

Box-Behnken 效应面法优化基于离子交换的胺液净化工艺



石涵¹, 李子涵², 樊春明¹, 宋国良², 张景成^{2,*}, 张玉婷², 朱金剑², 刘伟², 许岩²

¹中海石油（中国）有限公司深圳分公司, 广东深圳 518000

²中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131

摘要: 针对中海石油某终端脱碳系统 MDEA (N-甲基二乙醇胺) 溶液在循环使用过程中, 由于固体悬浮物及热稳定盐等杂质的产生、聚集, 使得 MDEA 溶液质量劣化, 导致脱碳系统管线设备堵塞、运行不稳定, 进而影响溶液脱除 CO₂ 效果的问题, 利用 Box-Behnken 效应面法对基于离子交换的胺液净化工艺的三个主要因素: 胺液连续吸附时间、树脂再生温度和树脂再生时间进行了试验设计, 并以净化后 MDEA 溶液的电导率为响应函数, 建立了相应的数学模型, 得到的回归方程相关系数 R² (R²=0.9418) 大于 0.9, 表明预测值与实验值具有较高的相关度, 并以此优化了试验方法。得到的最佳试验条件为: 胺液连续吸附时间为 50 min、树脂再生温度 40 °C, 树脂再生时间 30 min。在此条件下净化后的 MDEA 溶液电导率为 1.56 ms/cm, 含盐量为 0.8%。按照该方法重复 3 次实验, 得到净化后的 MDEA 溶液含盐量均 ≤ 0.8%, 达到工艺要求。因此, Box-Behnken 实验设计法用于基于离子交换的胺液净化工艺优化筛选是可行的, 数学模型的预测值与实验观察值相符。摘要部分将所有英文符号和数字改为了新罗马字体, 与全文保持一致, 不再单独标注。

关键词: Box-Behnke 效应面法; MDEA 溶液; 树脂再生; 离子交换

DOI: 10.57237/j.wjese.2023.01.004

Box-Behnken Response Surface Method to Optimize Amine Liquid Purification Process Based on Ion Exchange

Shi Han¹, Li Zi-han², Fan Chunming¹, Song Guo-liang², Zhang Jing-cheng^{2,*}, Zhang Yu-ting², Zhu Jin-jian², Liu Wei², Xu Yan²

¹Shenzhen Branch of CNOOC Ltd., Shenzhen 518067, China

²CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China

Abstract: In the process of recycling MDEA (N-methyldiethanolamine) solution in a terminal decarburization system of CNOOC, the quality of MDEA solution was deteriorated due to the generation and accumulation of impurities such as solid suspended solids and heat stable salts, which led to blockage and unstable operation of pipeline equipment in the decarburization system, thus affecting the CO₂ removal effect of the solution, the Box-Behnken effect surface method was used to design the three main factors of the ion exchange-based amine purification process: the continuous

*通信作者: 张景成, zhangjingcheng518@163.com

adsorption time of the amine solution, the resin regeneration temperature and the resin regeneration time. Taking the conductivity of the MDEA solution after purification as the response function, a corresponding mathematical model was established to optimize the test method, and the correlation coefficient R^2 ($R^2=0.9418$) of the regression equation obtained was greater than 0.9, indicating that the predicted value had a high correlation with the experimental value, and the test method was optimized accordingly. The best test conditions obtained were: the continuous adsorption time of amine solution was 50 min, the resin regeneration temperature was 40 °C, and the resin regeneration time was 30 min. Under this condition, the conductivity of the purified MDEA solution was 1.56 ms/cm, and the salt content was 0.8%. The experiment was repeated 3 times according to this method, and the salt content of the MDEA solution after purification was $\geq 0.8\%$, which met the technological requirements. The Box-Behnken experimental design method was feasible for amine solution purification process optimization screening based on ion exchange, and the predicted value of the mathematical model was consistent with the experimental observation value.

Keywords: Box-Behnken Response Surface Method; MDEA Solution; Resin Regeneration; Ion Exchange

1 引言

MDEA (N-甲基二乙醇胺) 溶液作为天然气净化单元最常使用的脱碳溶剂, 广泛应用于国内各大气井和天然气田内的天然气净化厂[1-5]。但是在脱碳操作过程中, 天然气采出携带液、地层内高矿化度含盐水、设备管线腐蚀产物以及醇胺降解产物等在溶液中大量产生不断并不断累积, 导致 MDEA 溶液逐渐劣化、脱碳能力下降、装置运行不稳定, 并严重影响气质净化标准[6]。MDEA 溶液发泡较高, 发泡会引起胺液跑损, 吸收塔拦液, 再生塔压降增加, 胺液与烃类分离效率降低, 最终造成脱碳效率降低, 严重时可能造成液泛、冲塔等非正常工况发生; MDEA 溶液中热稳定盐含量较高, 热稳定盐的存在易使系统中的部分胺液变成“束缚胺”, 该类物质较为稳定。随着“束缚胺”的积累, 导致系统脱碳效果下降, 影响装置的正常运行和产品质量。解决胺液净化的关键是解决好胺液降解和热稳盐问题[7], 目前的胺液净化和复活技术都以降低胺液中

热稳盐含量为主要目标[8-10], 而通过基本的机械过滤加活性炭吸附无法除去热稳盐, 目前的主流方法主要为中和作用, 热回收, 电渗析和离子交换法等[11-14]。离子交换法利用离子交换树脂选择性吸附溶液中阴阳离子的原理, 从而除去热稳盐, 而不需要向胺液中加入碱进行中和, 只需使用苛性钠溶液对离子交换树脂进行再生, 即可实现循环利用。对比目前解决胺液的热稳盐问题的常见方法, 离子交换树脂法能更好地解决胺液中热稳盐问题, 并且成本较低。

中海石油某终端脱碳系统已经连续运转 6 年多, MDEA 溶液在循环使用过程中, 会产生并积聚固体悬浮物及热稳定盐等杂质, 使得胺液质量劣化 (贫胺液测试结果如表 1 所示), 导致脱碳系统管线设备堵塞、运行不稳定、设备腐蚀、胺液发泡跑损等问题, 影响溶液脱除 CO_2 的效果, 因此优化胺液的净化工艺对保证装置正常运行和产品质量具有重要意义。

表 1 中海石油某终端脱碳系统贫胺液测试结果

样品名称	浊度/NTU	电导率 ms/cm	pH 值	加纳德色 度	烃类含量 ppm	盐含量 %	总胺含量 %	束缚胺 %	强阳离子 ppm
脱碳 A 套贫胺液	1.42	6.25	9.44	1.4	4	3.2	42.63	7.89	1927
脱碳 B 套贫胺液	1.70	6.23	9.38	1.1	2	3.1	43.09	7.32	1908

2 实验部分

2.1 工艺流程

MDEA 溶液经预过滤器首先脱除大颗粒机械杂质,

以及严重影响 MDEA 溶液发泡的大分子聚合物等污染物, 然后经后过滤器过滤后, 进入离子交换除盐系统。预过滤后的 MDEA 贫液通过高效能离子交换床, 将 MDEA 溶液中热稳定盐脱除至 $\geq 1\%$ 后可返回装置, 从而完成 MDEA 溶液的净化。离子交换树脂饱和后, 经过排胺、再生、置换、清洗等步骤后, 进入下一除盐周期。

2.2 脱盐性能评价

为了快速对 MDEA 溶液中盐分变化进行分析，采取测定溶液电导率的方法来间接体现溶液中含盐量的变化。电导率与盐含量呈线性关系，电导率越高，含盐量越高。

2.3 数理统计方法

实验采用响应曲面法来优化基于离子交换的胺液净化工艺的反应条件。对胺液净化工艺影响较大的主要有 3 个因素：胺液连续吸附时间、树脂再生温度和树脂再生时间。根据 Box-Behnken 实验方法对实验进行设计，并根据设计方法进行实验。对最佳实验条件下的预测值和实际值进行对比，并拟合出二次回归方程，优化出最佳的反应条件。

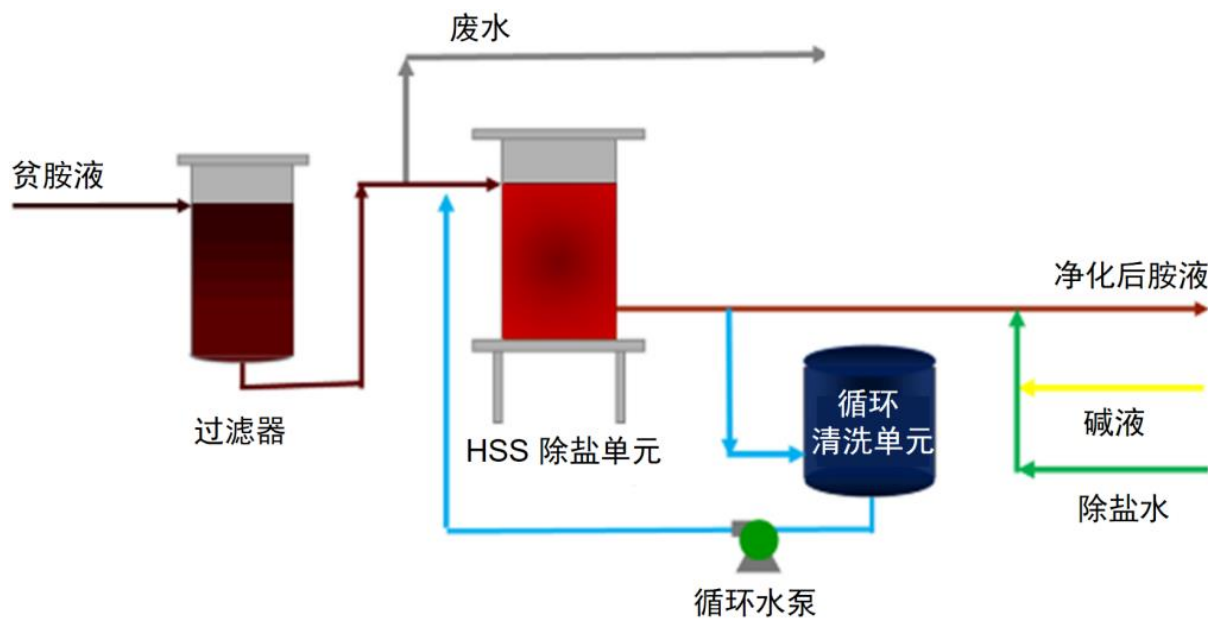


图 1 MDEA 溶液净化工艺流程

3 结果与分析

3.1 实验设计及结果

运用 Box-Behnken 的设计原理，对实验确定的 3 个显著影响因子各取 2 个水平，如表 2 所示。

表 2 Box-Behnken 实验设计的参数水平

Variables				
Code	Factors	Units	Low (-1)	High (+1)
A	胺液连续吸附时间	min	50	60
B	树脂再生温度	℃	30	50
C	树脂再生时间	min	20	40

根据 Box-Behnken 实验软件[15]共设计了 17 个试验点进行响应面分析，实验安排及结果见表 3。17 个试验点分为两类：一类是析因点，共 12 个；一类是零点，为区域的中心点。零点重复 5 次，用于估计实验

的误差。

表 3 Box-Behnken 实验设计表和结果

	胺液连续吸附时间/min	树脂再生温度 /℃	树脂再生时间 /min	电导率 /ms.cm ⁻¹
1	0	-1	1	1.95
2	0	0	0	1.37
3	0	0	0	1.37
4	0	0	0	1.37
5	1	0	-1	1.66
6	0	0	0	1.37
7	1	-1	0	1.37
8	-1	1	0	1.68
9	-1	-1	0	1.76
10	-1	0	1	1.79
11	0	1	-1	1.66
12	-1	0	-1	1.56
13	1	0	1	1.83
14	0	0	0	1.37
15	1	1	0	1.37
16	0	-1	-1	1.66
17	0	1	1	1.72

3.2 回归分析

运用 design expert 7.1.6 软件对 17 个实验点的响应值（电导率）进行回归分析[16]。

根据表 3 的实验结果，以电导率 Y 值为响应值，对数据进行回归分析，可得到以下的回归方程：

$$Y=17.31-8.79A-2.15B-1.85C+0.09AB+0.73AC+0.03BC+2.12A^2+0.14B^2+0.09C^2$$

表 4 为响应面的方差分析，通过该表可以看出，“Model Prob>F”等于 0.0193 远小于 0.05，说明模型是显著的。在这个试验中相关系数 $R^2=0.9418$ ，一般认为，

R^2 大于 0.9 即表明预测值能与实验值具有相关度。调整 Adj R-Squared 为 82.07%，同样说明模型是高度显著的。同时，C.V.% 值很小（7.66%），说明模型的输出数据精确度十分高，误差低。

相关系数 $R^2=0.9418$ 同时也说明方程的拟合度很好，可以用该方程代替真实实验结果进行分析。回归方程的方差分析还表明，一次项和二次项中的 A 对响应值的影响是比较显著的，交互项中的 AC 项对响应值的影响比较显著，试验因子与响应值之间不是线性关系。综上所述，该模型成功体现胺液净化工艺中的各个变量对其脱出热稳定盐性能的影响情况。

表 4 Box-Bohnkon 实验方差分析结果

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	1.12	9	1.12	5.39	0.0193
A-胺液连续吸附时间	4.534E-003	1	4.534E-003	0.20	0.6710
B-树脂再生温度	3.206E-003	1	3.206E-003	0.14	0.7204
C-树脂再生时间	8.599E-003	1	8.599E-003	0.37	0.5609
AB	5.034E-003	1	5.034E-003	0.22	0.6547
AC	0.36	1	0.36	15.80	0.0054
BC	2.534E-003	1	2.534E-003	0.11	0.7501
A ²	0.56	1	0.56	24.40	0.0017
B ²	0.082	1	0.082	3.54	0.1020
C ²	0.035	1	0.035	1.53	0.2556

通过回归方程得到了最优工艺条件为：胺液连续吸附时间为 50 min、树脂再生温度 40 ℃，树脂再生时间 30 min，在此工艺条件下净化后的 MDEA 溶液电导率为 1.56 ms/cm，从而换算出净化后的 MDEA 溶液盐含量为 0.8%。

按照该实验条件重复 3 次实验，得到净化后的 MDEA 溶液含盐量均 > 0.8%，达到工艺要求。

4 结论

本文选取胺液连续吸附时间，树脂再生温度，树脂再生时间为影响基于离子交换胺液净化工艺中脱除热稳定盐性能的主要影响因素，利用响应面设计方法，通过方差分析，得到各因素对电导率影响的显著性程度，并确定出预测模型的回归方程，并且通过回归方程得到了最优工艺条件为：胺液连续吸附时间为 50 min、树脂再生温度 40 ℃，树脂再生时间 30 min。利用最优条件进行实验验证，结果显示回归模型的预测值与实验值比较接近，说明回归方程能较真实地反应各个因素的影响，建立的模型与实际情况拟合度较好。

参考文献

- [1] 陈赓良. 天然气脱 COS 工艺技术进展评述[J]. 天然气与石油, 2019, 37(4): 32-37.
- [2] Edathil A A, Alhseinat E, Banat F. Removal of heat stable salts from industrial lean methyldiethanolamine using magnetic alginate/iron oxide hydrogel composite [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 83: 117-127.
- [3] 宇飞, 邓晓伟, 程涛, 等. 不同含碳量天然气脱碳方案选择[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(03): 56-58+75.
- [4] 马晓红, 于生, 谢伟, 等. 高含二氧化碳天然气脱碳技术[J]. 油气田地面工程, 2012, 31 (04): 45-46.
- [5] 朱道平, 周汉林, 李世广. 松南气田天然气脱碳技术[J]. 油气田地面工程, 2013, 32(03): 54-55.
- [6] 康建邦, 王相平, 李金杰, 等. IGCC 电站脱硫系统 MDEA 溶液劣化问题研究 [J]. 煤化工, 2020, 48(06): 41-45+49.
- [7] Alnaimat F, Alhseinat E, Banat F. Electromagnetic separation of heat stable salt from gas sweetening amine [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 68: 256-268.

- [8] 颜晓琴, 李静, 彭子成, 等. 热稳定盐对 MDEA 溶液脱硫脱碳性能的影响 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39 (04): 294-296+303+268.
- [9] 贾正万, 占国仁, 陈进旺, 等. 利用电渗析法脱除胺液中热稳定盐的应用 [J]. 石油与天然气化工, 2018, 47 (06): 22-26.
- [10] 谢金秋, 陈绍凯, 朱海山, 等. 海上气田天然气脱碳工艺技术方案研究 [J]. 山东化工, 2022, 51 (10): 44-47+50.
- [11] 王仕伟. MEDA 溶液在线复活技术在脱硫装置的应用分析 [J]. 硫酸工业, 2016 (05): 69-72.
- [12] 李超, 林茂, 范宽, 等. 废 MDEA 溶液资源化回收利用研究 [J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(05): 34-38.
- [13] 李超, 赵赞立, 孙涛, 等. MDEA 溶液中热稳定盐和钠离子的脱除试验研究 [J]. 硫酸工业, 2021 (06): 12-15.
- [14] 陈庆华. 废 MDEA 溶液净化回收装置设计及应用 [J]. 广东化工, 2022, 49(03): 167-169.
- [15] 田宝成, 贾昌平, 杨军涛等. Box-Behnken 效应面法优化红旱莲总黄酮提取工艺的研究 [J]. 中成药, 2010, 32 (3): 389-392.
- [16] 申乃坤, 王青艳, 陆雁, 等. 响应面法优化耐高温酵母生产高浓度乙醇[J]. 生物工程学报, 2010, 26 (1): 42-47.