

内蒙古某 LNG 项目脱碳单元参数优化

曾 桃 王海洋

重庆耐德工业股份有限公司, 重庆 401121

摘 要:内蒙古某 LNG 项目脱碳采用混合醇胺法净化工艺,在实际运行中原料气的组分偏离设计工况较多。为了优化本项目脱碳单元的工艺参数,使净化后的天然气中 CO_2 含量低于 50×10^{-6} ,考察了 LNG 工厂的运行数据,并分析了操作压力、操作温度、贫液循环量、残余酸气负荷等重要工艺参数对脱碳装置的影响。参数调整后,天然气进入吸收塔的操作压力由设计值 6.3 MPa 降低到 5.8 MPa,贫液循环量由 $15 \text{ m}^3/\text{h}$ 减少到 $13 \text{ m}^3/\text{h}$,可使天然气压缩机的轴功率减少 37 kW,再沸器的能耗降低约 13 %,对混合醇胺法净化工艺的设计具有指导意义。

关键词:液化天然气;脱碳;净化工艺;优化;工艺参数

DOI:10. 3969 /j. issn. 1006 - 5539. 2015. 06. 009

0 前言

醇胺类溶剂是目前运用最广泛的天然气脱碳脱硫溶剂,自 20 世纪 30 年代实现工业化以来,醇胺法工艺一直被认作天然气净化的主要方法^[1-4]。混合醇胺溶液是近年来广泛采用的一类气体脱碳溶液,它以甲基二乙醇胺(MDEA)为主体,复配其它醇胺(DEA、MEA)、缓蚀剂和促进剂等化学物质,来控制溶液与 H_2S 、 CO_2 的反应速度与程度,从而达到净化气体的目的^[5]。MDEA 不易降解,具有较强的抗化学和热降解能力以及特殊的溶解性,因此工艺过程能耗低,特别是通过加入其它醇胺进一步对该工艺进行改进后,在投资费用、公用工程、物料消耗等方面与其它脱碳方法相比具有较好的经济性^[6]。

内蒙古某 LNG 项目为国外引进的成套工艺包,其液化工艺为单级混合制冷工艺,净化单元为混合胺法脱碳。本文以该项目为例,对混合胺法脱碳的机理、工艺流程、工艺模拟、参数优化等方面进行研究。

1 设计条件及净化要求

内蒙古某 LNG 工厂处理量为 $30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,原料天然气组成见表 1。

表 1 原料天然气组成

原料气组成	设计工况摩尔组成 $x/(%)$	运行工况摩尔组成 $x/(%)$
C_1	95.288 3	93.643 6
C_2	2.163 0	2.993 5
C_3	0.301 0	0.579 3
$i\text{C}_4$	0.042 1	0.103 8
$n\text{C}_4$	0.037 0	0.111 0
$i\text{C}_5$	0.018 2	0.047 1
$n\text{C}_5$	0.006 9	0.024 9
Neo- C_5	0.003 0	0.003 9
C_{6+}	0.056 2	0.086 5
N_2	0.461 0	0.490 3
CO_2	1.623 3	1.916 1
合计	100.000 0	100.000 0

当 LNG 在常压下储存时需冷却至约 $-162\text{ }^\circ\text{C}$,天然气液化装置需在较低温度下运行。为了防止杂质腐蚀或冻堵设备、管道,在进入液化装置前,天然气中的杂质含量应达到以下指标^[7-8]: $\text{H}_2\text{S} \leq 4 \times 10^{-6}$, $\text{CO}_2 \leq 50 \times$

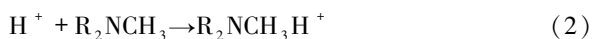
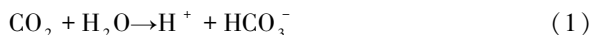
收稿日期:2015-06-08

作者简介:曾 桃(1987-),男,四川自贡人,工程师,学士,主要从事天然气液化技术工作。

10^{-6} , $H_2O \leq 1 \times 10^{-6}$, $COS \leq 0.5 \times 10^{-6}$, 芳香族化合物 $\leq 10 \times 10^{-6}$, 硫化物总量 $\leq 50 \text{ mg/m}^3$, 汞 $\leq 0.01 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。由表 1 可见, 此 LNG 项目运行工况的 CO_2 含量为 1.9161%, 净化后要求 $CO_2 \leq 50 \times 10^{-6}$, 不仅需要大量脱除天然气中的 CO_2 , 而且净化度要求极高。

2 混合醇胺法脱碳机理

MDEA 作为一种叔胺, 它的 N 原子上没有连接 H 原子, 所以实际反应中并没有生成氨基甲酸盐的快反应发生, 而是通过碱催化氢化 CO_2 的反应机理进行^[9-10]。反应式如下:



式(1) + 式(2):



式(1)是 CO_2 水化反应, 受液膜控制, 反应速度极慢, 式(2)则为瞬间可逆反应, 因此, 式(1)为 MDEA 吸收 CO_2 的控制步骤, 式(3)是很慢的反应。因此, 当需要大量脱除 CO_2 时, 式(1)就成为 MDEA 吸收 CO_2 的障碍。

当在 MDEA 溶液中加入一定量的活化剂 (如 DEA (R'_2NH)) 组成混合醇胺溶液后, 吸收 CO_2 的反应按如下历程进行:



式(4) + 式(5):



式(6)受式(4)控制, 式(4)是二级反应, 其反应速度较式(1)有较大提高 (反应速度常数比 = 10 ~ 100)。由此可见, 加入 DEA 后, 醇胺溶液吸收 CO_2 的反应速度明显提高。

3 工艺流程

脱碳工艺流程见图 1。增压后的天然气自吸收塔底进入, 与自上而下的贫液逆流接触, 从而脱除天然气中的 CO_2 等酸性组分, 净化天然气从塔顶排出, 然后进入分子筛脱水单元。吸收 CO_2 后的富液从吸收塔塔底流出, 富液经节流降压后进入闪蒸罐, 闪蒸出部分含有 CO_2 的烃类气体, 可作为 LNG 工厂的部分燃料气, 闪蒸后的富液依次通过机械过滤器、活性炭过滤器, 去除掉其中的机械杂质和降解产物, 经贫富液换热器复热后进入解析塔再生。再生后的贫液从再生塔塔底流出, 经贫富液换热器冷却后, 依次通过贫液增压泵、贫液冷却器、贫液循环泵, 然后进入吸收塔完成循环; 再生塔顶部流出的酸性气体经酸气冷却器后进入酸气分离器, 分离出的气相主要为 CO_2 , 将其就地排放, 液相作为再生塔的塔顶回流。

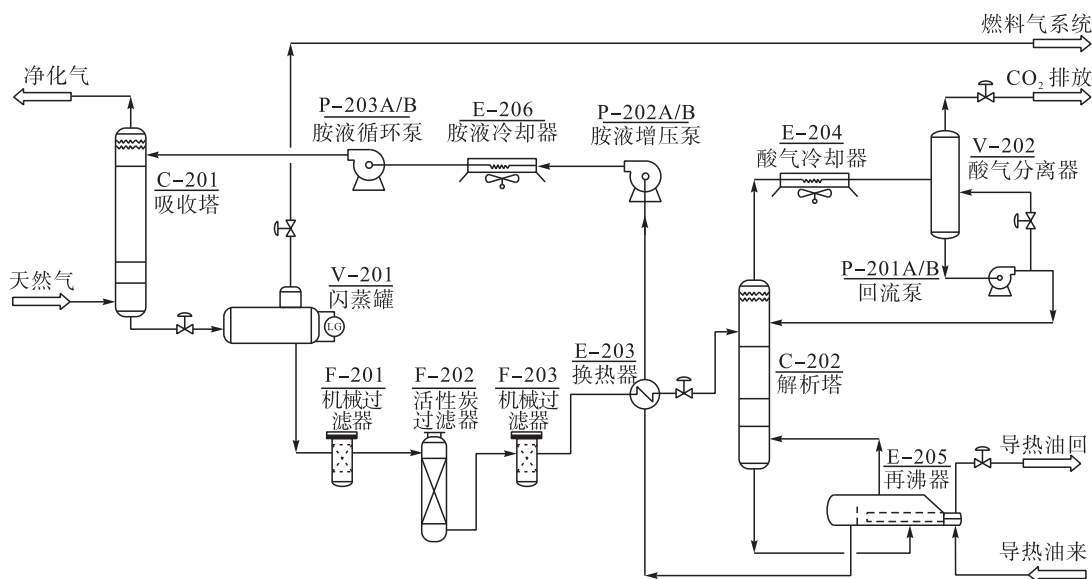


图 1 脱碳工艺流程图

4 工艺参数优化

张旭等人^[11]的实验研究表明, MDEA 水溶液的最佳脱碳浓度为 3 kmol/m^3 (质量分数约为 35%)。本项目中压缩后的天然气冷却方式为空冷, 在实际运行中天然气的温度可降至 43.8°C , 因此在后续的模拟分析及参数优

化时均取天然气进入吸收塔的温度为 43.8°C 。

4.1 工艺参数对净化气 CO_2 摩尔含量的影响

4.1.1 操作压力

天然气进入吸收塔的温度为 43.8°C , 贫液温度为 49.7°C , 总胺浓度为 45%, 贫液中残余 CO_2 质量分数为 0.2% (相当于贫液中残余酸气负荷为 $0.017 \text{ kmol } CO_2 /$

kmol MDEA), 贫液循环量为 $13 \text{ m}^3/\text{h}$, 操作压力在 $5.0 \sim 6.3 \text{ MPa}$ 变化时, 净化气中 CO_2 摩尔含量见图2。从图2可知, 操作压力在此压力区间变化时, 对净化气中 CO_2 摩尔含量影响较小, 均可将 CO_2 摩尔含量降低到 50×10^{-6} 以下, 满足净化要求。

优化调整 LNG 工厂的参数后, 确定操作压力为 5.8 MPa 。相对于原设计参数, 操作压力从 6.3 MPa 调整到 5.8 MPa 后, 可使原料天然气压缩机的二级排气温度由原来的 85°C 降低到 78°C , 压缩机的轴功率减少 37 kW 。

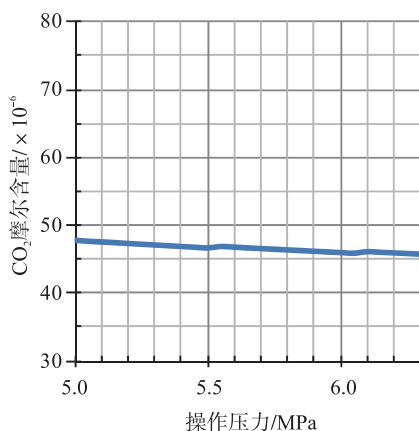


图2 操作压力对净化气 CO_2 摩尔含量的影响

4.1.2 贫液温度

天然气进入吸收塔的参数、贫液浓度及残余酸气负荷同4.1节中所述, 贫液温度在 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 变化时, 净化气中 CO_2 摩尔含量见图3。从图3可知, 贫液温度升高时净化气中 CO_2 摩尔含量会增加, 因此降低温度会提高 CO_2 净化效果, 但是为了防止天然气中的重烃凝析, 贫液温度应较天然气温度高 $5 \sim 6^\circ\text{C}$ [12]。

LNG 工厂的参数优化调整后, 贫液温度约为 49.7°C , 比天然气温度 43.8°C 高 5.9°C 。

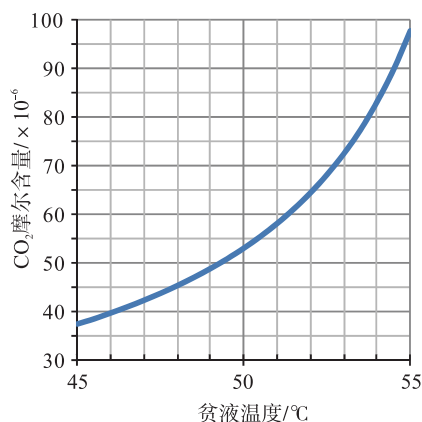


图3 贫液温度对净化气 CO_2 摩尔含量的影响

4.1.3 贫液循环量

天然气进入吸收塔的参数、贫液温度、贫液浓度同4.1节中所述。贫液循环量在 $11.5 \sim 14.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 变化

时, 净化气中 CO_2 摩尔含量见图4。从图4可知, 贫液循环量增大时净化气中 CO_2 摩尔含量会降低, 因此实际运行中适当加大贫液循环量可以得到更好的净化效果, 但是贫液循环量加大时会增加再沸器的热负荷。由图4可知, 贫液循环量在 $13.0 \sim 13.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 可将 CO_2 摩尔含量降低到 50×10^{-6} 以下, 满足净化要求。

工厂参数调整后, 贫液循环量约为 $13.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。相对于原设计参数, 贫液循环量由 $15.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 调整到 $13.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 后, 可使再沸器的能耗降低约 13% 。

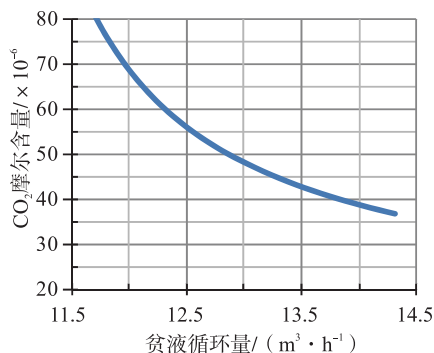


图4 贫液循环量对净化气 CO_2 摩尔含量的影响

4.1.4 残余酸气负荷

天然气进入吸收塔的参数同4.1节中所述, 贫液温度为 49.7°C , 贫液循环量为 $13.0 \text{ m}^3/\text{h}$, 贫液中残余 CO_2 质量分数在 $0.04\% \sim 0.35\%$ 变化时, 净化气中 CO_2 摩尔含量见图5。从图5可知, 贫液中残余 CO_2 质量分数降低时净化气中 CO_2 摩尔含量会降低, 因此实际运行中适当降低贫液中残余酸气负荷可以得到更好的净化效果, 但是会增加再沸器的温度和能耗, 也会加速胺液的降解。由图5可知, 在当前工况下贫液中残余 CO_2 质量分数在 0.2% 左右(相当于贫液中残余酸气负荷为 $0.017 \text{ kmol CO}_2/\text{kmol MDEA}$)时, 可将 CO_2 的摩尔含量降低到 50×10^{-6} 以下, 达到净化要求。

工厂参数调整后, 再沸器的温度约为 119°C , 贫液中残余的 CO_2 质量分数控制在 0.2% 左右。

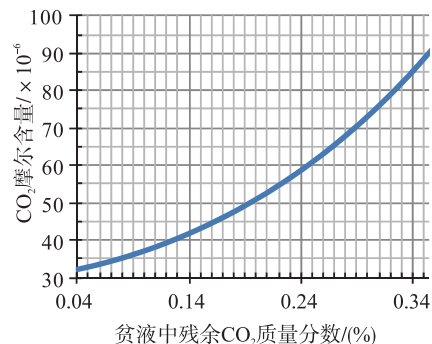


图5 残余酸气负荷对净化气 CO_2 摩尔含量的影响

4.2 主要工艺参数对比

调整前后脱碳单元的主要工艺参数对比见表2。

表 2 调整前后脱碳单元的主要工艺参数对比

主要工艺参数	调整前	调整后
天然气中 CO_2 摩尔含量 / (%)	1.623 3	1.916 1
天然气入塔温度 / $^{\circ}\text{C}$	43.3	43.8
天然气入塔压力 / MPa	6.3	5.8
贫液温度 / $^{\circ}\text{C}$	50.1	49.7
贫液循环量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	15	13
富液酸气负荷 / ($\text{kmol CO}_2 / \text{kmol MDEA}$)	0.24	0.29
总胺浓度 / (%)	45	45
净化气中 CO_2 摩尔含量 / $\times 10^{-6}$	< 50	< 50

5 结论

LNG 项目原料气组分千变万化,对于净化单元要求又十分严格,通常净化指标为: $\text{H}_2\text{S} \leq 4 \times 10^{-6}$, $\text{CO}_2 \leq 50 \times 10^{-6}$, $\text{H}_2\text{O} \leq 1 \times 10^{-6}$, $\text{COS} \leq 0.5 \times 10^{-6}$ 。因此,合理选择工艺路线和确定工艺参数则尤为重要,其中胺液循环量、溶剂配比、残余酸气负荷以及温度等对净化效果影响较大,是工艺设计的关键所在,会直接影响后续工厂的运行效果。通过对本项目脱碳单元的参数进行优化调整,确定总胺浓度为 45%,贫液中 CO_2 的质量分数控制在 0.2% 左右(相当于贫液中残余酸气负荷为 $0.017 \text{ kmol CO}_2 / \text{kmol MDEA}$),贫液循环量 $13.0 \text{ m}^3 / \text{h}$,贫液温度 49.7°C 。从 LNG 项目实际运行看,运行稳定,净化效果好,能够满足 LNG 原料天然气深度净化的要求。

参考文献:

- [1] 诸林. 天然气加工工程[M]. 北京:石油工业出版社, 2008:85-87.
Zhu Lin. Natural Gas Processing Engineering [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008: 85-87.
- [2] 魏顺安. 天然气化工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:163-165.
Wei Shun'an. Natural Gas Chemical Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 163-165.
- [3] 韩淑怡,王科,黄勇,等. 醇胺法脱硫脱碳技术研究进展[J]. 天然气与石油, 2014, 32(3): 19-22.
Han Shuyi, Wang Ke, Huang Yong, et al. Research Progress of Natural Gas Decarbonization and Desulfurization Based on Alkanolamine [J]. Natural Gas and Oil, 2014, 32(3): 19-22.
- [4] 陈赓良,李劲. 天然气脱硫脱碳工艺的选择[J]. 天然气与石油, 2014, 32(6): 29-34.
Chen Gengliang, Li Jing. Selection of Gas Desulfurization and Decarbonization Process [J]. Natural Gas and Oil, 2014, 32(6): 29-34.
- [5] 王遇冬,王登海. MEDA 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, 32(5): 291-294.
Wang Yudong, Wang Denghai. The Selection of MEDA Formula Solution in Desulfurization and Decarbonization of Natural Gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2003, 32(5): 291-294.
- [6] 凌爱军,唐敏,周晓燕,等. MDEA 配方溶液在珠海 LNG 项目脱碳中的应用[J]. 内蒙古石油化工, 2008, 34(14): 48-50.
Ling Aijun, Tang Min, Zhou Xiaoyan, et al. Application of MDEA Formula Solution in Zhuhai LNG Project in Decarbonization [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2008, 34(14): 48-50.
- [7] 黄春芳. 天然气管道输送技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2009:1-3.
Huang Chunfang. Natural Gas Pipeline Transportation Technology [M]. Beijing: China Petrochemical Industry Press, 2009: 1-3.
- [8] 敬加强,梁光川,蒋宏业. 液化天然气技术问答[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:26-28.
Jing Jiaqiang, Liang Guangchuan, Jiang Hongye. Question and Answer of Liquefied Natural Gas Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 26-28.
- [9] 曾树兵,陈文峰,郭洲,等. 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, 36(6): 485-487.
Zeng Shubing, Chen Wenfeng, Guo Zhou, et al. Application of MDEA-based Solvent for CO_2 Removal in NGL Project [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2007, 36(6): 485-487.
- [10] 张学模,吴续林,陆峰. 多胺法(改良 MDEA)脱碳工艺[J]. 气体净化, 2005, 5(4): 8-12.
Zhang Xuemo, Wu Xulin, Lu Feng. Multi-Amine(Improved MDEA) Process for Removal of Carbon Dioxide from Raw Gas for Ammonia Production [J]. Gas Purification, 2005, 5(4): 8-12.
- [11] 张旭,吴勇强,刘懿,等. MDEA 溶液脱碳性能的综合评价[J]. 化肥工业, 2001, 28(3): 25-32.
Zhang Xu, Wu Yongqiang, Liu Yi, et al. Comprehensive Evaluation of Performance of CO_2 Removal by MDEA Solution [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2001, 28(3): 25-32.
- [12] 王遇冬. 天然气处理原理与工艺[M]. 北京:石油工业出版社, 2007:42-45.
Wang Yudong. Principle and Technology of Natural Gas Processing [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2007: 42-45.