

MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验

四川石油管理局 天然气研究所
川东净化总厂

执笔 王开岳*

内容提要 在川东净化总厂垫江分厂第一套脱硫装置上进行了MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验:当单套处理量为 $135 \times 10^4 m^3/d$ 、压力为4MPa、R为7~10时,酸气中 H_2S 浓度不低于20%,净化气质量稳定合格。这既满足了后续的分流法克劳斯装置对酸气质量的要求,又显著降低了装置消耗及天然气加工损耗,取得了较大的经济效益。

为了给低 H_2S 、高 CO_2/H_2S 比天然气提供一个合适的处理方法,在对MDEA水溶液的实验室研究¹和常压下选择脱除 H_2S 工业试验的基础上,建立了一套MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的中试装置,取得了满意的结果²。

川东净化总厂垫江分厂在引进装置投产后改为处理低含硫天然气,仍沿用DIPA-环丁砜溶液,原直通法克劳斯装置无法运行,为此正在建设一套分流法克劳斯装置。但在当前所处理的气质条件下(原料气 CO_2/H_2S 比为7~10),如不采取措施,该装置建成后也难以投产。根据所作的预评价,如把脱硫装置由砜胺法改为MDEA压力选择法,不仅可解决面临的困难,且可能获得可观的经济效益。

经过中试结果的评审,决定用垫江分厂的第一套脱硫装置进行MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验。工业试验基本重复了中试结果,这不仅为垫江分厂及在建渠县分厂提供了技术、经济较为优越的脱硫方法,并在气体净化领域内为我国增添一项新工艺,提高了我国气体净化的工艺水平。

试验装置

1. 装置沿革

垫江分厂脱硫装置共三套,原设计以MEA-环丁砜溶液处理高含硫天然气,单套处理能力为 $125 \times 10^4 m^3/d$,1973年建成投产,1975年进行了脱有机硫试验,通过调整操作条件保证净化气总硫不高于250mg/ m^3 。

1976年装置溶液更换为DIPA-环丁砜溶液,取得了显著效益。1977年为了降低酸气烃含量,采取了变动富液流程等措施。

总厂引进装置于1981年投产后,垫江分厂改为处理低含硫天然气,仍沿用DIPA-环丁砜溶液。

2. 装置工艺流程

装置工艺流程示于图1。

试验前,装置除在吸收塔10层及15层塔板处利用人孔盖增加了贫液入口,增添了一个溶液配制罐,并与第二、三套脱硫装置严格隔断外,余无变动。

应当指出,装置原设计处理高含硫气,溶液循环量大,现处理低含硫气并使用

* 参加试验研究的有张建华、罗鉴生、康中议、熊江、李德权、任义陶、黄树成、史常模、罗斌等同志

值, S_2 则反映了富液中 H_2S 及 CO_2 量的比值。

$$S_1 = \frac{\eta_s}{\eta_i}$$

$$S_2 = \frac{[\alpha_s]_{\text{富}}}{[\alpha_c]_{\text{富}}}$$

上列公式中的符号说明如下:

$[CO_2]$ 及 $[H_2S]$ 为 CO_2 及 H_2S 浓度, 下标原、净、酸分别为原料气、净化气及酸气, 除 $[H_2S]_{\text{净}}$ 为 mg/m^3 外, 其余均为%; 下标贫、富分别为贫液及富液, g/L 。

R —原料气 CO_2/H_2S , 分子比;

α_s —液相 H_2S 浓度, $mol H_2S/mol$ MDEA;

α_c —液相 CO_2 浓度, $mol CO_2/mol$ MDEA;

η_s — H_2S 脱除率, %;

η_c — CO_2 共吸收率, %;

S_1 —选择性因子 (1);

S_2 —选择性因子 (2)。

试验结果

试验的主要目标是在保持净化气质量稳定合格 ($H_2S < 20 mg/m^3$ 等) 的前提下获得尽可能高的选择性, 因此考查了一些操作参数与净化气 H_2S 含量及选择性因子的关系。由于装置首先要保证生产任务的完成, 加之装置本身因气质及净化方法变化导致内部能力不协调, 因此, 试验过程中操作参数的变动范围及稳定性均受到限制。

试验期间, 吸收塔压力为 $3.6 \sim 4.1$ MPa, 装置处理量为 $110 \sim 160 \times 10^4 m^3/d$, 溶液浓度为 $40 \sim 43\%$ (重), 原料气 CO_2/H_2S 比为 $7 \sim 10$, 温度为 $20 \sim 30^\circ C$, 贫液温度为 $35 \sim 40^\circ C$, 吸收塔板数除特别说明外均为 15 层。

1. 气液比与 $[H_2S]_{\text{净}}$ 及选择性因子的关系

在实际操作中, 气液比是影响吸收结果和过程经济性的主要因素, 故着重考查了它对于 $[H_2S]_{\text{净}}$ 及 S_1 、 S_2 的影响。

从图2可见, $[H_2S]_{\text{净}}$ 随气液比上升而增加, 但在试验的原料气质及工艺条件下, $[H_2S]_{\text{净}}$ 均小于 $20 mg/m^3$ 。

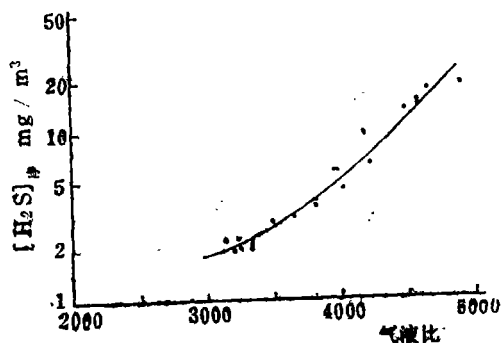


图2 净化气 H_2S 含量与气液比的关系

图3说明, 在较高的气液比下操作可获得较好的选择性。当气液比由 2500 增到 5000 时, S_1 由 1.9 增到 3.8 左右, 而 S_2 由 0.28 增到 0.53 左右, 几为一倍。

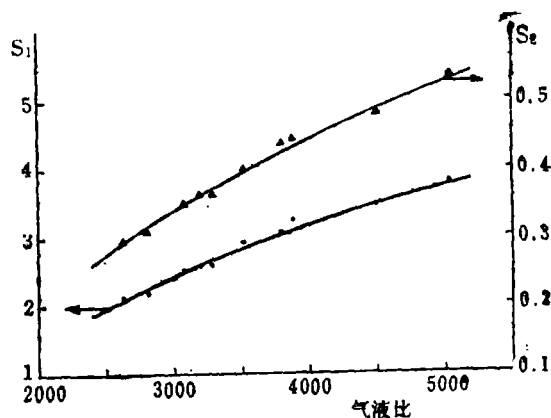


图3 气液比对选择性因子的影响

2. 吸收塔板数与 $[H_2S]_{\text{净}}$ 及选择性因子的关系

为了既保证净化气质量合格, 又有较好

的选择性,吸收塔板数的选择是重要的,为此,进行了贫液分别从20、15及10层塔板入塔的试验。

图4给出了 S_1 与塔板数的关系,正如所预期的,不能在何种气液比下,选择性总是随所用的塔板数增多而下降。

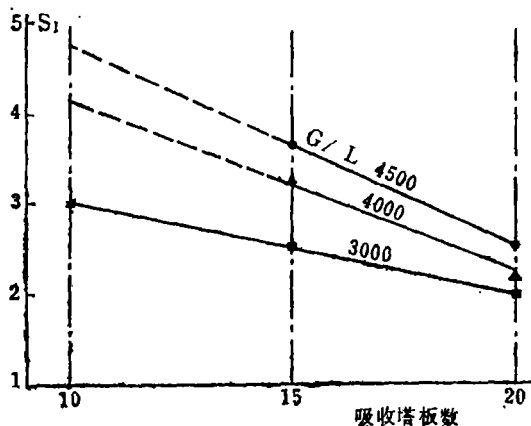


图4 吸收塔板数对选择性因子的影响

图5给出了 $[H_2S]_{\text{净}}$ 与塔板数的关系,如图所示,它呈现出一种较复杂的情况。以15层与20层塔板比较,当气液比较低时,贫液从15层入塔所获 $[H_2S]_{\text{净}}$ 高于20层;但在较高的气液比下,贫液从20层入塔所获 $[H_2S]_{\text{净}}$ 却高于15层。这就说明,对于选择脱除 H_2S 过程,即使从保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 合格的角度而言,也不能笼统地认为吸收塔板数的增加总

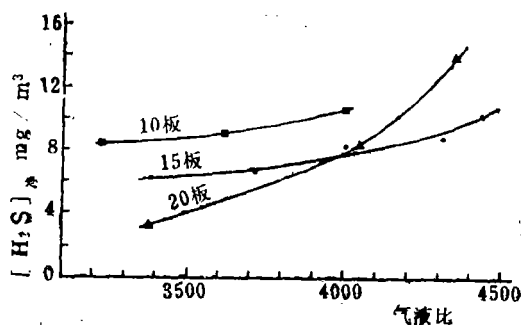


图5 吸收塔板数对净化气 H_2S 含量的影响

是有利的。这可能是选吸过程有别于非选吸过程的一个重要差别,值得今后进一步研究。

究其原因,看来是由于在不同的塔板数及负荷下, CO_2 吸收量的不同引起塔底富液 H_2S 平衡程度变化,这又导致塔板上 H_2S 吸收推动力改变,从而产生了图5的这种转折现象。

3. 原料气 CO_2/H_2S 比变化对选择性因子的影响

在试验期间,装置处理的原料气质因处理量浮动而有所变化, CO_2 含量基本稳定, H_2S 含量的变化导致原料气 CO_2/H_2S 比变化。在这 CO_2 分压大体不变的情况下,如图6所示, S_1 值也大体恒定,但 S_2 值却随 R 值上升而急剧下降,反映出酸气质量变差,但即使在 $R=10$ 的条件下, $[H_2S]_{\text{酸}}$ 也仍然在20%以上。

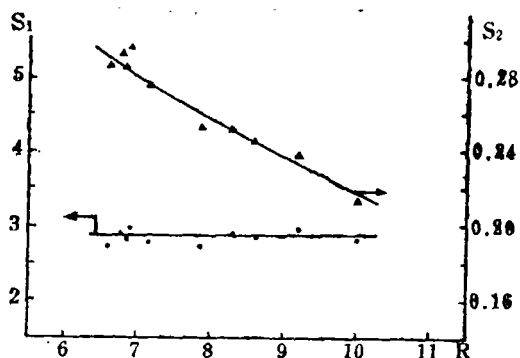


图6 原料气 CO_2/H_2S 比对选择性因子的影响

4. 蒸汽用量与贫液质量、 $[H_2S]_{\text{净}}$ 的关系

贫液质量对保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 合格具有关键作用,而再生的蒸汽用量又直接涉及贫液质量能否得到保证。

图7反映了在气液比适当的条件下净化气 H_2S 含量与贫液 H_2S 含量间的关系。可见,在试验条件下,为了保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 不高

于 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ，贫液的 α_s 值不应超过 $0.003\text{mol}/\text{mol}$ 。

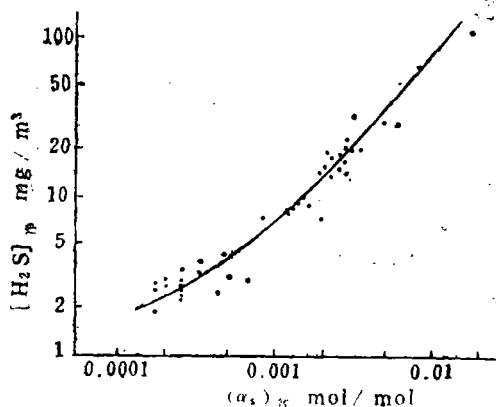


图7 净化气 H_2S 含量与贫液 H_2S 含量的关系

图8给出了以 kg 蒸汽/ m^3 循环溶液计的蒸汽用量与贫液 H_2S 含量的关系。可见，在蒸汽用量为 $120\text{kg}/\text{m}^3$ 时， α_s 即已低于 $0.002\text{mol}/\text{mol}$ ，当蒸汽用量超过 $150\text{kg}/\text{m}^3$ 时， α_s 值可低于 $0.001\text{mol}/\text{mol}$ 。

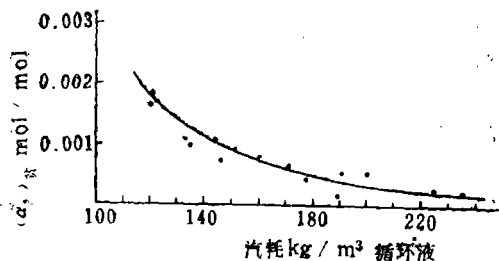


图8 贫液 H_2S 含量与汽耗的关系

5. 试验期间测定的其他数据

(1) 净化气总硫含量。如表1所示，MDEA水溶液的脱有机硫能力较DIPA-环丁砜溶液略差一些；但由于原料气有机硫含量本来不高，所以满足管输要求（总硫 $<250\text{mg}/\text{m}^3$ ）是不成问题的。

(2) 净化气胺含量。按蒸汽压计算，净化气中气相MDEA含量应小于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，在分析室内连续取样的实测值在 $4\sim 10\text{mg}/\text{m}^3$

装置净化气总硫含量 表1

装置	1		2		3
方法	MDEA		砒 胺		砒 胺
时 间	22/10	28/10	22/10	28/10	22/10
总 硫 mgS/m^3	42	54	39	39	38
处理量 $10^4\text{m}^3/\text{d}$	142.5	132.3	87.5	67.1	84.2
循环量 m^3/d	15.8	14.1	42.4	32.4	67.7
气液比	3758	3910	860	865	518
吸收塔板数	15	15	20	20	20

之间。

(3) 再生塔段的解吸率。通过贫液、半贫液及富液的分析算得 H_2S 及 CO_2 在再生塔段的解吸率均超过99%，说明MDEA溶液易于再生，保证贫液质量较易。

(4) 闪蒸气中酸气含量。在闪蒸温度 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 及未注贫液洗涤的条件下，闪蒸气中 H_2S 含量在1%左右， CO_2 在4.5%左右。

闪蒸气量未能测定，预期将比使用砒胺液时大幅度下降。

(5) 溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量。在溶液储罐等未使用惰性气保护的情况下，运行980小时的溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量为 $0.043\text{g}/\text{L}$ 。

讨 论

1. 工业试验结果与中间试验结果的比较
和中试比较，工业试验所得到的选择性稍差，究其原因，如表2所示，有多方面的因素，包括吸收温度较高，溶液浓度较低、气液接触时间较长及塔板型式不同等。然而，工业试验所得的酸气质量是令人满意的，但由于总包酸气负荷的限制，较差的选择性使工试可操作的气液比要低于中试。

2. 与国外结果比较

国外有一些MDEA压力选吸装置，但文献报道的数据不多，而与本试验条件相近

工试与中试选吸结果及条件比较 表 2

装 置	工试	中 试			
塔板型式	浮阀	筛 孔			
气 液 比	3750	3750			
溶液浓度 %	41	45	45	30	
溶液循环量 m ³ /h	15	0.2	0.4	0.4	
平均塔温 ℃	32	21	26	24	
气液接触时间 s	0.45	0.24	0.12	0.12	
塔板总液层高度 m	0.75	0.42	0.42	0.42	
溶液板上停留时间 min	4.5	9.3	4.6	4.6	
S ₁	3.1	3.3	3.9	2.9	
S ₂	0.44	0.43	0.58	0.35	

而可资对比的数据就更难找到。表3列入了几组对比数据,其中第二列数据系预期值,据称因采用专利溶液、贫液在吸收塔分段进料及特种吸收塔板而可获得较好的选择性,但尚无工业数据验证。第三、四列数据的选择性均较本试验为差。

本试验与国外结果比较 表 3

数据来源	本试验	[9]*	[10]	[11]
压力 MPa	4.0	3.45	4.1	5.5
R	10	5.4	11.4	700
S ₁	3.0	6.7	1.7	2.1

*预期值

应当指出,通过中试及工试,我们取得了一些难以从文献获得的认识,例如:图4所示,在较高的气液比下,贫液于20板入塔所得净化气质量($(\text{H}_2\text{S})_{\text{净}}$)反而不如15板入塔;如图3所示,对于一定组成的溶液,随气液比升高(即酸气负荷增加)而选择性改善等。

3. 垫江分厂脱硫装置可以采用“三合一”流程

考虑到垫江分厂脱硫装置因原料气质及脱硫方法的变化,溶液循环量降至设计值的1/5,吸收塔后的闪蒸、换热及再生系统均处于低负荷运行,可将三套吸收塔的富液并入一套内闪蒸、换热、再生,简称为“三合一”流程,“三合一”流程与原设计的闪蒸、换热及再生系统的负荷对比示于表4

负 荷 对 比 表 4

方 法	原设计(单套)	“三合一”
溶 液	MEA-环丁砜	MDEA
溶液循环量	1	0.6
闪蒸气量	1	0.4 (预计)
酸 气 量	1	0.5
贫富液换热器热负荷	1	0.7
贫液冷却器热负荷	1	0.7
酸气冷凝器热负荷	1	0.5

采用“三合一”流程可以简化操作、减少溶剂投料量、降低能耗及溶剂消耗,取得更好的效益。

4. 经济效益

当脱硫装置以砷胺法处理原料气时,为了解决酸气处理问题,必须新建一套酸气提浓装置。而改为MDEA压力选吸法运行后,酸气即可直接进入回收装置生产硫磺,这就可以节省酸气提浓装置的投资及操作费用;此外,脱硫装置亦可因能耗、溶剂消耗及天然气加工损耗的下降而获得重要经济效益。如表5所示,当以MDEA压力选吸法代替砷胺法并采用“三合一”流程时,预期可获得的增收节支总效益为装置使用砷胺法脱硫时消耗费用的1.38倍。

砷胺法改为MDEA压力

选吸法经济效益

表 5

方 法	砷胺法(三套)	MDEA (“三合一”)
脱硫装置年消耗费用	-100	-45
提浓装置年操作费用	-22	0
加工损耗下降效益	0	+61
合 计	-122	+16

结 论

在垫江分厂第一套脱硫装置上进行的MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验表明,在处理量 $135 \times 10^4 m^3/d$ 、吸收压力 $3.6 \sim 4.1 MPa$ 、气液比 $3500 \sim 4000$ 、15层吸收塔板、蒸汽量 $200 kg/m^3$ 循环液的条件,当原料气 CO_2/H_2S 分子比为 $7 \sim 10$ 时,净化气质量稳定合格,酸气中 H_2S 浓度达到

$25 \sim 20\%$ 以上,可满足分流法克劳斯装置对酸气质量的要求。而且,与砷胺法相比,能耗、溶剂消耗及天然气加工损耗均有显著下降,可取得较大的增收节支效益。

参 考 文 献

- [1] 四川石油管理局天然气研究所 尾气组
“甲基二乙醇胺水溶液选择性脱除 H_2S 的研究”
《石油与天然气化工》 1983年 第4期 第1~9页
 - [2] 四川石油管理局天然气研究所四室、“川东脱硫总厂甲基二乙醇胺水溶液压力下选择性脱除 H_2S 中间试验总结”《石油与天然气化工》 1987年 第2期第1~8页
 - [3] K.F. Butwell, Oil Gas J., 79 (23) P142~147, 1981
 - [4] L.S. Reid, Oil Gas J. 76 (30), P46~49, 1978
 - [5] G.R. Daviet et al, Hydrocarbon Proc, 63 (5), P79~82, 1984
- (本文收到日期 1987年5月2日)

为生产经营消费服务的权威性实用工具书 《中国报纸杂志广告指南》即将出版紧急预订

为了彻底解决人们登广告难及效益不高的问题,沟通生产经营消费者与广告经营单位的渠道。在国家工商行政管理局广告司指导下,由仇天喜编写的大型信息工具书《中国报纸杂志广告指南》,今年十月由陕西人民出版社出版,公开发行。这套书详细介绍了《人民日报》等全国1200种(报刊各600)中央级、部省、地市级主要报刊的级别版面规格宗旨任务、栏目内容、读者对象,每期发行量(以今年4月为准)、广告收费标准(以今年9月份为准新价目)、刊登广告手续、报刊社地址、开户银

行、帐号、联系人及国内外广告范文、广告写作技巧等。集服务、实用、趣味于一体,是生产经营、消费者的挚友,也是图书馆、资料室、出版、新闻、宣传部门必备的工具书,全书约81万字,大32开本,每套定价9元,另加邮费0.90元。在出版印数已经确定后,二十七个省、市一百多家报纸详细介绍了本书,由于一次性印刷,社会需求量过大,我们按收款先后供书,预售完为止。欢迎预订,订不上者,及时退款。需者请直接汇款与陕西省西安市新民街新华社陕西分社院内秋天天联系。

Way for Raising Capacity of Water Withdrawal by Gas Lift and Application of WQ-1 Inverse Lift Working Barrel

In view of adaptability and effectiveness of the technology of water withdrawal by gas lift for the flooded wells with low pressure and high permeability in Weiyuan Field Gas and through use, improvement, comparison and analysis, the article demonstrates that the WQ-1 inverse lift working barrel and relevant inverse lift system is a new gas lift technology having a large capacity of water withdrawal and more mobility and universality.

Zhang Deshan

STORAGE /TRANSPORTATION / SURFACE CONSTRUCTION

Design and Trial-Manufacture of GY-82 Superhigh Pressure Vessel

From material selection, structure, calculation, manufacture and detection etc., the design and trial-manufacture of GY-82 superhigh pressure vessel are more comprehensively summarized in this paper. It can give a reference to the departments of designing, manufacturing and detecting the single-layer integral forging superhigh pressure vessel.

Liu Laifu

CAS PROCESSING AND UTILIZATION

Industrial Test of Selective Removal of H_2S by Using Aqueous MDEA at Pressure

The industrial test of selective removal of H_2S by using aqueous MDEA at pressure had been done on the first desulfurizing unit at Dianjian Branch of Chuandong Natural Gas Purificating General Plant. When the handling capacity in one unit is $135 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, pressure 4 MPa and R 7-10, the concentration of H_2S in sour gas is not less than 20% the quality of purified gas is stable and up to standard, and so it not only satisfies the quality requirement of sour gas for the succeeding split-stream Claus unit but also obviously reduces the consumption of the unit and the loss of natural gas processing, obtaining more economic benefit.

Wang Kaiyue

Experimental Research on Low Temperature Gas-Liquid Phase Equilibrium of Helium-Containing Natural Gas

In order to determine the data of low temperature gas-liquid equilibrium of helium-containing natural gas, a set of feasible experiment unit is set up and the data measured from which can provide a reliable basis for low temperature engineering design calculation of helium-containing natural gas and new product development.

Yao Renzhi