

Desulfuration and decarbonization coupling acid gas enrichment process

Huimin LIU^{1*}, Lin ZHU¹, Chenyang YU², Wenhao CAO³, Jianliang CHEN³

1. School of Chemical and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China

2. China Petroleum Engineering & Construction Beijing Company, Beijing 100089, China

3. China Petroleum Engineering & Construction Southwest Company, Chengdu, Sichuan 610041, China

Abstract: Desulfuration and decarbonization coupling acid gas enrichment was posed an advancing and promising process for sour natural gas with high carbon/sulfur ratio. Though an example of high carbon/sulfur ratio sour natural gas, the PROMAX and AMISIM were used to simulate the process and analyze the parameters. The results showed that the flow rate of flash gas, tail gas from 2nd absorber and the H₂S concentration of acid gas was higher and the energy consumption was lower than traditional process at the flash pressure of 300 kPa and the temperature of 118 °C. Also, the new process not only was satisfied with the specification of sales gas but also enriched the H₂S concentration of acid gas from 20.65vol% to 30.16vol%, which can enhance the stability operation, decrease the investment and the operating cost.

Key words: carbon/sulfur ratio; desulfurization & decarbonization; sour natural gas enrichment; the second stage flash; the second stage absorption; energy efficiency

耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺

刘慧敏^{1*}, 诸林¹, 郁辰阳², 曹文浩³, 陈建良³

1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500

2. 中国石油工程建设北京分公司, 北京 100089

3. 中国石油工程建设西南分公司, 四川 成都 61004

摘要: 针对高碳硫比的酸性天然气的净化, 提出了一种耦合酸气提浓的脱硫脱碳新工艺. 以某高碳硫比原料气为例, 采用PROMAX和AMISIM模拟软件进行工艺模拟和参数分析. 结果表明, 二级闪蒸压力为300 kPa、闪蒸温度为118 °C时, 闪蒸气量和二次吸收塔顶的尾气量均较大, 再生后的酸气浓度较高, 能耗比常规工艺低. 该工艺在满足产品质量要求的同时能将再生后的酸气浓度由20.65vol%提升至30.16vol%, 提高了天然气处理单元操作的稳定性, 降低了一次性投资和操作运行成本.

关键词: 碳硫比; 脱硫脱碳; 酸气提浓; 二级闪蒸; 二次吸收; 节能降耗

中图分类号: TE645 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)04-0879-07

1 前言

天然气作为一种清洁能源, 其开发和利用已受到全球关注. 我国天然气可采总量为 $(1.4\sim 2.2)\times 10^{12}$ m³, 产量接近 7×10^{10} m³, 其中1/3以上含酸性组分^[1-3]. 酸性组分

不仅在开采、处理和储运过程中腐蚀设备和管道, 还对环境造成严重影响. 我国天然气已被列为清洁能源优先发展, 天然气质量标准对天然气中酸性组分含量的限制也日趋严格^[4,5]. 因此必须将酸性天然气中的酸性组分脱除到一定程度以满足商品气质量标准.

收稿: 2018-02-06, 修回: 2018-04-15, 网络发表: 2018-06-07, Received: 2018-02-06, Revised: 2018-04-15, Published online: 2018-06-07
* Int 刘慧敏(1979-), 女, 四川省眉山市人, 博士研究生, 高级工程师, 油气加工专业, E-mail: liuhuimin@cnpc.cnpc.cn.

引用格式: 刘慧敏, 诸林, 郁辰阳, 等. 耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺. 过程工程学报, 2018, 18(4): 879-885.

Liu H M, Zhu L, Yu C Y, et al. Desulfuration and decarbonization coupling acid gas enrichment process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 879-885, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218136.

目前,天然气工业中广泛采用的脱硫脱碳方法主要有甲基二乙醇胺(MDEA)法、砵胺法、干法脱硫等. 研究^[6,7]表明,脱硫脱碳单元和酸气提浓单元的能耗占含硫天然气净化厂总能耗的比例超过 50%,属于高耗能单元.

常规的 MDEA 脱硫脱碳工艺通常由吸收、闪蒸及再生部分组成,其工艺流程如图 1 所示. 从上游来的酸性天然气首先进入入口分离器,分离出液相和固体杂质后从吸收塔下部入塔,在塔内与自上而下的 MDEA 贫液逆流接触,气体中几乎所有的 H_2S 和绝大部分 CO_2 被胺液吸收脱除,净化气从吸收塔顶部流出;吸收了酸

气的富胺液从吸收塔底部引出,降压后进入闪蒸罐,闪蒸出部分溶解的烃类气体,闪蒸罐底部抽出的富液经贫/富液换热器与再生塔底来的贫液换热,升温后进入再生塔上部,自上而下流动,与塔内自下而上的蒸汽逆流接触,上升蒸汽提出富液中的 H_2S 和 CO_2 气体. 热贫胺液自再生塔底部引出,经贫/富液换热器后送到低压贫液泵升压,再经贫液空冷器和贫液后冷却器冷却,冷却后的贫胺液进入溶液过滤器,除去杂质后的贫胺液少部分流回闪蒸塔,其余部分经贫液循环泵升压后,送至吸收塔,完成整个溶剂系统的循环^[8-10].

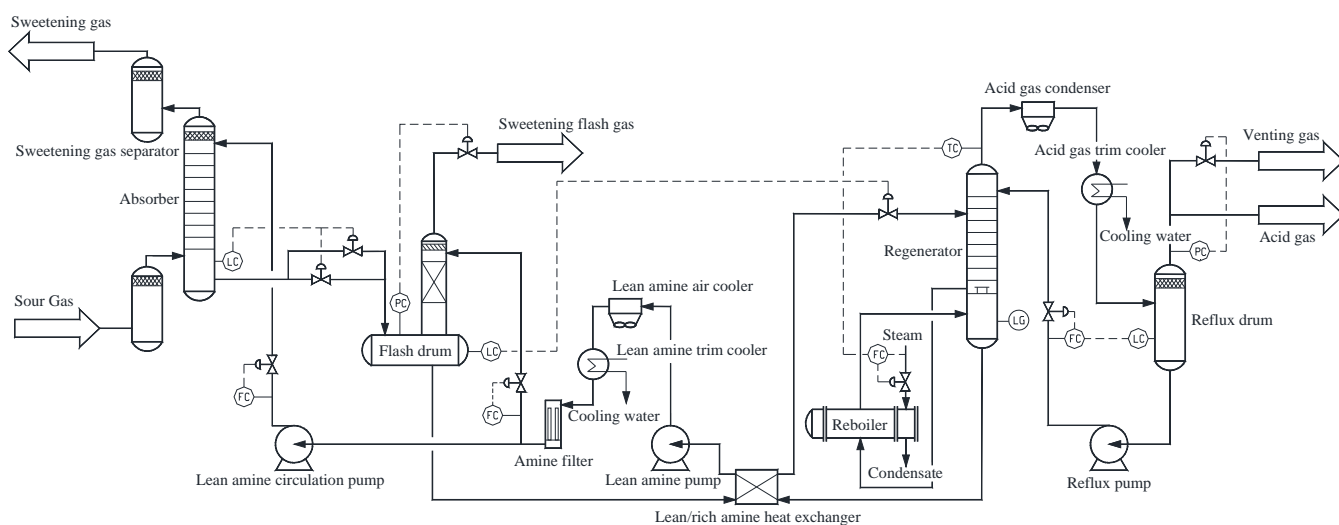


图 1 传统 MDEA 脱硫脱碳的工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of desulfurization and de-hydrocarbon traditional MDEA process

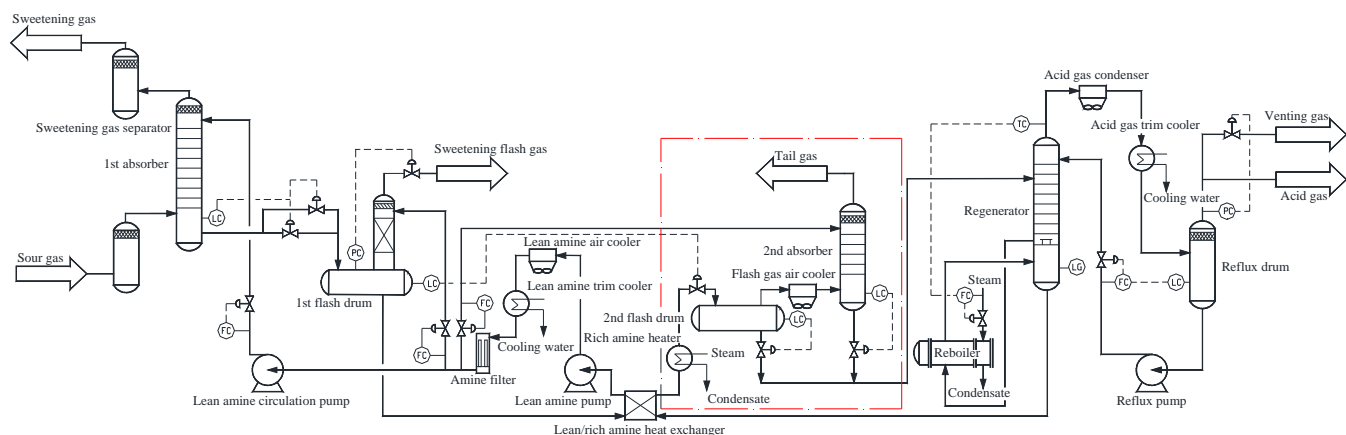


图 2 耦合酸气提浓的 MDEA 脱硫脱碳工艺流程

Fig.2 Schematic diagram of desulfurization & de-hydrocarbon coupling with sour natural gas enrichment MDEA process

对于高碳硫比的酸性天然气,传统的湿法脱硫工艺存在以下缺点:(1) 碳硫比较高时,脱除天然气中的 H_2S 为满足 GB17820《天然气》的要求,其中的 CO_2 脱除量较大,溶剂负荷较高,再生后气量较多,溶剂再生能耗高;(2) 再生后酸气中 H_2S 浓度若低于 20vol%

需增设提浓装置,增加了一次性投资及操作运行成本;(3) 如果处理规模较大,会造成再生后进入硫磺回收单元的气量大,回收装置的尺寸和运行费用高.

传统的酸气提浓工艺通常采用 MDEA 溶剂对再生后的酸气再次选择性吸收,提高进入硫磺回收单元的酸

气中的 H_2S 浓度,相当于一套完整的低压脱硫单元^[11,12]. 鲁奇公司改进的低温甲醇吸收工艺和林德公司的常温气提工艺也可用于提高酸气中的 H_2S 浓度,但一次性投资和操作费用均高于常规工艺^[9].

基于高碳硫比酸性天然气的条件,本工作在常规的脱硫脱碳工艺的基础上,在富液闪蒸后增加二级闪蒸和二次吸收工艺提升酸气中 H_2S 的浓度,得到一种新工艺—耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺,流程如图 2 所示. 原理是将经过一级闪蒸的富胺液加热降压后进入二级闪蒸罐,将富胺液中的大部分 CO_2 和少部分 H_2S 闪蒸分离后进入二次吸收塔,低压下对闪蒸气进行选择性吸收,可脱除几乎所有的 H_2S ,脱除 H_2S 后的闪蒸气经硫磺回收单元的尾气焚烧炉焚烧后排放,与常规工艺的不同之处见图 2 长点划线框内.

2 耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺敏感性参数分析

本实验选用的高碳硫比酸性天然气参数及组成见表 1 和 2,可知原料气碳硫体积比为 4.5,产品气要求 H_2S 浓度 $\leq 5\text{ mg/m}^3$, CO_2 浓度 $\leq 2\text{ vol\%}$. 采用 PROMAX

和 AMSIM 模拟软件,选用 Peng-Robinson 状态方程和 Kent-Eisenberg Model 数学模型对工艺进行模拟^[13,14],流程如图 3 所示.

表 1 原料天然气参数
Table 1 Parameters of raw gas

Parameter	Value
Mole flow rate/(kmol/h)	13857
Mass flow rate/(kg/h)	277544
Volume flow rate/(Nm ³ /h)	800×10^4
Pressure/kPa	5900
Temperature/℃	26

表 2 原料天然气的组成
Table 2 Composotions of raw gas

Component	Content/vol%
C ₁	79.5886
C ₂	1.2119
C ₃	0.2400
nC ₄	0.0701
iC ₅	0.0401
nC ₅	0.0301
nC ₆	0.0402
nC ₇	0.0701
CO ₂	7.7314
N ₂	9.1832
H ₂ O	0.0567
H ₂ S	1.7181

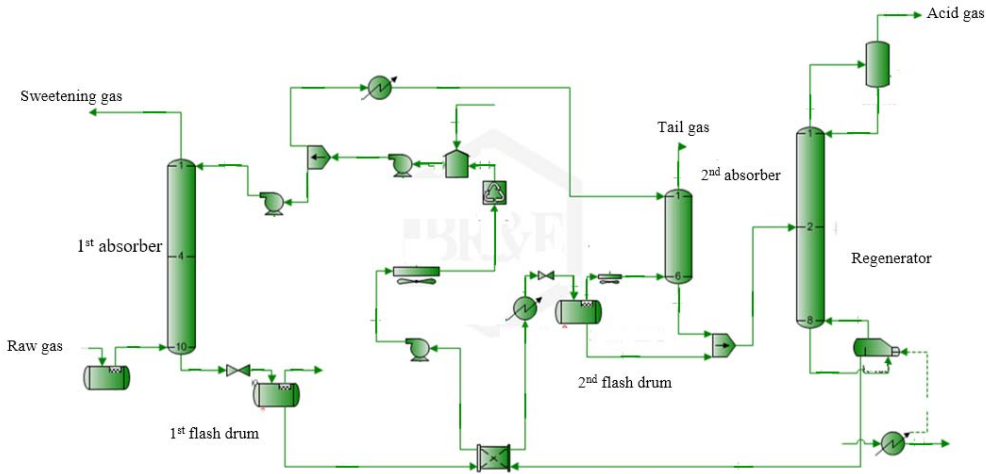


图 3 基于 PROMAX 模拟的耦合酸气提浓 MDEA 脱硫脱碳工艺流程
Fig.3 Simulation of desulfurization & de-hydrocarbon coupling with sour natural gas enrichment MDEA process based on PROMAX software

根据原料气参数及产品气要求,采用 MDEA 湿法脱硫工艺,按照 MDEA 溶液循环量计算公式^[15],确定脱硫脱碳主吸收塔的溶剂循环量为 $484\text{ m}^3/\text{h}$.

流程中二级闪蒸是关键部分,闪蒸是一种平衡蒸馏过程,闪蒸温度和压力是闪蒸过程的关键参数^[16-18].

3 结果与讨论

3.1 二级闪蒸温度的影响

根据一级闪蒸罐和胺液再生塔的操作压力,假设二

级闪蒸罐操作压力为 0.3 MPa ,在 $70\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 范围对其进行敏感性分析. 图 4 为二级闪蒸罐顶部出口气相中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸温度的变化,由于从吸收塔底出来的富胺液温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$,因此 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 表示常规工艺. 由图可以看出, H_2S 浓度随温度上升而缓慢增加, CO_2 浓度则直线增加, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后下降.

图 5 为二次吸收塔顶部出口气相中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸温度的变化. 可以看出,二次吸收塔顶部的尾气中 H_2S 含量均不大于 $26\times 10^{-6}(\text{vol})$,而 CO_2 浓度由

70℃时的 89vol% 上升到 120℃时的 98vol%。

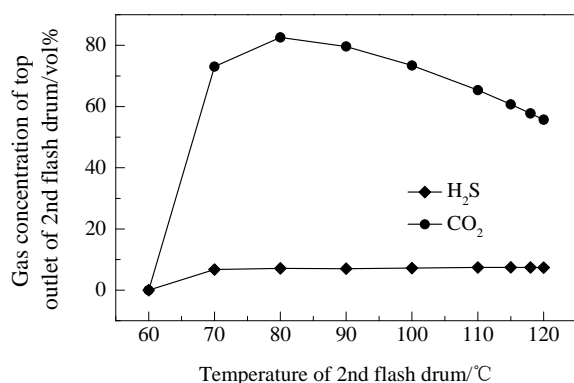


图 4 二级闪蒸罐顶部出口气相中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸温度的变化

Fig.4 Variation of H_2S and CO_2 concentrations in top outlet of 2nd flash drum with flash temperature

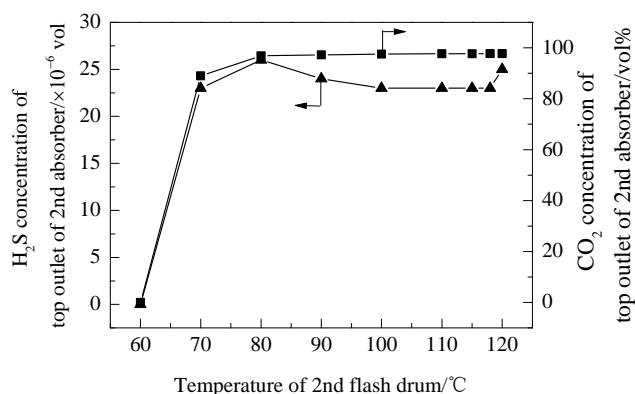


图 5 二次吸收塔顶部出口气相中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸温度的变化

Fig.5 Variation of H_2S and CO_2 concentration of top outlet of 2nd absorber with flash temperature

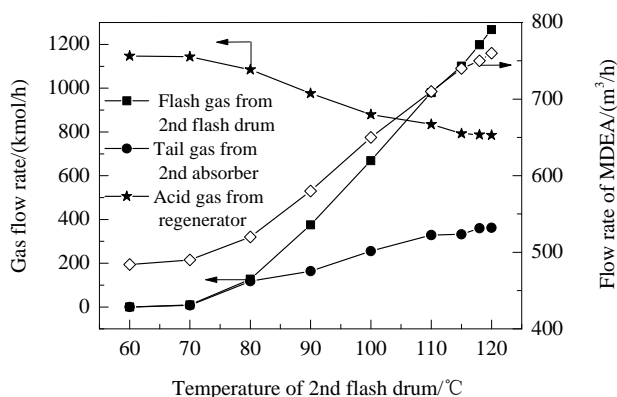


图 6 二级闪蒸罐出口气相、二次吸收塔出口气相和再生塔顶酸气流量及 MDEA 溶液循环量随闪蒸温度的变化

Fig.6 Variation of flow rates of flash gas from 2nd flash drum, tail gas from 2nd absorber, acid gas from regenerator and MDEA flow rate with flash temperature

图 6 为二级闪蒸罐出口气相流量、二次吸收塔顶出口尾气流量、再生塔顶酸气流量及 MDEA 循环量随闪蒸温度的变化。可以看出，二级闪蒸罐出口气相流量和二次吸收塔出口尾气流量及 MDEA 循环量均随闪蒸温度上升呈线性增加，其中二次吸收塔顶的尾气流量由 7 kmol/h 上升到 346.12 kmol/h，在二级闪蒸罐中闪蒸出的部分 CO_2 已从吸收塔顶排出。再生塔后的酸气流量随闪蒸温度上升而降低，由 1144 kmol/h 降至 785 kmol/h，降低了进入硫磺回收单元的酸气流量。

图 7 为再生后的酸气浓度随闪蒸温度的变化。可以看出， CO_2 浓度随温度升高而缓慢降低， H_2S 浓度随温度升高而升高，由 20.65vol% 上升到 30.26vol%。

综上所述，经过二级闪蒸及二次吸收，酸气中 H_2S 浓度提升，而酸气流量降低。

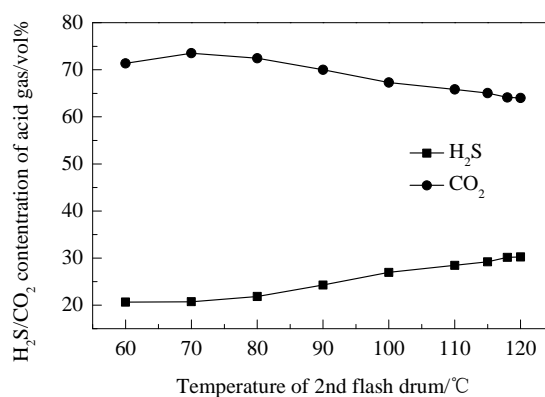


图 7 再生塔酸气中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸温度的变化

Fig.7 Variation of concentrations of H_2S and CO_2 in acid gas from regenerator with flash temperature

3.2 二级闪蒸压力的影响

基于温度的敏感性分析结果，考虑到 MDEA 溶液的物理性质及下游硫磺回收单元的平稳运行，选取 118℃为二级闪蒸温度，对二级闪蒸压力进行敏感性分析^[19]。图 8 为二级闪蒸罐顶部出口气相中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸压力的变化。可以看出， H_2S 浓度随压力变化较小， CO_2 浓度随压力升高而升高。

图 9 为二级闪蒸罐出口、二次吸收塔出口气体流量及再生塔顶酸气量随闪蒸压力的变化。可以看出，随压力升高，闪蒸气量由 1375 kmol/h 降至 992 kmol/h，二次吸收塔顶的气量由 380 kmol/h 降至 280 kmol/h；再生后的酸气量由 751 kmol/h 缓慢升至 851 kmol/h。

图 10 为再生塔顶酸气中 H_2S 和 CO_2 浓度随闪蒸压力的变化，随压力升高，酸气中的 CO_2 浓度缓慢升高， H_2S 浓度缓慢下降。

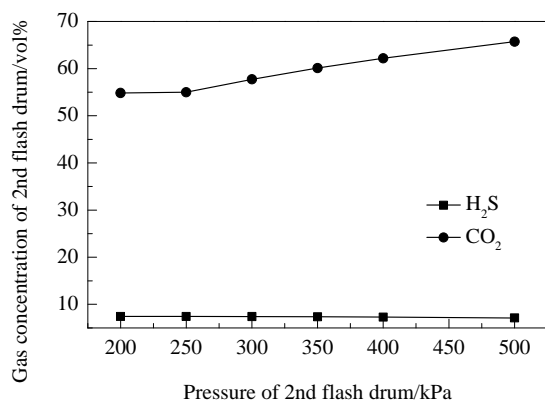


图8 二级闪蒸罐顶部出口气相中 H₂S 和 CO₂ 浓度随闪蒸压力的变化

Fig.8 Variation of H₂S and CO₂ concentrations of top outlet of 2nd flash drum with flash pressure

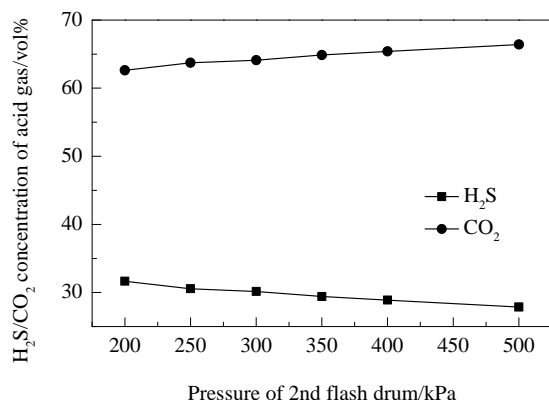


图10 再生塔酸气中 H₂S 和 CO₂ 浓度随闪蒸压力的变化

Fig.10 Variation of concentrations of H₂S and CO₂ in acid gas from regenerator with flash pressure

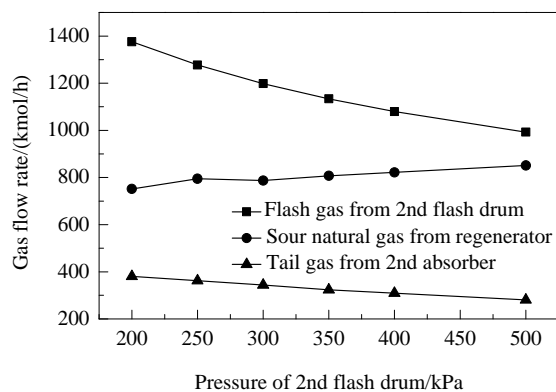


图9 二级闪蒸罐出口、二次吸收塔出口气体流量及再生塔酸气流量随闪蒸压力的变化

Fig.9 Variation of flow rate of flash gas, tail gas and acid gas with flash pressure

比较温度和压力的敏感性可知, 闪蒸温度对新工艺更敏感。

3.3 模拟结果对比与初步经济评价

采用相同的原料气, 采用耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺(新工艺), 取闪蒸温度 118 °C 及闪蒸压力 300 kPa 进行模拟分析, 同时分别对常规脱硫脱碳工艺和耦合酸气提浓工艺进行模拟分析, 产品气、二次吸收塔顶尾气、再生塔酸气、酸气提浓单元再生塔酸气组成及其参数见表 3, 一次性投资及操作运行成本见表 4。可以看出仅采用常规脱硫脱碳工艺, 尽管溶剂循环量较低, 但再生塔顶酸性天然气中 H₂S 浓度也较低, 给后续回收单元的平稳操作带来一定问题; 若采用常规的脱硫脱碳工艺和提升酸性天然气浓度工艺, 溶剂的总循环量为 854

表3 新工艺和常规工艺的模拟结果

Table 3 Simulation results between advanced process and traditional process

Process	Traditional desulfurization and de-hydrocarbon process	Traditional sour natural gas enrichment (AGE) process	This work
Flow rate of sweetening gas/(kmol/h)	12726	—	12726
CO ₂ concentration of sweetening gas/vol%	1.35	—	1.35
H ₂ S concentration of sweetening gas/ $\times 10^{-6}$ vol	1.5	—	1.5
MDEA circulation flow rate of 1st absorber/(m ³ /h)	484	—	484
Rich amine acid gas loading of 1st absorber	0.61	—	0.61
CO ₂ concentration of tail gas/vol%	—	—	97.68
H ₂ S concentration of tail gas/ $\times 10^{-6}$ vol	—	—	23
Flow rate of tail gas from 2nd absorber/(kmol/h)	—	—	359.89
MDEA circulation flow rate of 2nd absorber/(m ³ /h)	—	—	276
Rich amine acid gas loading of 2nd absorber	—	—	0.15
Total rich amine acid gas loading	0.61	—	0.25
CO ₂ concentration of acid gas /vol%	73.51	—	64.12
H ₂ S concentration of acid gas/vol%	20.65	—	30.16
Flow rate of acid gas from regenerator/(kmol/h)	1146.88	—	786.99
CO ₂ concentration of tail gas from AGE/vol%	—	95.36	—
H ₂ S concentration of tail gas form AGE/ $\times 10^{-6}$ vol	—	81	—
MDEA circulation flow rate of AGE/(m ³ /h)	—	370	—
Rich amine acid gas loading of AGE	—	0.43	—
CO ₂ concentration of acid gas from AGE/vol%	—	64.63	—
H ₂ S concentration of acid gas from AGE/vol%	—	31.46	—
Flow rate of acid gas from AGE/(kmol/h)	—	754.45	—

表 4 耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺和常规工艺的能耗和投资
Table 4 Energy consumption and investment of traditional process and advanced process

Parameter		Traditional desulfurization and de-hydrocarbon process	Traditional desulfurization and de-hydrocarbon process+traditional AGE process	This work
Energy consumption	H ₂ S concentration to SRU/vol%	20.65	31.46	30.16
	Flow rate of acid gas to SRU/(kmol/h)	1146.88	754.45	786.99
	MDEA circulation flow rate/(m ³ /h)	484	854	760
	Energy consumption of regeneration/(kW/h)	38720	68320	60800
Investment	Main equipment	Traditional acid gas removal equipment	Traditional acid gas removal equipment+traditional AGE equipment	Traditional acid gas removal equipment+rich amine heater, 2nd flash drum, flash gas air cooler and 2nd absorber
	Investment of main equipment ratio	1.0	1.87	1.4
	Total investment ratio	1.0	0.85	1.35
	Operating cost ratio	1.0	1.7	1.2

m³/h; 若采用耦合提升酸性天然气浓度的脱硫脱碳工艺, 不仅酸性天然气浓度提升, 同时胺液循环总量为 760 m³/h, 酸气负荷也较低, 不仅满足了下游硫磺回收单元的平稳运行要求, 还降低了投资和生产运行成本。

4 结 论

提出了一种耦合酸气提浓的脱硫脱碳工艺, 以某高碳硫比天然气为原料, 在满足产品气要求的前提下, 提升了进硫磺回收单元的酸气浓度, 得到如下结论:

- (1) 该工艺适用于高碳硫比的酸性天然气处理。
- (2) 采用二级闪蒸可将吸收塔底富液中的大部分 CO₂ 闪蒸并分离出来, 同时也有少量 H₂S 闪蒸分离出来。设置二次吸收塔, 选择吸收闪蒸气, 在 118℃和 300 kPa 下闪蒸分离吸收最合理。
- (3) 新工艺较传统的脱硫脱碳工艺和酸气提浓工艺, 在节能降耗、降低投资及操作成本上有明显优势。

参考文献

[1] 李劲, 雷萌, 唐浠. 对中含硫天然气脱硫技术的认识 [J]. 石油与天然气化工, 2013, 43(3): 227–233.
Li J, Lei M, Tang X. Understanding of desulfurization technologies for medium and low H₂S-bearing natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2013, 43(3): 227–233.

[2] 梁严. 天然气脱硫技术研究与展望 [J]. 当代化工, 2017, 46(8): 1687–1689.
Liang Y. Research and prospect of natural gas desulphurization technology [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(8): 1687–1689.

[3] Liu Z G, Gao X H, Dua L X, et al. Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ Environments [J]. Electrochim. Acta, 2017, 232(2): 528–541.

[4] 陈昌介, 何金龙, 温崇荣. 高含硫天然气净化技术现状及研究方向 [J]. 天然气工业, 2013, 33(1): 112–115.
Chen C J, He J L, Wen C R. A State of the art of high-sulfur natural gas sweetening technology and its research direction [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(1): 112–115.

[5] 刘震, 姬忠礼, 吴小林, 等. 高含硫天然气过滤单元性能优化 [J]. 天然气工业, 2016, 36(3): 87–92.
Liu Z, Ji Z L, Wu X L, et al. Performance improvement of a high-sulfur natural gas filtration unit [J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(3): 87–92.

[6] 辜小花, 邱奎, 李太福, 等. 基于大数据的高含硫天然气脱硫工艺优化 [J]. 天然气工业, 2016, 36(9): 107–114.
Gu X H, Qiu K, Li T F, et al. Optimization of acid gas sweetening technology based on big data [J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(9): 107–114.

[7] 宋彬, 李金, 龙晓达. 天然气净化厂尾气 SO₂ 排放治理工艺探讨 [J]. 天然气工业, 2017, 3(1): 137–144.
Song B, Li J, Long X D. Treatment of tail gas SO₂ emitted from natural gas purification plants [J]. Natural Gas Industry, 2017, 3(1): 137–144.

[8] 常宏岗, 熊钢. 大型高含硫安全开采及硫磺回收技术 [J]. 天然气工业, 2012, 32(12): 85–91.
Chang H G, Xiong G. Sulfur recovery technology and safety recover of high-sulfur natural gas [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(12): 85–91.

[9] 徐波, 何金龙, 黄黎明, 等. 天然气生物脱硫技术及其研究进展 [J]. 天然气工业, 2013, 33(1): 116–121.
Xu B, He J L, Huang L M, et al. Biodesulfurization in natural gas sweetening process and its research progress [J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(1): 116–121.

[10] 孙姣, 孙兵, 姬春彦, 等. 天然气脱硫过程的胺液污染问题及胺液净化技术研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 3(10): 271–277.
Sun J, Sun B, Ji C Y, et al. Introduction of amine liquid pollution in natural gas desulfurization process and purification technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 3(10): 271–277.

[11] 陈颖, 杨鹤, 梁宏宝, 等. 天然气脱硫脱碳方法的研究进展 [J]. 石油化工, 2011, 40(5): 565–570.
Chen Y, Yang H, Liang H B, et al. Advances in research of decarburization for natural gas [J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(5): 565–570.

[12] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾 [J]. 天然气与石油, 2011, 29(1): 15–21.
Wang K Y. Review on development process of gas desulfurization and decarburization technique [J]. Oil and Gas Treating and Processing, 2011, 29(1): 15–21.

- [13] Afsharpour A. Modeling of H_2S solubility in aqueous MDEA solution using electrolyte SRK plus association equation of state [J]. *Pet. Sci. Technol.*, 2017, 35(4): 292–298.
- [14] Ruggeri F, Sudiro M, Papa I, et al. New process concept for H_2S capture from syngas [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(11): 5345–5352.
- [15] Hervy F M, Minh D P, Gérente C, et al. H_2S removal from syngas using wastes pyrolysis chars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 43(2): 2179–2189.
- [16] Romano M C, Chiesa P, Lozza G. Pre-combustion CO_2 capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes [J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2010, 21(5): 785–797.
- [17] Banat F, Younas O, Didarul I. Energy and exergical dissection of a natural gas sweetening plant using methyldiethanol amine (MDEA) solution [J]. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2014, 1(7): 1–7.
- [18] Abdollahi F, Craig I G C, Neisiani M. CO_2 capture from sulphur recovery unit tail gas by shell cansolv technology [J]. *Energy Procedia*, 2017, 57(6): 6266–6271.
- [19] Thanakunpaisit N, Jantarachat N, Onthong U. Removal of hydrogen sulfide from biogas using laterite materials as an adsorbent [J]. *Energy Procedia*, 2017, 47(3): 1134–1139.