

气体净化资料(十三)

甲基二乙醇胺溶液选择脱除
硫化氢研究报告及情报调研
文 集

34
38

四川石油管理局天然气研究所

一九八七年七月

52734

62188

编 者 的 话

甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶液在 H_2S 和 CO_2 同时存在的条件下具有选择脱除 H_2S 的能力, 这是国外五十年代初的中间试验及工业试验已经证实了的, 但并未获得应用。七十年代后期, 随着能源价格上涨及环保要求日趋严格, MDEA 溶液的选吸能力受到重视, 迅速在压力选吸、常压选吸及酸气提浓等过程得到工业应用。

我所密切注视了国外的这一动向, 并根据国内气体净化工业发展的需要, 从八十年代初以来, 围绕 MDEA 进行了比较广泛的工作, 完成了两项工业化工作, 其中压力选吸工艺的工业应用可获得重要经济效益, 受到工厂的热烈欢迎。在兄弟单位支持下完成的工艺研究有四项 (实验室一项、中试一项、工试两项), 实验室完成三项物化性质测定 (酸气溶解度、酸气反应热及溶液物理性质) 及两项气相色谱分析, 并且发展了一个板式塔吸收的数学模型, 以上研究报告有一部分曾在有关刊物上发表。

在此过程中, 我所还较广泛地并结合具体课题有针对性地对 MDEA 体系进行了情报调研工作, 完成了一些综述及预评价等报告, 在一些会议和刊物上发表。

现将我所完成的这些研究报告及情报调研论文集集中成册 (已在刊物发表的情报调研论文用详细摘要), 文末并附有 101 条涉及 MDEA 的文摘, 以应国内读者的需要。

本文集有不当之处, 尚祈读者不吝赐正。

目 次

工艺研究报告

MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 工业试验报告	(1)
MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 中间试验总结	(9)
MDEA水溶液常压选择性脱除 H_2S 工业试验报告	(16)
MDEA水溶液选择脱除 H_2S 的研究	(23)

物化性能测定及分析方法研究报告

H_2S 和 CO_2 混合酸气在MDEA水溶液中的 溶解 度	(31)
H_2S 及 CO_2 在醇胺水溶液中吸收热效应的测定	(36)
MDEA水溶液物化数据的 测 定	(41)
色谱法测定 H_2S - CO_2 -MDEA- H_2O 平衡体系的气液相组成	(45)
工业 MDEA 及其副产物的色谱分析	(51)

模型化研究报告

板式塔中MDEA水溶液选择性吸收 H_2S 过程的 模 型 化	(59)
---	--------

专论及综述

MDEA水溶液选择脱除 H_2S 实验室开 题 报 告	(68)
对某特定组成气体脱硫方法的可行性分析	(71)
垫江分厂脱硫装置由砵胺法改为 MDEA 法预评价	(76)
DIPA装置换用MDEA后工艺参数及经济效益 的 估 计 (摘要)	(82)
MDEA选择性吸收过程的反应机理和工业 应 用 (摘要)	(84)
MDEA水溶液压力下选择性脱除 H_2S (摘要)	(86)
MDEA水溶液选择脱除 H_2S (摘要)	(90)

文摘

责任编辑 王开岳 郑晓云

MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S

工业试验报告

天然气研究所 川东净化总厂*

提要 在川东净化总厂垫江分厂第一套脱硫装置上进行了MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验。当单套处理量 $135 \times 10^4 m^3/d$ 、压力40巴、R为7至10时，酸气 H_2S 浓度不低于20%，净化气质量稳定合格。这就既满足了后续的分流法克劳斯装置对酸气质量的要求，又显著降低了装置消耗及天然气加工损耗，可取得重要经济效益。

一、前言

为了给低 H_2S 、高 CO_2/H_2S 比天然气提供一个合适的处理方法，根据对MDEA水溶液的实验室研究^[1]和常压下选择脱除 H_2S 工业试验^[2]的基础，建立了一套中试装置，进行了MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的中间试验，取得了令人满意的结果^[3]。

川东净化总厂垫江分厂在引进装置投产后就改为处理低硫天然气，仍沿用DIPA——环丁砜溶液，原直通法克劳斯装置无法运行，为此正在建设一套分流法克劳斯装置。但在当前所处理的气质条件下（原料气 CO_2/H_2S 比为7~10），如不采取其它措施，该装置建成后也难以投产。根据所作的预评价，如脱硫装置由砜胺法改为MDEA压力选吸法，则不仅可解决面临的困难，且有可能获得可观的经济效益^[4]。

经过对中试结果的评审，决定用垫江分厂的第一套脱硫装置进行MDEA水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验。工业试验

基本重复了中试结果，这就不仅为垫江分厂及在建的渠县分厂提供了一个技术经济性能较为优越的脱硫方法，而且在气体净化领域内为我国增添了一项新工艺，有助于提高我国气体净化工业的水平。

二、试验装置

1. 装置沿革

垫江分厂脱硫装置共三套，原设计以MEA——环丁砜溶液处理高硫天然气，单套处理能力为 $125 \times 10^4 m^3/d$ ，1973年建成投产。1975年进行了脱有机硫试验，通过调整操作条件保证净化气总硫不高于 $250 mg/m^3$ ^[5]。

1976年装置溶液更换为DIPA——环丁砜溶液，取得了显著效益^[6]。1977年为了降低酸气烃含量，采取了变动富液流程等措施^[7]。

总厂引进装置于1981年投产后，垫江分厂改为处理低硫天然气，仍沿用DIPA——环丁砜溶液。

2. 装置流程及主要设备

本文执笔：王开岳

装置工艺流程示于图1，主要设备情况示于表1。

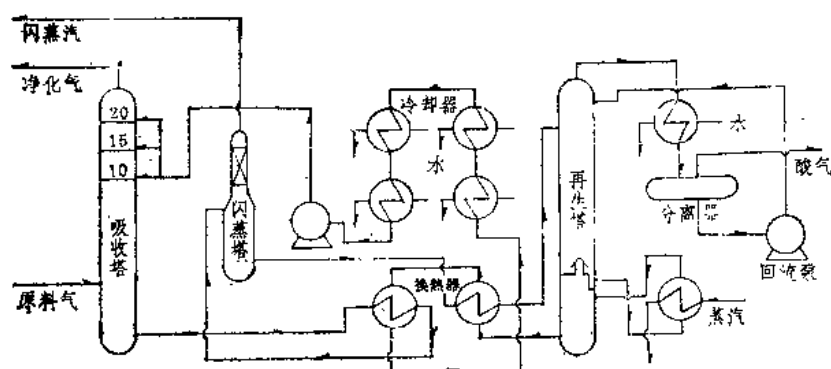


图1 试验装置工艺流程示意图

试验前，装置除在吸收塔10层及15层塔板处利用人孔盖增加了贫液入口，增添了一个溶液配制罐，并与第二、三套脱硫装置严格隔断外，余无变动。

应当指出，装置原设计处理高硫气，溶液循环量大，现处理低硫气并使用MDEA溶液，循环量小，故自闪蒸塔直至再生系统均在低负荷下运行，在计量方面也存在气量

表1 装置主要设备

吸收塔	φ1600×23540，20层浮阀塔板
再生塔	φ1800×24854，再生段有筛板16层、浮阀塔板5层
闪蒸塔	φ1400×6000，填料段φ400，内装2米Intalox填料
重沸器	FL 1100—360—6—4型一台
贫富液换热器	FRH900—240—25—4—I型二台
贫液冷却器	FRH900—240—25—4—II型四台
酸气后冷却器	FL—816 II B型一台
溶液循环泵	100DG67×7型二台（一台备用）
回流泵	25FIL—41型一台
原料气分离器	φ1600×8180，重力式
净化气分离器	φ400×2200，旋风分离
酸气分离器	φ1400×3000，重力式

接近或达到量程上限而液量接近量程下限的问题。

行。

三、分析及数据处理

1. 分析方法

(1) 溶液浓度用酸滴定法，净化气 H_2S 用钼兰比色法，溶液 $S_2O_3^{2-}$ 用碘量法，均按四川石油管理局规定的企业标准⁸执行。

(2) 原料气 H_2S 及 CO_2 、净化气 CO_2 、闪蒸气 H_2S 及 CO_2 、酸气 H_2S 、 CO_2 及 CH_4 等均使用气相色谱法，贫液、半贫液及富液的 H_2S 及 CO_2 使用酸解析——气相色谱法，均定期以四川石油管理局规定的企业标准⁸核查。

(3) 净化气总硫含量用硝酸汞滴定法，以NaOH溶液吸收气样中的 H_2S 及硫

醇,用双硫脲作指示剂, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定。

(4) 净化气中胺含量用水洗——酸滴定法。

2. 数据处理

根据试验装置的实际情况,为了保证数据的可靠性,在处理数据时采取了以下措施。

(1) CO_2 共吸收率 (η_c) 的计算。 η_c 是试验的关键值,由于装置酸气无法计量,且原料气量与净化气量接近量程上限,为此由物料平衡导出了三个只需要分析数据计算 η_c 的简化式,当其差值不超过 5% 时取平均值,超过 5% 时舍去。当缺 η_{c2} 值时,则要求 η_{c1} 与 η_{c3} 的差值不超过 3%,取平均值。

$$\eta_{c1} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{原}} - [\text{CO}_2]_{\text{净}} (1 - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{原}})}{[\text{CO}_2]_{\text{原}} (1 - [\text{CO}_2]_{\text{净}})}$$

$$\eta_{c2} = \frac{34[\text{H}_2\text{S}]_{\text{原}} ([\text{CO}_2]_{\text{富}} - [\text{CO}_2]_{\text{贫}})}{44[\text{CO}_2]_{\text{原}} ([\text{H}_2\text{S}]_{\text{富}} - [\text{H}_2\text{S}]_{\text{贫}})}$$

$$\eta_{c3} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{原}} [\text{CO}_2]_{\text{酸}}}{[\text{CO}_2]_{\text{原}} [\text{H}_2\text{S}]_{\text{酸}}}$$

(2) 气液比的计算 气液比按气量及液量计算,但以分析结果核对,差别超过 10% 时舍去。

(3) 选择性因子 本文考虑到从不同角度评价选择性的需要,使用两种选择性因子。 S_1 反映了 H_2S 及 CO_2 的脱除程度的比值, S_2 则反映了富液中 H_2S 及 CO_2 量的比值。

$$S_1 = \frac{\eta_s}{\eta_c}$$

$$S_2 = \frac{[\alpha_s]_{\text{富}}}{[\alpha_c]_{\text{富}}}$$

四、 试验结果

试验的主要目标是在保持净化气质量稳定合格 ($\text{H}_2\text{S} < 20 \text{ mg/m}^3$ 等) 的前提下获得尽可能高的选择性,因此考查了一些操作参数与净化气 H_2S 含量及选择性因子的关系。由于装置首先要保证生产任务的完成,加之装置本身因气质及净化方法变化导致内部能力不协调,因此试验过程中操作参数的变动范围及稳定性均受到限制。

试验期间,吸收塔压力为 36~41 巴,装置处理量为 $110 \sim 160 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,溶液浓度为 40~43% (重),原料气 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比为 7~10,温度为 20~30℃,贫液温度为 35~40℃,吸收塔板数除特别说明外均为 15 层。

1. 气液比与 $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{净}}$ 及选择性因子的关系

在实际操作中,气液比是影响吸收结果和过程经济性的主要因素,故着重考查了它对于 $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{净}}$ 及 S_1 、 S_2 的影响。

从图 2 可见, $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{净}}$ 随气液比上升而增加,但在试验时的原料气质及工艺条件下, $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{净}}$ 均小于 20 mg/m^3 。

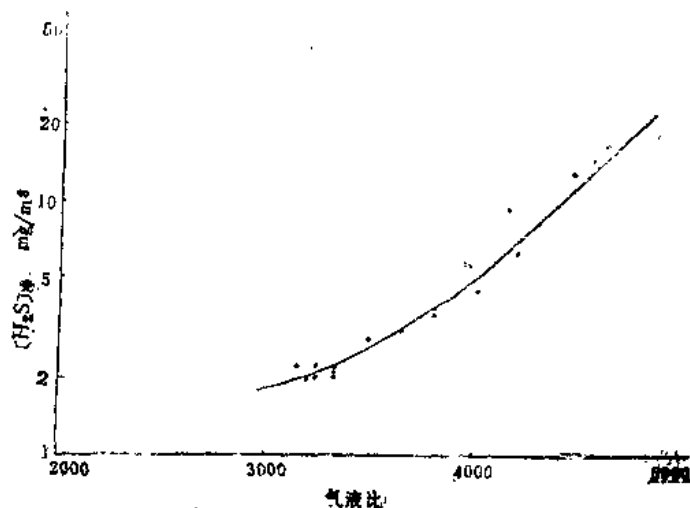


图2 净化气 H_2S 含量与气液比的关系

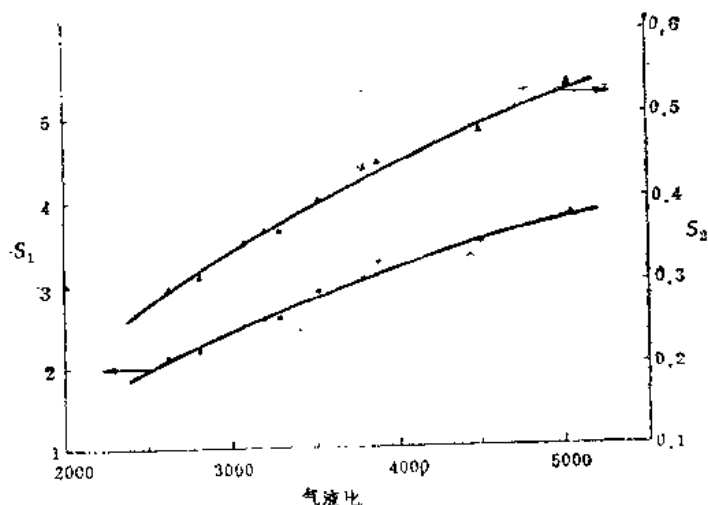


图3 气液比对选择性因子的影响

图3说明,在较高的气液比下操作可获得较好的选择性。当气液比由2500升到5000时, S_1 由1.9升至3.8左右, 而 S_2 由0.28升至0.53左右, 几为一倍。

2. 吸收塔板数与 $[H_2S]_{\text{净}}$ 及选择性因子的关系

为了既保证质量合格,又有较好的选择性,吸收塔板数的选择是重要的,为此进行了贫液分别从20、15及10层塔板入塔的试验。

图4给出了 S_1 与塔板数的关系,正如所预期的,不论在何种气液比下,选择性总是随所用的塔板数增多而下降。

图5给出了 $[H_2S]_{\text{净}}$ 与塔板数的关系,如图所示,它呈现出一种较复杂的情况,以15层与20层塔板比较,当气液比较低

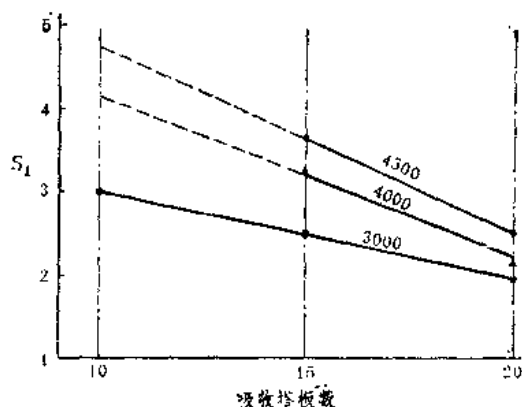


图4 吸收塔板数对选择性因子的影响

时, 贫液从15层入塔所获 $[H_2S]_{\text{净}}$ 高于20层; 但在较高的气液比下, 贫液从20层入塔所获 $[H_2S]_{\text{净}}$ 却高于15层。这就说明,对于选择脱除 H_2S 过程,即使从保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 合格的角度而言,也不能笼统地认为吸收塔板数的增加总是有利的。这可能是选吸过程有别于非选吸过程的一个重要差别,值得今后进一步进行研究。

究其原因,看来是由于在不同的塔板数及负荷下, CO_2 吸收量的不同引起塔底富液 H_2S 平衡程度变化,这又导致塔板上 H_2S 吸收推动力改变,从而产生了图5的这种转折现象。

3. 原料气 CO_2/H_2S 比变化对选择性因子的影响

在试验期间,装置处理的原料气质因处理量浮动而有所变化, CO_2 含量基本稳定, H_2S 含量的变化导致原料气 CO_2/H_2S 比变化。在此种 CO_2 分压大体不变的情况下,如图6所示, S_1 值也大体恒定,但 S_2 值却随 R 值上升而急剧下降,反映出酸气质量变差。但即使在 $R=10$ 的条件下, $[H_2S]_{\text{酸}}$ 也仍然在20%以上。

4. 蒸汽用量的贫液质量、 $[H_2S]_{\text{净}}$ 的关系

贫液质量对保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 合格具有关

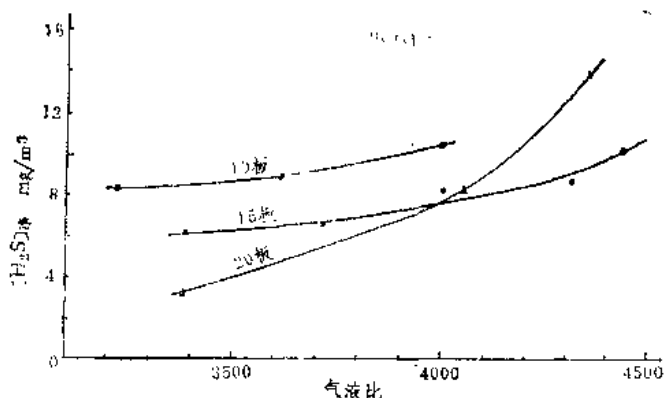


图5 吸收塔板数对净化气 H_2S 含量的影响

键作用，而再生的蒸汽用量又直接涉及贫液质量能否得到保证。

图7反映了在气液比适当的条件下净化气 H_2S 含量与贫液 H_2S 含量间的关系。可见，在试验条件下，为了保证 $[H_2S]_{\text{净}}$ 不高于 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ，贫液的 α_s 值不应超过 0.003mol

$/\text{mol}$ 。

图8给出了以 kg 蒸汽 $/\text{m}^3$ 循环溶液计的蒸汽用量与贫液 H_2S 含量的关系。可见，在蒸汽用量为 $120\text{kg}/\text{m}^3$ 时， α_s 即已低于 $0.002\text{mol}/\text{mol}$ ，当蒸汽用量超过 $150\text{kg}/\text{m}^3$ 时， α_s 值可低于 $0.001\text{mol}/\text{mol}$ 。

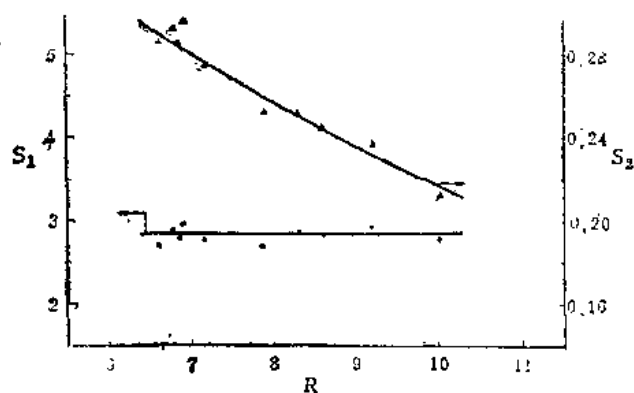


图6 原料气 CO_2/H_2S 比对选择性因子的影响

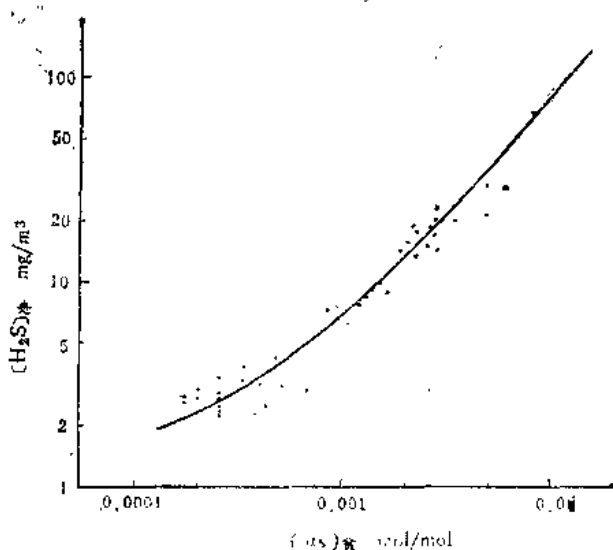


图7 净化气 H_2S 含量与贫液 H_2S 含量的关系

5. 试验期间测定的其它数据

(1) 净化气总硫含量 如表2所示，MDEA 水溶液的脱有机硫能力较 DIPA 一环丁酮溶液略差一些，但由于原料气有机硫含量本来不高，所以满足管输要求（总硫 $<250\text{mg}/\text{m}^3$ ）是不成问题的。

(2) 净化气酸含量 按蒸汽压计算，净化气中气相MDEA含量应小于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，在分析室内连续取样的实测值在 $4\sim 10\text{mg}/\text{m}^3$ 之间。

(3) 再生塔段的解吸率 通过贫液、半贫液及富液的分析算得 H_2S 及 CO_2 在再生塔段的解吸率均超过99%，说明MDEA溶液容易再生，保证贫液质量较易。

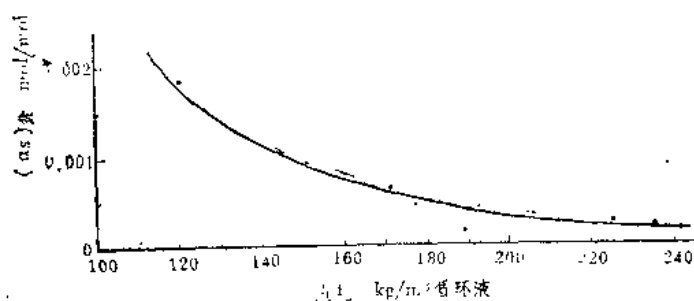


图8 贫液 H_2S 含量与汽耗的关系

表2 装置净化气总硫含量

装 置 方 法	第 一 套 MDEA		第 二 套 砒 胺		第三套 砒 胺
时 间	22/10	28/10	22/10	28/10	22/10
总硫 mgS/m^3	42	54	39	39	38
处理量 $10^4 m^3/d$	142.5	132.3	87.5	67.1	84.2
循环量 m^3/d	15.8	14.1	42.4	32.4	67.7
气液比	3758	3910	860	865	518
吸收塔板数	15	15	20	20	20

(4) 闪蒸气中酸气含量 在闪蒸温度40~50℃及未注贫液洗涤的条件下, 闪蒸气中 H_2S 含量在1%左右, CO_2 在4.5%左右。

闪蒸气量未能测定, 预期将比使用砒胺液时大幅度下降。

(5) 溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 含量 在溶液储罐

等未使用惰性气保护的情况下, 运行980小时的溶液中 $S_2O_3^{2-}$ 含量为0.043g/L。

五、讨 论

1. 工业试验结果与中间试验结果的比较

与中试比较, 工业试验所得到的选择性稍差; 究其原因, 如表3所示, 有多方面的

表3 工试与中试选吸结果及条件比较

装 置 塔板型式 气 液 比	工 试 浮 阀 3750	中 试 筛 孔 3750		
溶液浓度 %	41	45	45	30
溶液循环量 m^3/h	15	0.2	0.4	0.4
平均塔温 $^{\circ}C$	32	21	26	24
气液接触时间 秒	0.45	0.24	0.12	0.12
塔板总液层高度 m	0.75	0.42	0.42	0.42
溶液在板上止留时间 分	4.5	9.3	4.6	4.6
S_1	3.1	3.3	3.9	2.9
S_2	0.44	0.43	0.58	0.35

因素,包括吸收温度较高,溶液浓度较低、气液接触时间较长及塔板型式不同等。然而,工试所得的酸气质量是令人满意的,但由于总包酸气负荷的限制,较差的选择性使工试可操作的气液比要低于中试。

2. 与国外结果比较

国外虽有一些 MDEA 压力选吸装置,

但文献报导的数据不多,而与本试验条件相近而可资对比的数据就更难找到了。表 4 列入了几组对比数据。其中第二列数据系预期值,据称因采用专利溶液、贫液在吸收塔分段进料及特种吸收塔板而可获得较好的选择性,但尚无工业数据验证。第三、四列数据的选择性均较本试验为差。

表 4 本试验与国外结果比较

数据来源	本试验	[9] *	[10]	[11]
压力 巴	40	34.5	41	55
R	10	5.4	11.4	700
S ₁	3.0	6.7	1.7	2.1

• 预期值

应当指出,通过中试及工试,我们取得了一些难以从文献获得的认识,例如:

如图 4 所示,在较高的气液比下,贫液于 20 板入塔所得净化气质量 ($[H_2S]_{\text{净}}$) 反而不如 15 板入塔;如图 3 所示,对于一定组成的溶液,随气液比升高 (即酸气负荷增加) 而选择性改善等。

3. 垫江分厂脱硫装置可以采用“三合

一” 流程

考虑到垫江分厂脱硫装置因原料气质及脱硫方法的变化,溶液循环量降至设计值的 1/5,吸收塔后的闪蒸、换热及再生系统均处于低负荷运行,可将三套吸收塔的富液并入一套内闪蒸、换热、再生,简称为“三合一”流程。“三合一”流程与原设计的闪蒸、换热及再生系统的负荷对比示于表 5。

表 5 负 荷 对 比

方 法	原设计 (单套)	“三合一”
溶 液	MEA—环丁砜	MDEA
溶液循环量	1	0.6
闪蒸气量	1	0.4 (预计)
酸 气 量	1	0.5
贫富液换热器负荷	1	0.7
贫液冷却器热负荷	1	0.7
酸气冷凝器热负荷	1	0.5

表 6 砵胺法改为 MDEA 压力选吸法经济效益

方 法	砵胺法 (三套)	MDEA (“三合一”)
脱硫装置年消耗费用	-100	-45
提浓装置年操作费用	-22	0
天然气加工损耗下降效益	0	+61
合 计	-122	+16

采用“三合一”流程可以简化操作,减少溶剂投料量、降低能耗及溶剂消耗,取得更好的效益。

4. 经济效益

当脱硫装置以砒胺法处理原料气时,为了解决酸气处理问题,必需新建一套酸气提浓装置。而改为 MDEA 压力选吸法运行后,酸气即可直接进入回收装置生产硫磺,这就可以节省酸气提浓装置的投资及操作费用;此外,脱硫装置亦可因能耗、溶剂消耗及天然气加工损耗的下降而获得重要经济效益。如表 6 所示,当以 MDEA 压力选吸法代替砒胺法并采用“三合一”流程,预期可获得的增收节支总效益为装置使用砒胺法脱硫时消耗费用的 1.38 倍。

六、结 论

在垫江分厂第一套脱硫装置上进行的 MDEA 水溶液压力下选择脱除 H_2S 的工业试验表明,在处理量 $135 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 、吸收压力 36~41 巴、气液比 3500~4000、15 层吸收塔板、蒸汽量 $200 \text{ kg}/\text{m}^3$ 循环液条件下,当原料气 CO_2/H_2S 分子比为 7~10 时,净化气质量稳定合格,酸气 H_2S 浓度达到 25~20% 以上,可满足分流法克劳斯装置对酸气质量的要求。而且,与砒胺法相比,能耗、溶剂消耗及天然气加工损耗均有显著下降,可取得重要的增收节支效益。

符号

$[CO_2]$ 及 $[H_2S]$ 为 CO_2 及 H_2S 浓度,下标原、净、酸分别为原料气、净化气及酸气,除 $[H_2S]$ 为 mg/m^3 外,余均为%,下标贫、富分别为贫液及富液, g/L 。

R 原料气 CO_2/H_2S 分子比
 α_s 液相 H_2S 浓度, $\text{mol } H_2S/\text{mol MDEA}$
 α_c 液相 CO_2 浓度, $\text{mol } CO_2/\text{mol MDEA}$

η_s H_2S 脱除率, %
 η_c CO_2 共吸收率, %
 S_1 选择性因子 (1)
 S_2 选择性因子 (2)

参考文献

- [1] 天然气研究所尾气组,石油与天然气化工(天然气研究所),1983(4), 1~9, 见本文集
- [2] 天然气研究所、胜利炼油厂,〈甲基二乙醇胺水溶液常压选择性脱除 H_2S 工业试验报告〉,1985, 4, 见本文集
- [3] 天然气研究所 406 组,石油与天然气化工,1987(2), 1~9, 见本文集
- [4] 王开岳等,〈垫江分厂脱硫装置由砒胺法改为 MDEA 法预评价〉,四川石油管理局 1986 年炼化工作会议资料,见本文集
- [5] 四川石油管理局脱有机硫攻关组,〈脱硫厂生产装置脱有机硫试验报告〉,气体净化资料(七), (天然气研究所), 1976, P. 1~11
- [6] 天然气研究所、卧龙河脱硫厂,〈二异丙醇胺—环丁砒溶剂脱硫工业试验总结〉,气体净化资料(八)(天然气研究所), 1977, P. 1~24
- [7] 技术攻关组,〈降低卧龙河脱硫装置酸气烃含量攻关试验小结〉,气体净化资料(十)(天然气研究所), 1978, P. 71~78
- [8] 石油工业部四川石油管理局企业标准 Q/CY 122~130-84
- [9] K. F. Butwell, Oil Gas J., 1981 79(23), P. 142~147
- [10] L. S. Reid, Oil Gas J., 1978 76(30), P. 46~49
- [11] G. R. Daviet et al, Hydrocarbon Proc., 1984 63(5) P. 79~82

甲基二乙醇胺水溶液压力下 选择性脱除H₂S中间试验总结

天然气研究所四室 川东净化总厂*

提要 在吸收塔径为370mm的试验装置上, 采用甲基二乙醇胺(MDEA)水溶液, 对低含硫、高CO₂/H₂S比的天然气(H₂S—0.20%, CO₂—1.90%), 在40巴压力下进行了选择性脱除H₂S试验, 考查了吸收温度、压力、气液接触时间以及气液比等对净化气中H₂S含量与CO₂共吸收率的影响。获得了净化气中H₂S含量小于10mg/m³、再生酸气中H₂S含量高于20%的结果。

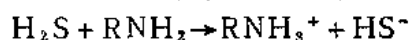
序 言

从含有H₂S和CO₂的烃类气体中选择性地脱除H₂S, 在烃类加工工业的许多方面, 都是很重要的。采用MDEA水溶液的选择性脱硫工艺, 国外虽已于七十年代后期用于工业生产^[1], 但可供借鉴的工业数据, 报导却很少, 国内也无先例。为给筹建中的川东净化总厂渠县分厂脱硫装置选择合适的脱硫工艺, 以及为垫江分厂改造提供依据, 根据天然气研究所在MDEA水溶液常压下选择性脱除H₂S试验(包括在所内实验室^[2]及在山东胜利炼油厂硫回收尾气处理装置上的工业试验)^[3]已经取得的初步成果, 在1984年8月召开的局技术座谈会上, 确定采用MDEA水溶液压力选吸方案处理低含硫、高CO₂/H₂S比天然气^[4]。在此会议上, 决定由天然气研究所负责, 在川东净化总厂垫江分厂厂区内建置一操作压力为40巴的中试装置, 进行试验考查。经三次开车运转, 共进行了气液比、气液接触塔板数(即溶液进料塔板层数)、溶液浓度、吸收段温度等二

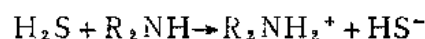
十多个条件试验, 考查了影响净化气中剩余H₂S含量及再生酸气中H₂S浓度的各种因素(试验控制指标分别为10mg/m³与20%, 而实际上只要<20mg/m³与>15%就能满足管输与分流法制硫的要求), 并进行了稳定运转。试验中以吸收为重点考查部分, 对溶液再生部分的优化条件未细致考查, 其控制条件为再生塔顶温度110℃, 酸气-水分离器的压力为0.78巴。试验情况介绍如后。

一、过程基本原理

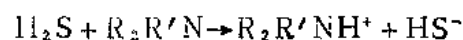
H₂S、CO₂与醇胺的反应如下:



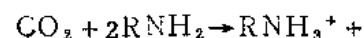
瞬间反应



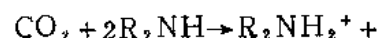
瞬间反应



瞬间反应

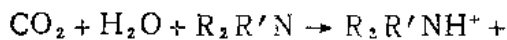
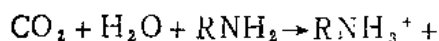


中速反应



中速反应

* 本文执笔: 张建华(天然气研究所)



由上面各反应方程式可以看出,与醇胺法脱硫常用溶剂如一乙醇胺(MEA)之类的伯胺及二异丙醇胺(DIPA)之类的仲胺相比,由于反应动力学上的差异,作为叔胺的MDEA在有 CO_2 存在下将会对 H_2S 有较好

的选吸能力。

二、工艺流程及设备简介

试验装置所采用的工艺流程(图1),除少一富液闪蒸塔外,基本上与一般天然气净化厂的醇胺法脱硫装置的工艺流程相同,只是吸收塔在14、16、18、20、22、24层塔板处各开了一个贫液入口,以便根据试验要求进行调节。

吸收塔板选用筛孔板,再生塔用拉西环填料。

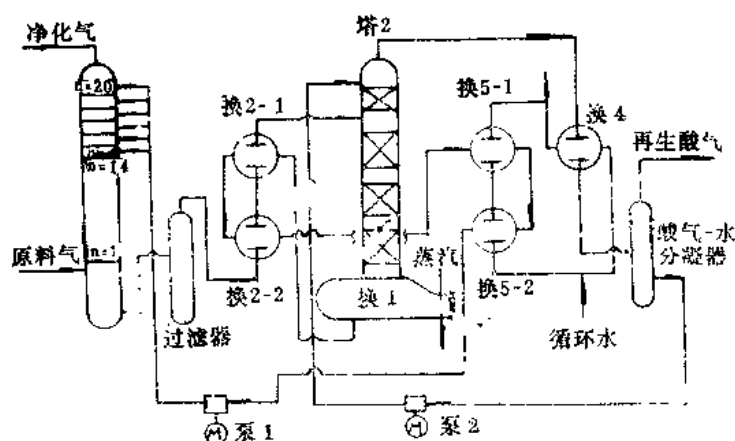


图1 工艺流程简图

三、分析方法

本试验中所有分析项目,均以石油工业部四川石油管理局企业标准 Q/CY122-130-84 为准。

四、试验结果

文中除特殊说明外,一般数据均取自气液接触塔板层数为14层、溶液浓度45%、吸收压力37.5—40巴的操作数据。

1. MDEA对 H_2S 、 CO_2 的吸收特性

以气液比(溶液流率不变)对溶液吸收酸气的能力作图,如图2所示。

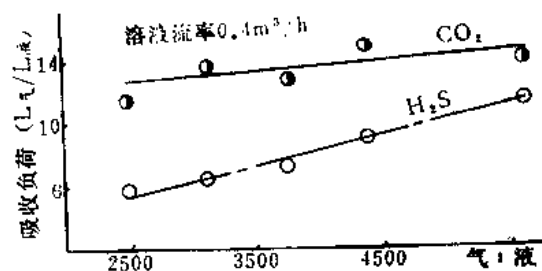


图2 溶液吸收能力与气液比的关系

从图2可见,当贫液流率一定时,在所试验的条件范围内,随气液比升高,溶液的 H_2S 负荷成正比增加,而溶液的 CO_2 负荷仅略有上升,这就反映了在此选吸过程中,MDEA对 CO_2 的吸收过程基本上属液膜控制,而对 H_2S 的吸收则属于气膜控制。为了

提高溶液对 H_2S 的选吸性能,在选吸工艺塔板设计上,在强化气相湍流的同时,尽可能减少液相混合的水力学条件。

2. 净化气中 H_2S 含量与贫液质量及富液中 H_2S 含量的关系

贫液质量直接 关系到塔顶 净化气中的 H_2S 含量。图3是我们根据较多的试验数据绘制而成的。由图可见,在所给定的条件下,为使净化气中 H_2S 含量 $<10\text{mg}/\text{m}^3$,则贫液中 H_2S 含量应不高于 $0.30\text{g}/\text{L}$ 。由图3还可看出,当贫液中 H_2S 含量超过一定数值时,净化气质量很快下降。

在贫液质量得到保证的同时,富液中酸气负荷对净化气质量也有重要影响。从图4可知,当富液中 $\alpha_s > 0.10\text{mol}/\text{mol MDEA}$ 时,净化气中 H_2S 含量急剧上升,而当 $\alpha_s > 0.18$ 时(此时 α_{s+c} 约为 0.40),净化气质量难以满足管输要求。为使净化气中 H_2S 含量控制在试验要求范围内, α_s 则应控制在 < 0.15 。值得注意的是,在富液中 α_s (或 α_{s+c})已达某一数值,而气体的净化度达不到要求时,即使贫液质量较好,此期仅采用增加板数的办法,也不能改善净化气质量使其达到所要求的净化指标。所以对选吸过程的工艺条件选择中,既要保证有质量优良的贫液,也要使富液中酸气负荷留有适当的余地。

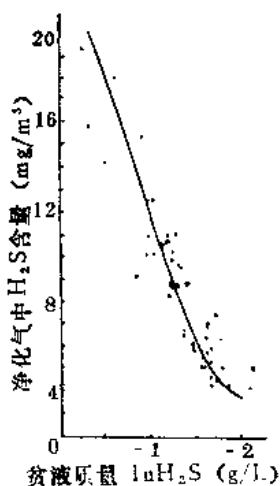


图3 贫液质量与净化气中 H_2S 含量的关系

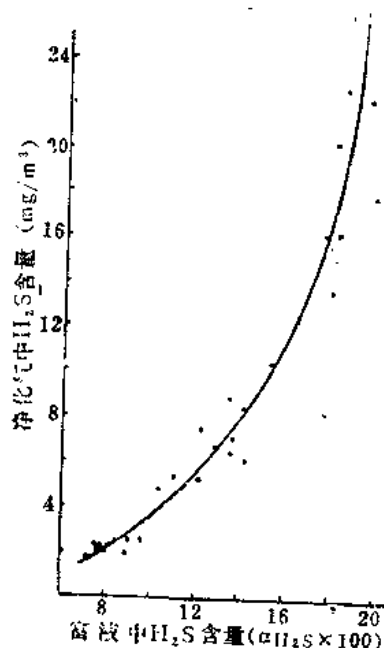


图4 富液 H_2S 负荷与净化气中 H_2S 含量的关系

3. 溶液的选吸能力(S)

溶液对 H_2S 的选择性吸收能力,即通常所说的溶液选择性,其表示方法各有不同,我们采用 H_2S 脱除率 η_s 对 CO_2 的共吸收率亦即 CO_2 的脱除率 η_c 的比值($S = \eta_s / \eta_c$)来表示。它关系到再生酸气中 H_2S 的浓度(C_{H_2S}),亦即关系到MDEA在此工况下能否应用的问题。在所考察的条件中,除溶液浓度为30%的选吸能力较差(但 C_{H_2S} 仍 $>15\%$)外,其余都能满足 $C_{H_2S} > 20\%$ 的要求,现将试验结果绘图5。

由图5可见

(1) 在任一溶液浓度和溶液循环量下,随气液比上升,溶液对 CO_2 的共吸收率下降,选吸能力提高,使酸气中 H_2S 浓度上升。

(2) 在一定的气液比条件下,随装置处理量的提高,能提高过程的选吸能力,改善酸气质量。

(3) 45%MDEA水溶液对 CO_2 的共吸收率较30%的为低,其原因是多方面的,但溶液粘度的差异,也是其影响因素之

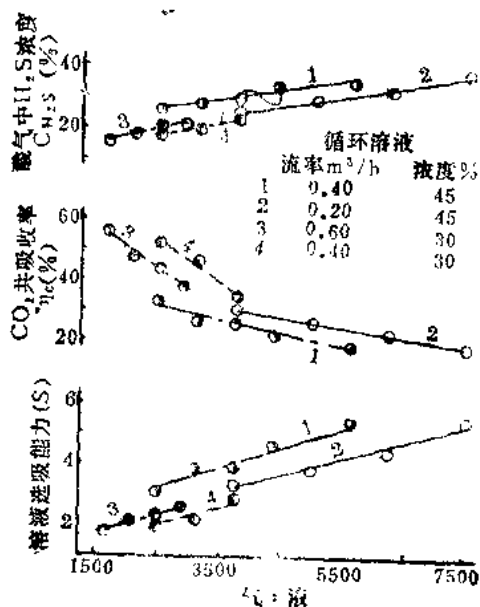


图5 气/液比与 C_{H_2S} 、 η_c 及 S 的关系

一。

4. 塔段各点温度与气相中 H_2S 、 CO_2 含量变化情况及气液接触时间对 η_s 、 η_c 的影响

塔段各点温度的变化情况及接触时间对 η_s 、 η_c 的影响示于图6、7。

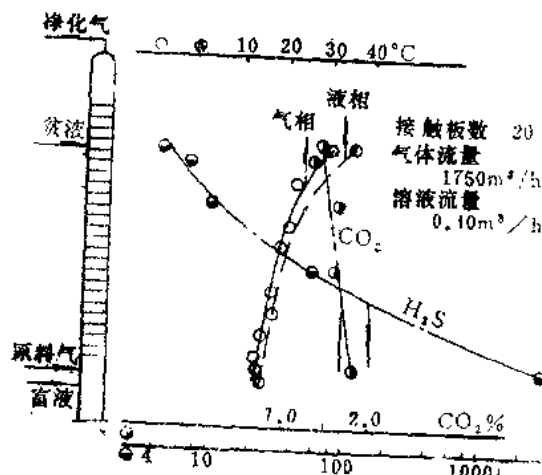


图6 塔段各点温度及气相中 H_2S 、 CO_2 含量变化情况

由图6温度变化曲线可以看出,在选吸操作过程中,由于采用的气液比较大,因而不仅吸收反应热完全被净化气所带走,而且溶液

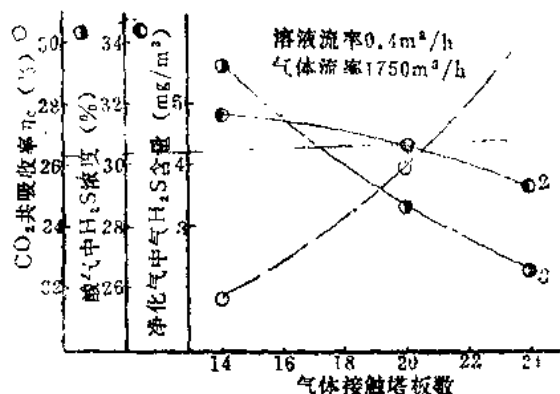


图7 气液接触塔板数与净化气中 H_2S 含量等的关系

在离塔前,也被冷却到接近入塔原料气的温度。

从图6、7可以看出,由于 H_2S 、 CO_2 与MDEA反应速度上的差异,原料气通过最初几层塔板时,气相中 H_2S 分压下降很快,传质推动力逐板急剧减小至一定程度后, H_2S 分压下降趋于平缓。但 CO_2 在气相中的分压下降得较慢,即气相推动力变化较小,故随溶液进料层数的增加,即气液接触时间的延长, η_c 上升较快,使溶液的选吸性能变差,这就直接影响到酸气质量。因而在选吸工艺中,气液接触时间亦即塔板数的选取是比较重要的。在本试验装置中,在所选定的试验条件下,可以认为14层以上的塔板仅起吸收 CO_2 、增加 η_c 、降低 C_{H_2S} 的作用。但在工业装置设计中,塔板数的选取仍应留有一定富裕,以适应处理量和气质的变化,保证净化气质量与选吸效果。

5. 吸收温度对 η_s 及 η_c 的影响

MDEA对 H_2S 与 CO_2 吸收反应为放热反应。温度的升高理应对反应不利,但在一定的反应温度范围内, η_s 受温度的影响较小而 η_c 却随反应温度的增加而增加,故反应温度会影响溶液的选吸能力。由图6可明显看出,在如此高的气液比下操作,塔段反应温度主要取决于原料气温度。也就是说,主要

表1 原料气温度对 η_s 与 η_c 的影响

序号	流率 m^3/h		温度 $^{\circ}\text{C}$		$\eta_s\%$	$\eta_c\%$	$S = \eta_s/\eta_c$
	原料气	贫液	原料液	贫液			
1	1750	0.40	23.1	31.8	99.75	25.47	3.92
2	1750	0.40	10.7	36.8	99.83	21.66	4.61

是原料气温度影响溶液对 CO_2 的共吸收率,其影响情况如表1所示。

在原料气流率为 $2250\text{m}^3/\text{h}$ 、温度为 $15.8\sim 16.2^{\circ}\text{C}$;贫液流率为 $0.4\text{m}^3/\text{h}$ 、温度为 $26.6\sim 46.8^{\circ}\text{C}$ 时,其 η_c 值为 $99.91\sim 99.83\%$,而 η_c 的变化范围为 $17.37\sim 18.47\%$,亦即贫液温度在一定范围内,对 η_c 影响甚小。

6. 处理量同蒸汽耗量的关系

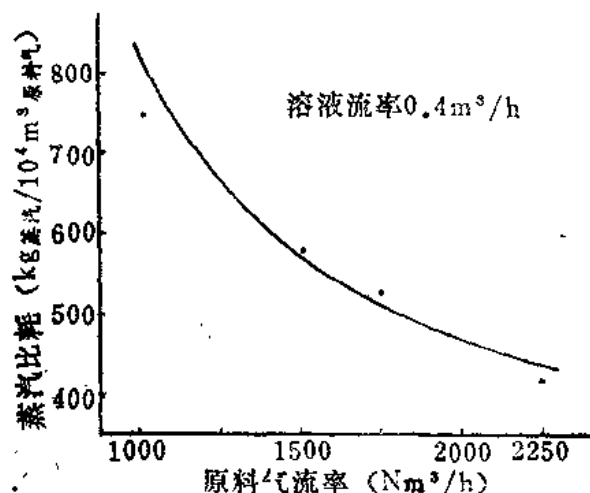


图8 原料气流率同蒸汽比耗的关系

处理量与蒸汽耗量的关系示于图8。

由图8可以看出,随装置处理量的上升,蒸汽比耗下降。

本装置仅只有再生系统重沸器(换-1)使用蒸汽作为热源,它用于提供:(1)为保证贫液质量在换-1内产生的汽提蒸汽;(2)贫液冷却时被冷却水带走的热量;(3)净化气与酸气离塔时带走的热量;(4)装置散热损失。

由于在处理量增加时溶液流率未变,故

(2)不变而(3)上升,但(3)占总热比例很小。虽然随处理量的增加富液中 H_2S 含量成正比上升, CO_2 含量略有增加(见图2),但由于气源为低含硫气体,因而在试验条件范围内,酸气(干)总量仅由 $8.2\text{m}^3/\text{h}$ 增至 $12.5\text{m}^3/\text{h}$,操作过程中的回流比相差不大(约为4),可想而知,(1)的增加量是很少的,(4)基本不变。因此,随处理量的增加,其蒸汽耗量增加得很少(处理量增加一倍,而蒸汽耗量增加不到20%),折算成单位耗汽量后,得出了如图8所示的结果。

7. 富液中烃(CH_4)含量

酸气中烃含量同气液比的关系绘于图9。

富液中烃含量(溶解+夹带)的多少,是设计闪蒸塔的关键数据。其含量不仅与溶液性质及操作条件有关,也与吸收塔的结构型式有密切关系。烃类在酸气中的含量随气液比的增加而降低,随液体流率的增加而增加。由于本装置流程中未设置闪蒸塔,故可根据酸气中烃含量的分析结果计算出富液中

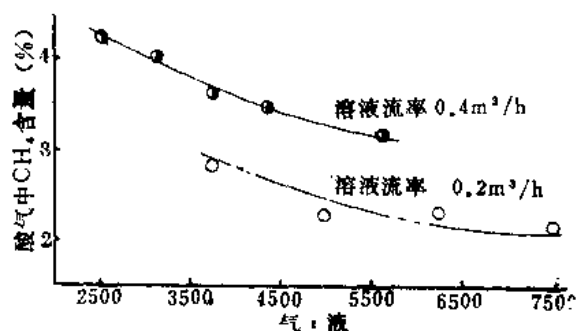


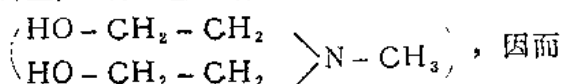
图9 气/液比同酸气中 CH_4 含量的关系

烃的含量,其值约为 $6\text{kgCH}_4/10^4\text{kg}$ 循环

溶液,波动范围 $<10\%$,与其它胺法装置相比,此数值并不高。

8. 溶液降解及腐蚀

由于MDEA不能与 CO_2 直接反应,也不与 COS 、 CS_2 作用⁶,在本身的化学结构上,N原子上没有活泼的H原子存在



不论在抗化学降解或在化学稳定性上,均优于伯胺与仲胺。我们对运转共达十个月的MDEA水溶液进行了分析,未检出噻唑烷酮类的化合物,而 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 仅为 0.049g/L 。

在装置上采用经典的失重法挂片测得腐蚀速率,结果示于表2。

由表2数据可以看出溶液的腐蚀性是很轻微的。据^[1]介绍,此种溶液的年腐蚀率约

表2 腐蚀测定结果(材质:20#钢,测定总时数1835小时)

序号	测定部位	腐蚀速度 mm/a	备注
1	再生塔顶回流入口段	1.0×10^{-2}	
2	再生塔富液入口段	1.2×10^{-2}	
3	贫富液换热器富液出口管咀处	3.0×10^{-2}	91~94℃

为0.04毫米,柯耳等也认为MDEA较常用的伯、仲胺类的腐蚀性小,其腐蚀最严重的部位为贫富液换热器⁶。综上所述,整个系统可采用普通钢材制造。

9. 溶液的起泡性

以醇胺类溶液脱除烃类气体中酸性气体时,常常会遇到发泡问题。发泡通常是由于溶液中的杂质引起的。诸如冷凝的烃类,细小的悬浮颗粒(硫化铁之类)或原料气中夹带的表面活性剂等。故在实际运转过程中,除加强过滤外,有时需加入适当数量合适的泡沫抑制剂来防止泡沫的发生。在本试验装置的试运转阶段,曾遇到了发泡问题,特别是1986年元月份,由于原料气中带有凝析油和井场水而引起发泡,但加入KS-604泡沫抑制剂后,起到了较好的阻泡作用。

五、讨 论

1. 本方法的特点

同其它常用醇胺溶液相比,MDEA具有下列主要优点。

(1)在 CO_2 同 H_2S 共存的烃类气体

中,对 H_2S 有较好的选吸能力。对 $\text{H}_2\text{S} \approx 0.2\%$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S} \approx 10$ 的低硫气,在吸收压力40巴下,可获得 $\text{C}_{12}\text{S} > 20\%$ 的酸气,满足了分流法克劳斯硫回收装置所要求的酸气质量。

(2)同 H_2S 或 CO_2 形成化合物时的热效应低^[7],因而溶液较易再生,且溶液循环量低于其它胺法,故与其它醇胺法脱硫相比,其水、电、汽耗较低。

(3)MDEA为叔胺,它与 CO_2 不能反应生成胺基甲酸酯,故也不可能环化成噻唑烷酮类及衍生成其它变质产物,在经装置断续运转近十个月的溶液中,也未检出此类物质。此外,在储存中未采取隔离空气措施的情况下,溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量也很低,总的说来,MDEA因变质而造成的损耗是很轻微的。

由于有上述优点,采用MDEA法可以降低溶液循环量及提高酸气质量与减少总酸气量,减少新建装置的投资与操作费用;如按此法对旧有装置进行改造,亦可降低生产成本,产生较大的经济效益^[6]。

2. 溶液脱有机硫的能力