

胺法再生塔工艺参数的选择

朱利凯

(四川石油管理局天然气研究所)

内容提要 本文较系统地讨论了一乙醇胺(MEA)再生塔顶的水汽比、再生压力和富液的酸气负荷间的关系;吸收与再生工艺参数的匹配;再生塔的热量消耗及理论塔板数的确定等。也简要地指出了与甲基二乙醇胺(MDEA)、三乙醇胺(TEA)的不同。

主题词 天然气净化 胺法再生 选择 热量消耗 塔板数

在天然气净化厂的能量平衡中,再生塔的热耗是一个至关重要的组成部分。以有代表性的胺法工厂而言⁽¹⁾,其克劳斯硫回收装置生产的低压蒸汽(0.47MPa)约60%用于压力下吸收富液的再生,约36%用于尾气处理低压下吸收的富液再生。更有意义的是,前者放出的吸收热量仅及再生供入热量的31.6%,后者只及11.6%。从历史上看,胺法中的MEA工艺已积累了丰富的实践经验,凭经验数据也能成功地设计MEA天然气净化装置。我国天然气工业自80年代以来,为适应气质变化而吸收工艺已不断有所更新,传统的MEA工艺逐渐为其它工艺(如MDEA等)取代,可是多见后继的再生塔的设计或运行仍因循沿用原有的工艺参数,而无相应的调整。这一矛盾难免会在相当程度上影响由吸收工艺改进带来的节能优势。因此,应合理选择再生塔工艺参数,这就自然要涉及探讨再生塔的工艺实质了。

再生塔的操作不是孤立的。操作压力、塔底温度取决于吸收塔顶的净化气要求的H₂S和/或CO₂的含量;入塔富液温度也与其酸气负荷有关。由于不同属性的胺类与H₂S和/或CO₂有不同的反应历程,自然会有不同的再生工艺参数。即使同一胺类若吸收条件不同,

相应的再生条件也应与其匹配,何况在加热的条件下,再生犹如吸收那样,有H₂S、CO₂同时存在下的解吸要比单一的H₂S或CO₂更为复杂。这便是目前可能只有谢苗诺娃等较系统报导了MEA的CO₂再生的原因⁽²⁾。

我们着眼于在气质变化情况下的净化厂能量平衡问题。为此,应首先对主要耗能的再生塔作一较系统的分析。

再生塔的热耗

典型的吸收塔、再生塔的流程见图1所示。

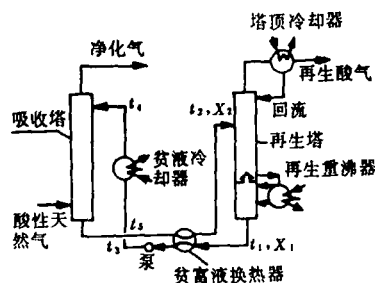


图1 吸收、再生流程示意图

再生塔的热耗由三部分组成

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Q_1 是解吸消耗的热量; Q_2 是富液由 t_2 被加热到 t_1 所消耗的热量; Q_3 是再生气带出的热量。

$$Q = L\Delta x \cdot \Delta \bar{H} + L\rho C_p \cdot \Delta T_T \\ + I_w \cdot L\Delta x \cdot \varphi + I_{AO} \cdot L\Delta x$$

忽略酸气显热

$$Q = L\Delta x \cdot \Delta \bar{H} + L\rho C_p \cdot \Delta T_T + L\Delta x \cdot \gamma \cdot \varphi \quad (1)$$

式中 L ——溶液的流量, m^3/h ;

ΔX ——每 m^3 溶液由 X_2 再生到 X_1 解吸出的酸气, m^3 酸气/ m^3 溶液;

ρ ——溶液的密度, kg/m^3 ;

C_p ——溶液的比热, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$;

$\Delta \bar{H}$ —— H_2S 和/或 CO_2 的解吸热, kJ/m^3 ;

φ ——水气比, m^3 水蒸汽/ m^3 酸气;

γ ——水蒸汽的汽化潜热, kJ/m^3 ;

I_w ——水蒸汽的热焓, kJ/m^3 ;

I_{AO} ——酸气的热焓, kJ/m^3 ;

ΔT_T ——贫富液换热器的热端入口与冷端出口的温度差, $^\circ\text{C}$ 。在图 1 中近似为 $(t_1 - t_2)$ 。

再生塔下部与重沸器间的关联见图 2。

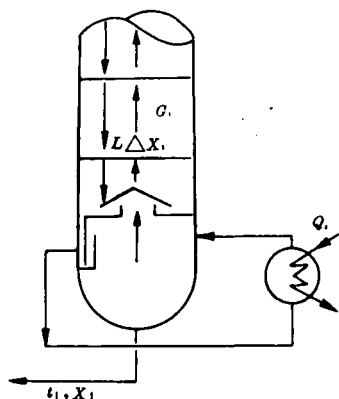


图 2 再生塔底与重沸器关联示意图

按图 1 区间热平衡可知:

$$Q_{\text{冷却}} = Q - Q_{\text{带出}}$$

$$Q_{\text{带出}} = L\Delta X \cdot \gamma \varphi,$$

由式(1)得:

$$Q_{\text{冷却}} = L\Delta X \cdot \Delta \bar{H} + L\rho C_p \cdot \Delta T_T \quad (2)$$

$$\Delta T_T = t_1 - t_2, \Delta T_A = t_5 - t_4, \text{令 } \Delta T_c = \Delta T_T + \Delta T_A$$

由吸收塔的热平衡知:

$$L\Delta X \cdot \Delta \bar{H} \approx L\rho C_p \Delta T_A \text{ 代入(2)式得}$$

$$Q_{\text{冷却}} = L\rho C_p (\Delta T_A + \Delta T_T) \\ = L\Delta X \cdot \Delta \bar{H} \cdot \Delta T_c / \Delta T_A \quad (3)$$

即, 吸收塔内放出的热量和不可回收的加热溶液的热量, 最终在贫液入塔冷却器中被冷却水带走了, 且 $Q_{\text{冷却}}$ 的量正比于 $\Delta T_c / \Delta T_A$ ($\Delta T_c / \Delta T_A > 1$), 再加上 $Q_{\text{带出}}$, 这就导致再生热耗远高于放出吸收热的原因所在。

这一结论很重要。式(1)的 φ 在不同的前提下有不同的表达式, 涉及热量消耗和再生气量的大小, 是设计再生塔的重要参数。

再生塔工艺参数的确定

1. 吸收塔与再生塔的关联

吸收塔顶净化气的合格与否, 最终取决于再生后入塔贫液的质量。以同时有 H_2S 、 CO_2 为例, 相同的贫液质量, 在吸收塔顶及再生塔底不同的温度都有如下的平衡 (MEA)⁽³⁾。

$$K_{\text{eq},s} = \frac{K_6}{K_1} = \frac{ma_s(a_s + a_c)}{P_s \cdot H_s \cdot [1 - a_s - (1 + y)a_c]} \quad (4)$$

$$K_{\text{eq},c} = \frac{K_3}{K_1 K_2} = \frac{a_c(a_s + a_c)}{P_c \cdot H_c \cdot [1 - a_s - (1 + y)a_c]^2} \quad (5)$$

式中 $K_1, K_2, K_3, K_6, H_s, H_c$ 为拟平衡常数;

y ——氨基甲酸盐在作用掉的 CO_2 中占的比率;

a_s, a_c —— $\text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2$ 的酸气负荷, mol/mol 。

H_2S 是控制质量标准。以 P_1, P_2 分别代表吸收塔顶、再生塔底溶液上面的 H_2S 平衡分压; T_A, T_R 分别是吸收塔顶, 再生塔底的温度。显然二者之比即不同温度下平衡常数之比。

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{(K_{\text{eq},s} \cdot H_s) T_R}{(K_{\text{eq},s} \cdot H_s) T_A}$$

吸收塔顶压力为 P 时, 净化器中 H_2S 的平衡

浓度为

$$y_i^* = \frac{P_1}{P} = \frac{P_2}{P} (K_{eq,i} \cdot H_i) T_R / (K_{eq,i} \cdot H_i) T_A$$

或以 T_A 、 T_R 分别求出 $H_i \cdot K_i/K_1$, 或按克拉贝龙-克劳修斯方程式求出 y_i^* , (ΔH 即 H_2S 与胺的反应热, R 为气体常数)

$$\ln y_i^* = \ln \frac{P_2}{P} + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_A} \right) \quad (6)$$

但是, 我们的经验指出, 按校正了离子强度的 $H_i \cdot K_i/K_1$ 计算出的 y_i^* , 比克拉贝龙-克劳修斯方程修正值更精确一些。

C. Ouwkerk 关联吸收塔顶与再生塔底平衡得出相类似的 H_2S 再生耗蒸汽量:

$$S = 4.5 P_R \left\{ \frac{K_A(A_m)}{P_A} \right\}^{1/2} \text{Exp} \left(\frac{1}{T_R} + \frac{1}{T_A} \right) \quad (7)$$

式中 S ——每 m^3 溶液消耗的千克水蒸汽, kg/m^3 ;

P_R ——再生塔压力, MPa;

P_A ——吸收塔 H_2S 的分压, Pa;

A_m ——胺浓度, $kmol/m^3$;

K_A ——吸收塔顶条件下的平衡常数;

T_R, T_A ——再生、吸收塔的温度。

因 S 与水汽比有关, (6)、(7) 式有相同的物理意义: ①较强的胺(伯胺之于仲、叔胺)需耗较高的蒸汽, 当净化气中要求甚低的 H_2S 时更是如此; ②借加深冷却来降低贫液温度使 T_A, T_R 间的温差增大, 可减少蒸汽消耗。

由式(6)可明显看出, 一旦 y_i^* 确定之后, 再生塔底的压力随温度确定而确定。

$$P_R = P_2 + P_w$$

P_w 是饱和水蒸汽压力, 按拉乌尔定律校正。

2. 进塔富液温度的确定

液体进料处于沸点下消耗的热量最小, 对于再生塔尤为重要, 此时由于平衡决定的水汽比 φ^* 最小。除此, 另有二种特殊情况: ①若进料液体温度低于沸点, 则再生塔上部的水汽比只取决于进料温度, 与富液中的酸气无关, $\varphi_2 = f(T)$, $\varphi_2 > \varphi^*$; 若进料液体温度高于沸点温度, 则应先按富液闪蒸来确定

闪蒸后有所降低的温度 t_2 , 并按此温度求出 $\varphi^*(t_2)$ 。

在再生塔各个截面上, 若再生气相的温度高于液相饱和温度, 则按气相温度确定 φ_2 。这一情况常见于求操作线时。

3. 再生塔底的精细再生问题

对吸收塔上部操作条件所作的分析表明, 净化 CO_2 和 H_2S 不同, 往往不必要作精细的再生, 而 H_2S 则因苛刻的输气标准而要求在再生后的贫液中 α_1 甚低。

CO_2 再生, 当 $\alpha_1 = 0.15 \text{ mol/mol}$, 30°C 时 $20 \times 10^{-2} \text{ MEA}$ 溶液上面 CO_2 的平衡分压为 3.33 Pa 。相当常压下吸收后净化气中的 CO_2 平衡浓度 (y^*) 为 3.28×10^{-5} ; 若在 2.45 MPa 下吸收则 $y^* = 1.36 \times 10^{-6}$ 。实际上 $y \geq y^*$, 如果 $y^* = 0.1 y$ 吸收塔出口处的 CO_2 平衡压力不影响吸收推动力。在实际操作中, 常压下净化气中 CO_2 浓度为 3×10^{-4} , $P = 2.45 \text{ MPa}$ 时约为 10^{-4} 。因此对这种比较粗糙的净化气体, 溶液没有必要再生到 0.15 mol/mol 以下。

H_2S 的再生按本文计算, 不同的胺类当胺浓度相同时, 在 $P = 4 \text{ MPa}$ 压力下吸收, 要求净化气中 $H_2S < 4 \times 10^{-6}$, 则再生后的贫液中 α_1 是不相同的(表 1)。

表 1

	MEA ⁽⁶⁾	MDEA ⁽⁶⁾	TEA ⁽⁷⁾
$T, ^\circ\text{C}$	117.5	118	118
α_1	0.025	0.01	0.01
P_i^*, Pa	220	361	587
y_i^*	2.4×10^{-6}	4×10^{-6}	6.5×10^{-6}

有较高 H_2S 平衡分压的 MDEA、TEA 要求更高一些的再生温度。同样, MEA 在再生 H_2S 时要求比 CO_2 更低的 α_1 。

在此要说明两点: 其一, 在有 CO_2 、 H_2S 共存时, y^* 有所升高不同于单一 H_2S 或 CO_2 ; 其

二,精细再生时,相应再生气带出的热量是相当可观的。

再生塔的推动力问题

与吸收塔不同,再生塔中各个截面上的气相中的平衡分压总是高于实际分压,此压力差即为再生推动力,两者都和水汽比有关。

1. 水汽比 φ

如上所述,在再生塔的上部因进料富液的温度不同而 φ 有所不同。在再生塔的各个截面上也是如此,液相处于沸点温度时的水汽比 φ^* 最小。

$$\varphi^* = \frac{P_{W(x,t)}}{P_{(x,t)}} \quad (8)$$

式中 P^* ——在沸点温度下与 x 相平衡的 H_2S 和/或 CO_2 平衡分压;

P_w ——与 P^* 相同温度下的水蒸汽和压力⁽⁸⁾,

$\lg P_w = 7.0917 - 1668.21 / (228 + t^\circ C)$, (P_w 单位 kPa 60~150°C) 为保证有必要的推动力,输入的热量要比最小消耗的热量(平衡时 φ^*) 多一些,按热平衡必将导致再生气的温度高于相应的液相温度,此时, φ 只决定于气相温度

$$\varphi = \frac{P_{W(t)}}{P_R - P_{W(t)}} \quad (9)$$

$y^* = 1 / (1 + \varphi^*)$, $y = 1 / (1 + \varphi)$ 。因 $\varphi > \varphi^*$, 则 $y^* > y$, 式(8)、(9)水汽比的表达式,实质上即是平衡线 and 操作线方程的原型。

2. 平衡线 and 操作线方程

平衡线方程式和操作线方程式实质上都是热平衡方程式。计算溶液的再生过程必需沿整个塔高来分析平衡条件,而不是只分析两端的平衡条件。依次地从下而上观察它的一部分,计算出将溶液由某个酸气浓度 X_i ($X_1 < X_i < X_2$) 再生到最终浓度 X_1 所需要的最低热量消耗,即

$$Q_{\min,i} = L(X_i - X_1)\Delta\bar{H}_i + L\rho C_P(t_i - t_i^*)_{(P_R, X_i)} + L(X_i - X_1)\gamma\varphi_{(P_R, X_i)}^* \quad (10)$$

需要指出的是:再生塔沿塔高各截面上的最低热耗是不相等的,有一个最大值 $Q_{\min,i(\max)}$ 。

以再生塔上部的最低热耗为基准:

$Q_{\min,2} = L(X_2 - X_1)\Delta\bar{H} + L\rho C_P\Delta T_T + L(X_2 - X_1)\gamma\varphi_{(X_2, t_2)}^*$ 若 $Q_{\min,i(\max)} < Q_{\min,2}$, 则 $Q_{\min,2}$ 为再生塔的最低热耗; 若 $Q_{\min,i(\max)} > Q_{\min,2}$, 则取 $Q_{\min,i(\max)}$ 为再生塔的最低热耗。

操作线方程为

$$Q_i = L(X_i - X_1)\Delta\bar{H}_i + L\rho C_P(t_i - t_i^*) + L(X_i - X_1)\gamma\varphi_{(t_i)} \quad (11)$$

实质上是,求 i 截面上的最小热量消耗时 $Q_{\min,i}$ 和任意热量消耗时的区别,这一区别是因为 $Q_i > Q_{\min,i}$ 而导致 $t_i > t_i^*$, $\varphi_{(t_i)} > \varphi^*$ (P_R , X_i) 所产生的推动力。不言而喻, $Q_i = Q_{\min,i}$, 即操作线与平衡线在 i 截面处相切,再生停止进行,但在其它截面上仍有解吸。令 $\lambda = Q_i / Q_{\min,i}$, λ 即相当于吸收中的气液比或精馏中的回流比,是影响理论塔板数的关键参数。当 $\lambda \gg 1$ 时操作线趋向于平行横轴(x 轴),理论塔板数趋于最少,且再生气离开上部的温度 $\approx t_i$ 。但是,含 H_2S 和/或 CO_2 的 MEA 再生的平衡线很陡,提高 λ 对理论塔板数的减少贡献不大。

图3是 MEA CO_2 再生的平衡线与操作线

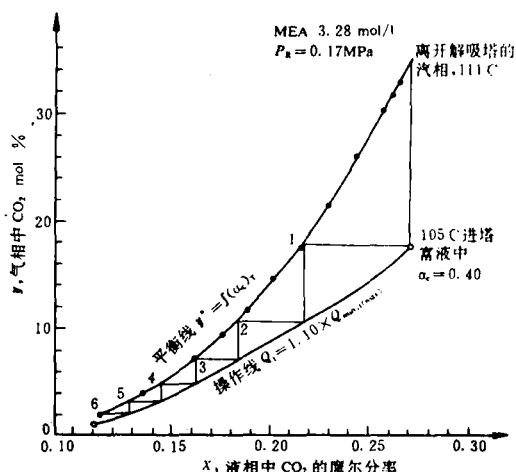


图3 CO_2 再生塔的平衡线与操作线

线, $\lambda=1.1$ 。90~120℃ CO₂ 平衡分压按下式计算⁽²⁾

$$P_c = A \cdot e^{-m/T} (e^{a_0} - 1) \quad (\text{kPa})$$

式中 $A = 0.3920 \times 10^{-9} \frac{(3.86 + B_0)}{(8.27 - B_0)}$

B_0 是 MEA 浓度

$$m = 12.33 \times 10^{-3} \frac{13.71 + B_0}{(22.92 + B_0)}$$

$$a = 15.2 \frac{(0.959 + B_0)}{1.81 + B_0}$$

a 是 CO₂ 的酸气负荷, mol/molMEA

图 4 是 MEA H₂S 再生的平衡线与操作线, 条件同 CO₂。H₂S 的平衡分压为^(4,6)

$$P_s^* = \frac{K_1}{K_2 H_s} \cdot \frac{a_s^2}{(1 - a_s) - (1 + y)}$$

(y 是氨基甲酸盐占的分率)

可见 H₂S 与 CO₂ 不同, H₂S 因要求精细再生到 a_1 很低, 故解吸大部分是在塔底完成的。

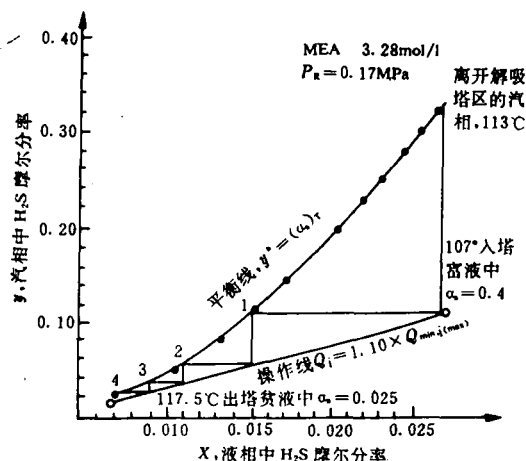


图 4 H₂S 再生的平衡线与操作线

含 H₂S、CO₂ 的 MEA 富液的再生

H₂S、CO₂ 同时存在的 MEA 富液再生比 H₂S 或 CO₂ 复杂, 如式(4)、(5)所示, a_s, a_c 二者都对 P_s^*, P_c^* 有影响, 但处理的原则是一致的。

图 5 是 $a_s=0.15, a_c=0.25$ MEA 富液再生的平衡线和操作线。具体计算的程序见图 6 所示。

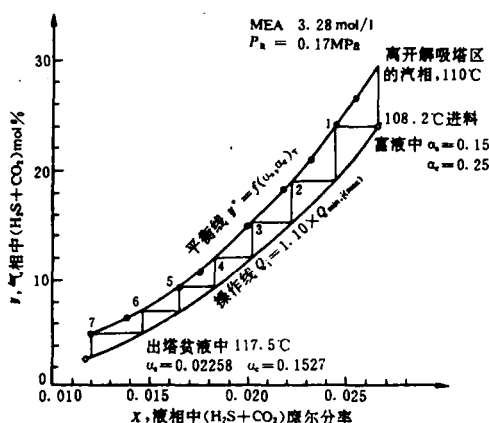


图 5 H₂S、CO₂ 再生的平衡线和操作线

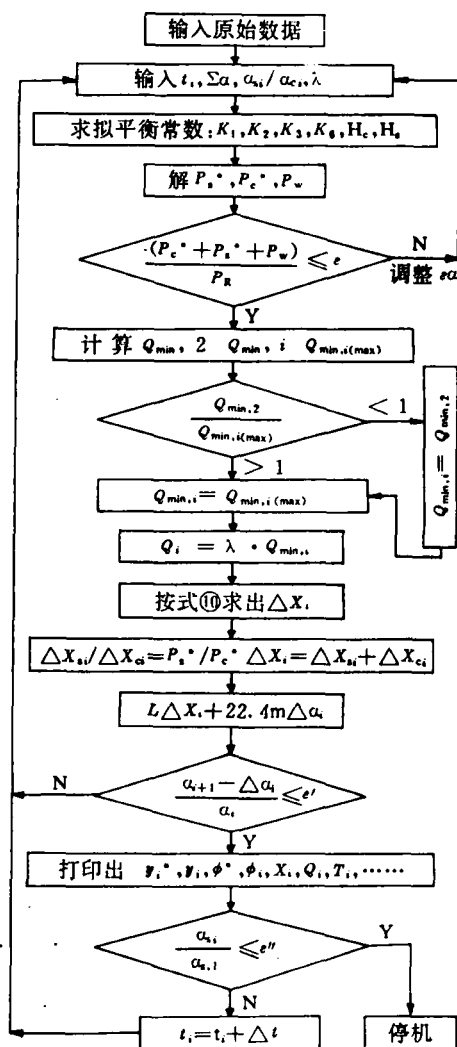


图 6 H₂S、CO₂ 再生计算框图

虽然理论塔板数和塔底温度大致相当,而贫液中的 α_s 却只能达 0.02258,而吸收压力 4MPa 时净化气 H_2S 的平衡组成为 2.09×10^{-5} 。要求更高一些的塔底温度使 α_s 降低。

各理论上的气液相变化见表 2。由塔底上升的再生气量和温度,水汽比 φ 见图 7、图 8。

表 2 再生塔中逐板气液相变化趋势

理论板数	温度(℃)		水汽比 m ³ /m ³ 酸气 φ	气 相				液相 α		再生气量 m ³ /m ³ 溶液 V _R
				mol %		m ³ /m ³ 溶液		mol/mol		
	再生气相	液 相		H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	α _s	α _c	
0(进料板)	110.48	108.2	3.25	12.5	9.56	9.3618	7.1414	0.15	0.25	54
1	111.78	110	3.97	10.76	8.56	9.3618	7.1414	0.1373	0.244	65
2	114.38	113	5.30	6.99	5.54	8.4286	6.7006	0.1003	0.224	80
3	115.23	114	7.70	5.32	4.88	5.7102	5.2311	0.08586	0.2144	84
4	116.04	115	11.32	3.97	3.87	4.6492	4.5258	0.07266	0.2026	104
5	116.92	116	20	2.66	2.64	3.6795	3.6588	0.05588	0.1894	154
6	117.5	117	43.33	1.05	1.15	2.4466	2.6890	0.03923	0.1711	222
* 7(再沸器)	117.5	117.5	95.96			1.2233	1.3455	0.02258	0.1527	246

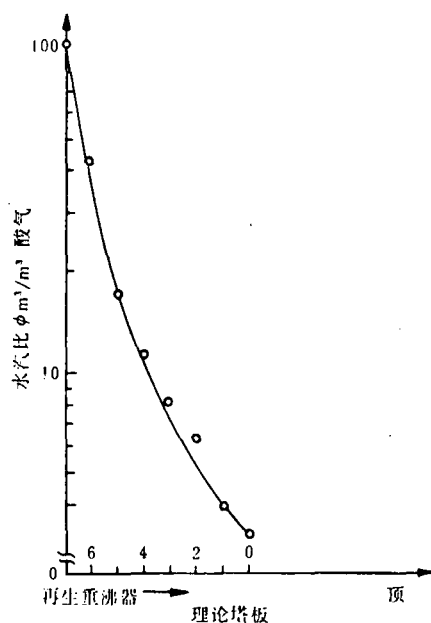


图 7 各理论塔板上的不同水汽比 φ

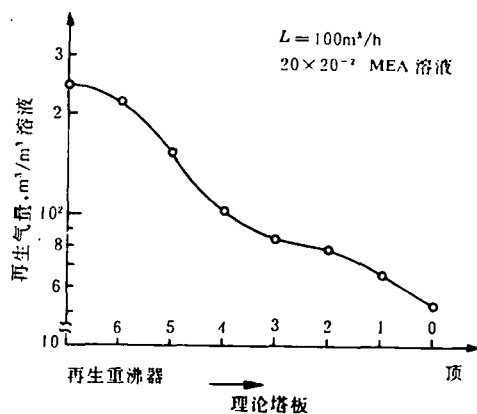


图 8 各理论塔板上的再生气量

讨 论

1. MEA 富液上方的 H_2S 、 CO_2 平衡分压问题
不同酸气负荷下 MEA 溶液上方的平衡

分压是设计再生塔的一个重要工艺参数。遗憾的是很少有高于 100℃ 的平衡数据可资对比。我们按文献[4]计算的 CO_2 平衡分压要比谢苗诺娃等报导的关联式低,而 H_2S 平衡分压则别无数据可供比较。但在相同条件下我们计算的 CO_2 、 H_2S 共存在的 P_i^* 、 P_i^* ,曾与邱春琛^[9]发表的数据相比,大致是相当的,模型计算的 DIPA 溶液上方的 H_2S 、 CO_2 平衡分压,与汤渭龙等^[10]发表的数据甚为吻合。就此而言,本文所示的 H_2S — CO_2 —MEA— H_2O 再生的实例,似有典型意义的。

2. MDEA, TEA 溶液上面的 H_2S 、 CO_2 平衡分压

与 MEA 相比见表 3。因胺不同,相同条件下进料温度是不同的。同样,塔底的再生条件也是不相同的。从而说明,各有一套与吸收相匹配的工艺参数。

3. 叔胺再生工艺的特点

叔胺再生与伯、仲胺相比有二个明显不同处:① H_2S 和/或 CO_2 的平衡分压均比 MEA 的高,进料沸点下降而塔底温度大致相当(或

一趋势启示我们,叔胺的再生可能会与伯、仲胺有相当的差异,为降低理论板数和热耗展开讨论是有益的。

结 论

再生塔的工艺参数决定于吸收塔的操作条件,不同的胺自当有与吸收工艺相匹配的再生工艺参数。本文示例的 H_2S — CO_2 —MEA— H_2O 体系的再生是一种典型的处理方法,只要有足够的数据可引伸用于仲、叔胺,乃至混合溶液(例如环丁砜—MDEA— H_2O 溶液)等的再生,其正确性也有待更多的实际数据来核实。

至今已开发了多种以叔胺为主的节能工艺,而相应的再生问题少见报导,有待加深在这方面再生工艺的认识。

参 考 文 献

- [1]朱利凯 有关我局炼化系统节能工作的建议 《石油与天然气化工》1989 18(4) 36~39 页
- [2]谢苗诺娃,列伊捷斯 《工艺气体的净化》北京化学工业出版社 1982 27~32 页 87~89 页 119~132 页 136~138 页
- [3]张成芳 醇胺溶液吸收硫化氢和二氧化碳(第二部分) 《石油与天然气化工》1984 13(6) 10~19 页
- [4]Kent, R. L. and Eisenberg, B. Better data for amine treating, Hydrocarbon Processing, 1976, 55(2); 87
- [5]C. Ouwerkerk. Process Selection for the Natural Gas, Natural Gas Processing and Utilization, 1-40, The Institute of Chemical Engineers, Irish Group, Dublin April 1976
- [6]朱利凯等 硫化氢和二氧化碳在二异丙醇胺、甲基二乙醇胺水溶液中平衡溶解度的数学模型 《石油学报》(石油加工) 1987 3(2)73~82 页
- [7]E. Y. Jou, et al. Equilibrium of H_2S and CO_2 in triethanol amine solutions, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1985, 63(2); 122

表 3 MEA, MDEA, TEA 的 H_2S 、 CO_2 分压平衡

	MEA①	MDEA②	TEA③
沸点温度,℃	108.8	100.3	86.25
P_i^* , kPa	31.74	31.40	78.73
P_i^* , kPa	16.68	44.60	35.91
y^*	0.2766	0.4474	0.6743
φ^*	2.6150	1.2351	0.4830

$$\Sigma\alpha=0.4 \quad a_i/a_c=0.15/0.25 \quad P_R=0.17\text{MPa}$$

略高),意味着 ΔT_T 可能高于伯-仲胺。如果说有节能,主要是在 $Q_{\text{塔出}}$ 的减少,因按式(3) $Q_{\text{塔出}}$ 是增大的;②叔胺与 CO_2 不生成氨基甲酸盐,在较高的温度下 CO_2 平衡分压可高于 H_2S ,意味着 CO_2 更易再生^[6],使 a_1 得以大幅度降低而提高净酸气负荷 $\Delta X=(X_2-X_1)$ 。这

含硫天然气开发中的硫溶剂(上)

李晶明 李圭甲

(中国科学院长春应用化学研究所)

姜河清

(本溪橡胶化工厂)

内容提要 本文总结了用于含硫天然气开发的硫溶剂的开发研究进展情况,硫在天然气生产过程中的输送、沉积过程,硫溶剂的性能标准及其组成,以及硫在硫溶剂中的溶解机理。

主题词 气田开发 含硫天然气 硫溶剂 溶解机理 溶解试验 溶剂再生

单质硫因同原子间共享电子形成较稳定的八原子分子,熔点较低(单斜硫为 119℃),在熔点附近操作,既易输送又易发生沉积。

硫磺大量存在于天然气井的底层。四川天然气田和华北油田都发现在天然气中含有大量的 H_2S 和硫(H_2S 含量高达 90%)^[1],造成生产过程硫堵,影响天然气的正常开发。国内各化肥厂^[2,3]都曾因脱硫塔发生硫堵而被迫停产,至今还没有有效的解决办法,为此,中国石油天然气总公司已组织有关单位进行研究。本文将分上、下两篇系统介绍国外有关含硫天然气开发中硫溶剂的研究情况。

硫在天然气生产线上的输送和沉积

50 年代未大规模开采天然气时,首先出

现了地层、井下套管和井口设备由于硫沉积而引起的堵塞问题^[4],之后许多人^[5~7]定性定量地研究了硫从地层到地表面的输送过程以及天然气生产线上的沉积过程。

硫的输送和沉积过程可分为物理、化学过程。高度压缩的(137MPa)稠密的甲烷、 H_2S 和 CO_2 的混合物类似于轻液态烃,有足够地物理性溶解硫的能力,同时也不排除硫作为小液滴(在熔点以上)或固体微粒(在熔点以下)被天然气流体物理性夹带的可能性。但是在天然气中, H_2S 与硫反应生成多硫化物,或者多硫化物反过来分解成 H_2S 和硫的过程,这一可逆过程是硫在天然气生产线上的输送和沉积的最主要的、起决定性作用的过程。其反应式为:

[8]马树泉等 《化工计算基础》 北京化学工业出版社 1982 33 页

[9]Chyuan-Chung Chen, et al. Determine Equilibrium Absorption Rates. *Hydrocarbon Processing* 1980 59 (4):122~160 页

[10]汤渭龙等 硫化氢二氧化碳与二异丙醇胺水溶液的汽液的平衡计算模型 《计算机与应用化

学》 1988 5(2)97~103 页

[11]朱利凯等 板式塔中甲基二乙醇胺水溶液选择性吸收 H_2S 过程的模型化 《天然气工业》 1988 8(1)85~94 页

(本文收到日期 1990 年 6 月 19 日)

51 A New Discussion on Single-point Test

Some shortcomings, such as high error, time-consumption and inconvenience etc. in the original method because of looking up plate, are overcome by using calculation method, through fitting the single-point test curve and formulating. On the basis, the two-point test is derived. According to this, the important data of formation pressure, open flow rate, filtering flow resistance and reserves etc. required in production management can be obtained in any time by using daily production data under non-shut-in condition. Having the aid of these data, the gas well performance can be determined precisely and the production process may be guided.

Subject Headings: single-point test, two-point test, formation pressure, open flow rate, proved reserve.

Zhou Dong, Hu Shuang

STORAGE/TRANSPORTATION/SURFACE CONSTRUCTION

55 Analyses of Pipeline Stress and Displacement at Landslide-prone Areas

Based on the reference[1], this paper researches the deformation and stress of the pipeline at landslide-prone areas and obtains the solutions as well as analyzes the change relationships of the limit subsidence length (l_{2max}) and axial direction tensile force (P) with the diameter (D) and soil property (k_{30}) by use of some calculation examples.

Subject Headings: natural gas, gathering and transportation pipeline, stress, displacement, analysis.

Liang Zhong

GAS PROCESSING AND UTILIZATION

60 H₂S Load of Selective Amine Method and Its Raising Approaches

This paper analyses the characteristics of sour gas load of selective amine method which is different from non-selective amine method, considers that it is necessary to be evaluated with the second balance grade of H₂S load, and discusses the main operation factors affecting H₂S load and its raising approaches.

Subject Headings: natural gas purification, amine method technology, selective desulfurization, sour gas load.

Wang Kaiyue

66 Selection of Technology Parameters of Amine Method Regenerating column

This paper systematically discusses the relationship among the water-gas ratio at the overhead of monoethanolamine (MEA) regenerating column, regenerating pressure and the rich-liquid sour gas load, the match of adsorption with regeneration technology parameters, as well as the determination of the heat consumption of the regenerating column and the number of theoretical plate, etc. Its differences with methy 1-diethanolamine (MDEA) and triethanolamine (TEA) are pointed out also.

Subject Headings: natural gas purifying, amine method regeneration, selection, heat consumption, number of plate.

Zu Likui