

塔河油田二号联轻烃站有机硫脱除工艺研究与应用

赵德银*, 姚彬, 汤晟, 黎志敏

(中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 中国石化缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要:针对塔河油田二号联轻烃站天然气有机硫含量高导致湿法脱硫处理后外输液化石油气硫含量高且波动较大的问题, 通过溶解度分析和吸收实验, 对 UDS 复合胺液吸收法的有机硫脱除效果进行了分析评价和参数优化。改进后脱硫工艺在二号联轻烃站的应用结果表明, UDS 溶液具有良好的硫化氢和有机硫脱除效果, 相比应用 MDEA 溶液, 外输干气硫化氢平均含量由 20.3 mg/m³ 降至 15.1 mg/m³, 液化气平均总硫由 199 mg/m³ 降至 39.5 mg/m³。该技术为其他类似天然气处理站的有机硫脱除工艺选择提供技术支持。

关键词:塔河油田; 天然气; 有机硫; 吸收法脱硫; UDS 复合胺液; 甲硫醇

中图分类号: TE64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0194-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.041

Research and application of organic sulfur removal process in No. 2 Gathering Centre Light Hydrocarbon Station of Tahe Oilfield

ZHAO De-yin*, YAO Bin, TANG Sheng, LI Zhi-min

(Sinopec Key Laboratory of Enhanced Recovery for Fracture-cave Oil Reservoir, Sinopec Northwest Oil Field Company, Urumqi 830011, China)

Abstract: The content of organic sulfur in natural gas of No. 2 Gathering Centre Light Hydrocarbon Station of Tahe Oilfield is so high that the content of sulfur in LPG after wet desulfurization treatment is higher and fluctuates violently. In order to solve this problem, the removal efficiency of organic sulfur by UDS complex amine solution absorption method is analyzed, evaluated and optimized through solubility analysis and absorption experiments. The application results of the improved desulfurization process in the Station show that UDS solution can bring about a good effect on the removal of hydrogen sulfide and organic sulfur. Compared with the treatment by MDEA solution, the average content of hydrogen sulfide in the produced dry gas decreases from 20.3 mg/m³ to 15.1 mg/m³, and the average total sulfur content in the LPG decreases from 199 mg/m³ to 39.5 mg/m³. This technology provides technical support for the selection of organic sulfur removal process for other similar natural gas treatment stations.

Key words: Tahe Oilfield; natural gas; organic sulfur; desulfurization via absorption; UDS complex amine solution; methyl mercaptan

油气田开发的天然气中除了高含 H₂S、CO₂ 等酸性组分外, 通常还含有一定量的羰基硫、硫醇、硫醚等有机硫化物。甲硫醇等有机硫化物本身具有恶臭味, 不仅对人体健康有害, 还会对石油化工生产过程的下游装置及催化剂产生不利影响^[1-5]。

塔河油田二号联轻烃站天然气中甲硫醇质量含量高达 630 mg/m³, 液化气产品总硫最高达 633 mg/m³。目前, 轻烃站采用溶剂吸收法脱硫工艺, 所应用的脱硫剂为 N-甲基二乙醇胺(MDEA), 虽然外输产品平均外输干气总硫质量含量能够达标, 但存在液化气总硫超标的问题^[6-7]。为了保障液化气产品质量, 开展了有机硫脱除技术改进研究。本文中通过对

UDS 复合胺液(以下简称 UDS 溶液, 主要成分为 MDEA 与有机硫吸收剂)对甲硫醇(MeSH)的溶解度分析, 通过吸收实验考察其对有机硫的脱除效果, 基于实验, 对各个脱硫参数进行优化研究, 为现场应用提供技术参考。二号联轻烃站的现场应用表明, UDS 溶液具有良好的硫化氢和有机硫脱除效果, 该技术的研究应用可为其他类似天然气的有机硫脱除提供技术支持。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

实验原料气为根据塔河二号联轻烃站天然气组

收稿日期: 2018-10-16; 修回日期: 2019-05-07

作者简介: 赵德银(1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事油气集输与处理技术研究工作, 通讯联系人, 251132670@qq.com。

成配制的模拟酸性天然气,典型组成如表1所示。其中各组分含量测定的标准条件是101.325 kPa和20℃,各有机硫质量含量均以元素硫计,分别为羰基硫(COS)、甲硫醇(MeSH)、乙硫醇(EtSH)、总有机硫(Tot)。

表1 模拟塔河天然气组成

组成	含量	组成	含量
CO ₂ 体积分数/%	7.5	EtSH/(mg·m ⁻³)	42.9
H ₂ S 体积分数/%	4.5	Tot/(mg·m ⁻³)	571.3
COS/(mg·m ⁻³)	26.7	CH ₄ /(mg·m ⁻³)	余量
MeSH/(mg·m ⁻³)	501.7		

其他试剂:*N*-甲基二乙醇胺(MDEA),质量分数大于99.5%,江苏锦路环保科技有限公司提供;UDS溶剂由实验室自制;PEGDME由阿拉丁试剂有限公司提供。

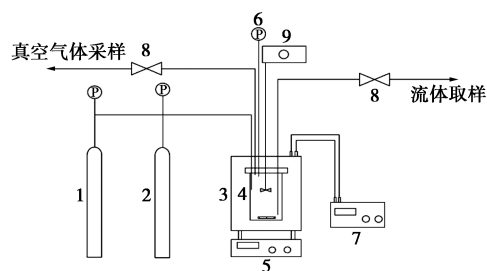
1.2 仪器设备

实验所用的主要仪器设备有气体采样器(上海豫东电子科技有限公司),微量进样器(上海高鸽工贸有限公司),智能型蠕动泵(DDBT-201,上海之信仪器有限公司),CO₂检测管(上海豫东电子科技有限公司),气相色谱仪(GC-920,上海海欣色谱分析技术有限公司)。

1.3 实验及分析方法

1.3.1 平衡溶解度

硫化物在脱硫溶液中平衡溶解度的测定实验流程如图1所示。



1—甲烷气体钢瓶;2—酸性气体钢瓶;3—恒温水浴;
4—不锈钢反应釜;5—磁力搅拌器;6—压力测量;
7—温度测量与控制;8—针型阀;9—机械搅拌器

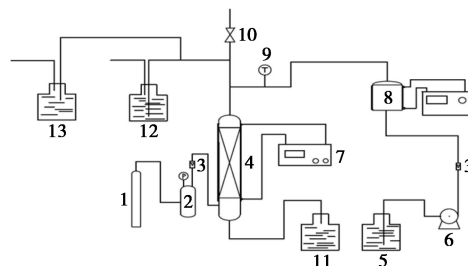
图1 平衡溶解度测定实验流程

平衡釜容积为250 mL,温度控温精度±0.2℃,将待测溶剂配制成质量分数为50%的水溶液。实验前先用氮气试压,再向平衡反应釜中加入50~100 mL的待测溶液,密封后用甲烷充分置换出釜内氮气。打开恒温水浴并调节至实验所需温度,待温

度升至设定值后,充入一定分压的甲硫醇,系统总压由甲烷维持,打开气液双驱动搅拌。系统达到每个平衡点后,分别取微量样品分析气液两相中硫化物的摩尔分数。

1.3.2 吸收实验

高酸性天然气吸收净化实验流程如图2所示。本实验通过恒温水槽调控溶液缓冲罐和吸收塔体的水浴温度来获得实验过程所需的吸收温度。



1—原料气钢瓶;2—原料气缓冲罐;3—流量计;4—吸收塔;
5—溶液储罐;6—蠕动泵;7—恒温水浴;8—溶液缓冲罐;
9—温度计;10—尾气收集口;11—富液储罐;12—尾气处理器;
13—排液法气体流量校正系统

图2 天然气吸收净化实验流程

1.3.3 净化气中酸性组分测定

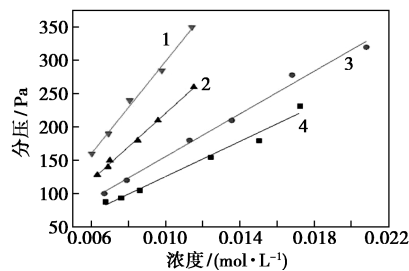
采用GC-920气相色谱仪分析检测净化气中各硫化物的含量,净化气中CO₂的含量采用检测管测定。GC-920气相色谱仪配备FPD检测器,毛细管色谱柱的规格为SE-30,30 m×0.32 mm×1.0 μm。

2 结果与讨论

2.1 MeSH在脱硫溶液中的溶解平衡研究

分别测定30、40、50、60℃条件下,MeSH在质量分数50%的UDS的气液相平衡。

图3为在30~60℃的条件下,MeSH在质量分数50%的UDS溶液中的气液相平衡数据。由图3可知,MeSH在脱硫溶液中的溶解度均随气相分压的提高而增加。同时,MeSH在溶液中的亨利系数随着温度升高而增大,即温度升高,溶液对MeSH的



1—30℃;2—40℃;3—50℃;4—60℃

图3 MeSH在UDS溶液中的气液相平衡

溶解度下降。式(1)为 MeSH 在 UDS 溶液中亨利系数随温度的变化关系式。

$$H = 0.5748T - 5.0614 \quad (1)$$

表 2 为温度 40℃ 的条件下, MeSH 在质量分数均为 50% 的 UDS 和 MDEA 溶液中的亨利系数。可以看出, MeSH 在 UDS 溶液的亨利系数是 MDEA 溶液亨利系数的 38.5%。UDS 溶液对 MeSH 的溶解性能均明显优于 MDEA 溶液, 这主要是因为 UDS 溶液中含有与 MeSH 分子具有较强相互作用的活性组分分子, 这些活性组分对 MeSH 具有较高的选择性吸收功能, 尤其是活性组分加入进一步增加了溶液与 MeSH 分子间相互作用。

表 2 40℃ 下 MeSH 在 UDS 和 MDEA 溶液中的亨利系数

脱硫溶液	UDS-II	MDEA
$H/(\text{MPa}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	15.6	40.5

2.2 脱硫参数优化

2.2.1 气液比考察

在 40℃, UDS:MDEA 为 3:7, 溶液质量分数 40%, 常压条件下, 有机硫脱除率随气液比的变化如表 3 所示。

表 3 不同气液比条件下 UDS 溶液的有机硫脱除率

体积/L	脱除率/%	
	甲硫醇	总硫
100	74.2	74.1
150	67.3	67.5
200	57.4	64.2
250	52.6	55.3

从表 3 可见, 随着气液比的增加, 有机硫脱除率下降, 气液比自 100 增至 250, 净化气中 MeSH 和总有机硫的脱除率分别由 73.5%、73.4% 降至 50.8%、52.3%。随着气液比的提高, 原料气处理量增大, 气液接触时间缩短, 溶液酸气负荷增大, 溶液中与酸气组分发生反应的有效组分摩尔分数随之下降, 有机硫化物的传质推动力降低, 导致吸收效果变差。

2.2.2 吸收温度考察

在 UDS:MDEA 为 3:7, 溶液质量分数 40%, 气液比 (V/L) 为 200, 常压条件下, 有机硫脱除率随吸收温度的变化如表 4 所示。

由表 4 可见, 随着吸收温度的升高, MeSH 和总有机硫脱除率下降, 当温度由 25℃ 升至 45℃ 时, MeSH 和总有机硫脱除率分别降低约 15%。这是因

表 4 不同温度条件下 UDS 的有机硫脱除率

温度/℃	脱除率/%	
	甲硫醇	总硫
25	89.2	83.4
30	86.1	78.3
35	82.3	75.8
40	78.6	71.9
45	73.3	68.5

为吸收过程中溶液对 MeSH 的脱除主要依靠物理性溶解, 随着温度的升高, MeSH 在脱硫溶液中的亨利系数不断增大, 相应的溶解度逐渐降低, 因而导致有机硫脱除率下降。

2.2.3 溶剂质量分数考察

在 UDS:MDEA 为 3:7, 温度为 40℃, 气液比 (V/L) 为 200, 常压条件下, 有机硫脱除率随溶剂质量分数的变化如表 5 所示。

表 5 不同浓度条件下 UDS 的有机硫脱除率

质量分数/%	脱除率/%			
	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	总硫
30	18.3	62.5	47.1	57.8
40	25.5	70.3	54.6	66.2
50	28.1	78.3	60.5	74.2

由表 5 可见, 随着溶剂质量分数的升高, 各有机硫脱除率均增加, 当质量分数由 30% 增加至 50% 时, MeSH 和总有机硫脱除率分别增加约 17%。质量分数提高, 脱除酸气的有效组分相应增加, 吸收过程的传质推动力变大。在工业净化过程中, 过高的使用浓度可能带来脱硫溶液流动性变差、再生效果下降、腐蚀性增加、抗发泡性能变差等不利影响。因此, 溶液浓度应维持在适当水平, 使其可满足脱硫净化要求。

2.2.4 不同溶剂配比考察

在吸收温度 40℃、气液比 200, 溶液质量分数为 40% 条件下, 不同配比脱硫溶剂有机硫脱除率如表 6 所示。

由表 6 可见, 与 MDEA 溶液相比, 不同配比 UDS 溶液均具有更高的有机硫脱除率。且随着溶剂配比的提高, 有机硫脱除率增加。当溶剂配比为 5:5 时, UDS 溶液对于 MeSH 和总有机硫的脱除率分别可提高至 83.5% 和 76.6%。

表6 不同配比 UDS 的有机硫脱除率

配比	脱除率/%	
	甲硫醇	总硫
2:8	50.3	45.6
3:7	65.2	61.7
4:6	78.4	71.5
5:5	83.5	76.6
MDEA	42.2	42.2

2.3 现场应用

基于小试实验结果,2018年6月开始在塔河油田二号联轻烃站系统优化增效工程中进行 UDS 溶液脱硫工业放大试验。UDS 溶液应用前后二号联轻烃站脱硫单元运行主要参数如表7所示。

表7 UDS 溶液应用前后脱硫单元运行主要参数

参数	应用前	应用后
	(MDEA)	(UDS:MDEA=4:6)
原料气处理量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	8300	8200
贫液循环量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	23	23
吸收溶液质量分数/%	40	41
吸收塔		
塔顶压力/MPa	2.43	2.23
塔顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	40	46
再生塔		
塔顶压力/kPa	104.5	85.5
重沸器温度/ $^{\circ}\text{C}$	122	119

2.3.1 外输干气含量考察

采用 MDEA 溶液和采用 UDS 溶液净化后外输干气中硫化氢含量分析结果如表8所示。采用 MDEA 溶液期间,外输干气中硫化氢质量含量平均值为 20.3 mg/m^3 。采用 UDS 溶液后,外输干气中硫化氢质量含量平均值为 15.1 mg/m^3 ,较采用 MDEA 溶液时下降了 38%,硫化氢脱除效果得到一定提高。

表8 应用 UDS 溶液前后外输干气中硫化氢质量含量(平均值)对比检验 mg/m^3

溶剂	MDEA	UDS
H_2S	20.3	15.1

2.3.2 液化石油气含量考察

采用 MDEA 溶液和采用 UDS 溶液产品液化气

总硫含量分析结果对比如图4所示。采用 MDEA 溶液期间,液化气总硫质量含量平均值为 199 mg/m^3 。采用 UDS 溶液后,液化气总硫质量含量平均值为 39.5 mg/m^3 ,较采用 MDEA 溶液时总硫质量含量降了近 80%。

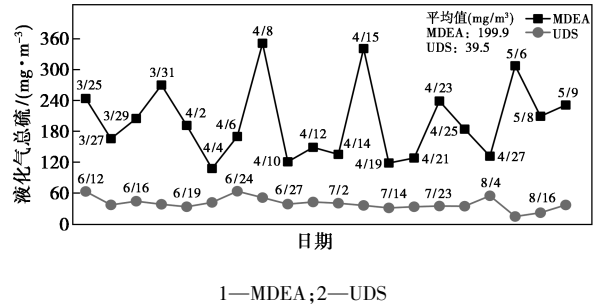


图4 应用 UDS 溶液前后液化气总硫含量对比

3 结论

(1) MeSH 在 MDEA 和 UDS 溶液中平衡溶解度测定表明, MeSH 在 UDS 溶液的亨利系数是 MDEA 溶液亨利系数的 38.5%, UDS 溶液对 MeSH 的溶解性能均明显优于 MDEA 溶液。

(2) 通过实验分析, UDS 溶液相比 MDEA 溶液对脱除天然气中的总硫有明显的优势, 总硫脱除率分别由 40.5% 提升至 76.6% 和 43.5% 提升至 84%。

(3) 现场工业试验应用表明, UDS 溶液具有良好的硫化氢和有机硫脱除效果, 相比应用 MDEA 溶液, 外输干气硫化氢平均质量含量由 20.3 mg/m^3 降低至 15.1 mg/m^3 , 液化气平均总硫由 199 mg/m^3 降低至 39.5 mg/m^3 。

参考文献

- [1] 王金成, 朱建华. 炼油厂轻烃中微量硫化物脱除技术进展[J]. 化工生产与技术, 2005, (6): 27-31.
- [2] 蒋俊杰. 南堡联合站液化石油气质量不合格综合处理技术研究[D]. 南充: 西南石油大学, 2012.
- [3] 乔杨. 浅析大庆油田轻烃脱硫技术的应用[J]. 科技创业家, 2013, (18): 148.
- [4] 王国强. 轻烃分馏装置液化气胺法脱硫工艺存在问题及解决措施研究[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(1): 15-17.
- [5] 赵殿武. 关于轻烃脱硫加工工艺的探讨[J]. 化工中间体, 2015, 11(12): 84-85.
- [6] 张力. 塔河油田轻烃碱洗脱除有机硫工艺的成功应用[J]. 天然气与石油, 2016, 34(6): 35-39.
- [7] 赵德银, 文军红, 崔伟, 等. 塔河油田高含硫混烃分馏脱硫工艺探讨[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(1): 30-35. ■