

天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾

——甲基二乙醇胺现居一支独秀地位

王开岳

中国石油西南油气田公司天然气研究院 四川 成都 610213

摘要:

简要回顾了天然气脱硫脱碳工艺的发展历程,评介了四大类工艺,尤其是胺法。20 世纪 80 年代获得工业应用的甲基二乙醇胺,尤其在我国,取得重大节能及经济效益,现处于一枝独秀地位。介绍了我国天然气净化厂使用的脱硫脱碳工艺结构及国外近期在甲基二乙醇胺领域取得的进展和获得的认识,提出了进一步研究的课题。

关键词:

天然气;脱硫脱碳;胺法;甲基二乙醇胺;发展进程

文献标识码:B

文章编号:1006-5539(2011)01-0015-07

0 前言

随着天然气在世界以及我国能源结构中地位的不断上升,天然气净化工业的地位也愈益重要。而在天然气净化所包括的脱硫脱碳、脱水、硫磺回收及尾气处理等各类工艺中,脱硫脱碳工艺又居于“龙头”地位,其重要性自不待言。

我国现代化的天然气脱硫脱碳工艺研发始于 1964 年,经过 40 余年的发展已取得巨大成就。本文拟对天然气脱硫脱碳的发展历程作简要回顾,并对胺法,尤其是甲基二乙醇胺(MDEA)法作重点评述,介绍我国天然气净化厂使用的工艺结构,国外在新世纪于 MDEA 领域内取得的进展和获得的认识,并提出了需要进一步研究的课题。

1 四大类脱硫脱碳工艺

天然气脱硫始于以黄土(沼铁矿)等天然矿物处

理,我国在 20 世纪 50 年代初,为了解决生产炭黑的原料天然气的质量问题,也曾建有黄土脱硫装置。

20 世纪 30 年代,国外使用有机醇胺作为脱硫脱碳溶剂的胺法工业化是天然气脱硫脱碳工艺的一大突破,它为天然气工业的加速发展和天然气的广泛利用起到了保驾护航作用。

20 世纪 50 年代至 60 年代以来,天然气脱硫脱碳工艺的广泛开发,逐步形成了如表 1 所示的化学类、物理类、化学物理类及生化类等四大类工艺。此中,化学类及物理类又可根据其脱除机制的不同而可分为若干小类,由此形成的脱硫脱碳工艺则有数十种之多,它们对不同的气质条件及工况有不同的适应性。

在四大类工艺中,化学类工艺,尤其是胺法居于主导地位;以砵胺法为代表的化学物理类工艺也有很好应用;物理类的几种工艺各有其适用的范围;生化

收稿日期:

2010-11-15

作者简介:

王开岳(1936-),男,江苏泰州人,教授级高级工程师,1957年毕业于北京石油学院人造石油专业,主要从事人造石油、天然气净化、天然气化工方面的研究。

表1 各类天然气脱硫脱碳工艺的特点

类别	脱硫脱碳物料	工艺名称	工作原理	主要特点	适应性
化学类	胺法 各种醇胺溶液	MEA法, DEA法, DIPA法, MDEA法, DGA法, SNPA-DEA, Flexsorb SE等	胺液具碱性,可在常温下与H ₂ S及CO ₂ 反应,然后升温降压再生,放出所吸收的酸气,溶液循环使用	净化度高,既可完全脱除H ₂ S和CO ₂ ,也可选择脱除H ₂ S,烃吸收少,脱有机硫效率不高,工业经验十分丰富	对不同天然气组成有广泛的适应性
	热钾碱法 加有活化剂的K ₂ CO ₃ 溶液	Benfield法, Catacarb, G-V, Flexsorb HP, 南化双活化剂法等	以热钾碱液在较高的温度下吸收酸气,然后降压再生放出酸气,碱液循环使用	在较高温度下吸收酸气,净化度不如胺法,能耗较胺法低	宜用于合成气脱除CO ₂
	直接转化法 含有氧载体的溶液	Stretford, Lo-Cat, PDS, SulFerox, Sulfint, CIP, 栲胶, FD等	以中性、微碱性或酸性溶液吸收H ₂ S,其中的氧载体可将其转化为元素硫,以空气再生溶液后循环使用	H ₂ S净化度高,将脱硫和硫回收联为一体,一般不脱除CO ₂ ,溶液循环量大,再生能耗低,有废液处理问题	适用于低H ₂ S含量的天然气脱硫,也可用于处理贫H ₂ S酸气
	非再生性方法 可与H ₂ S发生反应的固体或液体物料	海绵铁, CT8-4B, 氧化铁浆液, Chemsweet, Sulfa Treat, Sulfa-Scrub等	使用氧化铁、锌盐、三嗪等液体、固体或浆液与H ₂ S反应而将其脱除,反应产物废弃	脱除H ₂ S但不脱CO ₂ ,投资费用低,有废料处理问题	适于天然气潜硫量很低的工况
物理类	物理溶剂法 H ₂ S及CO ₂ 等有高溶解度而烃溶解度低的有机溶剂	Selexol, Flour Solvent, Rectisol, IFPexol, Purisol, Morphysorb, Crystasulf等	利用H ₂ S及CO ₂ 在溶剂中的高溶解度和烃的低溶解度而脱除酸气,通过降压闪蒸等措施析出酸气而再生,溶液循环使用	达到H ₂ S高净化度较困难,溶液负荷与酸气分压成正比,能耗低,有烃损失问题,溶剂较贵	适于天然气中酸气分压高且重烃含量低的工况
	分子筛法 13X、5A等类分子筛	—	利用分子筛吸附H ₂ S及有机硫,然后升温使之解析,分子筛床层切换使用	有很高的净化度,对有机硫特别是硫醇的脱除能力好,可同时脱水,再生气硫含量不均匀较难处理	适用于已脱除H ₂ S的天然气进一步脱除硫醇
	膜分离法 具有可将H ₂ S及CO ₂ 与CH ₄ 等烃类分离的薄膜	Prism, Gasep, Delsep, Separex等	利用酸气和烃类渗透通过薄膜性能的差异而脱除酸气,特别是CO ₂	难于达到高的净化程度,流程十分简单,能耗低但有烃损失问题	适于高酸气浓度的天然气处理,可作为第一步脱硫脱碳措施
	低温分离法 —	Ryan/Holmes	通过天然气的低温分馏而除去CO ₂ 及H ₂ S等, C ₄ ⁺ 添加剂用于防止固体CO ₂ 生成并解决C ₂ -CO ₂ 共沸问题	能耗高,但可将NGL回收和酸气分离融为一体,出多种产品	系为CO ₂ 驱油后的伴生气处理而开发的工艺
化学物理溶剂法	醇胺与物理溶剂组合的溶液等	Sulfinol-D, Sulfinol-M, Amisol等	在较高酸气分压下,溶液除化学性吸收酸气外,还有较高的酸气溶解度,降压升温使酸气解析,溶液循环使用	净化度高,具有高的脱有机硫效率,在高H ₂ S分压下能耗显著低于胺法,酸气烃含量高于胺法,溶液价格较贵	适用于天然气中有机硫需要脱除的工况,高酸气分压更有利,但重烃含量高时不宜使用
生化法	含有可促进溶液脱硫或溶液再生的细菌的溶液	Bio-SR, Shell-Paquas, DDS等	溶液吸收H ₂ S后,其中的细菌或将H ₂ S转化为元素硫或促进溶液的再生(以空气再生之),溶液循环使用	与直接转化法相比没有有机物的化学降解问题,不脱除CO ₂ ,需供营养料给细菌	尚待进一步发展,适于低H ₂ S含量的天然气脱硫

类工艺尚处于发展阶段,应用还不多。

而言,或就我国来说,胺法工艺均居于主导地位,胺法所处理的天然气量应占总处理量的80%以上。如加上也使用醇胺的砵胺法工艺,所占比例就更高了。

2 胺法工艺的发展

脱硫脱碳工艺虽然多种多样,但无论就世界范围

胺法在20世纪30年代工业化时,首先使用的是

三乙醇胺(TEA)。此后,一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)、二甘醇胺(DGA)及甲基二乙醇胺先后获得工业应用,TEA 由于反应速率低,分子量大反倒迅速退出了舞台。除这些醇胺法外,还开发出了胺分子结构中有位阻基团的位阻胺法。

除去使用醇胺的水溶液外,将醇胺与物理溶剂(如环丁砜)组合,形成了以砜胺法为代表的化学物理溶剂法,它们也有重要的特点和应用范围。

我国于 20 世纪 60 年代中期首先实现了 MEA 法的工业化,之后又迅速合成了环丁砜实现了砜胺型(MEA-环丁砜)以及 DIPA 法的工业应用。70 年代中

期,将砜胺型升级为砜胺型(DIPA-环丁砜)工艺。进入 80 年代,又因国内气田发展形势和国外发展趋势,实现了在天然气中 H_2S 和 CO_2 同时存在条件下可选择脱除 H_2S 的 MDEA 的工业应用。之后开发出既可选择脱除 H_2S ,又有良好脱有机硫能力的砜胺型(MDEA-环丁砜)工艺。

这些胺法和砜胺法的主要工艺特点见表 2。

3 MDEA 的脱颖而出

MDEA 作为一个在 H_2S 和 CO_2 同时存在下具有选择脱除 H_2S 能力的醇胺于 20 世纪 80 年代初在国

表 2 各种胺法及砜胺法的工艺特点

工艺	MEA	DEA	DIPA	MDEA	DGA	砜胺型 (Sulfinol- D)	砜胺型 (Sulfinol- M)
溶液浓度 / (%)	10~20	20~40	20~40	20~50	50~65	DIPA 30~50 水 15~20 余为环丁砜	MDEA 40~50 水 15~20 余为环丁砜
溶液酸气负荷 ^① /m ³ ·m ³	6~28	22~75	18~61	- ^②	16~52	30~98	- ^②
完全脱除 H_2S 及 CO_2	√	√	-	√ ^③	√	√	-
选择脱除 H_2S	-	-	√ ^④	√	-	-	√
脱除 CO_2	√	√	-	√ ^⑤	-	√	-
脱除有机硫	-	-	-	-	-	√	√
能耗	高	较高	较低	低	高	较低	低
酸胺变质 ^⑥	严重	较严重	较轻	轻	较严重	较轻	轻
溶液复活 ^⑦	需要	不能	可以	不需要	需要	可以	不需要
腐蚀	严重	较严重	较轻	轻	较严重	较轻	轻
烃溶解度	低	低	低	低	较低	较高 ^⑧	较高 ^⑧

注:①酸气负荷与溶液浓度、酸气分压及工艺条件有关;②选择性脱除 H_2S 工艺应当以 H_2S 负荷评价,其 H_2S 负荷高于常规胺法;③MDEA 可与其它醇胺组成混合胺法用于同时脱硫脱碳;④DIPA 在常压及低压下有一定的选择脱除 H_2S 能力;⑤活化 MDEA 法用于脱除 CO_2 ;⑥指因天然气中的 CO_2 、 COS 及 CS_2 所导致的醇胺变质情况;⑦MEA 溶液复活仅能回收热稳定盐中的 MEA, DIPA 及 DGA 变质物可复原为母体物质;⑧因环丁砜是抽提芳烃的优良溶剂,如天然气中含有芳烃则尤为严重

外获得工业应用,最初系着眼于以此解决进入克劳斯装置的酸气质量问题。

事实上, MDEA 的这种选吸能力早在 20 世纪 50 年代即已为实验工作所证实,但并未获工业应用,因为当时无此需求。

MDEA 在实现工业应用后,除去它的选吸能力,人们还发现了它优越的节能性质和低的腐蚀性,于是其体系和应用范围一再扩展。就溶液体系而言,除 MDEA 水溶液外,还有 MDEA 配方溶液、活化 MDEA 溶液、MDEA 混合胺溶液和 MDEA-环丁砜溶液等。至于其应用范围,使用不同的 MDEA 溶液,几乎可以完全覆盖整个天然气脱硫脱碳领域,而如表 3 所示。

4 目前 MDEA 一枝独秀

如前所述,我国 MDEA 的应用始于 20 世纪 80 年代中期,至 90 年代初,我国天然气净化厂只有四川的几套 MDEA 装置;然而据有关方面估算,采用 MDEA 所获得年增收节支效益超过两千万元。

我国由于天然气工业方面的后发优势,在发现 MDEA 的优良性能后即一再推广应用。截至 2010 年,在我国现有的天然气净化厂中,使用 MDEA 的脱硫脱碳装置占有绝对统治的地位,如表 4 所示。

从表 4 可见,在作者收集到的我国天然气净化厂总计 48 套脱硫脱碳装置中,以 MDEA 水溶液作为溶剂的装置有 36 套,加上其它使用 MDEA 混合溶剂的 8 套装置,合计有 44 套,占总套数的 11/12,使用

表3 MDEA溶液体系及其应用领域

体系	MDEA 溶液	MDEA 配方溶液	砵胺 - 型溶液	混合醇胺溶液	活化 MDEA 溶液
组分	MDEA 水	MDEA 水, 一种或几种添加剂	MDEA 环丁砵 水	MDEA DEA 或 MEA 水	MDEA 水 活化剂
商业牌号		CT8-5, YZS-93, SSH-1, Ucarsol HS-101, HS-102, HS-103, Gas/SpecSS, SS Plus等	Sulfinol- M	CT8-9	aMDEA
特点	选择性脱硫 能耗低	改善 MDEA 溶液的某些性能	选择脱硫, 良好的脱有机硫能力	有利于保证 H ₂ S 及 CO ₂ 净化度	低能耗的脱 CO ₂ 方法
应用领域	天然气、炼厂气、克劳斯尾气、酸气提浓等的选择脱硫	同 MDEA 溶液	天然气选择脱除 H ₂ S 及有机硫	天然气及炼厂气同时脱除 H ₂ S 及 CO ₂	天然气及合成气脱除 CO ₂
技术拥有者	天然气研究院, 荷兰 Shell 法国 SNEA 等	天然气研究院, Dow 化学, UCC 等	天然气研究院, 荷兰 Shell 等	天然气研究院, Dow 化学等	南化公司研究院, BASF 等

表4 MDEA在我国天然气净化厂中的应用

溶液	装置数	处理能力 /10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹	占总能力 (%)	工厂
MDEA	36	9 000	86.32	垫江、渠县、忠县、大竹、东溪、万州、磨溪、龙岗、荣县、隆昌、普光、利川、长庆一厂及三厂、塔中-1 等
MDEA 配方	4	940	9.02	长寿、长庆二厂、长岭
MDEA 混合胺	1	400	3.84	长庆一厂
砵胺 型	3	680	6.52	引进
MDEA 合计	44	10 020	96.10	
其它工艺	4	406	3.90	川西北、赤水、塔中-6
总计	48	10 426	100.00	

MDEA 的装置处理能力达到 10 020×10⁴ m³/d, 占总能力 10 426×10⁴ m³/d 的 96.10 %。

我国今后新建天然气净化厂, 用于脱硫脱碳, 如无特殊情况, MDEA 当是首选溶剂。

5 国外 MDEA 新进展及新认识

关于国外 MDEA 的使用情况, 未见有统计资料。据作者估计, 由于历史形成的脱硫脱碳工艺布局有它的相对稳定性, 国外 MDEA 的应用情况可能不如我国, 不像在我国这样居于强势地位, 但是在文献中也陆续可以见到有天然气脱硫脱碳装置由其它工艺改为 MDEA 的报道, 以下是进入 21 世纪后的两个改造实例。此外, 还有一些涉及 MDEA 体系的新认识。

5.1 DEA 改为 MDEA^[1]

这是一个目标并非“选吸”, 而是扩产并节能的改造案例。

伊朗 Khangiran 天然气净化厂脱硫脱碳装置有 5 系列生产线, 单套处理量 830×10⁴ m³/d, 压力 7.4 MPa, 进料气 H₂S 3.85 %, CO₂ 6.45 %, 原使用 DEA 溶液。净化气的质量指标为 H₂S < 4 ml/m³, CO₂ < 1 %。

后装置处理能力需增至 1 000×10⁴ m³/d, 经核算, 如仍使用 34 % DEA 溶液, 循环量需增加到 1 115 m³/h, 而装置的溶液循环泵以及冷换设备均无法承受而成为瓶颈。

于是考虑改造方案, 对可能使用的 MDEA 及 MDEA-DEA 体系进行了系统的模拟计算, 发现以 45 % MDEA 取代 34 % DEA 溶液用于处理 1 000×10⁴ m³/d 原料气可取得以下结果:

- 溶液循环量只需 875 m³/h, 较 DEA 少 21 %;
- 相应的装置处理能力上升 20 %;
- 蒸汽耗量为 95 t/h, 较 DEA 少 24.6 %;

于是, 工厂决定将第一套装置更换为 MDEA 运行, 其结果见表 5, 与模拟值接近而稍差一些, 可能模拟结果更理想化些。

运行 4 个月期间, 净化气 H₂S 含量 0.6~1.1 ml/m³, CO₂ 0.6 %~0.8 %, 均可达标。酸气 H₂S 浓度则由原来的 32.8 % 升至 36.4 %。

5.2 Sulfinol-D 改为 MDEA^[2]

这是一个目标着眼于降低酸气烃含量而进行改造并获得诸多效益的案例。

表5 DEA改为MDEA运行结果(处理量1 000×10⁴ m³/d)

	模拟数据		运行结果	
	DEA	MDEA	DEA	MDEA
溶液循环量 /m ³ ·h ⁻¹	1 100	875	1 115	885
蒸汽耗量 /t·h ⁻¹	126	95	140	115

加拿大 Burnt Timber 天然气净化厂有两套 Sulfinol-D 装置,一套处理量为 $184 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,后建的第二套为 $201 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,压力 5.8 MPa,进料气 H_2S 10.2%, CO_2 6.4%。由于酸气烃含量高达 2.5%,给后面的克劳斯装置带来许多麻烦,一级转化器入口过程气 CS_2 含量竟达 1.25%,从燃烧炉“穿透”的苯造成一级转换器的催化剂 6~9 个月即需要更换。

此外,由于气田变化,预期工厂进料气的 H_2S 浓度将逐步下降, CO_2 则上升。2005 年时 H_2S 10.1%, CO_2 8.0%,2020 年时 H_2S 降至 8.1%, CO_2 则上升至 10.2%。

经过认真研究和一系列模拟计算,工厂决定将第二套装置由 Sulfinol-D 改为 MDEA,第一套装置不动以保证出厂产品气的 CO_2 及总硫含量达标。

为此,第二套吸收塔拆去 7 块塔板,从 29 块减至 22 块,并在 18、16 及 14 层处增设贫液进料口。闪蒸罐因腐蚀严重而更换,考虑到闪蒸气量减少而改小了吸收段,溶液停留时间为 5 min。考虑到 MDEA 溶液较 Sulfinol-D 溶液易于发泡,增设活性炭吸附罐,负荷以溶液循环量的 5% 计。

改造后净化气 H_2S 含量为 $1.8 \text{ ml}/\text{m}^3$, CO_2 为 2.6%;当其余条件不变,吸收塔板从 22 块减至 14 块时,净化气 H_2S 为 $2.0 \text{ ml}/\text{m}^3$, CO_2 则上升至 3.9%。

Sulfinol-D 对 COS 及硫醇的脱除率分别可达 85% 及 80%;改为 MDEA 后,模拟计算的脱除率分别为 28% 和 37%,实际脱除率则分别是 26% 和 47%。当进料总有机硫为 $112 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时,净化气总硫为 $59 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。然而,后因井场注入含硫溶剂,使进厂原料气总有机硫升至 $199 \text{ mg}/\text{m}^3$,MDEA 装置的 COS 及硫醇脱除率分别仅有 8% 和 15%,至今问题还在研究中。

虽然就每 m^3 溶液而言,MDEA 的蒸汽耗量较 Sulfinol-D 多 25%,但由于前者的溶液循环量仅为后者的 60%,故实际蒸汽耗量下降 25%。

闪蒸气量从改造前的 $30\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 降至改造后的 $2\,000 \sim 4\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

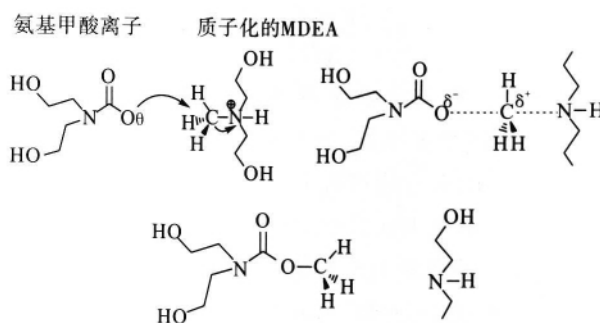
值得注意的是,改造后酸气 H_2S 浓度从原来的 58% 升至 70%,酸气烃含量则从 2.5% 降至 1% 以下。相应地,由于烃含量减少及燃烧炉温度升高,进入一级转化器的过程气 CS_2 含量从 1.25% 降至 0.23%。由于催化剂性能及有机硫转化的改善,从灼烧炉烟囱进入大气的尾气中总还原硫则从原来的 $600 \text{ ml}/\text{m}^3$ 降至 $100 \text{ ml}/\text{m}^3$,COS 及 CS_2 则从原来的 $130 \text{ ml}/\text{m}^3$ 及 $200 \text{ ml}/\text{m}^3$ 分别降至 $50 \text{ ml}/\text{m}^3$ 及 $16 \text{ ml}/\text{m}^3$ 。归结起来,第二套装置的硫收率从 95% 升至 96.9%。

5.3 一套 MDEA 装置无选吸能力的原因探讨^[3-4]

MDEA 是众所周知的具有优良选吸能力的溶剂,但是加拿大 Suncor's Simonette 天然气净化厂 MDEA 装置却产生了没有选吸能力的问题。

该厂进料气约含 H_2S 3%、 CO_2 2%,压力为 7.0 MPa,装置的 CO_2 共吸收率竟高达 90% 以上,根据装置的工艺条件,任何一个计算软件都得不到这样的结果。

经过加拿大女王大学学者的研究,初步认为这是由于溶液中含有 1.5% DEA 且过程中发生了如图 1 所示的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应,即双分子亲核取代反应所造成的。



DEA 的氨基甲酸甲酯 MDEA 去甲基形成的“假”DEA

图 1 MDEA 与 DEA 的双分子亲核取代反应

如图 1 所示,在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应过程中,质子化的 MDEA 中的“甲基”可转移形成 DEA 的氨基甲酸甲酯,此时 MDEA 成为去了甲基的“假”DEA,不稳定的“假”DEA 则能够吸收 CO_2 并且继续产生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应,从而形成一个串级过程而大量吸收 CO_2 。然而,进入再生塔在高温工况下,MDEA 又得以复原。

作者认为,这一假设可解释此 MDEA 装置无选吸能力的结果。

这是文献中首次报道 MDEA 装置无选吸能力的案例。此文提出的因 DEA 存在并发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的假设是否可以成立当然有待进一步的深入研究;但对于我们来说,值得警惕的是应注意购进的 MDEA 产品质量。

5.4 热稳定盐改善了 H_2S 净化度^[5]

在胺法装置中,由强酸与醇胺结合而在再生塔无法再生的热稳定盐是装置的一个麻烦,需定期除去。

然而,在上面提及的伊朗 Khangiran 厂却发现了一个有趣的现象。新的 MDEA 溶液投入装置后的净化气 H_2S 含量竟然随着运行时间的增加而有所改善,其原因则是溶液中的热稳定盐含量增加了。为予证实,它们利用该厂有多套装置的便利条件,以第四套及第五套装置进行了对比试验。前者使用新溶液,其热稳定盐含量为 0.39%;后者为已运行一年的溶液,热稳

定盐含量为 1.11%。在完全相同的工艺条件下(包括处理量、气液比、贫液温度、重沸器蒸汽量等等)运行一周,新液的净化气 H₂S 含量 3 ml/m³ 左右,而旧液则是 1 ml/m³ 左右。从而确认了溶液中热稳定盐的存在改善了 H₂S 净化度。

此点从理论上亦可获得合理的解释。众所周知, MDEA 与 H₂S 发生的反应系质子反应,即



式中:R₃N 代表 MDEA。

相应地,此反应的平衡常数则有

$$K = \frac{[R_3NH^+][HS^-]}{[R_3N][H_2S]}$$

随着溶液中热稳定盐的积累,相应地溶液中 R₃NH⁺ 离子的浓度增加;当溶液再生时,化学平衡将决定 HS⁻ 离子的浓度相应降低,亦即导致贫液中的 H₂S 含量降低。贫液 H₂S 含量的降低自然有利于吸收塔顶的平衡而获得更低 H₂S 含量的净化气。

实测数据也表明,MDEA 溶液运行初期的贫液 H₂S 含量约为 0.025 mol/mol,运行 6 个月后,此值降至 0.020 mol/mol。

不过,当热稳定盐含量较高时,溶液中的有效 MDEA 浓度随之显著下降,情况可能会有所不同。

6 尚待研究解决的问题

20 世纪 80 年代以来 MDEA 的广泛应用使天然气脱硫脱碳工艺上了新的台阶,尤其在我国更是取得了重大的节能和经济效益,但也还需要进一步发展和加深对它的认识。

a)前面提到的加拿大 Simonette 工厂 MDEA 装置 CO₂ 共吸收率超过 90% 的问题,其原因尚待进一步的研究认定。

国内学术机构亦可据此深入研究。

b)如何进一步提高 MDEA 体系的选吸能力。目前工业装置的 MDEA 体系的 CO₂ 共吸收率一般均不低于 20%。如果工业实践需要更好的选吸能力,即使得 CO₂ 共吸收率降至 20% 以下,甚至 10% 以下,有必要作进一步的研究探索。

(a)在溶液组成方面,加入一些添加剂,例如有专利加入磷酸,可降低 MDEA 溶液的 pH 值从而降低 CO₂ 共吸收率。但此举实际形成热稳定盐,不仅降低了溶液的有效胺浓度,还带来其它一些副作用,似乎不甚可取。

(b)在吸收设备方面目前所做的工作还很少,这方面应当说还有颇大潜力。

有研究指出,采用三级静态混合器可在保证净化气 H₂S 含量达标条件下,其 CO₂ 共吸收率仅有 2%,图 2 系其示意图^[4]。

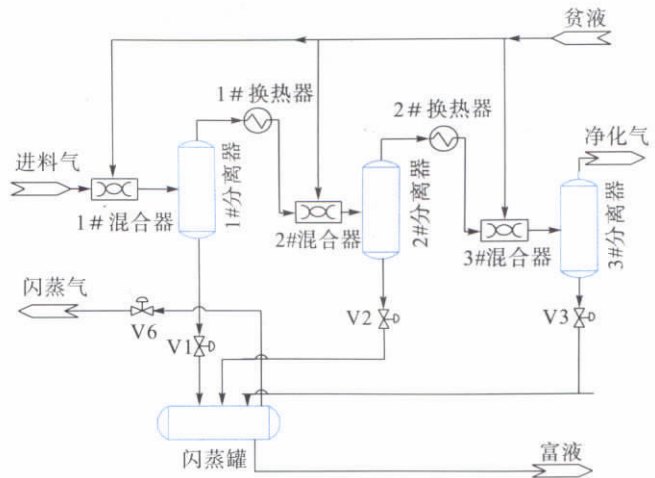


图 2 三级静态混合器 MDEA 选择脱硫流程图

MDEA 脱除 H₂S, 就化学反应而言大体上是由热力学平衡决定的;而它与 CO₂ 的反应则处于动力学控制范畴。因此保证 H₂S 的脱除达到平衡条件而尽可能缩短气液接触时间可以减少 CO₂ 的吸收而改善其选吸结果。

静态混合器系气液并流设备,通常它并不适用于像醇胺脱除 H₂S 这类平衡性的过程,而常用于像 Lo-Cat 法这类直接转化的不可逆过程。但其接触时间短可大大减少 CO₂ 的吸收,为保证 H₂S 的脱除可使用多级静态混合器而如上所述。

国内似可在此方面开展研究。

c)如何改善或解决 MDEA 体系脱有机硫,特别是 COS,是摆在我们面前亟待解决的课题。

我国川东北地区出现了高 H₂S, 高 COS 含量的天然气田。前面提及,MDEA 溶液的 COS 脱除率一般不超过 30%;使用砷胺型溶液可大幅提高 COS 脱除效率。作者过去曾估计可望达到 85%^[6],胡天友等的实验结果表明,COS 脱除率在 70%~84% 之间^[7-8]。

为了解决净化气总硫含量达标问题,我国近期建成投产、使用 MDEA 法的中石油龙岗净化厂和中石化普光净化厂都不得不将脱硫脱碳装置设定为两段,即粗脱和精脱,而在两段之间,即粗脱硫后安排了 COS 水解段。由于水解在高于 200℃ 的条件下进行,气流不得经历粗脱后升温水解 COS 再降温进入精脱硫段的过程。热流的反复变化不仅增加了设备投资也降低了能源利用效率。然而,这是不得已的。

(a)虽然就热力学而言升高温度对 COS 水解的平衡是不利的,但却可大大提高其水解速率,此点宜对

MDEA 及其他体系展开系统研究,如效果良好,则脱硫脱碳可分设高温及低温段。

文献数据表明,甲基-乙醇胺(MMEA)有很好的 COS 脱除能力。在较高的温度下,其效率不仅可以大大优于 MDEA,也优于 MEA 和 DEA^[6],值得予以注意。

(b)另一个途径是开发出一种常温水解 COS 的固体催化剂,如能成功,至少可避免粗脱硫段和精脱硫段之间热流的反复转向而节省投资并降低能耗。

总之,如果需要更高的 COS 脱除效率,还能有何措施,值得进一步研究。

致谢:李志良高级工程师为作者提供了国内新建净化装置的有关情况。

参考文献:

[1] Amiri S. Converting to a Tertiary Amine Upsweetening Capacity

at an Iranian Gas Facility [J]. Hydrocarbon Processing,2008;87 (1),47-49.
[2] Grant J. Solvent Conversion at Canadian Plant Hikes Sales Gas, Cuts CO₂, Semissions[J]. Oil Gas J,2007,50-64.
[3] Lata E. Canadian Experience Shows Actual Operations Needed to Guide Choice of Amine Simulator[J], Oil Gas J,2009,48-55.
[4] Lata E. Low CO₂ Slip in High-pressure MDEA Systems Investigated[J]. Oil Gas J,2009,58-63.
[5] Zarrabi S. Heat-stable Salts Reduce H₂S Leaking from Amine Absorbers[J]. Oil Gas J,2007,58-60.
[6] 王开岳. 天然气中 COS 的脱除 [J]. 石油与天然气化工, 2007,36(1):28-36.
[7] 胡天友. 环丁砜-甲基二乙醇胺溶液脱除高酸性天然气中 H₂S、CO₂ 及有机硫实验研究 [J]. 石油与天然气化工, 2009,38(3):207-211.
[8] 郭子龙,黄朝齐. 大竹天然气净化厂建设优化及存在问题分析[J]. 天然气与石油. 2009,27(6):33-37.



(上接第 8 页)

线的临县压气站将被迫停机,榆林压气站至阳曲压气站的全部管道停运,只能运行陕京二线的兴县压气站。陕京二、三线的最大通过能力为 185×10⁸ m³/a,仅为总设计输量 57.8%,停输气量占总输量的 42.2%,对陕京二、三线的输量及下游用户影响很大。

b)陕京三线和二线进行阀室跨接:陕京三线的临县压气站可不关闭,榆林压气站至阳曲压气站的部分管道可继续使用。陕京二、三线的最大通过能力为 255×10⁸ m³/a,占总设计输量 79.7%,停输气量占总输量的 20.3%,大大减少了事故工况对下游用户的影响。

5 结束语

a)陕京三线设计优化:既要考虑本工程工艺方案最优,同时兼顾与已建管线构成输气系统运行的可靠性和经济性。设计推荐陕京三线与陕京二线站场尽量合并建设,节约工程建设费用;并在适当位置的阀室进行跨接,增加了天然气调配的灵活性,大大提高了陕京输气系统的事故应急能力。

b)陕京输气系统联合运行优化:陕京三线与陕京二线作为同压力并行管道,在满足向下游用户供气需求的条件下,设计中推荐两条管道采取部分联合运行的方案,节省运行费用高达 9 361 万元/a,最大限度实现节能减排;同时,还将陕京一线的输量与陕京二线、三线的输量进行整合,使整个陕京输气系统能耗最低。

参考文献:

[1] 任启瑞,陈凤,孙在蓉. 输气工艺系统优化设计[J]. 天然气与石油,2007,25(6):1-7.
[2] CHNП 2.05.06-85,干线管道设计规范[S].
[3] ОНП 51-1-85,干线输气管道工艺设计规范[S].
[4] GB 50251-2003,输气管道工程设计规范[S].
[5] 宋德琦,苏建华,任启瑞,等. 天然气输送与储存工程[M]. 北京:石油工业出版社,2004.
[6] 章申远. 天然气长输管道工程设计[M]. 北京:石油大学出版社,1995.

ABSTRACT: Introduced is the structure of the Sebei–Ningxia–Lanzhou gas pipeline system, simulated and analyzed are two kinds of main failure working conditions of the system by using the SPS software and simulation results show that failure of the gas compressor stations closer to the terminal station has larger and faster effect on the system and reliability of the system will be improved if gas supply pressure of the terminal station is increased properly in normal working condition. Also, failure of the single pipelines closer to the terminal station has larger and faster effect on the system. Therefore, special patrol and maintenance shall be conducted to those important sections in order to ensure that the whole gas pipeline system operates safely and smoothly.

KEYWORDS: Sebei–Ningxia–Lanzhou; Natural gas; Gas pipeline; Failure; Analysis

OIL AND GAS TREATING AND PROCESSING

Review on Development Process of Gas Desulfurization and Decarburization Technique

— Methyldiethanolamine (MDEA for Short) Outshines Others

Wang Kaiyue (PetroChina Southwest O&G Field Company Natural Gas Research Institute, Chengdu, Sichuan, 610213, China) **NGO, 2011, 29(1): 15–21**

ABSTRACT: Reviewed is the development process of gas desulfurization and decarburization technique briefly and evaluated are four kinds of techniques, especially amine process. In the 1980s of last century, MDEA has been applied in industry. Particularly in China, significant energy conservation and economical benefits have been obtained in its application and it has outshined others. Described is the technical structure of desulfurization and decarburization technique applied to natural gas purification in China and progress of MDEA application in the world for recent years and subjects are put forward for further research.

KEYWORDS: Natural gas; Desulfurization and decarburization; Amine process; MDEA; Development process

Performance Assessment on Gas Purification Unit and Sulfur Recovery Rate Calculation

Cen Zhaohai (PetroChina Southwest O&G Field Company Development Department, Chengdu, Sichuan, 610051, China) **NGO, 2011, 29(1): 22–24**

ABSTRACT: Sulfur recovery rate is one of important indexes in natural gas purification unit performance assessment. Rational selection of R value calculation method is critical to obtain accurate sulfur recovery rate data. Comparative analysis is conducted on different R value calculation methods according to relevant data obtained in natural gas purification unit performance assessment of certain gas treatment plant and analysis results show that sour gas and air flow or carbon balance shall be firstly applied to calculate R value in order to get accurate sulfur recovery rate.

KEYWORDS: Natural gas purification plant; Purification unit; Performance assessment; Sulfur recovery rate; R value calculation

Discuss on Helium Extraction Technology in Certain Large Gas Treatment Unit

Zhong Zhiliang, He Jun, Wang Hongwei, Long Zengbing, Song Guanghong (China Petroleum Engineering Co., Ltd. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610017, China) **NGO, 2011, 29(1): 25–28**

ABSTRACT: Briefly introduced is the purpose of helium and main techniques applied at present in helium extraction from natural gas at home and abroad. Taking raw natural gas from gas field A and B in certain region as the research object, discussed is the natural gas treatment scheme and analyzed is the key technique applied in natural gas treatment. Process calculation results show that C^+ recovery rate of this scheme can reach 94% and helium recovery rate can reach more than 98% and better good economic benefits can be obtained.

KEYWORDS: Helium extraction; Helium concentration; Light hydrocarbon recovery; Natural gas liquefaction