

# 胺液脱碳系统存在问题及优化措施

张乐乐

国家能源集团宁煤煤业公司煤制油分公司 宁夏灵武 750411

**摘要:** 本文针对煤制油尾气处理脱碳净化工艺在生产过程中出现的问题, 通过物料组成分析、胺液分析、酸性气负荷计算等手段, 查明了溶剂再生塔波动的主要原因, 并提出了优化解决措施。

**关键词:** 煤制油; 尾气; 脱碳; 操作优化

## 一、背景

煤制油合成工艺, 主要有直接液化煤制油和间接液化煤制油两种路线, 其中间接液化技术较为成熟, 具有大型装置的工业化业绩较多。

本项目采用费托合成工艺, 其尾气处理核心工艺为: 尾气转化生成富含CO和H<sub>2</sub>的转化气, 经变换和脱碳净化后输出脱碳净化气, 通过PSA吸附后生产高纯氢, 参与费托反应合成轻质油、稳定重质油、合格蜡等。

变换气脱碳净化装置主要设备有变换气吸收塔、富胺液闪蒸塔、溶剂再生塔。其工艺流程为: 变换气自塔底进入吸收塔, 在塔内与塔顶来的贫胺液逆向接触, 将变换气中的CO<sub>2</sub>降低至≤0.02%<sub>v</sub>。吸收塔底富胺液温度达到80℃左右, 富液自压送至闪蒸塔后, 再与再生贫胺液换热, 进入溶剂再生塔再生出贫液循环使用, 溶剂再生塔顶的再生酸性气经冷却分液后, 气相放空, 液相回流注入塔顶。

该变换气脱碳净化装置在生产运行过程中, 出现了胺液变脏、胺液发泡、溶剂再生塔差压波动大等情况, 严重时甚至出现塔体振动打等问题。溶剂再生塔无法正常运行直接影响胺液脱碳系统及后续装置的长周期平稳运行。

本文通过操作参数与设计参数对比分析、原料性质分析、胺液化验分析、溶剂再生塔顶回流罐冷凝水化验、胺液油含量分析等, 最终查明导致溶剂再生塔体及重沸器震动的主要原因, 并提出了针对性解决措施。

## 二、操作参数及数据分析

针对溶剂再生塔存在的塔体及重沸器振动问题, 为查明原因, 对装置运行数据及操作参数进行了全盘梳理。

表1 主要操作参数及数据分析

项目	单位	实际值	设计值	负荷
变换气进料量	kNm <sup>3</sup> /h	161	121	132%
变换气进料温度	℃	45	45	
吸收塔操作压力	MPa	3.0	3.0	
贫胺液进料量	t/h	850	797	107%
贫胺液进料温度	℃	55	55	
富胺液出料量	t/h	906	877	
富胺液出料温度	℃	78	86	
原料CO <sub>2</sub> 浓度	% <sub>v</sub>	17.71	33.65	53%
富液温升	℃	23	31	
酸性气摩尔比	mol/mol	0.41	0.63	65%
酸性气量	Nm <sup>3</sup> /h	28513	40717	70%
净化气CO <sub>2</sub> 含量	ppm	50	≤200	

注: 以上数据分析均由操作参数计算得到。

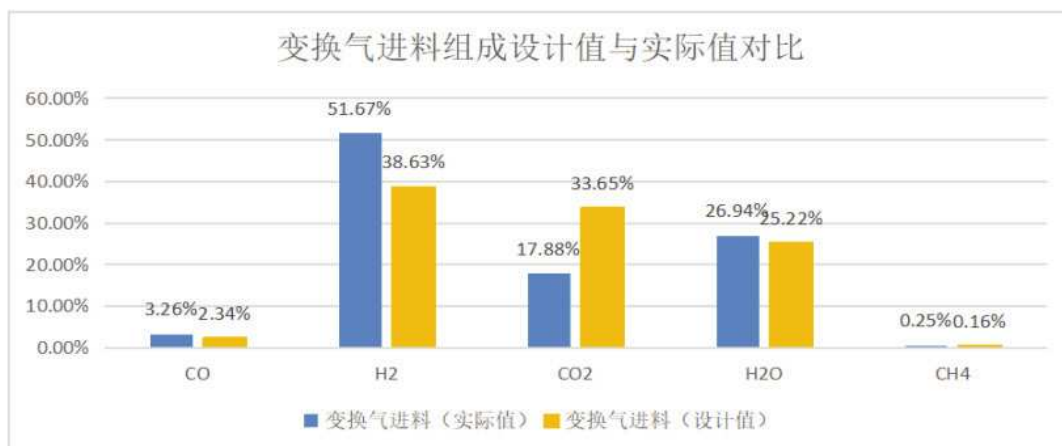


图2 变换气进料组成设计值与实际值对比图

### 三、物料组成及流量对溶剂再生塔波动的评估

#### 1. 变换气进料组成对比图

由图2可知，变换气进料组成设计值与实际值当中差异较大的为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>含量，原料变换气中CO<sub>2</sub>实际负荷远低于设计值。

#### 2. 净化变换气进料组成对比图

由图3可知，净化变换气物料组成主要为CO和H<sub>2</sub>，净化变换气组成的设计值与实际值相当，净化气的CO<sub>2</sub>含量在50ml/Nm<sup>3</sup>左右，远小于设计值的≤200ml/Nm<sup>3</sup>的指标要求。

#### 3. 再生酸性气物料组成对比图

由图4可知，再生酸性气中CO<sub>2</sub>含量设计值与实际值相当。说明再生酸性气的介质性质与设计值相当，不存在酸性气组成变化导致生产工况偏离设计的问题。

#### 4. 胺液脱碳系统物料流量对比图

由图5可知，胺液脱碳系统的变换气进料量大于设计值，负荷为132.64%v，除盐水向胺脱系统补水量实际值与设计值相当，闪蒸气量实际值与设计值相当，净化气外送量实际值是设计值的162.96%v，再生酸性气实际流量只有设计值的70%v。

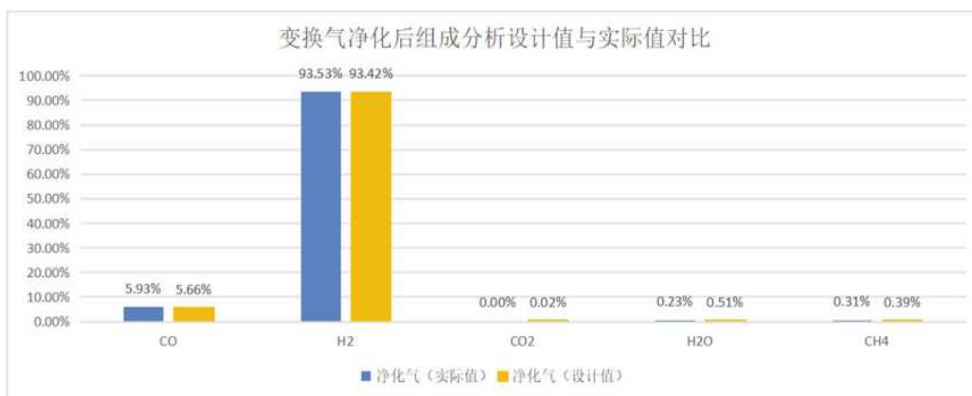


图3 净化变换气进料组成设计值与实际值对比图

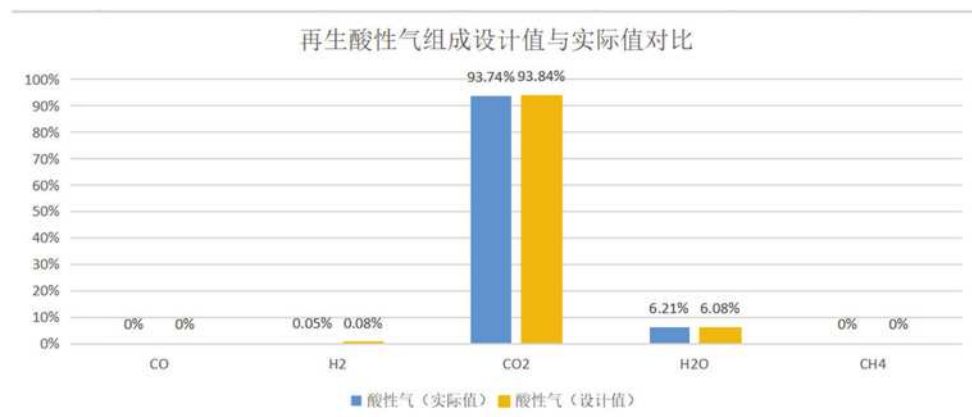


图4 再生酸性气组成设计值与实际值对比图

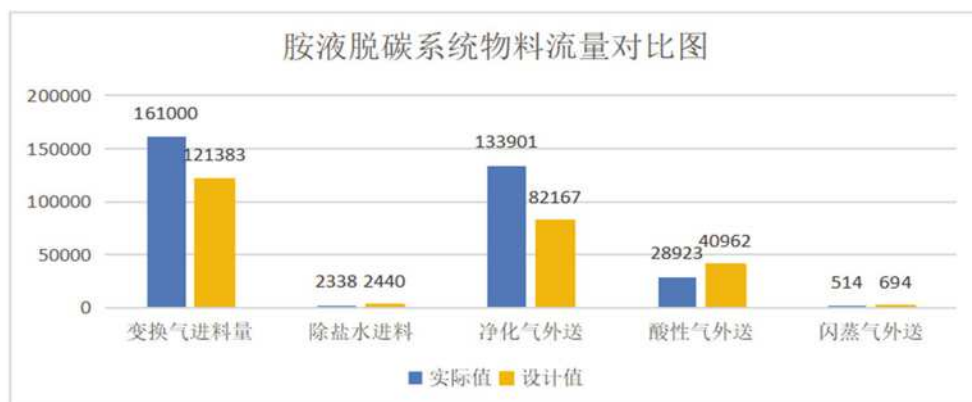


图5 胺液脱碳系统物料流量对比图

结合图3和图4可知,净化后的变换气CO<sub>2</sub>含量小于设计值,再生酸性气的CO<sub>2</sub>浓度与设计值相当;说明溶剂再生塔波动,与再生酸性气量无关;也说明胺液循环量有降低空间,可通过降低胺液循环量来节省蒸汽消耗和电耗等,实现节能降耗。

#### 四、胺液评价及对装置运行波动影响的评估

##### 1. 再生贫胺液与净化后胺液及新鲜胺液外观对比

通过外观颜色分析,可判断再生贫胺液外观为棕红色不透明,说明胺液中含有较多的热稳盐及铁离子,胺液对设备及管线存在一定的腐蚀。净化处理后的胺液为浅黄色不透明,怀疑存在较多的油相介质,胺液可能存在较严重的发泡问题。为判断这一点,对胺液进行发泡实验分析、热稳盐含量和组成分析,以及胺液的油含量分析。



再生贫胺液



净化胺液(左)和新鲜胺液(右)

图6 再生贫胺液、净化胺液及新鲜样品对比照片

##### 2. 再生贫胺液常规分析

表2 再生贫胺液常规分析数据

项目	单位	分析数据
外观	-	红色不透明液体
胺浓度	%	32.74
二氧化碳	g/L	1.71
起泡高度	mL	625
消泡时间	s	540

根据脱碳胺液化验分析结果,可知胺液的发泡高度和消泡时间均较差,胺液的热稳盐含量较高。当热稳盐

含量超过0.5%时,热稳盐的腐蚀性会随着热稳盐含量的增加而得到强化,溶液中会出现悬浮硫化铁或其他固体,颜色也会变深,变得容易发泡。胺液中热稳盐含量高,会影响装置的平稳操作,并导致净化气的产品质量变差。<sup>[1]</sup>

##### 3. 胺液热稳盐形态及铁离子含量分析结果

表3 再生贫胺液热稳盐形态分析数据

热稳盐类型	单位	分析数据	最高限值 <sup>注</sup>
Fe <sup>3+</sup>	mg/L	43	50
甲酸根	mg/L	799.2	500
乙酸根	mg/L	120.4	1000
丙酸根	mg/L	20.52	
丁酸根	mg/L	23.97	
氯离子	mg/L	28.33	500
硫酸根	mg/L	123.3	500
草酸根	mg/L	15.58	250
硫代硫酸根	mg/L	18.26	10000
硫氰根	mg/L	15.17	10000
总计	mg/L	1164.73	

注:最高限值数据为陶氏化学公司对热稳盐的推荐数据。<sup>[2]</sup>

热稳盐总量约为1164mg/L,一般认为热稳盐含量控制 $\leq$ 2000mg/L,即可保证胺脱系统的腐蚀不会太严重,也不会对胺液的脱碳活性造成影响。

通过热稳盐形态分析对比,发现甲酸根含量为799.2mg/L,占比为68%,且甲酸根含量高于500mg/L的浓度限制值。甲酸、草酸与铁的络合常数较高,胺液pH值越低,温度越高的条件下,腐蚀性越强。<sup>[3]</sup>

甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、草酸根、硫氰根等主要为胺液降解产物,硫酸根、硫代硫酸根、氯离子为原料带入杂质累积导致。导致胺液降解的原因包括化学降解、氧化降解、热降解等。其中胺脱系统中进入CO、HCN等,会使MDEA胺液氧化降解生成甲酸盐。因此可判断,变换气原料中含有较高的CO成分,是导致胺液降解生成甲酸盐的主要因素之一,也说明在该系统中胺液降解不可避免。

鉴于胺液中热稳盐含量较高,尤其是甲酸盐含量超出控制值,分析胺液中的铁离子含量为10mg/L,小于设计值的50mg/L<sup>[4]</sup>。是说明系统胺液运行状态良好。但有必要加强铁离子分析,以监控系统胺液的腐蚀情况。

##### 4. 系统胺液油含量分析结果

鉴于净化处理后胺液的外观不透明,具有乳化的倾向,安排对系统胺液各采样点进行分析排查。具体数据见表4。

表4 再生贫胺液油含量分析数据

样品名称	单位	分析数据	最高限值注
再生后贫胺液	mg/L	12.62	100
吸收塔底富液	mg/L	15.74	100
富液闪蒸塔顶凝液	mg/L	5.16	100
再生塔顶凝结水	mg/L	10.7	100

通过系统各主要采样点进行采样分析,发现整个胺脱系统油含量很低,完全满足装置平稳运行的指标要求,不是导致溶剂再生塔波动的主要因素。

分析变换气前端流程为,先经过富氧高温燃烧生成CO,然后再经过与水高温反应,生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>,该工艺过程不存在生成大分子烃类的条件。与胺脱系统分析数据相吻合。

#### 5. 胺液酸性气负荷

表5 胺液酸性气含量及设计值

样品名称	单位	分析值	设计值
再生后贫胺液CO <sub>2</sub> 含量	g/L	0.71	1.5
吸收塔底富液CO <sub>2</sub> 含量	g/L	33	100

通过分析数据对比,可发现富液的CO<sub>2</sub>浓度较低,仍有较大的裕量。也从实验的角度验证了,可以降低胺液循环量来实现节能降耗。同时,结合变换气降负荷至70%左右时,溶剂再生塔的振动会大幅降低。可以考虑降低胺液循环量来优化操作,鉴于目前贫剂泵为工频泵,且设计流量较大,需要进行技改完善。

#### 6. 溶剂再生塔操作参数及优化措施

表6 胺脱系统主要操作参数及控制值对比

样品名称	单位	操作值	控制值
溶剂再生塔差压	kpa	1 ~ 3	≥ 5
溶剂再生塔底液位	%	60 ~ 65	30 ~ 70
贫液外送量	t/h	850	

考察重沸器为溶剂立式虹吸式,且胺液走管程。怀疑胺液在重沸器内的液位太高,导致胺液汽化后与液相接触出现水锤现象。通过降低塔底液位至30%最低液位来观察重沸器振动情况,发现重沸器振动明显改善。但考虑塔底物料的停留时间不能过短,维持在30%~40%之间来维持操作。

#### 六、优化建议

1. 建议对胺液定期做热稳盐形态分析及Fe<sup>3+</sup>含量分析,检测胺液降解及腐蚀情况。必要时,建议对胺液进行净化处理。

2. 胺液发泡情况较严重,需要定期加注消泡剂,建议根据胺液发泡情况,必要时进行胺液净化,以优化装置操作并降低胺液损失。

3. 对贫剂泵进行技改降低胺液循环量,实现节能降耗,同时还可以延长塔底胺液的停留时间,对优化操作有利。

4. 在设备检修时,建议提高胺液重沸器的位置,以优化溶剂再生塔的液位操作范围。

#### 七、结语

1. 通过对物料平衡、物料组成、胺液常规分析、杂质分析、油含量分析及酸性气负荷计算等,查明溶剂再生塔波动与装置负荷、原料CO<sub>2</sub>含量、酸性气量及组成变化、胺液杂质及油含量等无关。

2. 通过降低溶剂再生塔液位,发现对缓解溶剂再生塔波动有利,明确了对贫剂泵技改和再生塔重沸器安装位置技改的优化措施。

3. 考察了胺脱系统的整体运行情况,目前装置运行较良好,胺液杂质及腐蚀情况均在控制范围内,胺液发泡目前通过加消泡剂来控制,但均需要强化监控。在必要时,可考虑对胺液进行净化,以优化操作。

#### 参考文献:

- [1]林丽梅,岑永虎等.浅析重庆天然气净化总厂胺液净化装置[J].石油与天然气化工,2005,34(4):281-284.
- [2]Rooney P C.Bacon T R.M SDuPart. Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity[J]. Hydrocarbon Processing,1996(3):95.
- [3]吴述超.脱硫胺液中热稳盐的去除与检测[D].2006:1-7.
- [4]张晓刚,张安琪等.烟气CO<sub>2</sub>捕集系统有机胺液变质分析与对策[J].西北大学学报(自然科学版),2015,45(1):68-72.