

## Семейство процессов ХАЙСАЛФ™

### Улучшение аминовой сероочистки и доочистки хвостовых газов

**Процессы ХАЙСАЛФ™ повышают эффективность аминовой очистки газов от серы: увеличивают выброс диоксида углерода вверх абсорбера, значительно уменьшая содержание углеводородов в кислом газе и повышая концентрацию сероводорода, т.е. приводят к повышению эффективности извлечения серы на установке Клауса.**

**ХАЙСАЛФ™ легко применим для любых установок типа СКОТ доочистки хвостовых газов на нефтегазо-перерабатывающих и нефтехимических комплексах.**

**Преимущество — применение дешевого и широкодоступного селективного растворителя — метилдиэаноламина (МДЭА) и оборудования установок.**

**Процессы ХАЙСАЛФ™ защищены патентами США и Канады, патентуются в других странах мира фирмой «ТКК Сотрапу».**

**К**ислые газы процессов переработки нефти и газа, нефтехимических производств, а также синтез-газ содержат значительные количества диоксида  $\text{CO}_2$  и сероксида  $\text{COS}$  углерода, сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптаны  $\text{RSH}$ . Выделение этих газов традиционно осуществляется посредством абсорбционной очистки с различными растворителями, в частности алканоламинами.

Последние широко применяют в промышленности начиная с 1930 г., когда впервые была разработана и запатентована в США схема аминовой установки с фенилгидразином в качестве абсорбента. Все последующие разработки в основном были направлены на подбор новых растворителей и улучшение проектирования установок.

Это фундаментальное изобретение было усовершенствовано применением алканоламинов в качестве растворителей. Помимо алканоламиновых другие процессы — селексол, карбонатный также традиционно применяли для сероочистки и доочистки хвостовых газов.

Настоящая статья посвящена новой запатентованной концепции ХАЙСАЛФ™ для абсорбционно-десорбционных процессов газоочистки, основанной на применении аминовых или других селективных растворителей. Обсуждаются результаты компьютерных симуляционных расчетов обычных и ХАЙСАЛФ™ процессов для вышеуказанных целей.

#### Аминовая очистка газов от серы

Концентрация сероводорода в исходном газе установки Клауса играет важную роль в сложных химических реакциях, протекающих при высокотемпературном окислении сероводорода в термическом реакторе и при низких температурах в каталитических реакторах. Эффективность реакции окисления сероводорода и извлечения серы повышается с увеличением концентрации этого газа в исходном сырье\*. Повышенная концентрация сероводорода наряду с пониженным содержанием углеводородов и диоксида углерода в исходном газе приводит к образованию небольшого массового потока хвостового газа.

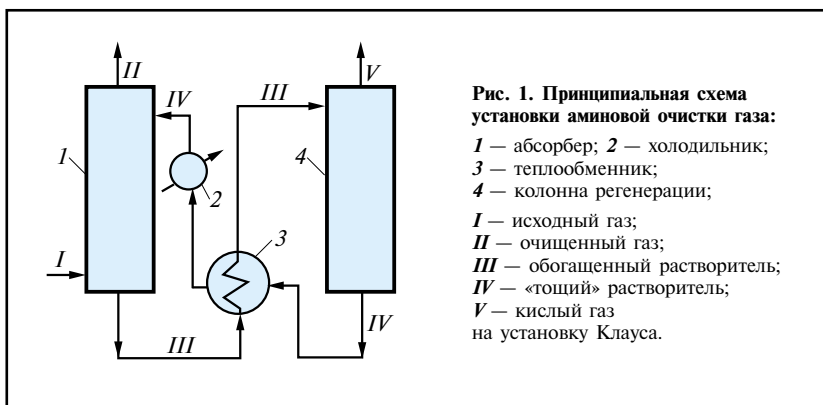
Известны корреляции между концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$ , содержанием углеводородов и  $\text{CO}_2$  в исходном газе и начальной стоимостью серной установки и установки доочистки хвостовых газов. Указанные примеси влияют как на капитальные, так и на эксплуатационные затраты.

Любые разбавители — азот или диоксид углерода увеличивают затраты, так как размеры большей части оборудования установок Клауса рассчитывают на основе данных о массовых потоках. Таким образом, укрупнение основного оборудования и технологических линий приводит к повышению уровня капиталовложений.

В кислом газе газоперерабатывающих заводов возможно высокое содержание углеводородов, которые служат источником значительных количеств сероксида углерода и сероуглерода и огромного количества диоксида углерода в термической ступени установки Клауса.

Принципиальная схема типичной установки аминовой очистки представлена на рис. 1. Сырой газ перерабатывается в абсорбере с образованием обогащенного растворителя, который посылается в колонну регенерации с образованием «тощего» растворителя. Весь

\* Hydrocarbon Engineering, 2003, April, TKK Company.



кислый газ, полученный в колонне регенерации, направляется на установку Клауса для получения серы.

В запатентованной концепции ХАЙСАЛФ™ использовано то же оборудование, что на рис. 1. Исходный газ абсорбера обогащен сероводородом кислого газа и, следовательно, имеет более высокое парциальное давление по сероводороду, чем сырой газ до обогащения.

При относительно высоких давлениях извлечение  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  может быть достигнуто в ходе физического процесса экстракции с применением растворителя. Для извлечения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  из исходных газов с низким давлением на нефте- и газоперерабатывающих заводах необходимо использовать химический процесс также с использованием растворителя.

Неабсорбированная часть газа с минимальным содержанием целевых примесей, в данном случае сероводорода, поступает вверх абсорбера, а растворитель, обогащенный этой целевой примесью, — вниз абсорбера, проходит через теплообменник и поступает в регенератор в виде нагретого обогащенного растворителя. В регенераторе этот поток отдает абсорбированные кислые газы, которые выводятся сверху и направляются в конденсатор в виде кислого газа, обогащенного целевой примесью (сероводородом).

«Тощий» растворитель возвращается в абсорбер с пониженной температурой после охлаждения в теплообменнике и холодильнике. Обогащенный сероводородом кислый газ направляется на дальнейшую переработку на установке Клауса.

При подаче исходного газа с высоким давлением на входе в абсорбер необходимо ставить компрессор для управления потоком кислого газа. В иных случаях этот поток на серную установку можно регулировать более простыми и традиционными способами (изменяя длину и диаметр линий, ставя вентили и т.д.).

Возможное повышение капитальных затрат для типичной аминовой установки окупается уменьшением габаритов и цены, а также повышением эффективности серной установки. Кроме того, наряду с повышением концентрации сероводорода процесс ХАЙСАЛФ™ помогает снизить потери углеводородов с кислым газом.

На типичной аминовой установке, перерабатывающей природный газ с низким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ , процесс ХАЙСАЛФ™ позволяет получать кислый газ с более высокой концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$ , чем по обычной технологии. Согласно данным табл. 1 (результатам компьютерной симуляции), концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе ХАЙСАЛФ™-процесса на 39% выше, чем в газе типового аминового процесса; содержание углеводородов снижено на 72%.

При очистке каменноугольного газа степень обогащения сероводородом превышает 100% при значительном снижении содержания углеводородов. В случае переработки природного газа с высоким соотношением  $\text{CO}_2$ : $\text{H}_2\text{S}$  степень обогащения превышает 54%.

Как отмечено выше, высокое содержание горючих компонентов в кислом газе, направляемом на установку Клауса, приводит к росту ее стоимости ввиду увеличения расхода кислорода на горение этих компонентов. Например: для сжигания 1 моль метана необходимо в 3 раза больше кислорода, чем для сжигания

того же количества сероводорода; для сжигания 1 моль пропана на установке Клауса это количество кислорода в 7 раз больше.

Поскольку кислород, как правило, поступает на установку в виде воздуха (традиционный Клаус-процесс), то наличие азота как разбавителя усиливает отрицательный эффект необходимого избытка кислорода. В результате необходимо увеличивать мощность воздухоудки (компрессора), приводов к ней и другого оборудования установки Клауса, т.е. повышать ее стоимость.

При монтаже нового оборудования возрастает первичная стоимость, т.е. капиталовложения. Кроме того, наличие указанных горючих компонентов в кислом газе приводит к снижению эффективности общего извлечения серы на установке Клауса.

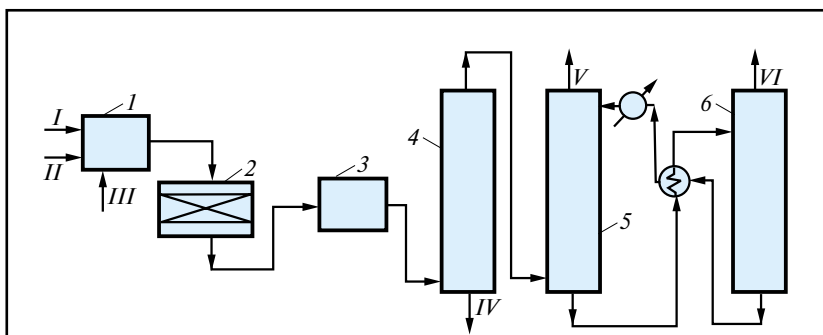
Таким образом, основные преимущества процесса аминовой очистки газа ХАЙСАЛФ™:

- повышение концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе;
- снижение уровня углеводородов в кислом газе;
- значительно лучшие показатели при переработке газа с высоким соотношением  $\text{CO}_2$ : $\text{H}_2\text{S}$ ;

Таблица 1

Компоненты	Содержание в кислом газе, % (мол.)*	
	на обычной установке	на установке ХАЙСАЛФ™
<b>Переработка газа</b>		
$\text{H}_2\text{S}$	33,1	46,2
$\text{CO}_2$	57,3	47,1
$\text{H}_2\text{O}$	8,53	6,4
Углеводороды	1,07	0,3
<b>Переработка угля</b>		
$\text{H}_2\text{S}$	11,68	24,78
$\text{CO}_2$	79,11	68,42
$\text{CO}$	1,76	0,23
$\text{H}_2\text{O}$	6,4	6,38
$\text{COS}$	0,05	—
$\text{H}_2$	0,996	0,19
$\text{CH}_4$	0,004	—

\* В обоих случаях растворитель — метилдиэтанолламин (МДЭА).



**Рис. 2. Принципиальная схема установки СКОТ доочистки хвостовых газов:**  
 I — воздух; II — топливный газ; III — хвостовые газы с установки Клауса;  
 IV — на отпарку кислых вод; V — на дожиг; VI — на установку Клауса.  
 Обозначения аппаратов см. в тексте.

**Таблица 2**

Компо- ненты	Содержание, моль/ч		
	на входе в абсорбер	на выходе из абсорбера	в кислом газе на установку Клауса
<b>Аминовая секция установки ХАЙСАЛФ™™</b>			
N <sub>2</sub>	225,873	225,864	0,009
H <sub>2</sub> S	4,332	0,016	4,316
H <sub>2</sub>	20,046	20,045	0,001
CO <sub>2</sub>	59,446	52,842	6,610
H <sub>2</sub> O	38,280	12,101	0,751
CH <sub>4</sub>	0,177	0,177	—
Всего	348,154 (4455,9)	311,045 (4043,5)	11,687 (204,01)
<b>Аминовая секция установки СКОТ</b>			
N <sub>2</sub>	225,873	225,848	0,025
H <sub>2</sub> S	4,332	0,015	4,317
H <sub>2</sub>	20,046	20,043	0,003
CO <sub>2</sub>	59,446	44,894	14,552
H <sub>2</sub> O	38,280	11,681	1,306
CH <sub>4</sub>	0,177	0,177	—
Всего	348,154 (4455,9)	302,658 (3881,1)	20,203 (368,3)

Примечание. В скобках — в кг/ч.

- возможность получения газа, отвечающего требованиям и стандартам систем международных газопроводов;
- гибкость при эксплуатации нескольких параллельных установок Клауса с максимальными нагрузкой и эффективностью;
- рост возможностей для удаления таких компонентов природного газа, как H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>, RSH.

### Доочистка хвостовых газов

Принципиальная схема типичной установки типа СКОТ (SCOT — Shell Claus Offgas Treatment) доочистки хвостовых газов представлена на рис. 2. В комплект установки входят: подогреватель 1, реактор гидрирования-гидро-

лиза 2 с Co-Mo или другим катализатором, котел-утилизатор 3, колонна водяного охлаждения 4, типовая установка селективной аминовой очистки с абсорбером 5 и регенератором 6.

Хвостовой газ установки Клауса обычно при 150°C направляется в подогреватель, где его температура повышается до 260°C. Подогреватель может быть любого типа в зависимости от схемы нефтеперерабатывающего или газового завода. В газовом подогревателе при субстехиометрическом сжигании топливного газа одновременно подогревается хвостовой газ с получением CO и H<sub>2</sub>, необходимых для восстановления всех соединений серы до сероводорода.

Подогретая смесь газов направляется в реактор гидрирования-гидролиза, где в присутствии Co-Mo или другого подходящего катализатора диоксид серы и сера гидрируются до сероводорода, в то время как сероксид углерода и сероуглерод гидролизуются до сероводорода и диоксида углерода.

Из реактора смесь газов поступает в котел-утилизатор, где тепло реакции используется для получения пара низкого давления, затем, частично охлажденная, — в колонну водяного охлаждения. В процессе охлаждения выделяется кислая вода, направляемая на переработку в колонну отпарки кислых вод предприятия. Сероводород, содержащий кислый газ, после колонны охлаждения, как правило, поступает в водяной холодильник (на схеме не указан) для дополнительного охлаждения перед подачей на установку селективной аминовой абсорбции.

Газ колонны охлаждения после водяного холодильника направляется в абсорбер в смеси с кислым газом. Парциальное давление сероводорода в этой смеси выше, чем в газе колонны охлаждения. В абсорбере МДЭА или другой селективный растворитель абсорбирует преимущественно сероводород. Селективность абсорбции по сероводороду увеличивается благодаря повышенному парциальному давлению последнего в смеси газов.

Принципиальная схема установки может отличаться от представлен-

ной на рис. 2 в зависимости от конечной цели и схемы завода.

Данные о составе газов аминовых секций установок доочистки ХАЙСАЛФ™ и типовой установки СКОТ представлены в табл. 2. Компьютерная симуляция произведена для 45%-ного раствора МДЭА; параметры процессов идентичны для более наглядного выявления преимуществ ХАЙСАЛФ™.

Как видно, выброс CO<sub>2</sub> на установке ХАЙСАЛФ™ составляет 88,89%, что намного выше, чем на обычной установке: 75,5%. Концентрация H<sub>2</sub>S в газах на выходе из абсорбера — ниже 100 млн<sup>-1</sup>, что соответствует региональным нормам.

В некоторых случаях повышенная температура газа после водяного холодильника может быть скомпенсирована повышенным парциальным давлением сероводорода в исходной смеси на входе в абсорбер. Это преимущество, естественно, привлекает внимание к ХАЙСАЛФ™-процессу при возникновении эксплуатационных трудностей: возможно частичное снижение затрат, связанных с эксплуатацией холодильника, а в некоторых случаях — полное исключение его из схемы установки.

Массовый поток кислого газа, направляемого обратно на установку Клауса, в ХАЙСАЛФ™-процессе в 1,8 раза меньше (204 кг/ч), чем в обычном СКОТ-процессе: 368,3 кг/ч. Следовательно, при переключении установки СКОТ на режим ХАЙСАЛФ™ производительность серной установки может быть повышена на 3,5% и более, что означает повышение общей производительности завода на такую же величину. Кроме того, для установок Клауса с кислородной инъекцией в головной части это означает снижение расхода кислорода в термической ступени.

Более высокое давление кислого газа в регенераторе, чем на входе в абсорбер, делает такое переключение легким для любой действующей установки СКОТ. Иными словами, ХАЙСАЛФ™-процесс идеально совмещается с процессом СКОТ и другими системами доочистки хвостовых газов с аминовой абсорбционно-десорбционной секцией.

Этот процесс можно рассматривать как альтернативу при реконструкции существующей или проектировании

Таблица 3

Показатели	Установка	
	СКОТ	ХАЙСАЛФ™
<b>Содержание в исходном газе, % (об.)</b>		
H <sub>2</sub> S	1,24	1,24
CO <sub>2</sub>	17	17
<b>Общее содержание серы</b> в обработанном газе, млн <sup>-1</sup>	<100	<100
<b>Температура «тошего» растворителя, °C</b>	38	38
<b>Расход пара, кг/м<sup>3</sup></b>	107,85	107,85
<b>Выброс CO<sub>2</sub> из абсорбера, %</b>	75,5	88,9
<b>На установку Клауса</b>		
концентрация H <sub>2</sub> S в рециркуляте, % (об.)	21,4	36,6
массовый поток рециркулята, кг/ч	368,29	204
массовый поток кислого газа, кг/ч	2948	3052
относительное количество кислого газа, %	100	103,5
Примечание. Растворитель — МДЭА.		

новой системы доочистки: он проще всех остальных и может быть осуществлен в широком диапазоне нагрузок.

Обобщенные результаты компьютерных расчетов для обычной установки доочистки хвостовых газов и установки ХАЙСАЛФ™ при идентичных составе исходного газа и параметрах процесса представлены в табл. 3.

Таким образом, преимущества процесса доочистки ХАЙСАЛФ™:

- благодаря повышенной селективности обычного МДЭА в одном и том же абсорбере — тот же уровень серы в обработанном газе (без дополнительных капитальных вложений);
- значительно меньший поток кислого газа, возвращаемого на установку Клауса;
- повышенная производительность серной установки, снижение гидравлического сопротивления на установке Клауса, потенциальное повышение производительности завода;
- возможность снижения затрат при эксплуатации водяных холодильников при колоннах водяного охлаждения;
- меньшие эксплуатационные расходы и отсутствие необходимости в применении дорогих растворителей;
- легкость переключения любой действующей установки типа СКОТ с повышением эффективности оборудования систем доочистки (без привлечения дополнительных затрат);
- широкий диапазон рабочих нагрузок;
- снижение объема циркуляции воды в колонне водяного охлаждения при сохранении уровня выброса CO<sub>2</sub> в абсорбере установки СКОТ;
- возможность переключения любой установки ХАЙСАЛФ™ на режим СКОТ без остановки.

### Заключение

Семейство процессов ХАЙСАЛФ™ — важный вклад в решение проблем сероочистки газа и доочистки хвостовых газов. Эти процессы обеспечивают контроль за парциальным давлением сероводорода или другой целевой примеси на входе в абсорбер, позволяют увеличить выброс CO<sub>2</sub> вверх абсорбционных колонн аминовой установки при сохранении уровня H<sub>2</sub>S в обработанном газе, способствуют повышению концентрации H<sub>2</sub>S и снижению содержания углеводородов в кислом газе, позволяют управлять массовым потоком кислого газа в системах доочистки и контролировать его состав при возвращении на серную установку. В результате достигается уменьшение капитальных и эксплуатационных затрат на новых и действующих установках.

«TKK Company», Houston, Texas, USA