ 脱除率的目的。

调整再生塔上段的操作压力,再生塔上段的作用是通过减压闪蒸出一部分的 CO₂,操作压力控制为 0.2MPa,终端在保证天然气 MDEA 脱碳系统正常运行的条件下,可将压力调整为 0.06MPa,优化后,再生塔上段可以闪蒸出更多的 CO₂,从而减少再生负荷的压力。由于当前实际操作温度只有 100℃,低于设计要求 110℃。可将压力由 0.1MPaG,降低控制在 0.07MPa,并将 MDEA 溶液酸气负荷调整为 18mL/mL,CO₂ 分压可降低,二氧化碳腐蚀速率也逐渐减缓在对再生塔下段操作压力进行控制中,可通过加热的方式,将 MDEA 富液吸收的 CO₂ 释放,促使 MDEA 溶液可彻底再生。

3.3 MDEA 溶液降解

目前胺液中热稳定盐的行业控制值在 0.5%~1.0% 之间,在此范围内,天然气 MDEA 脱碳系统在的热稳定盐不会对系统造成很大的影响。地下槽的设计是与大气连通的,所以脱碳系统前期清洗过滤器和系统作业排入地下槽的 MDEA 溶液会与空气接触,造成氧化分解。为了避免在实际生产中 MDEA 溶液在地下槽中氧化分解,并在溶液回注过程中将氧和降解产物代入系统,对地下槽进行优化改造,增设了氮封系统。

具体改造方案是选择脱碳 B 套胺液预过滤器底部排污至地下槽的 2in 管线作为地下槽氮封的氮气注入

口,通过改造 1/2in 的截止阀,从就近氮气公用站接入气源,通过地下槽自带敞开弯管排放氮气,构成一个流动氮封系统。对地下槽增加氮封装置后脱碳系统 MDEA 溶液的热稳定盐的含量保持在 3.3%~3.5%,没有进步一步增加,氧化分解问题得到了有效的解决。

4 天然气脱碳技术应用前景分析

天然脱碳技术不仅具有较为的应用前景,还会带来巨大的经济效益和社会效益。目前主要有四种典型脱碳技术,分别为:膜分离技术、吸附法、溶剂吸收法、低温精馏法等。

膜分离技术作为一种新型绿色分离技术,常用处理中低进料量、CO₂ 含量波动较大的高压原料气。在应用膜分离技术过程中,不发生相变,同时设备占地面积和能耗等方面有着较大优势。膜分离技术还具有灵活调变的技术工艺,促使其具有较大操作弹性。

变压吸附法整体操作工艺流程较为简单,并且其吸附剂成本较低、能耗较少,使用与自动化程度较高并且小规模的自然气脱碳过程中。低温精馏技术无需借助其他分离介质,并且天然气损失较小,主要被用于脱出 LNG 中的 CO₂ 含量,并且因为其工艺纯度较高具有较为广阔应用前景。

吸收法是一种较为成熟脱碳工艺。醇吸收法 CH₄ 损失较小,并且脱碳效率较高,同时还能高效脱出天然气中的酸性成分 H₂S,常被用于处理中低 CO₂ 含量以及高进料的天然气。

5 结束语

企业在多年的经营过程中不断地完善自己的知识体系,是通过经营技师、科研设计人员的摸索和提高而形成的。同时积极学习先进的理论知识和实践经验,提高自己的业务技能水平,在提高办事效率上下功夫。在燃气发展方面,为满足燃气产业发展需要,结合相关经验进行开发。随着我国经济社会的高速增长和人民生活质量的日益提高,人们对天然气的需求量也越来越大,必须重视新型原材料的研发并应用到实际生产中,才能满足人们对节能环保产品的追求。

参考文献:

- [1] 曾树兵.MDEA 混合胺法脱碳在珠海天然气液化项目中的应用[J].石油与天然气化工,2007(6):485-487.
- [2] 王遇冬.MDEA 配方溶液在天然气脱硫脱碳中的选用[J].石油与天然气化工,2003(5):291-294.
- [3] 李亚萍.MDEA/DEA 脱硫脱碳混合溶液在长庆气区的应用[J].天然气工业,2009(10):107-110.