

天然气 预处理 和加工

第四卷

气体与液体脱硫

〔美〕R.N.马道克斯

GAS CONDITIONING

AND

PROCESSING

Volume 4

GAS AND LIQUID

SWEETENING

ROBERT N. MADDOX



石油工业出版社



200423103

41326

TE 6
001-4

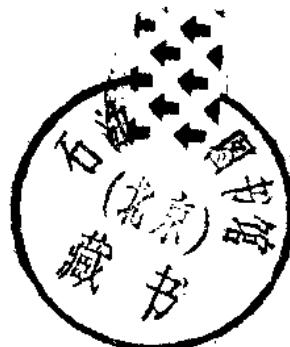
天然气预处理和加工

第四卷 气体与液体脱硫

〔美〕R.N.马道克斯

朱利凯 陈赓良 王升岳 译

张铁生 审校



00296533

石油工业出版社

内 容 提 要

此书内容主要包括：用化学和物理溶剂处理酸性气体的方法；胺法处理酸性气体的工艺参数选择及设计计算；液体烃类的脱硫技术；从酸气中回收硫的工艺方法和含硫尾气的处理等。

此书是一本手册性的专业参考书，可供石油、天然气工业的科技人员及有关的大专院校师生参考。

由陈庚良译本书的第二，六，七章；王开岳译第三，四，五章；朱利凯译第八，九，十章。全书由张铁生审校，并兼译第一章。

GAS CONDITIONING AND PROCESSING

Volume 4

GAS AND LIQUID SWEETENING

ROBERT N. MADDOX

Campbell Petroleum Series

U.S.A.1982

*

天然气预处理和加工

第四卷

气体与液体脱硫

(美)R.N.马道克斯

朱利凯 陈庚良 王开岳 译

张铁生 审校

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京门头沟妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 15¹/2 印张 378 千字印 1—2,000

1990年2月北京第1版 1990年2月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0341-4/TE·331

定价：3.80 元

目 录

第一章 绪言	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 硫化氢的毒性.....	(1)
第三节 气体规范.....	(5)
第二章 基本过程原理	(9)
第一节 基本量纲.....	(9)
第二节 质量平衡和能量平衡.....	(9)
一、质量平衡.....	(10)
二、能量平衡.....	(10)
第三节 流体流动.....	(11)
一、摩擦损失.....	(13)
二、泵的功率.....	(19)
第四节 传热.....	(21)
第五节 气液平衡.....	(25)
第六节 吸收和汽提.....	(28)
第七节 容器尺寸的确定.....	(30)
第八节 气体的P-V-T特性	(31)
第九节 水分含量.....	(34)
第三章 胺法	(40)
第一节 概述.....	(40)
一、醇胺性质.....	(40)
二、一乙醇胺 (MEA)	(42)
三、二乙醇胺 (DEA)	(43)
四、三乙醇胺 (TEA)	(43)
五、二甘醇胺 (DGA)	(43)
六、二异丙醇胺 (DIPA)	(44)
七、甲基二乙醇胺 (MDEA)	(44)
八、溶液浓度	(44)
九、工艺流程	(44)
十、胺法小结	(47)
第二节 一般的操作问题.....	(48)
一、腐蚀	(48)
二、溶液降解	(50)
三、发泡	(50)
四、胺液复活	(51)
五、过滤	(51)
六、消泡剂	(52)
七、缓蚀剂	(53)

第二章 脱水与脱盐	(4)
第一节 脱水	(4)
一、脱水方法	(4)
二、脱水剂	(10)
三、脱水器	(12)
四、脱水系统的操作	(13)
五、脱水系统的控制	(14)
六、脱水系统的维护	(15)
七、脱水系统的故障处理	(16)
八、脱水系统的优化	(17)
九、脱水系统的经济性分析	(18)
十、脱水系统的未来发展趋势	(19)
十一、脱水系统的案例分析	(20)
十二、脱水系统的总结	(21)
第三章 脱盐与脱水	(22)
第一节 脱盐	(22)
一、脱盐方法	(22)
二、脱盐剂	(28)
三、脱盐器	(30)
四、脱盐系统的操作	(31)
五、脱盐系统的控制	(32)
六、脱盐系统的维护	(33)
七、脱盐系统的故障处理	(34)
八、脱盐系统的优化	(35)
九、脱盐系统的经济性分析	(36)
十、脱盐系统的未来发展趋势	(37)
十一、脱盐系统的案例分析	(38)
十二、脱盐系统的总结	(39)
第四章 脱水与脱盐的综合	(40)
第一节 脱水与脱盐的综合方法	(40)
第二节 脱水与脱盐的综合系统	(41)
第三节 脱水与脱盐的综合控制	(42)
第四节 脱水与脱盐的综合维护	(43)
第五节 脱水与脱盐的综合故障处理	(44)
第六节 脱水与脱盐的综合优化	(45)
第七节 脱水与脱盐的综合经济性分析	(46)
第八节 脱水与脱盐的综合未来发展趋势	(47)
第九节 脱水与脱盐的综合案例分析	(48)
第十节 脱水与脱盐的综合总结	(49)
第五章 脱水与脱盐的未来发展趋势	(50)
第一节 脱水与脱盐的新技术	(50)
第二节 脱水与脱盐的新材料	(51)
第三节 脱水与脱盐的新工艺	(52)
第四节 脱水与脱盐的新设备	(53)
第五节 脱水与脱盐的新应用	(54)
第六节 脱水与脱盐的新研究	(55)
第七节 脱水与脱盐的新进展	(56)
第八节 脱水与脱盐的新成果	(57)
第九节 脱水与脱盐的新突破	(58)
第十节 脱水与脱盐的新发现	(59)
第十一节 脱水与脱盐的新见解	(60)
第十二节 脱水与脱盐的新认识	(61)
第十三节 脱水与脱盐的新发现	(62)
第十四节 脱水与脱盐的新见解	(63)
第十五节 脱水与脱盐的新认识	(64)
第十六节 脱水与脱盐的新发现	(65)
第十七节 脱水与脱盐的新见解	(66)
第十八节 脱水与脱盐的新认识	(67)
第十九节 脱水与脱盐的新发现	(68)
第二十节 脱水与脱盐的新见解	(69)
第二十一节 脱水与脱盐的新认识	(70)
第二十二节 脱水与脱盐的新发现	(71)
第二十三节 脱水与脱盐的新见解	(72)
第二十四节 脱水与脱盐的新认识	(73)
第二十五节 脱水与脱盐的新发现	(74)
第二十六节 脱水与脱盐的新见解	(75)
第二十七节 脱水与脱盐的新认识	(76)
第二十八节 脱水与脱盐的新发现	(77)
第二十九节 脱水与脱盐的新见解	(78)
第三十节 脱水与脱盐的新认识	(79)
第三十一节 脱水与脱盐的新发现	(80)
第三十二节 脱水与脱盐的新见解	(81)
第三十三节 脱水与脱盐的新认识	(82)
第三十四节 脱水与脱盐的新发现	(83)
第三十五节 脱水与脱盐的新见解	(84)
第三十六节 脱水与脱盐的新认识	(85)
第三十七节 脱水与脱盐的新发现	(86)
第三十八节 脱水与脱盐的新见解	(87)
第三十九节 脱水与脱盐的新认识	(88)
第四十节 脱水与脱盐的新发现	(89)
第四十一节 脱水与脱盐的新见解	(90)
第四十二节 脱水与脱盐的新认识	(91)
第四十三节 脱水与脱盐的新发现	(92)
第四十四节 脱水与脱盐的新见解	(93)
第四十五节 脱水与脱盐的新认识	(94)
第四十六节 脱水与脱盐的新发现	(95)
第四十七节 脱水与脱盐的新见解	(96)
第四十八节 脱水与脱盐的新认识	(97)
第四十九节 脱水与脱盐的新发现	(98)
第五十节 脱水与脱盐的新见解	(99)
第五十一节 脱水与脱盐的新认识	(100)
第五十二节 脱水与脱盐的新发现	(101)
第五十三节 脱水与脱盐的新见解	(102)
第五十四节 脱水与脱盐的新认识	(103)
第五十五节 脱水与脱盐的新发现	(104)
第五十六节 脱水与脱盐的新见解	(105)
第五十七节 脱水与脱盐的新认识	(106)
第五十八节 脱水与脱盐的新发现	(107)
第五十九节 脱水与脱盐的新见解	(108)
第六十节 脱水与脱盐的新认识	(109)
第六十一节 脱水与脱盐的新发现	(110)
第六十二节 脱水与脱盐的新见解	(111)
第六十三节 脱水与脱盐的新认识	(112)
第六十四节 脱水与脱盐的新发现	(113)
第六十五节 脱水与脱盐的新见解	(114)

三、计算程序	(114)
第二节 弗卢尔(Fluor)溶剂法	(115)
第三节 塞勒克梭(Selexol)法	(120)
第四节 冷甲醇(Rectisol)法——N-甲基吡咯烷酮(Purisol)法	(128)
第五节 磷酸三丁酯(Estasolvant)法	(134)
第六节 其它物理溶剂	(136)
一、MCA的平衡常数	(136)
二、能量回收透平	(142)
第七节 小结	(144)
第七章 固体床脱硫	(145)
第一节 氧化铁(海绵铁)法	(145)
一、流程	(145)
二、操作数据	(147)
第二节 分子筛法	(148)
一、吸附容量及性能	(150)
二、吸附机理	(151)
三、流程	(151)
四、脱硫醇	(153)
五、EFCO分子筛法	(153)
六、羰基硫的生成	(155)
第三节 锌盐浆法(Chem sweet)	(160)
第四节 NCA固体吸收法	(161)
第五节 铁化合物浆法(Slurrisweet)	(161)
第六节 小结	(161)
第八章 液态烃脱硫	(163)
第一节 概述	(163)
一、炭硫的脱除	(163)
二、H ₂ S的脱除	(165)
第二节 胺法(Amine Process)	(166)
第三节 分子筛法	(167)
第四节 硫醇的博士法精制过程	(168)
第五节 碱洗法	(169)
第六节 硫醇增溶剂法	(172)
一、概述	(172)
二、尤尼索尔法(Unisol Process)	(174)
三、梅开普索尔法(Mercapsol Process)	(174)
四、丹宁硫醇增溶剂法(Tannin Solutizer Process)	(175)
五、双液层精制法(Dualayer Process)	(175)
六、硫醇脱除率的预测	(176)
七、梅卡派克斯法(Mercapex Process)	(177)
第七节 铜法脱硫	(177)
第八节 梅洛克斯法(Merox Process)	(179)
第九节 本德法(Bender Process)	(180)

第九章 硫的生产	(182)
第一节 概述	(182)
一、可供采用的工艺方法	(182)
二、硫的性质	(182)
第二节 液相吸收氧化法	(188)
一、概述	(188)
二、铁碱法 (Ferrox Process)	(189)
三、铁镁法 (Gludd Process)	(189)
四、改进的铁碱法 (曼彻斯特法 Manchester Process)	(190)
五、蒽醌法 (Stretford A.D.A. Process)	(190)
六、萘醌法 (Takahax Process)	(193)
七、硫代砷酸盐法 (Thylox Process)	(193)
八、氨水氧化法 (Perox Process)	(194)
九、砷碱法 (G-V法, Giarmarco-Vetrocoker Process)	(195)
十、壳牌环丁砜法 (Shell Sulfolane Process)	(198)
十一、自由港硫回收法 (Freeport Sulfur Process)	(199)
第三节 克劳斯法	(199)
一、流程方案比较	(199)
二、阿莫科法 (Amoco Process)	(204)
三、设计克劳斯法装置需要考虑的问题	(204)
四、克劳斯反应综述	(206)
第四节 选择性氧化法	(213)
第五节 小结	(216)
第十章 尾气处理	(218)
第一节 概述	(218)
第二节 设计成使克劳斯反应进行完全的尾气处理方法	(223)
一、ASR亚砜法 (ASR Sulphoxide Process)	(223)
二、美国矿务局柠檬酸盐法 (U.S. Bureau of Mines Citric Process)	(224)
三、活性炭吸附法 (Westvaco Process)	(224)
四、固定床吸附转化法 (Sulfrean Process)	(227)
五、聚碱乙二醇液相催化转化法 (IFP Process)	(227)
六、磷酸钠法 (Aquaclaus Process)	(229)
七、冷床吸附法 (Cold Bed Adsorption)	(231)
第三节 SO ₂ 回收方法	(231)
一、亚硫酸钠法 (韦尔曼-洛德法)	(231)
二、卢卡斯法 (Lucas Process)	(234)
三、SO ₂ 还原制硫法 (Allied SO ₂ Process)	(234)
第四节 将硫转化成H ₂ S的方法	(236)
一、“清洁空气”法 (Pritchard “Clean air” Process)	(236)
二、比文法 (Beavon Process)	(236)
三、壳牌克劳斯尾气处理法 (斯科特法)	(237)
第五节 烟气脱硫	(238)
附录 常用单位换算表	(241)

第一章 绪 言

第一节 引 言

本书是“天然气预处理和加工”丛书的第四卷，专门讨论从气流和液流中脱除硫化物的问题。重点放在那些用来处理气体的方法，使之达到符合商业销售或允许安全使用的规范。也适当地涉及尾气净化问题，因为这是一个处理厂为满足环保条例必须具备的一个附加的职能。但是，本书并不是关于气体净化的专著，气体净化本身就是一个专门研究的课题。

同样，在一个完整的工厂中，硫回收也应是脱硫过程的一个当然组成部分，特别是有大量流体脱硫时尤其如此。和尾气净化相似，这也是一个其范围足以单独写一本书的课题。因此，本书中关于硫回收的一章，只能当作是本课题的一篇不怎么及时的文献综述而已。

本书提供了论及的各种计算所需的全部数据，就此而言，本书是可以独立成册的。同时也还包括有一些物理和化学数据的关联式，作为案上参考书可能是有价值的。

一套脱硫装置包含着第一卷和第二卷中讨论到的许多机械设备。在编写本书时假定读者对这些设备的特性和性能判别都已是熟悉了。本书强调的只是从气流中脱除污染物，以及再把这些污染物从所用的液体或固体中解脱出来的那部分装置。为了最有效地使用本书，最好通过培训和/或凭经验来熟悉第一、二卷，这是很重要的。

不论是产自凝析气田或是作为油田伴生气的天然气，通常都含有水蒸气，而且往往还含有 H_2S 和 CO_2 ，或二者兼有。由于它的体积大，所以传统上都是用高压管道通过陆上输送，由于高压无缝管和现场焊接技术的发展代替了用螺钉连接的管件才使这成为可能。跨大陆输送因脱水技术的发展而得到了促进，因为脱水防止了在冷天因水汽冷凝而造成“冰堵”或继之生成水合物的问题。

脱除硫化氢是减轻腐蚀所必需的。从卫生和安全的观点来看，它在许多场合都是必需脱除的。最先用来从天然气中脱除 H_2S 的方法（气体脱硫）原来是为了处理焦炉气和其它人造气而开发的。这些方法虽然在某些场合仍能适用，但因天然气的处理量大，压力高和 H_2S 浓度高这些常见的特点而要求开发新的脱硫方法。

胺法^[1.2, 1.3]是为了满足在高压下脱除 H_2S 而开发的。多年来胺法几乎是气体工程师处理天然气唯一可供选择的方法。随后才又开发了更多的方法。今天，已有大量的脱硫方法可供工程师选择了。

为一个特定的脱硫应用项目选择一种方法时要考虑许多因素。这包括：

1. 气流中需要脱除的杂质类型；
2. 这些杂质的浓度水平和要求的脱除程度；
3. 对酸性气体的选择性要求（假若有需要的话）；
4. 需要处理的气体体积及其压力-温度状况；
5. 硫回收的可行性及需要；

6. 各种适用方法的相对经济性。

多数天然气流中的酸性气体组分是硫化氢和二氧化碳。但是，在许多气流中，特别是在炼厂气或人造气中，还可能含有硫醇、二硫化碳和（或）羰硫，只要气流中含有这些组分的任一种，它们就提供了一个排除某些脱硫过程的边界条件。不可逆反应造成的脱硫溶剂降解或失去脱除酸性气体的能力，都有可能使许多方法失去效力或在经济上没有吸引力。

选择脱硫方法时，酸性天然气中的酸气浓度是一个应着重考虑的问题。有些方法可用来脱除大量的酸性气体。但是，在很多情况下有些方法却不能把天然气净化到符合管输规范，另有一些方法能把酸性气体组分脱到只剩下百万分之几的范围。还有一些方法只适用于处理含很低浓度酸性气体组分的酸性天然气。

脱硫剂的所谓选择性是指：用该种脱硫剂所能得到的某一种酸性气体对另一种酸性气体的相对脱除程度的指标。有些脱硫方法对某一种酸性气体组分可显出有相当可观的选择性，而另一些则无选择性，所有的酸性气体都被脱除掉了。还有一些方法，其选择性明显地受到操作条件的影响。有些脱硫剂相对吸收大量的烃类，而另一些则对酸性气体组分更具有选择吸收能力。

只有在极少数的情况下，天然气流才是在低压下脱硫的，然而，确也有一些方法是不宜于在低压条件下脱除酸性气体的，有些方法在温度高于环境温度时会受到不利的影响，有些方法在处理大量气体时会失去在经济上的优越性。

硫回收的可行性和需求程度可对所选择的脱硫方法有相当大的限制。通常，多数靠从天然气流获得原料的硫磺厂采用克劳斯（Claus）过程。克劳斯装置生产的硫质量对存在于进料酸气中的烃类（特别是重烃）十分敏感，因此，所用的溶剂会大量吸收烃类的那些方法就可能要求对出装置的酸气作进一步的处理，以使它适合于做克劳斯装置的原料。

大约直到1970年，决定是否需要把生产硫和天然气脱硫结合起来，所考虑的只不过是一个经济问题，假若生产的硫有需求，而且硫的价格也足以使回收方案在经济上可行，那就设置一套硫回收装置，若在经济上没有吸引力，就把酸气直接排入大气，或者更常见的是灼烧后通过火炬排空。随着对环保的重视，硫排放问题日益引起关注，硫生产的局面也跟着变了。在多数的工业化国家中，把天然气流中脱下来的硫化氢转化成硫，与其说是一个经济上的考虑倒不如说是出于环保的必需。

用硫的排放标准来激起对安全和卫生的关注，促使一些将气态含硫化合物转化成硫的过程迅速发展起来。这些过程尽管在机理和化学反应上各不相同，但多数都是以生产元素硫为目标的（当然有时也会得到别的化合物）。这些推动力不仅对天然气工业，而且对把含有硫化物气体排放到大气中去的许多其它的工业，例如冶炼，电站等也都起着促进作用。

本书第二版是在七十年代初期能源涨价之前写的。当时，由于环保方面的压力，不少人曾预测世界硫生产将会过剩。我们曾在书中陈述：

“从废气中大量生产的硫引起了硫的供需问题，这可用一项表明消费（需求）、回收（供应）和排入大气中的硫，这三者关系的研究^[1.4]作为最好的例证。在1970年，生产和消费相当平衡。到了1980年，根据50%的排放气将被加工回收成硫或硫酸的假设，每年生产的硫将有2000~2500万吨过剩。如此生产过剩的硫将导致一些硫矿关闭^[1.5]，因为在一

个供应过剩的处境中他们是没有竞争力的”。

然而，被忽视的一点是，许多生产硫的方法，特别是弗拉希 (Frasch) 法都是很耗能的。当能源价格上涨时，硫价也几乎平行地上涨。其结果是，就总体来说硫供需之间的平衡比预测的要好。确实出现过地区性的硫过剩和短缺现象，但就全世界多数地区而言，供需关系仍保持了一个良好的平衡。

弗罗姆 (Vroom) [1.6] 在1972年发表了对当时硫用途的分析，其情况如下：

硫的用途	占总量的百分数	硫的用途	占总量的百分数
化学品	19	石 油	2
肥料	49	钢 铁	2
杀虫剂	2	人造丝及胶片	3
二硫化碳	3	染 料	5
纸浆及造纸	4	其它用途	11

牛顿 (Newton)[1.7] 在1978年也作了一个类似的分析，在他的分析中所用的分类和弗罗姆略有不同，不过，如图1-1所示，肥料仍是硫在世界范围内占支配地位的用户。牛顿还指

表 1-1 世界硫供应来源

	百 万 吨	%
弗拉希法	14	27
回 收	15	29
天然硫精制	3	6
精硫小计	32	62
黄 铁 矿	12	23
其它形式	8	15
总 计	52	100

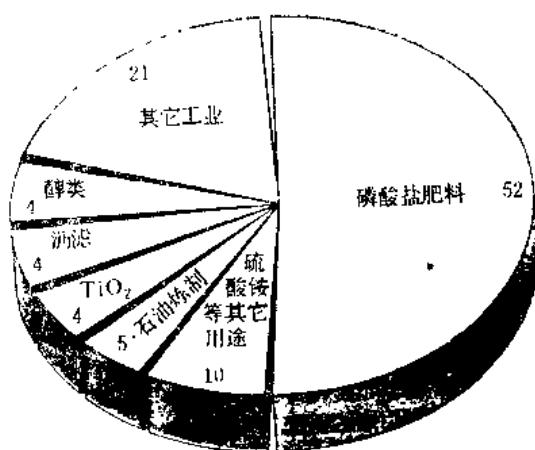


图 1-1 西方世界按最终用途分类的硫消费情况
(图中数字为%)

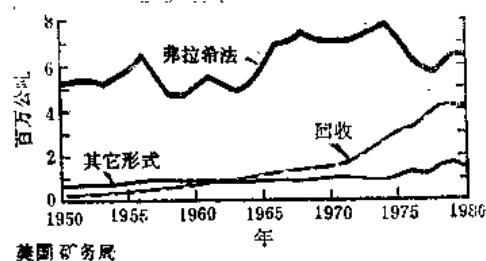


图 1-2 美国的硫生产发展趋势

出了不同来源的硫产量，并说明弗拉希法生产的硫保持了它占总产量25%的历史水平。从1965年到牛顿发表那篇文章时，弗拉希法生产的硫在硫总供应量中所占的份额从18%增加到29%。

近年来，莱瑙（Rangnow）和法苏罗（Fasullo）^[1.8]提出了30年（1950~1980）硫产量的增长趋势。他们指出，回收硫产量稳定上升，而弗拉希硫则略有下降。按他们预测，到2000年回收硫的产量将有一个引人注目的上升，见图1-3及图1-4。

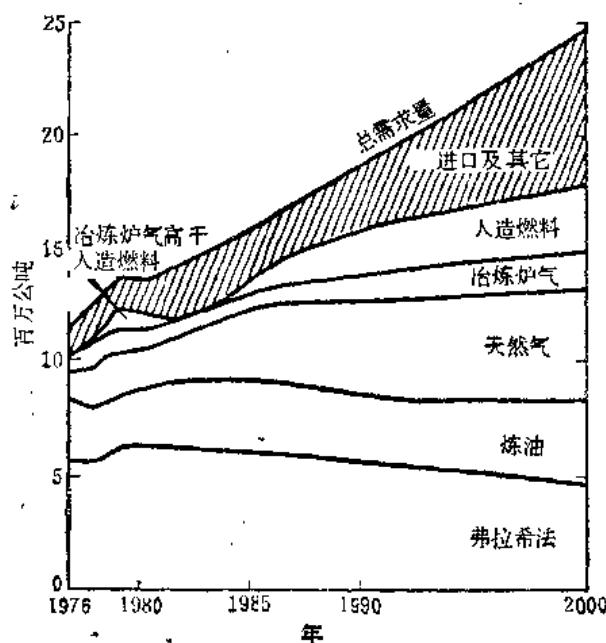


图 1-3 美国的硫供需情况

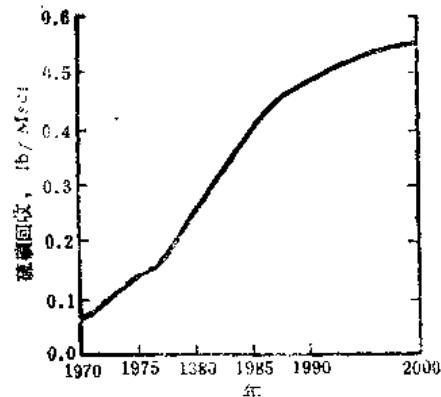


图 1-4 从天然气中回收的硫

第二节 硫化氢的毒性

硫化氢是一种无色的可燃气体，它有一种讨厌的类似臭蛋的气味，有剧毒——实际上和氯化氢一样致命。不幸的是，人体系统容易习惯H₂S的气味，因而浓度的增加可能不会引起注意。高浓度H₂S可引起迅速中毒和死亡。阿奇博尔德（Archibald）^[1.9]曾提供了关于安全加工酸性天然气时所应采取步骤的一些非常有意义的资料。他给出了在一定暴露时间内的容许浓度如下：

空气中H ₂ S的含量, ppm	暴 露 时 间
10	允许长时间暴露的最高浓度
70~150	暴露数小时后出现轻微症状
170~300	可以吸入1小时而不致引起严重后果的最高浓度
450~500	暴露30分钟~1小时是危险的
600~800	暴露30分钟以内就会致命

人体对H₂S的生理学反应见表1-2^[1-9]。

可以看出，较低浓度的H₂S就是致命的，所以在操作中必须注意避免泄漏、溢出和放空。

表 1-2 硫化氢对人的毒性

H ₂ S% (ppm) ^②	0~2 min	2~15 min	15~30 min	30 min~1 h	1~4 h	4~8 h	8~48 h
0.005 (50)				轻度结膜炎； 呼吸道发炎			
0.010 (100)							
0.010 (100)	咳嗽；眼睛 发炎；嗅觉 丧失	呼吸紊乱；眼 痛；昏睡		咽喉发炎； 流口水和粘 液；眼剧痛； 咳嗽		症状加剧 ^①	出血及死亡 ^①
0.015 (150)							
0.015 (150)	嗅觉丧失	咽喉和眼发炎	咽喉和眼发炎	呼吸困难； 视力模糊； 畏光	严重的发 炎后果		出血及死亡 ^①
0.020 (200)							
0.025 (250)	眼发炎；嗅 觉丧失	伴有疼痛的 流泪；疲倦	畏光；鼻粘膜 发炎；眼痛； 呼吸困难	出血及死 亡 ^①			
0.035 (350)							
0.035 (350)	眼发炎； 嗅觉丧失	呼吸困难带 咳嗽；眼发炎	眼及鼻通道发 炎加剧；头痛 痛；疲倦；畏光	晕眩；虚 弱；发炎加 剧；死亡	死亡 ^①		
0.045 (450)							
0.050 (500)	咳嗽；虚脱 并失去知觉	呼吸紊乱； 眼发炎；虚 脱	严重的眼发 炎；心悸少数 死亡	眼及头部剧痛； 晕眩；四肢颤 抖；极端虚弱 及死亡 ^①			
0.060 (600)							
0.060 (600)	虚脱 ^① ；失 去知觉；死 亡 ^①	虚脱 ^① ；失 去知觉；死 亡 ^①					
0.070 (700)							
0.080 (800)							
0.100 (1000)							
0.150 (1500)							

① 数据取自狗做的试验，狗和人有类似的敏感性。

② ppm——括号内数字表示百万分之几。

第三节 气体规范

在美国，“无硫气 (Sweet gas)” 的常用规范是指：每100标准立方英尺中的H₂S含量不应超过1/4格令，“格令”这一质量单位在医药上比工程上用得更多。1磅质量有7000格令。所谓“1/4格令气”即含有大约 4×10^{-6} 摩尔分率的H₂S。以气体体积为基础相当于4ppm。

若以重量为基础则浓度取决于气体的相对密度。对相对密度为0.65的气体则约为百万分之七（重量）。在公制中，这种1/4格令气所含H₂S约为每立方米6毫克。在1000psi压力下，这种1/4格令气中的H₂S分压约为0.2毫米汞柱。

所有这一切都说明，要脱除H₂S以生产出符合合同要求的无硫气是不容易的，操作上轻微的波动就足以使气体质量超出规范，得到不合格的产品。要操作一套达到这样处理水平的脱硫装置，需要做好精确的平衡和不断地注意那些在其它场合可能被当作细微末节的

问题。

为了选择一个最好的脱硫方法，就需要对许多可供选择的方法进行广泛的研究。所涉及的变数之多和可供选择的方法数量之大，使得要作一个绝对的决定是困难的。不过，可以用合并某些变数的办法来引伸出若干有关的准则，从而有可能较容易地作出决定。坦尼森（Tennyson）和夏夫（Schaaf）^[1,10]提出了一系列对此很有帮助的图，见图1-5~图1-8。

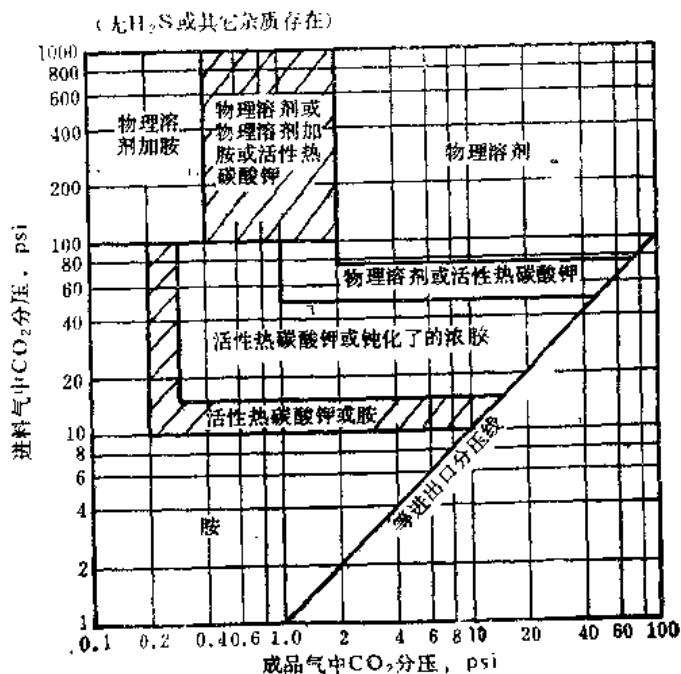


图 1-5 只脱除CO₂的方法选择

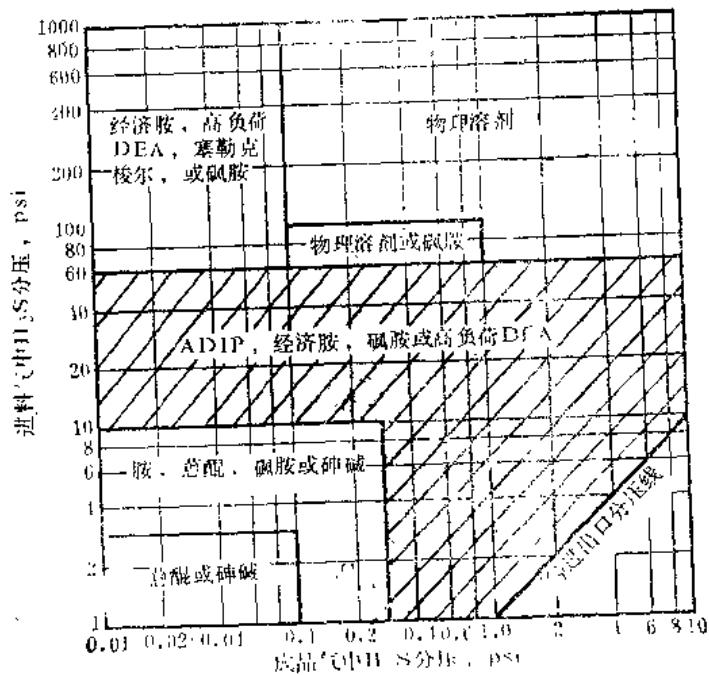


图 1-6 只脱除H₂S的方法选择

图1-5表示只从气流中脱除CO₂的情况。此种情况目前在生产合成氨的气体净化中是经常遇到的。但随着强化采油注入CO₂的增加，在将来的天然气工业中此法将受到更多的关注。方法的选择取决于进料气中的CO₂浓度和所需的CO₂脱除程度，对CO₂浓度低（在10~15psi范围内）的进料气，通常都喜欢用胺类溶液，因为它们可以把出口气中的CO₂浓度降低到分压为0.005psi的水平。当进料气CO₂分压大于100psi时，尽管用物理溶剂时，出口气体中CO₂的分压通常被限制在1.0~3.0psi的水平，但仍要考慮用它们。

在只需脱除H₂S的场合，如图1-6所示。方法的选择必须考慮到H₂S的最终处理问题。目前多数情况下是用来生产硫。在进料气中H₂S分压低时，用蒽醌法和碱法都是适宜的。还有一种坦尼森和夏夫没有提到的分子筛法也必须考慮。当进口气中的H₂S达到约3psi时，胺法就开始在图1-6中出现了。当进料气中H₂S分压约达60psi时，尽管用各种物理溶剂处理都难于达到无硫气的规范，但却必须考慮用这些方法。

在天然气工业中，还常常遇到同时脱H₂S和CO₂的情况，如图1-7所示。在这种情况下，方法的选择主要取决于CO₂对H₂S的比例，胺法、热碳酸盐法和物理溶剂法都可用。在许多情况下，具体采用哪种胺法也将取决于CO₂对H₂S的比例。热碳酸盐法适合于高的CO₂对H₂S比例，而不适合于高的H₂S对CO₂的比例。

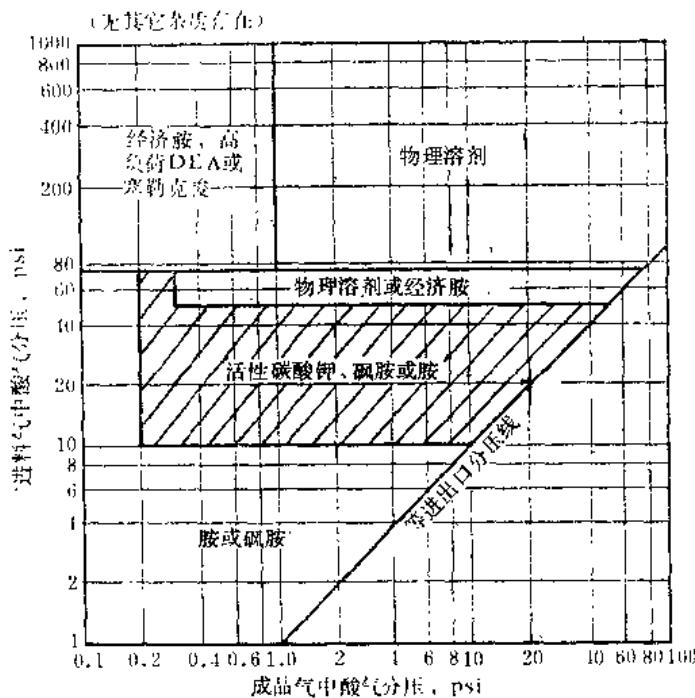


图1-7 同时脱除H₂S和CO₂的方法选择

当有CO₂存在时，有选择性地脱除H₂S是很令人感兴趣的。蒽醌法和萘醌法（Takahax）对H₂S有选择性，只从气流中脱除H₂S。二异丙醇胺法（ADIP）以及冷甲醇法（Rectisol）和塞勒克梭尔（Selexol）法都具有一定的选择性。新的甲基二乙醇胺（MDEA）法在有CO₂存在的情况下，也显示出对H₂S的选择性。

图1-6~图1-8作为一般性指导是有用的，却不宜用来决定对某一特定方法的取舍。不一定按照绘制这些通用图时所用的条件去选择某种方法，经济因素和局部情况也许支配着

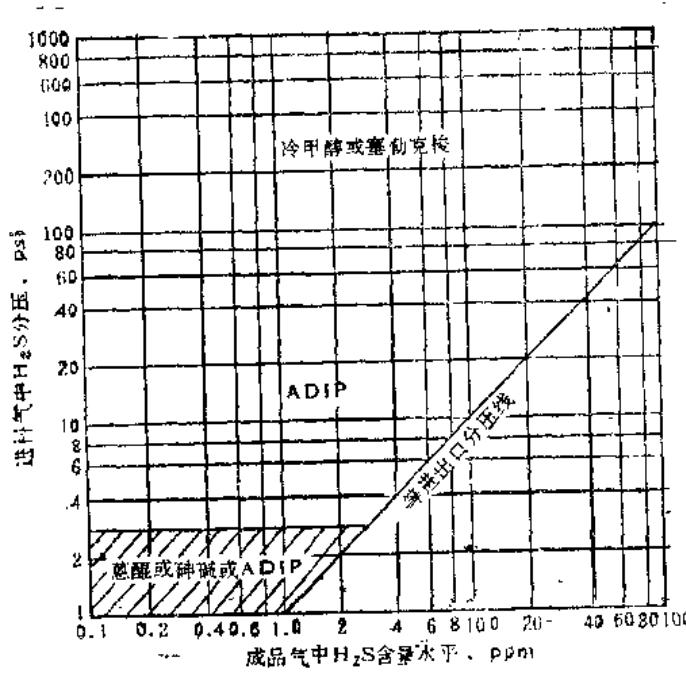


图 1-8 选择性脱除 H_2S

某一方法的选择。

在以后的讨论中不准备对每一种脱硫方法都加以评述。重点将放在天然气脱硫中那些现行主要的，或潜在有用途的方法上。同时也注意到了另一些方法，即，现在或一直是人造气或炼厂气脱硫为主，但是由于各种原因，它们的工艺发展对天然气工业具有重要的意义和潜在用途的那些方法。在所讨论到的方法中，有很多从未达到过工业化生产的程度。所以讨论它们，是因为它们以其所展示的、有意义的技术问题，显示了广阔的应用前景，或这种已开发的方法在概念上有独到之处。

本书尽一切努力把那些现有的数据汇集在一起，供工程师对各种方法进行计算，在经济上和业务上作出他自己的评价。对不同溶剂和不同方法而言，现能得到的资料在数量上是大不相同的。对那些还没有现成资料的部分，作者只能祈愿必需的数据将尽快被开发并公布出来。除非对每种情况都作过详细的对比计算，不然就不能保证所选定的脱硫方法是最佳的。

参 考 文 献

1. 1 Huntington, R. L. *Natural Gas and Natural Gasoline*. New York: McGraw-Hill, 1950.
1. 2 Bottoms, R. R. U.S. Patent 1,783,901 (1930).
1. 3 _____ *Chem. and Met. Eng.*, 47, No. 1, 1940, p. 37.
1. 4 Hyne, J. B. *Oil and Gas Journal*, Aug. 28, 1972, p. 64.
1. 5 _____ *Chemical Engineering*, May 14, 1973, p. 88.
1. 6 Vroom, A. H. *Hydrocarbon Processing*, July, 1972, p. 79.
1. 7 Newton, B. F., *Hydrocarbon Processing*, Jan., 1978, p. 181.
1. 8 Raugnay, D. G., and P. A. Fusillo. *Oil and Gas Journal*, Sept. 28, 1981, p. 242.
1. 9 Archibald, R. G., *Hydrocarbon Processing*, March, 1977, p. 219.
1. 10 Tennyson, R. N., and R. P. Schant. *The Oil and Gas Journal* Jan. 10, 1978, p. 78.

第二章 基本过程原理

在本丛书的第一、二卷中已讨论了应用于脱硫过程的若干原理，为了提高本卷工具书的使用价值，再将其中某些原理摘录于本章。

第一节 基本量纲

所有工艺过程，都需要我们根据某些基本量纲来表示各种量。这些基本量纲在不同程度上都是任意规定的值，由这些值又可导出许多量纲和量。大多数情况下，考虑作为基本量纲是长度（L）、时间（θ）、质量（m）、力（f）和温度（T）。

现在十分强调在各领域中都改用国际单位制（SI），大多数技术性出版物正在把它们已出版的文章换算成此单位制。SI制的基本单位为：

米——1米等于氪-86原子在真空中于 $2P_{1/2}$ 和 $5d_5$ 之间跃迁时所产生的电磁波长度的1 650 763.73倍。

秒——1秒等于铯-133原子基态两个超精细能级之间跃迁所产生的电磁波周期的9 192 631 770倍。

绝对温度——1K是水三相点的热力学温度的 $1/273.16$ 。

烛光——1烛光是在压力为101325牛顿/米²下，处于铂凝固点温度黑体的 $1/600000$ 米²表面上在垂直方向上的发光强度。

摩尔——1摩尔为系统中某物质所含的结构粒子等于0.012千克碳-12的原子数。

焦耳——1焦耳为1牛顿力的着力点沿力的方向移动1米时作的功。

牛顿——1牛顿等于质量为1千克的物体获得1米/秒²加速度时所需的力。

瓦特——1瓦特功率等于1焦耳/秒。

帕——1帕压力等于1牛顿/米²。

单位的标准化工作在世界范围内尚处于初始阶段。许多非标准的导出单位还经常应用，例如气压单位巴（1bar = 100kPa）。对于标准状态也还没有一致意见，但目前石油工业中大多数还是采用101.325千帕（14.696psia）和15°C（约60°F）作为标准。

应用不同的单位经常会造成麻烦。幸好在工程应用中，标准和/或换算因子的微小差别还不至于产生问题。为方便起见，本书中所用的许多换算因子已加以圆整。

除本章所列出之外，在附录中还列出了若干单位之间互换用的简便的换算因子。

第二节 质量平衡和能量平衡

工程师们所拥有最有效的两个工具是物料（质量）平衡和能量（或热量）平衡。物料平衡可用于确定工厂的产量、处理溶液的必需流量、所需泵的大小以及许多其它变量。能量平衡可用于确定重沸器所需供入的热量、泵的功率或者换热器的热负荷。

为了正确地运用热量和物料平衡，我们必须理解“系统”和“环境”的热力学定义。

系统可很简单地定义为在给定的时间里我们所关心和涉及的那一部分宇宙空间。环境是排除系统以外的所有宇宙空间，通常我们最关心的是和系统相邻的那部分环境。可以认为，质量和能量是在任一时间中连续越过人为规定的系统边界而“进入”或“离开”系统的。

一、质量平衡

对一个给定的系统，我们可把某一给定时间周期内的质量平衡表示为：

$$\text{给定时间周期内系统的质量变化} = (\text{该时间周期内进入系统的质量}) - (\text{该时间周期内离开系统的质量}) \pm (\text{由原子转变而得到或失去的质量})$$

质量平衡可以用符号形式表达如下：

$$M_E - M_B = \sum M_i - \sum M_o \pm M_p \quad (1-2)$$

式中 $M_E - M_B$ —— 给定时间周期内系统的质量变化；

$\sum M_i$ —— 给定时间周期内全部进入系统质量的总和；

$\sum M_o$ —— 给定时间周期内全部离开系统质量的总和；

M_p —— 由原子转变而得到或失去的质量。

在我们以下所考虑的过程中，由原子转变而得到或失去的质量 M_p 都为零。

质量平衡可以通过系统边界的物料总量为基础来建立，这样的物料平衡通常被称为总物料平衡。某些情况下，在进入或离开系统的流程上建立某一组分的物料平衡比较有利，此时的物料平衡被称为某组分的物料平衡。有时甚至以某种原子类来建立物料平衡还更合理，例如可用进入或离开脱硫过程中的 H_2S 或其它化合物中所含的硫为基础来建立。

处理气体时，另一个常遇到的问题是把气体体积换算为液体体积或者相当的质量流率。西瓦兹伯德 (Shwartsburd) 提出了一些将体积流率换算为质量流率时有用的换算因子^[2.14]。表2-1是他建议的体积换算因子，而表2-2则为不同温度和压力条件下的气体体积换算因子。

表 2-1 与体积有关单位的换算因子
(在相等的测量条件下)

常用美制单位	常用米制单位	乘以换算因子	
		由常用美制换算为常用米制	由常用米制换算为常用美制
气体流率	cfh	m ³ /h	0.0283168
密度	lb/cf	kg/m ³	16.0185
热量	Btu/cf	keal/m ³	8.89915
比热	Btu/cf·°F	keal/m ³ ·°C	16.0185

二、能量平衡

能量平衡的形式可表达如下：

$$\text{给定时间周期内系统的能量变化} = (\text{该时间周期内进入系统的能量}) - (\text{该时间周期内离开系统的能量}) \pm (\text{由原子转变而得到或失去的能量})$$

在按方程形式建立能量平衡前，我们必须先规定在能量平衡中所考虑的能量形式。系