



# 甲基二乙醇胺水溶液压力下 选择性脱除硫化氢

陈 赓 良

(四川石油管理局天然气研究所)

从七十年代后期以来,甲基二乙醇胺(MDEA)法选择性脱硫工艺在工业上的应用日益普遍,成为气体净化工业上节能的重要手段之一<sup>[1]</sup>。从当前国内外的情况看,MDEA法选择性脱硫工艺主要应用于三个领域:一是克劳斯法装置原料酸气的提浓;二是在斯科特法(SCOT)尾气处理工艺上取代二异丙醇胺(DIPA)溶液;三是处理含硫天然气(包括炼厂气),使之达到管输或其他应用所要求的标准。前两个领域的应用其实质是相同的,都是在常压下提浓酸气,南京化工研究院和四川石油管理局天然气研究所分别进行过中试和工业性试验,取得了一些经验。第三个领域内的应用是在压力下选吸 $H_2S$ ,不仅要求高的选吸效率,对净化气的质量指标也要严格要求,涉及的设计和操作系统有所不同。目前国内尚未开展这方面的工作,国外发表的中试或工业性试验数据也比较零星。然而就工业应用而言,开发MDEA法压力下选吸 $H_2S$ 的工艺则颇有实用价值。此工艺若用于高压、高 $CO_2/H_2S$ 比(而 $H_2S$ 含量又不高)的天然气脱硫,其经济效果将远优于现用的其他醇胺法,而且应用于炼厂气脱硫也有同样效果。鉴此,本文拟根据文献资料,对MDEA法压力下选吸脱硫的流程、设备、操作等方面的问题作一评述,供有关方面参考。

## 一、工艺流程

美国联合输气公司在密西西比州惠夫蓝

(Waveland)工厂进行的工业试验是MDEA法首次用于处理高压天然气的工业试验<sup>[2,3]</sup>。该厂的装置是原DEA法改造的,基本流程和取样点位置如图1。该装置

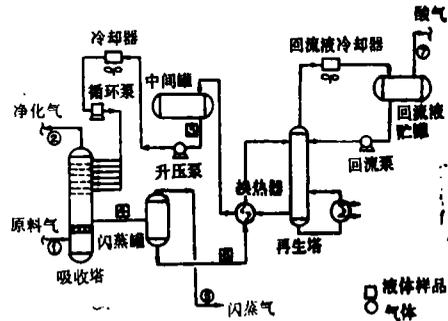


图1 惠夫蓝工厂MDEA法脱硫的基本流程

处理量为80万标米<sup>3</sup>/日,操作压力66公斤力/厘米<sup>2</sup>(表),原料气含 $H_2S$ 40~60ppm(体), $CO_2$ 3.8%。吸收塔使用20块塔盘时,净化气中 $H_2S$ 含量低于1ppm(体), $CO_2$ 共吸收率约为50%。MDEA溶液浓度为40~50%(重)。

从图1可以看出,MDEA法也采用常规的醇胺法流程。由于吸收压力和胺液浓度都比较高,在流程中设有闪蒸罐以防止富液中溶解烃类过多,闪蒸压力为5.3~5.6公斤力/厘米<sup>2</sup>(表)。

选吸脱硫工艺的发展给脱硫厂的流程设计带来了深远的影响。为了减少投资和操作费用,对设有酸气提浓装置或斯科特法类型尾气处理装置的工厂而言,流程设计的新概念主要反映在联合式再生和脱硫溶液的串级重复利用<sup>[4,5]</sup>。三种可以考虑的组合方案

如下:

(1) 原料气 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比很高而必须采用酸气提浓步骤时,把提浓吸收塔出来的已有部分酸气负荷的醇胺溶液,重复用于主气流的吸收塔。

(2) 斯科特法吸收塔出来的已有部分酸气负荷的醇胺溶液,重复用于主气流的吸收塔。

(3) 斯科特法吸收塔出来的已有部分酸气负荷的醇胺溶液,重复用于酸气提浓吸收塔。

据报导,壳牌公司已利用具有选吸性能的醇胺溶液,把脱硫装置和尾气处理装置组合在一起,并成功地进行了工业试验<sup>10</sup>。

## 二、吸收塔设计

吸收塔设计的准则是在保证净化度的前提下,尽可能地减少 $\text{CO}_2$ 共吸收量。美国联

合碳化物公司提出分级吸收的吸收塔型<sup>17</sup>,即把吸收塔分为数段,分别供入贫液。这种塔型对净化度影响不大,主要目的是减少 $\text{CO}_2$ 共吸收量。按该公司估计,原料天然气中含 $\text{H}_2\text{S}$  0.15~0.20%、 $\text{CO}_2$  1.0~1.5%,吸收压力35公斤力/厘米<sup>2</sup>(表),贫液入塔温度32~38℃时,在保证净化气中 $\text{H}_2\text{S}$ 含量低于5毫克/标米<sup>3</sup>的条件下, $\text{CO}_2$ 共吸收率可降至15~18%。

对吸收塔塔盘的结构也有所要求。据文献介绍,筛板塔、泡帽塔和浮阀塔均可应用于MDEA法选吸过程,关键是要要求塔盘能满足在加强气相湍流的同时,尽可能减少液相混合的水力学条件。对筛板塔则要求气相在接近筛板的泄漏点流速下操作<sup>8</sup>。

决定吸收塔盘数是装置设计上另一个重要问题。表1列出了国外若干中试和工业装置的吸收塔设计条件和净化度。表上的数据

MDEA法压力下选吸装置的实例

表 1

装置名称	原料气组成%(体)		净化气 $\text{H}_2\text{S}$ 含量	吸收压力	吸收塔结构	备注
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}_2$	毫克/标米 <sup>3</sup>	公斤力/厘米 <sup>2</sup>		
美国Fluor公司 中试装置	0.7	0.8	5.6	40.8	100毫米直径填料塔,3.6米高瓷环填料	
	2.3	11.1	10	52.5		
美国Fluor公司 炼厂气脱硫装置	1~2	5~6	46	10.6	泡帽塔 20块塔板	不要求高的净化度
美国菲利普石油公司 炼中试装置	8	2	18	5.6	100毫米直径筛板塔,20块塔盘	
美国菲利普石油公司 厂气脱硫装置	8.5	1.4	6.1	5.5	浮阀塔 20块塔盘	
美国联合输气公司 天然气脱硫装置	0.04 ~0.06	3.8	1.52	66	未说明塔盘类型, 20块塔盘	
意大利SPA公司 中试装置	0.5	19.8	1.6	30	未说明塔盘类型, 20块塔盘,贫液分三段进料	采用特殊的溶液组成

说明，MDEA法对吸收塔设计的要求大致和其他醇胺法相当，在正常情况下20块左右塔盘足以保证净化气中 $H_2S$ 含量降至20毫克/标米<sup>3</sup>以下。就反应机理来说，MDEA的碱性虽稍弱于一乙醇胺（MEA），但 $H_2S$ 和所有醇胺的二级反应速度常数均可达到 $10^9$ 升/克分子·秒的数量级，因此都可以认为是瞬时反应。

### 三、吸收塔盘数、溶液酸气负荷和贫液温度对净化度的影响

美国菲利浦石油公司在中试和工业装置上，比较详细地研究了塔板数、溶液酸气负荷和贫液温度三者对净化度的影响，主要试验结果如图2和图3所示。

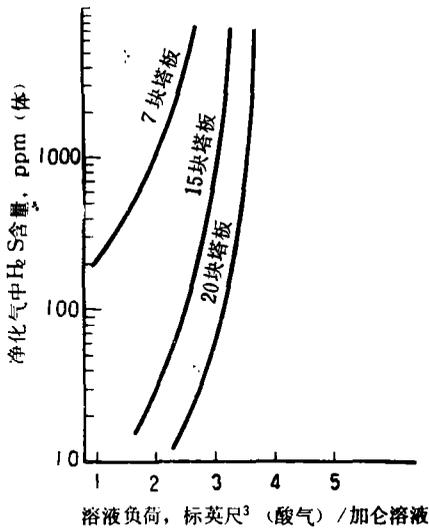


图2 塔盘数对净化的影响

说明：100毫米直径筛板塔原料气含 $H_2S$  8% 含 $CO_2$  2% 17%MDEA溶液塔顶温度 $100^\circ F$  吸收压力80磅/英寸<sup>2</sup>（表）

从图2和图3可以归纳出以下几点：

(1) 中试装置上，在20块塔盘和溶液酸气负荷为2.2标英尺<sup>3</sup>酸气/加仑溶液（约0.51分子酸气/分子MDEA）的条件下，即使原料气中 $H_2S$ 含量高达8%，净化气中 $H_2S$ 含量仍很容易达到20毫克/标米<sup>3</sup>以

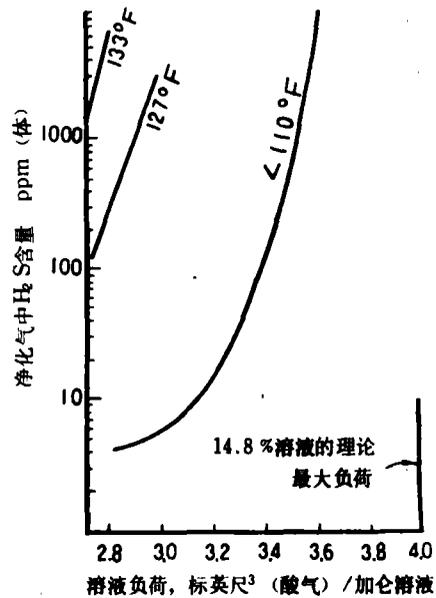


图3 溶液酸气负荷和贫液温度对净化的影响

说明：6英尺直径炼厂气吸收塔 20块浮阀塔板 板间距24英寸 吸收压力78磅/英寸<sup>2</sup>（表）

下。如果减少为15块塔盘，只要把溶液酸气负荷降至0.36克分子酸气/克分子MDEA，也可以达到类似的净化度。对低含硫、高 $CO_2/H_2S$ 比的原料气，为保证一定的循环量，通常溶液酸气负荷较低，因而净化度应该是能得到保证的。在设计上，可考虑在吸收塔上部多设几个贫液入口，以求在保证净化度的前提下尽量减少使用的塔盘数，降低 $CO_2$ 吸收量。

(2) 溶液贫液对净化度的影响十分明显。图3上温度低于 $43.9^\circ C$ 的曲线表明，在此操作条件下能满足净化度要求的极限酸气负荷为0.75~0.8分子酸气/分子MDEA，超过此范围后净化度含硫量急剧上升。工业装置的操作指出，溶液酸气负荷为0.78时，净化气 $H_2S$ 含量约为10毫克/标米<sup>3</sup>， $CO_2$ 共吸收率为36%。

(3) 贫液温度对净化度的影响也很明

显。图3数据表明，在其他条件不变而贫液温度从43.9℃上升至52.8℃时，净化气中H<sub>2</sub>S含量可能升高达20倍以上。当然，原料气的H<sub>2</sub>S含量低的时候，可允许贫液温度稍高些，但一般在40~45℃的范围内为宜。

#### 四、吸收塔盘数、溶液酸气负荷和贫液温度对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响

在惠夫蓝工厂的装置上，曾进行过吸收塔盘数、溶液酸气负荷和贫液温度对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响试验，主要结果如图4、图5和图6所示<sup>2</sup>。

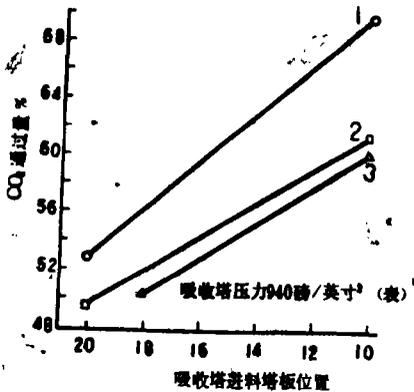


图4 吸收塔盘数对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响

- 1 — 中等溶液循环量，MDEA 浓度 45.4~47.4%，贫液温度112~117°F
- 2 — 中等溶液循环量，MDEA 浓度 38.8~42.2%，贫液温度114~123°F
- 3 — 高溶液循环量，MDEA 浓度 42.0~44.3%，贫液温度114~117°F

从图4、图5和图6可以归纳出以下几点：

(1) 图4表明，随着吸收塔盘数的减少，CO<sub>2</sub>共吸收率降低（即通过量升高）。在MDEA浓度为45.4~47.4%（重）、中等溶液循环量的条件下，塔盘数由20块降至10块时，CO<sub>2</sub>共吸收率下降约16%。此时，

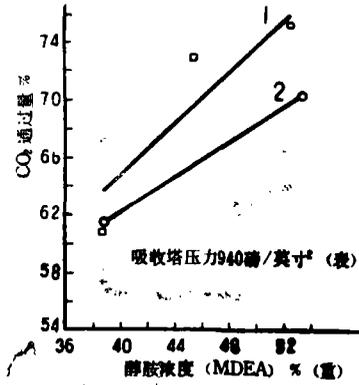


图5 溶液酸气负荷对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响

- 1 — 第10塔板进料，低溶液循环量，贫液温度115~117°F
- 2 — 第10塔板进料，中等溶液循环量，贫液温度117°F

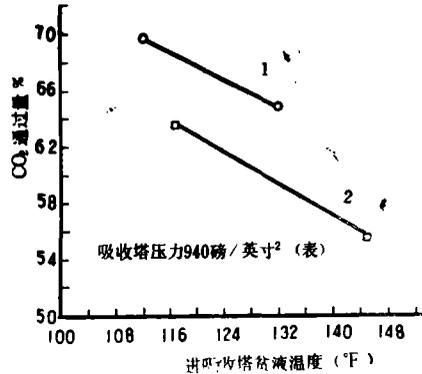


图6 贫液温度对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响

- 1 — 第10塔板进料，中等溶液循环量，MDEA 浓度47.4~49.8%
  - 2 — 第10塔板进料，高溶液循环量，MDEA 浓度44.3~45.2%
- 对净化度无显著影响。

(2) 图5所示为MDEA溶液浓度对CO<sub>2</sub>共吸收率的影响，实质上就是溶液酸气负荷的影响，因为其他操作条件不变时，提高溶液浓度就降低了溶液酸气负荷。图上中等溶液循环量的数据说明，溶液浓度为38.7%（重）时，共吸收率为38.5%；浓度提高至53.2%（重）时，共吸收率降为29.9%；即溶液酸气负荷下降

30%时,共吸收率减少约9%。低溶液循环量时,在同样范围内变化,共吸收率从38.9%降为25.0%。

(3) 图6表明,贫液进吸收塔温度升高,则CO<sub>2</sub>共吸收率增加。因为MDEA溶液的选吸性能主要基于动力学影响,在较高的吸收温度下倾向于提高CO<sub>2</sub>和MDEA溶液的反应速率,而对H<sub>2</sub>S吸收反应的影响不明显,因而总的结果是CO<sub>2</sub>的共吸收率增加。

### 五、再生塔回流比对贫液质量和净化度的影响

MDEA是三级胺,它与H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>的反应热低于一级或二级胺<sup>16</sup>,因而在再生过程中比较容易解析出酸气(见表2)。其

几种常用醇胺与H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>的反应热 表2

	H <sub>2</sub> S (千焦耳/公升)	CO <sub>2</sub> (千焦耳/公升)
MEA	1905	1920
DEA	1190	1510
DIPA	1140	2180
MDEA	1050	1420

再生过程中的另一个特点是CO<sub>2</sub>比H<sub>2</sub>S更容易解析,通常再生后贫液中CO<sub>2</sub>的含量仅为H<sub>2</sub>S含量的10~20%<sup>110</sup>。

图7示出了在工业装置上测定的回流比和贫液质量之间的关系<sup>11</sup>。此图表明,在回流比为0.8~1.0分子(水)/分子(酸气)时,就能使溶液中的酸气解析得很完全,贫液中残余H<sub>2</sub>S量仅为0.002~0.003分子/分子MDEA(对20%的MDEA溶液而言,相当于0.11~0.17克/升)。而MEA溶液即使采用2~3的回流比,也还不能达到如此高的贫液质量。图7还表明,回流比不宜低于0.5,否则贫液质量急剧变差。但若

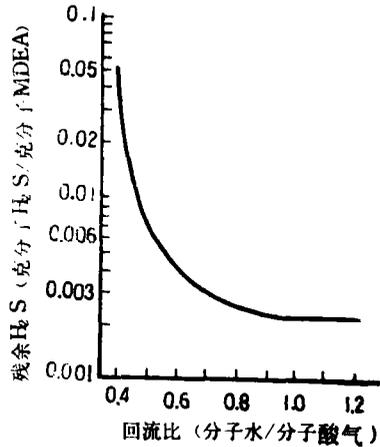


图7 回流比对贫液质量的影响

回流比提高到1以上时,对贫液质量的影响也不太大。

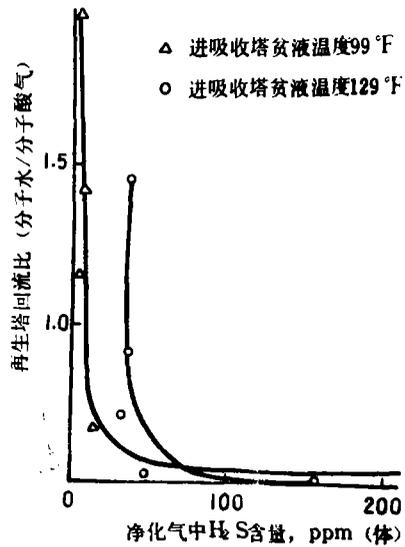


图8 回流比对净化度的影响

图8示出了在工业装置上测定的回流比和净化度之间的关系<sup>9</sup>。此图表明,在贫液入塔温度为37.2℃的条件下,即使回流比低于0.7,也不会对净化度产生显著影响。

### 六、MDEA法脱硫的若干操作问题

1. 装置腐蚀 五十年代进行的20周工业试验表明(溶液浓度为20%(重)),除在

重沸器和贫富液换热器的贫液侧稍有轻微腐蚀外, 整个装置无腐蚀问题<sup>10</sup>。在腐蚀最严重的重沸器部位测定的年腐蚀率为0.18毫米, 与MEA法装置相比是很低的。因此, 在工业常用的15~30%的浓度范围内, 即使采用高的溶液负荷, 设备也完全可以用碳钢制作。曾在溶液浓度为50%的条件下以静态失重法测定腐蚀情况, 测得的年腐蚀率为0.66毫米。

几种常用醇胺的主要物化性质<sup>13)</sup>

表3

	MEA	DEA	DIPA	MDEA
分子量	61.09	105.14	133.19	119.17
比重	1.0179 (20/20℃)	1.0919 (30/20℃)	0.9890 (45/20℃)	1.0418 (20/20℃)
760mm汞柱	170.4	268.4*	248.7	230.6
50mm汞柱	100.0	187.2	167.0	164.0
10mm汞柱	68.9	150.0	133.0	128.0
蒸汽压(20℃) mm汞柱	0.21	<0.01	<0.01	<0.01
冰点℃	10.2	28.0	42.0	-14.6
闪点(开杯) ℃	93.3	137.8		126.7
水中溶解度 20℃	完全互溶	96.4%	87.0%	完全互溶
粘度(厘泊)	24.1 (20℃)	380.0 (30℃)	198.0 (45℃)	101.0 (20℃)

\* 在此温度下DEA分解

法国埃尔夫(ELF)集团在实验室中以电化学法、静态和动态失重法等一系列方法, 在苛刻的条件下测定了MDEA溶液对碳钢的腐蚀, 测得的年腐蚀率仅0.04毫米<sup>12</sup>。这些实验室结果已为在法国运转的多套工业装置所证实, 这些装置经多年运转均未发生腐蚀问题, 也不加缓蚀剂。

2. 溶剂损失 脱硫装置的溶剂损失主要包括两部分, 一是气体带沫和蒸汽损失, 二

是由化学降解而引起的损失。

表3中的蒸汽压数据说明, MDEA在20℃下的蒸汽压远比MEA低。而气体带沫损失一般可通过控制操作条件来消除。同时MDEA的热稳定性和氧化稳定性也均较高, 可以用常压蒸馏回收溶剂。

MDEA是三级胺, 分子中不存在“活泼氢”原子, 不和CO<sub>2</sub>反应而生成噁唑烷酮一类的降解产物, 也不和COS、CS<sub>2</sub>之类的有机硫化物发生反应, 因而基本上不存在化学降解问题。在法国的多套工业装置上经几年运转后的溶液中, 未鉴定出任何降解产物<sup>12</sup>, 据埃尔夫集团估计, 同样操作条件下溶剂的消耗量大致为DEA法的25%。

3. 溶液发泡 醇胺法脱硫装置的溶液发泡一般是由溶液中的液体烃类、溶剂降解产物或腐蚀产物等杂质引起的。早期的MDEA法炼厂气脱硫装置的再生塔中曾发现过发泡现象, 投加辛基苯氧基乙醇阻泡剂解决了此问题<sup>10</sup>。最近投产的惠夫蓝工厂的天然气脱硫装置, 在开工时吸收塔也有发泡问题, 每天的溶剂损失量最多曾达0.8吨。以后发现原因是液体烃类污染了溶液, 只要减少原料气带进吸收塔的液体烃量, 就能基本解决问题<sup>12</sup>。在法国运转的处理地

下气库贮存气的MDEA法装置, 则由于原料气中不含液体烃类和其他杂质, 未发生过发泡现象<sup>12</sup>。

4. 烃类在脱硫溶液中的溶解 曾有文献报导, 烃类在MDEA溶液中的溶解度较大<sup>114</sup>。但是, 多数文献均认为烃类在MDEA溶液中的溶解度大致与DEA溶液相当, 即25%的MDEA溶液在40℃和36公斤

力/厘米<sup>2</sup> (表) 的吸收条件下, 以甲烷计的溶解度约为0.76标米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup> (溶液), 此数值不算大, 而且此数值是对未吸收酸气的溶液而言, 在吸收了H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>的富液中, 溶解度将更低。

## 七、结语

MDEA法压力下选吸脱硫装置目前在脱硫装置总数中所占的比重还不小, 但由于它在节能方面的优势, 今后必将在天然气、炼厂气脱硫上获得广泛应用。此法在设计 and 操作上的要点、以及其最近的发展大致总结如下。

1. 采用与一般醇胺法大体相同的工艺流程和设备, 但在没有酸气提浓或斯科特法类型尾气处理装置的工厂中, 在流程设计上可以考虑联合式再生和溶液串级重复利用。

2. 为在保证净化度的前提下尽可能减少CO<sub>2</sub>共吸收率, 吸收塔的塔盘数不宜太多。就满足20毫克/标米<sup>3</sup>的净化度而言, 20块左右塔盘可以达到要求。为使吸收塔在操作上控制灵活, 可多设几个贫液入口, 以便调节。

3. 工业装置溶液酸气负荷不宜超过0.75~0.80分子酸气/分子MDEA的范围, 负荷愈低则选吸性能愈好。贫液入塔温度应控制在45℃以下。再生塔回流比在1左右就足以保证贫液质量。

4. 腐蚀比其他醇胺法装置都轻微; 溶剂基本无化学降解; 溶液偶有发泡现象, 但可通过保持溶液清洁和投加阻泡剂来消除; 烃类在溶液中溶解度大致和其他醇胺溶液相当。

5. 最近报导的Selefining法是用有机溶液和MDEA组成的脱硫溶液 (其中只含很少量供再生时产生蒸汽用的水分), 此溶液能大幅度地提高对H<sub>2</sub>S的选择性<sup>15</sup>。中试证明, 对含H<sub>2</sub>S 0.5% (体), CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S比

为39.6的原料气, 在30公斤力/厘米<sup>2</sup> (绝) 压力下经选吸脱硫后, 净化气中H<sub>2</sub>S含量为1ppm, 再生酸气中H<sub>2</sub>S含量达到14.16%。一套处理量为50万标米<sup>3</sup>/日的工业装置正在筹建之中。由此可见, 除改进吸收塔型式和塔盘结构外, 改进溶液组成也能有效地提高脱硫溶液的选择性。

## 参 考 文 献

- [1] 朱利凯等 《石油炼制》 1984 No. 4 P25
- [2] H·L·Ammons 等, Proceedings of Gas conditioning conference. A-1 (1981)
- [3] Oil and Gas J. 1984 Vol. 82 No.2 P.87
- [4] A·J·Flynn等, GPA第60届年会论文集P.149 (1981)
- [5] J·A·Lagas, Sulphur 1982 No.159 P·35
- [6] C·B·Wallace, Oil and Gas J. 1982 Vol.81 No.39 P·91
- [7] P·W·Sigmund等, Hydr. proc. 1981 Vol. 60 No.5 P.118
- [8] K·F·Butwell USP 4, 093, 701 (1978.6.6)
- [9] F·C·Vidaurri等 Hydr.proc. 1977 Vol·56 No.11 P.333
- [10] F·E·Miller等 Oil and Gas J. 1953 Vol·51 No.51 P.175
- [11] Oil and Gas J.1978 Vol. 76 No.30 P.46
- [12] C·Blanc等 Hydr.proc. 1981 Vol.60 No.8 P.111
- [13] R·L·Pearce GPA第57届年会论文集 P.139 (1978)
- [14] J·Waterman等 Oil and Gas J·1984 Vol.82 No.6 P.118
- [15] L·Gazzt Oil and Gas J·1984 Vol.82 No.29 P.76

(本文收到日期 1984年12月24日)

## 充氮式平衡气举凡尔的 调试和调试系统的简化

唐 谟 明

从美国CAMCO公司引进的凡尔试验器是一个比较复杂的调试系统,为了便于现场使用,对调试方法和试验系统作了若干简化,现场使用证明,经简化的调试系统可以满足测试要求。

《天然气工业》 第5卷 第2期 1985

Adjustment of Nitrogen-Filled Type Counterbalance Gas-Lift Valve and Simplification of Adjusting System

Tang Moming

The valve tester introduced from CAMCO company in U.S.A. is a more complex adjusting system. For using at field conveniently, some simplifications of the adjusting method and test system have been done. The use at field has proved that the adjusting system simplified can satisfy the demands of the test.

NGI Vol.5 No.2 1985

## 改进施工工艺 提高管道施工技术水平

白 克 仁

本文分析了四川天然气管道施工的技术特点,详述了提高管道施工技术水平的若干措施,提出了首先实现部分工序机械化,然后进一步实现较全面的机械化施工的具体途径。

《天然气工业》 第5卷 第2期 1985

Raising the Technological Level of Pipeline Construction by Improving Construction Technology

Bai Keran

The technological characters of Sichuan natural gas pipeline construction is analyzed in this article, some measures of raising the technological level of pipeline construction is described in detail also. It is presented that the mechanization of some process in pipeline construction must be realized first, then the overall mechanization.

NGI Vol.5 No.2 1985

## 天然气采输管路 的气动安全系统与控制设备

余汉成 王庆柱

为提高天然气采输的管理水平,防止事故发生,确保正常生产,应设置安全系统。本文介绍了气动安全切断与切换系统的组成;各控制设备的结构;以及系统在现场的试验情况。

《天然气工业》 第5卷 第2期 1985

Pneumatic Safety System and Control Equipment of Natural Gas Producing-Transporting pipeline

Yu Hancheng, Wang Qingzhu

For raising the level of management of natural gas production and transportation, preventing the accident and ensuring normal production, it is necessary to set up the safety system. This article presents the composition of pneumatic safety cut-off and transfer system, the construction of each control equipment as well as the testing situation of these system at field.

NGI Vol.5 No.2 1985

## 甲基二乙醇胺水溶液压力下 选择性脱除硫化氢

陈 赓 良

本文介绍了目前甲基二乙醇胺法在天然气脱硫中的应用情况;讨论了该方法的工艺流程、设备设计、操作条件和探索动向;同时指出,由于该方法在节能上的优势,在近期内必将有较大的发展。

《天然气工业》 第5卷 第2期 1985  
MDEA Process for Selective Removing of H<sub>2</sub>S at Pressure

Cheng Gengliang

This paper states the application situation of methyl diethanolamine (MDEA) process in gas desulfuration recently and discusses the technological process, the design of equipment, the operation conditions and the research trends. It is pointed out that as this process is superior in saving energy, it must be considerably developed in the years ahead.

NGI Vol.5 No.2 1985