

乙二醇作为热载体 在天然气净化装置中的应用

杨小平* 王天祥
(四川石油管理局川中油气公司)

杨小平等. 乙二醇作为热载体在天然气净化装置中的应用. 天然气工业, 1997; 17(1): 70~74

摘要 磨溪气田 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 天然气净化装置采用了以乙二醇代替蒸气作加热介质的新方法, 这在国内天然气净化行业尚属首次。其装置运行表明: 该工艺投资少、易操作, 安全可靠; 在环境温度比较低时不存在结冰问题, 适用于中小规模的天然气净化装置和橇装装置, 尤其值得在寒冷地区推广。详细介绍了该技术的工艺流程、主要设备、控制回路、设计参数及热量平衡等情况, 对5年来的运行情况进行了总结, 对推广应用时须改进的问题提出了建议, 尤其对余热锅炉事故原因进行了分析并提出了相应整改措施。

主题词 磨溪气田 天然气加工 装置 乙二醇 加热 介质 工艺流程 分析

为满足磨溪气田开发试采及天然气净化橇装技术发展的需要, 四川石油管理局于1989年7月从加拿大马龙里钢铁公司(Maloney Steel Ltd)引进了一套 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 天然气净化装置。该装置于1991年2月1日投入试生产, 1992年3月通过中方验收转入正式生产。由于原料气气质的变化(H_2S 含量由体积分数为1.74%上升至体积分数为2.0%)及硫磺回收部分设备设计偏小等问题, 装置实际核定处理能力为 $42 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。至1996年2月1日, 该装置已安全运行1664 d, 处理天然气 $69\,595.4 \times 10^4 \text{ m}^3$, 生产硫磺14333 t, 为磨溪气田的全面开发打下了基础并赢得了1a以上的开发时间。

磨溪气田引进装置有脱硫、脱水、回收、加热、中央控制、发电机组等6大橇块, 其中包括相应的公用系统, 如仪表供风系统、乙二醇热载体系统、除盐水系统及发动机控制中心等。另有脱硫空冷器、工厂放空火炬、硫回收尾气焚烧炉和烟囱等设备为就地安装, 不设在橇块上^[1]。

该装置加热系统以乙二醇系统代替蒸汽系统, 在国内天然气净化装置中尚属首次。

乙二醇加热系统

1. 乙二醇物化性质^[2,3]

乙二醇为无色透明糖浆状液体, 味甜, 易燃, 具有吸湿性。分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 摩尔质量 62.1, 沸点

197.3 (101.325 kPa), 凝固点 -13.5 , 密度 1.11 g/cm^3 (25), 折光指数(n_D^{25}) 1.43, 闪点 116 (开杯法), 动力粘度 $16.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25), 比热容 $2.35 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ (20), 生成热 452.29 kJ/mol , 熔解热 186.8 J/g , 气化热 846 J/g , 表面张力 47 mN/m (25), 蒸气压 16 Pa (25), 自燃温度 412.78 。能与水、低级醇、甘油、醋酸、丙酮、乙醛和吡啶等混溶, 微溶于乙醚(1:200), 几乎不溶于苯、石油醚和卤代烃等。

2. 乙二醇系统工艺流程

该系统工艺流程如图1所示^[4]。

整个工厂所需热量由质量分数为50%的乙二醇水溶液提供, 该溶液储存于罐(V-2100)中。由净化天然气作保护气, 用于隔绝空气, 防止乙二醇氧化, 保持系统压力; 由2台离心泵(P-2100A/B)将乙二醇溶液打入管汇以从硫回收单元余热锅炉(E-2250)及一、二级冷凝冷却器(E-2450、E-2550)取走热量, 并有部分乙二醇溶液供硫磺成型设备及液硫管线伴热用; 系统压力由PIC-550控制。如果硫磺回收单元尚未开工或不能提供足够热量, 将由工艺加热炉(H-2850)提供或补充热量, 达到设定温度的乙二醇将直接供给胺重沸器(E-550)使用。该重沸器为二组U形管式换热器, 有两根进料管分别由两个流量控制阀(FCV-550A/B)控制乙二醇溶液进入, 两流量控制阀则由再生塔回流量

* 杨小平, 1966年生, 助理工程师; 1991年毕业于西北大学化学专业, 现从事炼油化工工艺技术管理; 曾在刊物上发表过数篇论文。地址: (629000)四川省遂宁市凯旋下路162号。电话: (08252)224511 转 511211。

控制器(FIC—550)控制。为降低硫回收单元尾气排放温度,降低硫蒸气损失,引小股乙二醇水溶液经温

度调节器(E—2950)调节其温度后,进入二级冷凝冷却器(E—2550)。

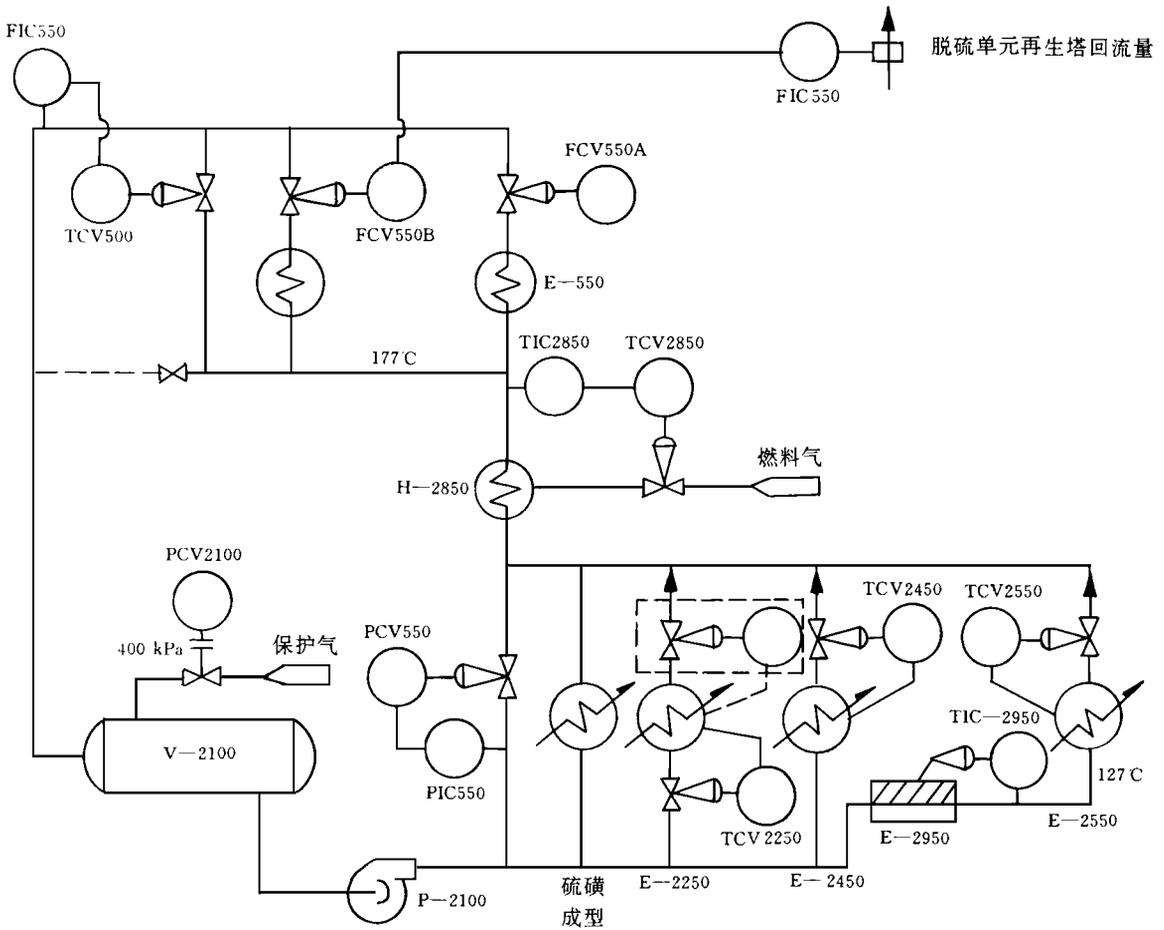


图 1 乙二醇系统工艺流程图

Fig. 1. Process chart of ethylene glycol system.

在设计负荷下,乙二醇热载体必须将 4 380. 67 MJ/h 的热量供给整个工艺过程,同时乙二醇热载体从硫回收装置取走 3 037. 67 MJ/h 的热量。

空冷调节器负荷正好和二级冷凝冷却器负荷相等,空冷器将小股乙二醇从 149 降至 127 。

工艺加热炉出口温度控制在 177 ,向重沸器提供热量。进入缓冲罐的乙二醇温度设定为 149 ,以供给硫回收单元使用。若工厂热负荷发生变化,可人为设定温度调节值。

依据热平衡计算,硫回收单元能提供脱硫单元 70% 的工艺用热,其余 30% 的热量由乙二醇工艺加热炉提供。整个系统闭路循环,并设有乙二醇系统的温度及流量控制回路,作为供热介质或冷却介质都不会产生供应不足的情况。

设计参数、主要设备规格、系统控制回路、热量平衡分别见表 1、2、3、4。

表 1 设计参数

Table 1. Design parameters

设备编号	设备名称	温度()		压力(kPa)	流量(m ³ /h)
		进口	出口		
V—2100	乙二醇缓冲罐	149	149	400	
P—2100	乙二醇循环泵	149	149	680	40. 20
E—2250	余热锅炉	149	171	680	30. 78
E—2450	一级冷凝冷却器	149	171	680	3. 00
E—2950	乙二醇温度调节器	149	127	680	1. 94
E—2550	二级冷凝冷却器	127	149	680	1. 94
H—2850	工艺加热炉	168	177	640	40. 20
E—550	脱硫重沸器	177	149	500	40. 20

表2 主要设备规格

Table 2. Main equipment specifications

设备名称	结构尺寸 (mm)	换热面积 (m ²)
余热锅炉	≈ 610 × 7 456.2, 管程烟管 换热器	51.8
一级冷凝器	≈ 356 × 6 223, 管壳式冷 凝器	21.2
二级冷凝器	≈ 356 × 7 442, 管壳式冷 凝器	26.57
乙二醇温度调节器	203 × 4 572, 翅片空冷器	23.4
工艺加热炉	≈ 1 524 × 6 096, U 型火管 加热器	39
脱硫重沸器	≈ 1 067 × 4 877, 2 组 U 型 管式换热器	34.6
乙二醇缓冲罐	≈ 914 × 3 810, 卧式罐 V = 2.75 m ³	
乙二醇循环泵	离心泵, H = 28 m, Q = 40.2 m ³ /h, N = 8.9 kW	

表3 系统控制回路

Table 3. System control circuit

回路	具体调节内容
PIC—550	乙二醇系统压力控制
PCV—2100	V—2100 保护气压力控制
TCV—2850	工艺加热炉乙二醇温度控制
TCV—550A/B	胺重沸器乙二醇分程流量控制
TCV—550	乙二醇温度控制
TCV—2950	通过翅片空冷器调节进 E—2550 乙二醇温度
TCV—2250	余热锅炉过程气温度控制
TCV—2450	一级冷凝冷却器过程气温度控制

表4 热量平衡

Table 4. Heat equilibrium

	设备名称	热量(kJ/h)
入方	余热锅炉(一管程)	2 249 440
	余热锅炉(二管程)	333 400
	一级冷凝器	294 460
	二级冷凝器	160 370
	工艺加热炉	1 343 000
	小计	4 380 670
出方	脱硫重沸器	4 220 300
	乙二醇温度调节器	160 370
	小计	4 380 670

表4是加拿大马龙里公司提供的橇装装置用乙二醇作热载体的热平衡情况(未包括硫磺回收、成型伴热及热损失)。

乙二醇系统运行状况

经过5年的运行表明,该系统除余热锅炉2次故障、成型液硫管线1次严重穿漏,造成共3次非计划停产外,运行平衡、正常。其典型操作数据见表5。

表5 乙二醇系统典型操作数据

Table 5. Typical operating data of ethylene glycol system

仪表位号	指示内容	操作值
PI—2100	V—2100 保护气压力	450 kPa
LG—2100 ¹⁾	V—2100 液位	50
PI—2850	H—2850 操作压力	550 kPa
TIC—2850	出 H—2850 乙二醇温度	170 ~ 175
TI—552	乙二醇进 E—550 温度	170
TIC—550	乙二醇出 E—550 温度	148
PIC—550	乙二醇总管压力	690 kPa
TIC—2252	乙二醇进 E—2250 温度	145
TI—2251	乙二醇出 E—2250 温度	165
LG—2250 ²⁾	E—2250 前后端乙二醇液位	225/375

注: 1) 为满程 100; 2) 为满程 375。

1. 余热锅炉

与主燃烧炉直接相连的余热锅炉为两管程烟管炉,第二管程实际相当于一组硫冷凝冷却器。为控制过程气出口温度,乙二醇溶液进口设有一调节阀控制乙二醇流量;为使余热锅炉的高温管板受热均匀(第一管程过程气进口温度与第二管程出口过程气温度相差近 1 000 °C),单独引入了一小股乙二醇溶液连续喷出以冷却高温管板。

从实际运行状况来看,余热锅炉已发生2次穿漏事故。第一次事故为原引进余热锅炉在运行约 1.5 a 后发生穿漏,经解剖发现,高温段上部分管子穿孔,前管板出现裂纹。当时分析认为是由于局部高温产生了气化空间导致上部分管子裸露造成,故增设了余热锅炉前后端液位计以监控液位,并将乙二醇使用浓度调整至质量分数为 55% ~ 60% 来操作。第二次事故为新加工的余热锅炉在运行近 3 a 后穿漏。解剖发现炉管完好,管板与管子联结处裂纹穿漏。

总结两次余热锅炉事故原因,主要是乙二醇调节阀设置位置不当造成。图2是质量分数为 50% 乙二醇水溶液温度与蒸气压的关系图^[1],由此可知,当

乙二醇出口温度为 171 时,其饱和压力为 533 kPa,而余热锅炉操作压力约为 500 kPa(表),溶液很容易气化而产生气化空间。为确保乙二醇溶液充满整个壳程,可将调节阀位置改在余热锅炉乙二醇出口(如图 1 中虚线框图内位置),并设过程气出口温度和乙二醇溶液出口温度串级调节。

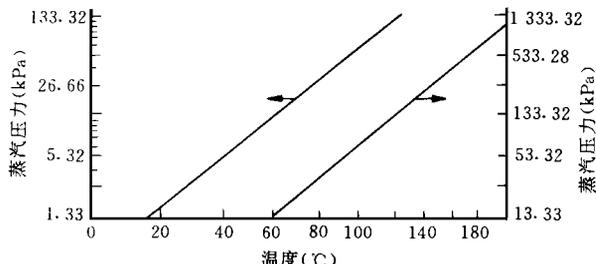


图 2 质量分数为 50% 的乙二醇水溶液温度与蒸气压关系图

Fig. 2. Relation between temperature of ethylene glycol solution and vapour pressure.

2. 乙二醇溶液状况

按设计,系统溶液采用质量分数为 50% 的乙二醇水溶液,根据溶液 pH 值(维持 pH= 6~9)投加缓蚀剂以防碳钢腐蚀。该缓蚀剂商业型号为 NaCAP,化学名称为钠-2-巯基苯并噻唑(Sodium. MBT)。由于前述原因,系统溶液实际采用的是质量分数为 55%~60% 的乙二醇。5 a 共消耗乙二醇 39 325 kg,折合为每处理 $1 \times 10^4 \text{ m}^3$ 原料气消耗乙二醇 0.565 kg,见表 6。

表 6 乙二醇逐年耗用情况

Table 6. Consumption of ethylene glycol year by year.

时间	处理原料气 (10^4 m^3)	乙二醇 耗量 (kg)	单位耗量 ($\text{kg}/10^4 \text{ m}^3$ 原料气)	乙二醇 来源	备 注
1991 年	13 171.06	10 580	0.80	国外引进	第一次投入量 2 000 kg
1992 年	14 226.79	14 669	1.03	国外引进	成型液硫管线 穿漏,系统溶 液更换
1993 年	14 768.96	5 580	0.38	国外引进	液硫管线全部 更换为不锈钢 材质
1994 年	13 689.35	530	0.04	燕山石化	
1995 年	13 659.28	7 966	0.58	燕山石化	

实际运行状况表明:¹ 1991 年、1992 年除系统漏损比较严重外,溶液损失的最大原因在于液硫管线穿漏频繁。最突出的是 1992 年由于成型液硫管线穿漏,系统溶液大量进入液硫,导致回收单元乙二醇

支管多处堵塞和备用乙二醇循环泵过滤器堵塞,不得已更换系统全部溶液。经分析,主要是液硫管线选用材质不当造成。因液硫未进行脱气处理,其中酸性气体对碳钢有比较严重的腐蚀,一旦乙二醇溶液与液硫接触,腐蚀点迅速扩大。1992 年底将硫磺回收、成型所有液硫管线(包括硫液封内管)更换为不锈钢管,经过两年的运行表明,穿漏问题得到控制。^④原桶装乙二醇的无色透明溶液,无沉淀物。而装置系统溶液存在降解产物,取样时呈浅黄乳液,有少量黑色悬浮颗粒,静置一段时间后溶液呈咖啡色,下有一定的深黑色沉积物。装置正常运行期间,在乙二醇中间罐通过玻璃液位计也可发现有一定的黑色物,呈胶质状。经对胺重沸器乙二醇管内黑色物分析为乙二醇降解产物。^(四)引进乙二醇和国内燕山石化生产的乙二醇相比,未发现质量差异,使用效果接近。^{1/4}整个系统溶液必须定期加以分析、调整、补充,才能保证全系统有一个稳定的热负荷。

3. 工艺加热炉

工艺加热炉为两组 U 形管束火管换热器,如图 3 所示,设计热流密度为 $30.06 \text{ kW}/\text{m}^2$,高于一般火管换热器设计推荐值($16.92 \sim 23.44 \text{ kW}/\text{m}^2$),但由于该热流密度是按装置开工时所需热量设计,正常只需设计热负荷的 30%,故该工艺加热炉正常热负荷较低。为防止乙二醇高温降解,设有乙二醇高温、高压、低液位及火焰监视 4 个串连保护信号,其中任一信号超出设定值,调节阀就会自动切断燃料气,该设备运行状况良好。

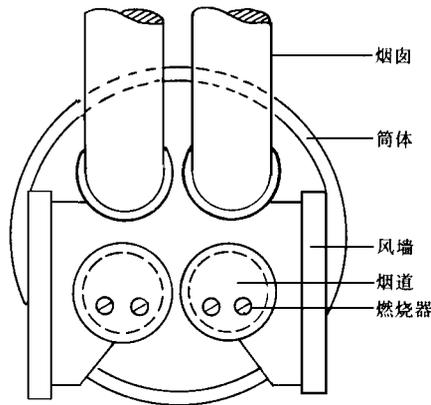


图 3 工艺加热炉结构示意图

Fig. 3. Diagrammatic sketch of heater structure.

乙二醇作热载体的优缺点^(4,5)

用乙二醇作热载体的优点:¹ 可用工艺加热炉

关于推动天然气制乙烯工艺 在四川工业化的建议

王开岳*

(四川石油管理局天然气研究所)

王开岳. 关于推动天然气制乙烯工艺在四川工业化的建议. 天然气工业, 1997; 17(1): 74~78

摘要 以干天然气为原料生产轻烯烃具有重大战略价值; 四川富气缺油又远离大油田, 若能建成大型气制烯烃装置, 尤其具有意义。评价了正在研究开发的六种气制烯烃途径: 甲烷氧化偶联—轻烯烃; 天然气—合成气—轻烯烃; 天然气—合成气—甲醇—轻烯烃; 天然气—合成气—二甲醚—轻烯烃; 天然气—合成气—乙醇—轻烯烃; 天然气—氯甲烷—轻烯烃。其中天然气—合成气—甲醇—轻烯烃路线在技术上处于前列; 对该路线的初步评估表明, 技术上是可行的, 经济上有竞争力。为此, 提出了争取外资合作在四川建设大型制烯烃装置, 并同时开展小试及中试研究等项建议。

关键词 天然气 生产 乙烯 工艺 研究

天然气制乙烯工艺工业化的意义

以天然气(干气, 主要为甲烷)为原料制备乙烯等轻烯烃具有重大的战略意义, 在科学技术上它可使天然气化工“长入”石油化工, 或者说使天然气化工与石油化工溶为一体; 在经济发展战略上它为石油资源的补充与接替提供了一条可靠的途径。对于

象四川这样的富气而缺油、距大油田又甚远的地区而言, 实现以天然气为原料制备轻烯烃而构筑石化支柱产业, 对四川国民经济的推动与现代化, 更具有十分现实而重大的意义。

四川气田经过若干年的努力, 天然气生产已在较高的储采比下运行, 从资源上已具备了进一步扩大天然气产量的条件; 与此同时, 使天然气消费结构

代替蒸气锅炉, 且比蒸气系统简单、安全、易于操作。
④由于该系统密闭循环且无两相流动, 只需2台循环泵(一台备用)作动力即可, 这样简化了管线, 并且运行费用低廉。(四)由于操作简单, 可实现无人值守, 对小型装置、撬装装置尤其适用。^{1/4}特别是在严寒地区, 管线不会有冰堵危险(质量分数为50%的乙二醇水溶液冰点为-36, 质量分数为60%的乙二醇水溶液冰点为-54)。^{1/2}乙二醇不易变质, 只要温度不超过177, 使用年限可达10~20 a。用乙二醇作热载体的缺点:¹通常情况下其热效率稍逊于锅炉; ④系统溶液循环量大; (四)采用乙二醇系统后, 为配置脱硫溶液等需要专设制取脱盐水的设施。

乙二醇作加热载体用于中小规模的天然气净化处理具有一定的优势。因处理量越大, 脱硫重沸器所需热量就越多, 乙二醇循环系统能供给的热量是乙二醇循环量的函数, 故对处理量大的装置其乙二醇循环量将会相当大。建议增设溶液过滤系统以保证

溶液清洁和操作安全; 立即将余热锅炉乙二醇调节阀位置改在出口以避免余热锅炉再次穿漏, 同时恢复乙二醇设计使用浓度(质量分数为50%)以减少溶液损失。

参 考 文 献

- 1 张乃骞. 磨溪气田天然气净化撬装装置工艺特点. 石油与天然气化工, 1993; 22(4): 225~230
- 2 关昌伦, 叶学礼. 天然气水合物抑制剂甲醇注入量的计算. 天然气与石油, 1993; 11(4): 8~29
- 3 马颖忻等. 化工产品手册. 北京: 化学工业出版社, 1985
- 4 岑兆海, 谢林. 乙二醇在天然气净化装置中的应用. 石油与天然气化工, 1992; 21(1): 34~37
- 5 尹荣铺. 引进撬装天然气净化装置的工艺技术特点及看法. 天然气工业, 1992; 12(3): 72~77

〔审稿人 教授级高级工程师 关昌伦〕
〔收稿日期 1996-03-24 编辑 王瑞兰〕

* 作者简介请见本刊1995年第4期。