



气体处理

ExxonMobil



动力, 与你我同在

正中目标

对胺基尾气处理技术进行的比较

作者:

Jenny Seagraves (ExxonMobil)

Robert B. Fedich (Essex Consulting)

技术文献

硫磺回收/胺液尾气处理装置 (TGTU) 的一个重要作用是最大限度地吸收硫化氢, 同时最大限度地减少对二氧化碳的附带吸收。选择性处理有助于充分利用溶剂来去除硫化氢 (H₂S), 释放二氧化碳 (CO₂) 所占的处理能力, 从而降低溶剂循环量并提高效率。目前主要有两种胺液处理技术与硫磺回收装置结合使用: MDEA (甲基二乙醇胺) 与空间位阻胺, 例如FLEXSORB™ SE与SE Plus处理技术。本文将提供真实数据来比较这两种技术在运行装置中的稳定性和长期性能。

尾气处理及脱硫效率

在过去几十年里, 克劳斯 (Claus) 硫磺回收装置 (SRU) 不断发展, 达到了越来越高的硫回收效率 (SRE) 水平, 这也使得设施能够满足较低的二氧化硫 (SO₂) 排放目标。这些改进在一定程度上是由于引进了溶剂吸收技术, 用于硫磺回收装置尾气处理部分。

早期的克劳斯硫磺回收装置没有下游技术, 无法捕获在该工艺的催化阶段残余的硫化物。在克劳斯硫磺回收装置中, 硫化氢被转化为单质硫, 可以用于制造肥料和其它有用的化合物。克劳斯硫磺回收装置通常将进料中93-97%的硫转化为单质硫。¹ 后来, 硫磺回收装置中加入了尾气处理装置, 以提高回收率并减少硫排放。硫的回收和排放是相互关联的, 因为硫磺回收装置中没有回收的硫会被焚烧形成二氧化硫。来自尾气处理装置的酸性气体被回收到硫磺回收装置, 因此总体硫回收效率高于单独使用硫磺回收装置所能达到的水平 (图 1)。

20世纪70年代末, DIPA (二异丙醇胺) 和MDEA等胺类溶剂作为选择性硫化氢处理溶剂出现。当应用于尾气处理装置时, 这些溶剂将硫回收效率提高到99.5%以上。在这两种胺液中, MDEA的应用更为广泛, DIPA则由于对硫化氢的选择性较低, 易于降解, 所以未能得到广泛应用。

在20世纪80年代, 埃克森美孚研究和工程公司成功开发出一类名为空间位阻胺的化合物, 并由此发展成为FLEXSORB SE和SE Plus处理技术。这些溶剂相比MDEA有几个优点, 包括能够满足更严苛的低硫化氢排放要求, 对硫处理能力更高, 同时能耗更低、溶剂稳定性更好。

随着世界各地采用更严格的排放标准, 人们对FLEXSORB SE/SE Plus和下一代空间位阻胺的使用也越来越感兴趣, 以满足新的环境法规。为了提高硫回收效率, 人们正在设计或改造更多硫回收装置, 其中不乏以世界银行标准, 即150毫克/标方二氧化硫 (约99.98%+ 硫回收效率) 为排放目标的。^{2,3} 在某些地区, 目前甚至已制定了低于100毫克/标方的排放目标 (表 1)。

35年来, 为了在尾气处理装置中实现低硫化氢目标, 人们一直在MDEA和空间位阻胺两种溶剂之间徘徊。虽然MDEA应用广泛, 能够满足大部分处理要求, 但选择FLEXSORB SE/SE Plus可以降低整个生命周期的项目成本; 即使在较高的运行温度下, 也能满足硫化氢排放标准。全球多处埃克森美孚和被许可方工厂使用该溶剂来解决现有硫磺回收装置/尾气处理装置中的瓶颈。它既被部署在小型硫处理装置中, 也被应用于中东的大型天然气加工工厂中。在某些应用中, 该技术可满足在吸收塔顶部小于10 ppmv硫化氢或约99.99%+硫回收效率的要求。

下文提供了埃克森美孚在MDEA和SE/SE Plus装置方面的运营经验。数据将比较溶剂的稳定性和两种技术的长期运行性能。

案例历史与比较

案例 1

一套尾气处理装置使用MDEA进行了多年的操作。分析表明, 溶剂中积累了大量杂质, 包括胺液降解物, 如DEA、MMEA, 以及HSS (热稳态盐) 和二甘氨酸 (MDEA甲基二乙醇胺的氨基酸衍生物)。为了防止过量的HSS累积、以及由于二甘氨酸的累积而产生的腐蚀后果, 必须定期用离子交换回收装置来回收溶剂。采用这种方法可去除HSS和二甘氨酸, 而不去除DEA和MMEA等降解产物。DEA和MMEA是非选择性胺, 能同时吸收硫化氢和二氧化碳。经过多年的回收, 这些胺 (5% DEA和2% MMEA) 大量累积, 导致二氧化碳滑移下降, 从而导致能耗增加。为了达到处理目标, 该装置必须以接近最大蒸汽率的速度运行再沸器。

随后技术人员进行了一项研究, 以测定转换MDEA所产生的影响。FLEXSORB溶液不会降解形成DEA和MMEA, 因此硫化氢选择性不会随时间推移而下降。表 2 显示了研究结果, 以及可以通过更换恢复的处理能力。其他改进效果包括减少蒸汽消耗, 降低循环量, 以及降低进入焚烧炉的尾气中的硫化氢水平。

图 1. 突出显示尾气处理装置的典型硫磺回收装置。

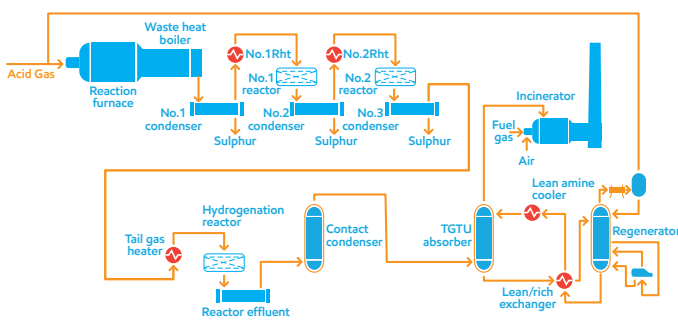


表 1. 世界各地常见的硫回收效率

	近似硫回收效率
美国	约99.92% (250毫克/标方SO ₂)
欧洲	99.5% - 99.9%
中东	约99.9% (500毫克/标方SO ₂)
世界银行标准 (炼油)	约99.98% (150毫克/标方SO ₂)
中国	约99.98%+ (100毫克/标方SO ₂)

表 2. 老化MDEA与FLEXSORB™ SE尾气处理装置比较

	老化的MDEA	FLEXSORB SE
胺液浓度 (质量百分比)	40% MDEA 5% DEA 2% MMEA	-
再沸器能耗	X	34% 的 X
蒸汽速率	X	33% 的 X
循环量	X	35% 的 X
二氧化碳滑移 (%)	76	93
已处理气体中的硫化氢含量 (vppm)	<50	<10
酸性气回收中的硫化氢含量 (摩尔百分比)	19	33

技术文献

案例 2

与案例 1 相比，类似大小的尾气处理装置使用 FLEXSORB SE 运行 8 年。对溶剂样品的分析表明，随着时间推移，HSS 的累积很少，并且没有累积 DEA 和 MMEA。在这八年的时间里，该尾气处理装置中的溶剂从未更换，也不需要回收。溶剂补充率低。表 3 对比了 2010 年启动后不久和运行 8 年后的性能。

案例 3

美国墨西哥湾沿岸的一家炼厂尾气处理装置自启动以来，一直在使用 MDEA 溶剂运行。在夏季，工艺热氧化炉的二氧化硫排放限制了硫的处理能力。由于这一限制，在使用 MDEA 降低进入焚烧炉的已处理气体中的硫化氢水平时，需要额外租用外置冷却器。该装置的再沸器壳体和吸收塔也存在腐蚀问题，导致频繁更换再沸器换热管以及更换吸收塔壳体。为了降低经营成本，同时提高可靠性，炼厂进行了一项研究，以量化溶剂转换可带来的优势。

研究表明，SE Plus 与 MDEA 相比，硫化氢选择性（或二氧化碳滑移）有所增加，因此溶剂转换是合理的。选择性提高后，将使更少的二氧化碳循环返回到克劳斯硫磺回收装置进料段，从而减少硫磺回收装置的负载，增加额外的装置处理能力。在与 MDEA 相同的贫胺温度下，新溶剂在已处理气体中也能达到较低的硫化氢水平。因胺液循环量较低，转换之后可以节省能源。由于减少了夏季时段对租赁外置冷却器的需求，并且降低了换热器更换的维护成本，从而额外节约了大量检维修成本。

结论

尾气处理装置使用 MDEA 和位阻胺，如 FLEXSORB SE/SE Plus，以改善硫回收效率和降低二氧化硫排放。案例研究表明，与 MDEA 相比，位阻胺具有更大的装置处理能力和更低的能耗。随着时间的推移，MDEA 退化，形成对其性能产生负面影响的其他组分，由于需要再生服务，将会增加成本。相反，位阻胺则表现出良好的稳定性，可长期保持其性能：

- 较低的溶剂循环量可降低能源成本。
- 装置设备体积较小。将溶剂转换成位阻胺，可解决“直接替代”尾气处理装置的处理量瓶颈。
- 降低生命周期成本。具有超过 1000 吨每天的大型硫磺回收装置/尾气处理装置的经验。

FLEXSORB SE 的操作灵活性和可靠性相比 MDEA 有所提高，抵消了 MDEA 的溶剂更换成本下降。

参考文献

1. CHOW, T., D' HAENE, P., FLOWERS, HALON, G., KIMTANAS, C., NASASTO, E., SCHENDEL, R. 及 WONG, V., “Fundamentals of Sulfur Recovery” (硫磺回收原理), 劳伦斯·里德天然气处理会议, 美国俄克拉何马州诺曼, 2011 年 (编辑于 2015 年, KELLER, A., GRIGSON, S., IENSEN, D., LARUE, K. 及 OYEDEJI, A.)。
2. “Environmental, Health, and Safety Guidelines For Petroleum Refining” (石油炼制的环境、健康和安全管理指南), 国际金融公司 (International Finance Corp.) - 世界银行集团, https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/Sustainability-At-IFC/Policies-Standards/EHS-Guidelines
3. “Environmental, Health, and Safety Guidelines For Natural Gas Processing” (天然气加工的环境、健康和安全管理指南), 国际金融公司 (International Finance Corp.) - 世界银行集团, https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/Topics_Ext_Content/IFC_External_Corporate_Site/Sustainability-At-IFC/Policies-Standards/EHS-Guidelines

表 3.

FLEXSORB SE 性能比较 - 新鲜溶剂与老化溶剂

	FLEXSORB SE (2010年数据)	FLEXSORB SE (2018年数据)
气体进料速率	X	109% 的 X
贫胺 (°C)	29.5	114% 的 X
循环量	X	X
蒸汽速率	X	114% 的 X
酸性气回收中的硫化氢含量 (%)	71.8	69
已处理胺液中的硫化氢含量 (vppm)	90	<50
二氧化碳滑移 (%)	90	88

图 2. 典型 MDEA 中的杂质。

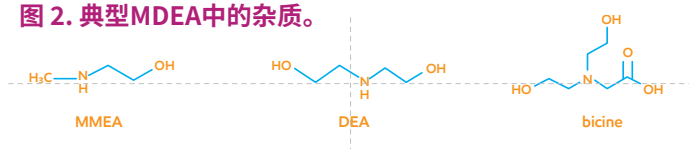


表 4. 溶剂转换的节能比较

溶剂	MDEA	FLEXSORB SE Plus
循环量	X	60% 的 X
夏季租赁额外冷却器	是	否
蒸汽速率	X	79% 的 X
蒸汽成本	X	79% 的 X

表 5 - 溶剂转换的工厂运行性能比较

溶剂	MDEA	FLEXSORB SE Plus
增加硫回收装置的进气量	X	138% 的 X
循环量	X	60% 的 X
硫化氢泄漏率 (vppm)	358	19
二氧化碳滑移 (占进料的百分比)	50	87
增加气体回收中的硫化氢含量 (摩尔百分比)	23	71
硫磺回收装置的循环气速率	X	71% 的 X
贫胺温度 (°C)	34.3	36

原载于 2019 年 8 月版

HYDROCARBON ENGINEERING

有关更多信息, 请访问:
www.catalysts-licensing.com

© 2019 埃克森美孚。埃克森美孚 (ExxonMobil), 埃克森美孚的徽标 (ExxonMobil logo) 及连接的“X”设计和在本文件中使用的任何其他产品或服务名称, 除非另有标明, 否则均为埃克森美孚的商标。未经埃克森美孚的事先书面授权, 不得分发、展示、复印或改变本文件。使用者可在埃克森美孚授权的范围内, 分发、展示和 / 或复印本文件, 但必须毫无改动并保持其完整性, 包括所有的页眉、脚注、免责声明及其它信息。使用者不可将本文件全文或部份复制到任何网站。埃克森美孚不保证典型 (或其它) 数值。本文件包含的所有数据是基于代表性样品的分析, 而不是实际运送的产品。本文件所含信息仅是所指明的产品或材料未与任何其它产品或材料结合使用时的相关信息。我们的信息基于收集之日被认为可靠的数据, 但是, 我们并不明示或暗示地陈述、担保或以其它方式保证此信息或所描述产品、材料或工艺的适用性、适宜于某一特定用途、不侵犯专利权、适用性、准确性、可靠性或完整性。使用者对在其感兴趣的领域使用该材料、产品或工艺所做的一切决定负全部责任。我们明确声明将不对由于任何人使用或依赖本文件所含任何信息而导致的或与此相关的直接或间接遭受或者产生的任何损失、损害或伤害承担责任。本文件不应视作我们对任何非埃克森美孚产品或工艺的认可, 并且我们明确否认任何相反的含意。“我们”、“我们的”、“埃克森美孚化工”或“埃克森美孚”等词语均为方便而使用, 可包括埃克森美孚化工公司、埃克森美孚公司, 或由它们直接或间接控制的任何关联公司中的一家或者多家。