



石油高等院校特色教材

液化天然气技术

马国光 吴晓南 王元春 编著



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

石油教材出版基金资助项目

石油高等院校特色教材

液化天然气技术

马国光 吴晓南 王元春 编著

石油工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

液化天然气技术/马国光,吴晓南,王元春编著.

北京:石油工业出版社,2012.5

石油高等院校特色教材

ISBN 978-7-5021-9028-6

I. 液…

II. ①马…②吴…③王…

III. 液化天然气-技术-高等学校-教材

IV. TE64

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第076423号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.cn

编辑部:(010)64523580 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京华正印刷有限公司

2012年5月第1版 2012年5月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:13.75

字数:352千字

定价:24.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

天然气被认为是 21 世纪较为清洁、丰富的能源。天然气液化后可以大大节约储运空间和成本,而且具有热值大、性能高等特点。近年来,随着世界天然气产业的迅猛发展,液化天然气(LNG)已成为国际天然气贸易的重要部分,世界 LNG 贸易量增长迅速。据国际能源机构预测,国际市场上 LNG 的贸易量到 2020 年将达到天然气贸易量的 40%,LNG 在天然气贸易市场中按 8% 的年增长率增长。

在本书编写过程中,力求反映近年来国内外 LNG 领域内的新技术、新工艺。本书主要包括天然气净化技术、制冷原理和方法、天然气液化技术、LNG 生产主要设备、LNG 的储存技术、LNG 运输、LNG 接收终端、LNG 汽化站与加气站、LNG 的冷量利用、LNG 安全技术。

本书可作为油气储运工程、城市燃气专业本科生教材,也可作为相关专业的参考教材,还可供从事 LNG 工作的科研、教学、设计和技术人员学习参考。

全书由马国光主编和统稿。第一章至第五章、第七章至第十章由西南石油大学储运研究所马国光编写;第十一章由西南石油大学储运研究所吴晓南编写;第六章由中国石油工程设计有限公司北京分公司总工程师王元春编写。本书得到了四川省油气储运重点学科建设的支持。在编写过程中,西南石油大学储运专业王静玲、付剑梅、崔国标等研究生帮助查阅了大量资料,黄坤教授提供了部分资料;袁宗明教授审阅了全部书稿,并提出了宝贵意见,在此一并表示感谢!

本书参考和引用了许多中外文文献,主要参考书目刊于书后,特向原作者致谢。由于编者学识和水平有限,书中难免存在一些缺点和不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

2011 年 8 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 液化天然气	(1)
第二节 国内外 LNG 现状	(3)
第二章 天然气净化技术	(6)
第一节 天然气中脱酸性气体	(6)
第二节 天然气脱水	(12)
第三节 其他杂质的脱除	(20)
习题	(21)
第三章 制冷原理和方法	(22)
第一节 节流膨胀制冷	(22)
第二节 绝热膨胀制冷	(24)
第三节 蒸气压缩制冷	(26)
习题	(33)
第四章 天然气液化技术	(34)
第一节 天然气液化工艺	(34)
第二节 液化天然气流程实例	(45)
习题	(49)
第五章 LNG 生产主要设备	(50)
第一节 制冷压缩机组	(50)
第二节 换热器	(62)
第三节 膨胀机	(69)
习题	(72)
第六章 LNG 储存技术	(73)
第一节 LNG 储存准则和标准	(73)
第二节 LNG 储罐	(73)
第三节 LNG 储罐的施工与建造	(85)
第四节 LNG 储罐的安全	(93)
第五节 储罐吹扫和预冷	(99)
习题	(104)
第七章 LNG 运输	(105)
第一节 LNG 的陆上运输	(105)
第二节 LNG 的海上运输	(108)
第三节 LNG 的管道输送	(112)
习题	(123)

第八章 LNG 接收终端	(124)
第一节 LNG 接收终端的发展现状	(124)
第二节 LNG 接收终端工艺	(125)
第三节 LNG 接收终端的主要设备	(132)
第四节 主要设备模拟计算模型	(143)
习题	(150)
第九章 LNG 汽化站与加气站	(151)
第一节 LNG 汽化站	(151)
第二节 LNG 加气站	(162)
第三节 LCNG 加气站	(166)
习题	(168)
第十章 LNG 的冷能利用	(169)
第一节 LNG 冷能利用原理及分析	(169)
第二节 LNG 的冷能利用方法	(171)
习题	(181)
第十一章 LNG 安全技术	(182)
第一节 LNG 安全特性	(182)
第二节 LNG 的相关规范标准	(183)
第三节 LNG 液化装置安全管理	(185)
第四节 LNG 运输的安全管理	(193)
第五节 LNG 储存的安全管理	(198)
第六节 LNG 汽化站安全管理	(201)
第七节 LNG 工程的安全评价	(204)
第八节 LNG 工程的消防	(209)
习题	(212)
参考文献	(213)

第一章 绪 论

第一节 液化天然气

当天然气在大气压下冷却至约 -162°C 时,天然气由气态转变成液态,称为液化天然气(Liquefied Natural Gas,缩写为 LNG)。LNG 是一种在液态状况下的无色流体,主要由甲烷组成,可能含有少量的乙烷、丙烷、氮或通常存在于天然气中的其他组分。LNG 体积约为同量气态天然气体积的 $1/625$,密度在 $450\text{kg}/\text{m}^3$ 左右。

LNG 为低温液体,生产、储运及利用过程中都需要相应的液化、保温和汽化设备,投资额高。这种运输形式只有在规模发展较大时才具有合理的经济性能。

一、LNG 基本性质

天然气的主要组分是甲烷,其临界温度为 -83°C ,故在常温下无法仅靠加压将其液化。

通常的液化天然气多储存在温度为 -162°C 、压力为 0.1MPa 左右的低温储罐内,密度为标准状态下甲烷的 600 多倍,十分有利于输送和储存。

液化天然气是将天然气经过净化处理(脱水、脱烃、脱酸性气体)后,采用膨胀及外加冷源冷却的工艺得到的。预处理主要包括 H_2S 、 CO_2 、水的清除,以免低温下冻结、堵塞。

液化天然气主要物理性质为(气田不同其性质略有差异):甲烷含量为 $81\% \sim 99\%$,液态密度为 $0.421 \sim 0.485\text{t}/\text{m}^3$,气态密度为 $0.688 \sim 0.872\text{kg}/\text{m}^3$,汽化潜热为 $510.25\text{kJ}/\text{m}^3$,液态热值为 $50.18\text{MJ}/\text{kg}$,气态热值为 $36.2 \sim 40.8\text{MJ}/\text{m}^3$,临界压力为 4.49MPa ,临界温度为 -182.3°C ,常压沸点为 -162.15°C ,熔点为 -182°C ,燃点(气态)为 650°C ,辛烷值为 130(研究法),爆炸极限为 $5\% \sim 15\%$,华白指数在 $55\text{MJ}/\text{m}^3$ 左右,液态体积与气态体积比为 $1:625 \sim 1:600$ 。

天然气液化工厂的工艺流程不同,出厂 LNG 的温度和压力也有所不同。例如,新疆广汇液化工厂出厂 LNG 温度约为 -162°C ,压力为常压;中原绿能高科液化工厂出厂 LNG 温度约为 -145°C ,压力为 0.35MPa 。部分 LNG 的主要成分见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 不同产地 LNG 的产品组成一

%

气体组分	产地				
	犍为	中原油田	新疆广汇	印度尼西亚	西澳卡拉沙
CH_4	90.0	95.857	82.3	96.64	88.774
C_2H_6	6.8	2.936	11.2	1.97	7.542
C_3H_8	2.0	0.733	4.6	0.34	2.588
C_4H_{10}	1.0	0.105	—	—	—
C_5+	微量	0.037	—	—	—
N_2	0.2	0.085	0.8	0.9	0.074
其他	—	0.389	1.1	0.15	1.022

表 1-2 不同产地 LNG 的产品组成二

产地	阿布达比 (DAS 岛)	文莱 (LUMUT)	澳大利亚 (ALNG)	马来西亚 (Petronas)	卡塔尔 (Qatargas)	阿拉斯加 (KENAI)
CH ₄	0.8210	0.8980	0.9150	0.9364	0.9603	0.9980
C ₂ H ₆	0.1590	0.0590	0.0550	0.0410	0.0346	0.0010
C ₃ H ₈	0.0185	0.0290	0.0200	0.0120	0.0044	0.0004
C ₄ H ₁₀	0.0010	0.0130	0.0090	0.0100	0.0002	0.0002
N ₂	0.0005	0.0010	0.0010	0.0006	0.0005	0.0004

LNG 部分物理性质见表 1-3。

表 1-3 LNG 的部分物理性质表

物理性质	产地				
	键为	中原油田	新疆广汇	印度尼西亚	西澳卡拉沙
相对分子质量	18.00	16.84	19.14	16.54	17.97
低热值, MJ/m ³	39.57	38.53	40.80	36.17	38.95
高热值, MJ/m ³	43.86	41.47	45.16	40.20	43.19
平均密度, kg/m ³	0.808	0.754	0.859	0.740	0.805
相对密度(空气为 1)	0.625	0.578	0.664	0.572	0.623
华白数, MJ/m ³	55.49	48.88	55.40	53.14	54.72
燃烧势	41.71	45.18	42.19	40.16	41.68

二、LNG 特点

1. 经济高效

在 0℃ 和 101325Pa 条件下, 1 体积的 LNG 可以转变为约 600 体积的气体, 储存成本仅为气态天然气的 1/7 ~ 1/6。与输气管道比较, 输送相同体积的天然气, LNG 输送管的直径要小得多。LNG 泵站的费用要低于压缩机站的费用, LNG 泵站的能耗也要比压气站能耗低很多。10m³ 的 LNG 就可供 1 万户居民 1 天的生活使用。此外, LNG 汽化潜热高, 所携带的冷量可以部分回收利用。

2. 清洁环保

根据取样分析, 作为汽车燃料, LNG 比汽油、柴油的综合排放量减少 85% 左右, 其中 CO 排放减少 97%, CO₂ 排放减少 90%, 烃类排放减少 70% ~ 80%, NO_x 排放减少 30% ~ 40%, 微粒排放减少 40%, 噪声减少 40%, 而且无铅、苯等致癌物质。

LNG 组分较纯, 燃烧完全, 燃烧后生成二氧化碳和水, 基本不含硫化物, 环保性能非常优越, 减少了城市污染, 有利于环境保护。

3. 灵活方便

LNG 通过专门的槽车或轮船可以将大量的天然气运输到管道难以到达的任何用户, 不仅比地下输气管道节省投资, 而且方便可靠、风险性小、适应性强。据统计, 在美国、日本、欧洲已建成投产 100 多座 LNG 调峰装置。它不仅比地面高压储气罐和地下储气库建设节省土地、资金、工期, 而且方便、灵活、不受地质条件限制。对于自身气源不足的国家, 进口 LNG 是解决其

燃气供应最方便、最经济的方式。此外,用海水可使 LNG 很容易地汽化。

4. 安全可靠

LNG 的燃点比汽油高 230℃,比柴油更高。LNG 爆炸极限比汽油高 2.5~4.7 倍。

由于 LNG 具有这些显著的优点,特别是在工业中心、人口稠密和能源匮乏的地区,使用 LNG 更具优越性。目前世界上环保先进的国家都在大力推广使用 LNG。

LNG 在液化过程中已经脱除了 H₂O、重烃类、H₂S 等杂质,是一种十分清洁的能源,其燃烧尾气不会对大气造成污染。另外,与其他能源形式相比,使用天然气的经济性也强。

三、天然气与液化石油气(LPG)比较

天然气与液化石油气的部分物理性质见表 1-4。

表 1-4 天然气与液化石油气的部分物理性质

物理性质	天然气	液化石油气
相对密度	0.58~0.62(相对空气)	1.5(相对空气),0.5~0.6(相对水)
着火温度,℃	540	450
自燃点,℃	650	493
与空气混合爆炸浓度,%	5~15	1.5~9.5

从表 1-4 可知,天然气比空气轻,少量泄漏进入大气时容易扩散,不容易形成爆炸性混合物。天然气着火温度、在空气中形成爆炸性混合物的比例均比 LPG 高,使用相对安全。LNG 的主要成分为甲烷,燃烧后排出的二氧化碳是 LPG 的 1/4~1/3,减少了温室气体排放量,对环保更有利。

液化石油气在常温常压下呈气体状态,略增加压力或降低温度就会变为液态,在气温较低的地区使用时易产生回凝,严重时会造成堵塞用气设备使供气不正常。液化石油气比空气重,泄漏进入大气时容易在低洼处或空气流动差的地方集聚,形成爆炸性混合物。液化石油气在空气中形成爆炸性混合物的下限较低,其火灾、爆炸危险性大大高于天然气。所以,使用天然气比液化石油气安全。

四、LNG 运输方式

天然气深冷液化后体积仅有气相时的 1/600,长途运输某些条件下比管输更经济方便。LNG 的运输已是非常成熟的技术,主要有以下几种方式:

- (1) 轮船运输:用于国际间大宗贸易,一次运量(12~16)×10⁴m³。
- (2) 汽车运输:用于陆地 200~1000km 的运输,一次运量 27~40m³。
- (3) 火车运输:用于陆地长途(1000~4000km)的运输,采用罐式集装箱,一次运量(车皮)40~80m³。

第二节 国内外 LNG 现状

一、国外 LNG 现状

LNG 是当今世界发展最快的燃料,自 1980 年以来,以每年 8% 的速度增长。据国际 LNG 进口商集团(GHGNL)报告《2005 年的 LNG 工业》,2005 年全球 LNG 贸易增长了 73.8%,达到 1.4174×10⁸t。其中欧洲占 25%,美国和加勒比海地区占 10%,东亚和印度尼西亚占 65%。

2008年,全球LNG贸易总量为 1.66×10^8 t,占全球天然气总贸易量的24%,占全球天然气总产量的7.2%。2009年,全球LNG贸易量达到了 1.8×10^8 t,比2008年增长8.4%。2009年世界LNG出口国所占份额如图1-1所示。根据国际能源署(IEA)预测,2009—2013年,全球LNG产能将增长50%,进入有史以来增长最为迅猛的时期。

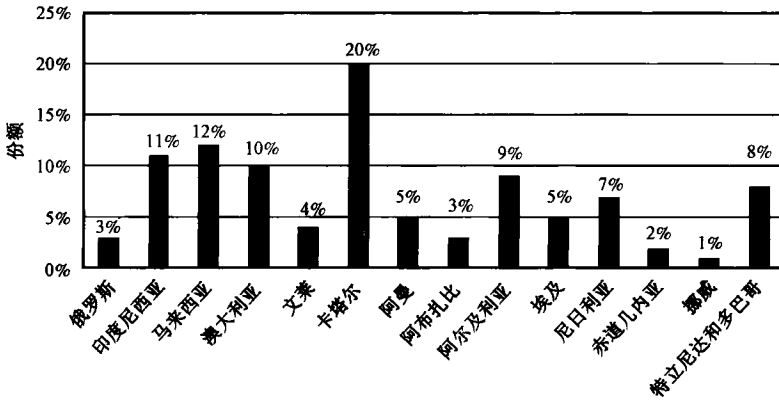


图1-1 2009年世界LNG出口国所占份额

2005年,LNG进口国主要有日本、韩国、欧洲、美国,LNG供应国主要有埃及、阿曼、卡塔尔、澳大利亚、印度尼西亚和马来西亚。2008年,LNG进口量中前五位的国家和地区分别是:日本(6985×10^4 t)、韩国(2721×10^4 t)、西班牙(2059×10^4 t)、中国台湾(882×10^4 t)和法国(735×10^4 t),占进口总量的81%。2009年,印度需求迅速增长,进入了前五大进口国。这五个国家占世界进口总量的比例分别是:日本35.3%;韩国13.7%;西班牙11.3%;法国5.3%;印度5.1%。

据BP亚洲燃气LNG销售与采购部资料,目前全球LNG产能为 2×10^8 t/a;到2013年,全球将新增 1×10^8 t的产能,新增产能的一半集中在卡塔尔。2011—2012年,卡塔尔将有6条大型LNG生产线投产。从2013年开始,全球将再新增超过 1×10^8 t的天然气液化能力,主要集中在澳大利亚、尼日利亚、俄罗斯和伊朗等国家,全球2006—2015年LNG供需对比如图1-2所示。亚洲是目前世界LNG的主要市场,约占全球LNG消费量的2/3,对LNG的需求从1999年的 6850×10^4 t增加到2006年的 9796×10^4 t。亚洲主要市场对LNG进口的需求预计将从2006年超过 9000×10^4 t提高到2020年的 1.49×10^8 t。

二、国内LNG现状

中国自2006年开始进口LNG以来,进口量迅速增加。2008年中国进口LNG达到 332×10^4 t,占全国天然气消费总量的5%;2009年,中国进口LNG 553.2×10^4 t,增长65.8%,占当年中国液化气进口总量的57.1%,较2008年提高了1个百分点。中华人民共和国海关总署的最新统计数据显示,2011年我国共计进口液化天然气(LNG) 1221.26×10^4 t,同比增长30.71%。其中,从澳大利亚进口 363.81×10^4 t,同比下降7.16%;从卡塔尔进口 233×10^4 t,同比增长92.29%;从印度尼西亚进口 198.55×10^4 t,同比增长16.69%;从马来西亚进口 157.19×10^4 t,同比增长32.77%;从也门进口 81.07×10^4 t,同比增长53.79%;从尼日利亚进口 71.59×10^4 t,同比增长450.87%。预计2015年中国LNG进口将超过 2000×10^4 t,2020年还会成倍增长。

随着中国LNG进口量的不断增加,中国成为许多LNG出口国的新选择。来自印度尼西亚、马来西亚和卡塔尔的长期供应合约也开始运行。2010年1月至9月,中国LNG进口量达

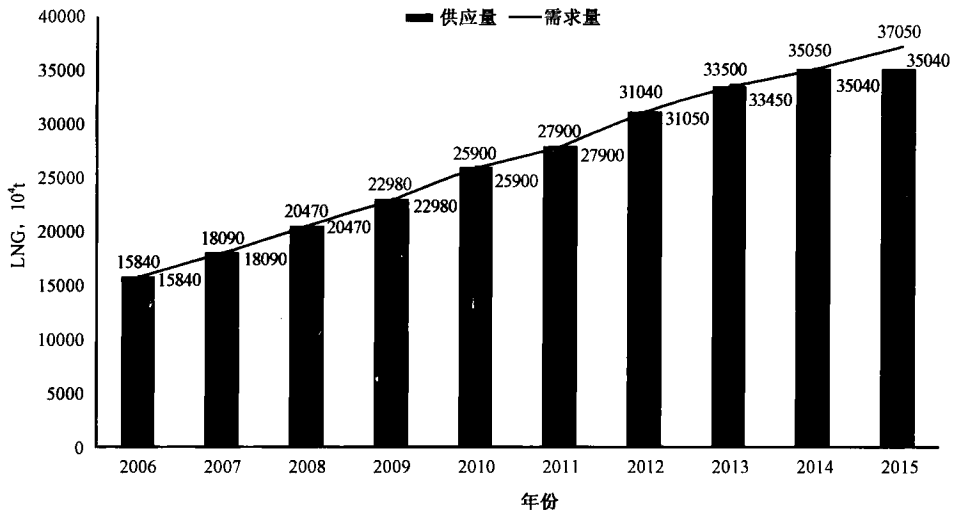


图 1-2 2006—2015 年全球 LNG 供需对比

到 $676 \times 10^4 \text{t}$, 同比增长 70%。2011 年后, 随着中国西气东输第二条管道将投入使用, 土库曼斯坦、乌兹别克斯坦和哈萨克斯坦等中亚国家的天然气已向中国东部长三角和珠三角地区输送。

LNG 接收站的主要功能是接收、储存、再汽化, 是 LNG 气源与用户管网的连接点, 也是 LNG 工程的主要内容。现行全球共有 73 个接收站在运行。其中, 日本占有 26 个(数量居世界之最), 亚洲正在运行的有 32 个, 欧洲有 10 个, 北美地区有 5 个。当前世界上在建和规划建设接收站多达 100 多座。2005 年 6 月, 我国同澳大利亚共同建立了广东 LNG 项目液化天然气接收站, 标志我国第一个 LNG 接收站正式运营。目前中国沿海地区已投产和规划建设的 LNG 项目共有 17 个。其中, 已经建成投产的有 3 个, 分别是广东 LNG、福建 LNG 和上海 LNG 项目; 已获国家核准并在建设中的项目有 9 个, 即中海油浙江宁波 LNG、中海油珠海金湾 LNG、中海油粤东揭阳 LNG、中海油海南 LNG、中海油天津(浮式) LNG 项目、中石油江苏如东 LNG、中石油辽宁大连 LNG、中石化山东青岛 LNG 和中石油河北唐山 LNG。在计划中的 LNG 项目还有中海油的粤西 LNG、辽宁营口 LNG、江苏盐城 LNG、河北秦皇岛 LNG 等, 中石油的深圳大铲湾 LNG、辽宁锦西 LNG 等, 中石化的澳门 LNG、江苏连云港 LNG 等。

据预计到 2020 年, 中国液化天然气(LNG)进口将累计创造超过 600 亿美元的市场价值。其中, 将有 138 亿美元来自天然气的勘探和生产, 183 亿美元来自液化工艺, 128 亿美元产生于运输环节, 而天然气的储存和重新汽化则可创造 152 亿美元的市场价值。目前我国有多个气源送达各个城市(广东、福建和上海), 其中包括西气东输、俄罗斯天然气引入和海气登陆。我国自产天然气和进口液化天然气都优先供应沿海地区, 到 2020 年将形成沿海天然气供应网。我国未来天然气需求预测如表 1-5 所示。

表 1-5 我国未来天然气需求预测

年份	市场需求量, 10^{12}m^3	国内生产量, 10^{12}m^3	供需缺口, 10^{12}m^3	对外依存度, %
2015	1600	1200	400	25
2020	2100	1500	600	29

资料来源: 能源网。

第二章 天然气净化技术

在进行天然气液化之前,必须将天然气中的酸性气体和杂质如 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 、 Hg 等进一步去除,以免它们在低温下冻结而堵塞、腐蚀设备和管道,并提高产品的纯度。表 2-1 列出了基地型 LNG 工厂天然气预处理标准和杂质的最大允许含量。

表 2-1 最大允许杂质含量

杂质	含量极限	依据
H_2O	$<0.1\text{mg/L}$	A
CO_2	$50 \sim 100\text{mg/L}$	B
H_2S	3.5mg/m^3	C
COS	$<0.1\text{mg/L}$	C
总含 S 量	$10 \sim 50\text{mg/m}^3$	C
Hg	$0.01\mu\text{g/m}^3$	A
芳香烃族	$1 \sim 10\text{mg/L}$	A 或 B

注:A 为在不限制产量的条件下,允许超过溶解极限;B 为极限溶解度;C 为产品技术要求。

第一节 天然气中脱酸性气体

一、酸性气体脱除方法分类

用于天然气液化过程中脱除酸性组分的方法有化学溶剂法、物理溶剂法、物理化学溶剂法、直接转化法、分子筛法等。表 2-2 给出了有代表性的方法及其脱硫原理与主要特点。

表 2-2 天然气中酸气脱除方法

类别	方法	方法原理	主要特点
化学溶剂法	MEA、DEA、SNPA - DEA、Adip、Econamine、MDEA、FLEXSORB、Benfield、Catacarb 等	靠酸碱反应吸收酸气,升温吐出酸气	净化度高,适应性宽,经验丰富,应用广
物理溶剂法	Selexol、Fluor Solvent	靠物理溶解吸收及闪蒸吐出酸气	再生能耗低,吸收重烃,高净化度需有特殊再生措施,主要用于脱碳
物理化学溶剂法	Sulfinol(-D、-M)、Selefining、Optisol、Amisol 等	兼有化学溶剂法及物理溶剂法二者的特点	脱有机硫好,再生能耗较低、吸收重烃
直接转化法	Stretford、Sulfolin、Lo - Cat、Sulferox、Unisulf 等	靠氧化还原反应将 H_2S 氧化为元素硫	集脱硫与硫回收为一体,溶液硫容低
分子筛法	5A 型、13X 型	5A 型能脱除 C_1SH 和 C_2SH ; 13X 型能脱除 C_1SH 、 C_2SH 、 C_3SH 和 C_4SH ,可吸附重烃	简易,适于处理低含 H_2S 的气体

1. 化学溶剂法

1) 基本原理

化学溶剂法主要包括醇胺法与碱性盐法两大类。

醇胺类化合物中至少含有一个羟基和一个胺基。羟基的作用是降低化合物的蒸气压,并增加化合物在水中的溶解度;而胺基则为水溶液提供必要的碱度,促进水溶液对酸气组分的吸收。按连接在氮原子上的“活泼”氯原子数,醇胺可分为伯醇胺(如一乙醇胺—MEA)、仲醇胺(如二乙醇—DEA 和二异丙醇胺—DIPA)以及叔醇胺(如甲基二乙醇胺—MDEA)三类。它们与 H_2S 、 CO_2 的主要反应如表 2-3 所示。

表 2-3 醇胺吸收 H_2S 和 CO_2 的主要反应

	H_2S	CO_2
伯醇胺	$2RNH_2 + H_2S \rightleftharpoons (RNH_3)_2S$ $(RNH_3)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2RNH_3HS$	$2RNH_2 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (RNH_3)_2CO_3$ $(RNH_3)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2RNH_3HCO_3$ $2RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNHCOONH_3R$
仲醇胺	$2R_2NH + H_2S \rightleftharpoons (R_2NH)_2S$ $(R_2NH)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2R_2NHHS$	$2R_2NH + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (R_2NH_2)_2CO_3$ $(R_2NH_2)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2R_2NH_2HCO_3$ $2R_2NH + CO_2 \rightleftharpoons R_2NCOONH_2R_2$
叔醇胺	$2R_3N + H_2S \rightleftharpoons (R_3NH)_2S$ $(R_3NH)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2R_3NHHS$	$2R_3N + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (R_3NH)_2CO_3$ $(R_3NH)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2R_3NHCO_3$

由表 2-3 可见,醇胺与 H_2S 、 CO_2 的主要反应均为可逆反应。在吸收塔中上述反应的平衡向右移动,天然气中的酸气组分被脱除;在汽提塔中则平衡向左移动,醇胺溶剂释放出酸气组分而再生。

在化学溶剂法中,各种胺法应用广泛。所使用的胺有一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、二甘醇胺(DGA)。醇胺脱出酸性气体流程见图 2-1。几种醇胺溶剂的物化性质见表 2-4。MEA 是伯醇胺,在几种醇胺溶剂中碱性最强,与酸性组分迅速反应,很容易使原料气中的 H_2S 降到 $5mg/m^3$ 以下,最低可到 $1.5mg/m^3$;在脱除 H_2S 的同时, CO_2 脱除率超过 90%,在两种酸性组分之间没有选择性。MEA 化学性能稳定,可以最大限度地降低溶剂降解损失;缺点是蒸气压高,溶剂损失量大,腐蚀性强。DEA 是仲醇胺,碱性较 MEA 弱,同样对 H_2S 和 CO_2 没有选择性。其净化度没有 MEA 高,即使采用 SNPA (法国阿基坦国家石油公司)改进型工艺,也只能达到 $2.29mg/m^3$ 。DEA 优点是溶剂蒸发损失较 MEA 小,腐蚀性弱,再生时具有较 MEA 溶剂低的残余酸性组分浓度。DIPA 和 MDEA 两种溶剂均是近年来采用的选择性溶剂。

2) 工艺流程与设备

典型的醇胺法工艺流程如图 2-1 所示。从图中可见,所涉及的设备主要是吸收塔、汽提塔、传热和分离设备。

表 2-4 几种醇胺溶剂的物理化学性质

		MEA	DEA	DIPA	MDEA
相对摩尔质量		61.09	105.14	133.19	119.17
相对密度		1.0179 (20/20℃)	1.0919 (30/20℃)	0.9890 (45/20℃)	1.0418 (20/20℃)
沸点,℃	101.3kPa	170.4	268.4	248.7	230.6
	6.67kPa	100.0	187.2	167.0	164.0
	1.33kPa	68.9	150.0	133.0	128.0
蒸气压(20℃),Pa		28	<1.33	<1.33	<1.33
凝固点,℃		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,mPa·s		24.1(20℃)	380.0(30℃)	198.0(45℃)	101.0(20℃)
反应热,kJ/kg	H ₂ S	1905	1190	1140	1050
	CO ₂	1920	1510	2180	1420

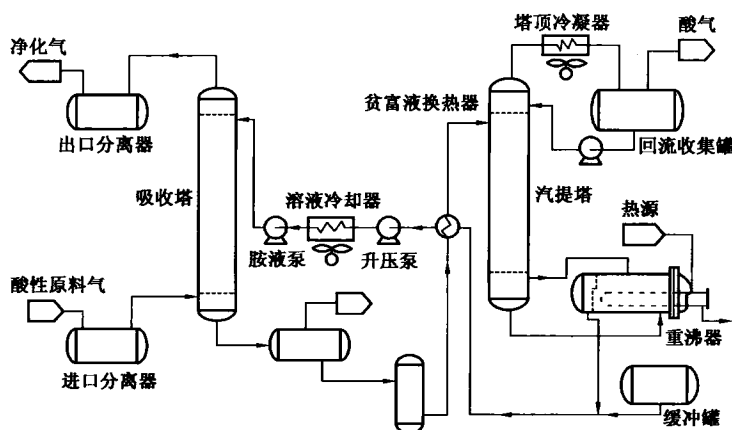


图 2-1 醇胺脱出酸性气体流程

原料气通过分离器除去游离的液体及夹带的固体杂质后进入吸收塔,在塔内自下而上地和醇胺溶液逆流接触而脱除酸气组分,出吸收塔的净化气经分离器而排出装置。吸收塔底排出的富液经贫/富液换热器与贫液传热而升温,然后进入汽提塔上部。在高压下操作的装置通常富液先经过闪蒸罐,尽可能闪蒸出溶解于脱硫溶液中的烃类后再汽提再生,以避免损失原料气和影响再生质量。汽提塔底部排出的贫液经换热器冷却后,返回吸收塔上部。

汽提出的酸性气体和水蒸气要经过冷凝和冷却。冷凝水作为回流液返回汽提塔,分离出的酸性气体则送往下游的硫黄回收装置(或送往火炬)。

(1)吸收塔:填料塔和板式塔皆可应用,通常塔径超过 1m 的都后者。板式塔中泡罩塔和浮阀塔是常用的塔型。泡罩塔降流管的流速取 0.08 ~ 0.1m/s。在相同的操作条件下,浮阀塔的塔径一般比泡罩塔小约 10% ~ 20%。吸收塔需要 4 ~ 5 块理论塔板,塔板效率为 25% ~ 40%。

(2) 汽提塔:一般用与吸收塔相同的塔型,塔径也用类似的方法计算。汽提塔需要 3~4 块理论塔板。通常在汽提塔进料口下面有约 20 块塔板,用于汽提富液;在进料口上面还有几块水洗塔板,用于降低溶剂的蒸发损失。汽提蒸气量取决于工艺要求的贫液质量、醇类型和塔高,大致为 0.12~0.18t/t(溶液)。汽提塔顶排出的气体中水蒸气摩尔数与酸性气体摩尔数之比称为回流比,其值视醇胺类型而异,MEA 可达 3,而 MDEA 一般在 1 以下。

(3) 贫/富液换热器和贫液冷却器。贫/富液换热器一般用管壳式,富液走管程。为减轻设备腐蚀,减少富液中酸气组分的解吸,贫液与富液不宜最大限度地传热,应控制换热器中富液温度在 82~94℃ 范围内。为减少管线和换热器的腐蚀,溶液的流速不宜太高,应控制在 0.6~1.0m/s。贫液冷却器实际上是继续完成换热器的任务,一般也用管壳式,贫液走壳程。冷却介质除水外,也可以采用空冷器或增湿空冷器。

(4) 富液闪蒸罐。为使富液进汽提塔前尽可能解吸出所溶解的烃类,可设置一个或几个闪蒸罐。通常采用卧式罐以保证足够的闪蒸面积,闪蒸出的烃类气体可作为燃料气用。

另外,LNG 工业成功运用了 Benfield Hipure 流程。它是由 Benfield 系统与胺系统联合的混合方案。Benfield 溶剂(碱性盐法)是碳酸与催化剂、防腐剂的组分水成混合物。供气压力在 7MPa 以上,可以适应酸性气体超过 50%的工作条件。Benfield 流程已被世界上 600 多座天然气预处理装置所应用。

碳酸钾除去大量的酸气成分,胺溶液用于最后商品气的纯化。所有酸气都从碳酸盐再生塔的顶部抽出。该流程在天然气预处理方面有着良好的可靠性记录,其优越性已在印度尼西亚、阿拉伯联合酋长国的八套 LNG 装置中充分得到显示。

Benfield-100 流程是由碳酸钾吸收和分子筛吸收设备组合而成的高效系统。前者去除天然气中大量的酸性气体和 COS(羰基硫),后者脱水并去除剩余的酸性气体及汞。产品气部分返流用于分子筛再生并被再循环进入原料气,由此可使轻烃成分损失最少。所有的酸气杂质和水从 Benfield 系统的碳酸盐再生塔中抽出。Benfield-100 流程的主要优点是:差不多可以清除所有的硫化物,对 COS 的清除效率达 80%~99%;对甲基汞的清除率可达 95%~100%;烃产品的回收率高(可达 100%);不需要另外的脱水装置;增加工艺过程的经济性。

Benfield 流程的新型催化剂——P1:美国环球石油公司和联合碳化物公司的有关机构经过上百种物质的筛选,研制出一种代号为 P1 的新型催化剂,从而取代了常用的二乙醇胺(DEA)等物质。对于初建工厂,选择 P1 催化剂比 DEA 可减少 25%塔高、5%~15%塔身直径以及 5%~15%的耗能要求,同时 CO 在产品气中的含量可明显降低;对原装置改用,可以提高产量和节约能耗。此外,P1 无毒,无泡沫,无腐蚀性,能满足环境安全要求。

天然气预处理工艺最近发展了一种胺防护 FS(Amine Guard Formulated Solvent)流程技术。它采用胺防护工艺流程方案加上一种配方的 UCARSOL 溶剂对天然气进行净化处理。

这两种气体处理方法已在世界上 550 座工厂中得到广泛认可,它们的综合使用更取得了满意的效果,主要优点是:

- (1) 运行的灵活性、适应性强,可以根据不同的酸气成分和处理要求改装溶剂。
- (2) 比 MEA 和 DEA 所需再生热少,节约运行费用。
- (3) 化学稳定性和热稳定性强,防腐,泡沫生成趋势低。
- (4) 技术成熟,设计可靠。

2. 物理溶剂法

1) 基本原理

当原料气中酸性气体的含量很高,特别是其中二氧化碳的含量很高时,采用醇胺溶剂化学吸收法脱硫/脱碳的再生能耗极高,在工业上很难实现。而物理溶剂法在脱除酸气组分的过程中不存在任何化学反应。酸气组分的溶解度是和吸收压力成正比的,高压下吸收酸气组分,低压下解吸出酸气组分,溶剂也随之而得到再生。

大多数物理溶剂对硫化氢的溶解度均高于二氧化碳,亦即对硫化氢有一定的选择性。此特性对处理 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比极高的原料气有重要意义,可以在保证净化度的前提下尽可能少脱除 CO_2 。而且有机溶剂一般对有机硫化物有良好的溶解能力。

物理溶剂 Selexol(多乙二醇二甲醚)及 Flour Solvent(碳酸丙烯酯)等较适合于处理酸气分压高而重烃含量低的天然气,当要求较高的净化度时则需采用汽提等再生措施。

Sulfinol(环丁砜)为应用最广的物理溶剂,对于中至高酸气分压的天然气有广泛的适应性,有良好的脱有机硫能力,能耗也较低。Sulfinol - M 法则能选择性脱除 H_2S 又可脱除有机硫。Amisol 法以醇胺-甲醇溶液在常温下脱除酸气,富液汽提再生。Selefining 和 Optisol 法均以叔醇胺物理溶剂及水的混合物作吸收剂,有选择性脱硫能力。

2) 工艺流程

图 2-2 为物理溶剂法处理高 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比原料气的原理流程。

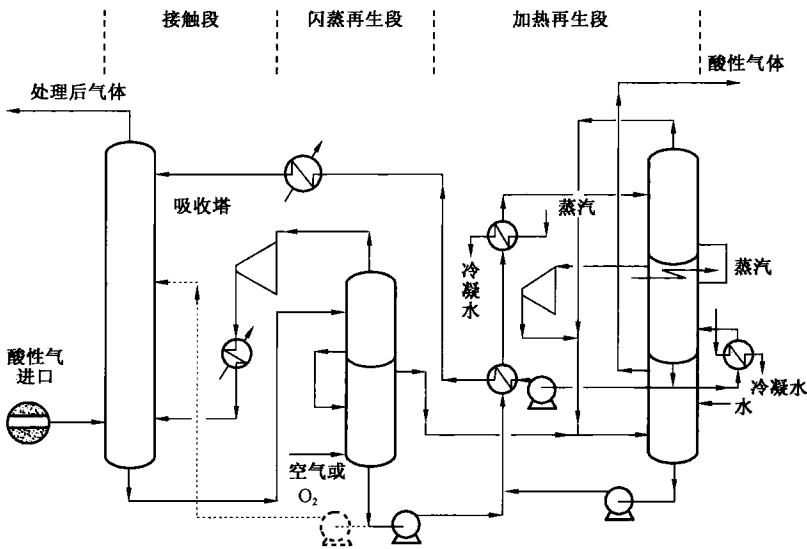


图 2-2 物理溶剂法原理流程

经脱水后的原料天然气进入吸收塔,自下而上地与塔顶导入的贫溶剂逆流接触。由于溶剂经过闪蒸与传热,进吸收塔溶剂的温度略低于常温。因为原料气中 CO_2 的分压很高,故在吸收塔底设置了溶剂循环泵,并采用溶剂两级导入。再生质量最好的贫溶剂由吸收塔顶导入,只经部分汽提的半贫溶剂则由吸收塔中部导入。

吸收塔底出来的富溶剂在压力下进行高压闪蒸,闪蒸出来的气体经压缩后循环返回吸收塔,从而使净化过程的烃损失降至最低。中压闪蒸可释放出溶剂中吸收的大部分 CO_2 。中压闪蒸出的气体用于驱动涡轮机以提供泵的动力。经涡轮机膨胀后的 CO_2 用于冷却原料气。

溶剂的第三级闪蒸是在常压进行的低压闪蒸,目的是释放出大部分残留的酸性气体。经低压闪蒸的溶剂(半贫溶剂)由泵送回吸收塔中部,和酸性气体含量最高的原料气相接触。为保证溶剂对 H_2S 的脱除效率,一部分经低压闪蒸的半贫溶剂最终还需要进行热闪蒸。

3. 物理化学溶剂法

1) 基本原理

由 MDEA(或其他叔醇胺)和物理溶剂组成物理化学混合溶剂,尽可能减少其中的水含量,从而进一步减少溶剂对二氧化碳的吸收。处理高酸气分压的气体时,物理化学混合溶剂比化学溶剂法溶液有较高的酸气负荷;因为物理化学混合溶剂中含有醇胺类化合物,因而净化度高,净化气能达到管输气的质量指标。物理化学混合溶剂兼有物理吸收法和化学吸收法的优点,现在已成为天然气脱硫的重要方法之一。

2) 工艺方法

(1) Sulfinol - M 法:1981 年壳牌石油公司在两套原用 Sulfinol - D 法的装置上,以 MDEA 取代 DIPA 进行了工业试验,并取得成功。由于二氧化碳脱除率大幅度下降,所以溶液循环量和重沸器蒸气耗量也大大下降。

(2) Selefining 法:此法也是由叔醇胺和有机溶剂组成脱硫溶液,其中水分含量很少,只要在再生过程中能产生足够蒸汽即可。工业试验结果表明,此法能在原料气中 CO_2/H_2S 比很高的情况下保持良好的选吸性能。

(3) Optisol 法:脱硫溶液也由醇胺、有机溶剂和水组成,水含量为 25% ~ 30% (体积分数)。此法的关键是一种专利的有机溶剂。此法按其对有机硫化物脱除效率的不同,分为 A 型、B 型和 C 型。C 型对有机硫化物的脱除效率最高。相对于 Sulfinol - D 法,此法至少有两方面的改进:一是在几乎全部脱除硫化氢的同时,也基本脱除有机硫化物而部分脱除二氧化碳;二是溶液的酸气负荷高于 Sulfinol - D 法。

4. 直接转化法

直接转化法即氧化还原法。Lo - Cat 法和 Lo - Cat II 法(用 EDTA 及多醛基醌络合铁溶液吸收并氧化 H_2S)目前在天然气领域的应用增多,对 H_2S 浓度低而量又不大的天然气有应用价值。Sulfolin 法用含钒及有机氮化物溶液吸收并氧化 H_2S , Sulferox 法以总铁浓度高达 4% 的铬合铁溶液吸收并氧化 H_2S , Unisulf 法用以芳烃磺酸盐络合的钒盐溶液吸收并氧化 H_2S 。非再生性法适用于边远且 H_2S 含量很低的小气井;Chemsweet 法使有 ZnO 粉/ $Zn(Ac)_2$ 浆液脱 H_2S ,有较多应用;Slurrisweet 法使用铁化合物,现场应用不多。

5. 分子筛法

LNG 工厂采用以下几种分子筛进行脱硫:

(1) 5A 型。这种分子筛能脱除用 Sulfinol 法极难脱除的 C_1SH 和 C_2SH 。所以,这种分子筛可与 Sulfinol 法组合运用。另外,这种分子筛对重烃的吸收量较少,当用再生气作燃气轮机燃料时,不会引起较大的鄂伯指数变化。

(2) 13X 型。这种分子筛可脱除 C_1SH 、 C_2SH 、 C_3SH 和 C_4SH ,可吸收重烃,所以可与 Benfield 法组合运用。可用再生气作锅炉燃料。

二、酸性气体脱除方法的选择原则

天然气在选择脱硫方法时需要考虑的主要因素有:原料气中酸性组分的类型和含量,原料气的温度、压力及处理量,对脱除酸气后的净化气及对所获得的酸气的要求,脱硫装置的总成