



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106190386 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 24

(21) 申请号 201610726649.0

(22) 申请日 2016.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106190386 A

(43) 申请公布日 2016.12.07

(73) 专利权人 四川鸿鹄科技集团有限公司
地址 610000 四川省成都市金牛区育仁北路11号1栋1单元9层1号

(72) 发明人 黄家鹄 许建 曾晓刚 穆春雷
唐晓泯 雍思吴 曾启明 程大炜

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371
专利代理师 吴开磊

(51) Int. Cl.
C10L 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 103446861 A, 2013.12.18
- CN 101323799 A, 2008.12.17
- CN 101691512 A, 2010.04.07
- CN 102134519 A, 2011.07.27
- CN 102719289 A, 2012.10.10
- CN 102139860 A, 2011.08.03
- CN 102071280 A, 2011.05.25
- CN 102250658 A, 2011.11.23
- DE 10034941 A1, 2002.01.24

审查员 江梅灵

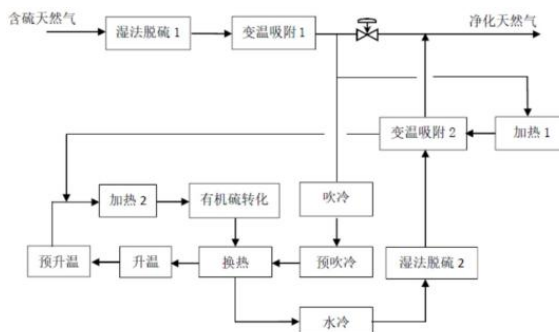
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种天然气深度脱除有机硫的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种天然气深度脱除有机硫的方法,其特征在于,包括以下步骤:将含有机硫的天然气经过湿法脱硫1,变温吸附1,得到净化产品,变温吸附1过程中的再生气依次经过吹冷、预吹冷、换热、升温、预升温、加热、有机硫转化、水冷、湿法脱硫2、变温吸附2,然后与净化产品混合作为净化天然气外输,该方法具有天然气收率高、能耗低、有机硫脱除效率更高、设备少、安全、环保、成本低等优点。



1. 一种天然气深度脱除有机硫的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(a) 湿法脱硫1:将含有无机硫和有机硫的天然气通过湿法脱硫方法在常温条件下脱除其中的 H_2S ,使脱硫后的气体中 H_2S 含量 $<6.0mg/Nm^3$;

(b) 变温吸附1:将步骤(a)得到的天然气从吸附塔顶部通过专用脱有机硫吸附剂的固定床层,使其天然气中的所有羰基硫、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚、乙硫醚以及噻吩吸附在吸附剂上,其余组分通过吸附剂后作为净化天然气产品外输,净化天然气中总有机硫含量 $<20mg/Nm^3$;

(c) 吹冷:将步骤(b)得到的净化天然气分出总气量的6%~12%对预吹冷后的吸附塔进行吹冷,使预吹冷后的吸附塔温度降到 $50\sim 80^\circ C$,其余净化天然气减压后外排;

(d) 预吹冷:将步骤(c)得到的温度为 $70\sim 120^\circ C$ 的吹冷气对加热再生完成的吸附塔进行预吹冷,使吸附塔的温度从 $290\sim 340^\circ C$ 温度降至 $150\sim 200^\circ C$,预吹冷气温度被换热至 $200\sim 260^\circ C$;

(e) 换热:将步骤(d)的预吹冷气经过与换热器换热至 $340\sim 380^\circ C$;

(f) 升温:将步骤(e)换热后的高温再生气从预升温的吸附塔底部进入,对预升温吸附塔进行加热再生,使床层温度达到 $300\sim 340^\circ C$,吸附在床层中的有机硫随高温气体再生;

(g) 预升温:将步骤(f)的高温再生气从饱和吸附塔底部进入,对常温条件下吸附饱和的吸附塔进行预升温,使其温度升到 $220\sim 260^\circ C$;

(h) 加热:将步骤(g)的含有机硫再生气经过加热器加热到 $390\sim 420^\circ C$;

(i) 有机硫转化:将步骤(h)的加热再生气通过有机硫催化剂的固定床反应器,有机硫在高温催化条件下转化为无机硫,然后再与(e)步骤的预吹冷气进行换热,换热后再生气温度达到 $180\sim 220^\circ C$;

(j) 水冷:将步骤(i)的再生气经过与循环水冷进行换热,冷却到 $35\sim 45^\circ C$;

(k) 湿法脱硫2:将步骤(j)水冷后的再生气通过湿法脱硫方法在常温条件下脱除其中的 H_2S ,使脱硫后的气体中 H_2S 含量 $<6.0mg/Nm^3$;

(L) 变温吸附2:将步骤(K)湿法脱硫2后再生气经过变温吸附1的方法进一步脱除再生气中未转化完全的有机硫,使再生气中总有机硫含量 $<20mg/Nm^3$,然后并入净化天然气一起作为产品外输,

其中,

所述的步骤(b)变温吸附1是由5-8个相同的吸附塔、程序控制阀门以及管线组成,吸附塔内装填专用脱有机硫吸附剂,其吸附塔性能指标要求:比表面积为 $1500\sim 1800m^2/g$,有机硫静态吸附容量为15~20%。

2. 根据权利要求1所述的天然气深度脱除有机硫的方法,其特征在于:所述的步骤(a)与步骤(k)中的湿法脱硫为MDEA脱硫、LO-CAT脱硫、EDTA络合铁脱硫、砒胺脱硫中的一种或多种组合工艺。

3. 根据权利要求1所述的天然气深度脱除有机硫的方法,其特征在于:所述的步骤(i)有机硫催化剂是一种高转化率的特有催化剂,其活性条件下羰基硫、二硫化碳的转化率 $>99\%$,硫醇转化率 $>95\%$,硫醚转化率 $>25\%$ 。

一种天然气深度脱除有机硫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及天然气净化技术领域,尤其涉及一种天然气深度脱除有机硫的方法。

背景技术

[0002] 目前大多数地区探明的天然气中含有高含量的硫化氢、羰基硫、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚、乙硫醚以及噻吩等有机硫化合物。如在川东北地区探明的天然气中含量最高达17%,某些气井的总有机硫含量已达557.7mg/m³(胡天友,印敬。高含硫天然气有机硫脱除技术的研究。石油与天然气化工,2007,36(6)470-474)。这些硫化物不仅会降低天然气的热容而且有毒,污染环境,有害健康还具有强大的腐蚀性,所以在天然气的使用或输送前必须进行脱硫。

[0003] 天然气脱除有机硫的方法,主要根据天然气中硫形态和含量,通过分析计算来确定工艺路线。目前国内外普遍采用的有机硫的脱除工艺主要有四种,即加氢转化法、热解法、水解法和吸附法。前三种工艺都是将有机硫在催化剂作用下,转化成H₂S,再采用其它脱无机硫的方法去除;吸附法是采用吸附剂将气体中有机硫吸附下来,使气体有机硫的含量合格,吸附饱和的有机硫在常温下很难进行再生,如直接更换吸附剂,虽然投资较少,但每年更换吸附剂成本费用高,更换时劳动强度大,且更换后的含有机硫吸附剂属于危险固废,难于处理。

[0004] 相比于以上方法,选择采用吸附+转化相结合的工艺,将有机硫富集于吸附床层,后再生出富集的有机硫高温催化转化为无机硫,再加以去除。此方法能耗少,系统稳定,有机硫去除效率更高,有效减少环境污染等优点,有较大的发展前途。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种天然气深度脱除有机硫的方法,该方法可高效脱除天然气中的多组分有机硫包括羰基硫、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚、乙硫醚等,脱除有机硫后产品气中总有机硫含量<20mg/Nm³。

[0006] 本发明解决其技术问题所采取的技术方案是:

[0007] 一种天然气脱有机硫的方法,其特征在于包括以下步骤:

[0008] (a) 湿法脱硫1:将含有无机硫和有机硫的天然气通过湿法脱硫方法在常温条件下脱除其中的H₂S,使脱硫后的气体中H₂S含量<20mg/Nm³;

[0009] (b) 变温吸附1:将步骤(a)得到的天然气从吸附塔顶部通过专用脱有机硫吸附剂的固定床层,使其天然气中的所有羰基硫、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚、乙硫醚以及噻吩吸附在吸附剂上,其余组分通过吸附剂后作为净化天然气产品外输,净化天然气中总有机硫含量<20mg/Nm³;

[0010] (c) 吹冷:将步骤(b)得到的净化天然气分出总气量的6%~12%对预吹冷后的吸附塔进行吹冷,使预吹冷后的吸附塔温度降到50~80℃,其余净化天然气减压后外排;

[0011] (d) 预吹冷:将步骤(c)的吹冷气温度70~120℃,对加热再生完成的吸附塔进行预

吹冷,使吸附塔的温度从290~340℃温度降至150~200℃,预吹冷气温度200~260℃;

[0012] (e) 换热:将步骤(d)的预吹冷气经过与换热器换热至340~380℃;

[0013] (f) 升温:将步骤(e)换热后的高温再生气从预升温的吸附塔底部进入,对预升温吸附塔进行加热再生,使床层温度达到300~340℃,吸附在床层中的有机硫随高温气体再生;

[0014] (g) 预升温:将步骤(f)的高温再生气从饱和吸附塔底部进入,对常温条件下吸附饱和的吸附塔进行预升温,使其温度升到220~260℃;

[0015] (h) 加热:将步骤(g)的含有机硫再生气经过加热器加热到390~420℃;

[0016] (i) 有机硫转化:将步骤(h)的加热再生气通过有机硫催化剂的固定床反应器,有机硫在高温催化条件下转化为无机硫,然后再与(e)步骤的预吹冷气进行换热,换热后再生气温度达到180~220℃;

[0017] (j) 水冷:将步骤(i)的再生气经过与循环水冷进行换热,冷却到35~45℃;

[0018] (k) 湿法脱硫2:将步骤(j)水冷后的再生气通过湿法脱硫方法在常温条件下脱除其中的 H_2S ,使脱硫后的气体中 H_2S 含量 $<6.0mg/Nm^3$;

[0019] (L) 变温吸附2:将步骤(K)湿法脱硫2后再生气经过变温吸附1的方法进一步脱除再生气中未转化完全的有机硫,使再生气中总有机硫含量 $<20mg/Nm^3$,然后并入净化天然气一起作为产品外输。

[0020] 上述技术方案中,优选的是,所述的步骤(a)与步骤(k)中的湿法脱硫为MDEA脱硫、LO-CAT脱硫、EDTA络合铁脱硫、砷胺脱硫中的一种或多种组合工艺。

[0021] 优选的是,所述的步骤(b)变温吸附是由5-8个相同的吸附塔、程序控制阀门以及管线组成,吸附塔内装填专用脱有机硫吸附剂,其吸附塔性能指标要求:其孔径10~20 所占比较 $>80%$,比表面积 $1500\sim 1800m^2/g$,有机硫静态吸附容量 $15\sim 20%$ 。

[0022] 优选的是,所述的步骤(L)变温吸附2是由3-6个相同的吸附塔、程序控制阀门以及管线组成的类似于变温吸附1的小型成套装置。

[0023] 优选的是,所述的步骤(i)有机硫催化剂是一种高转化率的特有催化剂,其活性条件下羰基硫、二硫化碳的转化率 $>99%$,硫醇转化率 $>95%$,硫醚转化率 $>25%$ 。

[0024] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及有益效果:

[0025] (1) 天然气收率高:再生气将有机硫再生后,加热催化转化为无机硫脱除后,再生气返回产品气中,基本上天然气没有损耗。

[0026] (2) 能耗低:吸附塔固定床层的升温和降温过程经过多次换热,有效利用再生气的热效率,有机硫转化后的高温再生气与低温再生气加热后对床层进行升温,减少了热能的需求。

[0027] (3) 设备少,效率高,操作方便:整个装置采取程序阀门自动程序控制,无现场人员操作,节约人员成本。

[0028] (4) 有机硫脱除效率高:总体有机硫脱除效率 $>98%$ 。

[0029] (5) 环保、安全、运行成本低:无任何废气、废液排放,吸附剂重复循环使用寿命3-5年,定期由厂家回收更换。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1流程框图。

[0031] 图2为本发明工艺流程图。

[0032] 其中,附图2中的附图标记所对应的名称为:

[0033] 1~27—管线,T-1001A~F—吸附塔,T-1002—有机硫转化塔,T-1003—脱硫塔,E1001AB—换热器,E1002AB—预热器,E1003AB—加热器,E1004—冷却器,V1001—气液分离器,TSA-变温吸附成套装置,Kv1001~kV1010A~F—程控阀。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例及附图,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 实施例1

[0036] (1)将原料气组成(mol%)为:甲烷92.20%,乙烷0.12%,丙烷0.01%,异丁烷0.01%,正丁烷0.01%,二氧化碳6.74%,氮气0.09%,氢气0.01%,硫化氢460ppm,羰基硫64.50ppm、二硫化碳1.04ppm、甲硫醇85.10ppm、乙硫醇13.8ppm、甲硫醚8.58ppm、丙硫醇15.00ppm、丁硫醇1.00ppm、二甲基二硫醚0.01ppm、乙硫醚0.01ppm以及噻吩0.01ppm的天然气,压力:3.5MPa,温度:30℃,气量:350kmol/h,经过L0-CAT脱硫塔后,气体中H₂S含量为6mg/Nm³。

[0037] (b)将上述脱无机硫后的天然气通过专用脱有机硫吸附剂的固定床层,使其天然气中的所有羰基硫、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚、乙硫醚以及噻吩吸附在吸附剂上,通过吸附塔的天然气的组分为:甲烷98.15%,乙烷0.13%,丙烷0.01%,异丁烷0.01%,正丁烷0.01%,二氧化碳1.44%,氮气0.09%,氢气0.01%,硫化氢4.0ppm,羰基硫4.0ppm、二硫化碳0 ppm、甲硫醇4.66ppm、乙硫醇0.50ppm、甲硫醚0 ppm、丙硫醇0.50ppm、丁硫醇0.04ppm、二甲基二硫醚0 ppm、乙硫醚0 ppm以及噻吩0 ppm,作为净化天然气产品外输,净化天然气中总有机硫含量9.7ppm,<20mg/Nm³。

[0038] (c)将净化天然气分出29.6kmol/h的量对预吹冷后的吸附塔进行吹冷,使预吹冷后的吸附塔温度降到52.4℃,再生气的温度被换热到120℃,其余净化天然气减压到3.29Mpa后外排。

[0039] (d)将120℃的再生气对加热再生完成的吸附塔进行预吹冷,使吸附塔的温度从310℃温度降至160℃,预吹冷再生气温度被换热至260℃。

[0040] (e)然后将260℃的再生气与换热器中有机硫转化后的高温气体换热至360℃后对预升温吸附塔进行加热再生,使床层温度达到310℃,吸附在床层中的有机硫随高温气体再生。

[0041] (f)再生后的含有机硫的高温再生气从饱和吸附塔底部进入,对常温条件下吸附饱和的吸附塔进行预升温,使其温度升到220℃。

[0042] (g)经过换热后的含有机硫再生气经过加热器加热到390℃后进入有机硫催化剂的固定床反应器,有机硫在高温催化条件下,羰基硫和二硫化碳主要发生水解反应生成无机硫,甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、丙硫醇、丁硫醇、二甲基二硫醚和乙硫醚主要发生热裂解反应生成无机硫,同时甲硫醇和甲硫醚还将与天然气中少量的氢发生加氢反应生成无机硫,此时有机硫转化后的再生气温度为384.3℃,压力为3.37 Mpa,气量:36.72kmol/h,再生气

组成(mol%)为:甲烷79.30%,乙烷0.03%,丙烷0%,异丁烷0%,正丁烷0%,二氧化碳14.38%,氮气0.08%,氢气0.9%,硫化氢0.17%,羰基硫4.0ppm、二硫化碳0ppm、甲硫醇0ppm、乙硫醇0ppm、甲硫醚0ppm、丙硫醇0ppm、丁硫醇0ppm、二甲基二硫醚0ppm、乙硫醚0ppm以及噻吩0ppm,该气体(e)过程中的再生气换热冷却后经循环水冷却到常温。

[0043] (h)将冷却到常温后的再生气经过LO-CAT脱硫塔后,脱除其中绝大部分硫化氢和少量二氧化碳,然后经过气体分离得到净化再生气组分(mol%)为:甲烷86.16%,乙烷0.03%,丙烷0%,异丁烷0%,正丁烷0%,二氧化碳12.50%,氮气0.08%,氢气0.9%,硫化氢19.0ppm,羰基硫4.0ppm、二硫化碳0ppm、甲硫醇0ppm、乙硫醇0ppm、甲硫醚0ppm、丙硫醇0ppm、丁硫醇0ppm、二甲基二硫醚0ppm、乙硫醚0ppm以及噻吩0ppm,压力:3.34MPa,温度:40.5℃,气量:33.72kmol/h。

[0044] (i)将净化再生气通过变温吸附2后进一步脱除再生气中的有机硫,然后与净化天然气共同作为产品外输,得到外输产品气压力:3.29MPa,温度:30.7℃,气量:333.03kmol/h,输产品气组分(mol%)为甲烷96.93%,乙烷0.12%,丙烷0.01%,异丁烷0.01%,正丁烷0.01%,二氧化碳2.56%,氮气0.09%,氢气0.1%,硫化氢5.0ppm,羰基硫4.0ppm、二硫化碳0ppm、甲硫醇5.0ppm、乙硫醇1.0ppm、甲硫醚0ppm、丙硫醇1.0ppm、丁硫醇0ppm、二甲基二硫醚0.01ppm、乙硫醚0.01ppm以及噻吩0.01ppm,该产品满足GB17820-2012天然气国家标准中总硫 $<60\text{mg}/\text{m}^3$,硫化氢 $<6\text{mg}/\text{m}^3$ 的一类产品要求。

[0045] 变温吸附1至少由5个吸附塔,分别经过吸附、预升温、升温、预吹冷、吹冷五个步骤完成,5个吸附塔在时间上互相错开,构成一个完整的循环系统,使产品与再生气连续输出;变温吸附2至少由3个吸附塔,分别经过吸附,升温,降温三个步骤完成,3个吸附塔在时间上互相错开,构成一个完整的循环系统,使净化再生气与产品再生气连续输出。

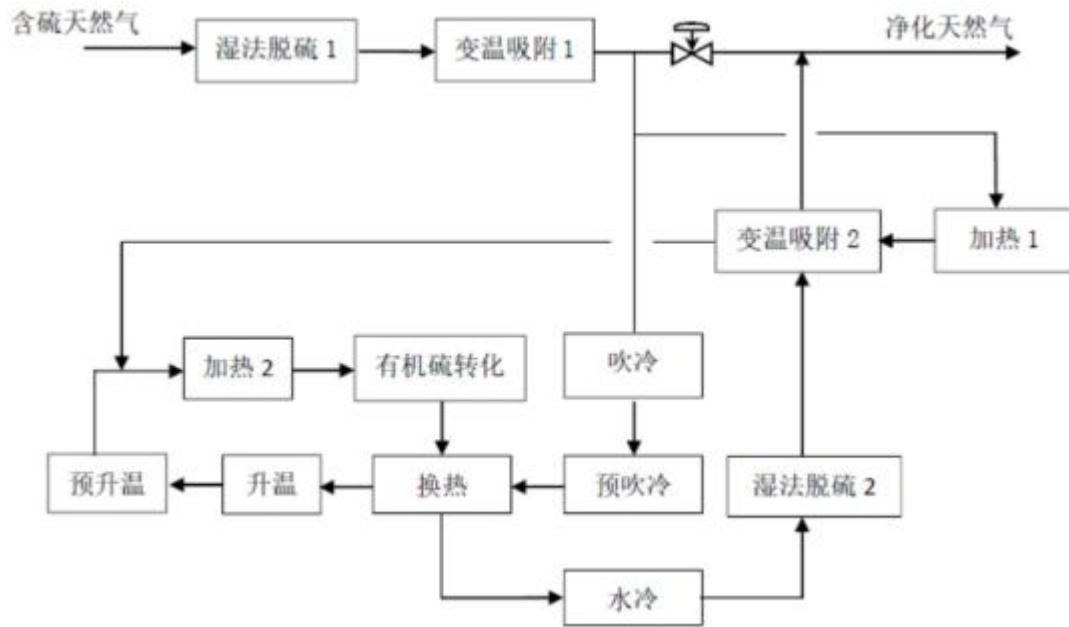


图1

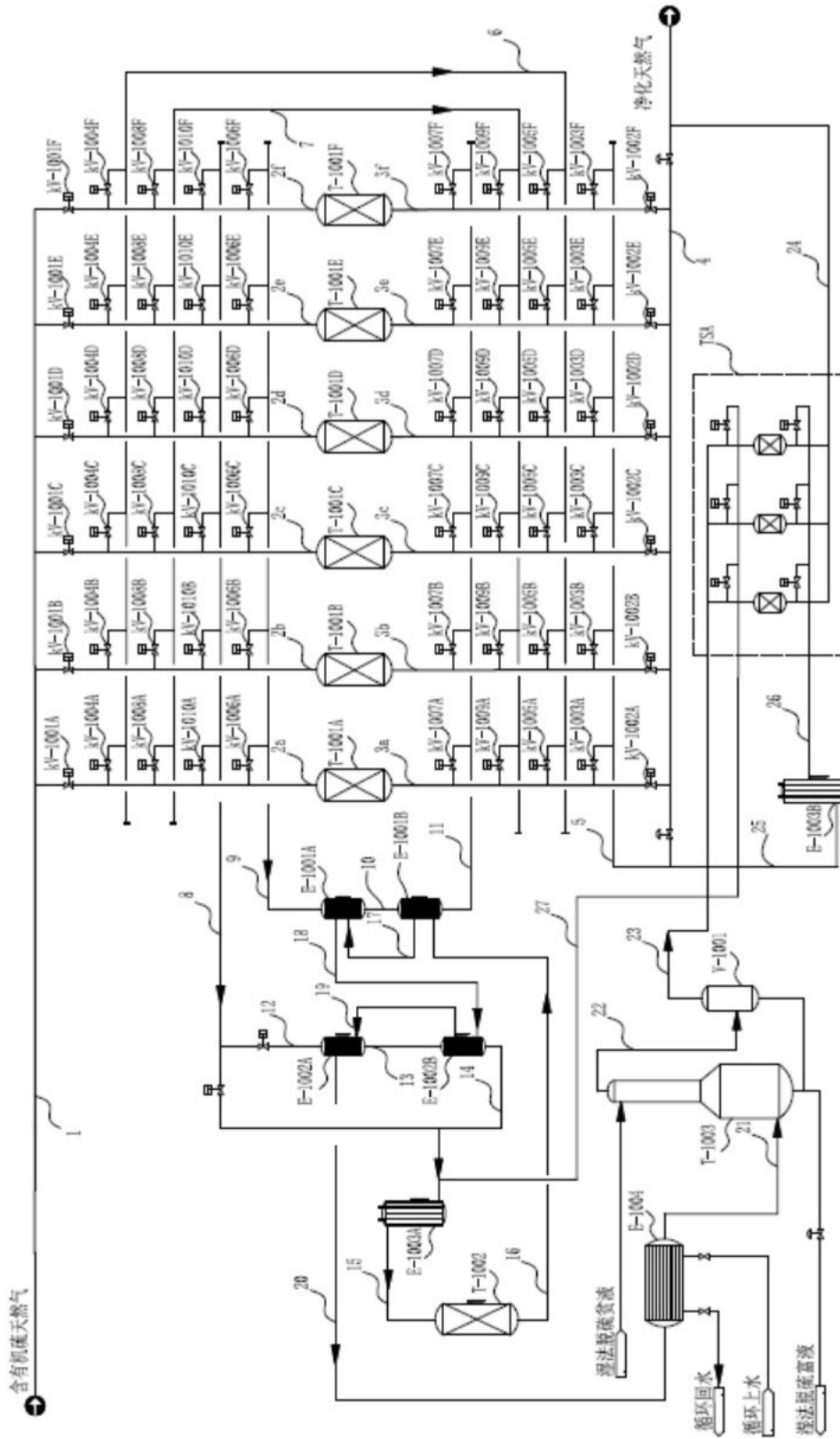


图2