

# 三甘醇脱水技术在煤制天然气中的应用及其影响因素

朱瑞春

(伊犁新天煤化工有限责任公司,新疆 伊宁 835000)

**摘要:** 为了降低煤制天然气(SNG)管道输送过程中析出的液态水对SNG管道的危害,提出SNG出厂前必须进行深度脱水,使其露点低于输气管道的环境温度的方案。三甘醇脱水技术因脱水效率高、脱水后露点温度低、投资小、操作简单、运行费用低等优点,被广泛应用于国内煤制天然气项目中。介绍了三甘醇脱水原理、工艺流程、主要设备和设备防腐措施,并详细分析了进吸收塔湿气温度的影响。最后,概述了三甘醇脱水撬在国内在建煤制天然气项目中的应用情况,并分析了压缩后脱水工艺与压缩前脱水工艺的优缺点。

**关键词:** 三甘醇;脱水;吸收塔;煤制天然气;影响因素

中图分类号:TQ546.5;TQ547.8<sup>+</sup>1 文献标识码:A 文章编号:1006-6772(2012)03-0059-04

## Application of triethylene glycol (TEG) dehydration technology in SNG process and its influencing factors

ZHU Rui-chun

(Yili Xintian Coal Chemical Industry Co., Ltd., Yining 835000, China)

**Abstract:** The water precipitating from SNG would corrode the pipelines which serve to transport SNG, so SNG should be dewatered deeply until its dew point is lower than environmental temperature. The TEG dehydration technology is widely used in SNG process for high dehydration efficiency, lower dew point after dewatering, small investment and operating cost, easy operation and the like. Introduce the dehydration principle, technological process, major equipments and the anticorrosion measures, analyze the influence of wet gas temperature, mass fraction and circulating volume of TEG, operating pressure of absorption column on dehydration efficiency. Introduce the application of TEG dehydration pry in SNG projects under construction at home, the technological processes are compared before and after dehydration.

**Key words:** triethylene glycol (TEG); dehydration; absorption column; synthetic natural gas (SNG); influencing factor

在节能减排的政策指导下,中国目前对清洁天然气需求巨大,导致供需矛盾日益突出,由于中国气少煤多的资源特点,引发了煤制合成天然气(SNG)

领域的投资热潮,目前国内在建和拟建煤制合成天然气项目多达30多个<sup>[1]</sup>。

在SNG生产过程中会有大量的水生成,致使

收稿日期:2012-04-05 责任编辑:宫在芹

作者简介:朱瑞春(1978—),男,山东单县人,2008年毕业于中国石油大学(北京)应用化学专业,工学硕士,工程师,主要从事煤制天然气技术研究和应用工作。

引用格式:朱瑞春.三甘醇脱水技术在煤制天然气中的应用及其影响因素[J].洁净煤技术,2012,18(3):59-62,70.

SNG 中含有大量的饱和水蒸气。当管道输送压力和环境温度发生变化时,这些水蒸气会从 SNG 中析出形成液态水,对 SNG 管道输送带来危害。主要表现在:①SNG 中含有少量  $\text{CO}_2$  等酸性组分,液态水的析出会加速酸性组分对管道、阀件的腐蚀,缩短管线的使用寿命,甚至引发管道破裂等重大安全事故;②在一定温度和压力条件下,液态水会与 SNG 形成一种固态水合物(俗称可燃冰)。这种水合物的存在不仅会堵塞阀件、管线和仪表,降低管线的输气能力,而且会增加压降,使输气能耗增加。另外,较多水蒸气也会降低输气管线对 SNG 的输送能力及 SNG 的发热量,影响下游用户的使用。

为了解决上述问题,需要对煤制天然气工厂生产的 SNG 进行深度脱水,使其露点低于输气管道的环境温度。天然气工业中常用的脱水方法有膨胀冷却法、加压冷却法、固体吸附法、溶剂吸收法等<sup>[2]</sup>。其中,溶剂吸收法中的三甘醇(TEG)脱水撬是应用最广泛的一种,该脱水方法也在煤制天然气中得到广泛的应用。

## 1 TEG 脱水工艺

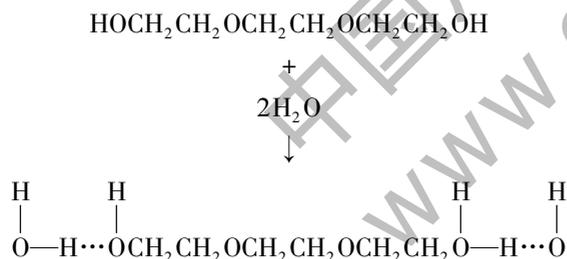
### 1.1 TEG 性质及脱水原理

TEG 为无色无臭、微毒、有吸湿性的粘稠液体,分子式为  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  表 1 为 TEG 主要物理性质。

表 1 TEG 主要物理性质

分子量	相对密度(15℃)	熔点/℃	沸点/℃(101.3 kPa)	理论分解温度/℃	黏度/(mPa·s)(20℃)	蒸汽压/Pa(20℃)	毒理数据
150.17	1.1274	-4.3	289.4	206.7	49.0	1	微毒

由 TEG 分子结构式可知,一个 TEG 分子中含有 2 个—OH,每个—OH 中的氧都能与水分子中的氢形成分子间氢键。氢键的键能弱于化学键,但强于分子间作用力,因此 TEG 能与水互溶,并可作为一种深度脱水的脱水剂。TEG 与水形成分子间氢键的过程为



另外,TEG 热分解温度高,可以在较高温度下再生,再生彻底,这一特性可使其具有较高的质量分数。另外,较低的蒸汽压、低黏度、微毒等特点使其被广泛用作天然气深度脱水的脱水剂。

### 1.2 工艺流程

与其它天然气脱水法相比,TEG 脱水法具有脱水效率高、溶剂损失小、脱水后露点温度低、投资小、操作简单、运行费用低等优点。自 1949 年第 1 套脱水器投入使用至今,设备外观并没有大的变化,但在溶液纯度、溶液净化、设备结构、自动控制和节能等方面有许多改进<sup>[3]</sup>。图 1 为典型的 TEG 脱水工艺流程。

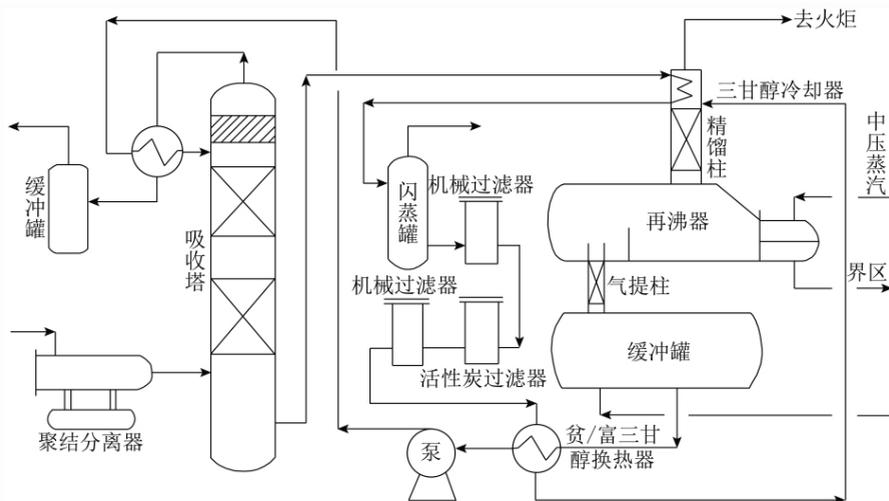


图 1 TEG 脱水工艺流程

TEG 脱水装置一般为撬装设置,分为吸收和溶剂再生两部分。高含水量的 SNG 首先进入聚结过滤器,分离过滤出其中含有的凝液和机械杂质,经过初步处理的 SNG 从吸收塔下部进入塔内,在塔内与从塔上部进入的 TEG 逆流接触,气体中绝大部分水被 TEG 吸收而脱除。脱水后的干气从塔顶流出送出界区。吸水后的 TEG 富液从塔底排出进入溶剂再生系统。在再生系统中,TEG 富液在精馏柱上部盘管换热后进入闪蒸罐,闪蒸出(表压约 0.3~0.5 MPa) 烃类和少量水,闪蒸后的 TEG 富液进入机械过滤器和活性炭过滤器,除去其中的机械杂质及降解产物。然后 TEG 富液进入换热器换热,最后 TEG 富液流入精馏柱和重沸器进行再生,脱除其中的水分。高纯度的 TEG 可以脱除合成天然气中更多的水分,得到更低露点的干气,因此设置了  $N_2$  气提。再生好的 TEG 换热后,被泵打入吸收塔上部循环使用。

## 2 TEG 脱水影响因素

### 2.1 进吸收塔湿气温度的影响

进吸收塔湿气温度的影响直接影响进入吸收塔的水量。温度越高,湿气中所含的饱和水量越多,需 TEG 脱水装置脱除的水量就越多,脱水负荷增加,达到一定露点所需 TEG 量就越多。在 TEG 量一定时,进吸收塔湿气温度高,脱水效率会降低,干气露点温度上升,反之亦然。图 2 为进吸收塔湿气温度与干气露点温度的关系。

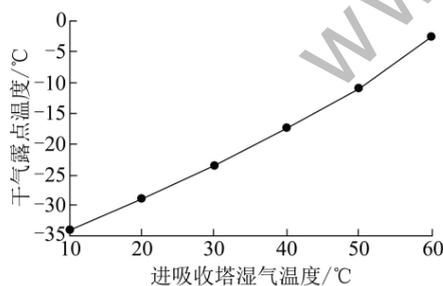


图2 进吸收塔湿气温度与干气露点温度的关系

由图 2 可知,随着进吸收塔湿气温度升高,干气露点温度升高,且当进吸收塔湿气温度高于  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,干气露点温度急剧升高。进塔湿气温度高,塔内操作温度也高,TEG 损失量增加,脱水效率下降。尤其当温度超过  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,TEG 损失量会增加。但温度也不能过低,郝蕴<sup>[3]</sup>的研究表明,在温度低于  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,TEG 脱水效率明显下降,主要是因为低温不利于氢键形成。另一方面,在低温下,TEG 黏度

增加,输送困难,且 TEG 起泡也会增加,降低了 TEG 的脱水效率。因此,在选择进吸收塔湿气温度时,既要考虑 TEG 脱水效率,也要考虑为降低进吸收塔湿气温度,循环冷却水的耗量问题,通常会将进吸收塔湿气温度控制在  $28\sim 42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.2 TEG 质量分数的影响

TEG 质量分数决定 TEG 的吸水能力。质量分数越高,吸收水分的能力越强,反之亦然。图 3 为 TEG 质量分数与干气露点温度的关系。

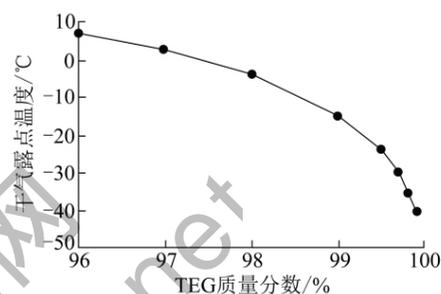


图3 TEG 质量分数与干气露点温度的关系

由图 3 可知,随着 TEG 质量分数增加,干气露点温度下降,且当 TEG 质量分数达到  $99.5\%$  时,露点温度急剧下降。分析原因:一方面是因为部分杂质组分引起了 TEG 发泡,导致湿气和 TEG 接触不充分,降低了脱水效率,当吸收塔塔盘上形成稳定的泡沫后,干气还会从吸收塔塔顶带走一定量的 TEG<sup>[4]</sup>;另一方面较高含量的杂质组分还会直接降低 TEG 含量,使 TEG 总量降低。为了提高 TEG 质量分数,一般在重沸器后设置气提塔,通过降低 TEG 溶液表面水蒸气分压,使水更容易从 TEG 溶液中分离,从而提高 TEG 质量分数。在装置运行过程中还会向 TEG 中加入适量阻泡剂,防止 TEG 发泡。常用的阻泡剂有磷酸三辛酯等,通常维持其在 TEG 溶液中的质量分数为  $0.01\%\sim 0.04\%$ 。消泡剂加入也不能过量,否则不但不抑制发泡,还会加速发泡。

### 2.3 吸收塔操作压力的影响

吸收塔操作压力对 TEG 的脱水过程影响较小。但当吸收塔操作压力过高时,对设备的材质、塔的壁厚要求较高,投资较大。而处理气量一定时,压力低,需要的设备尺寸大,投资大,TEG 损失量大。因此,综合考虑操作压力和设备投资之间的关系,认为  $3.0\sim 9.5\text{ MPa}$  的操作压力经济效益最高。

### 2.4 TEG 循环量的影响

其它条件一定时,进入吸收塔的 TEG 愈多,从合成天然气中脱除的水蒸气也愈多,干气露点温度

越低。但当 TEG 循环量达到一定程度时,露点降低程度变化较小。TEG 循环量并不是越高越好,循环量大,会加大再生系统负荷,造成再生 TEG 贫液质量分数降低,干气露点上升。因此,根据设备负荷状况、湿气条件和露点要求,确定 1 kg 水 TEG 循环量为 12.5~33.3 L<sup>[3]</sup>。

### 3 主要设备及设备防腐措施

#### 3.1 吸收塔

吸收塔是完成脱水过程的场所,是 TEG 脱水装置的最主要设备,包括下部的分离段、中部的脱水段和顶部的捕雾器三部分。吸收塔分为板式塔(泡罩塔板)和填料塔 2 种类型。早期的吸收塔以板式塔为主,近年来随着新型高效规整性填料的开发,填料塔表现出比板式塔更为优越的特性,因此,现在的脱水装置多采用填料塔。

#### 3.2 重沸器和精馏柱

重沸器和精馏柱承担着 TEG 的再生任务,是再生系统的核心设备。水和 TEG 沸点差较大,可以利用精馏的方法将其分离,在重沸器和精馏柱内 TEG 完成热再生。TEG 的分解温度为 206.7 °C,重沸器可以在接近 200 °C 时进行再生,再生较彻底。为提高 TEG 的质量分数,一般 TEG 再生装置中还设有 N<sub>2</sub> 气提塔,通过气提方法进一步提高 TEG 再生度。

#### 3.3 设备防腐

TEG 的 pH 为 6.5~7.5,通常被视为非腐蚀性物质。但当 TEG 在使用过程中发生氧化或降解,生成腐蚀性的物质(如有机酸),pH 值会降低,会对脱水设备产生腐蚀。运行过程中如不采取措施,pH 值会不断降低,对设备造成严重的腐蚀。溶解于 TEG 中的酸性气体也会腐蚀设备。实际运行中通过向 TEG 中加入碱性物质三乙醇胺或硼砂控制 TEG 的 pH 值为 7.0~8.0。在加入碱性物质时,要避免加入速度过快或量过大,否则会引起 TEG 发泡。

### 4 国内 TEG 煤制天然气脱水现状

目前,国内在建煤制天然气项目均采用 TEG 脱水撬脱除 SNG 中的水。SNG 出脱水撬干气的露点温度与输气管道途经地区的冬季环境最低温度和输气管道铺架方式(埋地/架空)有关。埋地管道既要保证管道的埋地深度,同时也要保证干气在冬季最冷时无水凝结;架空管道暴露在空中,管道干气温度接近环境温度,因此,冬季干气露点温度近似于冬季最低温度,而夏季干气露点温度可以比冬季露点温度高些。表 2 为 3 家国内在建煤制天然气项目 TEG 脱水撬相关参数。

脱水工艺中有压缩后脱水和压缩前脱水 2 种方式,表 3 列出了 2 种脱水方式的优缺点对比。

表 2 3 家国内在建煤制天然气项目 TEG 脱水撬相关参数

项目	大唐克旗煤制天然气	新汶新天煤制天然气	新疆庆华煤制天然气
地点	内蒙古克旗	新疆伊宁市	新疆伊宁县
脱水撬生产厂家	加拿大普帕克	成都赛普瑞星	成都赛普瑞星
脱水方式	压缩后脱水	压缩前脱水	压缩后脱水
湿气温度/°C	40	40	40
湿气压力/MPa	低压 4.6/高压 7.4	2.28	11.7
湿气含水量	饱和水	饱和水	饱和水
干气露点温度/°C	夏: ≤-10(7.4 MPa) 冬: ≤-15(7.4 MPa)	≤-10(11.7 MPa)	夏: ≤-10(11.7 MPa) 冬: ≤-30(11.7 MPa)
输气管道铺架方式	埋地	埋地	架空

注:表中压力均为表压。

表 3 压缩后脱水与压缩前脱水优缺点对比

脱水方式	优点	缺点
压缩后脱水	饱和水含量少,TEG 循环量小,再生负荷低,能耗小; 压力高,设备尺寸小,节省空间; 压力高,TEG 损耗少。	设备材质要求高,投资大; 压缩工段的负荷和投资增加; TEG 泵压头高,能耗高。
压缩前脱水	设备材质要求低,投资小; 压力低,设备尺寸大,空间占用大,在一定程度上增加了设备投资; TEG 泵压头低,能耗小。	饱和水含量高,TEG 循环量大; 再生负荷大,能耗高; 压力低,TEG 损耗大。

线性预测建模工具,与人工神经网络方法相比,SVM模型的预测精度更高,收敛速度更快,泛化能力更强。SVM回归算法可通过专用工具箱实现,现在通用的SVM的工具箱有2种:一种为SVM通用工具箱,另一种工具箱为SVM OSU\_3.00工具箱,都要在Matalab软件的界面下进行使用。设平衡因子取500,拟合精度取0.01,核函数选用RBF径向基函数<sup>[6]</sup>: $K(X_i, X_j) = \exp(-\|X_i - X_j\|^2 / 2\sigma^2)$ ,径向基参数取 $\sigma = 0.2$ 。表5为发热量原始值与预测值比较。

表5 发热量原始值与预测值比较

样本 序号	$Q_{\text{net,ar}} / (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1})$			
	原始值	线性模型 预测初始值	SVM 误差修正 模型结果	综合模型 预测结果
1	18.63	18.52	0.085	18.60
2	18.16	18.25	-0.021	18.23
3	17.34	17.56	-0.093	17.47
4	19.20	19.03	0.059	19.09
5	17.99	18.09	-0.020	18.07
6	18.71	18.88	-0.088	18.79
7	19.34	19.26	0.059	19.31
8	17.86	18.44	-0.214	18.23
9	17.56	17.85	-0.136	17.71
10	17.88	17.81	0.078	17.89
11	17.81	17.87	-0.003	17.87
12	17.98	17.88	0.086	17.96
13	15.98	15.69	0.225	15.92
14	19.40	19.30	0.144	19.44
15	16.30	16.28	0.043	16.32
16	14.67	14.79	-0.081	14.71
17	17.08	17.16	-0.040	17.12

由表5可以看出,用SVM修正子模型后,线性回归模型的预测误差得到了较好的修正,预测精度明显提高。

#### 4 结 语

煤的发热量是煤质研究和煤质评价的一项重要指标。通过多元回归方程来预测煤的发热量,可以节约测试时间和测试费用。但由于煤的发热量与工业分析各数据之间的关系十分复杂,通过传统的多元线性回归方法很难达到预期的效果。为此,运用多元线性回归方法减小预测模型的系统误差,用支持向量机(SVM)算法对多元线性回归的初步预测结果进行小范围修正,上述测试结果表明这2种方法的结合应用,能充分发挥各自的特点,可以进行优势互补,预测效果很好。

参考文献:

- [1] 戴少康. 选煤工艺设计使用手册[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2010.
- [2] 陈晓华, 邵金元. 利用 EXCEL 进行煤炭发热量的快速回归分析[J]. 煤炭技术, 2006(9): 120-122.
- [3] 盛骤, 谢式干, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [4] 刘晓国, 赵志根, 黄文辉. 汝淇沟煤矿煤炭发热量的回归分析研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(2): 51-53.
- [5] 李建华. 煤矸石灰分与发热量的回归分析及其运用[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(2): 58-60.
- [6] 王晓红, 吴德会. 一种燃煤发热量的综合预测方法[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(6): 16-18.

(上接第62页)

压缩后脱水,设备投资高,TEG损耗少,综合运行费用低,但会增加压缩工段负荷和投资;压缩前脱水,设备投资低,TEG损耗高,综合运行费用高,不会增加压缩工段负荷和投资。

#### 5 结 语

TEG脱水工艺技术成熟、运行稳定,必将在煤制天然气安全、顺利的管输过程中发挥重要的作用。但是,目前TEG脱水装置在国内煤制天然气行业尚无运行业绩,压缩后脱水工艺和压缩前脱水工艺哪种更为经济、合理,目前还有待于今后工业装

置实际运行验证。

参考文献:

- [1] 朱瑞春, 公维恒, 范少锋. 煤制天然气工艺技术研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 81-85.
- [2] 何策, 张晓东. 国内外天然气脱水设备技术现状及发展趋势[J]. 石油机械, 2008, 36(1): 69-73.
- [3] 郝蕴. 三甘醇脱水工艺探讨[J]. 中国海上油气(工程), 2001, 6(3): 22-29.
- [4] 李明国, 徐立, 张艳玲, 等. 天然气脱水生产中三甘醇的使用情况[J]. 钻采工艺, 2005, 28(3): 107-108.