

基于工业试验结果对天然气总硫限制的技术经济分析

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:2020 年,中国宣布力争二氧化碳排放在 2030 年前达到峰值,2060 年前实现碳中和。由于中国约 80% 大气污染物源于化石能源,故节能是减排二氧化碳最有效的技术措施。GB 17820—2018《天然气》发布以来,中国石油所属有关单位为达到一类气总硫限值 20 mg/m^3 这个气质指标,系统开展了天然气脱有机硫工艺技术的室内实验和/或工业试验,并获得了比较完整而丰富的数据。这些数据表明: 20 mg/m^3 这个总硫限值并不符合中国国情,对目前已经投入工业运行的 3 套装置进行技术经济初步分析可知,为实现此限值指标而需消耗的能量极高,与中国其它高能耗行业为实现“双碳”目标而努力开拓的技术发展方向背道而驰。鉴于以上认识,建议修订 GB 17820—2018《天然气》,将一类气的总硫限值规定为 50 mg/m^3 ,二类气总硫限值规定为 150 mg/m^3 。

关键词:天然气;脱 COS 工艺;总硫限值;硫减排;碳减排;碳达峰;碳中和

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2021.05.009

Technological and economic analysis on total sulfur content limit of natural gas based on industrial test results

CHEN Gengliang

Natural Gas Institute of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan, 610213, China

Abstract: In 2020, China announced that it would aim to achieve peak CO_2 emissions before 2030 and carbon neutrality before 2060. Since 80% of China's air pollutants come from fossil energy, energy conservation is the most efficient measure to reduce CO_2 emission. In the more than two years since the publication of GB 17820—2018 *Natural Gas*, group companies of PetroChina have systematically conducted laboratory and/or industrial plant tests on removing organic sulfur from natural gas, to meet the total sulfur content limit target of below 20 mg/m^3 for Class 1 gas. A relatively wide ranging and complete set of data were collected from these tests. These data indicate that the total sulfur content limit for Class 1 gas (below 20 mg/m^3) does not suit China's national environment. A preliminary technical and economic analysis of 3 operating industrial facilities shows that energy consumption to achieve the Class 1 gas target is extremely high. This is in contradiction to the technology development trend of other high energy consumption industries in their effort to achieve the 'carbon peak emission' and 'carbon neutrality' goals.

收稿日期:2021-07-19

作者简介:陈赓良(1940-),男,上海人,教授级高级工程师,主要从事天然气处理与加工科研工作。E-mail:chengengliang@petrochina.com.cn

In conclusion, this paper recommends to immediately revise GB 17820—2018 *Natural Gas*, and set the total sulfur content limit of Class 1 gas as 50 mg/m³, and that of Class 2 gas as 150 mg/m³.

Keywords: Natural gas; COS removal technology; Total sulfur content limit; Sulfur emission reduction; Carbon emission reduction; Carbon peak emission; Carbon neutrality

0 前言

2020 年 9 月 22 日,国家主席习近平在第七十五届联合国大会上郑重宣布中国将增加自主减排贡献,力争二氧化碳排放在 2030 年前达到峰值,2060 年前实现碳中和(以下简称“双碳”目标)^[1]。由于我国约 80% 大气污染物源于化石能源,故节能是减排二氧化碳最有效的技术措施。为实现“双碳”目标,石油化工、燃煤电站和天然气净化等高能耗行业,当前正在大力促进节能减排的科技成果向生产力转化。GB 17820—2018《天然气》(以下简称 GB 17820—2018)发布以来,中国石油所属有关单位为达到一类气总硫限值 20 mg/m³ 这个气质指标,系统地开展了天然气脱有机硫工艺技术的室内实验和/或工业试验,并获得了比较完整而丰富的数据。笔者认为 20 mg/m³ 这个总硫限值本身并不符合我国国情,笔者对对目前已经投入工业运行的 3 套装置所作的技术经济初步分析来看,为实现此限值而需消耗的能量

极高;恰恰与我国其它高能耗行业为实现“双碳”目标而正在努力开拓的技术发展方向背道而驰。

1 天然气净化(脱硫)行业能耗极高

我国有机硫化合物含量较高的原料天然气主要产自川渝地区的高含硫气田,如元坝气田、普光气田和罗家寨气田等,估计年产量约为 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$,见表 1。主要脱除有机硫工艺方法为采用甲基二乙醇胺(以下简称 MDEA)水溶液及以其为基础的配方型溶剂^[2]。

部分天然气净化厂的综合能耗见表 2。从表 2 可以看出:同等规模的高含硫天然气净化厂与中、低含硫天然气净化厂相比,前者的综合能耗远高于后者的综合能耗^[3];罗家寨天然气净化厂处理 $1 \times 10^4 \text{ m}^3$ 原料天然气的综合能耗约为重庆天然气净化总厂忠县分厂综合能耗的 10 倍。鉴于天然气净化(脱硫)是一个高能耗行业,笔者认为任何需要大幅度增加能耗的硫减排技术皆不可取。

表 1 国内外部分气田和净化厂的有机硫含量及其脱除工艺表

Tab. 1 Organic sulfur content of some gas fields and purification plants at home and abroad and their organic sulfur removal technologies

气田/净化厂	原料气 COS 含量/ (mg·m ⁻³)	原料气硫醇含量/ (mg·m ⁻³)	净化气总硫含量/ (mg·m ⁻³)	脱除有机硫工艺方法
元坝气田	130	20	36~50	物理化学混合溶剂
普光气田	316	24	<1	COS 加氢水解为 H ₂ S 和 CO ₂ 后,以 50% MDEA 溶液脱除
罗家寨气田	264	44	<30	物理化学混合溶剂
原川西北矿区脱硫装置	25	450	<100	物理化学混合溶剂
俄罗斯奥伦堡净化厂	—	800	≤16	新型混合胺工艺使硫醇含量降至 250 mg/m ³ 后,再用分子筛吸附工艺处理
法国拉克气田	—	1 400	140	物理化学混合溶剂

表 2 部分天然气净化厂的综合能耗表

Tab. 2 Comprehensive energy consumption of some natural gas purification plants

净化厂	H ₂ S 体积分数	CO ₂ 体积分数	综合能耗/(MJ·10 ⁻⁴ m ⁻³)	备注
罗家寨天然气净化厂	11.5%	8.0%	19 753	相当于 612 m ³ 天然气
铁山坡天然气净化厂*	15.0%	6.3%	16 233	相当于 503 m ³ 天然气
重庆天然气净化总厂忠县分厂	0.46%~0.59%	1.17%~1.33%	1 849	相当于 61.4 m ³ 天然气
重庆天然气净化总厂垫江分厂	0.2%	1.9%	3 398	相当于 113 m ³ 天然气

注:* 为前期研究估计数据。

2 MDEA 与Ⅲ型配方脱硫溶剂系列的特性

20 世纪 80 年代中期开始,中国石油西南油气田公司天然气研究院(以下简称天研院)就致力于开发具有高度节能效果的 MDEA 水溶液选吸脱硫及以其为基础的配方型溶剂系列,后者就其功能而言可分为加强选吸(Ⅰ)、脱硫脱碳(Ⅱ)和脱有机硫(Ⅲ)等三种类型^[4]。由于Ⅰ型溶剂对 H₂S 具有高度选吸性能,故能通过减少进入脱硫富液的 CO₂ 量而有效地改善硫黄回收装置的原料酸气质量,从而提高硫黄回收率并实现硫减排。对于含有机硫的原料气,目前最常用的Ⅲ型溶剂是砵胺(以下简称 Sulfinol)溶剂,包括 Sulfinol-M 和 Sulfinol-D。天研院开发的新型高效有机硫脱除溶剂 CT8-16,在保持有机硫脱除效率相同的条件下,其选吸性能略优于 Sulfinol-M 的选吸性能^[5]。

以有机硫脱除性能略优于 Sulfinol-M 溶剂的 CT8-24 溶剂(天研院研制)为例,在实验室条件下考察其有机硫脱除性能,实验结果见图 1^[6]。实验条件为:吸收压力 5 MPa,填料高度 1 m,原料气中 H₂S 摩尔分数 1%,CO₂ 摩尔分数 3%,有机硫质量浓度 120 mg/m³,其中硫醇和 COS 各占 50%。

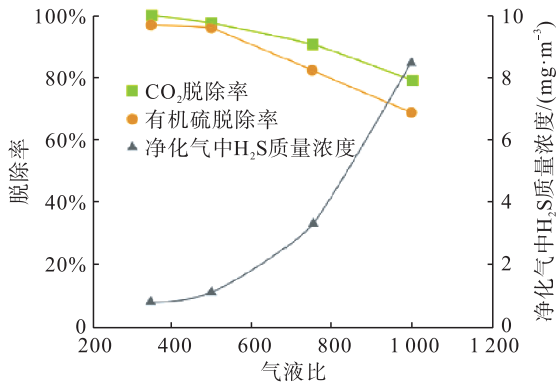


图 1 不同气液比条件下溶剂的脱硫脱碳性能曲线图

Fig. 1 Performance of solvent on sulfur and carbon removal at different gas-liquid ratio

从图 1 可以看出,如果将 MDEA 水溶液更换为 CT8-24 砵胺型溶剂,并试图以提高气液比来降低 CO₂ 共吸收率而改善回收装置酸气质量时,原料气有机硫脱除率必然大幅度下降,这是一对不可调和的矛盾。

3 渠县分厂溶剂升级前后工况对比及环境损益分析

中国石油西南油气田公司天然气净化总厂渠县分厂建有 2 套设计处理量 $150 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的脱硫装置,处理含少量有机硫、碳硫比略高于 1 的低含硫天然气,见表 3。升级改造前采用的 MDEA 水溶液选吸脱硫工艺具有较好的节能效果,再生酸气中 H₂S 含量为 50.5%,碳硫比降至 0.95。原料气所含有机硫化合物中 85% 为硫醇型硫。2019 年天研院在该厂第Ⅱ套装置上进行了 CT8-24 高效有机硫脱除溶剂脱有

机硫工业试验。结果证实,在对工艺参数适当进行调整以保持原有选吸效率及再生酸气组成基本不变的工况下,CT8-24 能将有机硫脱除效率提高至 60% 以上,从而使净化气的总硫含量指标降至 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$,见表 4。

表 3 渠县分厂主要工艺参数表

Tab. 3 Main process parameters of Quxian branch plant

项目	数值	备注
设计处理量 / (10 ⁴ · d ⁻¹)	150	建有 2 套脱硫装置
吸收塔压力 / MPa	4.0	—
吸收塔塔盘数 * / 块	16	浮阀塔盘
原料气组成		
H ₂ S / (g · m ⁻³)	14	摩尔分数 0.92%
CO ₂ / (g · m ⁻³)	42	摩尔分数 0.95%
COS / (mg · m ⁻³)	6.4	—
甲硫醇 / (mg · m ⁻³)	23.1	—
乙硫醇 / (mg · m ⁻³)	12.6	—
总有机硫 / (mg · m ⁻³)	42.1	硫醇型硫占比为 85%
再生酸气组成		
H ₂ S	50.5%	—
CO ₂	47.9%	碳硫比 0.95

注: * MDEA 选吸脱硫时实际使用的塔盘数。

表 4 两种溶剂的运行工况与有机硫脱除效率比较表

Tab. 4 Comparison of operation condition and organic sulfur removal efficient of two solvents

项目	MDEA 溶剂	CT8-24 溶剂	备注
原料气处理量 / (10 ⁴ m ³ · h ⁻¹)	6.3	6.4	—
贫液循环量 / (m ³ · h ⁻¹)	18	30	CT8-24 溶剂贫液循环量比 MDEA 溶剂贫液循环量提高 67%
使用塔盘数 / 块	16	20	—
气液比	3 500	2 133	CT8-24 溶剂气液比较 MDEA 溶剂气液比下降 37%
净化气 H ₂ S 含量 / 5 (mg · m ⁻³)	—	3	—
净化气总硫含量 / 39 (mg · m ⁻³)	—	18	—
CO ₂ 脱除率	40.0%	39.3%	—
有机硫脱除率	10.5%	60.2%	CT8-24 溶剂有机硫脱除率比 MDEA 溶剂有机硫脱除率提高约 50 个百分点
闪蒸气量 / (m ³ · h ⁻¹)	8.30	41.8	CT8-24 溶剂闪蒸气量比 MDEA 溶剂闪蒸气量增加 33.5 m ³ / h
再生酸气组成			再生酸气组成几乎不变
H ₂ S	50.5%	50.8%	
CO ₂	47.9%	46.4%	
再生酸气烃含量	0.2% ~ 0.5%	1%	在进行试验的工况下,烃损失量增加 4.3 m ³ / h

在渠县分厂脱硫装置的工况条件下,取得 1 kg 硫减排环境效益估计可能产生的能耗约 3 790 MJ,并导致碳排放量增加 37 kg,见表 5。

表 5 估计 1 kg 硫减排产生的能耗与碳排放增量表 *

Tab. 5 Estimation of energy consumption and carbon emission increment produced by 1 kg SO₂ emission reduction

项目	能耗增量 /MJ	碳排放增量 /kg
贫液循环量提高 67%	105	22.8
闪蒸气量增加约 5 倍	925	不适用
再生温度由 117 ℃ 提高至 130 ℃	2 760	14.2
合计	3 790	37.0

注: * 在渠县分厂第 II 套装置的工况下,将脱硫溶剂升级为 CT8-24 溶剂。

从表 4~5 可看出,由于溶剂升级而使净化气总硫含量从 39 mg/m³ 降到 18 mg/m³ 时,对环境损益分析的粗

略估计如下:1)净化气总硫含量降低 21 mg/m³ 取得的硫减排效益为 1.34 kg/h;2)贫液循环量提高 67% 导致能耗增加 140 MJ/h,碳排放量增加 30.6 kg/h;3)闪蒸气量增加(商品气量减少)33.5 m³/h,并导致能耗增加 1 240 MJ/h;4)再生温度由 117 ℃ 提高到 130 ℃,至少增加再生蒸汽用量 1 t/h(或燃料气用量 100 m³/h),并导致能耗增加 3 700 MJ/h,碳排放量增加 19 kg/h;5)以上述数据为基础,若在川渝地区与渠县分厂类似工况、采用 MDEA 选吸脱硫工艺的装置上实施溶剂升级,估计脱硫装置的单位能耗将从目前约 1 600 MJ/10⁴ m³(原料气)上升至约 2 400 MJ/10⁴ m³(原料气),能耗增幅达 50%。

假定将总硫限值规定为 50 mg/m³,则渠县分厂不需任何改造即可达到总硫限值指标。

4 CT8-24 溶剂在引进分厂的工业应用试验

在重庆天然气净化总厂引进分厂的第 III 列装置上进行 CT8-24 溶剂工业应用试验,其工艺流程见图 2^[7]。

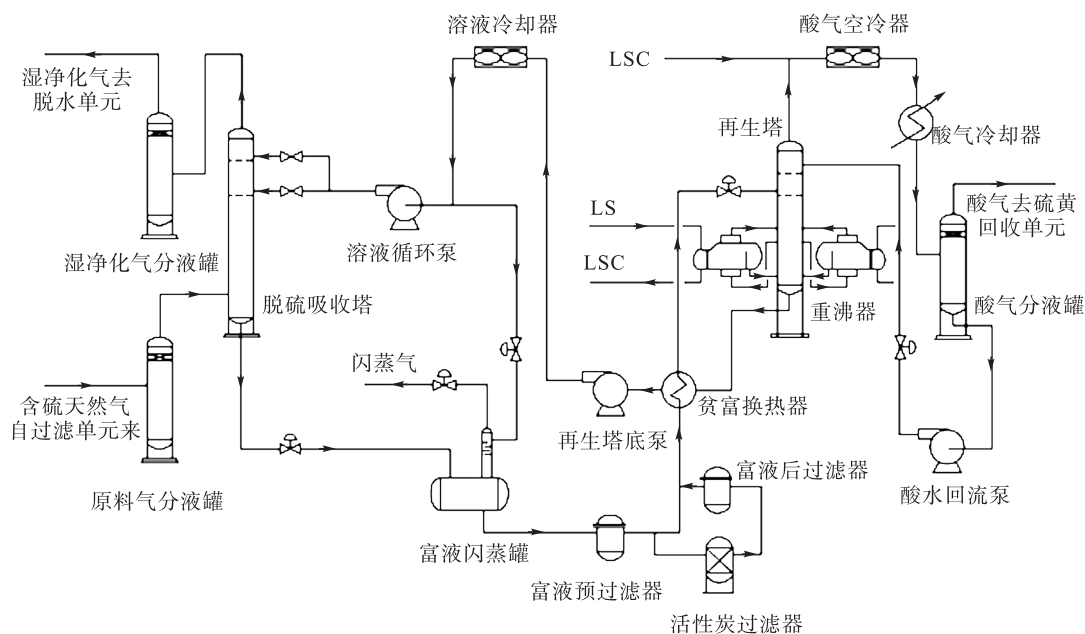


图 2 引进分厂脱硫装置工艺流程图

Fig. 2 Process of desulfurization facilities of Yinjin branch plant

该脱硫装置设计处理量为 400×10^4 m³/d,1980 年 12 月建成投产。当时该装置处理的原料气中 H₂S 体积分数为 4.0%~5.0%,有机硫含量为 1 000~1 200 mg/m³。此后,随着原料气气质变化,该装置曾多次进行技术改造。在本次技术改造前,该装置采用 MDEA 水溶液处理低含硫天然气,吸收塔贫液入口设置在 14 层和 20 层塔盘处以调节 CO₂ 脱除率。

工业试验取得了丰硕成果,不同工况下 CT8-24 溶剂的吸收性能见表 6,并据此总结出使净化气中 H₂S 质量

浓度稳定低于 6 mg/m³ 的较理想工况条件:在处理量不大于 260×10^4 m³/d 时,溶液循环量应为 68~70 m³/h,脱硫溶液中水含量为 18%~20%。

尽管工业试验非常成功,但若假定在 GB 17820—2018 中将一类气总硫限值规定为 50 mg/m³,则上述溶剂升级及其相应的一系列技术改造措施均可不必进行,且 MDEA 水溶液选吸脱硫的操作成本也远低于砷胺溶剂的操作成本。

表 6 不同工况下 CT8-24 溶剂的吸收性能表

Tab. 6 Absorption performance of CT8-24 at different working conditions

原料气流量 / ($10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	溶液循环量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	原料气			产品气			
		$\text{H}_2\text{S} /$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{CO}_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	总有机硫 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{H}_2\text{S} /$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	CO_2	总有机硫 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	总硫 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
222.4	69.3	9.61	47.80	31.17	2.56	1.22%	13.91	16.32
246.2	69.0	9.82	48.47	27.64	0.81	1.23%	13.10	13.86
242.9	68.7	9.37	50.33	28.62	1.55	1.27%	13.06	14.52
248.3	68.8	8.70	46.45	28.49	1.67	1.27%	12.99	14.56
249.4	68.5	8.85	46.74	28.52	1.99	1.26%	12.80	14.67
260.7	68.8	8.88	42.60	29.62	2.20	1.19%	14.53	16.60
263.0	68.4	9.55	49.46	28.02	2.70	1.32%	13.55	16.09
255.7	68.8	7.58	48.89	29.02	2.23	1.40%	13.74	15.84
268.0	68.3	9.83	47.28	26.40	5.02	1.38%	12.27	17.00
278.6	69.9	8.93	48.82	28.41	4.22	1.31%	13.60	17.57
277.2	68.5	9.32	48.10	26.15	5.33	1.35%	12.91	17.93
277.1	70.8	9.26	47.46	27.55	3.70	1.34%	12.87	16.35

5 万州分厂总硫限值 $20 \text{ mg} / \text{m}^3$ 达标方案

重庆天然气净化总厂万州分厂的原料气中有机硫的质量浓度目前已经上升至约 $186 \text{ mg} / \text{m}^3$; 且宣汉天然气净化厂和中国石化普光天然气净化厂(以下简称普光厂)原料气中有机硫质量浓度均较高, 达到 $300 \text{ mg} / \text{m}^3$ 以上。

2009 年投产的万州分厂装置规模为 $200 \times 10^4 \text{ m}^3 / \text{d}$, 原料气来自高峰场气田和云安厂气田, 2009 年其原料气与产品气的组成见表 7^[8]。脱硫装置采用 MDEA 水溶液, 处理后产品气中总硫含量约 $80 \text{ mg} / \text{m}^3$ 。随着万州区块高含硫天然气井的投产, 2020 年原料气中 H_2S 含量上升至 $77 \text{ g} / \text{m}^3$, 因潜硫量达到硫黄回收装置处理负荷上限, 只能将原料气处理量降到 $130 \times 10^4 \sim 170 \times 10^4 \text{ m}^3 / \text{d}$ 。经研究分析, 最终确定万州分厂总硫限值 $20 \text{ mg} / \text{m}^3$ 的达

标方案为: 脱硫单元采用 MDEA 水溶液脱硫 + COS 水解 + 高效有机硫脱除工艺, 改造后的工艺流程见图 3。

表 7 万州分厂原料气和产品气的组成表 *

Tab. 7 Compositions of feed gas and product gas of Wanzhou branch plant

项目	原料气中含量	产品气中含量
H_2S	$75.93 \text{ g} / \text{m}^3$	$2.85 \text{ mg} / \text{m}^3$
CO_2	$141.98 \text{ g} / \text{m}^3$	$45.67 \text{ g} / \text{m}^3$
COS	$79.93 \text{ mg} / \text{m}^3$	$52.79 \text{ mg} / \text{m}^3$
CH_3SH	$30.72 \text{ mg} / \text{m}^3$	$24.39 \text{ mg} / \text{m}^3$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$4.16 \text{ mg} / \text{m}^3$	$4.64 \text{ mg} / \text{m}^3$

注: * 10 d 取样数据的平均值。

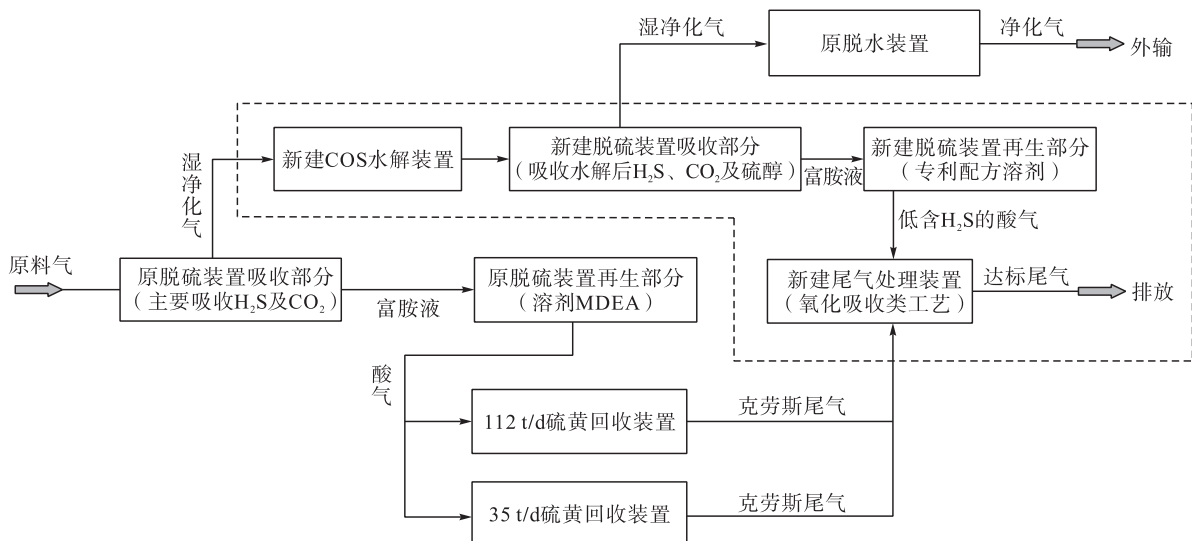


图 3 万州分厂商品气升级改造工艺流程示意图

Fig. 3 Upgraded process of production plant of Wanzhou branch plant

6 COS 组分水解催化剂 CT6-16

目前,市场供应的油气工业上常用的 COS 组分水解催化剂大多以氧化铝为载体,通过一次或多次负载碱金属、碱土金属而制成,其外观见图 4。催化剂 CT6-16 实验



图 4 COS 组分水解催化剂外观照片

Fig. 4 Photo of COS hydrolysis catalyst

表 8 实验室样品与国外同类产品样品的物性参数对比表

Tab. 8 Physical parameters comparison of laboratory sample and sample of the same overseas product

催化剂类型	外观	直径 /mm	堆密度 / ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容 / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm	抗压碎力强度 / ($\text{N} \cdot \text{颗}^{-1}$)	磨耗
实验室催化剂样品	球形	3 ~ 5	0.75	285	0.35	4.36	128	0.4%
国外同类型样品	球形	2.00 ~ 4.75	0.65 ~ 0.75	> 160	0.43	4.32	60 ~ 105	0.5%

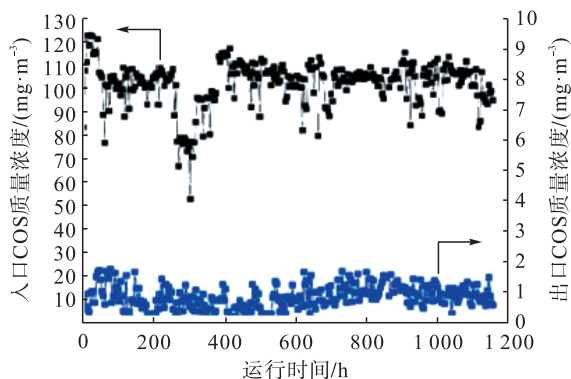


图 5 水解中试装置反应器出入口 COS 质量浓度图

Fig. 5 COS mass concentration at inlet and outlet of hydrolysis reactor pilot-plant

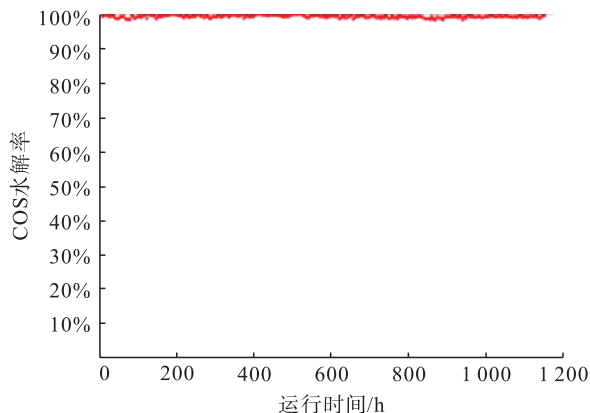


图 6 1 200 h 寿命试验中 COS 的水解率图

Fig. 6 COS hydrolysis rates in 1 200 h long-run test

室制备样品与国外同类样品的物性参数对比见表 8。

天研院按万州分厂达标方案要求,对 COS 组分的水解工艺及其配套催化剂 CT6-16 开展了全面研究,并取得了丰硕成果^[9]。对实验室及中试放大生产的催化剂研究结果表明,各项性能指标均达到国外同类催化剂的水平^[8]。

2020 年在万州分厂建设了 1 套处理量为 6 000 m^3/d 的 COS 水解中试装置,其催化剂装填量为 47 L,试验结果见图 5 ~ 6。现场 2 000 h 连续运转试验结果表明,在反应温度 90 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$,空速 2 000 ~ 6 000 h^{-1} 的工况下,湿净化气经催化剂 CT6-16 处理后,产品气中 COS 质量浓度小于 2 mg/m^3 ,COS 水解率大于 99%。

7 对天然气中 COS 脱除工艺的技术经济分析

综合分析近年来文献中的有关报导,对从天然气中脱除 COS 组分工艺技术的进展归纳出如下认识^[10]。

1) 砵胺类溶剂对硫醇和 COS 均有较高的脱除效率,但存在价格昂贵、对烃类溶解度较高、对 COS 的脱除效率不及硫醇对 COS 的脱除效率等缺陷,大多应用于硫醇含量较高(> 300 mg/m^3) 的原料气,一般不用于原料天然气中 COS 的脱除。

2) MDEA 水溶液脱除 COS 的效率为 10% ~ 20%;而对硫醇的脱除率几乎为零。一乙醇胺(MEA) 与有机硫化物反应会生成一系列很难再生的化学降解产物,故不能应用于从天然气中脱除有机硫化物。二乙醇胺(DEA) 水溶液对硫醇有一定脱除能力,但也存在溶剂降解问题,故通常仅作为活化剂应用于活化 MDEA 溶剂。以二异丙醇胺(DIPA) 为脱硫溶剂的 Adip 法特点是在全部脱除 H_2S 的同时,仅部分脱除 CO_2 ,且能有效地脱除原料气中的 COS,故在欧洲的炼厂中此法被广泛应用于脱除干气及液态烃中的有机硫。

3) 德国 BASF 公司于 1990 年代成功开发出一种新型的活化 MDEA 溶剂,其中加有特殊的添加剂可将天然气中 COS 脱除率提高至 50% ~ 60%,而 CO_2 脱除率(共吸收率)可控制在 50% 左右,且烃类在溶剂(水溶液)中

的溶解度不太高,故此类溶剂较适合应用于原料气中重烃含量较高而 COS 含量不太高的场合,见图 7。如果以合适的活化 MDEA 溶剂处理万州分厂(总硫含量不超过 200 mg/m^3)的原料气,可以将商品气总硫含量控制在小于 100 mg/m^3 的水平,则该厂可通过简单的溶剂升级而实现二类气总硫达标。

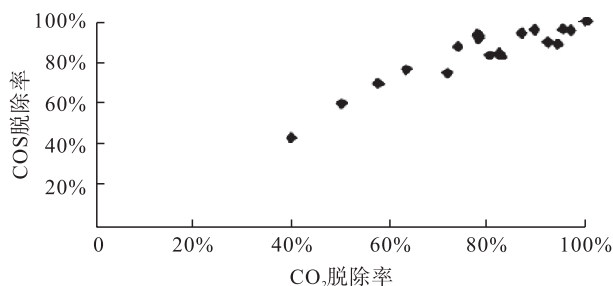


图 7 活化 MDEA 溶剂脱除 COS 与 CO_2 的关系图

Fig. 7 COS and CO_2 removal efficiency relationship of activated MDEA solvent

4) 对于 COS 含量较高的原料气,如果因 MDEA 水溶液对其脱除效率不够高而导致总硫净化度不能达标时,可采用先将 COS 水解为 H_2S 和 CO_2 ,然后再行脱除的所谓“1+1”有机硫脱除工艺。后者包括多种不同工艺技术的组合,通常是一类过程复杂、能耗极高的工艺,仅应用于特殊情况。

普光厂处理的原料气中 H_2S 摩尔分数 0.141, CO_2 摩尔分数 0.086,有机硫含量 340.6 mg/m^3 (其中 COS 含量 316.3 mg/m^3 ,硫醇含量 24.4 mg/m^3)。处理此类原料气不仅要求溶剂具有良好的 COS 脱除效率,同时要求其有合适的选吸能力,故只能采用“1+1”(MDEA 水溶液粗脱 + COS 气相水解转化器 + MDEA 水溶液精脱)这类特殊的处理工艺。普光厂 COS 水解转化器操作温度为 $121 \sim 129^\circ\text{C}$,有机硫水解(脱除)率可达 99% 以上,见表 9^[11]。

表 9 不同温度下 COS 水解(脱除)率表

Tab. 9 COS hydrolysis(remove) rates at different temperatures

温度 / $^\circ\text{C}$	反应器入口 COS 含量	反应器出口 COS 含量	COS 脱 除率	净化气中 COS 含 量/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
115	0.017 0%	0.000 6%	96.47%	3.11
118	0.019 3%	0.000 3%	98.45%	2.54
121	0.016 4%	0.000 1%	99.39%	1.33
124	0.014 7%	0.000 0%	99.99%	0.11
126	0.016 8%	0.000 1%	99.40%	0.68
129	0.018 8%	0.000 1%	99.47%	0.98
132	0.019 8%	0.000 2%	99.00%	0.98

“1+1”(气相水解)COS 脱除工艺的典型流程见图 8。如图 8 所示,原料气进入一级主吸收塔下部进行粗脱并经水洗塔洗涤后,进入 COS 水解转化反应器。在反应器中

99% 以上的 COS 水解而转化为 H_2S 和 CO_2 ,随后进入二级主吸收塔进行精脱,通常在进行选吸脱硫的同时,净化气中 COS 的体积分数可降到 1×10^{-6} 的水平^[10]。

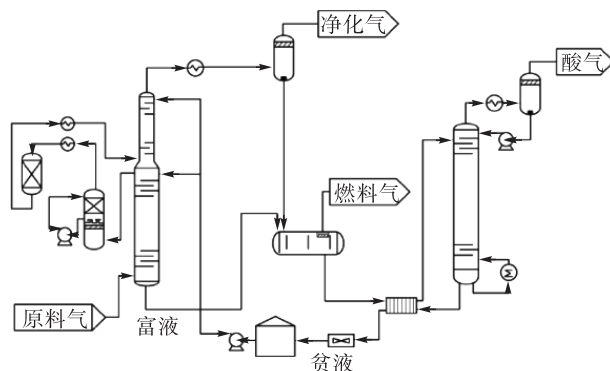


图 8 “1+1”(气相水解)COS 脱除工艺的典型流程图

Fig. 8 Typical process of “1+1” COS removal technology (hydrolysis in gas phase)

从图 8 可看出:在 COS 水解转化过程中,经一级主吸收塔粗脱的原料气需要升温至约 125°C 后再进入水解反应器;而水解反应器的过程气又需要降到较低的温度后才能进入第二主吸收塔精脱以保证选吸(脱硫)效率,故实施此工艺的能耗极高,必须采取有效的节能降耗措施。

普光厂采用的常规 MDEA 溶剂串级吸收和联合再生的节能型流程见图 9^[11]。由于脱硫单元和后续的尾气处理单元均采用 MDEA 溶剂脱硫,而尾气处理单元半富液中的 H_2S 含量甚低,因而可将尾气选吸脱硫塔底排出的半富液送至脱硫单元一级主吸收塔串级使用,从而提高溶剂的使用效率和降低胺液总循环量。同时,由于脱硫装置与尾气选吸脱硫装置共用 1 套(富)胺液再生系统,既减少了设备投资,也降低了再生能耗和操作费用。据文献报导,此类节能型串级流程与单独设置流程相比,设备投资可减少 15%,热能消耗可减少 32%^[10]。

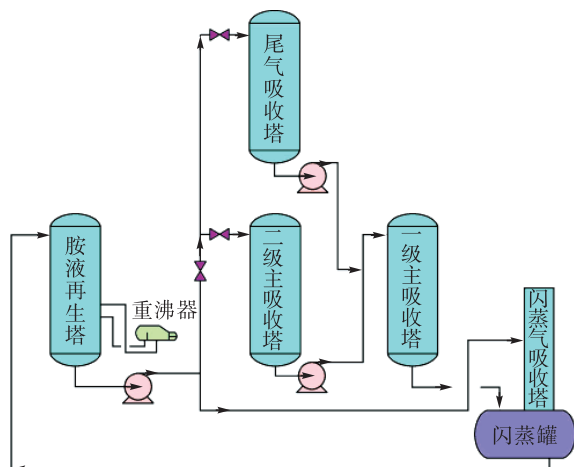


图 9 MDEA 溶剂串级吸收和联合再生的节能型流程示意图

Fig. 9 Process of cascade absorption and joint regeneration

8 结论

通过对近年来进行的现场调查、试验研究与工业实践结果的分析总结,笔者认为:

1) 强制性国家标准 GB 17820—2018 将一类气总硫限值从 60 mg/m^3 降到 20 mg/m^3 的规定既无根据,也无必要,且在技术经济指标合理的前提下无实现可能。GB 17820—2012《天然气》中将二类气总硫限值规定为 200 mg/m^3 确实偏高,但降至 100 mg/m^3 未必合适。

2) 为实现总硫限值降到 20 mg/m^3 这个不符合中国国情的气质指标,当前正在积极开展试验(或已经投入工业应用)的,仍然是以醇胺法、砒胺法和/或“1+1”工艺方法为代表的脱有机硫工艺,实质上并无新的技术进步,纯粹是以极不合理的高能耗换取少量硫减排。此举恰恰与中国其它高能耗行业为完成“双碳”目标而正在努力开拓的技术发展方向背道而驰。

3) 天然气作为清洁高效的低碳化石能源,在中国近期能源转型过程中肩负着重要的使命,故任何以大幅度增加能耗为代价的硫减排技术措施,对天然气工业协调稳定发展带来的负面影响不可低估。

4) 鉴于以上认识,建议修订 GB 17820—2018,并将一类气的总硫限值规定为 50 mg/m^3 ,二类气总硫限值规定为 150 mg/m^3 。

参考文献:

- [1] 周淑慧,王 军,梁 严. 碳中和背景下中国“十四五”天然气行业发展[J]. 天然气工业,2021,41(2):171-182.
ZHOU Shuhui, WANG Jun, LIANG Yan. Development of China's natural gas industry during the 14th Five-Year Plan in the background of carbon neutrality [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41 (2): 171-182.
- [2] 顾晓峰,王日生,陈康良. 天然气净化工艺技术进展[M]. 北京:石油工业出版社,2019.
GU Xiaofeng, WANG Risheng, CHEN Gengliang. Progress of natural gas purification technology [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2019.
- [3] 陈康良. 对商品天然气总硫含量限值的认识[J]. 天然气与石油,2020,38(3):23-28.
CHEN Gengliang. Understanding the maximum allowable total sulphur content of commodity natural gas [J]. Natural Gas and Oil, 2020, 38 (3): 23-28.
- [4] 陈康良,朱利凯. 天然气处理与加工工艺原理及技术进展[M]. 北京:石油工业出版社,2010.
CHEN Gengliang, ZHU Likai. Principal and technical progress of natural gas process [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2010.
- [5] 何金龙,杨春生,常宏岗,等. 位阻胺选择性脱硫配方溶剂(CT8-16)脱除天然气中 H_2S 、 CO_2 现场应用试验[J]. 石油与天然气化工,2010,39(6):487-490.
HE Jinlong, YANG Chunsheng, CHANG Honggang, et al. Field application of sterical hindrance amine formula sweetening solvent (CT8-16) on selective removal of H_2S and CO_2 from natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2010, 39 (6): 487-490.
- [6] 刘 可,杨 安,杨超越,等. 高效有机硫脱除溶剂研发及性能考察[J]. 石油与天然气化工,2020,49(2):1-7.
LIU Ke, YANG An, YANG Chaoyue, et al. Development and performance investigation of high efficient organic sulfide removal solvent [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49 (2): 1-7.
- [7] 杨超越,易 铎,刘 可,等. 高效有机硫脱除溶剂 CT8-24 的工业应用[J]. 化工进展,2020,39(8):3371-3379.
YANG Chaoyue, YI Hua, LIU Ke, et al. Industrial application of efficient organic sulfur removal solvent CT8-24 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (8): 3371-3379.
- [8] 刘宗社,胡 超,王小强,等. 万州分厂商品天然气总硫达标技术研究[J]. 石油与天然气化工,2021,50(2):1-8.
LIU Zongshe, HU Chao, WANG Xiaoqiang, et al. Research on the technology of total sulfur content up to the standard of commercial natural gas in Wanzhou natural gas purification plant [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50 (2): 1-8.
- [9] 刘宗社,李金金,陈昌介,等. 天然气中有机硫固定床转化催化剂的研究[J]. 石油与天然气化工,2020,49(4):14-21.
LIU Zongshe, LI Jinjin, CHEN Changjie, et al. Study on fixed bed conversion catalyst for organic sulfur in natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49 (4): 14-21.
- [10] 陈康良. 天然气脱 COS 工艺技术进展评述[J]. 天然气与石油,2019,37(4):32-37.
CHEN Gengliang. Review on technical progress of COS removal technology of natural gas [J]. Natural Gas and Oil, 2019, 37 (4): 32-37.
- [11] 吴基荣,毛艳红. 高含硫天然气净化新工艺在普光气田的应用[J]. 天然气工业,2011,31(5):99-102.
WU Jirong, MAO Yanhong. Application of new technologies on high- H_2S gas conditioning in the Puguang gas field [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31 (5): 99-102.