

三乙醇胺与烯胺混合胺液脱碳性能及配比优选实验研究

周丹, 陈杰, 花亦怀, 唐建峰, 褚洁, 冯颀, 王曰

(中海石油气电集团技术研发中心, 北京 ; 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛)

摘要: 胺法脱碳以其脱除效果好、能耗低等优点在天然气预处理中得到广泛应用。目前国内外普遍采用以甲基二乙醇胺为主体的复配胺液为吸收剂, 为适应寻找经济、高效的新型吸收剂的需求, 本文选取同为叔胺的三乙醇胺()为主体进行实验研究, 在 反应机理的研究基础上, 添加二乙烯三胺 三乙烯四胺()进行混合胺液的吸收解吸性能分析, 对比优选出综合表现较好的混合胺液, 考察其不同配比下吸收、解吸及贴近实际生产的循环利用效果, 完成配比优选研究。结果表明: 添加烯胺后, 可大大提高吸收性能, 但会降低解吸效果; 吸收和解吸性能优于 ; 的优选配比为 和 ; 经循环实验验证, 综合效果最佳。

关键词: 三乙醇胺; 烯胺; 天然气脱碳; 混合胺液; 吸收; 解吸; 循环实验

中图分类号: **文献标志码:** **文章编号:** - () - -

DOI:

Experimental study on performance and proportion optimization of TEA+enamine mixed solution for natural gas decarburization

(, ;)

Abstract:

Key words:

收稿日期: ; 修改稿日期: 。
 基金项目: 国家工信部浮式液化天然气生产储卸()总体设计关键技术。
 第一作者: 周丹(—), 男, 硕士, 高级工程师, 中海石油气电

集团研发中心总工程师, 主要负责天然气液化技术及相关液化装置设计建设等研究开发工作。联系人: 唐建峰, 博士, 副教授。

随着我国经济的迅速发展，天然气能源需求量不断增长，为保证天然气储运及使用过程中的安全稳定运行，开展天然气脱碳技术的研究十分必要。脱碳方法需要根据不同技术特点、原料气组成及净化分离要求等进行选择，其中醇胺化学吸收法经过多年的发展，以其较好的脱碳效果和成熟的应用技术，在天然气脱碳领域得到广泛的应用。

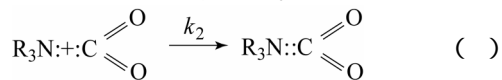
近年来，胺法脱碳研究中主要以一乙醇胺（）、二乙醇胺（）和甲基二乙醇胺（）等胺液及其混合胺液为主，天然气预处理工厂中也通常使用为主体的活化胺液。目前，新型胺液配方的筛选成为化学吸收法研究的热点，旨在寻找对吸收速率快、吸收容量大及解吸效果好的胺液吸收剂。分析不同种类胺液化学性质，发现三乙醇胺（）与同属叔胺的类别，在化学反应过程中性能相似，且经济性能好，而国内外有关活化胺液的研究尚少，具有一定的研究价值。在前期研究中发现，吸收容量大，解吸效果好，但吸收速率低，而烯胺类二乙烯三胺（）和三乙烯四胺（）吸收速率快，解吸效果差，因此，可以针对与烯胺的混合胺液进行脱碳性能与配比优选的实验研究。同时，本文结合实际天然气净化工艺，进行胺液循环利用实验，考察胺液吸收解吸性能随循环次数的变化情况，开发更为高效、经济、且工程适用的新型脱碳胺液配方。

吸收机理简述

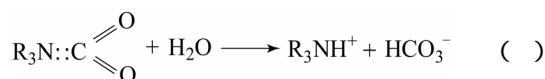
属于叔胺，对于叔胺与的反应，普遍认同的是提出的碱催化水合机理。与伯胺、仲胺不同，因吸收的叔胺分子结构中的氮原子上没有氢质子，所以无法与进行直接反应，生成氨基甲酸盐，只能生成亚稳态的碳酸氢盐，叔胺在反应中仅起到催化水分子解离的作用，水分子在失去一个质子的同时，即与发生反应。叔胺与的反应如（）所示。



叔胺作催化剂的水解反应分为两步进行。首先叔胺与生成两性离子中间化合物的慢反应，如式（）所示。该反应对叔胺与均为级，是总反应的速率控制步骤。



然后中间化合物催化水解的快反应。如式（）所示。



因此，叔胺具有吸收容量大，但吸收速率低的特点。

与属于烯胺，含有个伯胺氮原子（—基团），个仲胺氮原子（—基团），含有个伯胺氮原子（—基团），个仲胺氮原子（—基团）。伯胺、仲胺易与反应生成稳定的胺基甲酸盐，因此解吸能力较差。

实验基础

实验气体与试剂

实验中用到的气体与试剂如表所示。

名称	规格	生产厂家
三乙醇胺	分析纯	西陇化工有限公司
二乙烯三胺	分析纯	成都格雷西亚化学技术有限公司
三乙烯四胺	分析纯	成都格雷西亚化学技术有限公司
氯化钙	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水硫酸铜	分析纯	上海振欣试剂厂
硫酸	分析纯	广东省精细化学品工程技术研究中心
二氧化碳		青岛天源特种气体厂
混合气		青岛天源特种气体厂
()	()	

实验装置与实验方法

吸收实验

吸收实验核心装置为带有电磁搅拌的高压反应釜，如图 所示。釜内容积，设计压力，温度范围 ~，配套设备有恒温水浴及数据采集系统，能实时采集釜内温度、压力变化。实验采用先进液后进气的步骤，配制胺液由于压差的作用进入真空的反应釜内，气体经减压阀充入与胺液进行吸收反应。通过吸收实验测定每秒钟釜内气相压力与温度，利用状态方程计算对应时刻气相摩尔量，气相摩尔减少量就是胺液的酸气吸收量，不同时刻酸气吸收量对应时间的导数即为吸收速率。

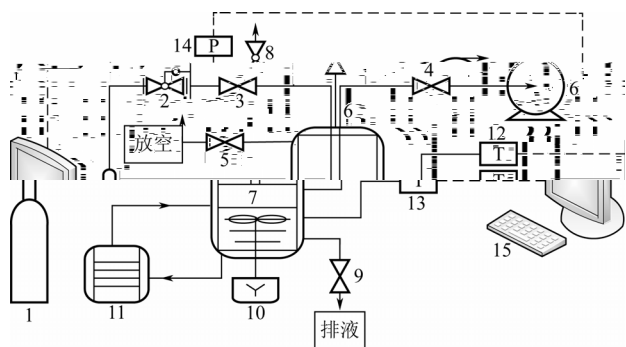


图 吸收实验装置流程图

高压气瓶； 减压阀； 进气阀； 出气阀； 放空阀；
 真空泵； 高压反应釜； 釜顶球阀； 排液阀；
 磁力搅拌； 恒温水浴； 气相温度传感器；
 液相温度传感器； 压力传感器； 数据采集系统

解吸与酸解实验

将吸收实验得到的富胺液倒入三口烧瓶中，置入恒温油浴中进行解吸实验，其实验装置示意图如图 所示。在高温下，富液中的酸性气体得到释

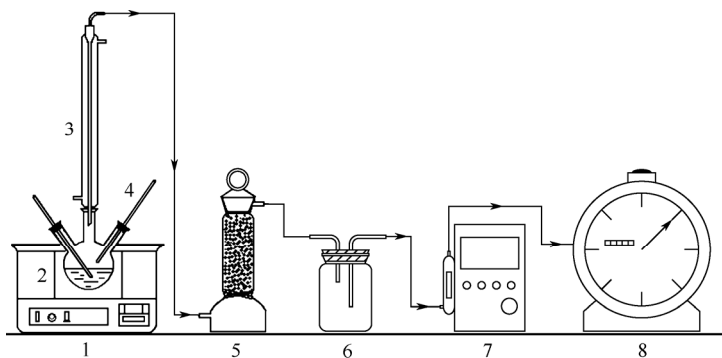


图 解吸实验装置流程图

—超级油浴恒温槽； —三口烧瓶； —冷凝管； —温度计； —干燥塔； —缓冲瓶； —电子皂膜流量计； —湿式气体流量计

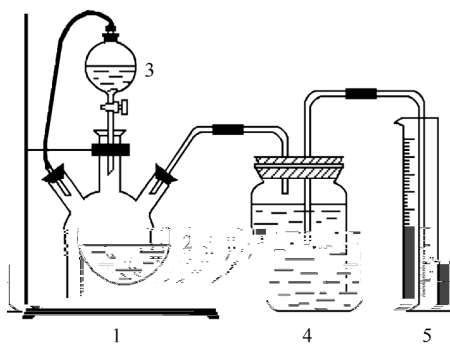


图 富液 含量测定实验装置

—铁架台； —三口烧瓶； —滴液漏斗； —广口瓶； —量筒

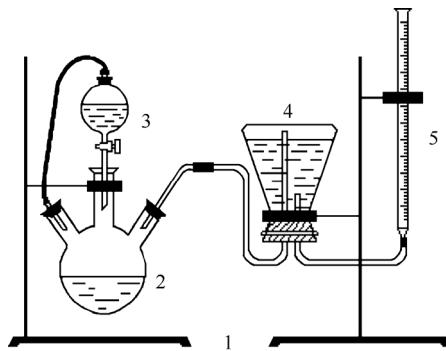


图 贫液 含量测定实验装置

—铁架台； —三口烧瓶； —滴液漏斗； —锥形瓶； —量气管

放，经过冷凝、干燥、计量后放空。利用皂膜流量计记录瞬时流量，用湿式气体流量计记录累计流量。吸收得到的富液和解吸得到的贫液通过酸解实验，测定胺液中酸气的含量，从而计算出胺液的解吸率。酸解实验原理是强酸制弱酸，经硫酸置换出的酸气利用排水法计量体积，实验装置示意图如图、图 所示，其中贫液中残余酸气含量较低，采用高精度的滴定管计量。

实验指标

胺液吸收性能的评价指标包括吸收速率、吸收负荷、酸气负荷，胺液解吸性能的评价指标包括解吸率、残余酸气负荷，各个指标定义如表所示。

脱碳性能对比

原料气采用纯 气体，吸收剂体积均为 ，种类分别为 、 与 的混合胺液。吸收实验设定气体初始压力 ，吸收

表 实验指标一览表

名称	含义	作用
吸收性能指标		
吸收速率	单位时间内单位体积的胺液吸收的量,即物质的量的变化与时间和胺液量的比值	评价胺液的吸收效率
吸收负荷	单位体积胺液吸收的量	评价胺液对的吸收能力
酸气负荷	胺液中单位摩尔量的醇胺所含的摩尔量	评价胺液的利用率
解吸性能指标		
解吸率	一定时间内胺液解吸出的量与胺液解吸前所含总量的比值	评价胺液的解吸能力
残余酸气负荷	胺液进行解吸试验后单位摩尔量醇胺中残余的摩尔量	评价胺液的解吸效果

温度, 搅拌速率; 解吸实验设定油浴温度。通过实验分析不同烯胺添加剂对主体胺液的吸收及解吸性能影响。

吸收性能对比分析

分别添加、后, 吸收负荷随时间的变化曲线如图 所示, 吸收速率随酸气负荷的变化曲线如图 所示。

从图 中可以看出, 与单纯的 溶液相比, 添加 和 后, 吸收酸气稳定时间明显缩短, 吸收效率提高, 且在一定程度上提高了最终吸收负荷。保证在较短的时间内吸收尽可能多的。与 相比, 两者最终吸收负荷相差较小, 但 吸收 时, 达到吸收稳定时间相比更短, 效率较高。

从图 中可以看出, 添加 和 后, 大大提升了 的吸收速率。和

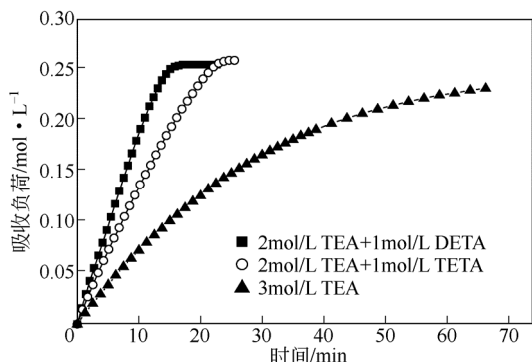


图 吸收负荷随时间的变化曲线

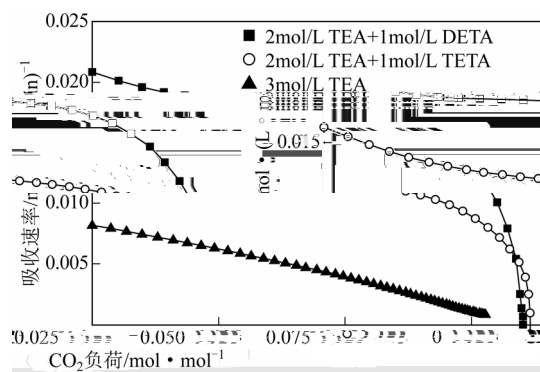


图 吸收速率随酸气负荷的变化曲线

的吸收速率均在酸气负荷为 时降到, 且随酸气负荷的变化, 的吸收速率始终大于, 吸收效果较好, 吸收性能稳定。

解吸性能对比分析

两种混合胺液的贫液与富液酸解出的 体积及酸气负荷计算结果如表 所示。

表 不同种类胺液酸解数据表

胺液配比	富液酸解		贫液酸解		残余酸解吸率
	体积	气负荷	体积	气负荷	

由表 可以看出, 在总胺浓度不变的情况下, 添加 和 后, 的解吸率降低, 种胺液的解吸率依次为, 而 与 的解吸率相差不大。综合贫液和富液中酸解的酸 含量, 烯胺的添加降低了 的解吸效果, 残余酸气负荷升高, 胺液不利于解吸。

综上, 在吸收剂 中添加烯胺 和 后, 可大大提高胺液的吸收速率, 在较短的时间内吸收更多的 酸气, 吸收效率显著升高, 但会影响胺液的解吸效果, 解吸性能略有降低。与此同时, 的吸收性能优于, 而两种混合胺液的解吸性能相差不大, 因此, 综合性能较优, 此胺液将用于进一步配比优化研究。

配比优选

原料气采用贴近工程实际配制气，含有和，吸收剂体积均为，配比如分别为、浴温以及。吸收实验设定吸收压力，吸收温度，搅拌速率；解吸实验设定温度。通过实验分析不同配比下胺液的吸收解吸性能，同时考察在模拟实际运行的循环实验中种配比的表現效果。

不同配比下吸收性能

不同配比下吸收负荷随时间的变化曲线如图 所示，吸收速率随酸气负荷的变化曲线如图 所示。

从图 中可以看出，不同配比在吸收时，单位时间内吸收的含量不同，即吸收效率不同，由大到小依次为、和。种配比均在一定时刻达到平衡状态，配比为的胺液吸收负荷变化最快，左右即完成反应。不同配比下胺液最终吸收负荷基本相同，配比略高于和

，说明改变对比对胺液的负载能力影响较小。

从图 中可以看出，不同配比随吸收反应的进行，酸气负荷逐渐增大，吸收速率逐步减小至。其中，配比的吸收速率最高，次之，最低，说明的加入量明显影响胺液的吸收速率，添加比例越大，吸收速率越高。

不同配比下解吸性能

图 ~图 分别为不同配比的混合胺液解吸率随时间和温度的变化曲线；表 为

表 不同配比		酸解实验表		解吸率
胺液配比	富液酸解体积	富液酸气负荷	贫液酸解体积	
2.4mol/L TEA+0.6mol/L DETA	100	100	100	100
2.8mol/L TEA+0.2mol/L DETA	100	100	100	100
2mol/L TEA+1mol/L DETA	100	100	100	100

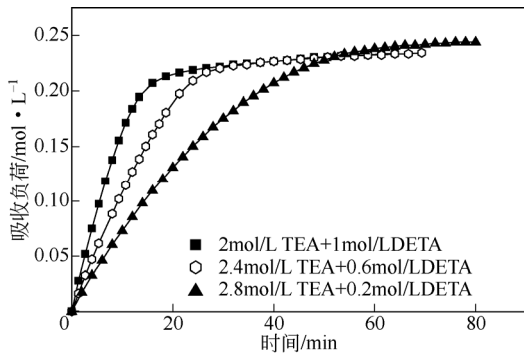


图 不同配比胺液吸收负荷随时间变化曲线

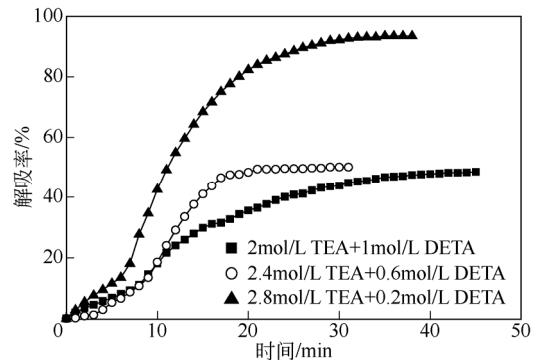


图 不同配比胺液解吸率随时间变化曲线

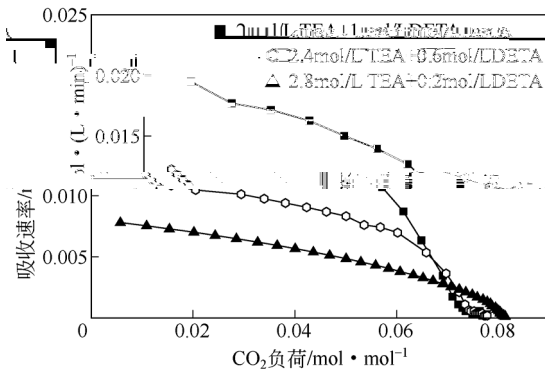


图 不同配比胺液吸收速率随酸气负荷变化曲线

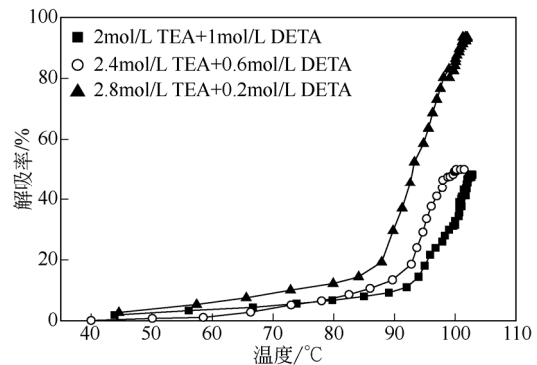


图 不同配比胺液解吸率随温度变化曲线

种配比混合胺液富液与贫液酸解出的酸气负荷及对应的解吸率。

从表 中直观的看出,随着 添加比例的增加,残余酸气负荷逐渐上升,且 为 时,残余酸气负荷远低于其他两组配比。

种配比的解吸率从大到小依次为 、 和 ,说明 添加较多会影响混合胺液的解吸效果。

根据图 可知,各配比下解吸率随实验的进行逐渐上升,趋势相同,但 配比为 的混合胺液变化较快,且解吸率明显高于其他两种配比。配比 的混合胺液解吸完成时间最短, 用时最长。由图 可知, 种配比下胺液解吸率在 时大幅度增长,达到同一解吸温度时 配比的解吸率明显高于其他配比, 浓度为 和 的混合溶液解吸率变化较接近。

综合本节分析,在 中加入 有助于提高吸收性能,添加比例越大,吸收效果越好,但会影响混合胺液的解吸性能。分析得出 配比为 的混合胺液吸收解吸表现均较佳,而 的吸收性能明显优于其他配比,考虑到工程实际较看重吸收效果,选取混合胺液 和 进行贴近实际的循环实验。

模拟实际的循环实验验证

在实际天然气预处理工艺中,胺液在酸气脱除系统中进行吸收解吸循环利用,因此,在胺液性能评价时,需要考虑胺液的稳定性。本节基于优选出的混合胺液 和 ,分别进行 次吸收解吸循环实验,考察两种胺液配方的循环利用效果。

吸收效果影响

经过吸收解吸循环实验后,根据吸收实验所得数据分析胺液的吸收效果。两种胺液配方的吸收速率随酸气负荷变化曲线如图 所示,吸收负荷随时间的变化曲线如图 所示。

由图 可知,两种配方胺液在循环往复实验中吸收速率变化稍有差异,胺液配比 的吸收速率在 次实验中均高于 的混合胺液,并且在相同的酸气负荷下,混合胺液

随着循环次数的增加吸收速率逐步降低,而混合胺液

随着循环次数的增加吸收速率呈上升趋势。

由图 可知,在 次循环中,两种胺液吸收负荷随时间的变化趋势一致,均为在初始时刻增长较快,达到稳定后最终吸收负荷趋于一致。随着循环次数的增加,最终吸收负荷略有上升,说明混合胺液随着使用次数的增加,吸收能力有一定程度的上升。

解吸效果影响

经过吸收解吸循环实验后,根据解吸与酸解实验所得数据分析胺液在循环过程中的解吸性能。图 为两种胺液配比在 次循环过程中解吸率随时间的变化曲线,图 是两种胺液配比在 次循环过程中解吸率随温度的变化曲线。

由图 可知,在解吸初期,两种胺液配比三次循环下解吸率随时间变化一致,随着时间的增长,解吸进入发展期时,三次循环下的解吸率呈现不同趋势变化。在解吸发展期阶段,两种胺液配比解吸率均是分别随着各自循环次数的增加显著上升,由第一次的不足 上升至 以上。两种胺液配比表现趋势一致, 配比解吸性能优于配比 。通过分析可以得出,循环使用次数对混合胺液 的解吸率影响较大,解吸后的贫液经过重复吸收后,再次解吸时的效果显著变好。从图 中可以看出,两种胺液配比在三次循环过程中,解吸率随着温度的变化曲线十分接近,均在 进入快速解吸阶段,说明循环使用时解吸温度对胺液的解吸率影响较小。

综上,可以得出循环使用时胺液 的吸收解吸性能均有所改善,解吸效果改善明显,能够解决前述添加 降低 溶液解吸性能的问题。 配比 和 在循环实验中结果均较好,但 表现更优,适合在工业生产中应用。

结 论

通过对主体吸收剂 溶液中添加烯胺 和 ,进行不同种类、不同配比胺液吸收解吸性能实验,最后加以循环实验进行验证,得到如下结论。

() 溶液中添加 和 后,吸收性能显著增加,但同时会降低胺液解吸性能;且 综合性能优于 。

() 在 不同配比实验研究中得出,吸收性能: 。解吸性

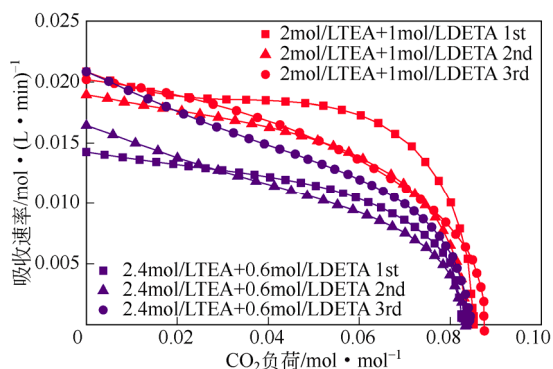


图 次循环下吸收速率随酸气负荷变化曲线

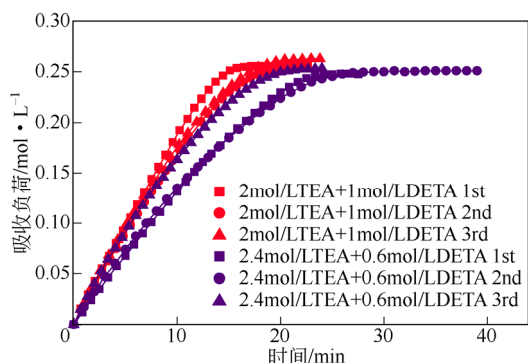


图 次循环下吸收负荷随吸收时间变化曲线

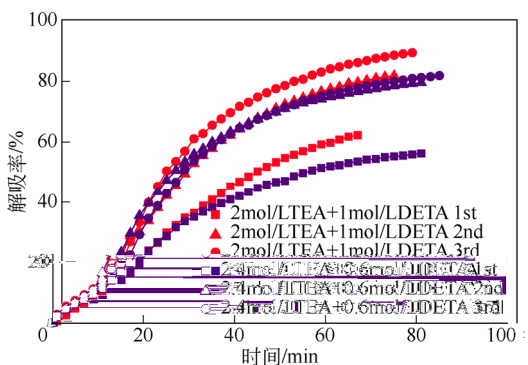


图 次循环下解吸率随时间变化曲线

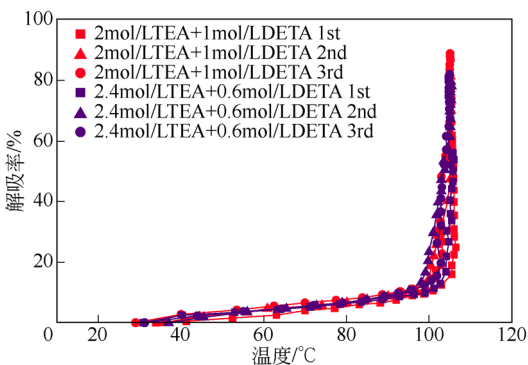


图 次循环下解吸率随温度变化曲线

能：。考虑工程相对看中胺液的吸收性能，优选出和

() 循环次数影响胺液 的吸收和解吸性能。吸收方面， 配比为 时，循环次数增加吸收速率加快，相反配比为 时吸收速率随着循环次数增加降低，但循环次数对两种胺液配比的吸收负荷影响较小；解吸方面，两种胺液配比在经过一次吸收 解吸 吸收后，解吸率大幅上升，从 左右升至 ，但解吸率随解吸温度的变化曲线几乎一致。

() 通过大量实验研究，得到 综合表现较优，可适用于实际天然气预处理工艺中。

参 考 文 献

许佳平 煤气和天然气中 化学脱除试验研究 杭州：浙江大学，
刘露，段振红，贺高红 天然气脱除 方法的比较与进展 化工进展， ()：

()：
()：
()：

陆建刚，王连军，郑有飞，等 复合溶液选择性吸收 性能评价 化学工程， ()：
陈晏杰，姚月华，江振西，等 混合醇胺捕集烟气二氧化碳过程分析 计算机与应用化学， ()：
李伟斌，董立户，陈健 仲胺和叔胺水溶液吸收 的动力学过程工程学报， ()：
项菲 烯胺 溶液富集烟道气中 的研究 杭州：浙江大学，

()：
()：
()：

()：
景晓燕，董吉川 醇胺吸收和解吸 的研究 化学工程师， ()：
陈杰，郭清，花亦怀，等 活化胺液在天然气预处理工艺中的吸收性能 化工进展， ()：