

天然气净化厂引进技术消化吸收的现状和发展方向

周 平, 陈运强, 彭 磊, 杜通林, 肖 秋涛

(中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘 要: 简要描述了中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司近十年引进的天然气净化装置使用的各种技术的基本情况、各引进装置的运行情况以及相关引进技术的消化吸收情况。阐述了天然气净化技术的发展方向。

关键词: 天然气净化; 引进技术; 消化吸收; 发展方向

文章编号: 1006-5539(2005)05-0028-03 **文献标识码:** B

1 引进技术的消化吸收

中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司(以下简称西南油气田分公司)近十年来,先后从国外引进了 MCRC, SuperCLAUS, Clinsulf-SDP, Lo-Cat 等硫磺回收和尾气处理技术以及橇装脱硫、脱水、硫磺回收技术,都使用得很成功,绝大部分都已消化吸收,国内可以自行设计,但由于知识产权的问题,有些工艺还不能完全由国内来自行设计。

1.1 MCRC^[1]

MCRC 法是加拿大 Delta 公司的专有技术,自 1980 年以来,在世界范围内已建成 10 多套装置,规模为 $13 \sim 2 \times 550$ t/d,处理的酸气中 H_2S 浓度 31%~91%。它有三级转化和四级转化两种,三级转化 MCRC 法硫回收率为 98.5%~99.2%,四级转化 MCRC 法硫回收率为 99.3%~99.4%。

MCRC 工艺应用了低温克劳斯技术,最后一级或两级转化器中过程气是在硫蒸气露点温度下反应,使实际转化率能接近理论计算值,MCRC 装置再生热源为上游克劳斯反应段经分硫和再热后的过程气本身,无需单独的再生系统和补充再生能量,流程比 SULFREEN 法简单,占地面积小,操作和维修都十分简便。

1989 年川西北天然气净化厂从加拿大 Delta 公司成套引进该装置,硫磺产量为 46.2 t/d,硫回收率为 99%,投产至今运行良好。该装置满足了工厂天然气处理能力从 80×10^4 m³/d 扩产至 120×10^4 m³/d 的需要。

但该厂另一套常规 Claus 装置硫回收率只有 92%,而与之配套的国产尾气处理装置故障率高,无法长周期运行,造成工厂 SO_2 排放量长期超标,因此决定对其进行改造。基于合同约定,Delta 公司同意在四川石油局辖区内可自由使用 MCRC 技术。因此在消化吸收引进技术基础上,结合工厂实际并作了改进,于 1995 年自行设计建设了国内第一套三床低温克劳斯硫磺回收装置。经性能考核,装置运转正常,操作平稳,各项指标达到设计要求,硫回收率达到 99.03%,整体性能略优于引进装置,而投资仅为引进装置的 35%左右。

原四川石油管理局与 Delta 公司签署的技术保密协议已经过期,现中国石油工程设计有限公司西南分公司完全可以在任何地方独立自行设计 MCRC 硫磺回收装置。

1.2 SuperCLAUS

SuperCLAUS 工艺是荷兰 Comprimo(现为荷兰 JACOBS 公司)拥有的专利技术,在世界范围内已建成近百套装置,硫回收率可达 99%。

收稿日期: 2005-09-10; 修回日期: 2005-10-12

作者简介: 周 平(1963-), 江苏宜兴人,高级工程师,1984 年毕业于南京化工学院基本有机化工专业,主要从事天然气处理与加工技术设计工作。电话: (028) 86014530。

SuperCLAUS 工艺是在常规克劳斯工艺之后加一段直接氧化段。在直接氧化反应器中将 H_2S 直接氧化成元素硫, H_2S 转化率在 85% 以上。要求进直接氧化段的过程气中 H_2S 浓度在 0.7% (V) ~ 1.5% (V)。该工艺在世界范围内的推广应用速度比较迅速。

重庆天然气净化总厂渠县分厂和忠县分厂先后引进了 SuperCLAUS 工艺, 渠县分厂 SuperCLAUS 硫磺回收装置已于 2002 年投产, 运行良好, 装置硫回收率考核值超过 99.2%, 很好地解决了该厂 SO_2 排放超标的问题。忠县分厂 SuperCLAUS 硫磺回收装置于 2005 年 5 月投产, 运行良好, 装置硫回收率考核值达到 99.2%。

SuperCLAUS 工艺的流程非常简单, 现国内已掌握, 该技术的关键是催化剂, 专利产品, 独家生产, 价格非常昂贵, 现天研院正在研制替代产品。国内可以自行设计 SuperCLAUS 硫磺回收装置, 但存在知识产权和催化剂的问题。

1.3 Clinsulf-SDP^[4]

重庆天然气净化总厂垫江分厂于 2001 年引进了 Linde 公司的 Clinsulf-SDP 工艺, 该硫磺回收装置设计硫磺收率为 99.2%, 日产硫磺 16 t, 于 2002 年 11 月建成投产。西南油气田分公司组织对该装置进行了连续 72 h 的全面性能考核, 各项技术指标均达到了设计要求, 主要性能指标硫磺回收率考核值为 99.51%, 一直运行良好。

Clinsulf-SDP 是对常规 Claus 进行改进的一种亚露点工艺。Clinsulf-SDP 基本思想是直接从反应器的催化剂床层而不是在下游的硫冷凝器中取走 Claus 反应的反应热, 从而使整个床层保持反应温度不变, 有利于 Claus 反应始终在最佳温度下进行。这是通过使用 Linde 等温反应器来实现的。这种反应器是一个盘管间有较大间隙的盘管式换热器, 在盘管的间隙装填催化剂, 冷却盘管被埋在催化剂床层中。在等温反应器上段床层不装冷却盘管仍为一绝热段, 绝热段的进料温度选定为能完全达到 COS 和 CS_2 水解所需要的温度, 同一反应器的下段为等温段, 可以通过外部冷源取走反应热, 使反应器出口温度恒定为高于硫的露点或凝固点。

与其它亚露点工艺相比, 等温反应器的优点在于它可通过外部冷源使反应器床层温度可调并保持恒定。这就显著地简化了预冷却—吸附—再生的程

序。另外, 由于可用外部冷源调整并恒定反应床层温度, 使选择最低的亚露点温度成为可能。其它亚露点工艺, 通常保持硫凝固点以上 10 ~ 15 °C 的温度裕量以防硫磺凝结甚至堵塞低温区。在等温反应器中, 这一温度裕量几乎可以降到零。事实上, 在温度低于凝固点时也不存在硫堵塞的危险, 因为在再生阶段整个床层中温度分布均匀, 这就防止了通常在绝热反应器周边观察到的固体硫磺的累积现象。

Clinsulf-SDP 装置主要由一个 Claus 热反应段及两个等温反应器组成, 两个等温反应器定期切换。

垫江分厂的 Clinsulf-SDP 硫磺回收装置在设计时采用了德国 Linde 公司做基础设计, 中国石油工程设计有限公司西南分公司做详细设计的联合设计模式。设备使用方面采用了关键设备(反应器、四通阀、主燃烧器、 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 在线分析仪)和催化剂引进, 其它设备国产的形式。上述模式是非常成功的, 总投资比成套引进节约了 35% 左右。对今后的工程, 还可以从以下几方面做工作, 以进一步降低投资费用:

a) 由于中国石油工程设计有限公司西南分公司已经比较好地消化了该工艺, 在以后的设计中没有必要全部由 Linde 公司做基础设计, Linde 公司只需做工艺设计和收取专利费并提供等温反应器, 其余设计工作均可由国内完成。

b) 在确保工程质量的前提下, 还可以采用更多的国产设备。比如西南油气田分公司研制的 CT6—4 低温克劳斯催化剂已完全能满足使用要求, 已在川西北净化厂、镇海石化总厂成功使用。

1.4 Lo-Cat

由 U.S Filter/Lo-Cat 公司开发的 Lo-Cat 法, 在国外发展得比较快, 应用得较多, 至今已有 100 多套装置在运行。它可用于处理含硫天然气、酸性气、Claus 尾气等, 它处理的原料气压力可以从真空到 6.3 MPa, 原料气温度可以从 4.4 ~ 60 °C, 原料气中 H_2S 含量可以从百万分之几到 100%, 原料气潜在硫量可以从几 kg/d 到 25.4 t/d, 处理后的天然气能满足管输要求, 处理后的 Claus 尾气不经焚烧即可排放。

Lo-Cat 法是用脱硫溶液选择性地吸收原料气中的 H_2S , 并将溶液中的 H_2S 直接氧化成元素硫后分离出来, 该法脱硫剂稳定, 硫容量较高, 生成的细粒状硫可以直接在氧化塔内沉降分离, 工艺过程简

单。但 Lo-Cat 法存在的问题是螯合剂需引进且价格昂贵,操作费用高,硫容量高时副反应加剧,产品硫质量较差。

隆昌净化厂引进的 Lo-Cat II 自动循环工艺用于脱硫酸气处理,该装置于 2001 年 10 月建成投产,目前该装置一直运行正常,尾气中 H_2S 含量低于 10 mg/m^3 ,5 种化学品消耗都在考核指标范围内。尤其在开产之初,酸气流量及含硫量仅为设计负荷的 25%,仍然运行正常,操作弹性比预期的要好。

Lo-Cat 技术的工艺已基本掌握,但该工艺使用的设备的关键内构件国内还没有可以替代的产品,化学药剂非常昂贵,现天研院已基本研制成功替代产品。

1.5 橇装技术

为了满足川中矿区试采的需要,1990 年从加拿大马龙尼公司引进了天然气处理能力为 $50 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的橇装脱硫、脱水、硫磺回收一体化装置,达到了快速投产满足试采需要的目的,装置运行情况良好。

通过消化吸收引进橇装技术,国内橇装装置设计水平有了很大提高,并成功开发了不同规模的橇装脱水装置用于沙卧线、万卧线的井场脱水,实现原料气干气输送。因此,橇装技术国内已完全掌握。

2 天然气净化技术发展方向

目前,国内对通用的天然气净化技术掌握的比较好,今后天然气净化技术的主要发展方向是大力开发应用比较特殊的情况下的天然气净化技术,以完善国产技术的应用领域。

2.1 开发系列天然气脱硫溶剂^[3]

随着我国天然气开发规模的不断扩大,天然气气质的差异也非常大,这就需要开发各种特种溶剂,分别应用于高选择性脱除 H_2S 、中等选择性脱除 H_2S 、脱除 COS 和 RSH 、中等程度脱除 CO_2 、深度脱除 CO_2 、最大限度脱除 CO_2 等情况。虽然国外已有这类产品,但价格非常昂贵。

2.2 发展还原吸收型和催化氧化型尾气处理工艺以满足环保要求

自 1997 年 1 月 1 日开始执行的《大气污染物综合排放标准》GB 16297—1996 对二氧化硫的排放要求非常严格。采用常规克劳斯硫磺回收工艺不能够达标,势必要增加尾气处理装置。

以 SCOT 法为代表的还原吸收型尾气处理工艺,由于工艺过程较复杂,主要应用于大型硫磺回收装置的尾气处理。

MCRC, SuperCLAUS 和 Clinsulf-SDP 工艺较适合于中、小型硫磺回收装置的尾气处理。

2.3 重点发展高酸性天然气净化技术

西南油气田分公司在未来十年规划中将川东北地区储量丰富的高酸性天然气田作为未来的主力接替气田进行大规模开发生产,并在 2008 年达到处理高酸性天然气 $50 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 。如何适应新的开发生产的需要,不断拓宽天然气净化领域,是一个当前面临的十分紧迫的问题。目前国内对于高 H_2S 含量的酸性天然气,需要充分借鉴国内外先进成熟可靠的经验,以提高国内高含硫天然气净化技术水平。

2.4 继续做好干法脱硫技术的应用

对于气质达标工程涉及的分散边远井场低含硫小流量天然气,在应用干法脱硫取得良好效果的基础上,继续开发硫容高、可再生、无污染的脱硫剂,满足天然气净化的需求。

2.5 密切关注生物脱硫技术

国外已开发成功生物脱硫技术,并已在工业装置上使用,它具有脱硫、硫磺回收及尾气处理三合一的特点,投资与传统方法相近,但操作费用低很多。

参考文献:

- [1] 陈运强. 含硫天然气净化厂尾气达标排放的工艺路线选择[J]. 天然气与石油, 1999, 17(2): 11-15.
- [2] 杜通林, 彭 磊, 周 平. ClinsulfSDP 硫磺回收工艺在垫江分厂的应用[J]. 天然气与石油, 2004, 22(2): 34-36.
- [3] 朱利凯. 天然气处理与加工[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.