

某天然气脱硫脱碳装置溶剂配比优化研究

王治红 颜 丽

西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500

摘 要:为降低能耗和提高硫黄回收质量,采用环丁砜、MDEA、DIPA 和水的混合物做脱硫脱碳溶剂并通过过程模拟对溶剂配比进行优化。首先基于 HYSYS 中建立的工艺模型确定溶剂中环丁砜的含量,再该模型优化剩余组分(MDEA、DIPA 和水)的配比。研究表明:环丁砜质量分数达到 36 % 即可实现有机硫的有效脱除;优化后的溶剂质量配比为环丁砜:MDEA:DIPA:水=36:36:0:28,该溶液配比在保证净化气满足 GB 17820-2012《天然气》二类气指标的前提下可降低能耗及提高硫黄回收率,经济效益显著。

关键词:脱硫脱碳;有机硫;模拟;MDEA;能耗

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2015.03.009

0 前言

天然气作为一种高效、优质、清洁气体能源和化工原料,其开发利用受到了全球的普遍关注。鉴于环保、防腐和人体健康等多方面考虑,从井口开采出来的酸性天然气必须经过脱硫脱碳处理才能输向下游用户。目前,天然气脱硫脱碳的方法众多,大部分方法均能有效脱除天然气中的硫化氢,但同时也会造成 CO₂ 过度脱除,一方面增加了天然气脱硫和再生过程中的能耗;另一方面影响了下游硫黄回收装置的硫收率。某天然气脱硫脱碳装置现采用 Sulfinol-D 工艺^[1],存在脱硫选择性低、装置能耗高、CO₂ 过度吸收等问题。因此,开展脱硫溶剂配比研究,降低脱硫装置的能耗具有重要现实意义。本文采用环丁砜、MDEA、DIPA 和水组成的混合溶剂,利用 HYSYS 等化工相关流程模拟软件建立含硫天然气净化装置工艺模型,并对溶剂配比进行优化研究^[2-3]。

1 脱硫装置工艺流程与运行现状

1.1 天然气净化工艺流程简述

川西地区某 20 × 10⁴ m³/d 天然气脱硫脱碳装置采用 Sulfinol-D 工艺脱除原料气中的酸性组分^[4],该脱硫

脱碳装置的工艺流程见图 1。

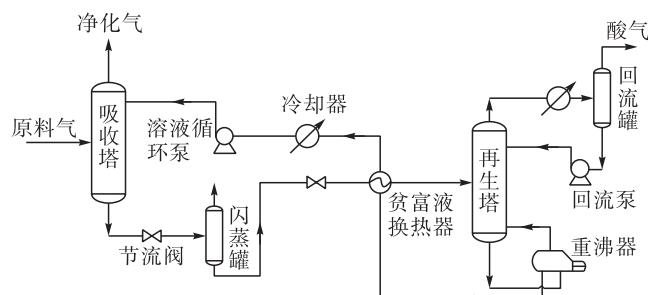


图 1 某脱硫脱碳装置工艺流程简图

1.2 运行现状

原料气组成、装置主要操作参数和现场净化气组成与 GB 17820-2012《天然气》^[5]中二类气质指标对比分别见表 1~3。

表 1 原料气组成

(%)

组成	摩尔分数	组成	摩尔分数
CH ₄	84.04	N ₂	1.25
C ₂ H ₆	2.25	He	0.052
C ₃ H ₈	0.72	H ₂	0.002 9
C ₄ ⁺	0.86	H ₂ S	5.90
CO ₂	4.91	有机硫	0.018

收稿日期:2015-01-23

作者简介:王治红(1974-),男,四川南充人,副教授,硕士,主要从事天然气处理与加工、石油炼制与加工方向教学和科研工作。

表 2 天然气脱硫脱碳装置主要操作参数

贫液入塔温度 /℃	原料气温度 /℃	吸收压力 / MPa	吸收塔塔板数 /块	再生塔塔板数 /块	闪蒸压力 / MPa	再生操作压力 /kPa	再生塔能耗 /kW	气液比
33	18 ~ 26	2.1	24	24	0.4 ~ 0.7	0.03 ~ 0.08	5 328	1 / 250

表 3 现场净化气与 GB 17820 - 2012《天然气》二类气质指标对比

项目	净化气组成		
	CO ₂ 体积分数 φ / (%)	H ₂ S / (mg·m ⁻³)	总硫含量 / (mg·m ⁻³)
现场净化气气质	<0.02	0.44	172.94
净化气指标要求	≤3.0	≤20	≤200

由表 3 可见,目前现场 CO₂ 共吸率高达 99 %,经处理后的净化气中 CO₂ 含量 <0.02 %,远低于 GB 17820 - 2012《天然气》规定的二类气质指标 CO₂ 含量 ≤3 % (V/V) 的要求。这样一方面增加了天然气脱硫和再生过程中的能耗;另一方面又降低了硫黄回收装置的硫回收率。因此,拟通过溶液配比调节降低能耗并提升硫黄回收率。

1.3 脱硫装置工艺模型

基于该天然气脱硫脱碳装置的工艺流程和实际操作参数,借助 HYSYS^[6-7] 等化工流程模拟软件建立装置的工艺模型。脱硫脱碳装置工艺模型见图 2~3,首先基于图 2 所示的工艺模型确定溶剂中用于脱除有机硫的环丁砜的含量;在固定环丁砜含量的基础上,再基于图 3 所示的工艺模型优化剩余组分 (MDEA、DIPA 和水) 的配比。

针对工艺特点,选择酸气包 (Acid Gas Cleaning Process) 模为工艺模型一的物性方法,其可预测有机硫在环丁砜中的脱除情况^[8-10]。在工艺模型二的构建中,采用了 Amine Sweetening-PR 物性方法,该物性方法分别采用 Peng-Robinson 进行气相预测及 Electrolytic ELR 进行液相预测,吸收过程采用动力学计算方法,可更为精确地预测脱硫过程的气液相平衡和酸性气体的脱除情况。

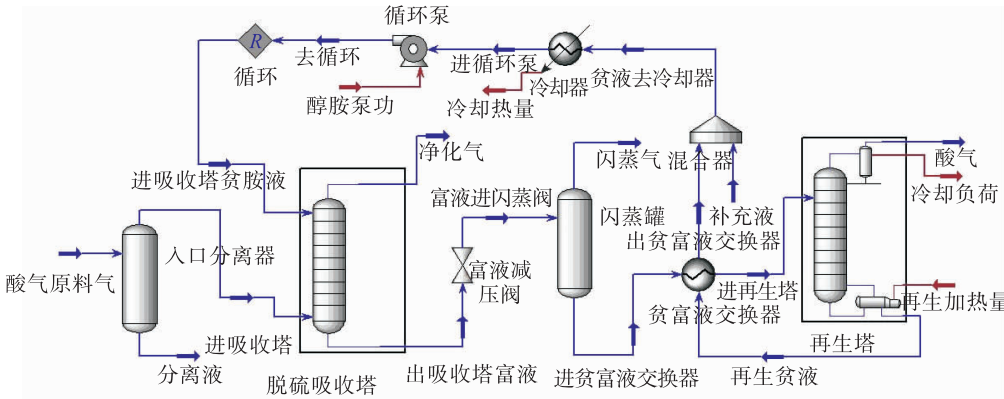


图 2 脱硫脱碳装置工艺模型一

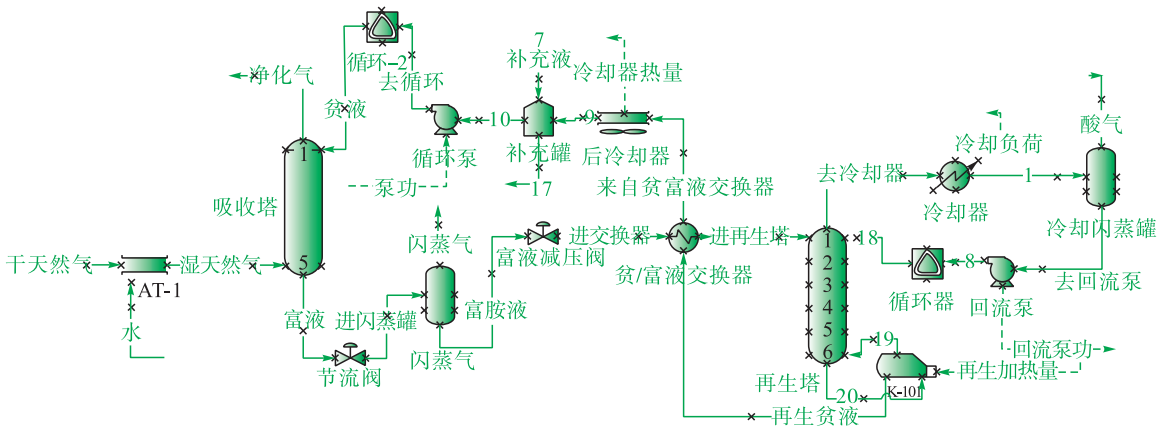


图 3 脱硫脱碳装置工艺模型二

2 流程模拟及数据分析

2.1 环丁砜含量的确定

为确定溶剂中环丁砜的含量,在原溶剂配比为环丁砜 : DIPA : H₂O = 36 : 36 : 28,吸收温度 20 ℃,吸收压力 2.1 MPa,气液比 250 的条件下,通过固定 DIPA 含量而调节环丁砜和 H₂O 含量的方式来探究净化气中有机硫的变化情况。GB 17820 - 2012《天然气》规定二类天然气总硫含量 = 200 mg/m³、H₂S 含量 = 20 mg/m³。因此,天然气中有机硫含量必须 < 180 mg/m³。现场原料气中有机硫组成基本为硫醇,且主要为二甲基硫(C₂H₆S)。不同序号所对应的环丁砜与水的质量配比见表 4。不同质量配比下净化气中有机硫含量的变化情况见图 4。

表 4 环丁砜和水的质量配比

序号	环丁砜 : 水	序号	环丁砜 : 水
1	28 : 36	3	36 : 28
2	32 : 32	4	40 : 24

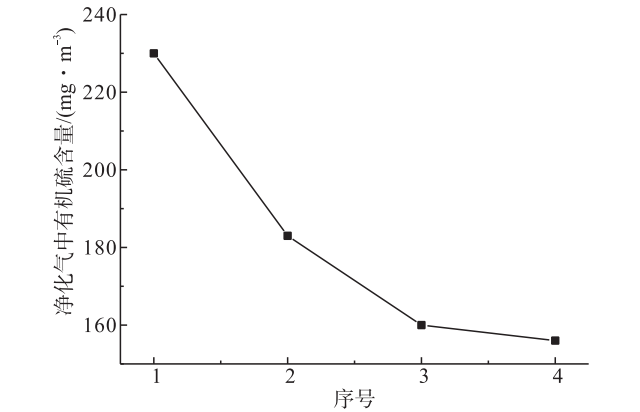


图 4 不同质量配比下净化气中有机硫含量

由图 4 可知,净化气中有机硫的含量随溶液中环丁砜含量的增加而减少,这主要是因为环丁砜作为物理溶剂对有机硫具有优良的溶解性能,所以环丁砜含量增加有助于有机硫的脱除。

环丁砜质量分数为 36 % 时,对比模拟运算与现场实际操作情况下净化气中有机硫含量,见表 5。

表 5 模拟运算与现场实际净化气中有机硫含量对比

项目	模拟	现场实际
有机硫含量/(mg·m ⁻³)	165	172.5

由表 5 可知,在序号 3 溶液质量配比的情况下,湿净化气中有机硫含量为 165 mg/m³,与现场实际含量相差不大,且当溶液中环丁砜的质量分数大于 36 % 时,即可达到有机硫的脱除要求,同时过高的环丁砜质量分数又将造成溶剂成本上升。因此,确定环丁砜质量分数为 36 %。

2.2 混合胺溶剂配方比例分析

为进一步确定脱硫溶剂中 2 种醇胺的最佳配比,在固定质量分数为环丁砜 36 % 和水 28 % 的前提下,通过调整 MDEA 和 DIPA 的相对比例以探究其对净化气中酸性气体脱除情况和装置能耗影响^[5-6]。不同序号所对应的 MDEA 和 DIPA 质量比见表 6。不同气液比、不同溶剂配比下净化气中 CO₂ 含量的变化情况见图 5。不同气液比、不同溶剂配比下净化气中 H₂S 含量的变化情况见图 6。

表 6 MDEA 和 DIPA 质量比

序号	MDEA : DIPA	序号	MDEA : DIPA
1	8 : 28	5	28 : 8
2	12 : 24	6	32 : 4
3	18 : 18	7	36 : 0
4	24 : 12		

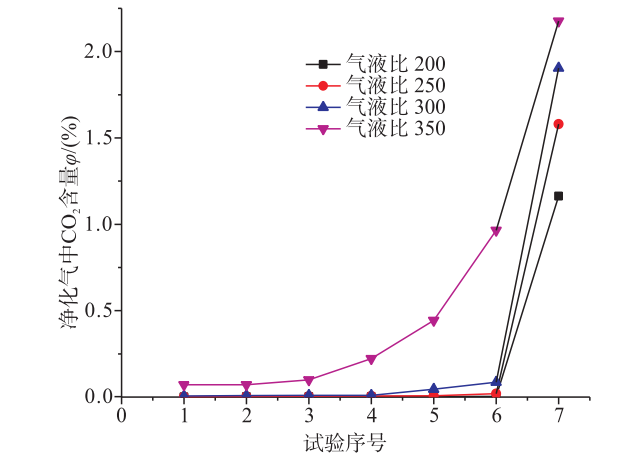


图 5 不同气液比、不同质量配比下净化气中 CO₂ 含量

由图 5 可知,在气液比不变的情况下,随着 MDEA 浓度的增加,净化气中 CO₂ 含量逐渐增加且上升幅度也逐步加大;在溶剂配比不变的情况下,净化气中 CO₂ 的含量随气液比的增加而增加。这是由于:混合胺中 MDEA 比 DIPA 对 CO₂ 的吸收能力弱,增加 MDEA 的浓度将减小溶剂对 CO₂ 的吸收总量;由吸收原理可知,增大气液比,吸收塔内传质推动力降低,吸收塔对 CO₂ 的分离能力相应下降。

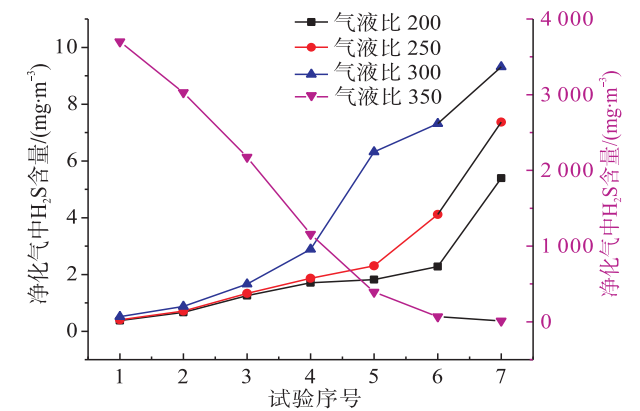


图 6 不同气液比、不同溶剂配比下净化气中 H₂S 含量

由图 6 可知,在气液比不高于 300 时,随着混合胺中 MDEA 浓度的增加,净化气中 H_2S 的含量也增加。当气液比增加到 350 时,胺液对 H_2S 的吸收效果出现和之前规律相反的状况,净化气中 H_2S 含量随着 MDEA 的增加而减少。其原因归结为: DIPA 比 MDEA 的碱性强; MDEA 比 DIPA 对 H_2S 的选择性大; H_2S 和 CO_2 存在竞争吸收的关系。所以,当胺液中的 MDEA 增加而 DIPA 减少时,溶剂对 H_2S 的选择性更高,对 CO_2 的吸收减少。同时 DIPA 的减少将造成胺液的整体碱性降低,以至于 CO_2 吸收量减少。然而 MDEA 的增加及 DIPA 的减少对 H_2S 的吸收存在着两方面影响:一方面 MDEA 含量的增加,提高了 H_2S 的选择性,有利于 H_2S 的吸收;另一方面, DIPA 的减少导致溶剂的碱性降低,又不利于 H_2S 的吸收。当气液比低于 350 时,对 H_2S 吸收效果的主要影响因素为溶剂碱性降低,所以净化气中 H_2S 的含量随着 MDEA 的增加而增加;当气液比高于 350 时,主要影响因素为 MDEA 比 DIPA 选择性大,所以净化气中 H_2S 的含量随着 MDEA 的增加而减少。

综上分析,增加混合胺中 MDEA 的含量有助于提高溶剂的选择性。在气液比低于 300 的情况下,当混合胺中 DIPA 完全替换为 MDEA,其净化气含量仍满足 GB 17820-2012《天然气》二类气质指标,且净化气中 CO_2 的含量高于 2%,当气液比为 350 时,若 DIPA 完全替换为 MDEA,其净化气含量也达标。所以,要想降低对 CO_2 的吸收率,必须增加混合胺中 MDEA 含量,获得最佳质量配比为环丁砜:MDEA:DIPA: H_2O = 36:36:0:28。

2.3 再生塔能耗分析

随着气液比和混合胺配方比例的变化,再生塔的能耗也不断变化。不同气液比、不同溶剂配比下再生塔能耗的变化见图 7。

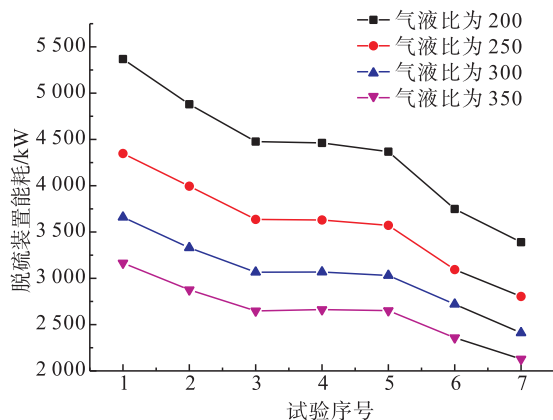


图 7 不同气液比、不同溶剂配比下的再生塔能耗

由图 7 可知,在气液比不变的情况下,随着溶剂中 MDEA 含量的增加,再生塔能耗降低;而在溶剂含量不变

的情况下,随着气液比的增大再生塔的能耗降低。所以,通过增大气液比或增加溶剂中 MDEA 的含量可以降低再生塔的能耗,从而达到节能效果。当溶剂配比为环丁砜:MDEA: H_2O = 36:36:28 时,可实现较低的装置能耗。

2.4 酸气浓度变化分析

溶剂再生过程中解析出大量酸气,其中主要为 H_2S ,可回收再利用,此过程称为硫黄回收。在不同溶剂配比、不同气液比下,解析出来的酸气浓度不同,因而硫黄回收率不同。不同气液比、不同溶剂配比下酸气中 H_2S 的含量见图 8。从图 8 可见,在气液比不变时,当溶液中 MDEA 浓度增加,酸气中 H_2S 的含量增加,因而硫黄回收率增加;当气液比不高于 300 时,在相同溶剂配比下,随着气液比的增加,酸气中 H_2S 含量增加,因而硫黄回收率增加;而当气液比为 350 时,根据图 6 中净化气中 H_2S 含量出现相反的变化,所以在 MDEA 含量低于 18% 时,酸气中 H_2S 含量低于气液比为 200~300 时的含量,因而此时的硫黄回收率也相对较低。因此,当溶剂配比为环丁砜:MDEA: H_2O = 36:36:28 时,且适当增加气液比,有助于提高硫黄回收率。

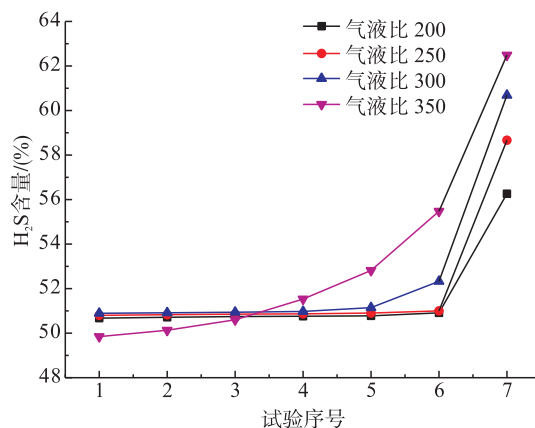


图 8 不同气液比、不同溶剂配比下酸气中 H_2S 含量

3 结论

本文基于化工流程模拟软件建立某含硫天然气脱硫脱碳工艺模型,在模型基础上先后探究环丁砜含量、MDEA 和 DIPA 配比对净化天然气质量标准、装置能耗和硫黄回收率的影响规律,得出有机硫净化效果随环丁砜含量的增加而逐步改善,环丁砜质量分数达到 36% 即可实现有机硫的有效脱除:

1) 在一定气液比下,随着 MDEA 浓度的增加,净化气中 CO_2 含量逐渐增加,装置能耗逐渐下降,在溶剂配比不变的情况下,随着气液比的增加净化气中 CO_2 的含量逐渐增加,装置能耗逐渐下降。

2) 在气液比不大于 300 时,湿净化气中 H_2S 含量随

MDEA 上升而上升,气液比达到 350 时, H_2S 含量随 MDEA 上升而下降。

3)在气液比不变的情况下,酸气中 H_2S 含量随着 MDEA 上升而上升,因而硫黄回收率上升。

4)最终确定溶剂质量配比为:环丁砜:MDEA:DIPA:水=36:36:0:28。在此配比下,可保证净化气满足 GB 17820-2012《天然气》二类气指标并且降低能耗,提高硫黄回收率。

参考文献:

- [1] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾—甲基二乙醇胺现居一枝独秀地位[J]. 天然气与石油, 2011, 29(1): 15-21.
Wang Kaiyue. Review on Development Process of Gas Desulfurization and Decarburization Technique—Methyldiethanolamine(MDEA for Short) Outshines Others[J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(1): 15-21.
- [2] 李奇, 姬忠礼, 段西欢, 等. 基于 HYSYS 和 GA 的天然气净化装置用能优化[J]. 天然气工业, 2011, 31(9): 102-106.
Li Qi, Ji Zhongli, Duan Xihuan, et al. Optimization Method for Energy Consumption of Natural Gas Sweetening Facilities Based on the HYSYS Simulator and Genetic Algorithms[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(9): 102-106.
- [3] 裴爱霞, 张立胜, 于艳秋, 等. 高含硫天然气脱硫脱碳工艺技术在普光气田的应用研究[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(1): 17-23.
Pei Aixia, Zhang Lisheng, Yu Yanqiu, et al. Application and Research of High Sulfur Content Gas Desulfurization and Decarbonization Process on Puguang Gas Field[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2012, 41(1): 17-23.

- [4] 胡天友, 何金龙, 王晓东, 等. 环丁砜-甲基二乙醇胺溶液脱除高酸性天然气中 H_2S 、 CO_2 及有机硫实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(3): 207-211.
Hu Tianyou, He Jinlong, Wang Xiaodong, et al. Study on Removal of H_2S , CO_2 and Organic Sulfide from High Sour Natural Gas with MDEA-Sulfolane Aqueous Solution[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2009, 38(3): 207-211.
- [5] GB 17820-2012,《天然气》[S].
GB 17820-2012, Natural Gas[S].
- [6] Aspen Technology. Aspen HYSYS Simulation Basis[M]. Burlington: Aspen Technology, 2009.
- [7] Huttenhuis P J G, Agrawal N J, Hogendoorn J A, et al. Gas Solubility of H_2S and CO_2 in Aqueous Solutions of N-methyldiethanolamine[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 55(11): 122-134.
- [8] 胡天友, 印敬. 高含硫天然气有机硫脱除技术的研究[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(6): 470-474.
Hu Tianyou, Yin Jing. Research on the Techniques of Organic Sulfur Removal from the High-Sulphur Natural Gas[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2007, 36(6): 470-474.
- [9] 周旋, 刘棋, 魏志强, 等. 高含硫气田天然气处理工艺的研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(2): 43-46.
Zhou Xuan, Liu Qi, Wei Zhiqiang, et al. Study on Natural Gas Processing Technology for High Sour Gas Field[J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(2): 43-46.
- [10] 韩淑怡, 王科, 黄勇, 等. 醇胺法脱硫脱碳技术研究进展[J]. 天然气与石油, 2014, 32(3): 19-22.
Han Shuyi, Wang Ke, Huang Yong, et al. Research Progress of Natural Gas Decarbonization and Desulfurization Based on Alkanolamine[J]. Natural Gas and Oil, 2014, 32(3): 19-22.

(上接第 27 页)

本文阐述了对一个压气站经济成功运行的不同影响因素。重要指标包括一次性投资、运行成本(特别是燃料气消耗)、能力、可用率、全生命周期的成本与污染物的排放。压气站的整体设计,如机组数量、备用机组、驱动方式、压缩机类型等对成本、燃料气消耗、机组运行的灵活性、排放以及站场的可用率均有影响。

Reference

参考文献:

- [1] Kurz R, Ohanian S, Brun K. Compressors in High Pressure

Pipeline Applications[C]//Paper GT 2010-22018 Presented at the ASME Turbo Expo 2010: Power for Land, Sea, and Air, 14-18 June 2010, Glasgow, UK. New York: ASME, 2010.

- [2] Santos S P, Bittencourt M A S, Vasconcellos L D. Compressor Availability-Managing its effects on Pipeline Operation[C]//Paper Presented at the 6th International Pipeline Conference, 25-29 Sept 2006, Calgary, AB, Canada. New York: ASME, 2006.
- [3] Santos S P. Monte Carlo Simulation-A Key for a Feasible Pipeline Design[C]//Paper Presented at the 2009 Pipeline Simulation Interest Group Conference, 12-15 May 2009, Galveston, TX, USA. USA: PSIG, 2009.