

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 01 - 0045 - 04

## 天然气膜基吸收脱硫研究<sup>\*</sup>

李 辉, 王树立, 赵会军, 刘 强

(江苏工业学院 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 在膜接触器天然气脱硫实验平台上以 N - 甲基二乙醇胺 (MDEA) 水溶液为吸收剂, 采用疏水性聚丙烯中空纤维膜 (HFPPM) 作为膜接触器, 利用膜基吸收技术对天然气中的  $H_2S$  进行脱除实验研究。实验结果表明: 膜基吸收技术可以有效的达到天然气脱硫的目的, 调节操作参数, 可以使脱硫率达到 99 % 以上; 提高吸收液的浓度和流量可以同时增加  $H_2S$  的脱除率和  $H_2S$  总传质系数  $K$ ; 进气流量的增大降低了  $K$ ,  $K$  反而增大; 进气压力的增大可以提高  $K$ , 同时提高了  $K$ ; 原料气中  $H_2S$  浓度增加导致  $K$  下降, 同时降低了  $K$ ; 吸收液循环利用次数的增加降低了  $H_2S$  的脱除率。为膜基吸收技术在脱除天然气中的  $H_2S$  的应用提供了依据。

**关键词:** 微孔膜; 膜接触器; 膜基吸收; 天然气; 脱硫

**中图分类号:** TQ 028. 8; TQ 051. 8

**文献标识码:** A

## Research on Removal of Sulfur from Natural Gas by Membrane - Base Absorption

LI Hui, WANG Shu - li, ZHAO Hui - jun, LIU Qiang

(Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:**  $H_2S$  was removed from natural gas by membrane - base absorption technology on the experiment platform with MDEA solution being selected as the absorption and hydrophobic polyacrylic hollow fiber membrane (HFPPM) being selected as a contactor. The experiment results showed that membrane - base absorption technology can meet the requirement of removing sulfur from natural gas economically. The fractional removal of  $H_2S$  can get to 99 % when operating parameter was adjusted. and  $K$  increase with increasing concentration and flow rates of the absorbent; decreases when the inlet gas flow increases, however,  $K$  increases; and  $K$  increase at the same time when inlet gas pressure increases; increasing  $H_2S$  concentration in the inlet gas leads to a reduction in and  $K$ ; the fractional removal of  $H_2S$  decreases with increasing absorbent recycle number. The research can provide direction to the application of membrane - base absorption technology in removal of sulfur from natural gas.

**Key words:** microporous membrane; membrane contactor; membrane - base absorption; natural gas; sulfur removal

以 MDEA (甲基二乙醇胺) 作为脱硫剂的湿 法脱硫是目前世界上应用最为广泛的天然气脱硫净

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2006 - 11 - 16

基金项目: 江苏省高校自然科学基金 (04 KJB440030)

作者简介: 李辉 (1983 - ), 男, 江苏邳州人, 硕士生; 联系人: 王树立。

化技术<sup>[1]</sup>。该法技术成熟,但也存在着诸如设备投资高、脱硫剂流失量大、回收脱硫剂的能耗高、操作成本高等问题。开发经济有效的天然气脱硫方法,一直是工程技术人员的研究重点。

膜基吸收技术利用微孔中空纤维膜将两流体分隔开,膜孔为两流体提供传质的场所。膜接触器提供了比传统吸收塔大 30 倍的传质比表面积,而且克服了传统接触器的液泛、雾沫夹带、沟流、鼓泡等缺点<sup>[2]</sup>。所以自从 20 世纪 70 年代氧合器被使用后,膜接触器的研究水平取得惊人进展,在各方面都有了成功的应用<sup>[2~4]</sup>。目前在天然气净化方面,膜基吸收技术主要被应用在脱除天然气中的  $\text{CO}_2$  上,很少应用于天然气脱除  $\text{H}_2\text{S}$ ,此领域的研究很少<sup>[5,6]</sup>。

为研究膜基吸收法在天然气脱硫工业生产中的应用前景,建立了膜基吸收脱硫实验平台,以聚丙烯中空纤维膜商业组件为吸收器, MDEA 为吸收剂,进行天然气脱硫实验,考察了吸收液流量和浓度、进气压力和流量等多种因素对  $\text{H}_2\text{S}$  脱除率和传质速率的影响<sup>[7]</sup>,探讨膜基吸收法在天然气脱除硫净化工业中的应用潜力。

## 1 实验系统及方法

### 1.1 实验装置及流程介绍

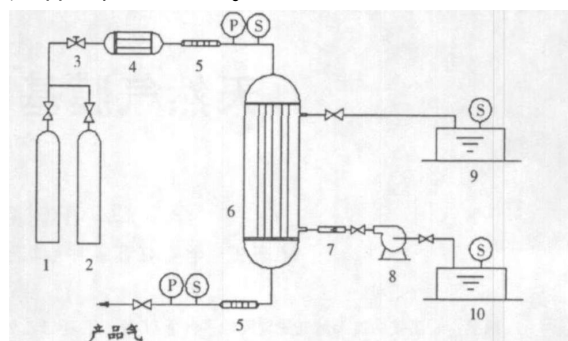
实验装置由膜接触器、吸收液罐、高压气瓶、换热器、碱泵等组成。流量计采用智能涡轮流量计,工作范围为  $0 \sim 5 \text{ m}^3/\text{h}$ ; 压力表为精密压力表,量程为  $0 \sim 0.2 \text{ MPa}$ 。

实验流程如图 1 所示。天然气瓶中的天然气经过减压阀 3 减压进入换热器 4 加热到预定温度,通过气体流量计 5 计量流量,然后进入膜接触器纤维管程,由于膜为疏水膜,气相压力小于液相压力,天然气在膜孔与吸收液相接触,其中的  $\text{H}_2\text{S}$  气体绵绵不断的被流经接触器壳程的吸收液吸收,处理后的天然气通过气体流量计 5, 然后进行收集。吸收液体从液罐 10 经碱泵 8 泵入接触器的壳程,吸收  $\text{H}_2\text{S}$  气体,然后回到液罐 9。各仪表显示稳定 30 min 后进行采样分析。

### 1.2 膜相关参数

微孔膜采用聚丙烯中空纤维膜,内径  $400 \mu\text{m}$ , 外径  $500 \mu\text{m}$ , 其结构和相关参数为(厂商提供): 膜孔径  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ; 有效工作长度  $0.93 \text{ m}$ ; 膜

孔隙率  $> 60\%$ ; 纤维根数 12 000; 膜面积  $10 \text{ m}^2$ ; 膜组件直径  $100 \text{ mm}$ 。



1, 2 - 天然气瓶; 3 - 减压阀; 4 - 换热器; 5 - 气体流量计; 6 - 膜接触器; 7 - 液体流量计; 8 - 碱泵; 9, 10 - 吸收液罐; P - 压力表; S - 取样点

图 1 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 1.3 实验原料与试剂

选用南京特种气体厂所配的  $\text{H}_2\text{S}$  含量不同的  $\text{CH}_4$  气体近似模拟原始天然气,  $\text{H}_2\text{S}$  含量从  $128 \text{ mg}/\text{m}^3$  到  $350 \text{ mg}/\text{m}^3$ ; MDEA 试剂, 市场采购(分析纯), 配制成浓度不等的水溶液。

### 1.4 实验样品分析

天然气中的硫含量使用 WKL - 201 型微库仑仪进行分析测定。该仪器操作使用简便, 含硫量测定结果用数字显示。硫最小检测量达到  $0.5 \times 10^{-9} \text{ g}$ , 能够满足本实验的要求。吸收液中的硫含量则利用化学滴定法进行分析。

## 2 实验数据处理

膜接触器的传质性能用总传质系数及脱除率作为评价指标。脱硫效率由公式(1)计算, 总传质系数利用公式(2)计算。

$$\eta = \frac{F_i C_0 - F_p C_p}{F_i \cdot C_0} \quad (1)$$

$$K = \frac{F_i}{A_m} \ln \left( \frac{C_0}{C_p} \right) \quad (2)$$

式中,  $F_i$ ,  $F_p$  - 进气流量、出气流量,  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $C_0$ ,  $C_p$  - 进气、出口  $\text{H}_2\text{S}$  体积分数, %;  $A_m$  - 膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $K$  - 总传质系数,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收剂浓度对分离效果的影响

在其它实验条件一定的情况下, 随着吸收剂浓

度的提高,  $\text{H}_2\text{S}$  脱除率和传质系数增大, 如图 2 所示, 其中,  $F$  为进气流量,  $L$  为吸收液流量,  $x_{\text{H}_2\text{S}}$  为进料气中  $\text{H}_2\text{S}$  的含量。MDEA 与  $\text{H}_2\text{S}$  的反应发生在气液两相界面, 吸收剂浓度的提高, 使得化学反应增强因子增大, 液相分传质系数提高, 导致总传质系数的增加<sup>[8]</sup>。同时吸收剂浓度提高, 使得在膜孔内与吸收液接触的  $\text{H}_2\text{S}$  被迅速吸收, 也导致了脱除率的增大。但可以看出, 当吸收剂浓度达到一定值时 (2 mol/L), 和  $K$  的增加趋势减缓, 继续增大吸收剂浓度意义不大。

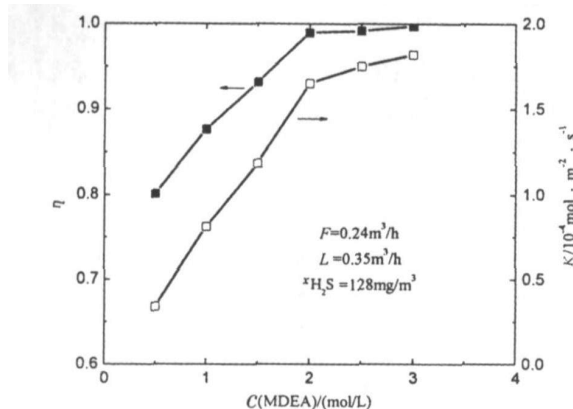


图2 MDEA 浓度对  $\eta$  和  $K$  的影响

Fig 2 Effect of MDEA concentration on  $\eta$  and  $K$

### 3.2 吸收液流量对分离效果的影响

图 3 表示的是当进气流量为  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 、吸收剂浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$  时, 吸收液流量对脱除率和总传质系数的影响。可以看出, 随着吸收液流量的增大,  $\eta$  和  $K$  都随之增大。这是因为由于吸收液流速的增加, 减小了吸收液液相界面层的厚度, 降低了界面层传质阻力, 提高了吸收  $\text{H}_2\text{S}$  的产物向吸收液的扩散速度和吸收剂向界面的扩散速度, 保持在气液两相界面有较高的吸收剂浓度, 吸收产物能被吸收液快速带走, 从而导致了  $\eta$  和  $K$  的同时增大。但是当液体流量达到  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$  以后, 继续增大吸收液流量对脱除效率影响不大。

### 3.3 进气流量对分离效果的影响

由图 4 可以看出, 在吸收剂浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$  时, 随着进气流量的增大, 脱除效率不断降低, 而  $\text{H}_2\text{S}$  总传质系数却在增大。这是因为随着进气流速的增加, 使气体在膜组件内的停留时间变短,  $\text{H}_2\text{S}$  未被充分吸收就流出膜组件, 导致  $\text{H}_2\text{S}$  脱除率降低。同时, 气体流量的增加, 使气相阻力层变薄, 导致了气相分传质系数的增大, 因而使  $\text{H}_2\text{S}$

总传质系数增大。研究表明, 脱除酸性气体时, 气体的停留时间对提高脱除率十分重要。

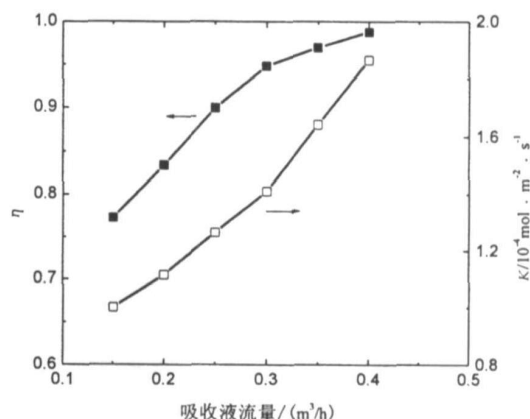


图3 吸收液流量对  $\eta$  和  $K$  的影响

Fig 3 Effect of absorbent flow on  $\eta$  and  $K$

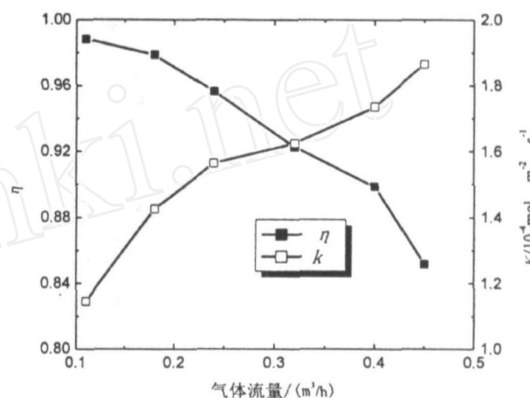
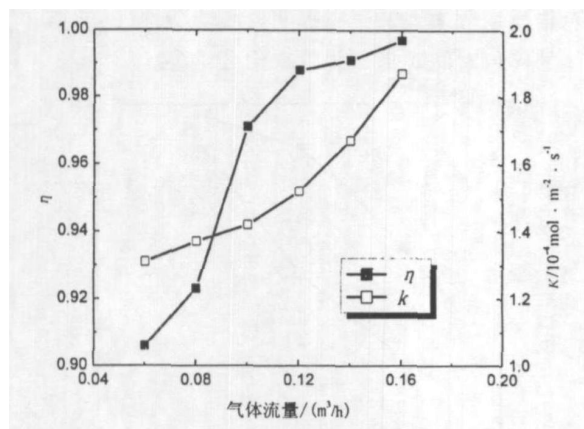


图4 气体流量对  $\eta$  和  $K$  的影响

Fig 4 Effect of inlet gas flow on  $\eta$  and  $K$

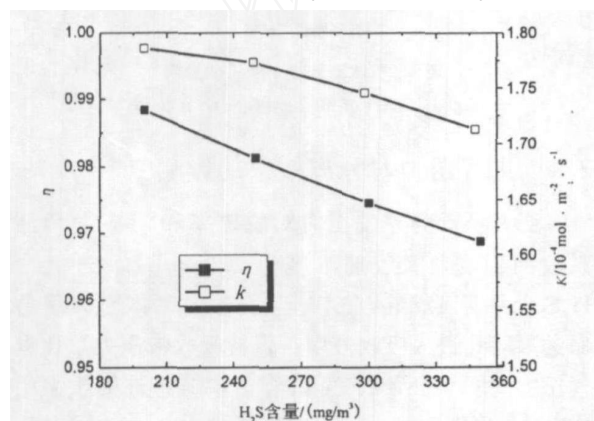
### 3.4 进气压力对分离效果的影响

图 5 所示为进气压力对脱除率和  $\text{H}_2\text{S}$  总传质系数的影响, 吸收剂浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$ , 进气中  $\text{H}_2\text{S}$  含量为  $128 \text{ mg}/\text{m}^3$ , 为了防止气体因为压力而透过膜孔进入吸收液中, 保持吸收液压力总比进气压力大  $0.02 \text{ MPa}$ 。可以看出, 随着进气压力的增大,  $\eta$  也随之增大, 当进气压力为  $0.06 \text{ MPa}$  时,  $\eta$  为  $0.906$ , 而当进气压力增加到  $0.16 \text{ MPa}$  时, 脱除率上升为  $0.997$ 。值得注意的是,  $\text{H}_2\text{S}$  的总传质系数也随之增加。虽然多数文献认为压力对传质的影响是可以忽略的, 但实验结果表明, 气相压力的增大影响了气/液两相之间的平衡, 也就是说增大了亨利系数, 从而增大了  $\text{H}_2\text{S}$  的总传质系数<sup>[8]</sup>。

图5 进气压力对  $\eta$  和  $K$  的影响Fig 5 Effect of inlet gas pressure on  $\eta$  and  $K$ 

### 3.5 进气 $H_2S$ 含量对分离效果的影响

原料气中  $H_2S$  浓度增加,一方面,加大了  $H_2S$  的待处理量,导致其脱除率下降;另一方面,当  $H_2S$  含量较高的混合气体在膜孔开口处与 MDEA 水溶液接触时,由于反应速度快,接触面处溶液中的 MDEA 会被迅速消耗,溶液主体中的 MDEA 又不能及时扩散到相界面处,所以此时与气相直接接触的溶液层对  $H_2S$  的吸收过程相当于物理吸收,液相传质阻力增大,导致总传质系数随着气相浓度的提高而降低。见图 6 所示。

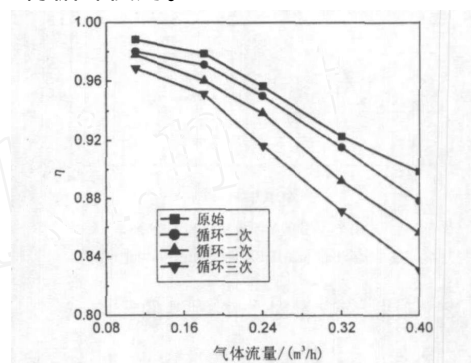
图6 进气  $H_2S$  含量对  $\eta$  和  $K$  的影响Fig 6 Effect of  $H_2S$  concentrations on  $\eta$  and  $K$ 

### 3.6 循环使用吸收剂的吸收效果

由图 7 可以看出,吸收剂循环利用后,溶液的吸收能力降低,  $H_2S$  脱除率减小。这主要是因为随着循环利用次数的增加,溶液中未反应的 MDEA 浓度降低,从而降低了  $H_2S$  的脱除率。实际应用中, MDEA 溶液需不断加热再生,才能循环使用,使脱硫率保持在较高水平。

## 4 结 论

实验结果表明,膜基吸收技术可以有效的达到天然气脱硫的目的,可以调节操作参数使脱硫率达到 99 % 以上;提高吸收液的浓度和流量,可以同时增加脱硫率和  $H_2S$  的总传质系数,但当液相流速增大到一定程度后,脱除率提高的效果变得不明显;进气流量的增大,造成脱硫效率不断降低,而  $H_2S$  总传质系数却在增大;进气压力的增大可以提高脱硫率、增大  $H_2S$  的总传质系数;原料气中  $H_2S$  浓度增加导致其脱除率下降,同时降低总传质系数;随着吸收液循环利用次数的增加,降低了  $H_2S$  的脱除率,需对 MDEA 溶液进行再生处理,以便进行循环使用。

图7 吸收液循环次数对  $\eta$  的影响Fig 7 Effect of absorbent recycle number on  $\eta$ 

## 参考文献:

- [1] 陈康良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾和展望 [J]. 石油与天然气化工, 2003, 32 (3): 134 - 142.
- [2] 黄冬兰, 王金渠, 贺高红, 等. 膜接触器的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2005, 25 (1): 63 - 68.
- [3] 袁力, 王志, 王世昌. 膜吸收技术及其在脱除酸性气体中的应用研究 [J]. 膜科学与技术, 2002, 22 (4): 55 - 59.
- [4] Lin Y S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25: 39 - 55.
- [5] Bhide D, Voskericyan A, Stern S A. Hybrid process for the removal of acid gases from natural gas [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 140: 27 - 49.
- [6] Dongliang Wang, Teo W K, Li K. Selective removal of trace  $H_2S$  from gas streams containing  $CO_2$  using hollow fiber membrane modules/contractors [J]. Separation and purification Technology, 2004, 35: 125 - 131.
- [7] 居沈贵, 曾勇平, 祝宁东, 等. 脱除废水中氨氮的传质动力学实验及模型计算 [J]. 江苏工业学院学报, 2006, 17 (1): 16 - 19.
- [8] 刘卓娅. 醇胺法气体脱硫技术的应用和发展 [J]. 安庆师院学报 (自然科学版), 1995, 1 (2): 114 - 116.