

净化厂脱除 H₂S 的工艺模拟与优化

王治红^{1*}, 商丽¹, 夏勇², 刘壮², 黄昌猛²

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500;

2. 中国石油长庆油田分公司第一采气厂, 陕西榆林 750001)

摘要:采用 Amine Sweetening-SRK 和 Amine Sweetening-PR 专用物性模型对净化厂净化装置脱硫单元进行了模拟计算, 分析了 MDEA 循环量、浓度及水蒸汽加热介质等可调参数对净化过程的影响。针对湿净化气温度偏高的现象, 提出增加 1 个气/气换热器的建议。从降低能耗、节约生产成本的方面, 提出暂停使用大流量泵以及利用净化厂所处的地理位置和自然气候, 水冷器只在夏季使用等建议。

关键词:天然气; H₂S; 气质变化; 模拟优化

中图分类号: TE646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0191-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.046

Process simulation and optimization of H₂S removal from purification plant

WANG Zhi-hong^{1*}, SHANG Li¹, XIA Yong², LIU Zhuang², HUA Chang-meng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. The First Gas Recovery Plant of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Yulin 750001, China)

Abstract: The Amine Sweetening-SRK and Amine Sweetening-PR physical model are used to simulate the desulfurization unit in purification devices in the purification plant. The influence of the adjustable parameters such as the amount of MDEA cycle, the concentration and the steam heating medium on the purification process is analyzed. In view of the phenomenon of high temperature of the wet gas, the proposal of adding one gas/gas heat exchanger is proposed. From the reduction of energy consumption and saving production costs, some suggestions, including the suspension of the use of large flow pumps, the use of the geographical location and natural climate of the purification plants, and the use of water coolers only in the summer, are put forward.

Key words: natural gas; H₂S; temperament change; simulation and optimization

长庆第二净化厂于 2001 年建成投产, 随着气田的开发, 天然气中酸性气体含量与勘探数据出现了较大差异, 天然气中 H₂S 的含量有较大幅度的升高, CO₂ 的含量略有降低。目前的原料气气质已严重偏离原设计的气质条件, 使脱硫单元的酸气负荷增大, 设备操作参数异常, 局部腐蚀加剧, 造成脱硫装置中胺液发泡频繁、产品气温度偏高等一系列问题^[1-3], 还可能导致产品气质量下降, 热值降低, 增加生产成本^[4-6]。

在原料气气质发生变化后, 为保证净化气的品质, 改变 MDEA 溶液循环量和加热介质(水蒸汽)的用量是较为简单、经济、切实可行的方法^[7-8]。因此, 本文中利用专业流程模拟软件对脱硫实际工艺过程进行模拟, 从节能、优化方面研究了不同原料气气质条件下, 贫胺液循环量、水蒸汽用量等可调节因素对操作过程的影响。并结合现场实际生产情况, 提出相应的优化方案, 为装置的生产运行提供依据。

1 工艺模型

1.1 原料天然气的组成

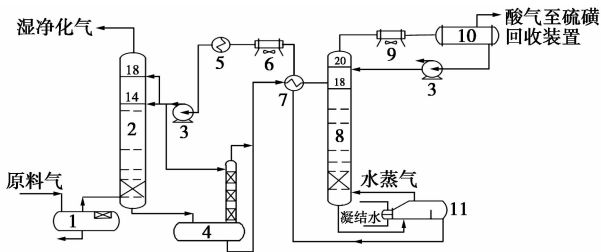
原料天然气目前的成分组成列于表 1, 净化气满足现行国家标准 GB 17820—2012《天然气》中规定的二类商品天然气的要求, 即要求 H₂S 含量 ≤ 20 mg/m³, CO₂ 摩尔分数 ≤ 3.0%。

表 1 第二净化厂天然气的组成与含量

组成	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂
摩尔分数/%	93.7000	1.2376	0.1997	0.0345	0.0320	0.0183	0.0021
组成	He	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ S	H ₂ O	
摩尔分数/%	0.0293	0.0051	0.4289	4.1900	0.1000	0.0225	

该厂设计处理量为 375 × 10⁴ m³/d 的天然气脱硫装置流程示意图如图 1 所示, 原料天然气进入脱硫装置的压力为 5.145 MPa, 温度为 318℃, MDEA

溶液的质量分数为 40%^[9-10], 在吸收塔第 14 块、18 块塔盘处分别设置贫胺液入口, 用作调节塔的操作, 正常操作下贫液全进第 14 层塔盘。



1—原料气分离器; 2—脱硫塔; 3—循环泵; 4—闪蒸塔;
5—贫液冷却器; 6—胺液空气器; 7—贫/富液换热器;
8—再生塔; 9—酸气空气器; 10—酸气后冷器; 11—重沸器

图 1 天然气脱硫装置流程示意图

1.2 天然气脱硫装置的主要设计参数与运行参数

通过对净化装置进行现场实地调研后, 获得的实际运行参数如表 2 所示。

表 2 净化装置的主要设计参数与实际运行参数

项目	原料气 气量/ (m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含量/ %	原料气 CO ₂ 含量/ %	贫胺液 循环量/ (m ³ · h ⁻¹)	贫胺 液进 泵温 度/℃	净化气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	净化气 CO ₂ 含 量/ %	净化 气温 度/ ℃
设计数值	375	0.065	5.321	150	40	≤20	≤3.0	42
运行数值	~375	0.1	4.19	125	38	≤20	≤3.0	50

通过表 2 将净化装置的主要设计参数和实际运行参数进行对比可知, 天然气的酸性组分含量、贫胺溶液循环量、湿净化气温度等关键运行参数与设计值存在一定偏差。为保证净化要求, 保障气田的平稳生产, 需对部分操作参数做出相应调整。

2 工艺模型建立与验证

针对该气田天然气中碳硫比高的情况, 参考文献[11]并结合实际工艺过程, 采用 ProMax 软件进行过程模拟。采用净化装置原料气组分, 各个设备的温度、压力等实际参数, 选择 Amine Sweetening-SRK、Amine Sweetening-PR 专用物性模型对脱硫单元进行流程模拟, 将模拟结果与设计参数、运行参数进行对比分析, 以确定模型是否能真实地反映现场运行情况。采用 Amine Sweetening-PR 分别对设计处理量 375 × 10⁴ m³/d 的设计工况和处理量 380 × 10⁴ m³/d 的实际工况进行模拟, 模拟结果见表 3 和表 4。

表 3 净化装置设计参数与工艺模拟参数

项目	处理量/ (万 m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	原料气 CO ₂ 含 量/%	贫胺液 循环量/ (m ³ · h ⁻¹)	净化气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	净化 气 CO ₂ 含量/ %	湿净 化气 温度/ ℃
设计值	375	986.6	5.321	150	≤20	≤3.0	42
模拟值	375	986.6	5.321	150	≤20	≤3.0	44

(上接第 190 页)

(4) 精馏塔 T0101 的理论塔板数为 26, 进料板位置为第 13 块理论板, 摩尔回流比为 0.14。精馏塔 T0102 的理论塔板数为 23, 进料板位置分别为第 3 和 15 块理论板, 摩尔回流比为 0.92。精馏塔 T0103 的理论塔板数为 25, 进料板位置为第 3 和第 18 块理论板, 摩尔回流比为 2.85。精馏塔 T0104 的理论塔板数为 40, 进料板位置为第 15 块理论板, 摩尔回流比为 0.08。

参考文献

[1] Knifton J F, Dai P E. Production of isopropyl alcohol and isopropyl ether; EP, 0694518 [P]. 1996-01-31.
[2] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[3] 叶青, 黄路, 陆叶倩, 等. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离 [J]. 化工进展, 2011, 30(7): 1435-1439.
[4] 王延吉, 唐靖. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的分离 [J]. 分子

催化, 1996, (1): 6-12.

[5] 黄路, 叶青. 异丙醚-异丙醇-水三元共沸物的 Aspen Plus 分离模拟 [J]. 石油与天然气化工, 2011, 39(6): 472-474.
[6] 杨磊, 张志刚, 黄动昊, 等. 萃取精馏分离二异丙醚-异丙醇共沸物的流程模拟 [J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28(2): 115-118.
[7] 王玉霞, 张法庭, 王勇. 变压精馏分离异丙醇-二异丙醚工艺模拟 [J]. 山东化工, 2011, 40(8): 20-22.
[8] 陈小平, 张珠, 修丽杰, 等. 二异丙醚-异丙醇-水三元恒沸体系的分离 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2008, 21(2): 134-137.
[9] 朱登磊, 任根宽, 谭超. 萃取精馏分离异丙醇-水共沸体系的模拟与优化 [J]. 化学工程师, 2009, (10): 13-16.
[10] 刘杰, 刘岗, 王洪志. 从异丙醇装置副产中分离精制异丙醚的工艺研究 [J]. 化工技术与开发, 2004, 33(5): 12-15.
[11] 张瑞华, 滕文彬, 杜桂强, 等. 异丙醇装置副产二异丙醚提纯新工艺研究 [J]. 山东化工, 2014, (10): 23-25.
[12] 谢扬, 沈庆扬. ASPEN PLUS 化工模拟系统在精馏过程中的应用 [J]. 化工生产与技术, 1999, 6(3): 17-22. ■

表4 净化装置实际运行参数与工艺模拟参数

项目	处理量/ (万 m ³ · d ⁻¹)	原料气 H ₂ S 含 量/%	原料气 CO ₂ 含 量/%	贫胺液 循环量/ (m ³ · h ⁻¹)	净化气 H ₂ S 含 量/(mg· m ⁻³)	净化 气 CO ₂ 含量/ %	湿净 化气 温度/ ℃
实际值	381.55	0.1	4.19	90.71	2.49	2.35	49.0
模拟值	380.00	0.1	4.19	90.00	3.69	1.62	54.8

由表3可知,采用 Amine Sweetening -SRK、Amine Sweetening -PR 对净化装置的工艺参数的模拟结果与设计值基本吻合,由表4可知模型核算结果与现场实际生产数据比较吻合,各参数均在合理范围内波动,进一步验证了采用的软件模型可实现现有净化工艺流程的合理模拟。

3 模拟结果分析

3.1 胺液循环量的影响

胺液对装置运行的影响分析(吸收塔泛点率、净化气中 H₂S 和 CO₂ 含量)见表5。基础条件:进料温度为 16℃,进料压力为 5.16 MPa 下,H₂S 含量为 0.1%,CO₂ 含量为 4.19%。

表5 不同工况下胺液循环量对净化气中酸性组分的影响

循环量/ (m ³ ·h ⁻¹)	处理量/ (万 m ³ ·d ⁻¹)	净化气 H ₂ S 含 量/(mg·m ⁻³)	净化气 CO ₂ 含量/%	吸收塔泛 点率/%
82	320	8.81	1.52	47.90
	375	9.70	1.73	53.50
	400	10.20	1.79	56.80
	412	10.27	1.82	58.10
	425	10.31	1.85	59.40
	450	10.60	1.91	61.80
	100	320	7.28	1.40
350		7.85	1.58	53.67
375		8.31	1.70	56.56
400		8.74	1.80	59.40
412		8.94	1.84	60.76
425		9.15	1.88	62.22
120		300	6.00	0.94
	320	6.34	1.10	52.99
	350	6.86	1.31	56.48
	375	7.28	1.46	59.39
	400	7.69	1.59	62.31
	400	7.69	1.59	62.31
	412	7.89	1.65	63.70

150	300	4.60	1.10	54.90
	320	4.90	1.30	57.20
	350	5.30	1.60	60.00
	375	5.60	1.80	63.80
	400	6.00	2.00	66.80

由表5可知,MDEA 溶液的循环量对净化气中 H₂S、CO₂ 含量有一定影响,原料气处理量相同时,随着循环量的增加,净化气中 H₂S、CO₂ 含量下降,但 MDEA 溶液的循环量对湿净化气中酸性组分的影响程度亦不显著。因为吸收过程是一个受气液平衡控制过程,在循环量达到一定程度后,湿净化气中 H₂S、CO₂ 含量仅取决于 MDEA 溶液中残余的酸性组分(H₂S、CO₂)含量。

当 MDEA 溶液循环量为 150 m³/h 时,净化气中 H₂S、CO₂ 含量远远低于 GB 17820—2012 中二类商品天然气的要求,且天然气处理量达到 350 × 10⁴ m³/d 时,其操作的泛点率达到 60%。因此,从原料气气质条件、净化气气质指标要求和吸收塔设备安全、稳定、可靠运行的角度考虑,MDEA 溶液循环量没有必要达到 150 m³/h。且胺液循环量的增加会使重沸器蒸汽耗量增加,同时溶液循环泵的负荷,公用工程的循环水、电力等消耗量增大。

3.2 MDEA 溶液浓度的影响

天然气目前的处理量为 380 × 10⁴ m³/d,温度为 16℃,压力为 5.26 MPa, MDEA 溶液循环量为 90 m³/h,现有气质 H₂S 含量为 0.1%,CO₂ 含量为 4.19%。MDEA 溶液的浓度对净化气中酸性组分含量的影响见图2。

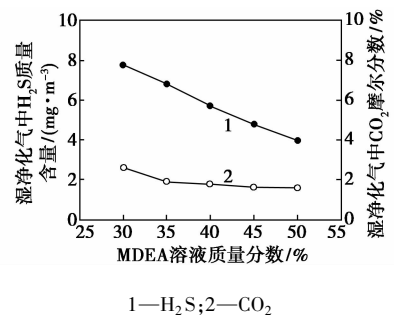


图2 MDEA 溶液质量分数与净化气中酸性组分含量关系

由图2可知,随着 MDEA 溶液浓度的增加,湿净化气中 H₂S、CO₂ 含量都在下降,但变化不明显,都能够满足净化要求,且 H₂S 含量远低于标准要求。因此,在 MDEA 溶液循环量为 95 m³/h 的条件

下,改变 MDEA 溶液的浓度对湿净化气中酸性组分含量变化的影响不显著。但溶液浓度提高后,会加剧换热设备及流体输送设备的腐蚀^[12],因此在现有工艺情况下,不必提高胺液的浓度。

3.3 水蒸汽消耗量的影响

MDEA 溶液再生既要保证 H_2S 和 CO_2 从富胺溶液中彻底解吸,也要防止温度过高发生热裂解。而再生塔的热量主要靠重沸器加热^[13],再生是否彻底会严重影响湿净化气中 H_2S 、 CO_2 的含量,而加热介质(水蒸汽)决定重沸器的温度,因此水蒸汽用量对再生影响至关重要。为了便于比较,以单位 MDEA 溶液所消耗的水蒸汽用量进行分析。分析基础条件:天然气处理量为 $380 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,温度为 16°C ,压力为 5.16 MPa ,原料气 H_2S 含量为 0.1% , CO_2 含量为 4.19% ,MDEA 溶液循环量为 $95 \text{ m}^3/\text{h}$ 。结果示于图 3。

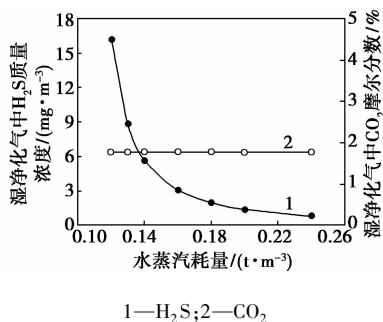


图 3 再生塔水蒸汽消耗量对净化过程的影响

图 3 表明,加热水蒸汽消耗量对净化气中 H_2S 含量影响显著,对净化气中 CO_2 含量的影响较小。随水蒸汽用量的增加,净化气中 H_2S 含量显著下降;水蒸汽耗量在 $0.18 \text{ t}/\text{m}^3$ 后,蒸汽用量对净化气中 H_2S 含量的影响减弱。重沸器加热水蒸汽的耗量对装置的生产成本影响较大,考虑到生产成本,在胺液再生质量满足要求的条件下,应尽量降低水蒸汽的用量,降低能耗^[14]。因此,再生塔加热水蒸汽用量应控制在 $0.12 \sim 0.18 \text{ t}/\text{m}^3$ ^[15]。

4 工艺优化

在表 2 中通过设计参数与实际运行参数的对比可知,湿净化气的温度偏高。该温度偏高会严重影响 TEG 的脱水效果和水露点降。因此,有必要降低湿净化的温度(本质上降低了湿净化气的含水量),有利于提高水露点降和降低干净化气的水露点。

(1)降低湿净化温度的工艺优化方案:增加气/气换热器,借助原料气天然气(温度仅为 $3 \sim 18^\circ\text{C}$)

来降低湿净化气温度,工艺优化流程如图 4 所示。

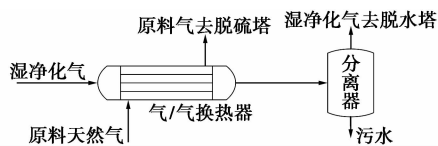


图 4 湿净化降温工艺方案示意图

来自 MDEA 溶液吸收塔的湿净化气在去 TEG 脱水吸收塔前,先与原料气天然气换热后温度降低,然后再进入两相分离器,分离出冷凝的游离水,离开分离器降温后的湿净化气再进入 TEG 吸收脱水塔。本文中采用 Aspen Exchanger Design and Rating 换热器计算软件来计算所需换热设备的参数。

如果要求湿净化气温度降至 35°C 时,气/气换热器所需换热面积为 188.4 m^2 ,总传热系数为 $332.1 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,热交换后,原料天然气的温度为 30.39°C 。如果湿净化气温度降至 40°C 时,气/气换热器所需换热面积为 138.7 m^2 ,总传热系数为 $245.2 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,热交换后,原料天然气的温度为 25.85°C 。

湿净化气经过气/气换热器后,再进入脱水装置,水露点降低效果显著。若为 35°C 的湿净化气进入 TEG 脱水塔后,水露点可达到 -12°C 以下,燃气消耗量下降 64% ,冷却水消耗量减少 53% ;若为 40°C 的湿净化气进入 TEG 脱水塔后,水露点可达到 -8°C 以下,燃气消耗量下降 61% ,TEG 冷却器冷却水消耗量减少 48% 。因此,增加气/气换热器以降低湿净化气温度,可有效降低干净化气的水露点,同时还可降低燃料气消耗和 TEG 后冷器冷却水消耗,有利于降低装置消耗,降低生产成本。

(2)由于原料气气质条件发生变化,由表 5 可知,MDEA 溶液循环量可控制在 $80 \sim 120 \text{ m}^3/\text{h}$ 。而该套净化装置中,MDEA 循环泵的流量分别为 150 、 100 、 $80 \text{ m}^3/\text{h}$ 。因此,可以取消流量为 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ 的循环泵,保留现有流量分别为 100 、 $80 \text{ m}^3/\text{h}$ 的循环泵。可避免大流量泵在实际输送小流量时,导致泵效率降低、能耗高的情况。

(3)从节能降耗方面,可充分利用该厂所处的自然环境。第二净化厂所在地理位置的冬季气温、年平均气温都比较低,因此可对现有工艺的胺液空冷+水冷运行模式进行调整。调整方案:冬季空气温度低时,直接采用胺液空冷器将 MDEA 溶液降温至 40°C ,而不采用水冷;而夏季空气温度高时,采用胺液空冷+水冷运行模式。该方案的优点是可有效

降低冷却水的用量,降低能耗。

为了保证有效的传热温差和传热经济性,兰州石油机械研究所主编的《换热器(第二版)》^[16]中规定温度(被冷介质的出口温度与空气的设计气温之间的差值)一般不能小于 15℃。因此,若直接采用空冷将 MDEA 贫液的出口温度冷却至 40℃,则空气的设计气温应该低于 25℃。计算结果表明,当空气气温在 25℃,要使 MDEA 贫液温度降至 40℃,而不采用水冷,所需空冷的传热面积为 4 837.1 m²;脱硫装置现有 2 台 MDEA 溶液空冷器,传热面积为 4 437.4 m²。因此,空气气温达到 25℃时,无法仅依靠空冷对 MDEA 贫液降温至 40℃。当空气气温达到 23℃时,在不使用水冷时,要把 MDEA 贫液温度降至 40℃,所需空冷的传热面积为 4 397.3 m²,接近现有 2 台空冷器的实际传热面积;若空气气温为 21.5℃,要把 MDEA 贫液温度降至 40℃,所需空冷的传热面积为 4 104.2 m²;在空气气温 20℃,要使 MDEA 贫液温度降至 40℃,而不采用水冷,所需空冷的传热面积为 3 894.2 m²。

因此,①当空气温度低于 23℃时,第二净化厂脱硫装置的 MDEA 溶液后冷器可以不投运,直接采用现有的 2 台空冷器把 MDEA 溶液的温度降至 40℃是可行的,可有效节约装置的水消耗。②根据空冷器的传热面积,能够确定 23℃的空气气温是不需要投运水冷的最高气温,在此温度之下可以不投运水冷,而此温度之上,需要投运水冷以使 MDEA 溶液温度降到 40℃。

5 结论

(1)借助化工模拟软件建立第二净化厂脱硫装置工艺模型,并通过将模拟参数与设计参数及实际生产运行参数的对比,确定其可靠性,可用于对净化过程进行适应性研究。

(2)原料气气质发生变化后,调整胺液循环量、浓度及水蒸汽用量是较为简单、经济、切实可行的方法。在现有工艺情况下,考虑到生产成本等因素,胺液循环量可适当降低,水蒸汽用量控制在 0.12 ~ 0.18 t/m³ 比较合理。考虑到设备的腐蚀因素等,胺液浓度维持现状即可。

(3)针对湿净化气温度偏高这一现象,可增加 1 个气/气换热器来解决。通过计算可知,降低湿净化气温度后,脱水部分的燃气消耗量和冷却水消耗

量都大幅度减少,有效地降低了装置能耗,节约生产成本。

(4)取消该套净化装置流量为 150 m³/h 的循环泵,避免大流量泵输送小流量。

(5)根据第二净化厂所处的地理位置及自然气候,在冬季空气温度低时,直接采用胺液空冷器将 MDEA 溶液降温至 40℃;而夏季空气温度高时,采用胺液空冷+水冷运行模式,可有效降低冷却水的用量,降低能耗。

参考文献

- [1] 范峥,李稳宏,刘艳军,等.天然气净化脱硫系统模拟与优化方案[J].计算机与应用化学,2011,28(6):741-744.
- [2] 高春华,同昭,贾浩民,等.天然气净化装置适应性模拟与校核[J].石油化工应用,2011,30(12):27-31.
- [3] 汪瑾,李珍,范峥,等.天然气脱硫装置的系统模拟与优化[J].化学工程,2013,41(1):74-78.
- [4] 王正权,王瑶,高超,等.天然气脱硫装置适应性模拟计算[J].石油与天然气化工,2010,39(3):204-209,178.
- [5] 熊钢,印敬,李静,等.原料天然气条件变化后脱硫装置适应性分析的方法[J].石油与天然气化工,2008,37(1):38-41.
- [6] 邓骥,刘红,陈海涛,等.基于 RSM 的天然气脱硫脱碳装置适应性建模及分析[J].石油与天然气化工,2014,43(6):595-601.
- [7] 范峥,刘向迎,黄凤林,等.天然气中酸性组分含量升高的脱硫系统优化研究[J].石油与天然气化工,2014,43(5):467-471.
- [8] 赵聪,范峥,李稳宏,等.天然气脱硫装置再生系统的优化研究[J].计算机与应用化学,2013,30(1):81-84.
- [9] 王遇冬,王登海.对长庆气田含硫天然气脱硫工艺技术的几点建议[J].石油与天然气化工,2001,30(1):28-30.
- [10] 王登海,王遇冬.再论长庆气田含硫天然气脱硫工艺技术[J].石油与天然气化工,2002,31(5):246-249.
- [11] 曹利锋,陈建良,纪宏宸,等.N-甲基二乙醇胺吸收法火炬气脱硫过程模拟[J].石油化工,2006,35(11):1056-1062.
- [12] 温冬云,张春阳,李明,等.采用 AMSIM 软件优化天然气胺法脱硫工艺[J].石油与天然气化工,2007,35(5):393-396.
- [13] 蒲远洋,罗绍春,闵刚,等.天然气净化工艺设计要点及优化[J].天然气与石油,2012,30(1):36-40.
- [14] 邱奎,安鹏飞,杨馥宁,等.高含硫天然气脱硫操作条件对能耗影响的模拟研究[J].石油学报:石油加工,2012,28(6):978-985.
- [15] 诸林.天然气加工工程[M].2版.北京:石油工业出版社,2008.
- [16] 兰州石油机械研究所.换热器[M].北京:中国石化出版社,2013. ■