

天然气脱硫加压蒸汽转化 的工艺与操作

四川泸州天然气化工厂编

石油化学工业出版社

毛主席语录

工业学大庆

鼓足干劲，力争上游，多快好省地
建设社会主义。

中国人民有志气，有能力，一定要
在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

第一章 天然气脱硫	1
第一节 乙醇胺溶液脱硫	1
一、脱硫原理	1
二、对乙醇胺脱硫的评价	3
三、乙醇胺降解产物的生成及其回收	4
四、脱硫流程	5
五、脱硫的主要设备	7
六、脱硫的开、停车及正常操作	10
第二节 活性炭脱硫	13
一、活性炭脱硫原理、流程	13
二、使用活性炭脱硫应注意的事项	14
第三节 氧化锌法脱硫	15
一、脱硫原理及影响脱硫效率的因素	15
二、氧化锌脱硫剂使用注意事项	18
第四节 钴钼系加氢触媒	19
一、加氢反应原理及影响因素	19
二、钴钼触媒的活化	20
三、触媒在使用过程中的注意事项	21
第二章 转化工艺及操作	23
第一节 概述	23
第二节 转化条件的选择	25
一、一段炉内反应及影响反应平衡的因素	25
二、二段炉内反应及影响反应平衡的因素	37
第三节 转化触媒	40
一、甲烷蒸汽转化触媒的成份及其作用	40

二、触媒的升温 and 还原	41
三、触媒的结碳	43
四、触媒结碳的原因	44
五、触媒结碳后的处理	47
六、触媒的中毒	48
第四节 转化部份的工艺流程	50
一、一、二段炉工艺流程	50
二、工艺流程中需要考虑的两个问题	52
第五节 一段炉、二段炉的结构	53
一、一段转化炉概述	53
二、一段转化炉各个部份的结构	60
三、炉管、烧嘴和转化炉用材	70
四、二段转化炉	71
第六节 转化部份操作	77
一、一、二段炉的开车	77
二、一、二段炉的停车程序	86
三、一、二段炉正常操作的维护	87
四、一、二段炉事故处理	91

第一章 天然气脱硫

天然气中除了含甲烷和少量的碳氢化合物，氢、氮、二氧化碳以外，还有一些硫的化合物。其主要是硫化氢，还有少量的有机硫化物，如硫醇（RSH）、氧硫化碳（COS）、噻吩（ C_4H_4S ）等等。

这些硫化物的含量随气井不同，差别很大。在四川地区多则几千个ppm，少则几个ppm。

一般来说，这些硫化物虽然含量不大，但对合成氨生产影响却极大。它会造成触媒中毒，致使生产无法持续进行。对加压蒸汽转化制合成氨原料气，根据触媒性能要求，天然气中含硫量至少脱至小于0.5ppm（重量）。

从天然气中脱除硫的方法很多，要根据硫化物的含量和种类来选择。

一般来讲，如果硫含量在100ppm以上就先用乙醇胺溶液进行粗脱，然后再用活性炭或氧化锌、或钴钼触媒加氧化锌来脱。如果硫含量在几十个ppm以内就可直接用活性炭或氧化锌或钴钼系触媒加氧化锌来脱。

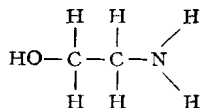
下面介绍乙醇胺溶液脱硫，活性炭吸附，氧化锌脱硫及钴钼加氢触媒。

第一节 乙醇胺溶液脱硫

一、脱硫原理

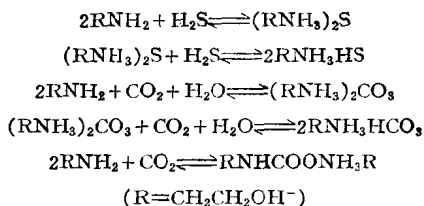
乙醇胺是无色的液体，常压下沸点为 170°C ，比重 $d_{20} =$

1.019克/厘米³。它是一种有机碱溶液，它的碱性与氨相似，是氨的衍生物。乙醇胺的化学结构式（以一乙醇胺为例）：



从结构式可以看出，有一氨基（—NH₂），这个氨基提供了在水中的碱度，促使对于酸性气体H₂S、CO₂有很高的吸收能力。结构式中还有一羟基（—OH），这个羟基的作用可以降低化合物的蒸汽压，减少气相中乙醇胺的损失，并且增加了在水中的溶解度，使乙醇胺可按任意比与水互溶。

乙醇胺吸收H₂S和CO₂时，生成硫化物、酸式硫化物、碳酸盐、酸式碳酸盐，其反应式：



乙醇胺吸收反应是放热反应。从化学平衡观点来讲，温度愈低，愈利于吸收反应，因为温度低，硫化氢、二氧化碳在溶液表面上平衡蒸汽压也愈低，反之亦然。一般温度控制在25~40℃为宜。

吸收了H₂S、CO₂的乙醇胺溶液，当温度升高至105℃以上，则生成物就要分解，生成反应物，这就是乙醇胺的再生。再生温度的提高对溶液再生是有好处的，因为温度提高后，溶液表面上酸性气体的分压迅速增加。

提高压力有利于吸收，它提高了H₂S的分压，增大了吸收的推动力，提高了溶液的吸收能力。

富液（即吸收了 H_2S 、 CO_2 后的乙醇胺溶液）再生的压力一般为常压，因乙醇胺溶液再生是在该压力下塔底溶液沸腾温度下再生的，压力提高后，相对应的溶液沸腾温度亦高，但由于压力高而相应的 H_2S 、 CO_2 的分压亦高了，由于 H_2S 、 CO_2 的分压增加而使硫化物、碳酸盐离解降低的作用比升高温度而使离解增加的作用更为显著，因此再生的压力一般为常压。

二、对乙醇胺脱硫的评价

乙醇胺法脱硫是较为古老的方法，但至今仍为广泛的应用。之所以被应用，这种脱硫方法是有很多优点的：首先这种脱硫方法对硫含量不高的粗天然气脱硫是有很有效的，反应能力强，进口在几百个ppm的硫能脱至十几个ppm左右，溶液的稳定性良好，再生操作容易，副产的酸性气烃含量低，溶液价格低廉，建厂投资较低等优点。为此很适于天然气的粗脱硫。但是，这种方法也是有其缺点的：

① 对 COS 、 CS_2 和含氧的气体组分会生成降解产物，因此局限了乙醇胺溶液脱硫范围。并且对 H_2S 、 CO_2 不能选择吸收，且 CO_2 含量高，对脱除硫是有影响的。

② 易起泡腐蚀。造成溶液起泡原因主要是溶液在运转过程中夹带了机械杂质、烃类，溶液中生成降解产物等所致。倘若溶液起泡，将严重的影响溶液的操作，并且溶液的损失量也相当大，为此在操作中应避免溶液的发泡。

造成设备腐蚀的原因，可能是酸性气体的腐蚀，游离的或化合的 CO_2 将能引起严重的腐蚀，且在高温以及在水存在时尤为严重，这是因为金属铁与碳酸反应，结果生成可溶性酸式碳酸盐，溶液进一步加热，则可能释放出 CO_2 ，铁形成不溶性的碳酸铁沉淀。铁也可能水解成碱性碳酸铁或水化氧

化铁而从溶液中除去，或进一步氧化生成不易溶解高铁化合物或与 H_2S 作用生成硫化铁沉淀，所以溶液常常变黑，就是后一种反应。

溶液浓度愈高，设备的腐蚀愈严重，这是因为溶液的浓度高了，酸性气体的浓度亦高。

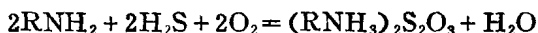
温度愈高，设备腐蚀也愈严重。

由于乙醇胺溶液的这种特性，决定了它在溶液中重量浓度一般为15~20%，这就等于80~85%的水在过程中循环，徒然消耗能力、热量。

三、乙醇胺降解产物的生成及其回收

乙醇胺在脱硫过程中会产生一些降解产物，即产生不可逆反应的杂质。主要原因是：

① 氧气进入了胺系统，胺和氧反应（特别是还有 CO_2 时）胺会被迅速氧化并生成有腐蚀性的有机酸。同时也会生成硫代硫酸盐：



生成的硫代硫酸盐可以加强碱中和，胺被游离出来。

② 和天然气里的某些硫化物 COS 、 CS_2 反应，生成在再生温度下不能发生分解的化合物，但是这些化合物可以加强碱将乙醇胺回收下来。

③ 天然气里如果夹有羧酸（如甲酸、乙酸等）则可与乙醇胺产生中和反应，生成的盐可以加强碱将胺游离出来。

④ 胺液过热分解或在高温下生成胺的衍生物如胍嗪、二胺类等物质。这些产物具有腐蚀性，且不能用强碱中和。

这些降解物逐渐积累，将会造成胺液操作不稳，溶液起泡，同时也增加了设备的腐蚀。为了回收和净化乙醇胺溶液，有的在流程中设置了釜式蒸馏、净化溶液。其原理就是

加强碱 (NaOH) 或纯碱 (Na_2CO_3) 在加热的条件下使其和胺类所生成的酸性盐在净化釜里产生热分解, 则乙醇胺被游离出来。

净化釜除了能分解一些盐类将乙醇胺回收下来, 它还可以将其高沸点的和不挥发性的杂质 (如热分解盐类、铁和酸性气体产生的腐蚀物等及悬浮的固体) 蒸脱分离, 将乙醇胺达到净化的目的。

胺液净化釜操作就是间断的从再生塔底抽出部份溶液进行釜式蒸馏。在开始蒸馏胺液前应先加碱, 加入碱可以配成饱和溶液用泵加入或通过加料孔以固体形式加入。一般加入的碱量为乙醇胺溶液的 0.03% (重量), 碱量过大, 将会升高净化釜胺液的沸点, 同时会在釜中形成更多的污垢。然后将热贫液注入釜中, 直到全部浸入加热管为止。这时开始蒸馏, 用 13 公斤/厘米²饱和蒸汽间接加热, 净化后的胺水溶液由釜顶蒸汽管线回至胺系统, 并带走溶液中的全部水, 向釜内增加胺液保持原有液面, 随着蒸馏的继续进行, 液相中胺的浓度愈来愈大, 同样汽相中的胺浓度也随着温度的增加而增大, 直到蒸汽中胺的浓度接近于循环液中胺的浓度。继续加温直到釜内沸腾, 一般为 143~149℃, 温度不要过高, 否则将蒸馏出不需要的杂质。为了蒸出更多的胺可以向釜内多次加水稀释, 残渣中所有的胺已全部回收完时, 胺的净化循环即可以停止。用水清洗釜底残渣, 开始另外一个循环。

四、脱硫流程

乙醇胺脱硫基本流程如图 1 所示。

天然气由下而上与溶液逆流通过吸收塔, 从吸收塔底流出的富液与从再生塔底流出的贫液换热, 然后进入再生塔顶, 溶液自上而下被上升蒸汽及气流加热而释放出吸收的

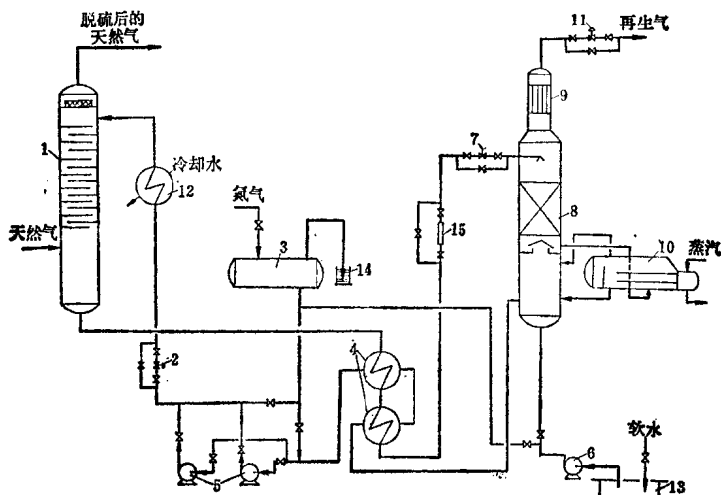


图 1 乙醇胺脱硫流程

1—吸收塔；2—乙醇胺流量控制阀；3—乙醇胺储槽；4—换热器；
5—乙醇胺循环泵；6—乙醇胺补给泵；7—吸收塔液位控制阀；8—再生塔；9—冷凝器；10—再沸器；11—再生塔压力控制阀；12—贫液水冷却器；13—地下槽；14—水封；15—乙醇胺溶液过滤器

H_2S 和 CO_2 ，在再生塔底流出进入再沸器，用蒸汽继续加热至再生温度，使溶液得到彻底再生。随后再生好的溶液（贫液）与富液换热，进一步用水冷却后送至吸收塔顶部进行吸收，如此完成了溶液的循环。从再生塔顶出来的气体，含大量蒸汽，用水将其冷凝，冷凝液补入再生塔，不冷凝的 H_2S 、 CO_2 酸性气体或是回收，或是排空。

用补给泵间断补入化学软水或乙醇胺溶液入再生塔，保持再生塔液位。

操作控制指标：

贫液入吸收塔的温度	38~42℃
再生塔底温度	116~124℃
再生塔底压力	0.6~0.9公斤/厘米 ²
再生低压蒸汽压力	4公斤/厘米 ² (饱和蒸汽)

五、脱硫的主要设备

乙醇胺溶液脱硫的主要设备有吸收塔、再生塔、再沸器，现分述如下：

吸收塔（见图2）：含硫的天然气从塔底部进入，再生好的乙醇胺溶液从塔顶部进入，气液在塔盘上逆相接触，天然气中的绝大部分硫被乙醇胺溶液所吸收。

塔盘可为泡罩塔或筛板塔，提供气液的良好接触。塔顶天然气出口装有不锈钢丝网除沫器，分离气体中夹带的液体。塔底液体出口设有涡流消除器，避免液体夹带气体。天然气进口有防冲挡板，避免气体强烈的冲刷塔壁。

塔体和塔盘材料可为碳钢。

再生塔（见图3）：一般为填料塔。吸收了 H_2S 、 CO_2 的乙醇胺溶液从塔顶进入，塔底再沸器将富液加热至沸点温度（116~124℃）解析出酸气，酸气与蒸汽上升，

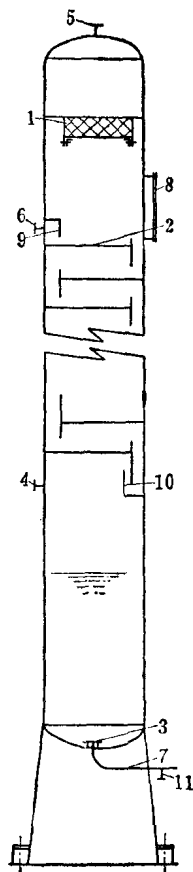


图2 吸收塔示意图

- 1—不锈钢丝网除沫器；2—塔盘；3—涡流消除器；
4—脱硫气进口；5—脱硫气出口；6—乙醇胺溶液进口；
7—乙醇胺溶液出口；8—人孔；9—防冲挡板；
10—集液盘；11—排污管

与塔顶流下的富液在填料上逆流接触，其蒸汽被冷凝，而富液被加热。塔顶液体进口设有分布器，使其液体分布均匀，不出现沟流。塔顶酸性气体出口设有不锈钢丝网除沫器，塔底液体出口设有涡流消除器，避免液体夹带气体入泵体，其材料可为碳钢。

再沸器（见图4）：从再生塔底出来的胺液进入再沸器底部，环绕着管束在其间隙向上流动，胺液在再沸器加热至沸腾，以提供水蒸汽向上通入再生塔，加热富液，解析出酸气。

用4公斤/厘米²的饱和蒸汽间接加热再沸器的管束，提供热量。

再沸器的管束多为U型管，这种U型管便于清洗，而且管内外介质不易混淆。管束的长度应加以限制，以避免水积和水锤现象。管子之间排列要间隔大些，使解析出的酸性气体便于通畅流出，避免强烈冲刷管子，而引起腐蚀。

一般再沸器都有几个汽液进出

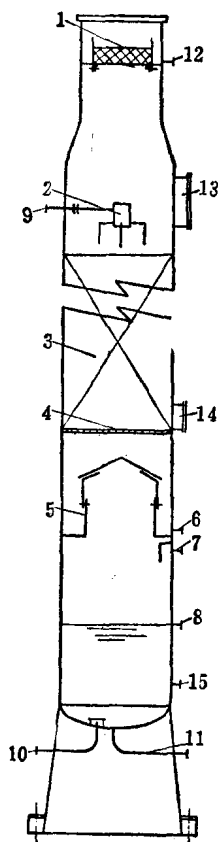


图3 再生塔示意图

1—不锈钢丝网除沫器；2—液体分布器；3—填料；4—筛子板；5—升汽帽；6—去再沸器液体管线；7—从再沸器来的气体管线；8—再生好的乙醇胺溶液入再生塔；9—富液乙醇胺入再生塔；10—再生好的乙醇胺溶液出再生塔；11—排污管；12—排液管；13—人孔；14—手孔；15—补液管

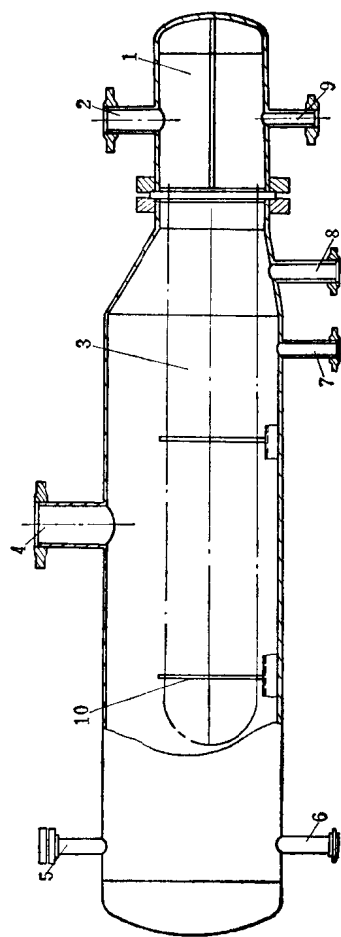


图 4 再沸器

1—分配室，2—蒸汽进口管，3—U型管，4—蒸汽出口管，5—排气管，
6—乙醇胺溶液出口管，7—排气管，8—乙醇胺溶液进口管，9—冷凝
液出口管，10—支撑板

口，这样有助于液体在管束外自由循环，减少酸气流动死角。

再沸器与再生塔的标高位置要保证再沸器管束上有大约150毫米左右液体，以防管束局部过热，如果管束露在液面上就会发生强烈的腐蚀。

控制再沸器内液体温度的调节阀应装在蒸汽入口，而不得安装在冷凝水出口，以便保证过量的冷凝水能从管子里流出来，若冷凝水淹没了部份再沸器管子时，就会使再沸器管束顶部热负荷太集中，而使管子遭到破坏。

管束的材质最好选用不锈钢，增强抗腐蚀性，壳体可为碳钢。

热交换器：再生好的贫液与需再生的富液进行热交换，分别达到降温和升温的目的。一般富液预热温度最好不要超过 $82\sim 88^{\circ}\text{C}$ ，当预热温度超过此温度时就会从溶液中解析出更多的酸气，造成交换器腐蚀严重。如果采用二个或二个以上的换热器组时，应将这些换热器垂直地面重叠起来，使富液先通过最上面一个换热器的管程而后进入最下面一个换热器底部，这样可使所有解析出来的酸气为向下流动的胺液所带走。

富液经过预热后降压进入再生塔，这个调节阀最好装在靠近再生塔进口，因为富液降压时就会解析出大量酸性气，引起出口管线强烈腐蚀。

热交换器材料可为碳钢。

六、脱硫的开、停车及正常操作

1. 乙醇胺溶液脱硫的开车 乙醇胺溶液脱硫装置首次开车要进行设备的清洗，洗去油污和锈垢等，使其循环的乙醇胺溶液不被外来的脏物所污染。

先用冷水进行清洗，然后再用热的溶液进行彻底清洗。洗液可以用磷酸钠溶液等，一般磷酸钠溶液配成3~5%重量浓度。清洗前系统用氮气置换，使氧含量小于0.5%，然后吸收塔用氮气充几公斤压力，具备溶液在系统循环所需的压力。

将洗液用泵打入系统，用再沸器蒸汽将溶液加热至沸腾温度以下（93~99℃），开循环泵溶液循环清洗。循环24小时后将洗液排掉，多次用软水进行彻底清洗，取水样做消泡实验，直到合格，否则用洗液重新清洗。

乙醇胺脱硫系统也可以使用另一种清洗方法，这种方法不需要反复冲洗排放洗液，方法如下：用软水建立两个塔的液位，然后加入乙醇胺，使浓度达0.5%左右，再进行加热并以最大流速循环24小时，是否还要冲洗就要看放出的循环液中悬浮杂质有多少，据称这种方法既可除去污垢、水垢和大部份铁锈，而且可在大部份设备内形成一层乙醇胺的防锈膜。

清洗结束后在溶液储槽里配制15~20%的乙醇胺溶液，打入系统，开启循环泵，溶液充分循环，调好浓度，待用。

乙醇胺系统开车时，先将循环泵开启来，在开泵前注意排掉泵体管道内的气体。调好循环量，溶液的循环量与进吸收塔的天然气的量成比例。

送低压蒸汽入再沸器，注意暖管，排掉冷凝液，避免发生水锤。将溶液升温到再生塔的正常操作温度。然后再向吸收塔缓慢送气。稳定一段时间后分析出吸收塔天然气硫含量，合格后送至下一工序。

如果乙醇胺脱硫系统需要停车则首先切断天然气，停止向吸收塔送气，系统的溶液继续循环再生，逐渐减再沸器的蒸汽，直到全停，待再生塔底溶液温度降至65℃以下再停循环泵。

如本系统不需检修，则溶液可以不必排出，用天然气或氮气保压，如需检修，则将溶液排入储槽，用氮气或天然气保压，使氧不漏入系统。

2. 乙醇胺溶液脱硫的正常操作

① 控制好再生的温度、压力，使溶液再生完全。

② 注意溶液的浓度，低了要补加新溶液，注意控制塔的液位，因溶液在使用过程中有所损失，要经常补加软水或乙醇胺溶液。

③ 维护好循环泵的正常运转，要经常检查泵体、电机，运转有无异常现象，如泵的打液量，泵的出口压力，轴承的润滑和润滑油质，轴承冷却水，电机运转声音，机体是否过热。

④ 加强溶液的维护，在流程中溶液进行部分过滤，过滤了部分溶液就可使乙醇胺溶液能够正常操作，不致产生泡沫，在运转中应注意过滤器的清洗。

⑤ 控制乙醇胺溶液的循环量。乙醇胺溶液的循环量是根据天然气里的硫含量来定的，在正常运转中如果循环量低了，将影响脱硫效果。

乙醇胺循环量的计算

例如，某处天然气里

含	H ₂ S	CO ₂	总共
磅分子/小时	0.8	13.8	14.6
磅/小时	26	607	633

按条件查在H₂S、CO₂分压下，100%乙醇胺吸收能力：

H ₂ S	0.0122磅分子/小时
CO ₂	0.318磅分子/小时
总共	0.3302磅分子/小时

吸收效率按75%计，实际吸收能力：

$$0.3302 \times 75\% = 0.248 \text{ 磅分子/小时}$$

再生效率按70%计，贫液中尚有 H_2S 、 CO_2 ：

$$30\% \times 0.248 = 0.0743 \text{ 磅分子/小时}$$

实际吸收的 H_2S 、 CO_2 ：

$$0.248 - 0.0743 = 0.1737 \text{ 磅分子/小时}$$

则需要100%的MEA量：

$$\frac{14.6}{0.1737} = 84.1 \text{ 磅分子/小时}$$

$$84.1 \times 61 = 5150 \text{ 磅/小时}$$

需15%重量浓度的乙醇胺量：

$$\frac{5150}{0.15} = 3475 \text{ 磅/小时} = 15.750 \text{ 米}^3/\text{小时}$$

在操作中要注意防止天然气中夹带凝析油，因凝析油带入吸收塔后，会严重污染乙醇胺溶液，使溶液起泡，造成吸收塔液泛。

此外，乙醇胺溶液在使用一段时间后，溶液逐渐变成深棕色，甚至变成黑绿色，并出现一些粘稠物杂质，特别是在换热器的管束部分，影响换热效率。因此除流程中设有过滤器外，需在检修的同时过滤、沉淀分离这部分杂质，并补充一部分新溶液，这样操作就比较平稳。

第二节 活性炭脱硫

一、活性炭脱硫原理、流程

当天然气里的硫含量已降至十几个 ppm 以下，可考虑用活性炭来精脱，使总硫小于 0.5 ppm。用活性炭脱硫的优点是：装置简单，常温下进行，活性炭可再生使用。因此投资和操作费用都较低。