

配方型溶剂的应用 与气体净化工艺的发展动向

(第二版)

陈賡良 常宏岗 编著

石油工业出版社

第二版前言

近年来,随着含硫天然气的大量开发,气体净化工艺技术发展甚快,其中尤其以配方型溶剂的开发与应用受到普遍重视。同时,由于 20 世纪 90 年代中期起我国大量进口含硫原油,炼厂气的净化也成为颇受关注的领域。

本书第一版出版后,蒙广大读者厚爱,很快销售一空。

应石油工业出版社要求,此次出版的第二版在保留原有框架结构的基础上,对内容做了重大修订,特别对混合胺、活化 MDEA、模型化与模拟计算、氧化还原法工艺等近年来发展非常迅速的有关内容,增加了大量篇幅。

限于编著者的水平,本书谬误之处在所难免,祈请广大读者不吝赐教。

陈賡良 常宏岗

2008 年 12 月 5 日

第一版序

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、煤炭为主的时代之后,从 20 世纪 70 年代开始又进入了以石油为主的时代。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,已成为当今世界的趋势。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。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。

脱硫技术的进步是石油天然气工业可持续发展的重要保证。经过四十多年的发展,我国天然气脱硫技术基本能够满足生产需要,但高含硫天然气开发及越来越多的含硫原油的加工,对我国脱硫技术提出了新的要求。《配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展动向》一书概述了醇胺法脱硫原理及流程,重点针对配方型脱硫溶剂研究,系统阐述了加强选吸型配方溶剂、脱硫脱碳型配方溶剂、脱有机硫型配方溶剂等三类配方脱硫溶剂及其工业应用对象;紧密结合生产讨论了醇胺法工艺流程的技术进步,脱硫装置的腐蚀与防腐,保证装置安、稳、长、满、优运行要点;研究了工艺过程模拟技术,并介绍了净化技术发展方向及醇胺法处理液态烃。

本书内容丰富,素材翔实,层次清楚,特色鲜明。作者根据不同生产实际需要,提出对症下药的解决办法,既有详尽的理论分

析,又有大量生产现场数据,具有很强的实践性和工业应用指导价值。相信本书的出版,对脱硫战线的工程技术人员是一本实用的工具书,对我国气体净化工业的发展和技术进步必将起到积极促进作用。

西南油气分公司天然气研究院院长

黄黎明

2004年10月15日

第一版前言

醇胺法脱硫脱碳工艺问世已有 60 余年历史,现已成为气体净化工艺中最重要的一种方法。回顾其发展历程,大致可分为 3 个阶段。第一阶段是从 20 世纪 40 年代初至 60 年代中期,为一乙醇胺(MEA)法、二乙醇胺(DEA)法和二异丙醇胺(DIPA)法迅速发展的时期,当时所形成的基本工艺流程迄今仍在使用。1964 年 Sulfinol 法(砒胺法)首次投入工业运行,表明醇胺法进入了物理化学混合溶剂的发展阶段;从原理看,砒胺混合溶剂也可视为一种配方型溶剂。1985 年,出于节能目的而开发的甲基二乙醇胺(MDEA)选择性脱硫工艺投产,标志着醇胺法工艺又进入了一个新的发展阶段;90 年代后出现的诸多配方型溶剂,均是在 MDEA 的基础上发展起来的。目前,以 MDEA 为基础的配方型溶剂在国外已普遍应用,而国内的天然气和炼厂气脱硫,则几乎全部采用 MDEA 或配方型溶剂。

当前的发展趋势是,针对不同类型原料气的具体条件及净化气的不同要求,配方型溶剂形成了不同类型,基本上可分为加强选吸(Ⅰ)、脱硫脱碳(Ⅱ)和脱有机硫(Ⅲ)等 3 大类型。在工艺设计与流程安排上,则按“量体裁衣”的原则来选择溶剂类型及其配方。为达此目标,国内外也在反应机理及其数学模型方面开展了大量研究。国外的著名工程公司都根据不同类型溶剂开发了专用的模拟计算软件。在这方面我们还相对落后,从而阻碍了研究成果的推广应用。

必须指出,任何先进的净化工艺均有其特定的适用范围。鉴于此,本书在总结配方型溶剂的理论与实践的同时,也扼要介绍了与之有关的其他技术开发动向,以便有关人员利用不同工艺的组合作来形成新的开发思路。

本书主要由陈赓良、常宏岗编著,龙晓达、颜廷昭参与了第二、三、四章的编著,张玉坤参与了第八章的编著。张治林、张化、朱利凯审阅了全书初稿。

由于编著者的水平,本书的谬误之处祈请广大读者不吝赐教。

编 者

目 录

第一章 导论	(1)
第一节 技术背景	(1)
第二节 选择性吸收的理论基础	(6)
第三节 MDEA 水溶液选吸脱硫工艺	(14)
参考文献	(21)
第二章 加强选吸型(Ⅰ型)配方溶剂及其工业应用	(22)
第一节 基本原理	(24)
第二节 加强选吸型配方溶剂的工业应用	(31)
第三节 空间位阻胺溶剂的工业应用	(38)
参考文献	(44)
第三章 脱硫脱碳型(Ⅱ型)配方溶剂及其工业应用	(45)
第一节 基本原理	(45)
第二节 混合胺溶剂的工业应用	(54)
第三节 活化 MDEA 溶剂的工业应用	(59)
第四节 行业标准《配方型选择性脱硫溶剂》 SY/T 6538—2002	(65)
参考文献	(67)
第四章 脱有机硫型(Ⅲ型)配方溶剂及其工业应用	(68)
第一节 基本原理	(68)
第二节 脱 COS 的现场试验	(73)
第三节 CT8-20 配方型溶剂	(77)
第四节 脱有机硫(Ⅲ型)溶剂的工业应用	(83)
参考文献	(93)
第五章 醇胺法工艺流程的改进	(94)
第一节 设置预混合器	(94)

第二节	简化醇胺法装置	(97)
第三节	吸收塔多点进料	(100)
第四节	多级降压闪蒸与半贫液分流	(103)
参考文献		(109)
第六章	醇胺的降解变质	(111)
第一节	醇胺降解及其机理	(111)
第二节	HSAS 的腐蚀性	(118)
第三节	降低溶剂损耗的措施	(122)
第四节	平衡操作要点	(126)
参考文献		(135)
第七章	醇胺法装置的腐蚀与防护	(136)
第一节	腐蚀破坏形态与腐蚀机理	(136)
第二节	降解产物与腐蚀	(140)
第三节	开裂型破坏	(147)
第四节	主要防护措施	(155)
参考文献		(159)
第八章	模型化与模拟计算	(160)
第一节	建立数学模型的基本思路	(160)
第二节	酸性气体溶解度模型的热力学基础	(163)
第三节	拟平衡常数模型	(170)
第四节	电解质模型	(175)
第五节	气液吸收传质过程的动力学模型	(187)
第六节	模拟计算软件及其应用	(206)
参考文献		(220)
第九章	净化工艺的技术开发动向	(222)
第一节	Morphysorb 工艺	(223)
第二节	Sporex 工艺与 Hybrisol 工艺	(229)
第三节	CrystaSulf 工艺	(231)
第四节	GRI 直接注入法工艺	(234)

第五节 Sulfint HP 工艺	(239)
第六节 氧化还原法与 Paques 工艺	(241)
参考文献	(248)
第十章 醇胺法处理液态烃	(249)
第一节 工艺流程与处理设备	(250)
第二节 醇胺溶剂的选择	(255)
第三节 贫液流量的影响	(258)
第四节 其他设计与操作参数的影响	(259)
第五节 水洗系统	(264)
第六节 CT8-11 溶剂	(267)
参考文献	(270)

第一章 导 论

第一节 技术背景

醇胺法净化(脱硫脱碳)工艺从 20 世纪 30 年代问世以来,已有 70 余年的发展历史。目前不仅广泛应用于天然气和炼厂气的净化,在合成氨工业以及通过合成气制备下游产品的工业也经常使用。虽然其他的脱硫脱碳工艺,如物理溶剂吸收法、氧化还原法、热钾碱法等,在特定的工况条件下也常被采用,但对天然气和炼厂气净化而言,醇胺法迄今仍处于主导地位。特别对于需要通过后续的克劳斯装置大量回收硫磺的天然气净化装置,使用醇胺法可认为是最有效的工艺^[1]。按 20 世纪 90 年代中期的统计,美国共有天然气净化装置 617 套,其中 371 套采用醇胺法工艺,占装置总数的 60% 以上,而处理的天然气量则超过总量的 70%。

所有醇胺法工艺都采用基本类似的工艺流程和设备,常规的标准型流程如图 1-1 所示。综观醇胺法工艺的发展过程,实质上

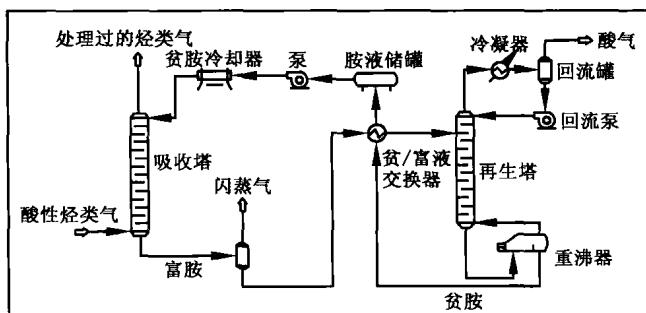


图 1-1 标准型醇胺法工艺流程

是各种醇胺溶剂及与之复配的溶剂和添加剂的选择、改进的过程。迄今为止,工业应用的醇胺主要有 4 种:一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)和甲基二乙醇胺(MDEA)。它们的物理和化学性质见表 1-1。

表 1-1 常用醇胺的物理和化学性质

项 目		MEA	DEA	DIPA	MDEA
相对分子质量		61.09	105.14	133.19	119.17
相对密度(20℃)		1.0179	1.0919	0.9890	1.0418
沸点,℃	101.325kPa	170.4	268.4 ^①	248.7	230.6
	6.67kPa	100.0	187.2	167.0	164.0
蒸汽压(20℃),Pa		28	<1.33	<1.33	<1.33
凝固点,℃		10.2	28.0	42.2	-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
黏度,mPa·s		21.4(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

① 在此温度下 DEA 分解。

醇胺类化合物的分子结构中至少包含有 1 个羟基和 1 个胺基。前者的作用是降低化合物的蒸汽压,并增加其水溶性;而后者则为水溶液提供必要的碱度,促进对酸性气体组分的吸收。按连接在胺基的氮原子上的“活泼”氢原子数,醇胺可分为伯醇胺(如 MEA)、仲醇胺(如 DEA)和叔醇胺(如 MDEA)3 大类。它们与 H₂S、CO₂ 的主要反应见表 1-2。

表 1-2 醇胺吸收 H₂S 和 CO₂ 的主要反应

伯醇胺	H ₂ S	$2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{S}$ $(\text{RNH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{RNH}_3\text{HS}$
	CO ₂	$2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$ $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{RNH}_3\text{HCO}_3$ $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{RNHCOONH}_3\text{R}$

续表

仲醇胺	H ₂ S	$2R_2NH + H_2S \rightleftharpoons (R_2NH)_2S$ $(R_2NH)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2R_2NHHS$
	CO ₂	$2R_2NH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (R_2NH_2)_2CO_3$ $(R_2NH_2)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2R_2NH_2HCO_3$ $2R_2NH + CO_2 \rightleftharpoons R_2NCOONH_2R_2$
叔醇胺	H ₂ S	$2R_3N + H_2S \rightleftharpoons (R_3NH)_2S$ $(R_3NH)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2R_3NHHS$
	CO ₂	$2R_3N + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (R_3NH)_2CO_3$ $(R_3NH)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2R_3NHHSO_3$

表 1-2 中的反应揭示了醇胺法工艺的一个基本特征:所有的脱硫脱碳反应均为可逆反应。在吸收塔的常温条件下,上述反应的平衡向右移动,原料气中的酸性气体组分被脱除;在再生塔的高温及蒸汽汽提条件下平衡向左移动,醇胺溶剂释放出酸性气体组分而再生。

一、MEA 法

早期的净化装置都以一乙醇胺(MEA)为溶剂,其特点是化学反应活性好,很容易将原料气中的 H₂S 含量降至我国国家标准《天然气》GB 17820—1999 规定的 6mg/m³ 以下(一类商品天然气)。同时也大量脱除原料气中的 CO₂,故该溶剂几乎没有选择性。上述 4 种醇胺中 MEA 的相对分子质量最小(61.09),故醇胺溶液的质量浓度相同时 MEA 的摩尔浓度最高。

MEA 的缺点是容易发泡和降解变质。在净化过程中 MEA 与原料气中的 CO₂ 会发生副反应而生成难以再生的噁唑烷酮等降解产物,导致部分溶剂丧失脱硫能力;MEA 与羰基硫(COS)、二硫化碳(CS₂)的反应则是不可逆的,因而会造成溶剂损失和降解产物在溶液中积累。同时,MEA 的再生温度较高,再生塔底温度一般在 121℃ 以上,导致再生系统腐蚀严重,在高酸气负荷下则更甚。

因此,MEA 溶液浓度一般采用 15% (质量分数),最高也不超过 20%;且酸气负荷也仅取 $0.3\text{mol(酸气)}/\text{mol(醇胺)}$ 左右。

二、DEA 法

DEA 是仲醇胺,同 MEA 相比,DEA 与 COS 和 CS₂ 的反应速率较低,故与有机硫化物发生副反应而造成的溶剂损失量相对较少。适用于原料气中有机硫化物含量较高的原料气,如炼制含硫原油炼厂中炼厂气。DEA 对原料气中的 H₂S 与 CO₂ 基本上也无选择性。

1950 年后,针对法国、加拿大净化大量高含 H₂S 与 CO₂ 天然气的要求,开发成功了以二乙醇胺 (DEA) 为溶剂的新工艺,即 SNPA-DEA 工艺。在合理选择材质并使用缓蚀剂的情况下,DEA 水溶液的浓度可提高至 55% (质量分数),酸气负荷也可达到 $0.7\text{mol(酸气)}/\text{mol(醇胺)}$ 以上,从而大幅度地降低了溶液循环量,且净化度也有所改善。

三、DIPA 法 (Adip 法)

20 世纪 50 年代后期,二异丙醇胺 (DIPA) 开始应用于天然气和炼厂气净化,国外称此工艺为 Adip 法。其特点是在原料气中同时存在 H₂S 与 CO₂ 时,可以完全脱除 H₂S 而部分地脱除 CO₂,即溶剂具有一定选择性,早期的 SCOT 法尾气处理工艺中的选吸脱硫装置也采用 DIPA 溶剂,80 年代后才逐步改用选吸性能更好的甲基二乙醇胺。

DIPA 的化学稳定性优于 MEA 和 DEA,且溶剂的腐蚀较小。DIPA 水溶液的浓度一般为 30% ~ 40% (质量分数)。由于 DIPA 能较有效地脱除硫氧化碳 (COS),故在欧洲的炼厂中该溶剂广泛应用于干气及液态烃的脱硫。

四、砒胺法 (Sulfinol)

1964 年壳牌公司开发成功的 Sulfinol 溶剂是醇胺法工艺的一项重大进展,国内通常称之为砒胺法。砒胺法工艺的溶剂是由物

理溶剂环丁砜与 DIPA 混合而成 (Sulfinol - D) 的,通常脱硫脱碳溶液中环丁砜的含量为 40% ~ 45% (质量分数),水含量约 15% (质量分数),其余为 DIPA。溶液配方中的水含量应保持在 10% 以上,否则再生非常困难。

砜胺混合溶剂的特点是酸气负荷相当高(包括物理溶解和化学吸收 2 部分),特别在原料气中 H_2S 与 CO_2 分压高的情况下,物理溶解的酸气可以通过闪蒸而释出,从而减少了再生过程的能耗;且环丁砜的比热容远低于水,这样又进一步降低了能耗。同时,砜胺溶剂对有机硫化化合物有极强的溶解能力,对于有机硫化化合物含量甚高的原料气,迄今砜胺法仍是最有效的净化工艺。但砜胺溶剂对 C_2 以上的烃类也有很强的溶解能力,且不易通过闪蒸而释出,故重质烃类含量较高的原料气不宜采用砜胺法。

五、MDEA 法

1980 年后甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶剂广泛应用于气体净化。此溶剂的特点是在原料气中同时含有 H_2S 、 CO_2 时,能选择性地脱除 H_2S ,而将相当大量的 CO_2 保留在净化气中,故不仅节能效果明显,也大大改善了克劳斯装置原料酸气的质量。由于 MDEA 是叔醇胺,分子中不存在活泼 H 原子,因而化学稳定性好,溶剂不易降解变质;且溶液的发泡倾向和腐蚀性也均低于 MEA 和 DEA。MDEA 溶液的浓度可达到 50% (质量分数) 以上,酸气负荷也可取 0.5 ~ 0.6,甚至更高。同时,目前砜胺混合溶剂中 DIPA,很多也为 MDEA 所取代,此即为 Sulfinol - M 溶剂。

由于 MDEA 溶剂一系列的优越性,问世以来发展势头迅猛。目前我国的天然气和炼厂气净化装置绝大多数均已采用此溶剂;或者采用以 MDEA 为主要组分,再复配物理溶剂或化学添加剂的配方型溶剂 (formulated solvent),这两类溶剂将是本书的讨论重点。

应该指出,美国的情况则有所不同。虽然使用 MDEA 和配方型溶剂的装置数量增加很快,但 MEA 和 DEA 也仍在大量使用,估

计目前在天然气净化装置上 MDEA 的用量约占醇胺总量的 50% 左右。

第二节 选择性吸收的理论基础

尽管推动醇胺法工艺技术进步的因素甚多,但其中主要因素是两个:一是改善溶剂在工况条件下的操作性能,如净化度、溶剂降解、设备腐蚀、溶液发泡等等,实现装置的长期平稳运转;二是尽可能降低净化装置的能耗。20 世纪 70 年代的两次能源危机,使发达国家充分认识了节能的重要意义,以 MDEA 为代表的选择性吸收脱硫工艺(简称选吸脱硫工艺)就应运而生了。

早在 50 年代初,美国的 Frazler 等人已经从热力学角度注意到叔醇胺优异的选吸性能^[2],但由于担心高度选择性吸收将不能保证 H_2S 的净化度而没有深入研究。1970 年后,进行 SCOT 法尾气处理工艺开发过程中,在中试装置上从动力学的角度仔细研究了吸收塔内气液接触时间与选吸效率、净化度的关系,随后又以工业试验进行验证,从而奠定了选吸脱硫工艺的理论基础。

一、质子化平衡常数(pK_a)和平衡常数(K_s)

醇胺的碱性源自其分子中氮原子上未配对电子对质子的亲合能力,而氮原子上烷基取代基团的存在则不同程度地削弱了亲合能力,导致其碱性减弱,且气液界面上与 H_2S 反应的平衡常数也发生变化。 pK_a 称为醇胺的质子化平衡常数,是醇胺溶液氢离子浓度的负对数,用以衡量醇胺吸收 H_2S 的反应活性,其值愈大则醇胺的化学反应活性愈高。 K_s 是醇胺与 H_2S 反应的平衡常数,其值愈大则与 H_2S 反应的推动力也愈大。从表 1-3 的数据可以看出,醇胺吸收 H_2S 的反应活性依次为 $MEA > DEA > DIPA > MDEA$ 。同时,醇胺与 H_2S (或 CO_2) 的反应热数据表明(见表 1-1),在同样再生条件下 MDEA 的再生效果最好,而且能耗也最低。

表 1-3 醇胺的质子化常数和平衡常数

醇 胺	pK_a	K_s
MEA	9.6	275
DEA	8.9	92
DIPA	8.8	81.2
MDEA	8.5	26

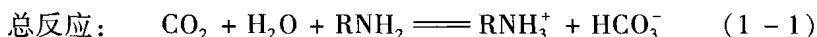
醇胺与 CO_2 的反应机理远比 H_2S 复杂,而且不同类型的醇胺与之反应的机理也有所区别,故反应的平衡常数并非衡量其平衡溶解度的惟一参数。

二、反应机理

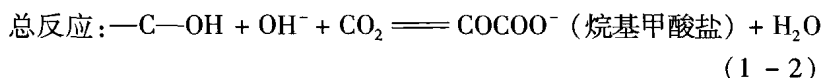
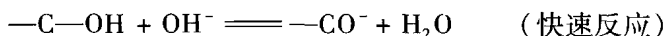
20 世纪 80 年代开始推广使用 MDEA 时,主要着眼于其优越的选择性,而 MDEA 的此种选吸特性是由其与 H_2S 和 CO_2 的反应机理所决定的^[3]。

应用于净化工艺的各种醇胺,它们与 H_2S 的反应都可认为是瞬时反应。根据气液传质的双膜理论,此反应在靠近界面处液膜内极窄的锋面上即可完成,反应速率常数大于 $10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,且在界面和液相中处处都达到平衡。但醇胺与 CO_2 的反应情况就有很大不同,它们之间大致存在以下 5 个平衡反应。

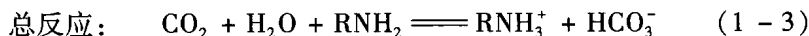
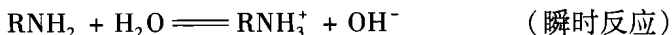
(1) CO_2 与醇胺溶液中 H_2O 的反应:



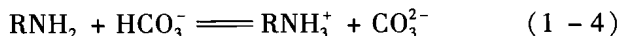
(2) CO_2 与醇胺中 $-\text{OH}$ 功能团的反应:



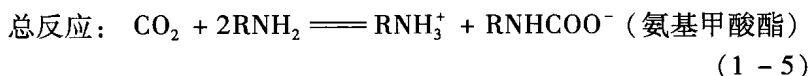
(3) CO_2 直接与 $-\text{OH}$ 的反应:



(4) 在溶液的 $\text{pH} > 9$ 时, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 的平衡反应:



(5) CO_2 与醇胺中活泼 H 原子的反应:



以上 5 个反应中,反应(1-1)和反应(1-3)的总反应方程虽然相同,但反应机理完全不同。从反应速率看,反应(1-1)是慢反应,而反应(1-3)则是中速反应。

从上述 CO_2 与醇胺的反应机理可以看出,对 MEA(伯醇胺)、DEA(仲醇胺)而言,主要通过反应(1-5)这个快速反应来吸收 CO_2 而生成氨基甲酸酯,故对于吸收原料气中的 H_2S 和 CO_2 这两种醇胺几乎没有什么选择性。但 MDEA 是叔醇胺,分子中不存在活泼 H 原子,它主要通过反应(1-4)来吸收 CO_2 ,而反应(1-4)的控制步骤也是在于反应(1-1)中 CO_2 溶解于 H_2O 的慢反应。

三、 H_2S 和 CO_2 在 MDEA 水溶液中的平衡溶解度

1982 年 Jou 等首次发表了 H_2S 和 CO_2 在 MDEA 水溶液中的平衡溶解度数据(图 1-2 至图 1-5),并提出了用来预测 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{MDEA}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的拟平衡常数模型^[4]。1986 年朱利凯、陈赓良根据中国石油西南油气田分公司天然气研究院实验室测定的大量数据^[5],也提出了类似的溶解度模型^[6,7]。在本书第八章中还要详细讨论这些模型。