

天然气 处理与加工 工艺原理及技术进展

TIANRANQI CHULI YU JIAGONG GONGYI YUANLI JI JISHU JINZHAN

陈赓良 朱利凯 编著

石油工业出版社

天然气处理与加工 工艺原理及技术进展

陈赓良 朱利凯 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

由于天然气与原油的产品形态与技术条件完全不同,故它从井口采出到作为商品送至用户前,必须经过处理与加工这两个重要的工艺环节;且资源类型不同则处理或加工的工艺方法及方案选择也完全不同。本书以工艺原理为主线条,结合新建装置实例,对国内外近10年来天然气处理与加工的技术进展作了较全面的介绍,并在此基础上对适合国情的开发方向提出建议。

本书可供在天然气、炼厂气及其他气体净化领域从事生产、设计及科研的技术人员作为参考书,也可作为石油大专院校天然气专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气处理与加工工艺原理及技术进展 / 陈赓良, 朱利凯编著.
北京:石油工业出版社, 2010.11
ISBN 978-7-5021-7882-6

I. 天…

II. ①陈… ②朱…

III. ①天然气 - 处理

②天然气化工

IV. TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 123472 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.com.cn

编辑部:(010) 64523735 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2010年11月第1版 2010年11月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:30.25

字数:773千字

定价:118.00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

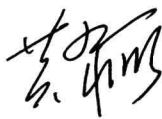
序

能源作为人类社会和经济发展的基本条件之一,历来为世界所瞩目。在经历了以薪柴为主、煤炭为主要的时代之后,从20世纪70年代开始又进入了以石油为主要的时代。随着经济和科学技术的发展,特别是人类对生活质量和生存环境要求的日益提高,天然气作为优质、洁净的燃料和原料,越来越引起人们的重视。加快天然气工业的发展,已成为世界的趋势。中国的能源工业保持高速发展,已跻身于世界能源生产和消费大国行列。20世纪80年代以来,我国在加强天然气资源的勘探、开发和利用方面采取了一系列措施,取得可喜的进展,陆续发现了塔里木、川东北等多个大型气田,探明储量有了明显增长,天然气的开发利用进程也明显加快。

天然气净化技术的进步是石油天然气工业可持续发展的重要保证。经过40多年的发展,我国天然气净化技术基本能够满足生产需要,但高含硫天然气开发又对我国脱硫技术提出了新的要求。为此,中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院开发了加强选吸的、同时深度脱除硫化氢和二氧化碳的、也能有效脱除有机硫化物而仍保持选吸特性的CT-8系列配方型溶剂,按“量体裁衣”原则适用于不同工况的生产。

本书结合中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院的科研成果,系统地阐述了醇胺法脱硫、脱碳原理及工艺流程,研究了工艺过程模拟技术,突出了净化工艺技术发展方向,具有较强的实践性和工业应用价值。相信本书的出版,对我国的天然气净化工业的发展和技术进步必将起到积极的促进作用。

中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司
天然气研究院 院长



2007年7月30日

前 言

天然气必须经历勘探、开发、处理加工及管输等之后方能综合利用，而天然气的处理加工则是其中承前启后的一个重要环节。该专业领域涉及化学工程、低温工程、工业催化等，是一门综合性学科。目前，我国天然气工业发展迅速，天然气处理及加工已形成一个完整的体系，在天然气净化、硫黄回收、天然气组分分离与回收等方面均积累了丰富的生产经验，已成建制地形成教育、科研、设计、施工生产等方面的技术队伍，但有关天然气处理加工工艺的专著则不多见。

1996年，笔者应中国石油天然气总公司之邀，编著了《天然气开采丛书》之五的《天然气处理与加工》。希图较系统地介绍天然气处理与加工工艺的发展趋势及相关的基本概念，奢望能有益于工程技术人员从中参考。该书多年前即已售罄。

近年来国内外的天然气处理及加工工艺都取得长足的进步。例如，以甲基二乙醇胺(MDEA)为基础的混合胺溶剂和多种多样的配方型溶剂已成为当代天然气净化的主流技术；高含硫原料气的脱水工艺受到普遍关注；大量新颖的硫黄回收和尾气处理催化剂的应用，使硫黄回收和尾气处理两大工艺组合一体，从而将低温克劳斯工艺和催化氧化制硫工艺推上了新台阶……本书将着重探讨诸如此类的新工艺、新理念。

四川是我国天然气工业的重要基地之一，历史悠久。四川气田在天然气净化、硫黄回收等天然气处理方面尤具特色，且其系统完整、工艺先进，堪称我国天然气工业的典型；而中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院则在此领域的科技开发中取得了丰硕成果。这些事实将在本书中有较系统的反映。

本书由陈赓良编著第二、三、四、五、六、十一章；朱利凯编著第一、七、八、九、十章。囿于笔者的学识，书中谬误不当之处尚祈广大读者指正。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 天然气处理与加工——天然气工业中游领域的重要环节	1
第二节 国外发展及现状	5
第三节 国内发展概况	17
第二章 天然气脱硫	23
第一节 醇胺法工艺的原理及其发展概况	23
第二节 醇胺法的工艺流程与设备	26
第三节 MDEA 水溶液选吸脱硫工艺及配方型溶剂	32
第四节 醇胺的降解与控制	52
第五节 醇胺法装置的腐蚀与防护	60
第六节 醇胺法处理液态烃	68
第七节 技术发展动向	79
参考文献	90
第三章 天然气脱水	91
第一节 水—烃体系	91
第二节 溶剂吸收法脱水	103
第三节 固体吸附法脱水	115
第四节 含硫原料气脱水	125
参考文献	131
第四章 克劳斯法硫黄回收	133
第一节 基本原理	133
第二节 工艺流程	136
第三节 主要设备	140
第四节 影响操作的因素	143
第五节 液硫的加工与成型	145
第六节 克劳斯法工艺的技术发展动向	150
参考文献	159
第五章 尾气处理	161
第一节 尾气排放标准	161
第二节 直接灼烧	166
第三节 在液相中进行的低温克劳斯反应	168
第四节 在固体催化剂上进行的低温克劳斯反应	171

第五节 还原—吸收	174
第六节 氧化—吸收	180
第七节 发展动向	181
第八节 尾气处理工艺的选择与评价	191
参考文献	195
第六章 硫黄回收及尾气处理催化剂	196
第一节 克劳斯反应催化剂	198
第二节 低温克劳斯反应催化剂	206
第三节 漏氧保护催化剂	209
第四节 有机硫水解催化剂	212
第五节 选择性催化氧化催化剂	218
第六节 加氢还原催化剂	222
第七节 催化剂的失活及其保护	225
参考文献	228
第七章 胺法脱硫工艺原理	229
第一节 H_2S 和 CO_2 在醇胺水溶液中的溶解度	229
第二节 板式塔或填料塔中醇胺水溶液吸收 H_2S 和 CO_2 的机理和 动力学上选择性吸收 H_2S 问题	258
第三节 胺法再生塔工艺参数的选择	284
第四节 天然气净化厂的能量平衡	300
第五节 混合胺工艺概况	317
参考文献	345
第八章 克劳斯法燃烧炉内化学反应及过程气的平衡组成	350
第一节 燃烧反应炉内的主要化学反应及其热效应	350
第二节 克劳斯反应的化学平衡	356
第三节 平衡常数法计算反应产物平衡组成	363
第四节 最小自由能法计算反应产物平衡组成	374
第五节 克劳斯法低温催化段的动力学问题	384
参考文献	390
第九章 天然气低温分离 CO_2 工艺技术	392
第一节 低温分离工艺过程在天然气工业中的应用	392
第二节 CH_4-CO_2 体系的相平衡特性	398
参考文献	409
第十章 天然气凝液回收及液化、提氮	410
第一节 天然气凝液回收	410
第二节 天然气液化	433
第三节 天然气提氮	442

参考文献	449
第十一章 与天然气工业有关的分析测试技术	452
第一节 国外的商品天然气气质标准	452
第二节 我国商品天然气的气质标准	455
第三节 商品天然气的分析测试技术	459
第四节 天然气净化厂脱硫溶液和过程气的分析	467
第五节 天然气净化厂硫黄回收装置过程气的分析	472
参考文献	476

第一章 绪 论

第一节 天然气处理与加工 ——天然气工业中游领域的重要环节

一、世界天然气生产概况及天然气在一次能源消耗中的比例

天然气是一种洁净、方便、高效的优质燃料，也是重要的化工原料。具有明显的社会效益、环境效益和经济效益。2003年统计全世界天然气总产量为 $26185 \times 10^8 \text{m}^3$ 。主要产气国家的产气量如表 1-1 所示。

表 1-1 2002 年和 2003 年世界天然气生产情况

国家和地区	2003年产量, 10^8m^3	2002年产量, 10^8m^3	增减, %
俄罗斯	5786	5554	4.2
美国	5495	5454	0.7
加拿大	1805	1878	-3.9
英国	1027	1036	-0.9
阿尔及利亚	828	804	3.1
伊朗	790	750	5.3
挪威	734	655	12
印度尼西亚	726	704	3.2
沙特阿拉伯	610	567	7.6
荷兰	583	606	-3.8
土库曼斯坦	551	499	10.4
乌兹别克斯坦	536	538	-0.3
马来西亚	534	485	10.1
阿联酋	444	434	2.3
阿根廷	410	361	13.7
墨西哥	364	353	3.0
中国	341	319	6.8
澳大利亚	332	326	1.7
卡塔尔	308	295	4.4
印度	301	287	4.8

续表

国家和地区	2003年产量, 10 ⁸ m ³	2002年产量, 10 ⁸ m ³	增减, %
委内瑞拉	294	284	3.4
埃及	250	227	10.1
特立尼达和多巴哥	248	173	43.4
巴基斯坦	211	206	2.5
泰国	196	189	3.7
尼日利亚	192	142	35.2
德国	177	170	4.1
乌克兰	177	174	1.8
阿曼	165	150	10.0
意大利	137	146	-6.0
哈萨克斯坦	129	106	22.7
世界合计	26185	25324	3.4

注：不包括火炬烧掉或回注的天然气。

资料来源：英国《BP公司世界能源统计回顾》2003年6月。

天然气在一次能源消耗中占的比例如表 1-2 所示。

表 1-2 2003 年世界一些国家和地区一次能源消费情况 单位：万吨油当量 (%)

国家和地区	石油	天然气	煤炭	核能	水电	能源消费总量
美国	91430 (40)	56680 (25)	57390 (25)	18190 (8)	6090 (2)	229780 (100)
巴西	8410 (46)	1430 (8)	1100 (6)	300 (2)	6890 (38)	18140 (100)
德国	12510 (38)	7700 (23)	8710 (26)	3730 (11)	570 (2)	33220 (100)
俄罗斯	12470 (19)	36520 (54)	11130 (17)	3400 (5)	3560 (5)	67080 (100)
英国	7680 (34)	8570 (38)	3910 (18)	2010 (9)	130 (1)	22320 (100)
伊朗	5400 (41)	7240 (56)	70 (1)	—	200 (2)	12910 (100)
沙特阿拉伯	6700 (55)	5490 (45)	—	—	—	12190 (100)
阿尔及利亚	1000 (33)	1930 (65)	60 (1)	—	10 (0.0)	2990 (100)
日本	24870 (49)	6890 (14)	11220 (22)	5220 (10)	2280 (5)	50480 (100)
印度	11330 (33)	2710 (8)	18530 (54)	410 (1)	1560 (4)	34530 (100)
韩国	10570 (50)	2420 (11)	5110 (24)	2930 (14)	160 (1)	21200 (100)
中国	27520 (23)	2950 (3)	79970 (68)	980 (1)	6400 (5)	117830 (100)
亚太地区	104910 (36)	31090 (11)	130620 (45)	10470 (4)	13750 (4)	290840 (100)
世界合计	363660 (37)	233190 (24)	257840 (26)	59880 (6)	59540 (7)	974110 (100)

注：括号内是该种能源占能源消费总量的百分比。

二、Marchetti 预测——天然气时代

2003 年世界天然气总产量达 $26185 \times 10^8 \text{m}^3$ ，约为世界能源总量的 1/4，预计到 2010 年将增到 40% 以上，AGA (American Gas Association) 统计 1993 年天然气销售量相当于油气产量的 58% (按 1000m^3 天然气 / 0.85t 油当量)，Marchetti 预测继煤、石油之后，天然气将在一次能源中占主要地位 (图 1-1)。

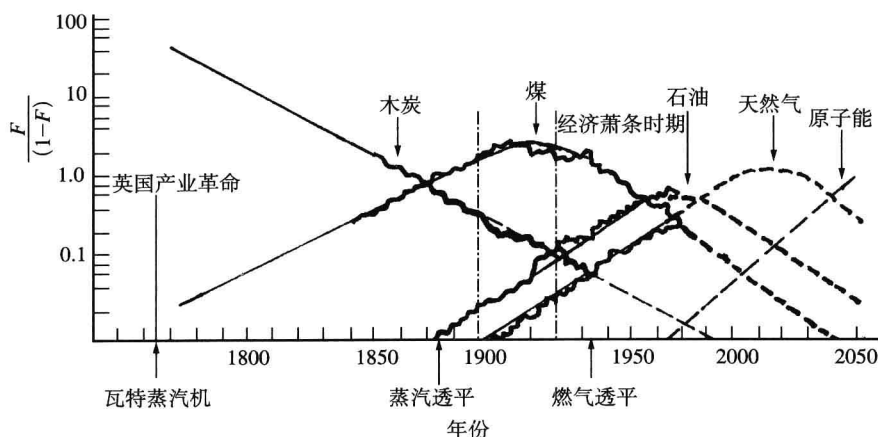


图 1-1 各种能源市场占有率 (F) 的历年变化预测

这就注定天然气工业必将有巨大的发展。犹如石油工业一样，天然气工业也由地下、地面两部分工程构成，涉及勘探、开发、采气、加工处理、管输等环节，而天然气的加工和处理是开采出的天然气变成商品气过程中的一个重要的组成部分，是安全平稳而经济地进入输气管线或用户之前的一个必要的中间环节。

石油一词广义有 3 个含义：(1) 气态的石油，即通常习称的天然气；(2) 原油；(3) 固态的石油——沥青。在大多数情况下，天然气是一多组分的以烷烃（更普遍的是甲烷）为主的混合物，出于历史上的原因，开采出的天然气大多数都是可燃的，因而指天然气为气态的石油显然是恰当的。但应指出，随着生产的发展，也有相当一些的含 N_2 或 CO_2 甚高而甲烷含量很低的非燃料型天然气发现，它若不经加工、处理是不能作商品燃料气的，从而也更突出了天然气加工处理的必要性和重要性。

三、天然气工业中游领域的重要环节

1. 天然气处理加工及其有关产物的分析、评价

天然气的组成因油、气田层系不同而异，油田气（包括凝析油气田气）、气田的气井气，均属天然气范畴。工业上习称的“酸性天然气”即指含 CO_2 、 H_2S 、有机硫（为 RSH ）等的天然气，它需处理达到一定的气质标准后才能作商品气管输。有些天然气中尚有氩 (Ar)、氖 (Ne)、氦 (He) 等稀有气体存在，迄今含 He 天然气几乎是工业用 He 的唯一经济来源。

按 GPA (Gas Processing Association) 分类天然气及有关产物的组分如表 1-3 所示。

表 1-3 天然气及其有关产物的组分

产物名称	He	N ₂	CO ₂	H ₂ S	RSH ^①	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆ ⁺
惰性气体	●	●	●										
天然气	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
酸气			●	●	●								
液化天然气 (LNG)		●					●	●	●	●			
液化石油气 (LPG)							●	●	●	●			
天然汽油								●	●	●	●	●	●
天然气凝液 (NGL)							●	●	●	●	●	●	●
稳定后凝析油									●	●	●	●	●

① 包括硫醚等有机硫。

表中所示天然气中所含的 CO₂，也是一种重要的资源和工业气体。据不完全统计：我国天然气工业仅中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司即将开发的两个酸性气田中 CO₂ 的储量即达 $80 \times 10^8 \text{m}^3$ 。其中一个若按 $900 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 的天然气处理量，除了产元素硫约 1000t/d 之外，还排放 CO₂ $47 \times 10^4 \text{t/a}$ 。众所周知，CO₂ 大量排放是全球气候变暖的重要原因之一，全球都在制定和实施减少 CO₂ 排放的措施，如我国于 2002 年宣布加入的《京都议定书》，就规定了经济制裁以限制 CO₂ 的排放，因此天然气处理加工作为油气工业的中游领域也必然包含对 CO₂ 处理、回收的对策。

美国历来都是按乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷、丙—丁烷混合物，未加工的天然气凝液 NGL 以及脱丁烷的天然汽油等部分来统计 NGL 产量。实际上意味着上述产品都是天然气加工的目的产物——天然气液体或凝液 (NGL)。

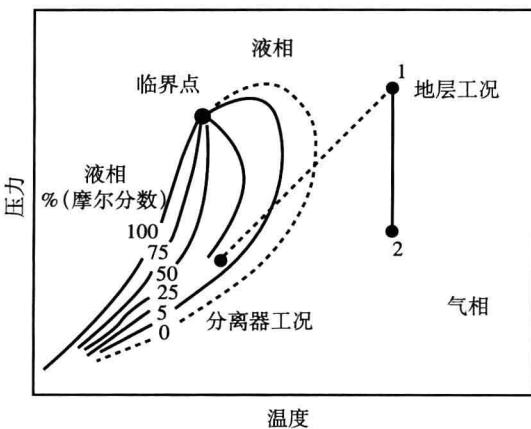


图 1-2 湿气的相图

气井气大多数都是“干气”即气中含少量或几乎没有工业回收价值的液态产物，伴生气和凝析气大多数都是可供加工回收液态产物的“湿气”（或“富气”）。这些气体的相态特性如图 1-2、图 1-3 和图 1-4 所示。凝析气田在开采过程中会出现如图 1-4 的“反凝析现象”，与常例相反，在采气过程中因压力降低或温度升高而析出液体。这样，天然气工业地面工程部分的主要任务是对不同气质或含不同非烃类的杂质的天然气作必要的加工、处理，以回收有用的组分如 NGL，He 等，或脱除去有害的杂质（如酸性气体和水）以作为符合管输标准的商品气售出。

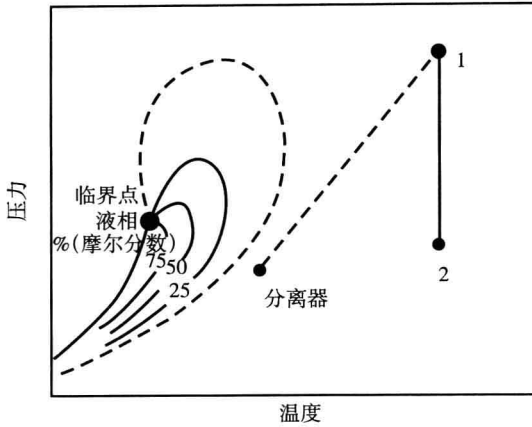


图 1-3 干气的相图

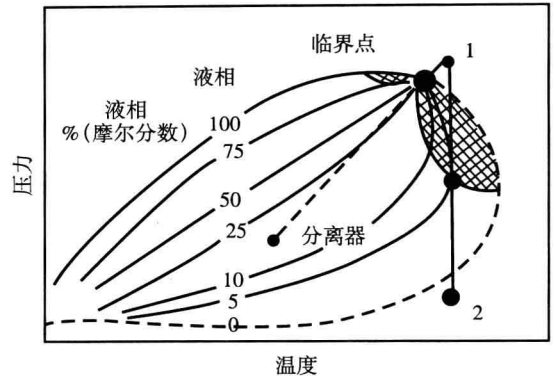


图 1-4 反凝析区相图

2. 天然气工业中游领域的构成

天然气与原油的产品形态和技术条件完全不同，故天然气从产出到作为商品送至用户（例如发电、化工、民用），必须经分析测试、资源评价，然后决策处理与加工的工艺方法。气源类型不同则处理与加工的工艺方法及方案选择也完全不同，如此天然气工业正在形成一个中游领域。

天然气的加工和处理两者都是一种行为。事实上如 NGL 回收、He 的提取等产品（甚至 NGL）的获得都属于加工范畴；天然气的处理则大多数都指酸性天然气的脱硫、脱碳的净化，以获得符合管输标准的商品气。

天然气工业地面工程部分的加工、处理中游领域的构成如图 1-5 所示。

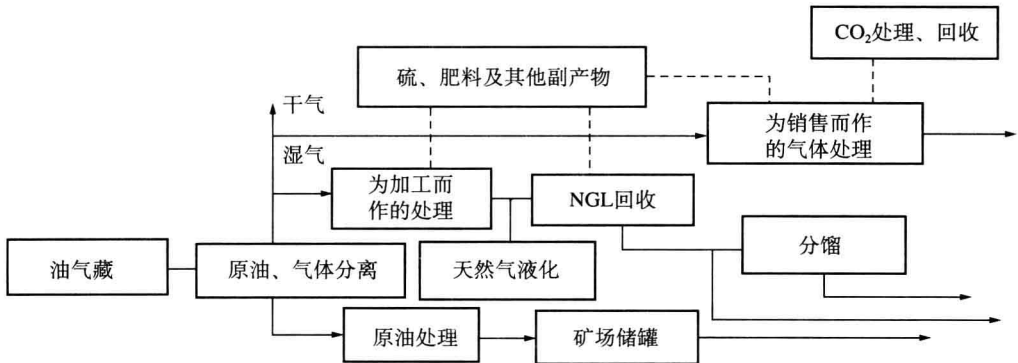


图 1-5 天然气的加工、处理中游领域的构成情况

因此，出于特定的目的，为利用组分复杂的天然气工业这一中游领域必然涉及如 NGL 回收、脱硫净化、脱水，乃至硫回收、尾气处理等诸多的工业过程。

第二节 国外发展及现状

一、天然气加工

3 类有代表性天然气加工过程是 NGL 回收、提氮、天然气液化。

1. 天然气凝液 (NGL) 的回收

凡自天然气中回收得到的 C_2^+ 皆称为 NGL。

2003 年世界上现有天然气加工回收 NGL 装置 1796 套，比以往略有增加（1985 年 1439 套，1986 年 1407 套，1987 年 1406 套）。这些装置主要集中在北美，2003 年美国有 574 套，加拿大为 888 套，两者即占世界上装置总数的 83%。2003 年美国、加拿大两国装置的处理能力、实际处理量和 NGL 产量分别为世界上总量的 51%，50% 和 41%。

2003 年一些国家天然气加工量及 NGL 产量见表 1-4。

表 1-4 世界各国的 NGL 回收情况

国家	装置或工厂数	加工能力, $10^8\text{m}^3/\text{d}$	实际加工量, $10^8\text{m}^3/\text{d}$	NGL 产量, $10^4\text{m}^3/\text{d}$
美国	574	16.25	11	29.23
加拿大	888	11.46	6.30	10.03
意大利	20	1.20	0.35	0.01
阿根廷	14	1.13	0.71	0.86
巴西	15	0.25	0.09	0.33
匈牙利	8	0.26	0.11	0.22
墨西哥	8	1.18	0.92	5.21
委内瑞拉	14	0.91	0.82	2.77
英国	11	3.18	1.45	1.06
印度尼西亚	13	1.72	1.53	2.30
利比亚	9	1.14	0.60	1.36
巴基斯坦	12	0.28	0.20	0.048
澳大利亚	5	1.30	0.71	2.35
沙特阿拉伯	10	2.84	2.41	14.02
埃及	19	1.05	0.49	1.15

天然气的加工利用率指经加工的天然气量与生产的天然气总量之比，美国一般为 80% 以上。需指出的是天然气加工利用率和生产的天然气气质有关，若生产总量中气井干气占的份额高则相对天然气的加工利用率就低，美国的天然气加工利用率高说明它生产的天然气大都是“湿气”。对气井干气产量占甚大比例的总天然气产量，其天然气加工利用率应以总天然气生产量中的伴生气和凝析气田气的产量作衡量天然气加工利用率的基准才比较客观。

大致可以以“井口汽油时期”（1900—1920 年）、“天然汽油时期”（1920—1940 年）、“液化石油气时期”（1940—1960 年）、“乙烷时期”（1960 年至今）等 4 个时期来概括以美国为代表的天然气加工的发展过程。

井口汽油时期：通过简单的压缩、冷却，甚至仅以井口三相分离器从井口气流中分离出较重的组分，回收液体。所得液体产物是不稳定的多组分混合物，待其中轻组分（如 C₃）挥发完后得到的液体产物概称为凝析油。

天然汽油时期：主要采用常温下油吸收工艺。回收液体产物生产稳定后的轻油 C₅⁺——天然汽油（有一定的蒸气压要求，雷氏（Reid）蒸气压（RVP）），以及脱出丙、丁烷。视采用吸收油的相对分子质量不同而解吸塔的设计也不同：（1）若用的是低相对分子质量的吸收油，甚至是装置本身的液体产物，则解吸塔设计成分馏塔，塔底产物分成二股，一股去吸收，一股作产品输出；（2）若用的是高相对分子质量的吸收油（如轻柴油）则解吸塔设计成汽提塔的形式，以气相或其他流体从富液中汽提出被回收的组分，塔底贫液回到前端回收部分。

与“井口汽油时期”相比，油吸收法提高了 NGL 的收率也回收了少部分的丙烷和丁烷。所得的天然汽油或直接兑入汽油作车用汽油，或通过裂解技术并采用抗爆添加剂后，提高车用汽油的辛烷值。

液化石油气时期：主要采用了低温吸收工艺，以提高丙烷和丁烷的收率。主要是第二次世界大战期间及战后石化工业日益对 LPG 的增长需要促进了低温油吸收法的发展，其改革只是在贫液入吸收塔前先经冷却到 -30℃ 左右，冷源主要靠丙烷的压缩制冷，这采用了低温技术的改进工艺大大提高了丙烷和丁烷的收率。

乙烷时期：20 世纪 50 年代后期乙烯工业崛起，为此大量建立低温膨胀机装置，提取深度增加，乙烷回收率达 70% 以上，90% 以上的乙烷用于制乙烯原料，自此乙烷产量急剧上升。

一些常用的 NGL 方法的回收率如表 1-5 所示。美国工艺方法构成历年的变化见图 1-6。

表 1-5 各种 NGL 回收方法的收率

方法名称	乙烷收率，%	丙烷收率，%	丁烷收率，%	天然汽油（C ₅ ⁺ ）收率，%
常温油吸收	5	40	75	87
低温油吸收	15	75	90	95
简单冷冻	25	55	93	97
阶式冷冻	70	85	95	100
焦耳—汤姆逊节流	70	90	97	100
透平膨胀	85	97	100	100
马拉法（Mehra Process）	2~90	2~100	100	100

2. 天然气提氦

氦（He）气是重要的战略物质，在不同历史时期 He 的用途分配不一，但有一点是相同的，即几乎绝大部分用于军事或尖端科技领域（表 1-6）。1990 年美国约产精氦 [> 99.99%（摩尔分数）] 8000 × 10⁴ m³，输出约 25%。

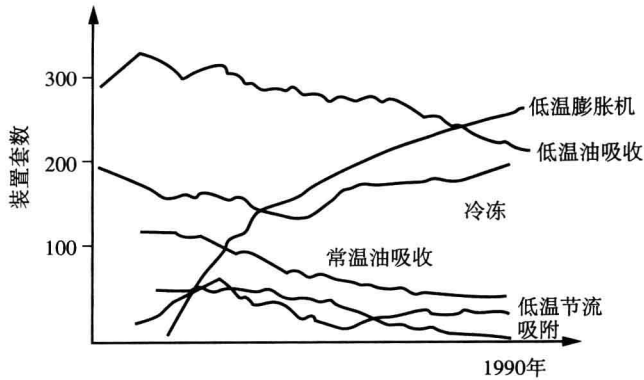


图 1-6 美国 NGL 回收工艺方法的发展趋势

我国预期计划氦将用于合成呼吸气、配气、火箭及航卫发射、石英玻璃保护用气、光纤通讯、分析色谱、飞艇提升、低温超导、检漏及其他等，要着重指出的是近期 He 的需耗约增长 2.5 倍左右。

表 1-6 1985 年美国氦消费结构

用途	分配比例, %	备注
焊接	25	—
低温工程	24.5	低温超导研究及核反应堆冷却
加压及吹扫	22.8	航天飞机的吹扫、冲洗、加压
控制环境	11.9	钛、锆生产
呼吸混合气	10.8	深潜人口呼吸气
检漏	2.4	—
其他	2.2	—

世界上消耗的 He 气主要来自含 He 天然气，因地区不同天然气中含 He 量也有相当大的变化，大致可分为：富 He 的天然气，含 He > 0.1% (摩尔分数)；贫 He 的天然气，He > 0.01% (摩尔分数)。与之相比，大气中 He 含量约为 $5.4 \times 10^{-4}\%$ (摩尔分数)，即使目前认为无经济价值的贫 He 天然气，其 He 含量也要比大气中的 He 高出两个数量级，故迄今含 He 天然气几乎是唯一经济的提 He 来源。

但是天然气消耗是如此的巨大，以致于 He 回收不可能与之同步 (受市场及其储藏的限制)，因此必然会出现两种情况：随着天然气烧掉而损耗的 He 远大于回收的 He；因天然气耗竭而不得不转向花费更大的贫 He 天然气乃至从非燃料型的天然气中提取 He。一旦因天然气资源耗竭而被迫转向空气中回收 He，则将花费巨大的能量代价。基于这一事实，美国政府居安思危预计到以后科技发展的需要，早在 1961 年就提出了著名的“氦保护规划”——“面向 21 世纪而储存 $1.8 \times 10^9 \text{m}^3$ (1961—1983 年) He……”美国花费了 4 亿多美元储存了 $1.05 \times 10^9 \text{m}^3 \text{He}$ 。

天然气提 He 工艺方法的发展与生产的需要有着密切的联系。深冷法 (Cryogenic process)

一直是天然气提 He 的基本工艺方法，近年来因膜分离法成熟且应用日广，也多有介入，与深冷法组合成不同的流程，以提高经济效益。

此外，例如美国随着燃料型含 He 天然气资源的枯竭，在 1985 年不得不转向开发早在 1960 年发现的因无法利用而封存的高酸性非燃料型含 He 天然气藏 [CO₂67% (摩尔分数)，H₂S4% (摩尔分数)，N₂8% (摩尔分数)，He > 0.5% (摩尔分数)，甲烷余量]，生产 60% (摩尔分数) 的粗 He，纯 N₂，纯甲烷 [CO₂ ≤ 2% (摩尔分数)] 3 种产品，为此专门开发了与历史上原有的提 He 方法迥异的深冷工艺技术以适应这种高酸性气体的加工，提高技术经济效益。

近期在液晶生产过程中 He 用量剧增，He 产量有大幅度提高，估计全世界需耗 1.57 × 10⁸ m³。据中国化工网报道，2004 年一些国家产 He 量为：美国：770 × 10⁴ m³；俄罗斯：900 × 10⁴ m³；阿尔及利亚：2300 × 10⁴ m³；卡塔尔：1300 × 10⁴ m³；澳大利亚：不详。

在此形势下，俄罗斯除了提高了奥伦堡 He 工厂的产量外，还将开发、利用新的含 He 天然气，估计到 2030 年俄罗斯产 He 量将占世界总量的 40%。美国除现有产量外还从“氦保护规划”的储气中每年动用 300 × 10⁴ m³。

3. 天然气液化

天然气中主要组分是甲烷（临界温度 190.72K，临界压力 4.639MPa），在常压下深冷到 111K 即被液化，液化后的天然气（LNG）体积缩小到气态时的 1/600 左右。迄今 LNG 是跨地区远洋储运的唯一有效手段。尤其重要的是 2000 年后天然气产量的增长部分几乎将全部来自发展中国家，这就意味着经济发达的国家能以“买”的方式从发展中国家获得必需的能源——天然气。从能源地缘角度来讲，天然气液化后运输为此提供了一种方便的手段。对日本这样的一个国家来说，几乎是唯一可供选择的方式。

1959 年“甲烷先锋（Methane Pioneer）”号液化天然气油轮，首先从美国路易斯安那州查理斯湖运 5000m³LNG，横渡大西洋成功地航抵英国 Canvey 岛。1961 年建造容积各为 27400m³ 的“甲烷进步”号和“甲烷公主号”。1964 年法国 Technip 公司和美国的 Prichard 公司合作，利用成熟的阶式循环率先在阿尔及利亚 Arzew 建成第一个大型的 LNG 工厂，因技术问题投产 5 年后才达到设计标准（1500 × 10⁴ m³/d）的液化能力，1965 年法国的“Jules Verne”号首运 25000m³LNG 自 Arzew 安全抵达 Le Haver 港。因此，经近 20 年的发展，LNG 在世界天然气贸易中独树一帜，形成生产、储存、海运、接受及再气化、LNG 冷量利用、调峰等一系列完整的 LNG 工业。因此，LNG 在天然气国际商贸中日益坚挺。

LNG 工厂有 3 种类型：主要供出口的基地型 LNG 工厂，其特点是 LNG 生产能力很巨大；平时液化长输管线中相对富余的天然气，储存起来供冬令高峰负荷期间汽化后作补充用的调峰型 LNG 工厂，特点是液化能力不大但是储存容量和再气化能力都较大；卫星型 LNG 装置是调峰型的一种，本身无液化能力，靠用船或车从附近的中心运来 LNG，存储起来到高峰时汽化补充使用。调峰型 LNG 工厂一年开工 200 ~ 250 天以充满 LNG 储罐，待冬令高峰期气化后供 7 ~ 10 天的用气。

随着 LNG 生产的发展，天然气液化工艺经历了繁—简—繁的变化，其中心是节能，提高技术经济效益。阿尔及利亚阿尔泽（Arzew）工厂起始阶段首先移植应用由丙烷—乙烯—甲烷三段各有 3 个温度水平的阶式循环（Cascade Cycle）。虽然热效率很高，但是 3 台压缩机组，冷换设备组成 3 个独立的机组，管线十分复杂，投资高昂且不便维修。在第二阶段后的新厂中改进为采用一台机组的混合冷剂循环，这样效率虽然低些但流程大大简化，但