

天然气净化工艺 技术进展

TIANRANQI JINGHUA GONGYI JISHU JINZHAN

顾晓峰 王日生 陈赓良 ©编著

石油工业出版社

天然气净化工艺技术进展

顾晓峰 王日生 陈赓良 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书对选择性吸收脱硫与配方型溶剂的应用从理论到实践做了扼要总结,对当前方兴未艾的液相氧化法脱硫、非再生型脱硫与物理分离(净化)工艺的技术开发及应用也做了较全面的探讨,并在此基础上对符合国情的天然气净化工艺技术开发方向提出建议。

本书可供在天然气、炼厂气及其他气体净化领域从事生产、设计及科研的技术人员参考,也可以作为石油大专院校相关专业师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气净化工艺技术进展 / 顾晓峰等编著. — 北京 :
石油工业出版社, 2019.6

ISBN 978-7-5183-3376-9

I. ①天… II. ①顾… III. ①天然气净化 IV.
① TE665.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 085333 号

出版发行 : 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址 : www.petropub.com

编辑部 : (010) 64523561 图书营销中心 : (010) 64523633

经 销 : 全国新华书店

印 刷 : 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2019 年 6 月第 1 版 2019 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本 : 1/16 印张 : 13.5

字数 : 335 千字

定价 : 90.00 元

(如出现印装质量问题, 我社图书营销中心负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

2018年6月,在美国华盛顿闭幕的第27届世界天然气大会(WGC)上,与会各国一致肯定了天然气是低碳、清洁、绿色、多元的“三可”(可靠的、可承受的、可持续的)能源,也是未来发展的主要能源。2018年8月,国务院发布了《促进天然气协调稳定发展的若干意见》,再次明确了“天然气是优质高效、绿色清洁的低碳能源”;并力争到2020年底国内天然气产量达到 $2000 \times 10^8 \text{m}^3$ 以上。此文件不仅为天然气工业,也为气体净化工业的大发展带来新的机遇。

20世纪90年代以来,净化工艺的技术开发取得了长足的进步,其中最为突出的成就是研制成功了一系列配方型溶剂。总体而言,配方型溶剂是在MDEA溶剂的基础上发展起来的,它们适用于传统的醇胺法脱硫—克劳斯法硫黄回收—尾气处理流程,且只有在硫黄回收装置规模超过25t/d的场合使用,技术、经济上才比较合理。

H_2S 含量虽不是很高但 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 值很高的天然气很难经济地以传统的醇胺法脱硫—克劳斯法硫黄回收—尾气处理流程处理。同时,随着海上气田的大规模开发,很多需在海上操作平台进行净化的天然气也同样存在热能供应困难、工艺流程不宜过长问题。在此背景下,以Lo-Cat法为代表的铁基液相氧化法工艺自20世纪80年代以来迅速发展,尤其是自循环式的Lo-Cat法工艺在很多场合成功地替代了中小规模的硫黄回收装置,为美国大规模开发低含硫页岩气奠定了基础。

非再生型脱硫实质上也是一种选择性脱硫工艺,其突出的优点是不需要建设专门的脱硫装置,且脱硫后的废除硫剂不存在任何二次污染问题,故此工艺非常适合于处理海上气田生产的高压、高 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 值、 H_2S 含量甚低的原料气。

近年来受能源供应紧张与价格上涨等因素的影响,以往未予重视的大量高含碳、高含氮的劣质天然气(SQNG)现已投入开发,且化学和(或)物理溶剂处理方法又受越来越严的环保法规限制,难以在海上采气平台之类的特殊空间应用。针对上述矛盾,20世纪80年代中期以来物理分离(净化)工艺的发展势头方兴未艾。尤其是膜分离、变压吸附(PSA)和低温分离三大技术在天然气净化工业领域的应用,必将对净化工艺的技术进步产生深远影响。

随着国内外劣质天然气加速开发,以及煤制气、煤层气、页岩气和LNG产业的迅速发展,继配方型溶剂的推广应用之后,非再生型脱硫,液相氧化法脱硫,物理分离法脱碳、脱氮等上述新型气体净化工艺的技术开发与应用,已成为油气工业可持续发展的重要保障。本书从理论到实践较全面地对上述工艺做了介绍与评价,希望本书的出版能为我国气体净化工艺的技术进步贡献绵薄之力。



2018年国庆节

目 录

第一章 天然气脱有机硫	1
第一节 基础知识	1
第二节 砒胺法脱除有机硫	6
第三节 醇胺法脱除有机硫	30
参考文献	36
第二章 液相氧化法脱硫	37
第一节 基础知识	37
第二节 Lo-Cat 法工艺	45
第三节 其他络合铁法装置	53
第四节 天然气生物脱硫	57
第五节 CrystaSulf (结晶硫) 工艺	64
参考文献	68
第三章 硫黄回收及其尾气处理	70
第一节 富氧硫黄回收工艺	70
第二节 从硫化氢中回收硫和氢	83
第三节 SCOT 法工艺	87
第四节 Cansolv 法工艺	95
第五节 超级克劳斯法硫黄回收工艺	100
参考文献	111
第四章 非再生型脱硫工艺	113
第一节 固体除硫剂及其应用	113
第二节 GRI 直接注入法脱硫	119
第三节 三嗪类除硫剂及其应用	122
参考文献	129
第五章 物理分离工艺	131
第一节 膜分离工艺	131
第二节 变压吸附工艺	148
第三节 低温分离工艺	153
第四节 天然气脱氮	159
参考文献	164
第六章 醇胺法工艺的设计与操作	166
第一节 工艺流程与设备	166
第二节 MDEA 水溶液选吸脱硫工艺	175

第三节 配方型溶剂及其应用·····	181
第四节 平稳操作要点·····	186
参考文献·····	198
附录 太湖新材料气体净化典型应用案例·····	199

第一章 天然气脱有机硫

天然气中有机硫化合物脱除技术的研发和选择是开发川渝地区高含硫气田开发的关键技术之一。特别是在 GB 17820-2018 对一类商品天然气提出了极其严格的总硫极限值指标 ($20\text{mg}/\text{m}^3$) 后, 天然气净化厂脱硫工艺的升级改造面临严峻挑战。本章综合分析了国内外有机硫脱除工艺发展概况, 重点介绍了目前应用最为广泛的以 Sulfinol 法为代表的物理/化学混合溶剂吸收法。同时, 结合川渝地区的具体情况, 介绍了近年来正在迅速发展的活化 MDEA 脱有机硫工艺、COS 水解工艺与串级流程及其合适的应用范围。

第一节 基础知识

一、有机硫的形态与物性

大多数含硫天然气中含有一定量的有机硫(化合物), 后者主要以甲硫醇(CH_3SH)、羰基硫(COS)和二硫化碳(CS_2)等形态存在, 表 1-1 列出了国内外典型的高含有机硫气田的天然气组成。表 1-2 列出了上述 3 种最常见有机硫的主要物性。

表 1-1 国内外高含有机硫气田的天然气组成示例

气田	CH_4 % (体积分数)	H_2S % (体积分数)	CO_2 % (体积分数)	RSH mg/m^3	COS mg/m^3	CS_2 mg/m^3	备注
法国 拉克气田	69.4	17.0	10.0	1070	285	142	另有文献报道 RSH 含量为 $430\text{mL}/\text{m}^3$, 主要为甲硫醇
俄罗斯 奥伦堡气田	84.9	1.65	0.58	831	51	—	
伊朗 马斯杰德气田	62.8	25.0	11.0	428	1710	—	
中国四川 卧龙河气田	92.4	4.48	0.45	≤ 500		—	有机硫含量最高为 $800\text{mg}/\text{m}^3$, 含有约 $40\text{mg}/\text{m}^3$ 硫醚
中国四川 普光气田	78.0	14.0	8.0	24	316	—	含有少量乙硫醇
中国四川 罗家寨气田	81.4	10.1	7.50		264		总硫含量为 $308\text{mg}/\text{m}^3$

表 1-2 3 种有机硫的主要物理性质

物质	分子量	沸点 ℃	闪点 ℃	密度 g/mL	溶解性	备注
COS	60.07	-50.2	-87	2.51	微溶于水，并发生水解	性质稳定，但会与氧化剂发生强烈反应，有水分存在时会腐蚀金属
CH ₃ SH	48.10	7.6	-17.8	相对密度 0.87	不溶于水	溶于乙醇、乙醚；遇热源、明火或氧化剂有爆炸危险；有一定腐蚀性
CS ₂	76.14	46.5	-30	1.26	不溶于水	溶于乙醇、乙醚；具有强烈的挥发性、易燃性和爆炸性

上述 3 种有机硫皆为有毒物质。从 COS 中毒病例的临床症状看，与 H₂S 中毒很相似，故可能是由于 COS 在肺部和血液中水解产生 H₂S 而使机体中毒。白鼠吸入 COS 的致死量 (LC) 为 3.9g/m³。甲硫醇的毒性作用与 H₂S 类似。吸入 CH₃SH 蒸气后会引起头痛、恶心与不同程度的麻醉作用；吸入高浓度 CH₃SH 蒸气会引起呼吸麻痹而死亡。CS₂ 是一种广泛的酶抑制剂，具有细胞毒作用，可以破坏细胞的正常代谢，干扰脂蛋白代谢而导致血管病变、神经病变及全身主要脏器的损害。

由于天然气中的有机硫对环境保护、安全生产、人体健康都有负面影响，故各国对商品气中有机硫的含量（或总硫）均做了严格的规定。强制性国家标准 GB 17820—2012《天然气》规定一类商品气的总硫含量（以硫计）不能超过 60mg/m³。2016 年发布的欧盟燃气（H 组）质量标准则规定，在不加臭剂的燃气中总硫含量（以硫计）不能超过 20mg/m³；并进一步规定，其中 H₂S+COS 的含量不能超过 5mg/m³，RSH 的含量不能超过 6mg/m³。俄罗斯 1993 年发布的行业标准规定，商品气中 RSH 的含量（以硫计）不能超过 36mg/m³，现已降至不能超过 16mg/m³。因此，天然气脱有机硫历来是气体净化工艺中颇受关注的技术开发方向^[1]。

二、脱除有机硫的反应机理

经过半个多世纪的技术开发，当前工业上已形成了 3 条从天然气中脱除有机硫的技术路线，并据此开发了多种不同牌号的溶剂与配方型溶剂（表 1-3）：

- (1) 与醇胺溶剂直接反应生成可再生或难以再生的含硫化物，此技术路线主要应用于从天然气中脱除 COS；
- (2) 由于硫醇类化合物不溶于水，且基本上不与醇胺发生反应，故必须利用其在有机溶剂中的物理溶解性质来脱除，目前最常用的物理溶剂是环丁砜；
- (3) 为提高 COS 脱除率，利用其水解生成 H₂S 和 CO₂ 反应，并进一步被醇胺吸收或被分子筛吸附而脱除，此反应机理即为开发“1+1”工艺基础。

表 1-3 有代表性的脱有机硫溶剂^[2]

编号	牌 号	应 用	备注
1	Ucarsol HS 104	适用于脱除天然气中 COS 的选吸脱硫溶剂	美国 DOW 公司
2	Ucarsol LE 713	质量分数可达 50% 的叔醇胺溶剂，适用于深度脱除硫化氢和 COS	美国 DOW 公司

续表

编号	牌 号	应 用	备注
3	Ucarsol Hybrid 701 Ucarsol Hybrid 702 Ucarsol Hybrid 703	砜胺型物理化学混合溶剂；适用于从天然气中脱除 H ₂ S、CO ₂ 、硫醇和 COS。Ucarsol Hybrid701 和 Ucarsol Hybrid703 适用于选吸脱硫，Ucarsol Hybrid702 适用于深度脱碳	美国 DOW 公司
4	Ucarsol AP 800	醇胺水溶液，在合适的操作条件下可达到较高的 COS 脱除率	美国 DOW 公司
5	Ucarsol Hybrid 910	能深度脱除 CO ₂ 的物理化学混合溶剂	美国 DOW 公司
6	Flexsorb SE Flexsorb PS	环丁砜和空间位阻胺组成的砜胺溶剂。Flexsorb SE 适用于选吸脱硫；Flexsorb PS 性能与砜胺-D 溶剂类似	美国 ExxonMobile 公司
7	HySWEET	DEA+ 有机溶剂组成的物理化学混合溶剂，适用于深度脱除 H ₂ S 和硫醇	法国 Prosernat 公司
8	COSWEET	将 COS 在固体催化剂上转化为 H ₂ S 与 CO ₂ 后用 MDEA 溶剂深度脱除。净化气中 COS 的含量可降至 1mL/m ³	法国 Prosernat 公司

COS 的分子结构与 CO₂ 相似，且与伯醇胺和仲醇胺直接反应的机理也类似，首先生成硫代氨基甲酸盐，其反应见式 (1-1) 和式 (1-2)。



叔醇胺 (MDEA) 分子中不存在可直接参与反应的活泼 H 原子，只能通过水解反应将 COS 水解为 H₂S 和 CO₂ 来脱除：



式 (1-3) 实质上是一个碱催化反应式，MDEA 在反应中起碱催化剂的作用。虽然 COS 的反应机理与 CO₂ 类似，但其与伯醇胺、仲醇胺的反应速率却远低于 CO₂，因而只有在深度脱除 CO₂ 的条件下才能较彻底地脱除 COS。不同醇胺脱除有机硫的效率与其反应活性、吸收温度及接触时间有关。在工业常用醇胺中以一乙醇胺 (MEA) 的碱性最强，故其与 COS 的反应活性最高，能较有效地脱除 COS。但由于 COS 及 CS₂ 与 MEA 反应是不可逆的，反应产物很难再生，从而导致 MEA 严重降解变质，故对于含有大量 COS 的原料气一般不宜采用 MEA 脱硫脱碳。

二乙醇胺 (DEA) 和二异丙醇胺 (DIPA) 与 COS 的反应能力中等，降解变质情况也不太严重。DIPA 曾被广泛应用于炼厂气脱有机硫 [如中国石油西南油气田公司天然气研究院 (简称天然气研究院) 开发的 CT8-11 溶剂]，然而由于其脱除效率不太高，在处理有机硫含量高的原料气和 (或) 净化气要求深度脱除 COS 的场合下，必须增设后续的处理装置。

MDEA 性质稳定，基本上不与有机硫发生反应而导致溶剂降解变质，但它与 COS 的反应活性极低，且有机硫在水中的溶解度也甚低，故 MDEA 水溶液一般情况下不能有效地脱

除原料气中的有机硫。

硫醇型有机硫的酸性比 H_2S 和 CO_2 弱得多，基本上不与醇胺发生化学反应，因而醇胺水溶液脱除硫醇的效果极差，必须用有机溶剂以物理吸收的途径来脱除。在一定分压下，硫醇在物理溶剂中的溶解度取决于体系的亨利常数，其值越小则溶解度越大。表 1-4 中数据说明， $40^\circ C$ 下甲硫醇溶解于 MDEA 水溶液的亨利常数值颇大，在吸收了 H_2S 和 CO_2 后亨利常数进一步升高，溶解度更低^[3]。

表 1-4 甲硫醇溶解于醇胺水溶液的亨利常数

醇胺水溶液	亨利常数 (4MPa)	备注
50% (质量分数) MDEA	6.1	
50% (质量分数) MDEA	9.8 ~ 14.0	有酸性气体存在时
35% (质量分数) DEA	6.0	
35% (质量分数) DEA	8.6 ~ 34.3	有酸性气体存在时

三、物理溶解与化学吸收

理想的物理溶剂与原料天然气组分的分子间应不存在特定的化学反应。原料气中有机硫组分在物理溶剂中的溶解度遵循亨利定律，它们在气相和液相中的分布可用式 (1-5) 来表示：

$$y_i/x_i = p_i^* (T) / p \quad (1-5)$$

式中 y_i ——组分 i 在气相中的摩尔分数；
 x_i ——组分 i 在液相中的摩尔分数；
 $p_i^* (T)$ ——纯组分 i 在温度 T 时的蒸气压；
 p ——系统压力。

物理溶剂对气体组分的吸收效率取决于其挥发度，后者可以常压下的沸点来衡量 (表 1-5)，常压沸点越高的组分越容易被物理溶剂吸收，而挥发度 (常压沸点) 相近的组分则同时被吸收。从表 1-5 可以看出，在物理溶剂脱除 COS 过程中将有大量丙烷组分被共吸收；脱除甲硫醇过程中则有大量丁烷组分被共吸收。因此，对 C_{2+} 含量高的原料气不宜采用物理溶剂吸收法来脱除有机硫。

表 1-5 天然气中常见组分的常压沸点

单位： $^\circ C$

组分	CH_4	C_2H_6	CO_2	H_2S	COS	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$	$i-C_4H_{10}$	CH_3SH	C_2H_5SH	$n-C_3H_{12}$
沸点	-161.5	-88.6	-78.5	-60.3	-50.3	-42.1	-0.5	-11.8	6.8	34.4	36

与物理溶解不同，化学吸收是通过化学反应选择性地脱除原料气中的酸性气体组分。例如，MEA、DEA 可通过生成氨基甲酸酯的反应脱除 CO_2 ，并通过反应式 (1-3) 和反应式 (1-4) 脱除 COS。但由于 MDEA 的碱性相对较弱，其水溶液对酸性相对较强的 COS 的脱除率并不高。从大量工业装置取得的数据看，按不同操作条件其脱除率在 20% 左右。常用醇胺的物理和化学性质见表 1-6^[4]。

表 1-6 常用醇胺的物理和化学性质

项目		MEA	DEA	DIPA	MDEA
分子量		61.09	105.14	133.19	119.17
相对密度		1.0179 (20/20℃)	1.0919 (30/20℃)	0.9890 (45/20℃)	1.0418 (20/20℃)
沸点, ℃	101.325kPa	170.4	268.4 ^①	248.7	230.6
	6.67kPa	100.0	187.2	167.0	164.0
蒸气压 (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。

根据上述醇胺和有机硫的物理和化学性质, 以及两者间的反应机理, 对从天然气中脱除有机硫工艺技术的发展动向可以归纳出如下的认识^[5]。

(1) 以 MDEA 水溶液脱除 COS 的效率仅在 20% 左右, 而对 RSH 的脱除率几乎为零。MEA 与有机硫反应会生成一系列难以再生的降解产物, 故不宜应用于脱除有机硫的工艺过程。DEA 对硫醇的脱除效率约为 55%, 但在一定程度上也存在溶剂降解问题, 一般只应用于原料气中有机硫含量较低的情况。

(2) 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, 国外将此工艺命名为 Adip 法。此工艺的特点是在全部脱除 H₂S 的同时, 仅部分脱除 CO₂, 故 DIPA 溶剂具有一定的选吸脱硫功能。早期的 SCOT 法尾气处理工艺中选吸脱硫装置就是采用 DIPA 溶剂, 80 年代后才改为选吸性能更好的 MDEA。DIPA 化学稳定性优于 MEA 和 DEA, 溶剂的腐蚀性较小, 且能有效地脱除原料气中的 COS, 故在欧洲的炼厂中 Adip 法广泛地应用于干气及液态烃脱硫。

(3) 德国 BASF 公司最近开发了一种新型的活化 MDEA 溶剂 (new a-MDEA), 溶剂中加有特殊的添加剂而将 COS 和 RSH 的脱除率提至很高的水平, 而烃类在溶剂中的溶解度仅为原料气中含量的 0.3% 左右, 故此类溶剂较适合原料气中重烃含量较高而有机硫含量不太高的场合。

(4) 当使用醇胺水溶液脱硫时, 若因有机硫的脱除率不够高而导致总硫净化度不达标, 此时可以在脱硫装置下游串接一个吸附法处理装置进一步脱除有机硫, 同时进行净化 (商品) 天然气脱水。此即所谓的“1+1”有机硫脱除工艺。

(5) 当需要大量脱除原料气中有机硫且要求达到相当高的脱除率时, 物理化学混合溶剂法是首选工艺, 其中尤以环丁砜、醇胺和水组成的砜胺溶剂应用最普遍。如国外的 Sulfinol-D、Sulfinol-M 和 Ucarsol Hybrid-703, 天然气研究院开发的 CT8-20 以及江苏太湖新材料控股有限公司开发的 DS-05 等皆为具有代表性的砜胺溶剂。

(6) 近年来, 物理化学混合溶剂法工艺有两个方面的技术进步: 一是使用包括空间位阻胺在内的新型添加剂, 不仅有效地提高了有机硫脱除率, 而且也进一步降低了 CO_2 共吸率; 二是在保证净化度的前提下, 工艺流程安排有明显改进, 从而降低了净化装置的设备投资与操作成本。

第二节 砒胺法脱除有机硫

一、发展概况

1964 年荷兰壳牌公司开发的砒胺 (Sulfinol) 溶剂自问世以来, 由于它兼具物理溶剂与化学溶剂两者的特点, 不仅溶剂酸气负荷高且性质稳定, 对有机硫又具有很强的脱除能力, 故该工艺以及与之类似的物理化学净化工艺的发展极为迅速。20 世纪 70 年代末, 中国首次成套引进的 $400 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 天然气净化装置就是采用该工艺, 从而解决了原料气中高浓度有机硫的脱除问题。

早期使用的砒胺溶剂都是由 DIPA+ 环丁砒组成 (称为砒胺 -D 溶剂), 其 CO_2 脱除率接近 100%, 基本上无选择性, 适用于深度脱碳, 而不适用于选吸脱硫。20 世纪 80 年代以后出于节能的考虑, 改进为 MDEA+ 环丁砒 (称为砒胺 -M 溶剂), 从而大大地改善了选吸效果, 其工业试验的结果见表 1-7^[3]。表 1-7 中数据表明, 由于 CO_2 脱除率大幅度下降, 溶液循环量和重沸器蒸气消耗量也大大减少, 节能效果非常明显。另据文献报道, 对原料气中 H_2S 含量很少而基本上是脱除 CO_2 的过程, 砒胺 -M 溶剂的再生可以借简单的加热闪蒸完成, 这样可进一步降低能耗。

表 1-7 砒胺 -D 法与砒胺 -M 法的比较

参数	操作压力, MPa	原料气 CO_2 含量 % (体积分数)	原料气 H_2S 含量 % (体积分数)	砒胺 -M 法 CO_2 脱除率 ^① , %	循环量下降率 %	蒸汽用量下降率 %
工厂 A	6.3	8	0.2 ~ 0.3	60	30	28
工厂 B	7.5	10	8	20	60	60

① 砒胺 -D 法的 CO_2 脱除率接近 100%。

由于天然气作为制备 LNG 原料时, 要求深度脱除 H_2S 、 CO_2 及有机硫, 近年来壳牌公司又开发了砒胺 -X 溶剂 (表 1-8)^[6]。后者实质上是一种加有活化剂 (加速剂) 的砒胺 -M 溶剂, 从反应机理上分析是利用伯醇胺或仲醇胺能与 CO_2 反应生成氨基甲酸酯的快速反应来激活叔醇胺 MDEA, 从而克服了 MDEA 溶剂脱硫脱碳存在的两个缺陷: 一是由于 MDEA 碱性较弱, 在较低的吸收压力下净化气中 H_2S 含量不易达到我国一类商品天然气要求的技术指标 (不大于 $6\text{mg}/\text{m}^3$); 二是在原料气中含有大量 CO_2 (或 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 值非常高) 时, 净化气中 CO_2 含量达不到一类商品天然气的技术指标。

表 1-8 砜胺溶剂的类型与应用

类型	组成	应用
砜胺-D 溶剂	环丁砜 +DIPA+ 水 (作为脱除有机硫的物理溶剂, 通常溶剂中环丁砜质量分数不宜低于 40%)	最先投入工业应用的砜胺溶剂, 基本上无选择性, 目前仍广泛应用于需要深度脱碳并脱除有机硫的场合
砜胺-M 溶剂	环丁砜 +MDEA+ 水	适用于需要大量脱除有机硫且只需要选择性脱硫的工况, 广泛应用于原料气中 CO ₂ 体积分数低于 3% 的场合
砜胺-X 溶剂	环丁砜 +MDEA+ 活化剂 (DIPA 本身即可作为活化剂, 故砜胺-X 溶剂实质上是加有环丁砜的混合胺溶剂)	适用于需要大量、深度脱除 CO ₂ 的场合

除砜胺溶剂外, Optisol 溶剂也是由醇胺、有机溶剂和水组成的, 含水量为 25% ~ 30% (体积分数)。据称该溶剂至少有两方面的改进: 一是在几乎全部脱除 H₂S 和有机硫的同时, 仅部分脱除 CO₂; 二是溶液的酸气负荷高于 Sulfinol-D 法。在美国得克萨斯州一个天然气净化工业装置上进行的试验结果表明, 当原料气中 H₂S 含量为 1.5% (体积分数)、硫醇含量为 1450×10^{-6} (体积分数) 时, 净化气中几乎检不出 H₂S 与硫醇。该装置的吸收塔仅有 20 层塔盘, 吸收压力为 5.6MPa, 处理量约为 60000m³/h [3]。但此溶剂迄今未在工业上推广应用。

甲醇也经常应用于物理化学混合溶剂的配方之中。例如, 20 世纪 60 年代开发的 Amisol 溶剂即由醇胺 + 甲醇组成, 该溶剂广泛应用于合成气脱 CO₂, 因而不存在选择性吸收的问题。法国石油研究院 (IFP) 最近开发成功的 Hybrisol 溶剂则由 MDEA+ 甲醇组成, 具有良好的选吸效果。

20 世纪 70 年代以来, 虽然有多种物理化学混合溶剂投入工业应用, 但就脱除 H₂S、CO₂ 和有机硫的效率、适用的原料气组成范围与技术经济综合评价而论, 砜胺溶剂具有无可比拟的绝对优势。同时, 随着配方型砜胺溶剂组成的深入研究, 其应用范围也不断扩大, 据 2005 年壳牌公司发表的数据, 全球已经建有 135 套以上工业装置, 是当前应用最广泛的物理化学混合溶剂 (表 1-9 和表 1-10) [3]。

表 1-9 砜胺溶剂的原料气适用范围

项目		原料气	净化气
压力, kPa		150 ~ 9100	
酸气含量, mL/m ³	H ₂ S	$< 53.6 \times 10^4$	1 ~ 60
	CO ₂	$(2.6 \sim 43.5) \times 10^4$	$(0.005 \sim 25) \times 10^4$
	COS	< 1000	3 ~ 160
	RSH	< 3000	4 ~ 160
酸气分压, kPa	H ₂ S	< 4920	0.004 ~ 0.14
	CO ₂	18 ~ 2700	0.01 ~ 530
	H ₂ S+CO ₂	83 ~ 5160	0.02 ~ 530
H ₂ S/CO ₂ (体积比)		0.001 ~ 20	

表 1-10 砜胺溶剂的应用实例

净化处理装置	Emmen	Piner River	Caroline	Sexsmith	Husky76
原料气类型	天然气	天然气	天然气	天然气	炼厂气
处理量, 10 ⁶ m ³ /d	4.0	7.5	8.6	4.6	0.45
H ₂ S 含量, % (体积分数)	0.44	9	35	7	25
CO ₂ 含量, % (体积分数)	4.2	7	6	0.7	3
有机硫 (RSH+COS) 含量, mL/m ³	90	350	900	500	4000
CO ₂ 共吸收率, %	40	—	—	—	—
有机硫脱除率, %	40	97	98	80	97
溶剂类型	砜胺-M	砜胺-M	砜胺-D	砜胺-D	砜胺-D

国内在借鉴国外成功经验的基础上, 天然气研究院、江苏太湖新材料控股有限责任公司等单位先后成功地开发出牌号为 CT8-20、DS-05 的砜胺溶剂, 并成功应用于工业。尤其是 DS-05 砜胺溶剂, 目前处理的原料气中 H₂S 体积分数为 10%, CO₂ 体积分数为 8%, 是国内仅有的从高含硫原料天然气中脱除有机硫的物理化学混合溶剂。

二、热力学与动力学数据

1. H₂S 和 CO₂ 在砜胺溶剂中的 (平衡) 溶解度

不同分压下 H₂S 和 CO₂ 在砜胺溶剂中的溶解度是开发该溶剂最重要的热力学基础数据。早在 1964 年, Dunn 等人就率先发表了此类数据, 并与质量分数为 20% 的 MEA 水溶液做了比较 (图 1-1)。分析图 1-1 中数据可以看出, H₂S 分压约为 500kPa 时在砜胺溶剂中的溶解度与其在 20% 的 MEA 水溶液中的大致相当; 但当 H₂S 分压上升至 1.4MPa 时, 前者约为后者的 1.8 倍^[7]。

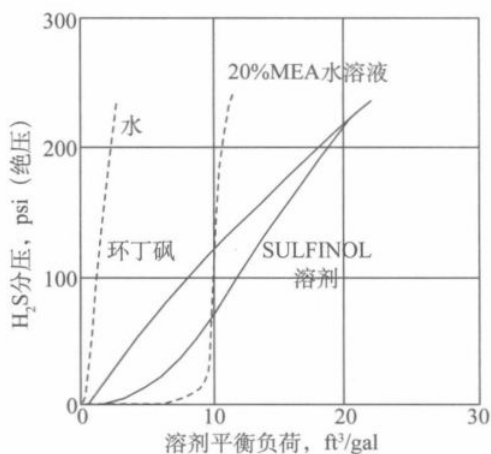


图 1-1 H₂S 在砜胺-D 溶剂中的溶解度

(1ft³/gal = 7.4m³/m³; 1psi = 6.9kPa)

1991年, MacGregor 等人发表了在不同分压和温度下, H_2S 和 CO_2 在砒胺混合溶剂中溶解度的实测数据; 并与相同操作条件下在 MDEA 水溶液中的测定数据做了比较。实验所采用的砒胺溶剂配方为 MDEA : 环丁砒 (TMS) : 水 (质量分数) = 20.9% : 30.5% : 48.6%, 测定结果如图 1-2 和图 1-3 所示。

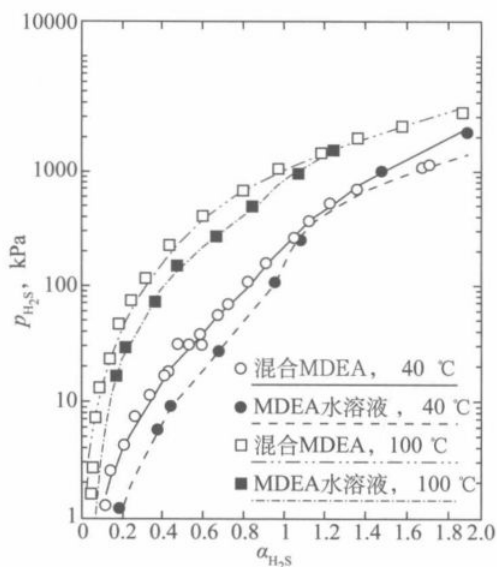


图 1-2 H_2S 在砒胺-M 溶剂和 $2.0\text{mol}/\text{m}^3$ MDEA 水溶液中的溶解度

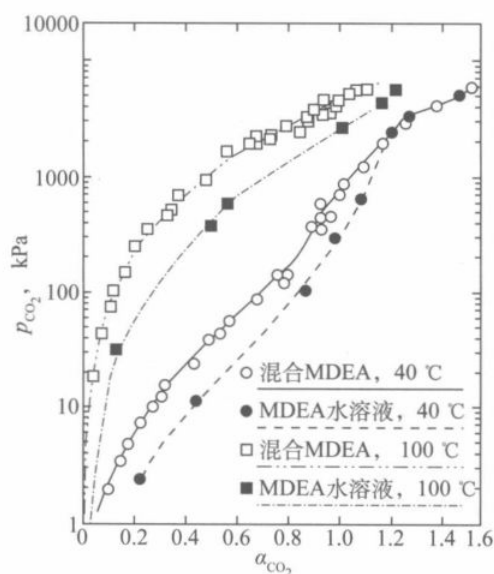


图 1-3 CO_2 在砒胺溶剂和 $2.0\text{mol}/\text{m}^3$ MDEA 水溶液中的溶解度

2. COS 和 CH_3SH 在砒胺溶剂中的溶解度 [8]

天然气研究院利用容积为 2L 的气液平衡测定装置, 进行了广泛的实验与深入研究, 于 2010 年首次发表了 H_2S 、 CO_2 、COS 和 CH_3SH 四元气体混合物在砒胺-M 溶剂中溶解度的实验测定结果, 并据此利用状态方程与国外研究成果推导出相关参数, 建立了在不同温度与分压条件下预测 COS 和 CH_3SH 在砒胺-M 溶剂中溶解度的热力

学模型（表 1-11 和表 1-12）。利用该模型预测上述四元气体混合物在砒胺 -M 溶剂中溶解度时，误差不大于 5%（图 1-4 和图 1-5）。

表 1-11 COS 在 MDEA-TMS-H₂O 中溶解度与分压的关系

温度, °C	40	70	100	135
<i>a</i>	-0.10950	-0.018105	0.021061	-0.0033167
<i>b</i>	326.65	33.842	-100.75	207.78
<i>c</i>	62687	255530	472420	452660

注：(1) $p_{\text{COS}} = a + ba + ca^2$ 。

(2) MDEA-TMS-H₂O 中 MDEA 和 TMS 的质量分数都为 40%。

由于 CH₃SH 几乎不与 MDEA 发生化学反应，其脱除机理是纯粹的（在环丁砒中）物理溶解并遵循亨利定律，故表 1-12 列出了不同温度及分压条件下 CH₃SH 溶解于 MDEA-TMS-H₂O 中的亨利常数 (*H*) 值。

表 1-12 CH₃SH 在 MDEA-TMS-H₂O 中溶解度与分压的关系

温度, °C	40	70	100	135
<i>H</i>	741.51	3611.27	5311.21	6548.64

注：(1) $p_{\text{CH}_3\text{SH}} = H \times \alpha$ ， α 表示气体摩尔分数溶解度。

(2) MDEA-TMS-H₂O 中 MDEA 和 TMS 的质量分数都为 40%。

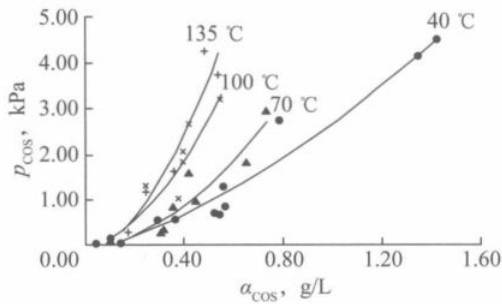


图 1-4 COS 在砒胺溶剂中溶解度计算结果与实测数据的比较

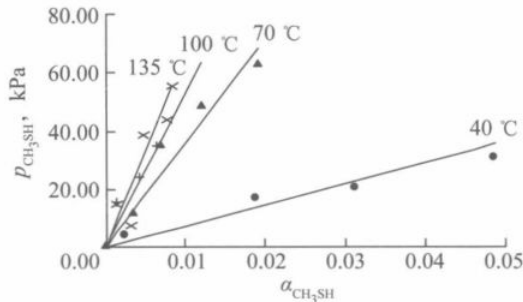


图 1-5 CH₃SH 在砒胺溶剂中溶解度计算结果与实测数据的比较

($\alpha_{\text{CH}_3\text{SH}}$ 单位为 $M_{\text{CH}_3\text{SH}}/M_{\text{MDEA}}$, *M* 表示物质的量浓度)

3. CO₂与砜胺-M 溶剂的反应动力学^[9]

2003年,周文来等采用恒定容积法气体速率测定设备研究了CO₂与砜胺-M溶剂的反应动力学,并测定了砜胺溶剂中环丁砜浓度变化对CO₂吸收速率的影响。

根据阻尼膜(Stagnant Film)理论,CO₂被砜胺溶剂吸收时其分压随时间的变化可以用式(1-6)表示。

$$\ln(p-p_E) / (p_0-p_E) = ut \quad (1-6)$$

式中 p_0 ——吸收尚未开始时的CO₂气相分压;

p_E ——吸收达到平衡时的CO₂气相分压;

u ——基于压力的表观反应速率常数;

t ——吸收反应进行的时间。

对式(1-6)而言,CO₂分压实质上是对应于其物质的量(mol),故通过P-R立方型状态方程将其分压换算为物质的量后,即可得到CO₂吸收反应速率方程式(1-7)。

$$\ln(n-n_E) / (n_0-n_E) = Kt \quad (1-7)$$

当吸收温度为25.6℃、以摩尔分数为48.53%的MDEA水溶液吸收CO₂时,待吸收CO₂量的对数 $\ln(n-n_E)$ 随反应时间 t 变化的关系曲线如图1-6所示;以48.53%(摩尔分数)MDEA+10%(摩尔分数)环丁砜水溶液吸收CO₂时,待吸收CO₂量的对数 $\ln(n-n_E)$ 随反应时间 t 变化的关系曲线如图1-7所示。

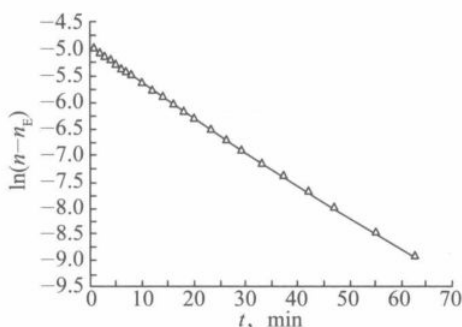


图1-6 摩尔分数为48.53%的MDEA水溶液中待吸收CO₂量的对数与反应时间的关系曲线

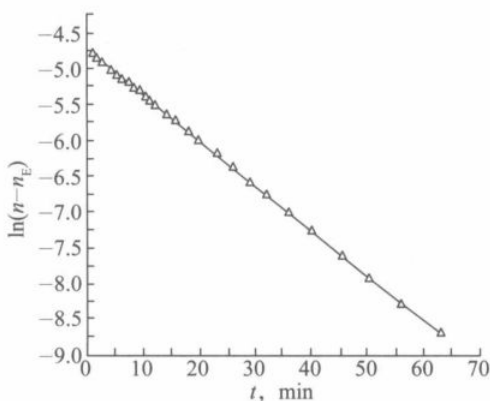


图1-7 48.53%(摩尔分数)MDEA+10%(摩尔分数)环丁砜水溶液中待吸收CO₂量的对数与反应时间的关系曲线