LNG原料气的预处理

陈赓良

(中国石油西南油气田公司天然气研究院, 四川 成都 610213)

摘 要:扼要讨论了 LNG工厂中原料天然气预处理工艺的技术路线与净化度指标。指出:当原料气中 H_2S 、 CO_2 和有机硫化物三者的含量均相当高时, 砵胺 II 型溶剂无疑是首选的工艺, 但实现串级流程则尚缺乏工业经验。当原料气中上述三者的含量不是很高时, 醇胺法及“1+1”工艺也可以考虑采用。这两条技术路线的取舍, 应根据原料气组成、净化度要求和具体工况条件, 通过详尽的技术经济比较才能确定。

关键词: LNG工厂; 预处理; 分子筛法脱水; 砵胺法 -M; 砵胺法 -D

文章编号: 1006-5539(2010)06-0033-05 **文献标识码:** A

1 预处理的净化度指标

近年来, 随着液化天然气 (LNG) 作为天然气国际贸易中的重要产品形式, 其产量及国际贸易量均迅速增长, 在很多具备大规模出口商品天然气能力而又难以用管道进行输送的国家, 如澳大利亚、印尼、卡塔尔、伊朗和尼日利亚等, 均加速其 LNG工厂的建设^[1]。

总体而言, LNG工厂的工艺流程大致分为两个部分: 原料气预处理 (净化) 部分和天然气液化部分。从某种意义上讲, 预处理部分是 LNG工厂的首要部分, 合理地规定净化指标并付诸实施, 是保证工厂稳定运行的关键性措施之一。

液化前进行原料气预处理的目的是主要是脱除其中的有害杂质及在深冷过程中可能固化而堵塞设备及管道的物质。对于不同类型的 LNG工厂, 其预处理过程的目的与要求大相径庭。调峰型 LNG工厂的原料气大多为 (已经过净化厂处理的) 管输商品天然气, 再次进行处理的目的是利用分子筛或其它固体吸附剂和/或其它合适的工艺 (如醇胺法) 通过固定床吸附进一步脱除原料气中的水分和/或 CO_2 , 其工艺流程 (相对) 比较简单。

基本负荷 (基荷) 型 LNG工厂一般靠近气源建

设, 其原料气中杂质含量较高, 特别是可能含有较高量的 H_2S 、有机硫化物、 CO_2 、重烃、芳烃和汞。为保证 LNG工厂的连续稳定运转, 有必要考虑几乎是无限制的生产条件下杂质的允许累积量。因此, 此类 LNG工厂的净化指标要求极为严格, 其工艺方法的选择不仅要满足严格的净化度要求, 而且要考虑有关杂质 (尤其是 H_2S 、有机硫化物和 CO_2) 同时脱除在技术经济上的可行性, 以及如何围绕节能降耗在整个预处理部分进行合理的工艺流程安排。

在确定诸多杂质组分的预处理指标时, 主要考虑其在生产过程中可能产生的两方面影响: 设备和管道的腐蚀和堵塞。前者涉及的组分是 H_2S 、 CO_2 和有机硫化物, 以及含汞组分 (包括单质汞、汞离子和有机汞化合物); 后者主要涉及 CO_2 和水分。对于基荷型工厂而言, 当然也要考虑出厂 LNG气化后作为商品天然气的气质指标要求, 但能满足生产过程中预处理要求的原料气, 通常其杂质组分的 (净化) 指标也能满足商品气的要求。

有关文献中对预处理指标的规定并不一致, 甚至相差颇大。但根据上述分析及长期工业经验, 同时考虑到分析仪器的检测限, 笔者认为 LNG工厂中, 原料天然气的 H_2S 、 CO_2 、总硫 (以硫计) 和水等四项最主要的杂质组分的预处理指标宜规定为: H_2S : 6 mg/m^3 ; CO_2 : 50×10^{-6} (V); 总硫: $50 \sim 60 \text{ mg/}$

收稿日期: 2010-10-26

作者简介: 陈赓良 (1940-), 男, 上海市人, 教授级高级工程师, 主要从事天然气处理与加工科研工作。

m³;水: ~1×10⁻⁶ (V)。

2 分子筛深度脱水

固体吸附剂法脱水的特点是干气可以达到很低的水露点。目前应用于天然气深度脱水的固体吸附剂主要有硅胶、活性氧化铝和分子筛;按 LNG原料气脱水的要求,应用最广泛的是脱水深度最高的分子筛法^[3]。

分子筛是一种天然或人工合成的沸石型硅铝酸盐,天然分子筛也称为沸石。对不含硫化氢的原料气脱水常用的分子筛为 4A型,因为其孔径范围为 4.2×10⁻¹⁰~4.7×10⁻¹⁰ m 与水分子的公称直径 3.2×10⁻¹⁰ m 比较接近,见表 1。4A型分子筛在脱水的同时,也可以吸附 H₂S 和 CO₂,但不会吸附重烃。在操作正常的情况下,分子筛法可以保证脱水后干气中的水含量降低至 1×10⁻⁶ (V)以下,(常压下)相应的水露点在 -76℃以下。

分子筛脱水具有两个特点:一是一般吸附剂在吸附物浓度很低时吸附能力显著下降,但分子筛则只要被吸附物的分子直径小于分子筛的孔径,对被吸附物仍然保持有较强的吸附能力;二是普通吸附剂随温度升高吸附量迅速下降,而分子筛则能在较高的温度下仍保持较高的吸附能力。

深度脱水的分子筛装置宜采用短周期操作,一般情况下吸附周期不宜超过 8 h 对装置的操作性能应实行周期性的监控以便调节吸附循环时间,从而保证净化干气达标。

进入床层的原料气温度不宜超过 50℃,否则应考虑冷却措施;再生气体的温度应视脱水深度要求而定,但最高不宜超过 315℃;在吸附周期与再生周期进行切换时,降压及升压速度宜不超过 0.3 MPa/m³ 以免损坏分子筛。

表 1 工业上常用的分子筛

型号	SO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比	孔径 /10 ⁻¹⁰ m
3A(钾 A型)	2	3~3.3
4A(钠 A型)	2	4.2~4.7
5A(钙 A型)	2	4.9~5.6
10X(钙 X型)	2.2~3.3	8~9
13X型(钠 X型)	2.3~3.3	9~10
Y型(钠 Y型)	3.3~6	9~10
钠丝光沸石	3.3~6	~5

3 胺法工艺的应用

对 LNG原料气的预处理而言,胺法可以认为

是同时深度脱除 H₂S、CO₂ 和有机硫化物三者最为有效的工艺,见表 2^[3]。现有中试及工业装置上取得的数据皆表明,利用胺法工艺有可能使三者通过一次预处理(过程)同时达到深度脱除的水平,因而胺法通常是 LNG工厂处理含有机硫的原料气的首选工艺。此外,胺法工艺的优势不仅仅在于利用物理溶剂环丁砜对有机硫化物的溶解特性,从而大大提高对有机硫的脱除效率;而且在提高总酸气负荷、降低溶液比热容等方面也存在明显的节能优势。

表 2 胺法的应用范围

项目	原料气	净化气
压力 / kPa	150~9 100	
酸气含量		
H ₂ S/(%)	0~53.6%	(1~60)×10 ⁻⁶
CO ₂ /(%)	2.6~43.5	0.005~25
COS/10 ⁻⁶ (V)	0~1 000	3~160
RSH/10 ⁻⁶ (V)	0~3 000	4~160
酸气分压 /kPa		
H ₂ S	0~4.920	0.004~0.14
CO ₂	18~2 700	0.01~530
H ₂ S+CO ₂	83~5 160	0.02~530
H ₂ S/CO ₂ 比值/(%)	0~20	

MEA、DIPA 和 MDEA 等三种醇胺均可以与环丁砜配伍而组成胺法溶剂,近年来还报导了由混合胺与环丁砜配伍而组成 SulfolX 溶剂,估计也是按特定的净化指标而开发的新型配方溶剂。但工业实践证明环丁砜与 MEA 组成的胺 I 型溶剂,由于存在较严重的溶剂降解和腐蚀问题,现已不再使用^[4]。

胺 II 型 (SulfolD) 和胺 III 型 (SulfolM) 是目前工业上应用广泛的两种胺法溶剂。胺 III 型溶剂主要应用于需要进行选择性脱硫的场合; LNG 工厂原料气预处理则要求深度脱除酸性气体,应选择胺 II 型溶剂为宜。

中国石油西南油气田公司天然气研究院曾在工业装置上做过侧线试验,考察了 SulfolD 和 SulfolM 两种溶剂脱除酸性气体的特性,主要研究结果见表 3。表 3 中数据表明, SulfolD 溶剂适合于应用在 H₂S、CO₂ 和有机硫三种酸气组分需要同时进行深度脱除的场合。表 3 中所示气液比为 773 的那组数据表明,在相对较低气液比的工况下, H₂S 和 CO₂ 的净化度均达到(甚至远超过)了 LNG 工厂原料气预处理的净化度要求;而与此同时有机物的脱除率也达到 83%,可以预期经过适当优化操作条件

进一步提高有机硫脱除效率是完全有可能的。

表 3 两种砒胺法工艺运转结果对比

工艺	SulfinolM	SulfinolD	
醇胺 环丁砒 水	40:45:15	40:45:15	
气液比	877	829	773
原料气	H ₂ S/(%)	2.63	2.71
	CO ₂ /(%)	1.04	1.03
有机硫 / mg·m ⁻³	647	—	647
吸收塔板数		23	35
		5.0	>20
净化气 H ₂ S/mg·m ⁻³		—	4.0
	CO ₂	0.5%	6.6 mg·m ⁻³
有机硫 / mg·m ⁻³	183.5	—	109.4
酸气 H ₂ S/(%)		79.9	66.7
	CH ₄ /(%)	1.20	1.49
蒸汽用量 / t·h ⁻¹	16.0	22.2	22.2

从表 3 中的数据也可以看出, 采用 SulfinolM 并将气液比从 773 升至 877 时, 选吸效果明显, CO₂ 脱除率降到 50% 左右, 而此时有机硫脱除率仅 71.6%。由此可见, SulfinolM 溶剂不适用于同时深度脱除三种酸性气体的场合, 其主要原因在于选吸工艺是受动力学控制的过程, 要求尽可能短的气液接触时间, 这样就必然会降低以物理吸收为主的有机硫脱除过程的效率。

4 工艺参数的影响

以砒胺法工艺脱除原料气中有机硫化化合物的过程中, 诸多工艺参数均影响其脱除效率, 其中尤其是气液比、吸收塔塔盘数、贫液温度和溶液组成等四个因素的影响最为重要, 必须结合脱除 H₂S 和 CO₂ 的要求仔细斟酌。下文摘录的数据取自原四川石油管理局卧龙河脱硫厂的工业试验装置 (1976 年), 装置处理量为 (80~100)×10⁴ m³/d 原料气中 H₂S 含量为 4.5%, CO₂ 含量为 0.4%。试验期间装置的操作压力为 3.4~3.8 MPa, 贫液温度为 28~35℃^[4]。

4.1 溶液组成对净化度的影响

从表 4 的数据可以看出, 由于需要保证大量脱除有机硫化化合物, 故脱除过程宜采用相当低的气液比。在此工况条件下, H₂S 和 CO₂ 的净化效率也达到很高的水平, 前者的净化度达到 1 mg/m³ (实际已经是分析方法的极限); 后者也仅为每立方米几毫克至几十毫克的水平。

表 4 溶液组成对净化度的影响*

溶液组成 (DIPA 砒 水)	35:45:20	30:50:20	30:55:15
气液比	502	500	500
净化气 H ₂ S 含量 / mg·m ⁻³	~1	~1	~1
净化气总硫平均值 / mg·m ⁻³	345	246	200

注: * CO₂ 净化度为每立方米几毫克至几十毫克。

表 4 中数据同时也说明, 溶液组成中的环丁砒含量对有机硫化化合物的净化度有重要影响; 以净化气中有机硫含量小于 250 mg/m³ 为考核指标, 在所讨论的工况条件下, 溶液中环丁砒浓度应达到 50% 以上, 否则净化气不合格。

4.2 气液比对有机硫化化合物净化度的影响

在与 4.1 相同的工况条件下, 采用 DIPA 砒 水 = 30:50:20 的溶液组成, 考察了气液比对有机硫化化合物净化度的影响, 其结果示于表 5。表 5 中数据表明: 随着气液比升高, 有机硫化化合物的净化度则逐渐变差。

表 5 气液比对有机硫化化合物净化度的影响 mg·m⁻³

气液比	最高值	最低值	平均值
433	155	127	139
472	177	159	169
500	205	195	200
547	340	291	323

4.3 贫液温度对有机硫化化合物净化度的影响

在与 4.1 相同的工况条件下, 采用 DIPA 砒 水 = 30:50:15 的溶液组成, 考察了贫液温度对有机硫化化合物净化度的影响, 其结果示于表 6。表 6 中数据表明: 贫液温度降低则有机硫化化合物的净化度升高。

表 6 贫液温度对有机硫化化合物净化度的影响 mg·m⁻³

贫液温度 / °C	气液比	最高值	最低值	平均值
33	440	152	148	150
38	440	207	191	198
32	432	120	96	110
38	423	164	137	151

5 SulfinolD 溶剂脱除酸性气体的机理

从 SulfinolD 溶剂吸收酸性气体的机理分析, 对 H₂S 和 CO₂ 而言, 两者在环丁砒中 (大量) 的物理溶解实质上是起了粗脱的作用, 而 DIPA 则通过化学

反应而起到精脱的作用以保证很高(两者)的净化度。

DIPA与COS的反应有相当可观的反应速率,且DIPA水溶液即为在欧洲炼厂中广泛采用的AdP法工艺的脱硫溶液。表7的数据表明^[5],应用DIPA

表7 AdP法(DIPA水溶液)脱除COS和RSH的工业运行数据

序号	1	2	3	4	5	6
原料气 COS/ 10^{-6}	430	200	10	30	100	18
原料气 RSH/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	—	—	60	20	—	—
原料气 $\text{H}_2\text{S}/(\%)$	0.84	0.5	25	0.15	0.5	2.4
原料气 $\text{CO}_2/(\%)$	6.6	5.5	—	—	—	—
处理量	4 600 m^3/h	20 000 m^3/h	4 200 m^3/h	16 700 m^3/h	400 t/d	70 t/d
吸收压力/MPa	6.6	2.5	0.15	1.0	1.4	2.0
吸收温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	40	—	—	40	—
净化 COS/ 10^{-6}	260	100	<1	1	5	2
净化 RSH/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	—	—	15	2	—	—
净化 $\text{H}_2\text{S}/10^{-6}$	1	2	<500	1	<13	1
净化 $\text{CO}_2/(\%)$	3.2	1.5	—	—	—	—
COS脱除率/ $(\%)$	44.6	52.3	>90	>97	95	95
CO_2 共吸收率/ $(\%)$	53.6	74.0	—	—	—	—

表8的数据表明,SulfinolD溶剂对不同的有机硫化物具有不同的脱除效率,通常对COS的脱除效率最高,可达95%~98%,对RSH的脱除率次之,为87%~90%,而对硫醚(RSR)的脱除率仅为约75%。

表8 SulfinolD溶剂脱除有机硫化物的效率

组分和总有机硫	原料气/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	净化气/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	脱除率/ $(\%)$
RSH	150	20	87.3
RSR	132	35	74.8
COS	18	1	94.7
总有机硫	300	56	82.3
RSH	300	32	89.9
RSR	264	70	74.8
COS	36	<1	>97.4
总有机硫	600	103	83.7
RSH	450	48	89.9
RSR	396	105	74.8
COS	54	<1	>98.2
总有机硫	900	154	83.7
RSH	600	64	89.9
RSR	528	140	74.8
COS	72	<1	>98.7
总有机硫	1 200	205	83.8

6 关于串联流程

近年来,处理高含硫天然气(或含硫量中等而处理规模很大)净化厂的流程安排出现了很多改

进,其中采用较多的是“组合”和“串联”流程。所谓组合(integration)是指不同脱硫装置产生的富液集中在一个再生系统中处理。目前国内外建于炼厂的各种脱硫装置(包括SCOT法尾气处理的选吸脱硫装置)的富液再生大多采用这种组合流程,但天然气净化厂很少采用。所谓串联(cascade)则是指将SCOT法尾气处理装置选吸脱硫部分产生的(酸气负荷甚低的)富液,作为半贫液送到上游脱硫部分的吸收塔的中部作为粗脱用的溶液,而来自(共用)再生系统的(优质)贫液则进入吸收塔上部进行精脱以保证净化度。对于MDEA水溶液脱硫的装置,与其后续的SCOT部分选吸脱硫装置采用串联流程的较多;但应用SulfinolD-SCOT串联流程的工业装置文献中仅报导过美国Eustace天然气净化厂一例^[6]。该厂的原料气组成和主要设计参数分别如表9~10所示。

壳牌公司为了实现上述串联流程,在Eustace天然气净化厂的工业装置上进行了大量试验,并据此确定SCOT装置上选吸脱硫塔的若干关键参数,如贫液循环量、选吸塔塔盘数和合适的 CO_2 共吸收率等。

表11所示的试验数据证实表明,SulfinolD-SCOT串联流程是可行且成功的;虽然在SCOT法装置的选吸脱硫塔上SulfinolD溶液的 CO_2 共吸收率高于DIPA水溶液,但适当控制操作条件后,总硫回

表11所示的试验数据证实表明,SulfinolD-SCOT串联流程是可行且成功的;虽然在SCOT法装置的选吸脱硫塔上SulfinolD溶液的 CO_2 共吸收率高于DIPA水溶液,但适当控制操作条件后,总硫回

表 9 Eustace天然气净化厂的原料气组成

N ₂	CO ₂	H ₂ S	COS	硫醇	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆ ⁺
3.6%	5.5%	31.9%	430×10 ⁻⁶	160×10 ⁻⁶	38.2%	10.8%	4.2%	2.7%	0.8%	10.8%

表 10 Eustace天然气净化厂的主要设计参数

项目	参数
入厂流率 /m ³ ·d ⁻¹	1 982 400
冷凝稳定后产物 /m ³ ·d ⁻¹	326
净化天然气 /m ³ ·d ⁻¹	906 240(回收 NGL后的天然气)
硫回收 /kg·d ⁻¹	853 479
尾气净化 /(%)	硫回收率为 99.8
轻烃回收 /m ³ ·d ⁻¹	1 092

表 11 Eustace天然气净化厂的试验数据

	试验平均值	设计
气体处理		
HP进料气中 H ₂ S含量 /(%)	33.3	27.3
HP进料气中 CO ₂ 含量 /(%)	5.9	6.0
净化气中 H ₂ S含量 /10 ⁻⁶	0	<4
净化气中 CO ₂ 含量 /(%)	0.3	—
硫回收		
SRU回收率	97.6	97.0
总装置回收率	99.92	99.8
SCOT		
吸收塔入口 H ₂ S /(%)	0.9	1.9
吸收塔入口 CO ₂ /(%)	11.5	16.5
吸收 H ₂ S /(%)	97.1	98.7
吸收 CO ₂ /(%)	25.6	52.0
贫液温度 /°C	32.22	35.0
灼烧炉烟囱 SO ₂ /10 ⁻⁶	190	250

收率仍可高达 99.92%，排放尾气中 SO₂ 浓度为 543 mg/m³ (190×10⁻⁶)。

在该厂的具体条件下，采用串级流程与分别单独设置流程的费用对比数据则示于表 12(1982年的价格)，表 12 中数据表明：采用串级流程后投资可以降低 15.2%，热量消耗则可降低 32.4%，经济效益非常明显。

表 12 两种流程的经济效益

项目	投资费用 /10 ⁴ 美元		工艺热量消耗 /1 055.1 MJ h ⁻¹	
	单独设置流程	串级流程	单独设置流程	串级流程
气体脱硫装置	1 380	1 480	95.0	125
SCOT尾气处理装置	1 120	640	90.0	
合计	2 500	2 120	185.0	125
净节省费用 (燃料以 3 美元 /1 055.1 MJ 计)	投资：380×10 ⁴ 美元 燃料：160×10 ⁴ 美元 /a			

7 醇胺法工艺脱除天然气中的有机硫

当原料天然气中 H₂S、CO₂ 和有机硫化合物的

含量都相当高时，砵胺 II 型无疑是较理想的预处理溶剂。但若原料天然气中上述三者的含量不是很高，则以醇胺法工艺脱除天然气中有机硫也是可供选择的工艺路线。因此，这方面的技术开发也受到普遍重视。综观其开发思路大致可分为两方面：一是研制专用的 (不添加环丁砵之类物理溶剂) 配方型溶剂；二是开发醇胺法工艺与其它 (专用的) 有机硫脱除工艺相结合的所谓“1+1”组合式工艺。

室内研究与工业试验结果均表明^[3]，德国 BASF 公司的新型活化 MDEA (new active MDEA) 溶剂不仅对 COS 脱除率甚高 (86.4%)，同时也能有效地脱除甲硫醇 (脱除率 93.2%) 和乙硫醇 (脱除率 83.6%)，而且其烃类的共吸收率则远低于物理化学混合溶剂，甲烷、乙烷和丙烷在新型活化 MDEA 溶剂中的共吸收率分别为在砵胺溶剂中的 13%、7.2% 和 3.9%。

俄罗斯奥伦堡天然气净化厂的实践证明 DEEA/MDEA 混合胺溶剂具有一定的有机硫脱除能力，但如果要求达到深度脱除的目标，则可以在混合胺脱硫吸收塔的后面再后续一个吸附法反应器，即采用上述的“1+1”组合工艺。

中石化普光净化厂也是采用上述“1+1”组合式工艺，以英国 Johnson Matthey Catalysts 公司的 2312 催化剂水解原料气中有机硫 (COS+RSH)，试车结果表明此工艺脱除有机硫的效率极佳，总有机硫的脱除效率达 99% 以上^[7]。

参考文献：

- [1] 钱伯章, 朱建芳. 世界液化天然气的现状及展望 [J]. 天然气与石油, 2008, 26(4): 34-38
- [2] 朱利凯. 天然气处理与加工 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.
- [3] 陈康良, 常宏岗. 配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展 (第二版) [M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- [4] 王开岳. 天然气净化工艺 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2006.
- [5] Kohl A L, Neilsen R B. Gas Purification (fifth edition) [M]. Houston: Texas Gulf Publishing Company, 1997.
- [6] 陈康良, 缪明富, 马卫. 天然气中有机硫化合物脱除评述 [J]. 天然气工业, 2007, 27(10): 120.
- [7] 周子平, 刘明. 羰基硫水解催化剂试车总结 [J]. 天然气处理与加工, 2010 (2): 22.