

# 天然气净化厂产品气气质达标技术研究

李鹏飞\*, 叶世贵, 吴鹏斌, 李长春, 杨洋, 韩雪梅  
(中石化广元天然气净化有限公司, 四川 广元 628400)

**摘要:**为满足 GB 17820—2018《天然气》和 GB/T 37124—2018《进入天然气长输管道的气体质量要求》中总硫含量的要求,通过分析净化厂原料气及产品气组分并结合净化装置实际运行情况,指出脱除羰基硫是产品气总硫含量达标的解决方法。对比了羰基硫水解和分子筛脱硫工艺方案,确定采用更符合净化厂现状的羰基硫水解工艺方案。羰基硫水解模拟计算结果及催化剂性能探究表明,增设羰基硫水解工艺可实现产品气中总硫含量小于  $20 \text{ mg/m}^3$ 。在净化装置生产运行中,产品气总硫含量低于  $12 \text{ mg/m}^3$ , LS-05 天然气有机硫水解催化剂对羰基硫水解率大于 99%。

**关键词:** 高含硫气田; 天然气脱硫; 总硫; 羰基硫水解

中图分类号: TE6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0259-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.047

## Research on technology for qualifying product gas in a natural gas purification plant

LI Peng-fei\*, YE Shi-gui, WU Peng-bin, LI Chang-chun, YANG Yang, HAN Xue-mei  
(Sinopec Guangyuan Natural Gas Purification Co., Ltd., Guangyuan 628400, China)

**Abstract:** Through analyzing the components of feed gas and product gas, and combining with the actual operation of the purification unit, it is determined that removing carbonyl sulfur is the solution for product natural gas to meet the total sulfur content standard of product natural gas in GB 17820—2018 Natural Gas and GB/T 37124—2018 Gas Quality Requirements for Entering Natural Gas Long Distance Pipeline. The carbonyl sulfur hydrolysis process and the molecular sieve desulfurization process are compared, and it is finally determined that the carbonyl sulfur hydrolysis process scheme is more in line with current situation of the purification plant. The results from carbonyl sulfur hydrolysis simulation calculation and catalyst performance investigation show that the addition of carbonyl sulfur hydrolysis process can help to make total sulfur content in product gas less than  $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . During the operation of the purification unit, total sulfur content in product gas is stable below  $12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , and the rate of carbonyl sulfur hydrolysis by catalyst LS-05 exceeds 99%.

**Key words:** high sulfur gas field; natural gas desulfurization; total sulfur; carbonyl sulfide hydrolysis

我国能源发展进入增量替代和存量替代并存的阶段,扩大天然气勘探、开发及利用规模,是推动能源绿色低碳转型,助力能源碳达峰,构建清洁低碳、安全高效能源体系的重要实现途径之一。现阶段,我国含硫气田天然气产量占全国天然气总产量的65%<sup>[1]</sup>,含硫天然气储量大,但开发难度大、成本高,含硫天然气必须经过净化处理后方能作为产品气管输和使用<sup>[2-3]</sup>。在环境保护管理制度要求日益严格的情况下,GB 17820—2018《天然气》<sup>[4]</sup>和 GB/T 37124—2018《进入天然气长输管道的气体质量要求》<sup>[5]</sup>对天然气中硫化物含量及进入长输管道的天然气标准提出了更为严格的要求,规定一类气总硫含量 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ ,且进入长输管道的天然气必须满

足一类气指标<sup>[6-7]</sup>。目前,净化厂产品气总硫含量约  $40 \text{ mg/m}^3$ ,其中有机硫含量偏高,为满足产品气达到新国标一类气标准要求,必须在现有工艺基础上提高有机硫的脱除率。

## 1 新国标天然气指标要求

新国标 GB 17820—2018《天然气》和 GB/T 37124—2018《进入天然气长输管道的气体质量要求》的发布,对天然气的分类及质量技术指标提出了更为严格的要求。新国标修改了一类气和二类气总硫、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  含量及高位发热量,并取消了三类气。同时规定进入长输管道天然气必须符合一类气指标要求以确保长输管道的安全运行。具体技术指

标见表 1、表 2。

表 1 天然气技术指标对比

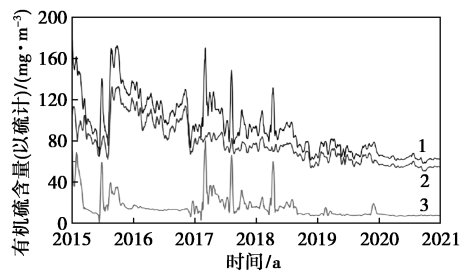
项目	GB 17820—2012			GB 17820—2018	
	一类	二类	三类	一类	二类
高位发热量/(MJ·m <sup>-3</sup> )	≥36.0	≥31.4	≥31.4	≥34	≥31.4
总硫(以硫计)质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤60	≤200	≤350	≤20	≤100
H <sub>2</sub> S 质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤6	≤20	≤350	≤6	≤20
CO <sub>2</sub> 摩尔分数/%	≤2.0	≤3.0	—	≤3.0	≤4.0

表 2 进入天然气长输管道气体质量要求

项目	指标
高位发热量/(MJ·m <sup>-3</sup> )	≥34.0
总硫(以硫计)质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤20
H <sub>2</sub> S 质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤6
CO <sub>2</sub> 摩尔分数/%	≤3.0
CO 摩尔分数/%	≤0.1
H <sub>2</sub> 摩尔分数/%	≤3.0
O <sub>2</sub> 摩尔分数/%	≤0.1

## 2 净化厂原料气组成及脱硫现状

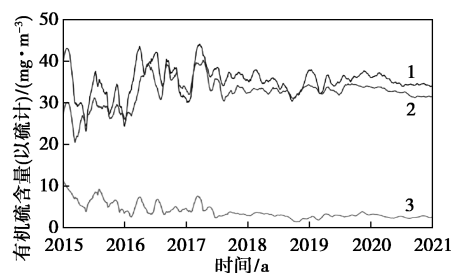
净化厂于 2015 年全面投产,原料气中 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 含量高, C<sub>2</sub> 以上组分含量低,有机硫形态以 COS 和 CH<sub>3</sub>SH 为主(COS 质量分数≥80%),原料气处理量为 1 200×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d。净化厂脱硫单元采用高效复合脱硫溶剂 UDS-2(主要成分为 MDEA),运行 6 a 期间,面对上游气田原料气组分的变化及波动,产品气符合 GB 17820—2012《天然气》<sup>[8]</sup> 中一类气指标的要求,即产品气总硫含量≤60 mg/m<sup>3</sup>。净化厂原料气及产品气组分变化见图 1、图 2。



1—总有机硫;2—羰基硫;3—甲硫醇

图 1 原料气组分变化趋势图

净化厂投产至今,原料气有机硫含量总体呈下降趋势,H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 含量相对稳定,无明显变化。净



1—总有机硫;2—羰基硫;3—甲硫醇

图 2 产品气组分变化趋势图

化厂通过持续优化调参,调整 UDS-2 复合溶剂配比,跟踪上游气井气质规律,合理调配高有机硫气井初期配产等手段,产品气总硫仅能控制在 30~40 mg/m<sup>3</sup>,无法进一步降低,不能达到新国标一类气指标的要求。净化厂现阶段原料气及产品气组成见表 3。

表 3 净化厂原料气和产品气主要组成

组分	原料气	产品气
CH <sub>4</sub> 摩尔分数/%	86.83	99.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 摩尔分数/%	0.04	0.04
CO <sub>2</sub> 摩尔分数/%	6.57	0.24
H <sub>2</sub> S <sup>①</sup>	5.55	≤1
He 摩尔分数/%	0.02	0.02
H <sub>2</sub> 摩尔分数/%	0.01	0.01
N <sub>2</sub> 摩尔分数/%	0.4	0.4
总硫含量(以 S 计)/(mg·m <sup>-3</sup> )	—	≤40
COS 含量(以 S 计)/(mg·m <sup>-3</sup> )	~70	~35
甲硫醇含量(以 S 计)/(mg·m <sup>-3</sup> )	~10	~3.5

注:①原料气单位为摩尔分数%,产品气单位为 mg/m<sup>3</sup>。

## 3 净化厂气质达标改造

根据净化厂产品气组成及净化装置生产运行情况,若要满足新国标一类气指标要求,需进行工艺改造,改造方向为在原有工艺基础上进一步提高原料气中有机硫,特别是 COS 的脱除效果。针对这一结果,经过对比研究分析,提出增设配套的 COS 水解工艺或分子筛脱硫工艺。

### 3.1 可行性分析对比

根据可研分析报告:增设单套 COS 水解工艺装置需停产 10 d,工艺设备总台数 10 台,占地面积 112 m<sup>2</sup>;增设单套分子筛脱硫工艺装置停产 36 d,工艺设备总台数 16 台,占地面积 8 160 m<sup>2</sup>。工艺技术可行性分析与对比见表 4。

表 4 工艺技术可行性分析与比对

项目	COS 水解工艺	分子筛脱硫工艺
工艺指标	可满足净化厂气质提升的需求,实现产品气总硫含量小于 15 mg/m <sup>3</sup> 。对甲硫醇等其他有机硫组分没有脱除效果;普光净化厂成功应用	可满足净化厂气质提升的需求,实现产品气总硫含量小于 15 mg/m <sup>3</sup> ,具有同时吸附 COS 和甲硫醇的能力
三废情况	产生废催化剂	产生废分子筛和生产废水,废水需采取回注方式进行处理
能耗	万方原料气处理增加能耗 849.14 MJ	万方原料气处理增加能耗 554.5 MJ
优点	每套净化装置单独设置 COS 水解装置,检修方便,检修对产能影响较小	对甲硫醇有吸收效果,可应对未来气质变化
缺点	无法脱除甲硫醇,未来若气田气质发生变化,可能造成产品气总硫超标,但目前净化厂原料气组分已趋于稳定	①分子筛装置检修需 2 套净化装置同时停工,对产能影响较大;②国内无应用案例,无经验借鉴;③再生废气处理困难,若采取产品气进行再生,则会降低装置约 10%的处理能力,产能影响较大

COS 水解工艺与分子筛精脱硫工艺均有较好的有机硫脱除效果,可满足当前净化厂气质达标的需求,实现产品气总硫含量小于 20 mg/m<sup>3</sup>。但分子筛脱硫工艺广泛应用于天然气中汞和水分的脱除,国内无应用于 COS 脱除的实例<sup>[8-9]</sup>。因此,从投资成本、国内应用成熟度、项目实施可行性、产能影响等方面综合比较,COS 水解方案优势明显,更符合净化厂生产现状。

### 3.2 方案确定

综合考虑可行性分析结果和净化厂生产现状,确定产品气气质达标技术路线为增设 COS 水解工艺,新增 COS 水解装置处理规模与天然气净化装置处理规模相匹配。COS 水解技术采用气相法脱除 COS,通过气相固定床反应器中催化剂的作用使 COS 水解为 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub>,反应式如下:



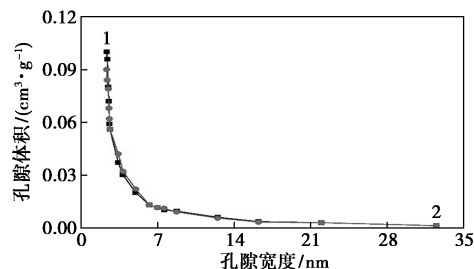
## 4 催化剂性能探究及 COS 水解模拟计算

### 4.1 COS 水解催化剂性能探究

国内自主研发的天然气 COS 水解催化剂 LS-04 于普光净化厂工业应用中取得优异的效果。普光净化厂联合装置在平稳运行 3 个月后,分析数据显示,水解反应器出口 COS 含量约  $0.5 \times 10^{-6}$ ,COS 水解率大于 99%,产品气总硫含量小于 20 mg/m<sup>3</sup>。催化剂 LS-04 工业应用取得成功,表明国内自主研发 COS 水解催化剂性能已达到国外同类催化剂水平<sup>[10]</sup>。研发公司在催化剂 LS-04 基础上进一步研发了催化剂 LS-05,并应用于净化厂新增 COS 水解装置。将催化剂 LS-05 与国外同类型催化剂 PURASPEC-2312(该催化剂在国内外应用广泛性能较好)进行比较,数据见表 5、图 3。

表 5 与国外同类催化剂物化性质比较

项目	LS-05	PURASPEC-2312
外观	白色球形	白色球形
外形尺寸/mm	φ 3~5	φ 2~3
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	328	335
孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.46	0.41
强度/(N·颗 <sup>-1</sup> )	77	65



1—LS-05;2—PURASPEC-2312

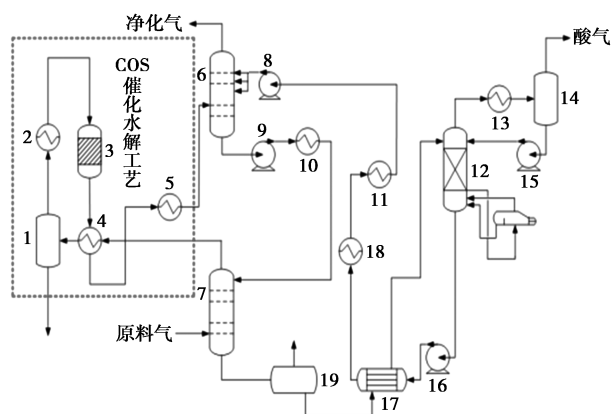
图 3 催化剂孔径分布曲线图

通过对比可以看出,催化剂 LS-05 的比表面积略小于催化剂 PURASPEC-2312,在孔体积、强度方面催化剂 LS-05 优于催化剂 PURASPEC-2312,根据实验室内性能评价数据显示,2 种催化剂水解活性均可达到 99.9%。对比 2 种催化剂孔径分布,可以看出 2 种催化剂孔径分布相近,表明了巯基硫水解催化剂 LS-05 具有优异的催化活性,完全可以满足工业装置的要求。

### 4.2 COS 水解模拟计算

Aspen Plus 具有强大的物性数据库和最新、严格的计算方法,适应于天然气净化脱硫体系中 MDEA-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> 反应以及 UDS 溶剂的有机硫脱除反应,通过 Aspen Plus 软件建立如图 4 的模拟流程。其中,MDEA 脱硫采用 KMDEA 数据包,气

相计算采用 Peng-Robinson 方程,液相计算采用 ELECNRTL 法,脱硫塔选用 RateFra 模块,COS 水解反应器模块选用 RStoic<sup>[11]</sup>。



1—水解反应器进料分离器;2—水解反应器预热器;3—水解反应器;4—水解反应器进物料换热器;5—水解反应器后冷器;6—二级吸收塔;7—一级吸收塔;8—贫溶剂泵;9—半富液中间泵;10—半富液冷却器;11—贫液后冷器;12—再生塔;13—再生塔顶冷却器;14—再生塔顶回流罐;15—再生塔回流泵;16—再生塔底贫溶剂泵;17—贫富液换热器;18—贫液冷却器;19—富液闪蒸罐

图 4 增设 COS 水解装置脱硫工艺

将增设 COS 水解装置后的净化装置脱硫工艺模拟结果与原净化装置脱硫工艺参数进行对比,结果见表 6。

表 6 增加 COS 水解装置前后脱硫工艺参数对比

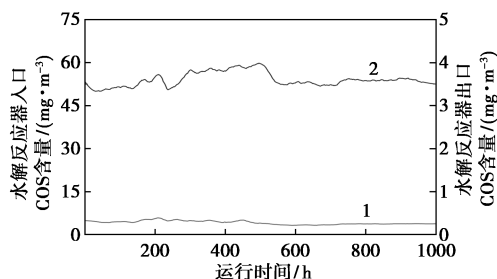
操作参数	改造前	改造后
处理量/( $m^3 \cdot d^{-1}$ )	$1200 \times 10^4$	$1200 \times 10^4$
吸收温度/ $^{\circ}C$	38	36
吸收压力/MPa	5.8	5.8
产品气 $H_2S$ 含量/( $mg \cdot m^{-3}$ )	0.34	4.14
产品气 $CO_2$ 体积分数/%	0.38	1.68
产品气 COS 含量/( $mg \cdot m^{-3}$ )	32	0.1
产品气总硫含量/( $mg \cdot m^{-3}$ )	39	11.5
能耗/( $MJ \cdot h^{-1}$ )	128404	125108

从表 6 可以看出,增加 COS 水解装置后净化厂产品气中总硫含量小于  $20 mg/m^3$ ,符合新国标一类气指标要求,表明在现有工艺基础上增加 COS 水解工艺合理可行,能够实现净化厂产品气气质达标的要求。

### 5 COS 水解装置性能评价

COS 水解反应器进出口设有在线分析仪表,对天然气中的 COS 含量实时监测,在 COS 水解装置稳定运行 3 个月后,通过分析水解反应器进出口 COS

含量对水解装置性能进行评价,并测定 COS 水解率。测试条件:原料气处理负荷 92%,原料气流量  $11.5 \times 10^4 m^3/h$ ,水解反应器入口温度  $130^{\circ}C$ ,水解反应器入口压力 5.1 MPa,测试结果见图 5、图 6。



1—出口;2—入口

图 5 水解反应器进出口 COS 含量

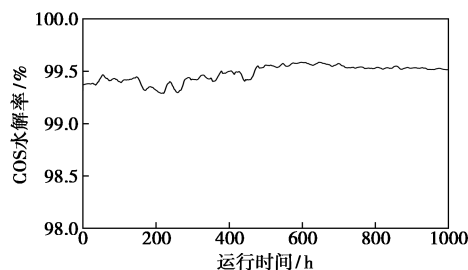


图 6 COS 水解率

从图 5、图 6 可以看出,经过 1 000 h 连续分析数据显示(数据每整小时记录 1 次),水解反应器入口 COS 含量约  $54 mg/m^3$ ,水解反应器出口 COS 含量稳定在  $0.3 mg/m^3$  左右,COS 水解率大于 99%。

COS 水解装置稳定运行 3 个月后,对净化厂产品气组分进行分析,并与 GB 17820—2018 和 GB/T 37124—2018 中一类气指标进行对比,结果显示,产品气各项指标均达到新国标一类气要求,具体数据见表 7。

表 7 气质达标后产品气组分

项目	高位发热量/ ( $MJ \cdot m^{-3}$ )	总硫质量浓度/ ( $mg \cdot m^{-3}$ )	$H_2S$ 质量浓度/ ( $mg \cdot m^{-3}$ )	$CO_2$ 摩尔 分数/%
数值	36.8	10.5	<1	0.24

### 6 结论

(1) GB 17820—2018 和 GB/T 37124—2018 对天然气中硫化物含量及天然气进入长输管道标准提出了更为严格的要求。通过分析净化厂原料气和产品气组分并结合净化装置实际运行情况,表明脱除 COS 是净化厂产品气气质达标的解决方法。

(下转第 268 页)

- spent lead paste via direct electrolysis and process evaluation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 224 (2): 37-46.
- [3] Exposito E, Gonzalez-Garcia J, Bonete P. Lead electrowinning in a fluoborate medium use of hydrogen diffusion anodes [J]. Power Sources, 2000, 87: 137-143.
- [4] Yu Z. Electrochemical characterization of the effects of impurities and organic additives in lead electrowinning from fluoborate electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 2001, 61(3): 207-221.
- [5] Ferracin L C, Chácon-Sanhueza A, Davoglio R A. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electro-hydrometallurgical process [J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(2): 137-144.
- [6] Zhang X, Pan J Q, Sun Y Z, et al. An energy saving and fluorine-free electrorefining process for ultrahigh purity lead refining [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27 (5): 1191-1199.
- [7] 常聪, 李有刚, 陈永明. 甲基磺酸体系铅电沉积工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020, 191(1): 108-111.
- [8] Chen H, Duan S. Research on valve-regulated lead-acid batteries for automobiles [J]. Power Sources, 1996, 62(2): 213-217.
- [9] Prengaman R D. New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries [J]. Power Sources, 2006, 158(2): 1110-1116.
- [10] Yuan X Q, Hu J P, Xu J Y, et al. The effect of barium sulfate-doped lead oxide as a positive active material on the performance of lead acid batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6: 27205-27212.
- [11] 朱新锋, 杨丹妮, 胡红云, 等. 废铅酸蓄电池铅膏性质分析 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3259-3262.
- [12] 卢士香. 仪器分析实验 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2017: 67-69.
- [13] 毛金银, 杜学勤. 仪器分析技术 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2013: 74-85.
- [14] 傅明, 胡宇东, 杨万彪. 火焰原子吸收光谱法测定氧化铈中铅、铁、铜 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5): 997-998.
- [15] 王瑜. 壳聚糖富集火焰原子吸收光谱法测定水中痕量铜 [J]. 分析化学, 2005, 33(6): 872-874.
- [16] 刘立行, 祝黎明. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定聚乙烯中镁和铜 [J]. 分析化学, 2002, 30(7): 819-821.
- [17] 陈建荣, 吴小华, 黄朝表. 火焰原子吸收分光光度法测定淋巴中微量铜、锌、铁、钙、镁 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 371-372.
- [18] 杨莉丽, 张艳欣, 高英. 原子捕获-衍生火焰原子吸收光谱法测定中药材中的铜 [J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1143-1146.
- [19] 马戈, 张景彦, 陈文明. 火焰原子吸收分光光度法连续测定茶叶中铜、锌、锰 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 408-410.
- [20] 李立清, 朱明华. 甲烷磺酸的合成新方法 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 25-26. ■

(上接第 262 页)

(2) 通过对比 COS 水解工艺、分子筛脱硫工艺 2 种工艺技术可行性分析, 从国内应用成熟度、能耗、三废、产能影响等方面比较, COS 水解工艺优势明显, 符合元坝气田生产现状。羰基硫水解模拟计算结果及催化剂性能探究表明, 增设羰基硫水解工艺可实现产品气中总硫含量小于  $20 \text{ mg/m}^3$ , 方案合理可行。

(3) COS 水解装置投用且稳定运行 3 个月后, 数据显示水解反应器出口 COS 含量稳定在  $0.4 \text{ mg/m}^3$  左右, COS 水解率大于 99%。并对净化厂产品气组分进行分析, 结果显示, 产品气各项指标均满足新国标 GB 17820—2018 和 GB/T 37124—2018 要求。增设 COS 水解设备后净化厂产品气符合新国标一类气要求。

### 参考文献

- [1] 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, 50(2): 1-8.
- [2] 陈康良. 对天然气分析中测量不确定度评定的认识 [J]. 天然气工业, 2012, 32(5): 70-73.
- [3] 陈康良. 对 GB 18047—2000 修订的建议(一)——关于 CNG 的组成性质指标 [J]. 天然气工业, 2012, 32(11): 85-88.
- [4] 中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院, 中国石油天然气股份有限公司油田勘探开发事业部, 中海石油气电集团有限责任公司, 等. GB 17820—2018. 天然气 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [5] 中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院, 中国石油天然气股份有限公司西部管道分公司, 中国石油天然气股份有限公司中石油管道有限责任公司, 等. GB/T 37124—2018. 进入天然气长输管道的气体质量要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [6] 杨超越, 常宏岗, 何金龙, 等. 基于 GB 17820—2018 的天然气净化工艺探讨 [J]. 石油与天然气化工, 48(1): 1-6.
- [7] 梁平, 卢海东, 张哲, 等. 长庆油田某天然气净化厂实现 GB 17820—2018 达标工艺方案研究 [J]. 石油与天然气化工, 2020, 49(1): 5-11.
- [8] 刘慧敏. 分子筛的选型与比较 [J]. 天然气技术与经济, 2011, (3): 55-56.
- [9] 朱万成, 王举松, 王同. 分子筛在天然气处理中的应用 [J]. 化工管理, 2019, (21): 206-207.
- [10] 刘剑利, 徐翠翠, 刘增让, 等. 新型有机硫水解催化剂的研制 [J]. 硫酸工业, 2014, (3): 9-12.
- [11] 崔吉宏. 采用羰基硫水解工艺优化高含硫天然气脱硫操作模拟研究 [J]. 能源化工, 2021, 42(2): 28-34. ■