

炼厂气 MDEA 脱硫系统模拟与优化

马志研

(营口理工学院 化学工程系, 辽宁 营口 115000)

摘 要: 随着炼厂大型化和原油的劣质化, 炼厂脱硫系统日益复杂, 能耗和剂耗增加, 采用 ASPEN PLUS 流程模拟软件对某炼厂气 MDEA 脱硫系统进行模拟计算并对系统进行优化, 物性方法采用 ELECT-NRTL 模型。对气液比、吸收温度、压力等影响脱硫效果的因素进行了分析, 同时对胺液中烃类物质含量、胺液浓度等影响因素进行了条件考察和结果分析, 并提出改造方案。

关 键 词: 炼厂气; MDEA; 选择性脱硫; 模拟

中图分类号: TE 624

文献标识码: A

文章编号: 1671-0460 (2016) 07-1571-05

Simulation and Optimization of Refinery Gas MDEA Desulfurization System

MA Zhi-yan

(Department of chemical engineering, Yingkou institute of technology, Liaoning Yingkou 115000, China)

Abstract: With enlargement of refinery plant large-scale and deterioration of crude oil, the refinery desulfurization system is becoming more and more complex. In this paper, ASPEN PLUS process simulation software was used to research MDEA desulfurization system of refinery gas and the ELECT-NRTL property method was used. Effect of absorb temperature, gas liquid ratio, operating pressure, amine liquid concentration and hydrocarbons content on the desulfurization was investigated. The reforming scheme and measures to solve these problems were proposed.

Key words: refinery gas; MDEA; selective desulfurization; simulation

炼厂气中往往含有酸性气体杂质, 这些酸性气体杂质的主要成分是 H_2S 气体和 CO_2 气体, 会造成大气污染和设备的腐蚀, 去除其中的酸性气体一直是技术人员关注的课题。随着原油的劣质化、重质化加剧, 炼厂气中的 H_2S 气体含量逐年上升, 致使炼厂 (尤其是大型炼厂) 胺液脱硫系统复杂化, 胺液循环量剧增, 能耗和剂耗增加^[1,2]。在石油炼化领域, 常常采用醇胺法脱硫, 目前常采用的脱硫剂为 N-甲基二乙醇胺 (MDEA), 其具有绿色, 可再生, 清洁等特点, 并可以在酸性气体中选择性脱除硫化氢。采用 MDEA 作为脱硫溶剂并进行工业化探索始于上世纪 40~50 年代的美国福陆公司^[3], 国内对炼厂气进行选择性脱硫的技术也在 70~80 年代开始发展^[4]。目前这一技术已经在炼油化工行业取得主导地位, 获得极大的发展。本文针对国内某大型炼厂存在的问题, 采用 ASPEN PLUS 流程模拟软件对该炼厂胺液脱硫系统进行模拟计算, 找到制约系统的影响因素, 并提出优化解决方案。

1 数学计算模型

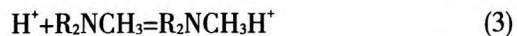
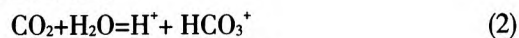
1.1 反应原理

MDEA 化学吸收剂对 H_2S 、 CO_2 的吸收有不同的

反应历程: MDEA 和 H_2S 的反应见式 (1), 此反应为瞬间可逆反应, 低温 ($<45\text{ }^\circ\text{C}$) 时向右进行, 高温 ($>105\text{ }^\circ\text{C}$) 时向左进行。为气膜扩散控制, 反应速率无穷大。



而 CO_2 和 R_2NCH_3 不能直接发生作用, 但可按下述过程进行反应:



式 (2) 中 CO_2 的水合反应受液膜控制, 为可逆反应, 反应较慢。式 (3) 中的反应为质子反应。反应可以归纳为式 (4), 因此式 (2) 中 CO_2 的水合反应为控制步骤, CO_2 与 MDEA 的反应要比 H_2S 与 MDEA 的反应慢, 在一定的条件下, 就能达到选择性吸收的目的^[5,6]。

1.2 传质模型

从反应原理可以看出, MDEA 溶液脱硫过程包含了气液两相传质过程和化学反应过程。因此, 脱硫过程中必然涉及气液平衡问题和反应动力学问题。目前, 大量科研工作者对同时吸收 H_2S 和 CO_2 的醇胺溶液吸收传质动力学进行了深入细致的研

收稿日期: 2016-02-10

作者简介: 马志研 (1980-), 男, 中级实验师, 工学硕士, 辽宁省营口市人, 2008 年毕业于沈阳化工学院化学工程专业, 研究方向: 从事化工产品添加剂及化工模拟工作。

通讯作者: 马志研 (出生年 1980-), 男, 中级实验师, 工学硕士, 研究方向化工产品添加剂及化工模拟工作。

究。目前建立的热力学传质模型主要有三类^[7]：半经验模型、EOS 状态方程模型和活度系数模型。半经验模型主要是利用理想气体状态方程、乌拉尔定律和亨利定律，优点是简单，可以粗略进行定量估算，但是精度低，在真实体系中应用较差。EOS 状态方程模型中常见的方法有 PR 状态方程理论、SRK 状态方程理论和 PC-SAFT 统计缔合流体理论^[8]等，这类模型不需要借助大量的实验数据，还能模拟出接近临界区域的气液平衡数据。活度系数模型包括 UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical Model) 模型， UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficient) 模型、Wilson 模型和 NRTL (nonrandom two-liquid) 模型等^[9]。这类模型的应用范围非常广，并且具有很好的精度。Chen 等^[10,11]，在 NRTL 的基础上考虑了电解质的水合作用和部分解离性质，建立了 ELECT-NRTL (electrolyte nonrandom two-liquid) 模型，更准确预测非理想状态下电解质水溶液体系^[12]。根据以往研究^[13-16]，在胺液电解质体系中，采用 ELECT-NRTL 模型可以较好地计算酸性气的脱硫脱碳过程。因此，本文采用 ELECT-NRTL 传质模型计算炼厂气脱硫过程。

2 脱硫系统模拟

2.1 工艺流程

典型醇胺脱硫系统工艺流程见图 1。酸性气首先进入气液分离罐，去除气相中携带的水分，脱水后气体进入脱硫塔，即吸收塔，气相和液相在塔内逆流气液接触。脱硫后净化气体从塔顶离开。脱硫富液和再生液进行换热后进入再生塔，换热后温度为 85~95 ℃。再生塔顶酸性气气液分离后作为后续克劳斯装置原料回收硫磺。

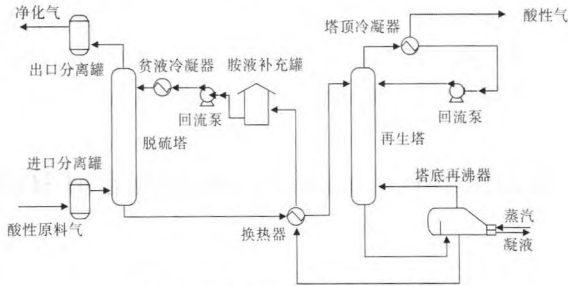


图 1 典型的 MDEA 脱硫工艺
Fig.1 The typical MDEA desulfurization process

其中该厂酸性气来源有：加氢低分气、催化干气、加氢循环氢等。脱硫系统建模如图 2 和表 1 所示。

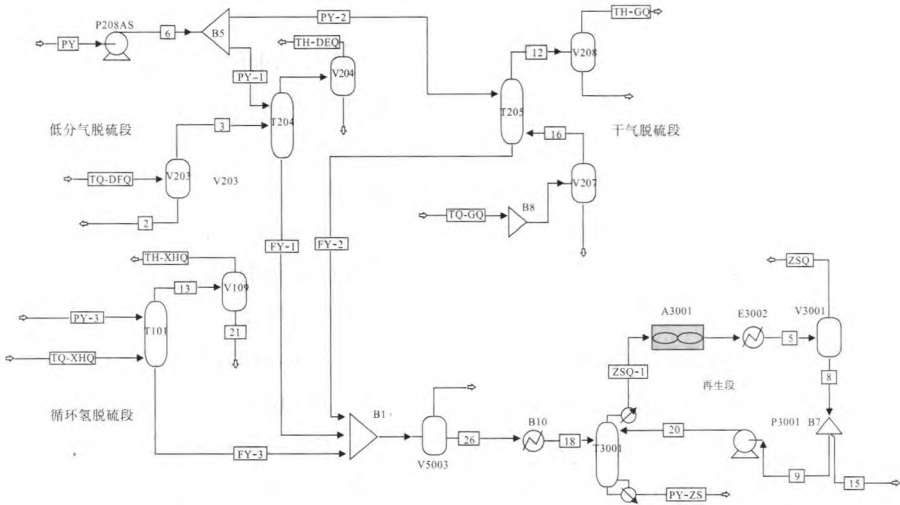


图 2 某炼厂 MDEA 脱硫系统 Aspen plus 建模示意图
Fig.2 Aspen Plus process model chart of MDEA desulfurization system in a refinery

表 1 MDEA 脱硫系统设备与 Aspen plus 建模示意图对应关系

Table 1 Model chart of MDEA desulfurization system and the corresponding Aspen Plus process

名称	脱硫塔	气液分离罐	再生塔	分流器	换热器
Aspen Plus 建模示意图例					

2.2 操作条件

表 2 中列出了实际运行的控制参数和模拟需要控制指标的参数范围。

2.3 炼厂气组成分析

表 3 中列出了炼厂气的组成情况，催化干气气

体中硫化氢气体含量较大，约占 20%左右。

表 2 循环氢、低分气及干气脱硫主要操作参数
Table 2 Some desulfurization main operation parameters

项 目	控制指标	实际操作指标
低分气脱硫塔塔顶压力/MPa(G)	≤1.9	1.8

项 目	控制指标	实际操作指标
低分气脱硫塔塔顶温度/℃	≤60	36.81
低分气脱硫塔低分气进料位置	—	20
低分气脱硫塔贫液进料位置	—	1
低分气脱硫塔贫液进料量/(t·h ⁻¹)	—	45.34
干气脱硫塔塔顶压力/MPa(G)	≤0.88	0.82
干气脱硫塔塔顶温度/℃	≤55	36
干气脱硫塔贫液进料位置	—	1
干气脱硫塔贫液进料量/(t·h ⁻¹)	—	64.65
循环氢脱硫塔顶部压力/MPa(G)	≤10	9.18
循环氢脱硫塔顶部温度/℃	≤60	50
循环氢脱硫塔贫液进料位置	—	1
循环氢脱硫塔贫液进料量/(t·h ⁻¹)	—	50

表 3 炼厂气组分分析
Table 3 Refinery gas component analysis

项目	低分气气体组成,%(V)	干气气体组成,%(V)	循环氢气体组成,%(V)
CH ₄	12.15	10.1	9.1
CO ₂	0.04	0.2	0
C ₂ H ₆	2.56	4.7	1.425
C ₃ H ₈	0.05	0.2	0
C ₄ H ₁₀	1.47	5.9	0.8
H ₂ S	6.02	18.3	2.175
异丁烷	0.12	0.8	0.1
正丁烷	0.46	4.1	0.1
C ₅	0.15	1.7	0
H ₂	76.97	53.9	86.3

3 结果分析

3.1 脱硫效果影响因素

3.1.1 气液比对脱硫效果的影响

以干气脱硫为例，气液比指塔底脱硫前干气气体流量和入口吸收剂 MDEA 流量之比，控制吸收剂温度为 45~50 ℃，操作压力为 800~900 kPa(G)，通过控制干气气体流量或者吸收剂流量不变，改变对应的吸收剂流量或干气气体流量来改变气液比，考察不同气液比下 MDEA 对硫化氢的吸收效果。

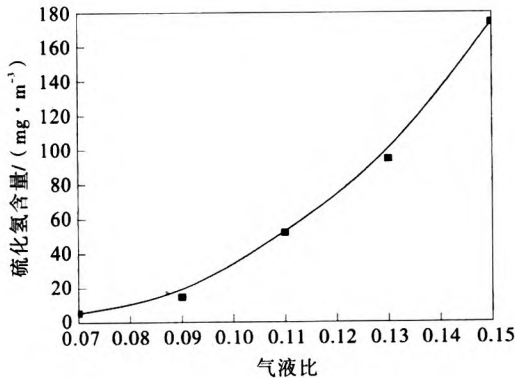


图 3 气液比对干气脱硫效果影响
Fig.3 The effect of gas liquid ratio to dry gas desulfurization

从图 3 中可以看出随着气液比增加，出口净化气中硫化氢含量逐渐升高，脱硫效果变差，综合考虑，在实际操作中气液比应小于 0.1，在保证脱硫效果的同时，减少吸收剂耗剂量。

3.1.2 温度对脱硫效果的影响

吸收过程的热量主要来自于三方面：一是气体本身热量；二是吸收剂本身热量；三是吸收过程放热。因此下面以干气脱硫为例，考察干气入口气温度、吸收剂 MDEA 温度对脱硫效果的影响。

控制气体流量和吸收剂流量不变，控制气液比 0.09~0.1，操作压力为 800~900 kPa(G)。分别改变吸收剂温度和气体温度。考察不同吸收温度条件下硫化氢的吸收效果。从图 4 和图 5 可以看出，无论升高吸收剂温度还是入口气体温度，都直接影响尾气中硫化氢含量，吸收剂温度变化对吸收效果的影响更为显著。分析原因是由于脱硫系统中气液比较小（气液比<0.1），因此温度主体为液相。

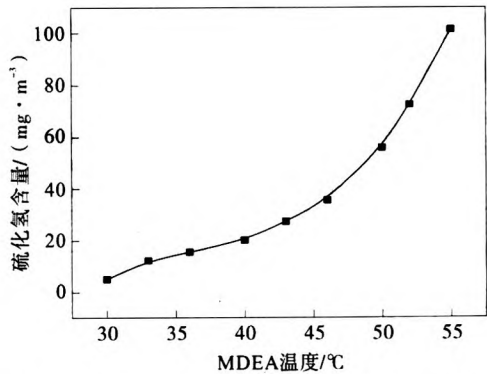


图 4 吸收剂温度对硫化氢吸收效果的影响
Fig.4 The effect of absorber temperature on hydrogen sulfide absorption

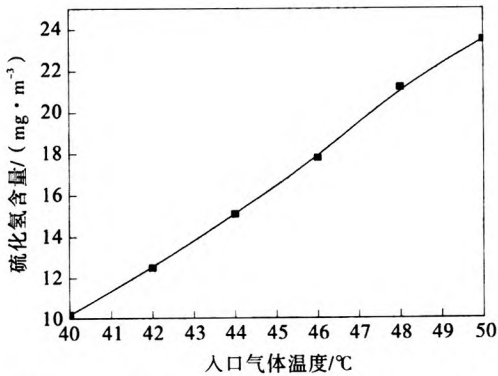


图 5 炼厂干气温度对硫化氢吸收效果的影响
Fig.5 Effect of refinery dry gas temperature on hydrogen sulfide absorption

3.1.3 压力对脱硫效果的影响

控制气体流量和吸收剂流量不变，控制吸收剂温度为 45~50 ℃，气液比 0.09~0.1，改变吸收塔的操作压力，考察不同操作压力下硫化氢的吸收效果。图 6 中可以看出，增大操作压力有利用提高硫

化氢的吸收，但是加大操作压力同样会增加能耗。

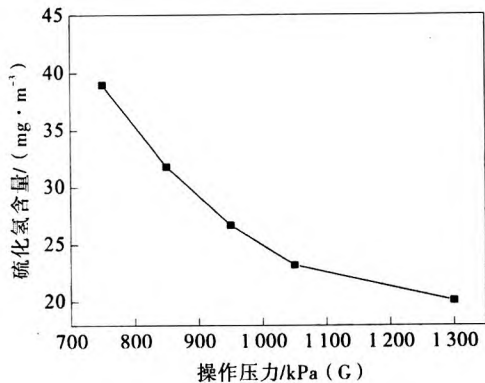


图 6 操作压力对硫化氢吸收效果的影响
Fig.6 The effect of operating pressure on hydrogen sulfide absorption

3.2 压力对富液中轻烃含量的影响

对于现有炼厂胺液脱硫系统而言，轻烃含量增加会导致液相的粘度发生变化。胺液是极易发泡的体系，烃类物质增多则使胺液更易发泡。因此下面以干气脱硫为例讨论了压力对富胺液中烃类物质的影响（表 4）。

表 4 压力对干气富胺液中烃类物质的影响 Table 4 The relationship between pressure and hydrocarbons in dry gas rich amine				
压力/kPa(G)	轻烃含量 × 10 ⁻⁶			
	C1	C2	C3	合计
750	10	11	8	29
850	12	11	7	30
1 050	22	17	21	60
1 300	41	21	31	93

从表 4 中可以看出，在同一个脱硫吸收再生循环系统中，在不同吸收塔压力条件下，液相中烃类物质浓度随压力升高逐渐增多。由于在 ASPEN 流程模拟计算过程中采用的是亨利定律进行溶解计算，液相体系近似为理想状态，在实际运行过程中，富胺液中的轻烃含量比计算结果显示的数据要大，因此需要严格控制胺液系统的操作压力，防止烃类物质在胺液中的过度累积，进而导致胺液系统发泡现象产生。

3.3 胺液浓度和循环量之间关系

对该炼厂脱硫系统胺液浓度进行了计算，不同胺液浓度所需要的吸收剂流量不同。从表 5 可以看出，胺液浓度越大，各个吸收塔所需要的贫胺液量越小，即胺液循环量降低。但各个脱硫吸收塔吸收剂降低幅度不一，对于干气脱硫系统而言，胺液浓度从 20%增加到 40%，吸收剂用量减少约 17.5 t/h，而循环氢脱硫则减少 7.5 t/h，低分气脱硫减少 6.5 t/h。

分析原因在于，干气中硫化氢浓度约为 20%，而低分气和循环氢则分别为 6%和 2.5%。气相中硫化氢含量约高对 MDEA 浓度的敏感性越强。

表 5 胺液浓度和吸收剂用量之间关系 Table 5 Relationship between amine concentration and dosage of sorbent						
胺液浓度, %(w)	流量/(t·h ⁻¹)		流量/(t·h ⁻¹)		流量/(t·h ⁻¹)	
	干气	吸收剂	低分气	吸收剂	循环氢	吸收剂
20	12.31	30.56	11.42	26.33	46.05	65.14
25	12.31	24.62	11.42	22.45	46.05	64.02
30	12.31	19.85	11.42	18.26	46.05	61.89
35	12.31	15.32	11.42	13.04	46.05	60.01
40	12.31	12.28	11.42	10.12	46.05	58.46

3.4 富液进再生塔温度的影响

现有脱硫系统中，富液和再生后贫液进行进出料换热，富液换热终温为 84 ℃，此时胺液再生塔塔底热负荷为 14.351 MW。富液换热终温和再生塔热负荷之间关系如表 6 所示。

表 6 换热终温和再生塔热负荷之间关系 Table 6 Relationship between amine temperature and Regeneration tower heat duty	
富液换热终温/℃	再生塔热负荷/MW
80	15.753
84	14.351
88	12.87
92	11.95

通过对该厂贫富液换热器考察发现，现有换热器并不存在腐蚀、泄漏、污垢等影响换热效果的因素。对现有贫富液流量进行换热器核算后发现，现有胺液浓度为 26.7%，贫富液流量为 220 t/h 左右，理论上需要换热面积为 98.4 m²，实际换热器的换热面积为 92.3 m²。因此，该厂贫富液换热器存在换热面积较小导致富液换热终温较低，进而导致再生塔能耗较高的情况。

4 脱硫系统优化措施

通过对该炼厂脱硫系统的模拟计算，经过分析认为该厂脱硫系统存在两个问题：（1）胺液浓度较低（现有胺液浓度约为 25%~27%），致使胺液循环量较大，再生塔能耗增加，贫富液换热器换热负荷不够，富液出口温度低（约 84 ℃）。（2）富液带烃较多，且富液闪蒸罐位置实际不合理，致使闪蒸汽中烃类物质夹带部分硫化氢气体，影响后续处理装置。针对这两个问题提出以下解决措施：一是在循环氢脱硫塔后新增一个富液闪蒸罐，控制闪蒸罐的温度和压力，将富液中所夹带的轻烃以及部分硫化

氢以闪蒸气的形式释放，并将闪蒸气送入等压或者低压下的脱硫吸收塔。该厂干气、低分气、循环氢距离相对较近，可以将循环氢后富液闪蒸气送入干气脱硫塔，轻烃随干气进入后续动力系统作为燃料气。经过实践验证，新增一台闪蒸罐后，富液中烃类物质急剧减少，避免后续混合闪蒸气需要增加脱硫补充胺液的问题，降低了闪蒸气中硫化氢含量。经过检测，后续混合闪蒸气中硫化氢含量由原来的 0.8% 降低到 0.05%。二是将现有 MDEA 浓度从 25% 增加到 35%，胺液循环量大大减少，循环胺液量由原来的 250 t/h 减少到 200 t/h。再生塔能耗降低 3%、脱硫塔负荷降低 10%、机泵负荷降低 5.5%，富液换热后由原来的 84 ℃ 升高到 89 ℃。

5 结论

根据模拟计算以及分析结果，可以看出：气液比、吸收温度在胺液脱硫过程中对吸收效果具有较大的影响；吸收压力对脱硫过程影响较大，压力越高脱硫吸收效果越好；但压力越高胺液中的轻烃含量也越高，导致胺液发泡可能性增大。胺液浓度决定了脱硫系统的循环胺液流量以及整个脱硫系统的能耗。对于大型脱硫系统，胺液浓度大于 30%，效果较佳；而对吸收效果影响较大的压力条件和温度条件在脱硫过程中只能实现温度的人工调节。压力是由炼厂气的来源装置所决定的，如果需要增加压力，则需要新增压缩机等设备，从经济上考虑并不合算。因此，在温度可降低的条件下，实现 MDEA 浓度的提升，是炼厂气脱硫系统节能降耗的必由之路。

参考文献：

- [1] 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.
- [2] 陈颖，杨鹤，梁宏宝，等. 天然气脱硫脱碳方法的研究进展[J]. 石

油化工，2011，40(5)：565–570.

- [3] 尹荣辅，张建华，等. 甲基二乙醇胺水溶液选择性脱除 H₂S 的研究[J]. 石油与天然气化工，1983，12(4)：1–9.
- [4] 朱利凯. 仲胺、叔胺的选择性吸收 H₂S 性能的比较[J]. 石油与天然气化工，1983，12(2)：11–15.
- [5] 吴晶. 天然气 MDEA 选择性脱硫工艺的建模[D]. 北京：北京化工大学，2013.
- [6] 曹长青，叶庆国，李宁，等. MDEA 脱硫过程的模拟分析与优化[J]. 石油化工，1999，28(3)：179–181.
- [7] S.J. Poormohammadian, Asghar Lashanizadegan, Mahdi Koolivand Salooki. Modeling VLE data of CO₂ and H₂S in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine based on non-random mixing rules[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 42: 87–97.
- [8] 杨传，付东. PC-SAFT 理论对 CO₂-甲醇体系相平衡的研究[J]. 石油与天然气化工，2010，39(4)：73–76.
- [9] 傅杨武. 修正的 UNIFAC-PR/SRK 基团贡献状态方程模型预测汽液平衡[D]. 重庆：重庆大学，2013.
- [10] Chen C.C. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. I: Single completely dissociated electrolyte single solvent systems[J]. AICh E J, 1982, 28(4)：588–596.
- [11] Chen C.C., Evans L.N.A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems[J]. AICh E J. 1986, 32(3)：444–454.
- [12] 徐建新，张洪起，刘继东，等. 电解质 NRTL 模型的研究进展及应用[J]. 化工进展，2013，32(9)：2023–2028.
- [13] Austgen D.M., Rochelle G.T., Peng X., Chen C.C. Model of vapor liquid equilibria for aqueous acid-gas alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28(7)：1060–1073.
- [14] Hessen, E.T., Warberg, T.H., Svendsen, H.F. The refined e-NRTL model applied to CO₂-H₂O- alkanolamine systems[J]. Chem. Eng. Sci., 2010, 65(11)：3638–3648.
- [15] Bouhelec, E.B., Mougin, P., Barreau, A., et al. Rigorous modeling of the acid gas heat of absorption in alkanolamine solutions[J]. Energy Fuels, 2007(4), 21: 2044–2055.
- [16] Zhang, Y., Chen, C.C. Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MDEA solution with electrolyte NRTL model[J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50(1), 163–175.
- [17] 赵宇鹏. MDEA 法催化干气脱硫精制系统运行情况[J]. 当代化工，2001，30(4)：224–226.

(上接第 1378 页)

- [4] Nakagawa K, Makai S R, Tamara K. Mesoporous Activated Carbons Phenolic Resins[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2007, 85(9)：1331–1337.
- [5] 刘长波. 西安建筑科技大学硕士论文[D]. 西安建筑科技大学，2012.
- [6] 陈雯，刘中华，范艳青，等. 褐煤活性炭的制备与性能研究[J]. 煤炭转化，2004，27(2)：61–64.
- [7] 田宇红，兰新哲，宋永辉，等. 兰炭粉基活性炭处理高 COD 焦化废水的研究[J]. 煤炭技术，2010，29(10)：189–190.

- [8] 邢宝林，谏伦建，传祥，等. NaOH 活化法制备煤基活性炭的研究[J]. 煤炭转化，2014，28(5)：25–33.
- [9] 沈朴，汪晓芹，薛博，等. 兰炭制活性炭的实验研究[J]. 煤炭转化，2012，35(2)：89–94.
- [10] 宋永辉，李延霞，史军伟，等. 煤基成型活性炭活化实验研究及性能表征[J]. 材料导报，2014，28(5)：25–33.
- [11] Martina Schmirler, Friedrich Glenk, Bastian J.M. Etzold. Insitu thermal activation of carbide-derived carbon[J]. Carbon, 2011, 49(11)：3679–3683.