

专论连载

薄膜分离技术及其 在EOR工程中的应用 (四)

(EOR工程伴生气分离工艺的选择)

编译: 刘景余

内容摘要: EOR工程伴生气中, CO_2 含量可以从开始的微含量增加到80%以上, 如何选择 CO_2 与天然气的分离工艺来满足这一变化是很重要的。目前用于分离天然气与 CO_2 的工艺有许多种, 其中即有比较成熟的化学吸收, 物理吸收等传统工艺, 也有新发展起来的低温分离、薄膜分离等新技术。分离工艺的选择主要取决于原料特性及用户对产品的要求。本文阐述了如何根据具体情况来选择最适宜的分离工艺。

一、各种分离工艺简述

1. 化学吸收

早在三十年代就已经采用烷基醇胺法净化天然气, 用于EOR工程中的化学吸收工艺大多也是采用醇胺吸收法, 原理工艺流程如图1。原料气由吸收塔下部进塔由下向上流动, 与由上向下的醇胺溶液逆流接触, 醇胺溶液吸收 CO_2 后, 净化天然气由塔顶流出。吸收 CO_2 后的富胺液由吸收塔底部流出, 经过闪蒸罐, 放出吸收的烃类气体, 再经过换热器, 溶液温度升至大约 $82\sim 94^\circ\text{C}$ 后进入再生塔上部, 沿再生塔向下流动与蒸汽逆流接触, 大部分 CO_2 被解吸, 半贫液进入重沸器, 在重沸器中被加热到大约 $107\sim 127^\circ\text{C}$, 吸收的 CO_2 进一步解吸, 溶液得到较完全再生。再生后的醇胺贫液由再生塔底部流出, 在换热器中与冷的富液换热并在冷却器中进一步冷却, 过滤后再回到吸收塔, 再生塔塔顶馏出的酸性气体经过冷凝器和回流罐分出液态水后。高纯度的 CO_2 用于回注。

当原料中 CO_2 和重烃的含量都很高时, 可以使用热碳酸钾做溶剂, 优点是不吸收重烃, 不易降解, 并能同时脱除 COS 和 CS_2 , 缺点是溶剂再生费用较高。

2. 物理吸收

采用物理吸收工艺脱除 CO_2 时, 尽管可采用的溶剂有许多, 但在EOR工程中应用最广泛的是多乙二醇二甲醚溶剂, 即塞列克索(Selexol)溶剂, 这种工艺是美国联合化学公司(Acc)发明的。优点是适于处理 CO_2 含量高的天然气, 可以同时调整天然气的水, 烃露点, 溶剂的再生是通过低压闪蒸来实现的, 能耗较低。不足之处能同时吸收重烃, 尤其是环烷烃和芳香烃, 事实上, 用于EOR工程中的 CO_2 可以允许含有一些碳氢化合物。工艺流程见图2, 首先, 原料气与净化气换热, 并与高压闪蒸汽混合进入吸收塔底部, 与溶剂逆流接触后, CO_2 被吸收, 净化气从塔顶排出, 在缓冲罐稳定后的富液

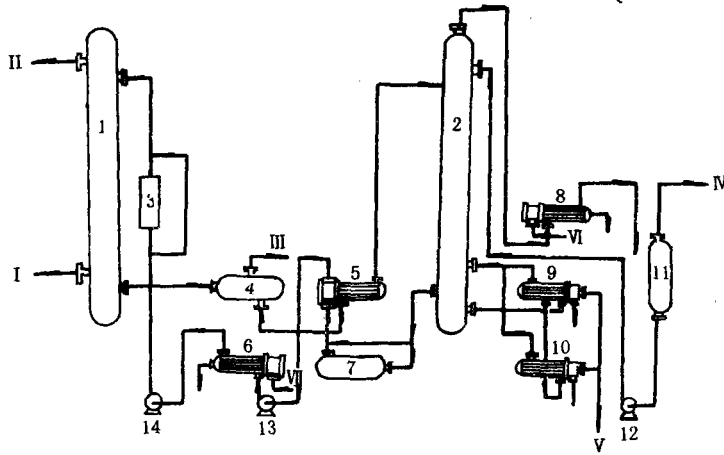


图1 醇胺法净化天然气装置基本流程

- 1—吸收塔；2—再生塔；3—过滤器；4—闪蒸罐；5—换热器；6—冷却器；7—平衡罐；8—冷凝冷却器；
9—重沸器；10—复活釜；11—回流液贮罐；12—回流泵；13—胺液升压泵；14—胺液循环泵；
I—酸性天然气；II—净化气；III—闪蒸气；IV—酸气；V—热源；VI、VII—冷却水；

在高压、中压、低压闪蒸罐内闪蒸，析出吸收的 CO_2 ，高压闪蒸气经压缩后回到吸收塔入口，中压和低压闪蒸气放空或压缩后回注。经低压闪蒸后的贫液加压后返回吸收塔。从图2中可以看出，溶剂的再生是通过高、中、低压三级闪蒸来实现的，这在经济上是有利的，高、中压闪蒸罐在较高压力下操作，用透平膨胀机回收中压闪蒸汽的能量，富液通过水利透平，不仅可回收能量，而且可致冷，当天然气中含有重烃时，则由于重烃在溶剂中有较高的溶解能力，中压闪蒸对脱除富液中的重烃也很重要。

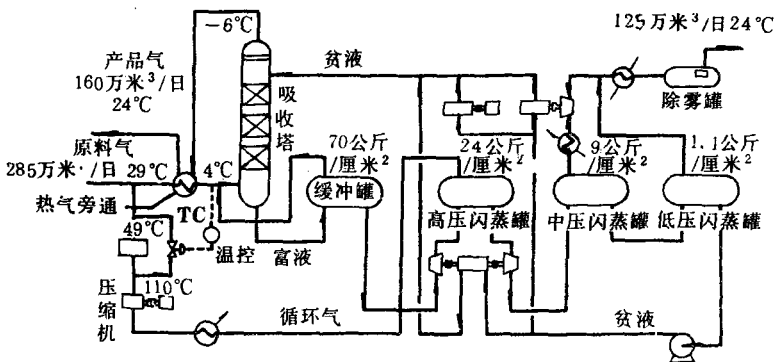


图2 美国皮卡斯比克工厂塞列克索法净化天然气装置流程

3. 薄膜分离

薄膜分离的基本原理是不同的组份在透过薄膜时速度各不相同，一些小分子组份 (H_2O 、 H_2) 的透过速度大于大分子组份 (H_2S 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2) 的透过速度。

尽管其工艺流程及薄膜的排列方式有所不同,但无论哪一种流程,其操作都很简单。应用三级薄膜分离装置(图3)可以很经济地将天然气中CO₂的含量脱至2-3%,需要注意的是在使用过程中必须保持薄膜干燥。关于薄膜分离的工艺流程及其操作前面几篇文章中已经叙述过,这里不再重复。

4. 低温分离

采用低温分离工艺时,有两种情况,一种是简单低温分离,这种工艺由于受到干冰的形成及CO₂-C₂H₆共沸物的限制,用户不是很多,由Koch开发的低温分离工艺。使用C₄⁺做为溶剂,循环使用,改变了CO₂的平衡常数,从而克服了简单低温分离所受到的种种限制。Koch开发的低温分离工艺,根据用户需要有多种形式,统称为Ryan/Holmes工艺。在EOR工程中多采用四塔Ryan/Holmes工艺流程(图4)压缩脱水后的原料气进入乙烷回收塔(ERC),乙烷和乙烷以上的重组份和循环使用的溶剂一起在塔底排出,塔顶产品为CH₄, CO₂, N₂及微量H₂S的混合物。塔顶气经压缩冷却后进入CO₂回收塔(CRC)液态CO₂在塔底排出,用泵增压后用于回注。塔顶富甲烷气进入甲烷脱除塔(DEM),分离出C₁做为燃料气。乙烷回收塔的塔底产品进入溶剂回收塔(ARC),塔顶分离出C₂~C₄的气态烃,这部分气和甲烷脱除塔的塔顶产品混在一起做为燃料气或外输。塔底产品为C₄以上的重烃,一部分做为产品输出一部分做为溶剂循环使用。为了提高分离效果,乙烷回收塔和甲烷脱除塔均加入溶剂。脱甲烷塔的塔底产品含有循环使用的溶剂和CO₂,返到乙烷回收塔。用户还可以根据实际需要采用三塔或两塔工艺流程。不再一一叙述。

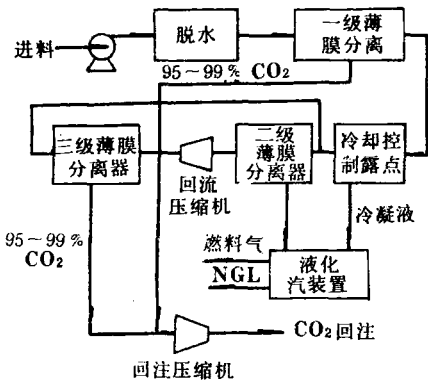


图3 三级薄膜分离装置

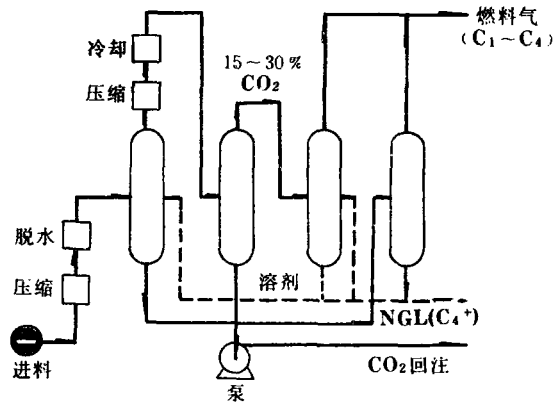


图4 四塔Ryan/Holmes工艺流程

二、工艺选择

由于原料的组成及用户对产品的要求各不相同,工艺的选择没有一个很明确的标准。一般在选择工艺时要考虑以下各种因素:

原料组成-CO₂分压较高时,宜选用物理吸收、薄膜分离及低温分离:

H₂S含量—如果H₂S含量很高,就要考回收H₂S,用以生产硫磺,同时对材质的选择也有影响。

N₂的含量—含氮量较高时,要设除氮装置从而增加能耗;

乙烷和重烃的含量—在采用物理吸收时脱除CO₂的同时也要吸收一部分轻烃,在回注的CO₂中是否允许有C₂, C₃, 或C₄? 液化石油气的市场如何? 运输能力如何? 补充用的添加剂是否可以从原料中获得? 天然气液化以后是否需要分离成C₂, C₃或C₄?

原料的温度和压力—压力是一个很关键的因素,它直接影响CO₂的分压,因此在选择工艺时,首先要考虑的就是压力;

处理量—通常情况下,大型装置对复杂、效率高的工艺更有利;

产品纯度要求—对产品的纯度要求是很关键的,在EOR工程中,回注的CO₂纯度需和地质工程师进行讨论研究,同时还要考虑到将天然气送至输气干线时,对CO₂含量的要求。当产品纯度要求很严格时,低温分离工艺的能耗迅速上升,物理吸收工艺很难得到高纯度的产品。独立的薄膜分离工艺根本就无法达到要求。只有化学吸收能够满足这一要求,但采用一乙醇胺或二乙醇胺处理CO₂含量很高的气体时是不经济的;

产品压力要求—薄膜分离工艺可以在压力下操作,未透过气体流经薄膜分离器之后,压降很小。低温分离可以生产出高压的CO₂液体。在EOR工程中,这是一个显著的优点。化学吸收法分离出来的CO₂是低压的。这是一个不利因素,但如果生产出来的CO₂放空时,这就不是缺点了。

电费—如果电费很昂贵,对带有压缩机的工艺是不利的,例如,物理吸收闪蒸循环,薄膜分离的级间循环。

投资回收期—这是衡量选择工艺是否合理的基本经济方法。

环境保护—因为CO₂或H₂S会给大气造成污染,工艺的选择要满足环保要求。

安全生产—操作人员必须精通所选择工艺是否有放空介质? 有无H₂S泄漏的危险? 危险材质、产品的存放处理等。

微量杂质—只要存在微量的硫化物,例如COS, CS₂, RSH或其它二硫化物,就能影响工艺的选择。准确的组份分析是保证合理选择工艺的前提。

工艺的选择要对上面所提到的各种因素进行综合考虑以后,最终以经济分析为原则决定取舍。经济分析主要包括建设费用、操作费用、专利费及投资回收等。在EOR工程中,各种工艺的经济范围见图5。这个图是根据美国北部的经济情况而绘制的,对工艺的选择只能起到指导作用,燃料值或建设费用发生变化时,其经济范围也要有明显的变化。如果某地的燃料费是0.5美元/百万英热单位,而且一个地方的燃料费是2.5美元/百万英热单位,那么这两个地区的工艺选择将大不相同。

在图5中,可以发现薄膜分离工艺的下限正好和一乙醇或二乙醇胺化学吸收工艺的上限相重叠,因此这两个工艺结合起来更具有竞争能力。热碳酸钾法的经济范围是从5%到55%,实际应用中,上限一般约为45%。物理吸收法的经济范围不仅和进料中CO₂

含量有关,还与进料压力有关。

注 1: 化学吸收在CO₂含量高达20%时仍很经济,

注 2: 物理吸收在CO₂含量为5~10%时(分压为50PSi),

仍具有竞争能力,可以实现CO₂与H₂S的分离;

注 3: 薄膜分离的经济范围主要取决于循环压缩机的操作费用,如果电能很贵,则

下限为20~25%,如果电能很便宜,则下限可降至8~12%。不能实现CO₂与H₂S的分离;

注 4: 低温分离的下限还没有定论;

注 5: 原料中CO₂浓度超过90%时,就不大可能很经济地将CO₂和天然气分离;

注 6: 使用三乙醇胺做溶剂,有可能实现CO₂与H₂S的分离;

注 7: 不包括CO₂+LPG+H₂S混合物的分离;

注 8: 热碳酸钾对脱除微量硫化物很有效;

注 9: 当原料中含有4~8%的CO₂时,处理低于5~10百万标准in³/d,薄膜分离可以和化学吸收竞争。

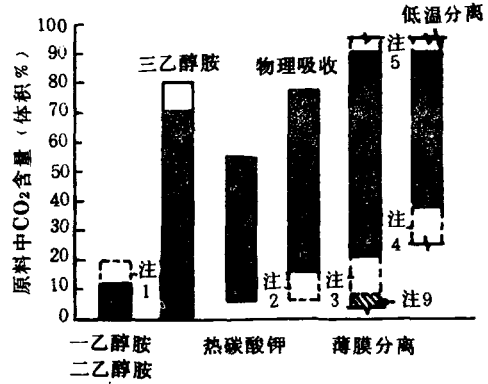


图5 CO₂与天然气分离工艺经济范围图

国际石油工程会议

1988年11月1日至4日,第三次国际石油工程会议在天津隆重召开。10月31日,中共中央政治局委员、天津市长李瑞环,全国政协副主席、著名科学家周培源等同志出席了国际石油设备与技术展览会并为开幕式剪了彩。

在1982年、1986年我国曾同SPE两次合作,在中国举办了第一次、第二次国际石油工程会议和展览会,取得了成功,为世界各地的与会者创造了进行经济技术交流的机会,也为中国石油工业从国外引进先进技术和设备提供了优选条件。这次会议开得好,获得圆满成功。

本刊通讯员 罗南慧