

天然气脱水脱酸化工工艺在 LNG 生产中的应用分析

王 锐

乌苏兴鸿能源投资开发建设有限责任公司 新疆 乌苏 834700

【摘 要】：液化天然气生产对原料气纯度具有极为严格的要求，原料气中酸性气体和水分若未深度脱除，将在低温液化过程中造成设备腐蚀、管道冻堵等严重问题，直接威胁装置安全运行。本文系统分析了天然气脱酸与脱水两大净化工艺在 LNG 生产中的应用现状与技术要点。在脱酸方面，重点阐述了以 N-甲基二乙醇胺为代表的醇胺法吸收工艺的原理、流程控制及关键运行参数；在脱水方面，对比分析了冷却法、吸收法、吸附法等主流技术路线，着重讨论了分子筛吸附法在深度脱水场景中的优势与应用条件。并从工艺操作优化、设备维护管理、溶剂品质控制等角度提出了针对性的改进措施，旨在为 LNG 生产装置的净化单元设计与运行管理提供参考。

【关键词】：液化天然气；天然气净化；脱酸工艺；脱水工艺；分子筛吸附；MDEA

DOI:10.12417/2705-0998.26.10.046

引言

天然气净化是多工序协同的工艺系统，业内一般称为三脱过程，即脱酸、脱水、脱烃^[1]。不同气田的原料气组分差别很大，有的是以二氧化碳为主，有的是含高硫化氢，有的是带有汞、重烃等要单独除去的^[2]。因此净化工艺方案的选择要“因气制宜”，根据原料气组分分析结果来选择最合适的工艺路线。目前我国 LNG 脱硫脱碳技术已经形成了比较完善的体系，国内自主研发的活化 MDEA 溶剂在性能上已经可以与国外同类产品相媲美甚至更好。

1 LNG 生产中天然气脱酸工艺的应用分析

1.1 脱酸的必要性与工艺指标要求

天然气脱酸属于 LNG 净化流程中的第一步工作，它的主要目的就是要把原料气中二氧化碳、硫化氢等酸性成分降至符合液化工艺需求的程度^[3]。二氧化碳在液化温区形成干冰的风险就是其必须被深度脱除的根本原因，干冰一旦在换热器或者管道内形成，就会造成不可逆的设备损伤和生产中断。硫化氢的危害有两方面，一是对碳钢设备的均匀腐蚀和氢致开裂，二是对最终 LNG 产品的品质影响，含硫 LNG 气化使用时会释放出有毒气体并造成环境污染^[4]。

目前我国 LNG 工厂净化气指标一般为二氧化碳体积分数 <50ppm，硫化氢体积分数 <4ppm。部分对产品纯度要求高的项目，二氧化碳还要低于 30ppm。这些指标远远高于管道天然气质量标准，是 LNG 生产对净化有着非常严格的控制^[5]。

1.2 醇胺法脱酸工艺的技术原理

醇胺法是目前 LNG 生产中使用最广的脱酸技术路线。基本原理就是利用醇胺类化合物的弱碱性，在低温高压下和天然气中的酸性气体发生可逆的化学反应，把酸性组分从气相转移到液相，然后通过加热再生使胺液恢复吸收能力，实现循环使用。

N-甲基二乙醇胺（MDEA）由于具有很强的选择性吸收能

力以及较好的化学稳定性，在 LNG 脱酸工艺中被选作主要的溶剂。MDEA 为叔胺，其分子结构决定它对二氧化碳、硫化氢有较高的吸收选择性，且对天然气中重烃组分（乙烷、丙烷等）几乎不吸收，因此采用 MDEA 脱碳可以最大程度上保留原料气中的 C2+组分。该特性对于 LNG 的生产有着十分重要的经济意义，C2+组分是 LNG 热值的主要贡献者，保留这些组分会带来更多的 LNG 产量和热值。

1.3 脱酸工艺流程与关键控制参数

典型的 LNG 脱酸工艺流程为：原料天然气经过增压（一般增压到 5.5MPa 左右）后进入吸收塔底部，与从塔顶向下的 MDEA 贫液在塔内逆流接触。在吸收塔内，二氧化碳和硫化氢被 MDEA 溶液选择性吸收，净化后的天然气从塔顶出来，经过冷却和气液分离后进入下游脱水单元。吸收了酸性组分的富胺液从吸收塔底部流出，经过换热升温后进入再生塔，在加热条件下释放出酸性气体，MDEA 溶液得到再生并循环到吸收塔使用。

脱酸效果受很多操作参数的影响。吸收剂温度是首要的控制因素，温度升高会使 MDEA 对二氧化碳的平衡溶解度降低，所以吸收塔的操作温度一般控制在 40~60℃ 之间。操作压力也非常重要，提高压力有利于吸收反应的进行，但是增压本身会带来能耗的增加。吸收塔的理论板数和吸收剂流量之间存在耦合关系，增加理论板数可以以较低的胺液循环量达到同样的脱除深度。再生塔的理论板数影响再生能耗。

1.4 活化 MDEA 技术的应用进展

为了提高脱酸效果，国内也开发出多种活化 MDEA 溶剂，并且已经实现工业化应用。中国石油西南油气田公司天然气研究院自主研制的 CT8-23 活化 MDEA 溶剂、CT8-25 深度脱硫脱碳有机硫溶剂，是我国该领域技术的代表。该类活化 MDEA 溶剂在常规 MDEA 的基础上加入专门的活化剂，具有物理吸收和化学吸收双重作用的特点，工艺流程简单、成熟，

操作方便,净化二氧化碳和有机硫的效果较好。在部分高含二氧化碳天然气液化项目中,用活化 MDEA 法脱碳,再利用燃气轮机烟气余热对吸收剂进行再生,取得了很好的节能效果。

2 LNG 生产中天然气脱水工艺的应用分析

2.1 脱水的必要性与工艺要求

管输天然气中一般会存在游离水、气态水或者饱和水,这些水分会在 LNG 生产过程中,在主低温换热器中凝结成冰块,堵塞管束和设备。水的冻结温度比甲烷的液化温度高得多,在天然气逐步降温液化的过程中,水分会在换热器表面形成冰层,冰层越厚,换热效率就越低,严重时会导致装置被迫停机。

2.2 主流脱水技术路线比较

目前可以用于天然气脱水的技术路线有冷却法、吸收法、吸附法、膜分离法和超音速脱水法等。不同的技术在脱水深度、能耗、适用范围上各有不同。

冷却法是天然气脱水最基础的方法,降低天然气温度使水蒸气冷凝析出。该方法设备简单、操作方便,但是受制于天然气水合物生成温度的限制,单独使用不能达到 LNG 生产所需的深度脱水要求,一般只用作前置粗脱水工序。

吸收法以三甘醇 (TEG) 吸收脱水为代表,用甘醇类物质对水分有很强的亲和力来脱除天然气中的水蒸气。TEG 脱水可以将水露点降到 -20°C 到 -40°C 之间,能够满足管输天然气质量的要求,但是对于 LNG 生产所需的 -60°C 以下深度脱水就无能为力了。TEG 吸收法在操作过程中存在着甘醇的损耗以及发泡等现象。

吸附法主要以分子筛吸附脱水为代表,是目前 LNG 生产中使用最广的一种深度脱水技术。分子筛是具有均匀微孔结构的结晶硅铝酸盐,孔径和水分子动力学直径相适应,可以对水分子进行选择性吸附。分子筛脱水的最大优点就是可以将天然气水露点降到 -60°C 以下,甚至达到 -100°C 的深度。该技术适合于天然气凝液回收、天然气液化等对水露点降低要求高的场合。

膜分离法、超音速脱水法属于较新的技术方向。膜分离法是利用不同的气体分子在膜材料中渗透速率的不同来实现分离的,具有设备紧凑、操作简便等特点,但是目前工业应用规模较小。超音速脱水法利用气体在超音速膨胀时降温析出水分,再通过离心力分离的方式进行脱水,是一种集约化程度较高的技术方案,在某些情况下具有一定的优势。

从综合比较可知, LNG 生产深度脱水最成熟、最可靠的为分子筛吸附法。

2.3 分子筛吸附脱水工艺与应用要点

分子筛吸附脱水工艺的核心就是装填有分子筛吸附剂的固定床吸附塔。原料气经过吸附塔后,水分被分子筛微孔吸附

截留,干燥后的天然气从塔顶出来。由于吸附剂会逐渐达到饱和,在工业装置中一般设置两个以上吸附塔交替工作,即一个塔处于吸附状态时,另一个塔处于再生状态,通过切换来实现连续生产。再生过程一般用加热过的干气 (或者氮气) 吹扫加热饱和吸附剂,使吸附在吸附剂上的水分脱附出来,再用冷气将吸附剂冷却到吸附温度,为下一轮吸附提供条件。

分子筛的选择对于脱水效果有很重要的影响。目前工业上常用的分子筛有 3A、4A、5A、13X 等型号,孔径逐渐增大。3A 分子筛的孔径为 0.3 纳米,正好能通过水分子,但是不能让直径大于 0.3 纳米的甲烷分子通过,因此具有最高的选择性,是天然气深度脱水中使用最广泛的型号。对于同时含有较多二氧化碳的原料气,部分工况下可以采用 3A 和 13X 分子筛的复合床层,在一个吸附塔内完成脱水和辅助脱碳的双重作用。

分子筛脱水单元在实际运行中遇到的主要问题有吸附剂使用寿命、再生能耗、操作稳定性等。吸附剂在长时间使用过程中,由于进水浸泡、热冲击、粉尘堆积等原因会造成吸附剂的性能下降或者粉化,需要定期补充或者更换。再生过程消耗大量的热能,占净化单元总能耗的很大一部分,通过优化再生温度、再生气流量、再生周期等参数来达到节能降耗的目的,是装置运行管理的一个重要课题。

3 典型工程问题与优化措施

3.1 脱酸系统胺液发泡问题及对策

胺液发泡是 MDEA 脱酸系统运行中出现的最常见的一种问题。胺液在吸收塔内与天然气接触时,如果天然气中含有固体颗粒、液态烃类或者表面活性物质,就会使胺液的表面张力降低,在塔盘上产生大量的稳定泡沫。泡沫层的存在会大大降低气液传质效率,出现净化气中二氧化碳含量超标、胺液循环量异常增多、吸收塔压差上升等状况,严重时会造成拦液或者液泛,迫使装置减产或者停车。

为了解决以上问题,主要的工程措施有如下几个方面。在原料气进入吸收塔前增加高效过滤装置,即聚结过滤器和活性炭过滤器,除去气体中夹带的固体颗粒和液态烃类。其次严格控制胺液的清洁度,定期对胺液进行过滤、置换,及时清除胺液中降解产物及热稳定盐。第三,在胺液中适量加入专用消泡剂,但是消泡剂本身也会成为新的污染物,因此要严格控制其添加量。第四,对操作参数进行调整,防止吸收塔操作压力、气相负荷发生大幅度波动,保证稳定的操作条件。该净化厂组建了技术攻关小组,用理论和实践两条线并行推进的方法,对胺液发泡问题进行系统的诊断和改进,取得了良好的效果。

3.2 设备腐蚀问题与防控措施

LNG 净化装置所遭遇的腐蚀问题,一方面是由原料气里残留的硫化氢和二氧化碳,在潮湿环境下给碳钢设备带来的电化学腐蚀;另一方面是 MDEA 溶液在高温再生时,对设备造成

的腐蚀。

设备腐蚀防控要从材料选择、工艺控制、在线监测三个方面共同开展工作。湿硫化氢环境下关键设备(吸收塔下部、富胺液管线等)采用抗硫不锈钢或者内衬防腐处理;MDEA再生塔再沸器等高温区换热管用耐蚀合金材料。工艺控制上,严格控制吸收塔操作温度和胺液中热稳定盐含量是关键,温度过高会加快腐蚀反应,热稳定盐过多会造成胺液腐蚀性改变。在线监测,对重要腐蚀处装设在线腐蚀监测探头,及时掌握腐蚀速率变化的趋势,达到提前发现腐蚀风险的目的。

3.3 分子筛吸附剂性能衰减与再生优化

分子筛吸附剂在长期使用过程中不可避免地会存在性能衰退的情况。性能衰减的主要原因有以下几点,原料气中携带的液态水直接冲刷吸附剂床层,使分子筛晶体结构遭到破坏;再生温度过高造成分子筛骨架脱铝;原料气中携带的压缩机润滑油等污染物覆盖吸附剂表面活性位点;长时间的冷热交替循环造成吸附剂颗粒粉化。

以上问题的解决办法如下。在吸附塔入口处增加高效气液分离器、聚结过滤器,保证进入吸附塔的气相中不含游离水。二是严格控制再生温度,不能超过分子筛的最高耐受温度(一般为280~300℃),在保证再生彻底的基础上尽可能降低再生温度来延长吸附剂的使用寿命。三是定时检测吸附塔出口水露

点,当露点有上升趋势时就判断是不是需要补充或者更换吸附剂。四是在装置停车检修时对吸附剂床层进行筛分,去除粉化后的细颗粒,减小床层压降。对于高含二氧化碳的原料气,采用分子筛床层排列以及与其它吸附材料相结合的方式,可以得到更加有针对性的综合解决办法。

3.4 净化单元运行管理的系统性优化

除了上面提到的具体技术措施之外,净化单元系统的运行优化也不能忽略。由于原料气质量的改变,一些LNG厂出现了设计工况和实际运行工况相脱离的情况。原料气中酸气含量增加、含水量增大等情况都会使装置的处理能力下降、溶液发泡、换热器换热能力不足等出现。针对这种情况,建议定期对净化单元开展全流程的模拟核算和适应性评价,用流程模拟软件对脱酸、脱水系统展开模拟计算,找出影响装置处理能力的瓶颈环节,有目的地制订技术改造方案。

4 结语

天然气脱酸、脱水属于LNG生产过程中的重要净化工序,它同液化装置能否安全、稳定、高效运行有着直接联系。胺液发泡、设备腐蚀、吸附剂性能衰减等属于净化单元运行时的常见问题。经由改良操作参数,加强溶剂品质监管,完善设备防腐办法,定时开展装置适应性评判等方式,能较好地控制以上问题,保证净化单元的长周期平稳运作。

参考文献:

- [1] 黄进伟.天然气净化与液化工艺在工业实际中的应用[J].中国石油和化工标准与质量,2025(17):167-169.
- [2] 周佳伟,张安祥.液化天然气净化工艺关键技术研究[J].清洗世界,2025,41(10):77-79.
- [3] 胡晓锋,陈浩.LNG装置冷箱换热器差压高原因分析及处理[J].中氮肥,2024(3):58-62.
- [4] 谭忠鹤,邢立坤.LNG工厂原料天然气预处理工艺技术探究[J].石油石化物资采购,2024(14):127-129.
- [5] 王鑫,刘荣坤,田从永,等.尺寸精度控制双系统在LNG工艺模块中的应用[J].山东化工,2024,53(4):211-213.