

# 含硫气体的加工处理

B.C. Price, ARCO Exploration & Technology Co.

A.F. Zey, Pritchard Co.

J.M. Ryan, Koch Process System Inc.

陈振树 译

王波 校

## 摘要

含硫气体勘探和开发的获利情况对用管线将气体外输销售或生产成液化天然气(LNG)的加工要求是很敏感的。由于产出气体组成的不同，对加工装置的要求有很大变化。通过加工，要求脱除 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 以符合商品规格，而加工所需的设备，可能从简单的脱硫和脱水装置直至包括硫磺回收和尾气处理设施。此外，生产LNG要求在低温加工之前更完全地脱除酸性气。现已开发出几种脱除酸性气的新工艺，可以更有效地脱除酸性气以增加含硫气体生产的利润。此外，将深冷分馏作业与LNG生产联合起来，是脱除酸性气和低温加工的高效率结合。

## 一、前言

在许多石油产区和深的高压气层中可能有 $\text{CO}_2$ 和/或 $\text{H}_2\text{S}$ 与烃类共存。如果硫化氢的分压大于0.05磅/英寸<sup>2</sup>(绝压，等于345帕)，而且其总压等于或大于65磅/英寸<sup>2</sup>(绝压，448千帕)，这些气层的气体按全国腐蚀工程师协会(NACE)将分类为含硫气<sup>[1]</sup>。气体组成高于上述数值时，除非采用合适的设计，否则钢管和设备可能产生硫化物应力裂纹形式的腐蚀。请注意，在15,000磅/英寸<sup>2</sup>(103兆帕)条件下，4ppm的 $\text{H}_2\text{S}$ 相当于0.06磅/英寸<sup>2</sup>(绝压，414帕)的 $\text{H}_2\text{S}$ 分压，因此属于NACE含硫气。

虽然含硫气在所有 $\text{H}_2\text{S}$ 含量条件下都是主要的设计问题，但对开发计划和经济的真正冲击是气体必须经过加工使其组成符合管线规格要求，其典型的数据是3% $\text{CO}_2$ 和1/4格令 $\text{H}_2\text{S}/100$ 标准英尺<sup>3</sup>气体(4ppm)。确实的规格因矿区和市场情况不同而异。此外，要求脱除 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ ，是为了安全、控制腐蚀、降低输送费用和满足环保要求。

为了从遥远地区销售气体，可能要求将气体转变为液化天然气(LNG)。这种转变需要在低温加工之前几乎完全脱除 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 。

## 二、脱除酸性气

从开采出来的气体中脱除酸性气组分 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ ，可采用几种方法。多年以来，已研究出许多工艺方法(及其改进方法)去处理一定类型的气体，其目的是使投资和操作费用最优

化<sup>[2]</sup>。其它杂质如COS、CS<sub>2</sub>和硫醇也可能存在于气体中并需要脱除。这些微量杂质往往可能决定工艺方法的选用。

## 1. 化 学 溶 剂

化学溶剂已广泛应用于脱除酸性气。溶剂与酸性气进行化学反应而将其脱除。在连续式工艺中溶剂被再生并重复使用。化学溶剂的特点是溶解热较高，实际上在任何压力下都可脱除酸性气。

典型的化学溶剂工艺流程示于图1。H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>在高压的接触塔中被脱除。溶液在低压的汽提塔中再生，塔底加入热量。酸性气数量少时，再生所需燃料只占销售气体的很小部分，但燃料消耗与酸性气百分率的增长成正比。

最通用的化学溶剂是一乙醇胺(MEA)和二乙醇胺(DEA)。50多年来这些溶剂已用于无数的脱硫装置中。近年，甲基二乙醇胺(MDEA)在大多数应用中正在代替MEA和DEA。MDEA因反应热较小而表现其耗热量较低，并能在CO<sub>2</sub>共存时有选择地脱除H<sub>2</sub>S。在高CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S的条件下，多于三分之二的CO<sub>2</sub>仍可留在商品气体中。在大多数应用中，将DEA改为MDEA可使气体脱硫的能耗减少75%。

碳酸钾法也已广泛地用于气体处理，特别是在高CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S比例时。大多数装置是使用活化的溶液，例如Benfield或Catacarb法。其工艺流程类似于乙醇胺装置，这些系统有同样的能耗问题，这是化学溶剂的通病。

## 2. 物 理 溶 剂

物理溶剂工艺方法采用有机溶剂，以其物理性能吸收酸性气体组分，而不是进行化学反应。其吸收能力与气体中的酸性组分分压直接相关。在低压时吸收很少，除非酸性气含量十分高。然而，当压力上升时分压增加，因而物理溶剂的吸收能力也提高。压力对所得气体纯度也有较大影响。高压条件下可能达到较完全的脱除。

典型的物理溶剂工艺流程示于图2。类似乙醇胺系统，气体与循环溶液在多层塔盘或填料塔中进行接触。然后溶剂用简单的低压下闪蒸进行再生。中间的闪蒸段包括释放所吸收的烃类。因为再生不需要或只需要少量能量，用物理溶剂代替化学溶剂十分有吸引力。

对CO<sub>2</sub>含量高的气体和重烃含量较少的气体，Selexol、Fluor溶剂和Rectisol是广泛应用的物理溶剂。物理溶剂的主要缺点是他们吸收重烃的亲和力。基本上所有丙烷及更重的烃类将与CO<sub>2</sub>一起脱除。此外，这些溶剂往往是昂贵的，溶剂损失可能是主要的操作费用。

为利用物理和化学溶剂的特性，已开发了几种混合溶剂系统。Sulfinol(环丁砜和二异丙醇胺)是最广泛使用的混合溶剂。Sulfinol已成功地用于处理含重烃的气体，它由于能脱除硫醇、COS和CS<sub>2</sub>而特别有吸引力。

## 3. 直接转化的工艺

为将H<sub>2</sub>S直接转化为元素硫已开发了几种工艺方法。这些方法特别适合于小吨位的装置(<10长吨/日)和不要求脱CO<sub>2</sub>的装置。大多数直接转化工艺是根据氧化还原反应，用循环催化剂溶液使H<sub>2</sub>S直接转化为硫。使用空气去再生还原的溶液并生成元素硫。

Stretford工艺是一种直接转化法，已广泛地使用许多年。在美国，最近几年LO-CAT工

艺(图3)又代替了Stretford工艺。有17套LO-CAT装置现在正在运转。LO-CAT与Stretford类似，但使用一种较便宜的催化剂，并取消了Stretford工艺所要求的反应罐，使其流程较简单。

### 三、新的酸性气处理工艺

#### 1. 巴斯夫(BASF)活化MDEA

MDEA是一种叔胺，对酸性气的溶解能力很好，反应热也小。它可比伯胺如MEA、DEA减少循环率和热耗量。此外，MDEA能选择性地吸收，如商品气容许存在一些CO<sub>2</sub>，则循环率和热耗可进一步降低。

采用巴斯夫活化MDEA工艺可达到更加改善其热耗<sup>[4]</sup>。活化剂使MDEA溶液的作用更类似物理溶剂，而没有物理溶剂通常遇到的吸收重烃的问题。

对于H<sub>2</sub>S含量低/CO<sub>2</sub>含量高的气体，巴斯夫工艺可简单地利用在低压下闪蒸再生而不加入热量，即可将CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S脱除到要求的含量。图4表示巴斯夫工艺与其它乙醇胺法处理高压气体的比较。这项比较是以某装置处理含8%CO<sub>2</sub>和40ppmH<sub>2</sub>S气体2年多时间的实际操作为依据的。这种工艺可采用不加热或少量再生热的方式操作，并大大降低循环率。

图5表示对高H<sub>2</sub>S含量的气体通常采用的二段流程。MDEA溶液首先在无重沸器的闪蒸塔中部分再生。然后一部分溶液送回吸收塔的中部去脱除大部分的酸性气。剩余的一部分再生溶液则送到有重沸器的汽提塔，将酸性气体降低到很小的含量。这种贫溶液再泵送回吸收塔的顶部，将气体中的H<sub>2</sub>S脱除到很低的水平。

#### 2. 分离膜

半透膜已用于分离较轻的气体，例如氢。最近分离膜已用于气体处理中的脱CO<sub>2</sub>。通过膜的渗透包括给定组分的扩散性和溶解性。CO<sub>2</sub>能迅速渗透通过膜，因此可从主气体中脱除。

具有高CO<sub>2</sub>分压的气体，其渗透分离效果较好。渗透后的CO<sub>2</sub>压力很低，可能只有进料压力的1/5至1/10。

H<sub>2</sub>S对分离膜是个问题，它通常在两侧都存在。这就需要对商品气和CO<sub>2</sub>气都进一步处理。因此，分离膜对含H<sub>2</sub>S的气体不是有吸引力的选择。

当前使用的膜有两种类型。一种是空管膜，可组装成管壳式换热器。另一种是缠绕在卷筒上的聚合膜囊。两种类型在气体加工中都使用，而以空管膜为大多数。

#### 3. Ryan/Holmes工艺

这种深冷分馏工艺是Koch工艺系统公司的专利，第一个中型装置在1981年试验<sup>[5]</sup>。应用这种工艺的主要目的是希望生产高压CO<sub>2</sub>，以供油层注气或其它用途。这种工艺可有2、3或4座分馏塔<sup>[6]</sup>。

3塔系统(图6)通常用于含CO<sub>2</sub>少于50%的气体。第1塔在450—650磅/英寸<sup>2</sup>(表压，3.1—4.5兆帕)下操作，可从主进料气中分离出高质量的甲烷气。塔顶温度范围为0°至-140°F

(-18至-96°C)。第2塔在300—450磅/英寸<sup>2</sup> (表压, 2.1—3.1兆帕) 下操作, 可在塔顶分离出CO<sub>2</sub> (典型温度约0°F, 即-18°C), 其中含有ppm级的H<sub>2</sub>S和可控制的少量CH<sub>4</sub>。此塔底部产品含有乙烷、H<sub>2</sub>S和基本上全部较重的组分。第3塔生产天然气液体 (NGL) 和供塔1和塔2循环用的NGL回流液体。这种回流用于加工过程。在第1塔中回流可防止生成CO<sub>2</sub>固体, 在第2塔中它可分离CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>共沸物, 以达到高度回收C<sub>2</sub>。

对高CO<sub>2</sub>含量的进料, 采用4塔方法较好。这种流程 (图7) 采用乙烷回收塔作为第一分离步骤。然后将CO<sub>2</sub>/甲烷混合物送往脱CO<sub>2</sub>塔和脱甲烷塔去生产甲烷产品。CO<sub>2</sub>则作为液体用泵加压到注入压力或销售压力。

其它Ryan/Holmes流程是按特殊目的设计。例如不需要甲烷并与CO<sub>2</sub>一起脱除时可采用两塔流程。另一种是放宽乙烷回收塔的操作, 容许乙烷混入CO<sub>2</sub>产品。如乙烷不回收或很少回收, 则丙烷可达到很高的回收率。

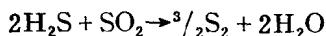
Ryan/Holmes工艺在提高原油采收率的工程中得到广泛应用。目前有4套装置已经施工, 另外4套已发给许可证。这种工艺对组成差别很大的各种进料气具有灵活性和适应性, 因而用来加工油田气是很理想的。

## 四、硫 回 收

在CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S从含硫气中脱除以后, 可能需要将H<sub>2</sub>S转化为元素硫。对少量的H<sub>2</sub>S, 可将H<sub>2</sub>S焚烧为SO<sub>2</sub>。但硫数量很大时一般要求采用硫回收装置 (SRU)。对于低SO<sub>2</sub>含量排放还可能要求尾气处理装置。这种尾气装置如采用成熟的技术, 则是不经济和低能效的加工过程。

### 1. 克劳斯工艺

大多数硫转化装置采用“克劳斯”工艺。这种方法将酸性气与空气在反应炉 (图8) 中“燃烧”而使H<sub>2</sub>S转化为硫。这样使SO<sub>2</sub>与未燃烧的H<sub>2</sub>S反应以生成元素硫, 称为克劳斯反应<sup>[2]</sup>:



在下游有几个反应器使H<sub>2</sub>S达到更完全的转化。在每一转化步骤后面有冷凝器使硫蒸汽冷凝下来并与主气流分离。

图8示出一套三段克劳斯装置, 根据进料中H<sub>2</sub>S含量不同, 其转化率可达95—97%。克劳斯装置适于处理高H<sub>2</sub>S气体。当气流含H<sub>2</sub>S小于35%时, 需要特殊设计。对含量较低的气流已设计出硫燃烧、进料预热和分流设备。

### 2. Selectox工艺

Selectox工艺<sup>[8]</sup>是特殊设计用于处理低含量H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>酸性气的。其流程 (图9) 包括将H<sub>2</sub>S催化转化为硫而没有反应炉。如在下游增设2座克劳斯反应器则硫回收可提高, 使硫转化率可与三段克劳斯装置相比较。

这种工艺处理的进料气可低达1%H<sub>2</sub>S。酸性气含量大于5%时, 需用循环鼓风机使反应温度保持在适当范围。采用这种循环流程后, 酸性气含H<sub>2</sub>S高达40%也可处理。

### 3. 直接转化工艺

Stretford和LO-CAT工艺可用于代替克劳斯装置。对小吨位装置这种工艺可能有吸引力，因为它们对酸性气进料中的H<sub>2</sub>S浓度不敏感。

此外，没有进一步处理也可能达到低排放标准。至少有一套装置在操作中的尾气只含10ppm H<sub>2</sub>S。但其操作费用可能高达300美元/长吨，致使大型装置操作不够经济。

## 五、尾 气 装 置

尾气工艺至少有17种不同方法<sup>[9]</sup>。图10示出当前使用的比较重要的一些工艺。这些工艺一般按其所用流程的类型进行分组。

第一类包括在干燥床或液体系统中的克劳斯反应。这些被认为是稳妥的硫回收工艺。其中主要的可能是Sulfreene和冷床吸收（CBA）工艺。这些工艺是类似的，采用2台循环方式的并联克劳斯反应器。1台反应器在低于硫的露点温度操作以吸附硫。第2台反应器加热再生，以回收从最后吸附循环汇集的硫。一般要求焚烧排出的气体。这些工艺可将硫回收率提高到99.5%。

第二类的尾气工艺其硫回收率和费用都有提高，可使尾气达到100—500ppm。其中一种是在操作时将硫化物转变为H<sub>2</sub>S（还原），再从尾气中吸收H<sub>2</sub>S。在当前的应用中，主要选择SCOT工艺。SCOT工艺采用胺脱除H<sub>2</sub>S，H<sub>2</sub>S再与一部分CO<sub>2</sub>循环回克劳斯装置。

其它类型的工艺将硫化合物通过燃烧氧化为SO<sub>2</sub>。再用化学方法，例如硫代硫酸铵工艺（ATS），将SO<sub>2</sub>转化为硫代硫酸铵肥料。

要求SO<sub>2</sub>排放很低时，采用带特殊溶剂净化的尾气还原流程。BSRP工艺是在Stretford装置后面加上尾气还原工序。已经证实一些BSRP装置可使尾气达到10ppm SO<sub>2</sub>。Sulfen工艺已用于改进SCOT工艺以达到较低的SO<sub>2</sub>排放。BSR/LO-CAT工艺是利用LO-CAT代替Stretford工艺作为最后的净化工序。这些方法在投资和操作费用方面都是最昂贵的，比克劳斯硫回收装置的费用要高一倍多。

## 六、液 化 天 然 气

为了去遥远地区销售天然气，常常需要使其液化。液化装置包括两个主要部分：

- 1) 进料准备和处理，以脱除CO<sub>2</sub>和水分等杂质；
- 2) 液化部分，将气体转化为常压的液体。

液化装置常常被要求去处理因为外界热量传入储罐而蒸发出的气体。根据进料气的价格情况，液化天然气（LNG）油轮的装船气体也要由液化装置处理。

### 1. 进 料 准 备

天然气液化要求的工艺温度低达-260°F(-162°C)。进料气的任何组分，凡可能在这种低温下固化的都必须脱除到极低浓度，使其既不留 LNG 液体中，也不致发生明显的结垢

和堵塞问题。水 ( $H_2O$ ) 是所有天然气都必须脱除的一种组分。 $CO_2$  存在于大多数天然气中，也必须脱除。此外，工艺要求脱除的还有重直链烃类，如己烷；环状烃类，如苯、润滑油、灰尘，如果有硫化氢 ( $H_2S$ ) 和硫醇化合物，也要求脱除。

脱水——天然气必须脱水到最小实际值，以防止水合物堵塞下游的液化系统。确定容许最大含水量尚有困难，因为还没有权威性数据可决定在工艺条件下水在液化天然气中的溶解度。但实际上，LNG装置在200—700磅/英寸<sup>2</sup>（表压，等于1,380—4,826千帕）下操作时，保持露点范围为-100至-150°F（-73至-101°C）已证明比较适宜。这种含水量用浓度表示约为0.1ppm  $H_2O$ （体）。

脱水过程通常采用分子筛合成沸石吸附剂。图11示出典型两床层分子筛脱水器的流程。对携带的固体和液体进行物理分离后，进入的气体可简单地通过装填吸附剂的塔。吸附剂脱水直到床层接近饱和。此时第二床层用于脱水，而第一床层则用热干气再生。被水汽饱和的再生气必须与湿进料气混合进入吸附塔（闭环循环操作），或转送到低压燃料气系统（开环循环操作）。在正常操作条件下，总的加热和冷却气体的需要量一般为进料气体积的5—10%。

脱二氧化碳——二氧化碳在-70°F（-57°C）形成固体。它仅微溶于液体甲烷，因此必须脱除到适当水平以防止固化和堵塞。粗天然气一般含有0.25至60%（体）或更多的 $CO_2$ 。要求二氧化碳的降低值是以 $CO_2$ 在甲烷中测定的溶解度极限值为依据的。在-260°F（-162°C）和100至400磅/英寸<sup>2</sup>（绝压，相当于689至2758千帕）条件下，溶解度极限是350ppm（体）。为了安全操作， $CO_2$ 应脱除到约100ppm（体）。

为使LNG装置进料气脱除 $CO_2$ ，最广泛采用的是乙醇胺工艺和分子筛工艺。当 $CO_2$ 浓度为0.25%（体）或更少时，通常采用分子筛联合脱除 $H_2O$ 和 $CO_2$ 系统。进料气的 $CO_2$ 浓度大于0.25至约10—15%（体）时，采用乙醇胺工艺。但已用DGA、Sulfinol或MDEA代替老式MEA流程，这样可显著减少投资和燃料。进料气含 $CO_2$ 大于10—15%（体）时，通常采用基本上脱除 $CO_2$ 的工艺，例如热碳酸盐或Selexol。这些燃料效率较高的工艺通常后续乙醇胺工艺，最后净化到正常的50—100ppm  $CO_2$ 含量规格。

脱除其它杂质——某些天然气进料除水分和二氧化碳外，还可能含有其它杂质。通常在脱水前采用一般的进口过滤器、除雾器和炭过滤器可充分脱掉灰尘、压缩机油和重质烃。

包括硫化氢和硫醇的微量硫化合物可能聚积在下游设备中。分子筛和乙醇胺工艺一般可将这些组分脱到探测不出的水平，这样可不再需要其它净化设备。微量水银可能对LNG装置使用的特殊换热设备非常有害。脱除水银的普通方法是在分子筛设备的前面增设保护床层，进行反应，几乎可以脱除掉全部水银。

某些化合物一般认为是无害的，但在进料气中送入干燥床吸附系统时可能被当做杂质。乙二醇和乙醇胺液体夹带会在分子筛设备“结焦”。这些问题在采用良好的入口分离器后可以防止。

当固定床设备再生时，天然气进料中的氧会引起严重问题。微量的氧将与烃在再生气加热器中燃烧，或在正再生的固定床燃烧。一定数量的硫化合物与氧可能在吸附剂上进行克劳斯反应，并在床层上沉积固体硫。

在干燥床系统的下游通常应安装小型微米级固体过滤器，以确保脱除微量吸附剂粉尘，这在开工和停工检修时常常出现。

## 七、液化系统

为了液化露点低于环境温度的气体，必须先降低气体的热含量。除去气体的显热和潜热，可使气体在低温下液化。这些热量则在高温下传送给现有吸热体，例如冷却水和大气。LNG装置在液化时采用两种基本方法：

- 1) 采用几种单组分冷冻剂的串级循环；
- 2) 混合冷冻剂循环，使烃类和氮（某些情况下）的混合物在单一的冷冻剂流程中循环。

### 1. 串 级 循 环

供应冷冻量较常使用的方法之一是使液体冷冻剂进行汽化。冷冻剂的蒸汽在较高温度和压力下再液化，而将其潜热传送给冷却水和空气。

串级循环这种系统，采用一系列冷冻剂以获得更低更低的温度。图12所示温度与热焓关系曲线，表示采用3次串级循环的一种典型的天然气冷冻曲线。增加所用冷冻剂的数目，可明显地改进串级循环的效率，如图13所示，是9次冷却的结果。9次串级循环要求的实际功大约是3次串级循环要求的80%。

典型的多次串级循环液化系统的工艺流程图示于图14。这是一种三个单组分（丙烷、乙烯和甲烷）系统，其中丙烷有2种等级压力，乙烯有3种等级压力，甲烷有3种等级压力。这类循环的优点是：

- 1) 单组分冷冻剂有很可靠和确认的性质数据。
- 2) 压缩要求可用很可靠和确认的设备予以满足。
- 3) 循环效率也可指定以符合投资和燃料经济性的需要。

Phillips石油公司已开发出优化的串级循环，可能是串级系统中先进的和最高效的系统。

### 2. 混合冷冻剂循环

与上述串级循环不同的有单一冷冻剂循环，它是各种组分如丁烷、丙烷、乙烷、甲烷和氮等的混合物，其压缩和换热设施较简单，比普通的串级系统具有减少投资的潜力。请注意，混合冷冻剂循环温度与热含量的关系曲线（图15），与9次串级循环的曲线（图13）具有相似性。

图16表示混合冷冻剂循环的一种型式。图中的混合冷冻剂被压缩，压缩热在中间冷却器和后冷却器中用传热给空气或冷却水的方式而被除去。压缩和冷却后的混合冷冻剂被部分冷凝。这种两相液体被分离出来与低压混合冷冻剂错流换热。液体被闪蒸并与低压冷冻剂混合。部分冷凝的气体分离出来并用于进一步冷却和闪蒸，以得到最后的两相低温冷冻剂。全部低压混合冷冻剂集中送回压缩机的吸入口。

以上描述表明混合冷冻剂循环的基本概念。循环的各种不同之处是开发新技术的各深冷工程公司的专利。大多数工业装置采用这类循环。

已优化混合冷冻剂循环并已工业化的两家领先企业是美国的Air Products公司和法国

的Technip公司。Air products公司增加了前端丙烷预冷却部分，可明显降低功率和燃料消耗。Technip公司增加了高度分离的混合冷冻剂，也可基本完成Air products公司丙烷预冷却的相同任务。这类循环的优点如下：

- 1) 能够调整混合冷冻剂以符合多组分进料气的冷凝曲线要求。
- 2) 使用廉价的预制缠绕式换热器，可基本上完整地运送到工厂地点。

如果重烃( $>C_3$ )回收是经济的并可销售出去，则冷冻剂的补充和回收系统可联合起来，特别是对于大型的LNG装置可以这样做。冷冻剂和重烃产品的储存设施也可以联合起来。小型液化装置不能自给自足，其冷冻剂损失应减到最少。对冷冻剂的泄漏必须特别注意，不仅要注意低温工艺设备的泄漏，更重要的是注意机械密封的泄漏。

## 八、联合LNG加工

采用Ryan/Holmes深冷蒸馏工艺<sup>[10]</sup>可将LNG液化循环与CO<sub>2</sub>分离结合起来。这种概念的好处是将两种低温工艺联合起来，而不是将湿溶剂与LNG液化结合在一起。

图17说明Ryan/Holmes工艺与LNG液化装置的结合情况。这个基本流程与图6相同，只是甲烷中的CO<sub>2</sub>含量小于100ppm而不是百分之几。这种脱除率通过改进工艺设计很容易达到，并且在中型装置研究中已经得到证明。

第1塔出来的甲烷可直接在-120°F(-84°C)送入LNG液化装置而无需进一步加工。第2塔出来的CO<sub>2</sub>有压力并含较多甲烷和乙烷，可直接用做透平或加热炉燃料。从添加液塔出来的天然气液体可出售，或与天然气进料一起进入LNG部分。这种工艺可与串级或混合冷冻剂循环联合。

生产低热值燃料(300—500英热单位/标准英尺<sup>3</sup>，低热值)是深冷工艺的明显优点。这种燃料用于燃气透平，可显著提高效率。最近的研究表明，将这种气体用于30,000轴马力透平可获得40,000轴马力的功率。这是由于提高了通过透平的质量流速和CO<sub>2</sub>的冷却效率。这一因素可减少购买的透平数量和提高压缩系统的燃料效率。

其它超过溶剂处理的优点还有：

- 1) 普通冷冻系统可减少压缩系统的数量；
- 2) 不生成需要焚烧的废气；
- 3) 不需要特殊的溶剂；
- 4) 深冷加工无腐蚀性；
- 5) 进料气的CO<sub>2</sub>含量有变化很容易处理。

## 九、结 论

1. 为选择天然气处理工艺，需要详细分析产出气体的组成、压力和销售要求的条件。
2. 已有几种新技术可更好地脱除酸性气和生产硫磺。
3. 深冷分馏与LNG生产联合使用具有明显的优点。

## 参考文献

1. NACE Standard, MR-01-75.
2. Tennyson, R. N., and Schaaf, R. P. "Guidelines Can Help Choose Proper Process for Gas Treating Plants," Oil and Gas Journal, p. 78-85, January 10, 1977.
3. Hardison, L. C., "Catalytic Gas Sweetening Process Selectively Converts H<sub>2</sub>S to Sulfur, Treat Acid Gas," Oil and Gas Journal, June 4, 1984, p. 60-62.
4. Meissner, E. E. "Purify CO<sub>2</sub> with A Low Energy Process," AICHE, 1983 Spring National Meeting, Houston, Texas (March 1983).
5. Holmes, A. S., Ryan, J. M., Price, B. C., and Styring, R. E. "Pilot Tests Prove Out Cryogenic Acid Gas/Hydrocarbon Separation Process," Oil and Gas Journal, June 27, 1983 p. 85-91.
6. Price, B. C. "Looking at CO<sub>2</sub> Recovery in Enhanced Oil Recovery Projects," Oil and Gas Journal, p. 48-53, December 24, 1984.
7. Goar, B. G. "Fundamentals of Sulfur Recovery by the Claus Process," Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, March 1977.
8. Goar, B. G. "First Recycle Selectox Unit Onstreams," Oil and Gas Journal, p. 124-125, April 26, 1982.
9. Bourdon, J. C. "Types of Tail Gas Treating Units," Ford Bacon & Davis Report, June, 1983.
10. Holmes, A. S. and O'Brien J. V. "Ryan/Holmes Acid Gas/Hydrocarbon Separations provide Economic Benefits for LNG production", Seventh International Conference on Liquefied Natural Gas, May 15, 1983, Jakarta, Indonesia.

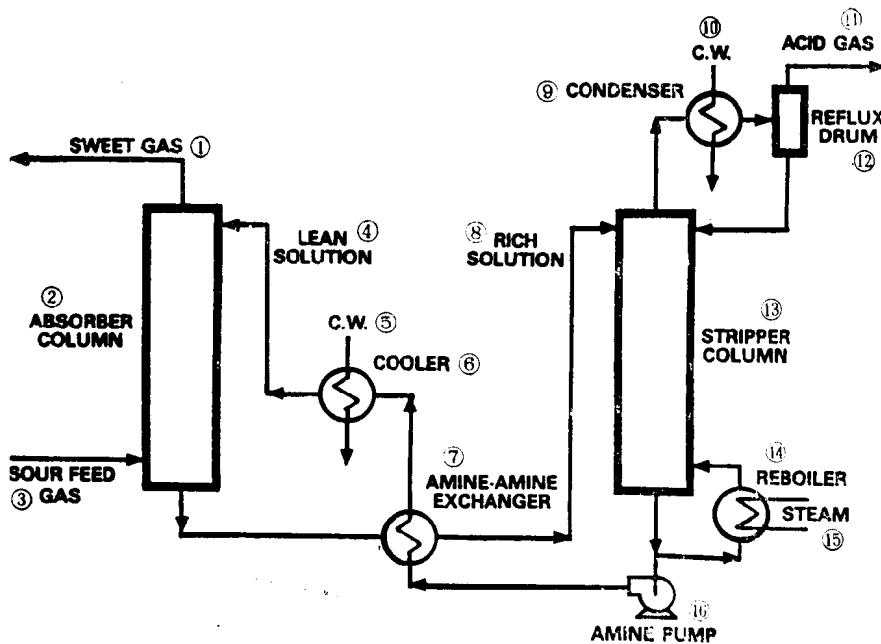


图 1 乙醇胺工艺流程

①脱硫气；②吸收塔；③含硫进料气；④贫液；⑤冷却水；⑥冷却器；⑦胺液-胺液换热器；⑧富液；⑨冷凝器；⑩冷却水；⑪酸性气；⑫回流罐；⑬汽提塔；⑭重沸器；⑮水蒸汽；⑯胺液泵

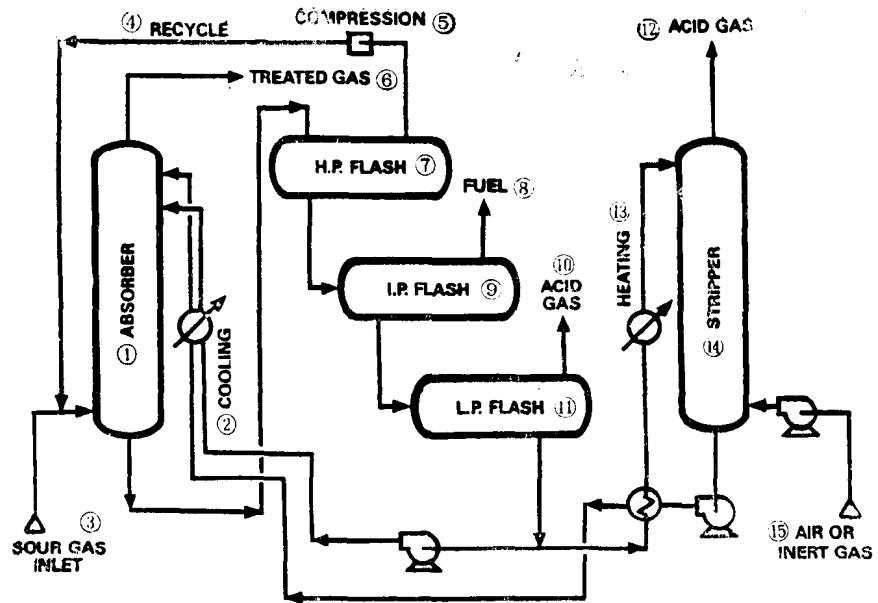


图 2 Selexol (物理溶剂) 工艺流程

①吸收塔; ②冷却; ③含硫气入口; ④循环; ⑤压缩; ⑥已处理气体; ⑦高压闪蒸; ⑧燃料; ⑨中压闪蒸; ⑩酸性气; ⑪低压闪蒸; ⑫酸性气; ⑬加热; ⑭汽提塔; ⑮空气或惰性气

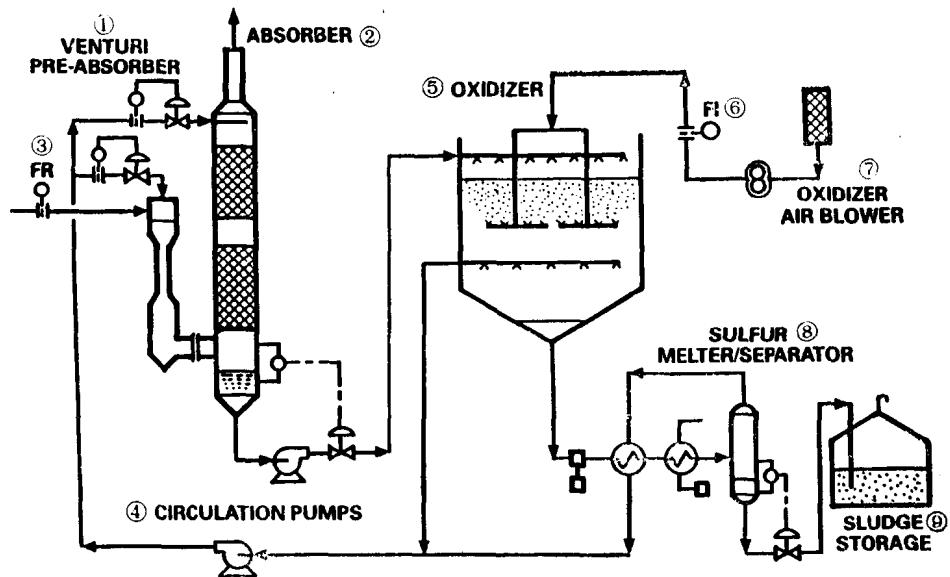


图 3 LO-CAT 工艺流程

①文丘里预吸收器; ②吸收塔; ③流量记录; ④循环泵; ⑤氧化器; ⑥流量指示; ⑦氧化器的鼓风机;  
⑧硫磺熔化/分离器; ⑨储罐

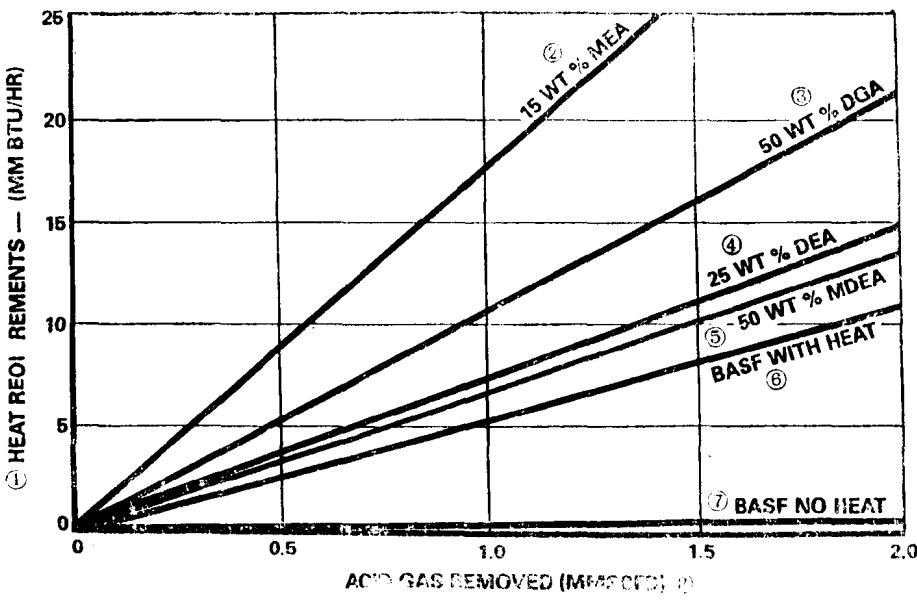


图 4 不同乙醇胺法的热量要求

①热量要求，百万英热单位/时；②15%（重）一乙醇胺；③50%（重）二乙二醇胺；④25%（重）二乙醇胺；  
 ⑤50%（重）甲基二乙醇胺；⑥巴斯夫法加热；⑦巴斯夫法不加热；  
 ⑧酸性气脱除量，百万标准英尺<sup>3</sup>/日

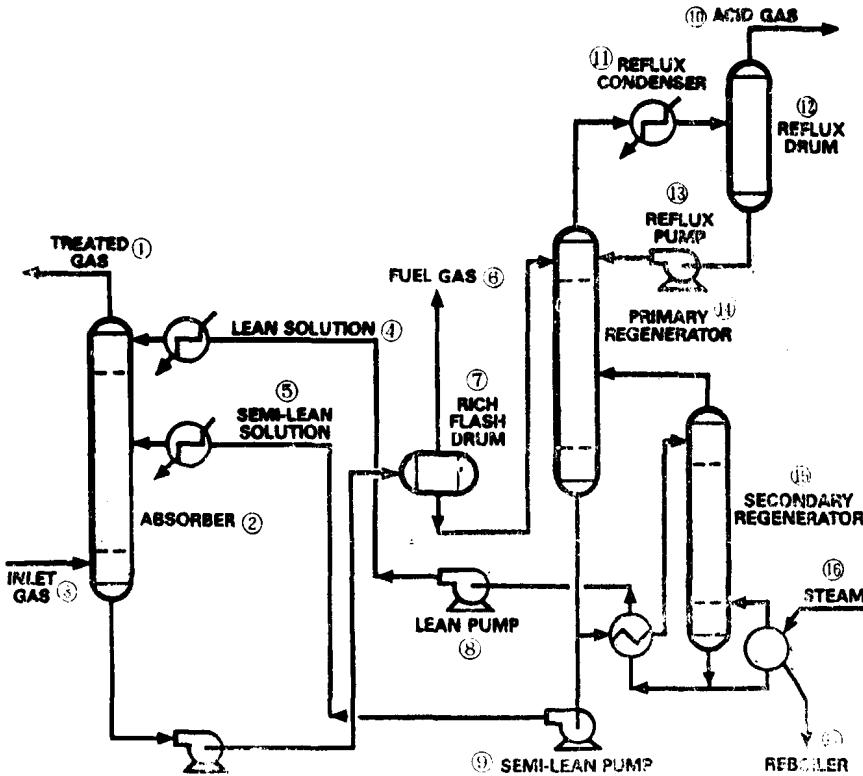


图 5 巴斯夫活化 MDEA 工艺

①已处理气体; ②吸收塔; ③进料气; ④贫液; ⑤半贫液; ⑥燃料气; ⑦富液闪蒸罐; ⑧贫液泵;  
 ⑨半贫液泵; ⑩酸性气; ⑪回流冷凝器; ⑫回流罐; ⑬回流泵; ⑭第一再生塔; ⑮第二再生塔; ⑯水  
 蒸汽; ⑰重沸器

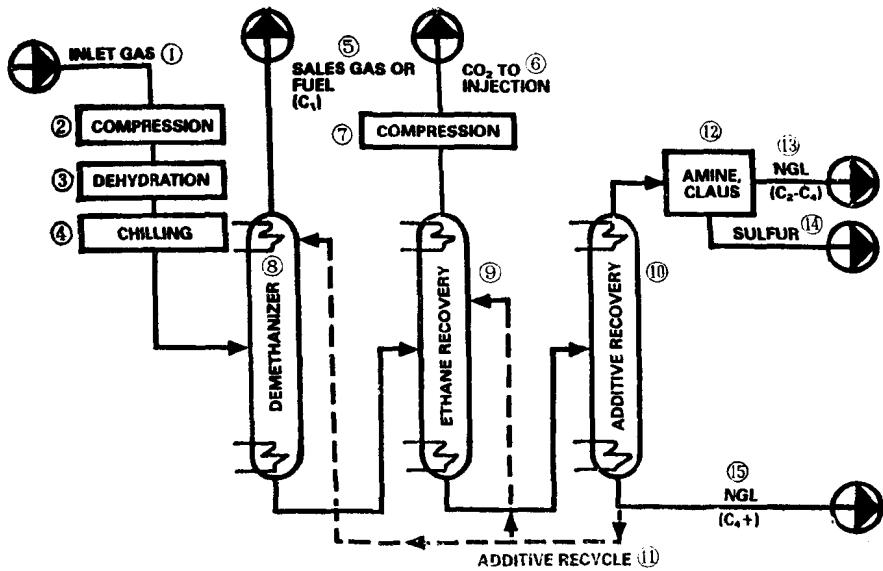


图 6 3塔式Ryan/Holmes工艺流程

①进料气；②压缩；③脱水；④冷冻；⑤商品气或燃料( $C_1$ )；⑥ $CO_2$ 去注入油层；⑦压缩；⑧脱甲烷塔；⑨乙烷回收；⑩添加剂循环；⑪添加剂循环；⑫乙醇胺，克劳斯；⑬天然气液体( $C_2—C_4$ )；⑭硫；⑮天然气液体( $C_4^+$ )

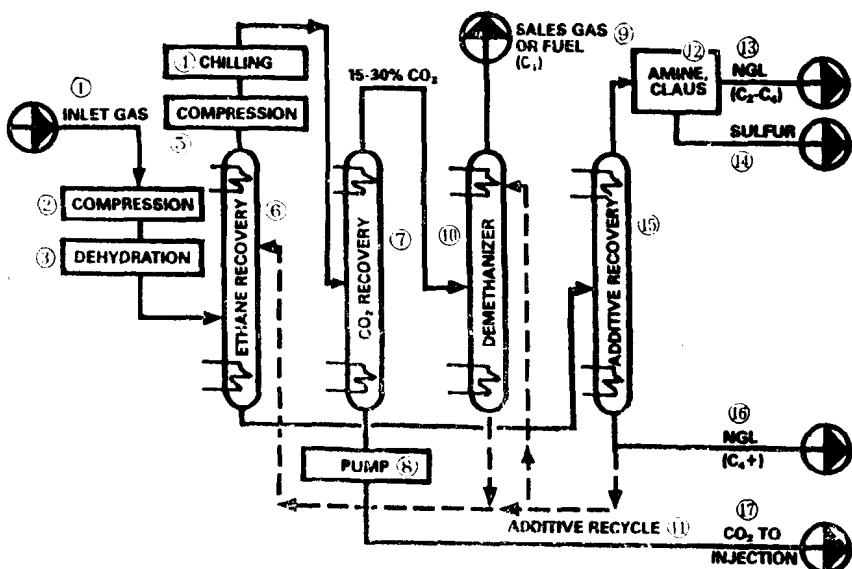


图 7 4塔式Ryan/Holmes工艺流程

①进料气；②压缩；③脱水；④冷冻；⑤压缩；⑥乙烷回收；⑦ $CO_2$ 回收；⑧泵；⑨商品气或燃料( $C_1$ )；⑩脱甲烷塔；⑪添加剂循环；⑫乙醇胺，克劳斯；⑬天然气液体( $C_2—C_4$ )；⑭硫；⑮添加剂液回收；⑯天然气液体( $C_4^+$ )；⑰ $CO_2$ 去注入油层

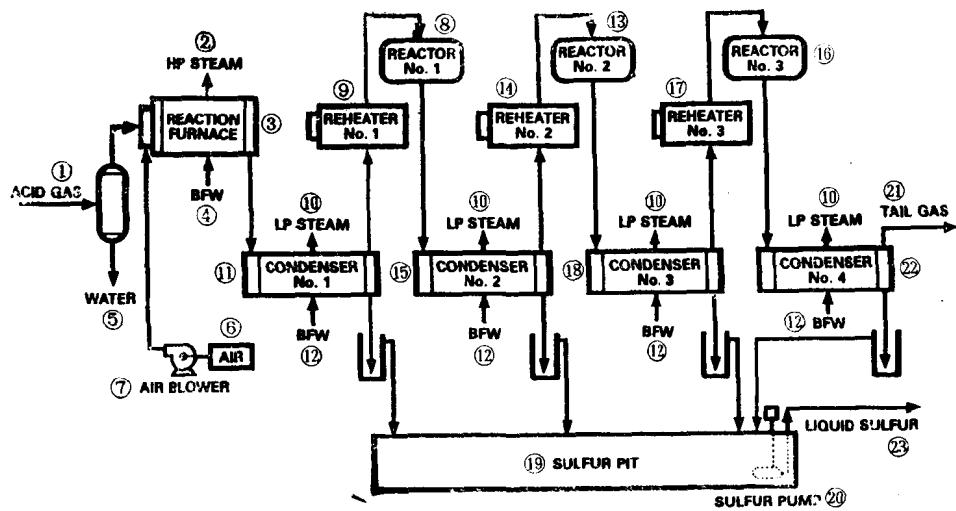


图 8 三段克劳斯硫回收装置

①酸气；②高压蒸汽；③反应炉；④锅炉给水；⑤水；⑥空气；⑦鼓风机；⑧1段反应器；⑨1段预热器；⑩低压蒸汽；⑪1段冷凝器；⑫锅炉给水；⑬2段反应器；⑭2段预热器；⑮2段冷凝器；⑯3段反应器；⑰3段预热器；⑱3段冷凝器；⑲硫磺罐；⑳硫磺泵；㉑尾气；㉒4段冷凝器；㉓液硫

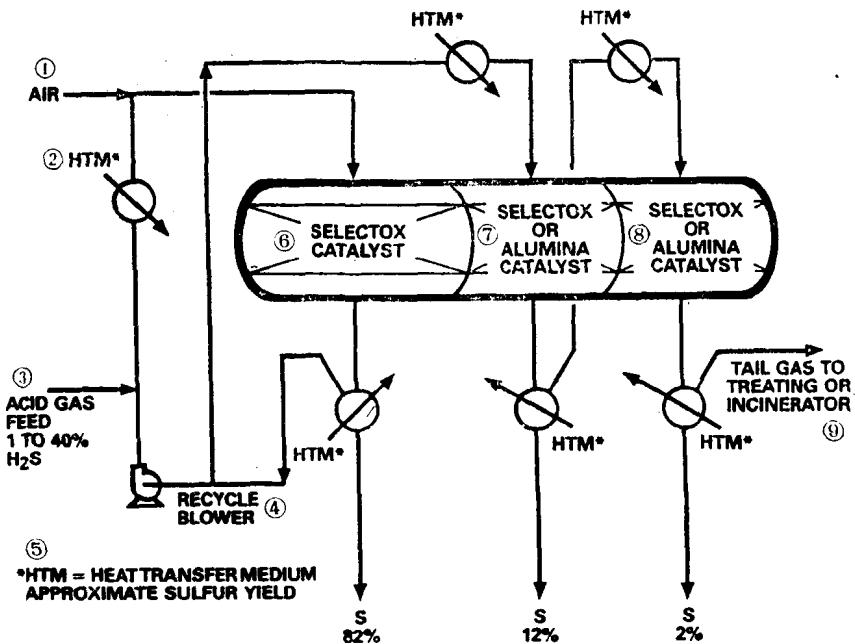


图 9 Selectox 工艺流程

①空气；②HTM；③酸气进料，含 1—40%  $H_2S$ ；④循环鼓风机；⑤HTM\* = 传热介质，近似硫产率；⑥Selectox 催化剂；⑦Selectox 或氧化铝催化剂；⑧Selectox 或氧化铝催化剂；⑨尾气去处理或焚烧

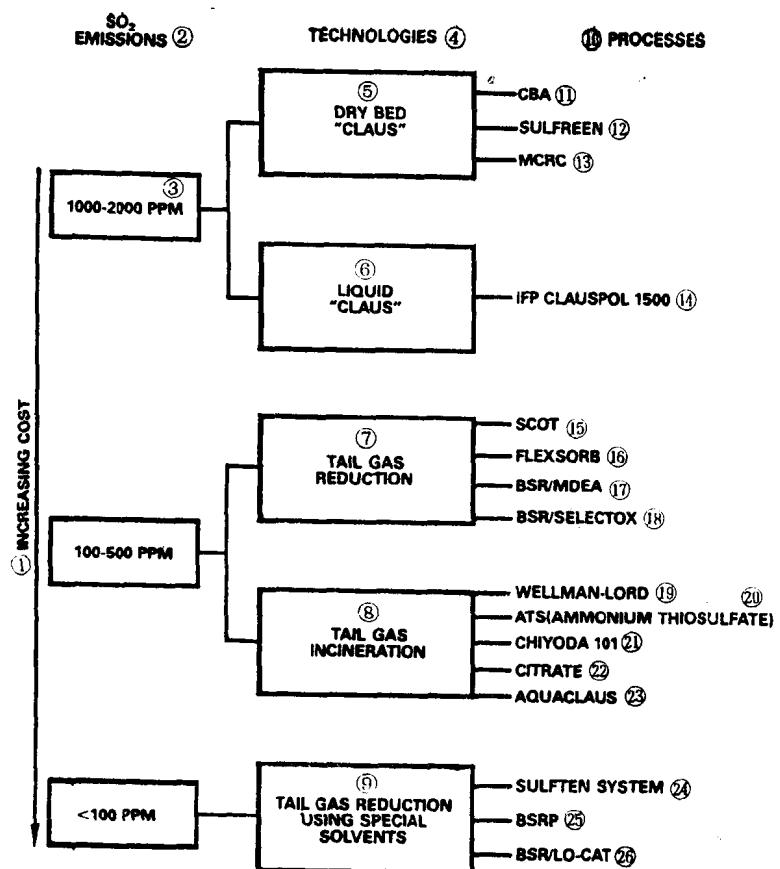


图 10 尾气处理装置

①增加费用；②SO<sub>2</sub>排放；③百万分之一；④技术；⑤干燥床“克劳斯”；⑥液体“克劳斯”；⑦尾气还原；⑧尾气焚烧；⑨尾气还原，采用特殊溶剂；⑩工艺方法；⑪冷床吸收；⑫—⑯工艺名称；⑰硫酸铵；⑲千代田101；⑳柠檬酸盐；㉑—㉖工艺名称

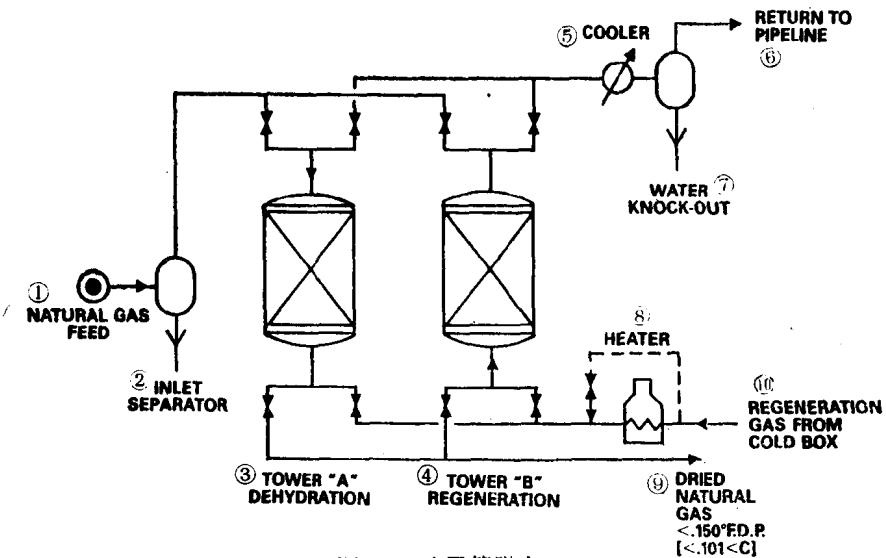


图 11 分子筛脱水

①天然气进料；②入口分离器；③塔“A”脱水；④塔“B”脱水；⑤冷却器；⑥返回管线；⑦水分离器；⑧加热炉；⑨干燥天然气(露点<-150°F或-101°C)；⑩冷室来的再生气

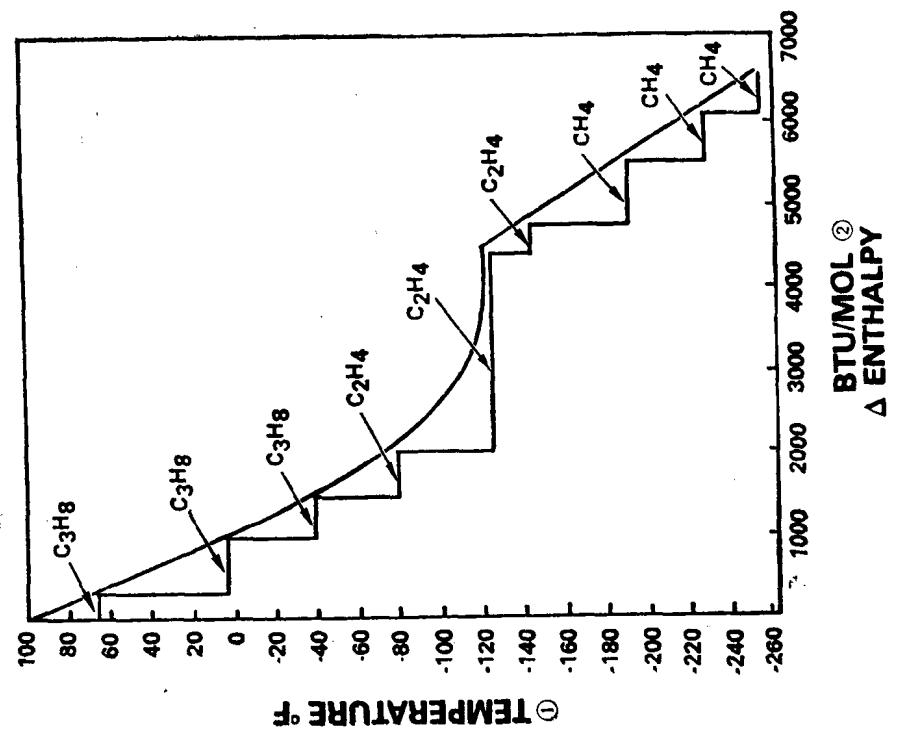


图 13 九次串级循环冷却曲线  
①温度, °F; ②焓差, 英热单位/摩尔

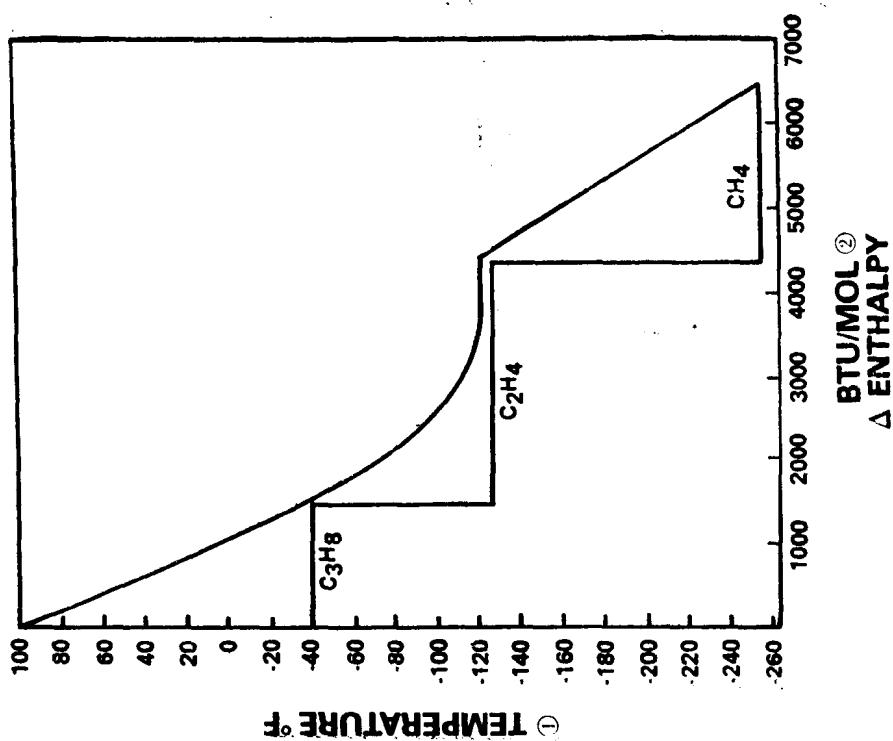


图 12 三次串级循环冷却曲线  
①温度, °F; ②焓差, 英热单位/摩尔

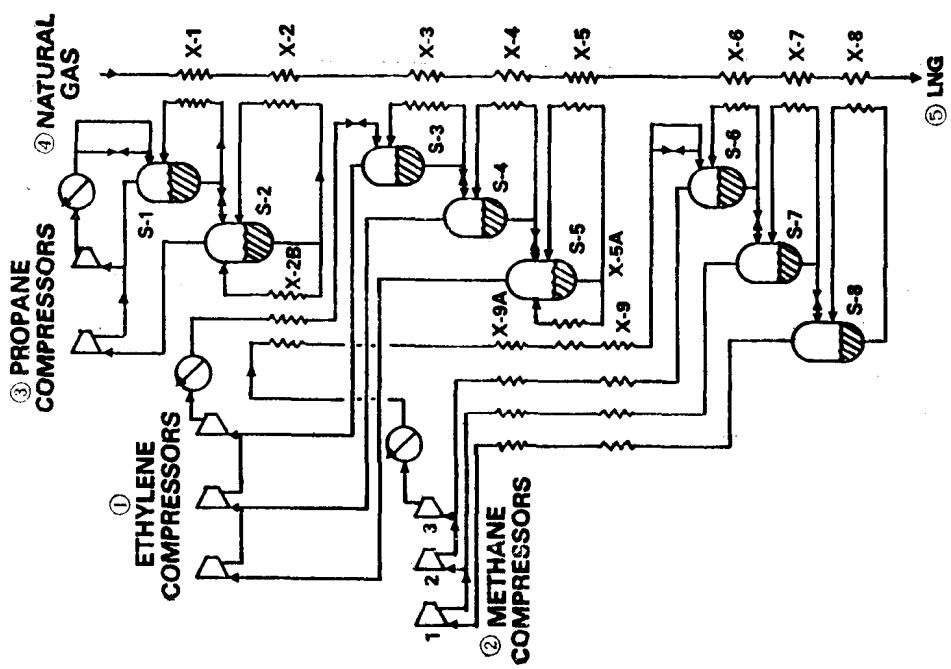


图 14 典型的多次串级流程  
 ① 乙烯压缩机；② 甲烷压缩机；③ 丙烷压缩机；  
 ④ 天然气；⑤ 液化天然气

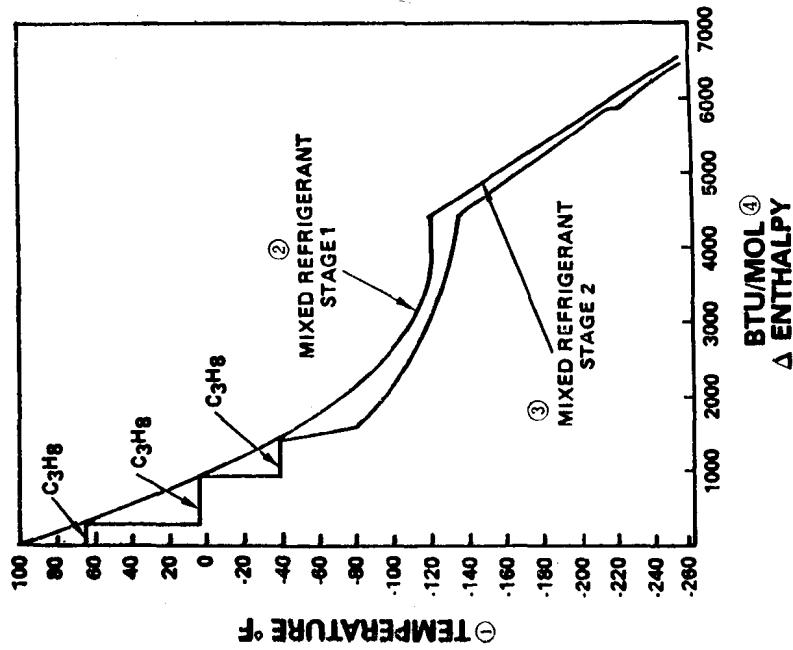


图 15 经过预冷的混合冷冻剂循环冷却曲线  
 ① 温度, °F; ② 混合冷冻剂, 第1段; ③ 混合冷冻剂, 第2段;  
 ④ 焓差, 英热单位/摩尔  
 ⑤ 天然气

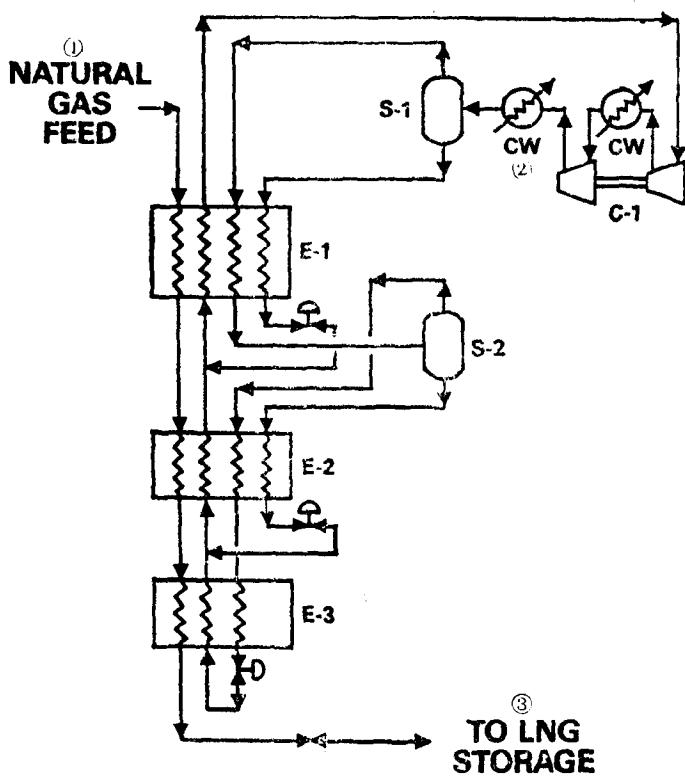


图 16 混合冷冻剂循环

①天然气进料; ②冷却水; ③去液化天然气储罐

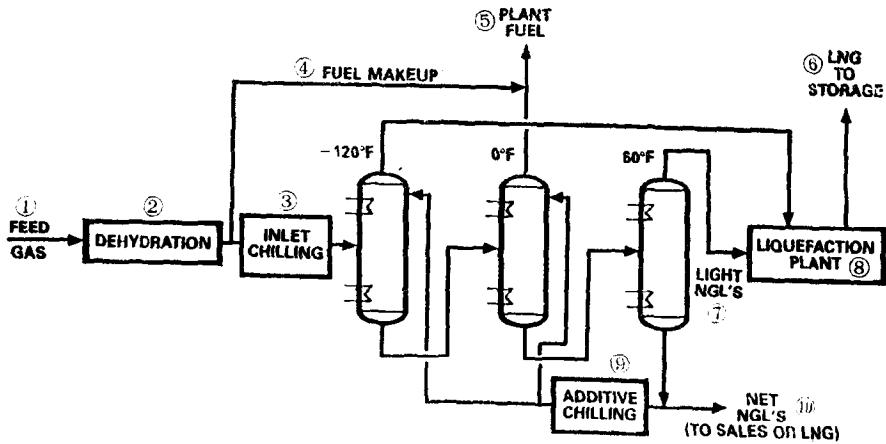


图 17 联合的LNG装置

①进料气; ②脱水; ③入口冷冻; ④补充燃料; ⑤装置燃料; ⑥LNG去储罐; ⑦轻天然气液体; ⑧液化装置; ⑨添加液冷冻; ⑩净天然气液体(去出售或加入LNG)