

DRIZO 脱水工艺模拟分析

贺 三¹ 刘 阳¹ 樊林华² 王 勇¹ 张勤勤¹

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;

2. 中国石油集团东南亚管道有限公司, 北京 100028

摘 要:天然气中存在的水分在一定条件下会形成水合物,堵塞管路和设备,对于含 CO_2 、 H_2S 的天然气,水分会导致管内形成酸液,腐蚀管路和设备,因此在天然气外输前需要对其进行脱水处理。对比 DRIZO 脱水工艺与传统三甘醇脱水工艺的效果,运用 HYSYS 软件对两种脱水工艺流程进行模拟,在一定气体流量($20\text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa)下,通过改变吸收塔塔板数、共沸剂循环速率和共沸剂种类,对影响 DRIZO 脱水工艺的因素进行了研究。计算可知,天然气处理量为 $750 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力为 11.7 MPa(a) ,三甘醇贫液循环量为 $4.5\text{ m}^3/\text{h}$,正庚烷作共沸剂其质量流量为 5 kg/h ,可使处理后的气体含水量满足管输要求。分别选用异辛烷、正庚烷作为共沸剂进行模拟,采用正庚烷作为共沸剂,得到的脱水后干天然气含水量和水露点最低。研究表明,DRIZO 脱水工艺具有脱水效率高、减少 BTEX 排放等优点,脱水效果远远好于传统三甘醇脱水流程的脱水效果。

关键词:天然气脱水;DRIZO;HYSYS;模拟;影响因素;共沸剂

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2016.01.010

0 前言

天然气中存在的水分在一定条件下会形成水合物,堵塞管路和设备;对于含有 CO_2 、 H_2S 的天然气,水分会导致管内形成酸液,腐蚀管路和设备;输送中水分会占据管内空间,导致管内天然气的运输量下降;含水天然气也不能利用低温设备处理^[1]。因此,脱除天然气中的水分,对于天然气集输工艺有着重要的现实意义。

天然气脱水方法有很多种,目前应用最广、技术发展较为成熟的是三甘醇脱水方法。三甘醇具有吸水力强、在天然气中溶解度低、沸点高、易再生、投资小等优点。但一个大气压下,当重沸器的温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,传统三甘醇脱水流程所得到的三甘醇贫液浓度低,对于脱水深度要求较高的情况,传统三甘醇脱水流程无法达到脱水要求^[2]。DRIZO 脱水工艺流程是在传统三甘醇脱水流程的基础上引入共沸再生的改进工艺流程。其关键在于在再生塔之后设置三相分离器,分离气相、水和共沸剂,以循环利用共沸剂,减少损失。共沸剂本身具

有不溶于水和三甘醇的特性^[3],因此,DRIZO 脱水工艺脱水过程中的三甘醇损失量少,回收得到的三甘醇贫液浓度高,脱水后干天然气的水露点低。

Rueter C O 等^[4-9]指出,天然气脱水三甘醇再生环节中再生塔排放到大气中的苯系物排放量(苯、甲苯、乙苯、二甲苯的合称,以下简称“BTEX”)成为天然气工业中愈发关心的问题。Paymoon K 等人^[10]通过实验和建立数学模型探究了异辛烷和甲苯作为共沸剂对再生后三甘醇贫液浓度的影响。Isa M A 等人^[11]探究了三甘醇贫液浓度对脱水后干天然气水露点的影响,指出 DRIZO 脱水工艺能够获得最大的露点降。Saidi M 等人^[12]对比了三甘醇汽提脱水、简单 DRIZO 脱水工艺和复杂 DRIZO 脱水工艺的脱水效果,结果表明简单 DRIZO 脱水工艺脱水后干天然气水露点最低,脱水过程中 BTEX 排放量最少。

运用 HYSYS 软件对两种脱水工艺流程进行模拟,处理量为 $750 \times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力为 11.7 MPa(a) ,吸收塔入口天然气温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,模拟得到再生后的三甘

醇贫液浓度、脱水后干天然气水露点以及脱水过程中的三甘醇损失量。同时研究了吸收塔塔板数、共沸剂循环速率、共沸剂种类等对 DRIZO 脱水工艺的影响。

1 脱水工艺流程模拟对比

1.1 传统三甘醇脱水工艺流程

选用 Peng-Robinson 状态方程,运用 HYSYS 软件模拟传统三甘醇脱水工艺流程,见图 1。传统三甘醇脱水工

艺流程分为两部分:三甘醇吸水和三甘醇再生。湿天然气经入口分离器(V-100)去除其中的液体和固体杂质后,进入吸收塔(T-100)脱水。在吸收塔内,天然气由下至上流经各层塔板,与从塔顶向下流动的三甘醇贫液逆流接触,被脱除水分的干气由塔顶流出,三甘醇富液从塔底流出。吸收塔底流出的三甘醇富液经闪蒸罐(V-101)闪蒸分离出烃类气体后进入再生塔(T-101)再生提浓,再生后的三甘醇贫液由甘醇泵(P-100)泵入吸收塔循环使用^[13-14]。

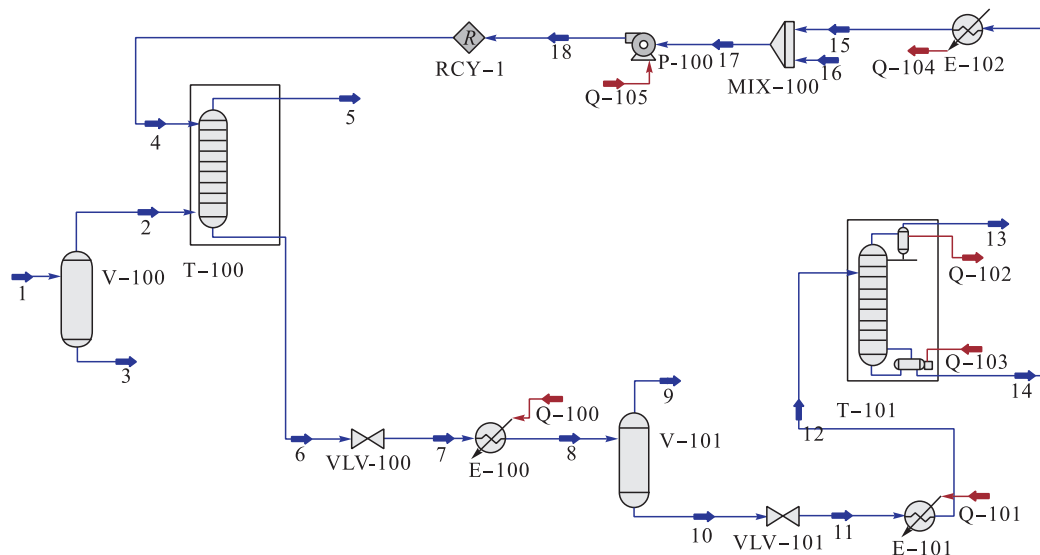


图 1 HYSYS 模拟传统三甘醇脱水工艺流程图

1.2 DRIZO 脱水工艺流程

选用 Peng-Robinson 状态方程,在一定气体流量(20℃,101.325 kPa)下,运用 HYSYS 软件建立模拟 DRIZO 脱水工艺流程,见图 2。DRIZO 脱水工艺流程分为三部分:三甘醇吸水,三甘醇再生和共沸剂再生。其三甘醇吸水部分工艺与传统三甘醇脱水工艺相同,不同的是 DRIZO 脱水工艺采用共沸再生三甘醇的方法,在再生

塔(T-101)内三甘醇富液自上而下与向上流动的共沸剂逆流接触,再生后的三甘醇贫液进入吸收塔(T-102)进一步提浓后由甘醇泵(P-101)泵入吸收塔循环使用。再生塔(T-101)之后设有一个三相分离器,分离气相、水和共沸剂。吸收了水的共沸剂,经三相分离器(V-102)脱除其中的气相和水分后打入吸收塔(T-102)循环利用^[15-17],以减少损失,避免污染。

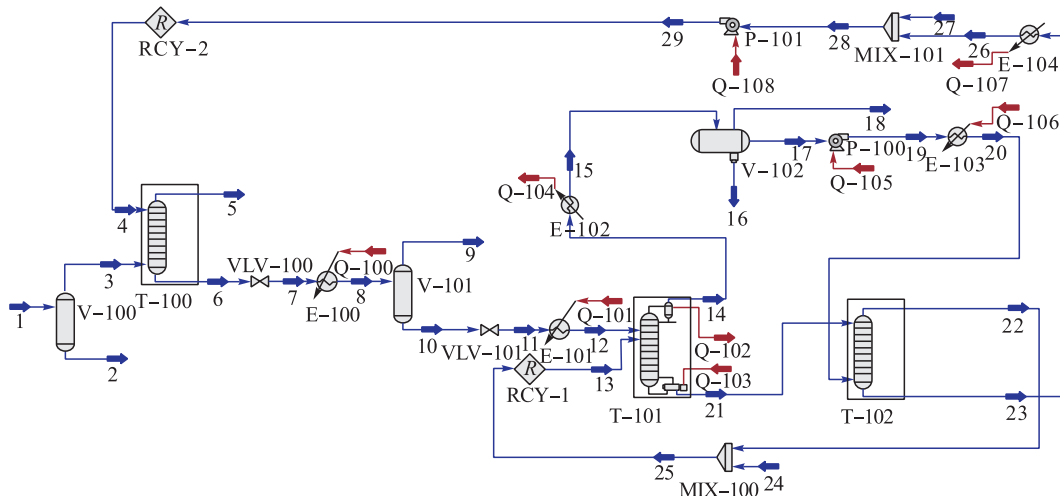


图 2 HYSYS 模拟 DRIZO 脱水工艺流程图

1.3 操作参数

处理量为 $750 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力 11.7 MPa (a),吸收塔入口天然气温度 30 ℃。湿天然气具体摩尔组成见表 1。

表 1 湿天然气的组成和性质

组分	含量 / (%)	组分	含量 / (%)
C ₁	89.50	nC ₇	0.06
C ₂	1.53	CO ₂	0.78
C ₃	0.35	N ₂	7.10
iC ₄	0.01	H ₂ O	0.07
nC ₄	0.14	C ₆ H ₆	0.01
iC ₅	0.07	C ₆ H ₅ CH ₃	0.01
nC ₅	0.06	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	0.17
nC ₆	0.06	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0.08

1.4 模拟结果

传统三甘醇脱水工艺流程模拟关键物流的物性参数及组分分别见表 2、表 3,DRIZO 脱水工艺采用正庚烷做共沸剂,其流程模拟关键物流的物性参数及组分分别见表 4、表 5。

表 2 传统三甘醇脱水工艺流程关键物流的物性参数

物流	温度 / (℃)	压力 / MPa(a)	流量 / (m ³ ·h ⁻¹)
4(三甘醇贫液)	40	12.7	7.90
5(干气)	27.30	11.70	31.22×10^4
13(BTEX 气体排放)	108.90	0.11	0.99
16(三甘醇补给)	25	0.15	0.02

表 3 传统三甘醇脱水工艺流程关键物流的组分 / (%)

物流	CO ₂	N ₂	H ₂ O	C ₁ ~C ₇	BTEX	三甘醇
4(三甘醇贫液)	0.00	0.00	1.45	0.00	0.44	98.11
5(干气)	0.78	7.10	0.00	91.90	0.22	0.00
13(BTEX 气体排放)	0.77	1.70	51.45	1.58	43.30	1.20
1(三甘醇补给)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100

表 4 DRIZO 脱水工艺流程关键物流的物性参数

物流	温度 / (℃)	压力 / MPa(a)	流量 / (m ³ ·h ⁻¹)
4(三甘醇贫液)	40	12.70	4.80
5(干气)	27.25	11.70	31.23×10^4
18(BTEX 气体排放)	25	0.11	0.016
27(三甘醇补给)	25	0.15	0.002

表 5 DRIZO 脱水工艺流程关键物流的组分 / (%)

物流	CO ₂	N ₂	H ₂ O	C ₁ ~C ₇	BTEX	三甘醇
4(三甘醇贫液)	0.00	0.02	0.02	0.11	0.01	99.84
5(干气)	0.78	7.10	0.00	91.87	0.25	0.00
18(BTEX 气体排放)	17.00	43.35	3.00	35.15	1.50	0.00
27(三甘醇补给)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100

1.5 模拟结果对比

1.5.1 三甘醇贫液浓度

模拟 DRIZO 脱水工艺流程得到的三甘醇贫液浓度可达到 99.84 %,模拟传统三甘醇脱水工艺流程得到的三甘醇贫液浓度为 98.11 %。

1.5.2 三甘醇贫液损失量

DRIZO 脱水工艺脱水过程中的三甘醇贫液损失量为 0.002 m³/h,传统三甘醇脱水工艺脱水过程中的三甘醇贫液损失量为 0.02 m³/h。这是因为共沸剂本身具有不溶于水和三甘醇的特性。因此,DRIZO 脱水工艺脱水过程中的三甘醇贫液损失量少。

1.5.3 水露点

DRIZO 脱水工艺脱水后干天然气水露点可达 -56.44 ℃,传统三甘醇脱水工艺脱水后得到干天然气水露点为 -18.24 ℃。这是因为 DRIZO 脱水工艺脱水过程中的三甘醇损失量少,回收得到的三甘醇贫液浓度高,因此脱水后干天然气的水露点低。

1.5.4 BTEX 排放

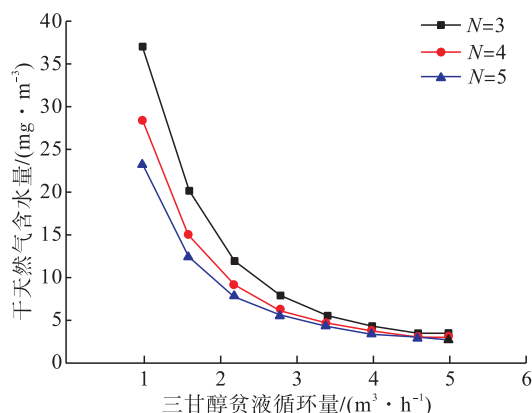
在吸水环节吸收了天然气中 BTEX 的三甘醇在再生环节与共沸剂接触,BTEX 进入共沸剂中,再生用的共沸剂不直接排放到大气而是循环利用,一定程度上减少了 BTEX 的排放。DRIZO 脱水工艺再生塔后经三相分离器排放到大气中的 BTEX 的排放量为 0.384 m³/d,传统三甘醇脱水流程经再生塔排放到大气中的 BTEX 的排放量为 23.76 m³/d。

2 DRIZO 脱水工艺影响因素分析

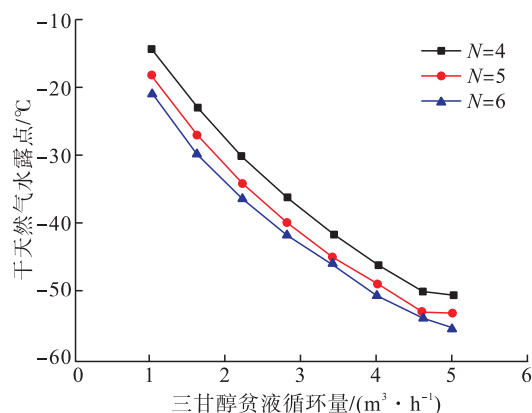
2.1 吸收塔塔板数对脱水效果的影响

处理量为 $750 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力 11.7 MPa (a),正庚烷作共沸剂,其循环量为 5 kg/h 的情况下,研究不同塔板数 N 下三甘醇贫液循环量对脱水效果的影响,结果见图 2。

如图 2 所示,当三甘醇贫液循环量在 1.0 ~ 5.0 m³/h 范围内变化时,脱水后的干天然气含水量和水露点随着塔板数的增加而降低。这是因为塔板数增多,气液接触面积增大,加强了水在气液相之间的传质^[18]。所以,增加塔板数能够降低三甘醇贫液循环量。



a) 不同吸收塔塔板数下三甘醇贫液循环量对干天然气含水量的影响



b) 不同吸收塔塔板数下三甘醇贫液循环量对干天然气水露点的影响

图2 不同吸收塔塔板数下三甘醇贫液循环量对脱水效果的影响

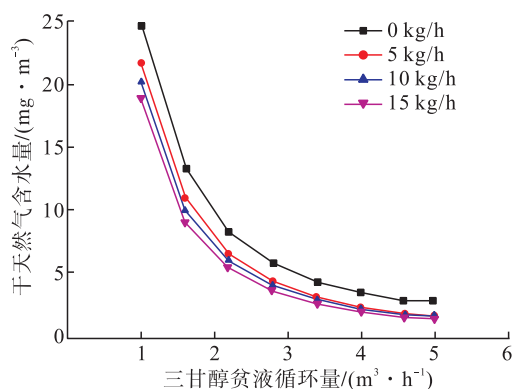
但是,随着三甘醇贫液循环量的增加,脱水后干天然气含水量和水露点的下降趋势减小,当三甘醇贫液循环量增加到 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 后干天然气含水量和水露点随三甘醇贫液循环量增大变化得不明显。同时,理论塔板数从4增加到6时,随着三甘醇贫液循环量的增加,脱水后干天然气含水量和水露点的降低同样变缓。这是因为,当三甘醇贫液循环量或者塔板数增大至一定值后,水分在气液相间的传质阻力作用逐渐增强^[19]。

在吸水环节吸收了天然气中 BTEX 的三甘醇在再生环节与共沸剂接触,BTEX 进入共沸剂中,天然气本身含

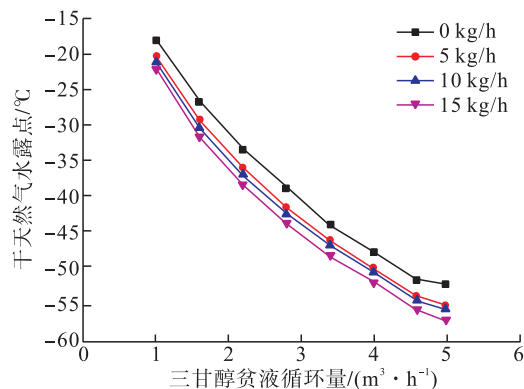
有的 BTEX 混合物作为共沸剂的一部分在脱水工艺流程中循环,不但可以减少 BTEX 的排放,还可以降低费用。但是考虑到在三甘醇再生环节中 BTEX 的排放速率会随着三甘醇贫液循环量的增加而增加,DRIZO 脱水工艺三甘醇贫液的循环量还需控制在一定数值以内。本系统中, $N=6$ 时,最佳循环量为 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

2.2 共沸剂循环速率对脱水效果的影响

处理量为 $750 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,吸收塔操作压力 11.7 MPa (a),吸收塔塔板数6块,研究不同三甘醇贫液循环量下正庚烷作共沸剂其循环速率对脱水效果的影响,结果见图3。



a) 不同三甘醇贫液循环量下共沸剂循环量对干天然气含水量的影响



b) 不同三甘醇贫液循环量下共沸剂循环速率对干天然气水露点的影响

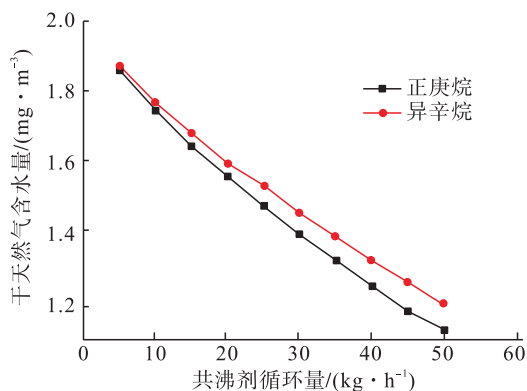
图3 不同三甘醇贫液循环量下共沸剂循环量对脱水效果的影响

引入共沸剂可大幅降低脱水后干天然气的含水量,使得脱水效果加强。共沸剂质量流量越大,脱水后干天然气的含水量越低。由亨利定律可知,溶液上方的气体溶质平衡分压与该溶质在液相中的组成成正比,引入共沸剂后,水蒸气在气相中的分压减小,其在液相即三甘醇溶液中的溶解度也随之减小,使得回收后的三甘醇贫液浓度提高,脱水后干天然气的含水量降低^[20]。实际操作过程中,可视脱水深度选择适宜的共沸剂循环速率。

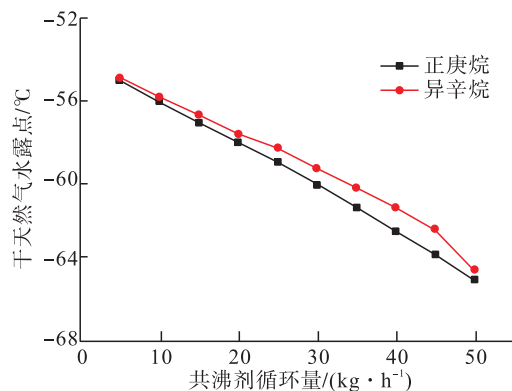
2.3 不同种类共沸剂对脱水效果的影响

常用共沸剂的组成为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ 范围内的芳环烷烃及石蜡烃的混合物,也可采用正庚烷、异辛烷等。确定吸收塔操作压力为 11.7 MPa (a),理论塔板数为6,三甘醇贫液循环量为 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$,研究不同共沸剂对脱水效果的影响,结果见图4。

如图4所示,分别采用正庚烷、异辛烷作为共沸剂进行模拟,探讨不同共沸剂对脱水效果的影响。结果显示,采用正庚烷作为共沸剂得到的脱水后干天然气含水量最低。



a) 不同种类共沸剂对脱水后干天然气含水量的影响



b) 不同种类共沸剂对脱水后干天然气水露点的影响

图4 不同种类共沸剂对脱水效果的影响

3 结论

1) 天然气处理量为 $750 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 吸收塔操作压力为 11.7 MPa(a), 理论塔板数为 6, 三甘醇贫液循环量为 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 正庚烷作共沸剂且其循环量为 $5 \text{ kg}/\text{h}$ 。模拟 DRIZO 脱水工艺得到的三甘醇贫液浓度为 99.84%, 脱水后干天然气水露点为 -56.44°C , 脱水过程中的三甘醇损失为 $0.002 \text{ m}^3/\text{h}$, 再生塔后经三相分离器排放到大气中的 BTEX 排放量为 $0.384 \text{ m}^3/\text{d}$ 。结果显示, DRIZO 脱水工艺具有提高脱水效率、减少 BTEX 排放等优点, 脱水效果远好于传统三甘醇脱水工艺的脱水效果。

2) 吸收塔塔板数、共沸剂循环速率、共沸剂的种类都会对 DRIZO 脱水工艺的脱水效果产生影响。一定范围内, 塔板数越多、共沸剂质量流量越大, 则脱水效果越好, 脱水后干天然气的水含量越低。天然气处理量为 $750 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 吸收塔操作压力为 11.7 MPa(a), 吸收塔塔板数为 6 块, 三甘醇贫液循环量为 $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$, 共沸剂质量流量为 $5 \text{ kg}/\text{h}$, 可使处理后的气体含水量满足管输要求。分别采用正庚烷、异辛烷作为共沸剂进行模拟, 结果显示, 操作参数相同时, 采用正庚烷作为共沸剂得到的脱水后干天然气含水量最低。

3) DRIZO 脱水工艺虽具有提高脱水效率、减少 BTEX 排放等优点, 但其前期投资较大, 需视天然气处理规模和是否含有 BTEX 气体等综合考虑是否选用 DRIZO 脱水工艺脱水。

参考文献:

- [1] 巩 艳, 林 宇, 汝欣欣, 等. 天然气水合物储运天然气技术[J]. 天然气与石油, 2010, 28(2): 4-7.
Gong Yan, Lin Yu, Ru Xinxin, et al. Natural Gas Hydrate Storage and Transportation Technology [J]. Natural Gas and Oil, 2010, 28 (2): 4-7
- [2] Arubi I M T, Duru U I. Optimizing Glycol Dehydration Sys-

tem for Maximum Efficiency: A Case Study of a Gas Plant in Nigeria [J]. SPE Journal, 2008, (7): 18-23.

- [3] Dittl P, Netušil M. Dehydration of Natural Gas Stored in Underground Gas Storages [J]. Czasopismo Techniczne. Mechanika, 2012, 109.
- [4] Rueter C O, Ogle L D, Reif D L, et al. Development of Sampling and Analytical Methods for Measuring BTEX and VOC from Glycol Dehydration Units [C]//Paper 25944 Presented at the SPE/EPA Exploration & Production Environmental Conference, 7-10 March 1993, San Antonio, Texas, USA. New York: SPE, 1993.
- [5] Rahimpour M R, Saidi M, Seifi M. Improvement of Natural Gas Dehydration Performance by Optimization of Operating Conditions: A Case Study in Sarkhun Gas Processing Plant [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2013, 15 (6): 118-126.
- [6] Ebeling H O, Lyddon L G, Covington K K, et al. Reduce Emissions and Operating Costs with Appropriate Glycol Selection [C]//Bryan Research & Engineering, Inc. Proceedings of the Seventy-Seventh GPA Annual Convention. Texas: Bryan Research & Engineering, Inc., 1998.
- [7] Hlavinka M W, Hernandez-Valencia V N, Bullin J A, et al. Influence of Process Operations on VOC and BTEX Emissions from Glycol Dehydration Units [C]//Bryan Research & Engineering, Inc. Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention. Texas: Bryan Research & Engineering, Inc., 1993: 100-106.
- [8] Braek A M, Almehaideb R A, Darwish N, et al. Optimization of Process Parameters for Glycol Unit to Mitigate the Emission of BTEX VOCs [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2001, 79 (4): 218-232.
- [9] Gearhart. New Glycol-Unit Design Achieves VOC, BTEX Reductions [J]. Oil & Gas Journal, 1998, 96: 61-64.
- [10] Paymoon K, Rahimpour M R, Raeissi S, et al. Enhancement

(下转第 78 页)

- 井识别方法[J]. 录井工程, 2012, 23(2): 14-18.
 - Zhao Hongbo, Man Baisheng, Chen Tangsuo. Mud Logging Methods in the Identification of Low Resistivity Oil Layers in Ordos Basin [J]. Mud Logging Engineering, 2012, 23(2): 14-18.
 - [18] 滕工生, 张波, 魏明巍, 等. 核磁共振录井技术在高显示水层评价中的应用[J]. 录井工程, 2011, 22(2): 42-46.
 - Teng Gongsheng, Zhang Bo, Wei Mingwei, et al. The Application of the Nuclear Magnetic Resonance Logging Technology in the Water Zones with High Show [J]. Mud Logging Engineering, 2011, 22(2): 42-46.
 - [19] 贾翠竹. 核磁共振录井在辽河油田 SH 2 区块的应用[J]. 录井工程, 2008, 19(4): 59-61.
 - Jia Cuizhu. Application of Nuclear Magnetic Resonance Logging in SH2 Block of Liaohe Oilfield [J]. Mud Logging Engineering, 2008, 19(4): 59-61.
 - [20] 宋明会, 苑洪瑞, 王爱霞, 等. 核磁共振录井技术在辽河油田 N 74 区块的应用[J]. 录井工程, 2006, 17(3): 47-48.
 - Song Minghui, Yuan Hongrui, Wang Aixia, et al. Application of NMR Logging Technology in Block N74 of Liaohe Oilfield [J]. Mud Logging Engineering, 2006, 17(3): 47-48.

(上接第 48 页)

 - in Triethylene Glycol (TEG) Purity via Hydrocarbon Solvent Injection to a TEG + Water System in a Batch Distillation Column [J]. Energy Fuels, 2011, 25(11): 5126-5137.
 - [11] Isa M A, Eldemerdash U, Nasrifar K. Evaluation of Potassium Formate as a Potential Modifier of TEG for High Performance Natural Gas Dehydration Process [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(9): 1731-1738.
 - [12] Saidi M, Parhoudeh M, Rahimpour M R. Mitigation of BTEX Emission from Gas Dehydration Unit by Application of Drizo Process: A Case Study in Farashband Gas Processing Plant, Iran [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, (19): 32-45.
 - [13] 郝 蘊. 三甘醇脱水工艺探讨[J]. 中国海上油气: 工程, 2001, 13(3): 22-29.
 - Hao Yun. Discuss of the TEG Dehydration Process [J]. China Offshore Oil and Gas, 2001, 13(3): 22-29.
 - [14] 刘家洪, 周平. 浅析 HYSYS 软件在三甘醇脱水工艺设计中的应用[J]. 天然气与石油, 2000, 18(1): 18-20.
 - Liu Jiahong, Zhou Ping. Elementary Analysis of Application of HYSYS Software in TEG Dehydration Processing Design [J]. Natural Gas and Oil, 2000, 18(1): 18-20.
 - [15] Netusel M, Diti P. Comparison of Three Methods for Natural Gas Dehydration [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011, 20(5): 471-476.
 - [16] Darwish N A, Al-Mehaideb R A, Braek A M, et al. Computer Simulation of BTEX Emission in Natural Gas Dehydration Using PR and RKS Equations of State with Different Predictive Mixing Rules [J]. Environmental Modelling & Software, 2004, 19(10): 957-965.
 - [17] Rouzbahani A N, Bahmani M, Shariati J, et al. Simulation, Optimization, and Sensitivity Analysis of A Natural Gas Dehydration Unit [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 21: 159-169.
 - [18] 陈 曦, 邓道明, 万宇飞. CO₂ 的三甘醇脱水分析[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(6): 585-589.
 - Chen Xi, Deng Daoming, Wan Yufei. Analysis of Dehydration from CO₂ by TEG [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2014, 43(6): 585-589.
 - [19] 雷宝刚, 李学坤, 范 峥, 等. 天然气脱水系统模拟及主要设备优化[J]. 化学工程, 2013, 41(2): 74-78.
 - Lei Baogang, Li Xuekun, Fan Zheng, et al. Simulation of Natural Gas Dehydration System and Optimization of Main Equipment [J]. Chemical Engineering, 2013, 41(2): 74-78.
 - [20] 袁宗明, 王 勇, 贺 三, 等. 三甘醇脱水的计算机模拟分析[J]. 天然气与石油, 2012, 30(3): 21-26.
 - Yuan Zongming, Wang Yong, He San, et al. Analysis on Computer Simulation of TEG Dehydration [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30(3): 21-26.