

# 炼厂胺液吸收梯级利用研究

张 龙<sup>1\*</sup>, 杜胜民<sup>2</sup>, 张 英<sup>1</sup>, 陈建兵<sup>1</sup>, 王阳峰<sup>1</sup>

(1. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油抚顺石化分公司石油三厂, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**针对炼厂胺液吸收脱硫-溶剂再生系统剂耗高、能耗高的现状, 结合某千万吨炼厂胺液系统“贫液一次吸收+富液集中再生”的工艺现状, 从准确建立反映炼厂胺液脱硫系统的工艺模型入手, 对胺液系统梯级利用技术进行探索研究。结果表明, 炼厂胺液系统梯级利用可以降低现有胺液系统溶剂循环量和再生耗费蒸汽。相对于现有基准工况, 降低系统贫液循环量约 5.38%, 节约蒸汽 0.87 t/h, 全年经济效益约 109.62 万元, 投资回收效益非常可观。

**关键词:**胺液; 脱硫; 再生; 梯级利用

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0190-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.044

## Research on cascade utilization of refinery amine absorption system

ZHANG Long<sup>1\*</sup>, DU Sheng-min<sup>2</sup>, ZHANG Ying<sup>1</sup>, CHEN Jian-bing<sup>1</sup>, WANG Yang-feng<sup>1</sup>

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Fushun 113001, China;

2. No.3 Refinery of Fushun Petrochemical Company, PetroChina, Fushun 113001, China)

**Abstract:** In order to solve the high solvent consumption and high energy consumption problems of continental amine solution absorption desulfurization-solvent regeneration system in refinery, combined with the present process status of "lean solution once absorption+rich amine solution gathering regeneration" of amine system in a 10 million tons per year refinery, the cascade utilization technology is explored and researched for amine solution system, starting from accurately establishing a process model to reflect amine solution desulfurization system in refinery. The results show that the cascade utilization technology can reduce the existing solvent cycle capacity of amine solution system and steam consumption in regeneration. Compared with the existing reference conditions, the cascade utilization technology can reduce 5.38% of the lean solution circulation of system, save steam consumption by 0.87 t·h<sup>-1</sup>, and achieve RMB 1.09 million of annual economic benefit. The investment recovery efficiency is very considerable.

**Key words:** amine solution; desulfurization; regeneration; cascade utilization

目前, 炼厂中对含硫工艺气体或炼厂气的脱硫主要采用胺液吸收-溶剂再生成套技术, 胺液主要以 MDEA 水溶液为主<sup>[1]</sup>。其基本原理是利用 MDEA 水溶液在常温下呈弱碱性, 与硫化氢、二氧化碳等酸性气体反应生成相应的胺盐, 从而使气体得到净化; 同时, 生成的胺盐易在较高的温度下分解, 使胺液再生后实现循环使用<sup>[2]</sup>。

对于大型综合性炼厂而言, 一般具有多套胺液脱硫系统, 分别针对临氢装置循环氢、低分气、酸性气脱硫、催化/焦化装置干气、液态烃脱硫, 以及硫磺尾气脱硫等体系。国内炼厂胺液系统一般采用“贫液一次吸收+富液集中再生<sup>[3]</sup>”的工艺方式, 再生后贫液再输送给胺液用户。但炼厂不同脱硫体系中需要进行脱硫净化处理的气体较多, 不同气体的硫化氢含量不同, 使得富胺液中硫容不同, 容易出现“富液不富”的现象。而现有炼厂将含有不同硫容的富

胺液统一进行再生, 所有胺液系统都采用再生后的贫液, 从而大大增加了系统中胺液的循环量及再生蒸汽耗量<sup>[4]</sup>。而炼厂胺液系统的能耗主要在胺液循环的动力消耗和再生所需的蒸汽消耗<sup>[4]</sup>。因此, 炼厂胺液系统表现出剂耗高、能耗高的特点。

本文中针对现有炼厂胺液系统剂耗高、能耗高问题, 对传统胺液系统不同体系脱硫单元进行数据分析对比, 通过建立炼厂胺液脱硫系统模拟计算模型, 探索不同胺液脱硫体系间溶剂梯级利用技术可行性, 并对梯级利用方案进行节能降耗及技术经济分析, 对炼厂胺液系统节能优化改造具有重要的现实意义。

## 1 建模

某石化分公司千万吨炼油厂的胺液吸收循环系统基本流程<sup>[5]</sup>如图 1 所示。该炼油厂共包含 10 套

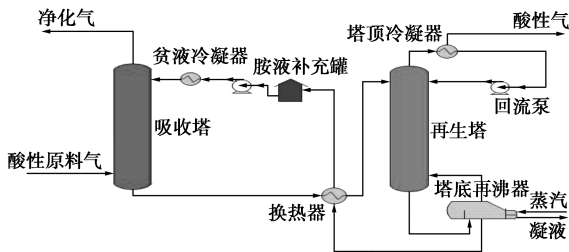


图1 炼厂胺液吸收-溶剂再生流程示意图

胺液吸收循环系统,共有48座胺液脱硫塔,分别对临氢装置循环氢、低分气,催化/焦化装置干气、液态烃、硫磺装置尾气进行脱硫处理。

本文中以该公司炼油二部I胺液脱硫-溶剂再生装置为例,采用Aspen Tech公司开发的Aspen Plus软件,建立炼油二部I胺液脱硫-溶剂再生系统流程模拟模型,如图2所示。

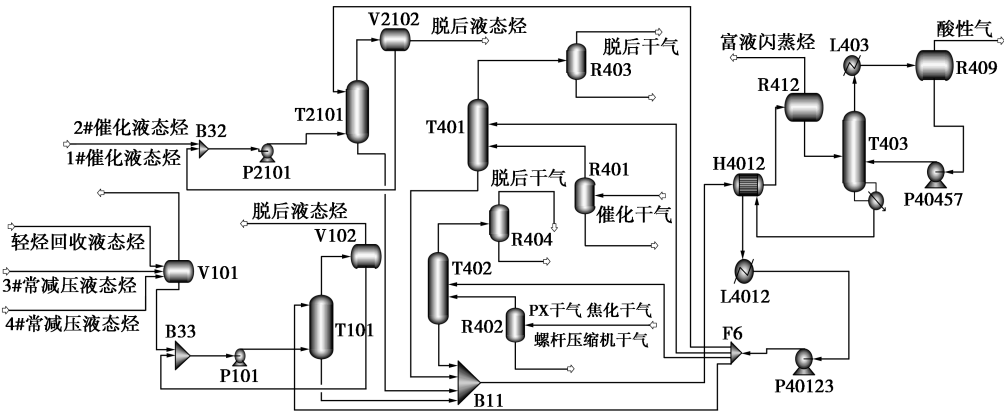


图2 炼油二部I胺液脱硫-溶剂再生装置系统流程简图

图2中炼油二部I胺液脱硫-溶剂再生系统主要包括:①液态烃脱硫塔T210,主要处理I催化液态烃、II催化液态烃;②液态烃脱硫塔T101,主要处理轻烃回收液态烃、3#常减压液态烃、4#常减压液态烃;③干气脱硫塔T401,主要处理I催化干气、II催化干气;④干气脱硫塔T402,主要处理PX干气、焦化干气和螺杆压缩机干气;⑤富液再生塔T403,处理所有脱硫塔富液。液态烃脱硫塔和干气脱硫塔的塔底富液汇合后送往再生塔,再生后的贫液升压后又送到各脱硫塔。

建模中根据系统内各种组分不同性质,以及H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、MDEA等组分在系统中以离子形式<sup>[6]</sup>存在,组分和组分之间会发生交互作用和电离平衡等因素,把组分分别定义为常规组分、电解质组分、亨利组分。液态烃脱硫塔选用EXTRACT模块<sup>[7]</sup>,再生塔和其他脱硫塔均选用RADFRAC模块。整个模拟过程选用专用于电解质系统的ELECNRTL物性方法进行气液平衡及有关物性的计算,亨利定律常数、组分二元交互作用常数、电解质分子及离子间的作用常数、离子反应平衡常数等均首先取自Aspen软件数据库,数据库中没有的,用基团贡献法<sup>[8]</sup>进行估算。

运用ELECNRTL物性方法,对模型进行计算。

系统内发生的化学反应如图3所示。其中反应NO1、NO2、NO3、NO6、NO7水和H<sub>2</sub>S与MDEA以平衡反应来进行计算;反应NO4、NO5、NO8、NO9 CO<sub>2</sub>与MDEA和水以动力学反应来计算。

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry
1	EQUIL	H <sub>2</sub> O + MDEA+ ↔ MDEA + H <sub>3</sub> O+
2	EQUIL	2H <sub>2</sub> O ↔ H <sub>3</sub> O+ + OH-
3	EQUIL	HCO <sub>3</sub> - + H <sub>2</sub> O ↔ H <sub>3</sub> O+ + CO <sub>3</sub> -2
4	KINETIC	CO <sub>2</sub> + OH- → HCO <sub>3</sub> -
5	KINETIC	HCO <sub>3</sub> - → CO <sub>2</sub> + OH-
6	EQUIL	H <sub>2</sub> O + HS- ↔ HS + H <sub>3</sub> O+
7	EQUIL	H <sub>2</sub> O + HS- ↔ S-2 + H <sub>3</sub> O+
8	KINETIC	MDEA + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> → HCO <sub>3</sub> - + MDEA+
9	KINETIC	HCO <sub>3</sub> - + MDEA+ → MDEA + H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>

图3 胺液脱硫发生的化学反应

调整模型物性常数及理论塔板数等,开展模拟计算直至模拟计算结果能够反映系统实际生产情况。计算值与工业生产实际值对比如表1。

表1 模型计算值与实际值对比

项目	工艺指标	实际	模型
		平均值	计算值
顶温/℃	—	37.51	37.00
底温/℃	—	29.48	27.00
T101塔底富液/(g·L <sup>-1</sup> )	—	3.79	5.66
净化干气H <sub>2</sub> S含量/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤20	4.89	3.82

续表

项目	工艺指标	实际平均值	模型计算值
顶温/℃	—	36.36	38.00
底温/℃	—	36.88	40.00
T2101 塔底富液/(g·L <sup>-1</sup> )	—	5.47	5.33
净化循环氢 H <sub>2</sub> S 含量/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤20	4.00	4.93
顶温/℃	—	38.00	39.00
底温/℃	—	45.00	44.00
T401 塔底富液/(g·L <sup>-1</sup> )	—	7.20	12.59
净化干气 H <sub>2</sub> S 含量/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤20	6.60	7.34
顶温/℃	—	39.00	39.00
底温/℃	—	43.41	43.00
T402 塔底富液/(g·L <sup>-1</sup> )	—	7.45	18.80
净化干气 H <sub>2</sub> S 含量/(mg·m <sup>-3</sup> )	≤20	5.30	6.66
顶温/℃	95~115	103.00	109.00
底温/℃	110~140	127.00	126.00
T403 酸性气烃摩尔分数/%	—	1.70	1.50
贫液 H <sub>2</sub> S 含量/(g·L <sup>-1</sup> )	—	1.33	1.33
蒸汽耗量/(t·h <sup>-1</sup> )	—	7.00	8.98

由表 1 可知,此系统中脱硫塔和再生塔关键参数的模型模拟值大多数与实际值接近,均在工艺指标控制范围之内。模型真实反映装置实际情况,可以应用模型对实际装置进行操作调优及工艺优化指导。

## 2 结果与分析

按照模型流程,对该公司炼油二部 I 胺液脱硫-溶剂再生系统进行模拟计算。系统中脱硫塔塔底富液中 H<sub>2</sub>S 浓度及 CO<sub>2</sub> 浓度、操作条件、贫液进料

量操作条件及模拟计算结果列于表 2。

表 2 系统内各脱硫塔计算结果

脱硫塔	富液 H <sub>2</sub> S 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	富液 CO <sub>2</sub> 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	操作压力/MPa	贫液量/(t·h <sup>-1</sup> )
T101	5.32	0	1.25	24.55
T2101	5.21	0	1.27	14.97
T401	12.49	2.54	0.65	15.00
T402	18.76	3.03	0.65	20.11

从表 2 可以看出,液态烃脱硫塔 T101 和 T2101 的富液中 H<sub>2</sub>S 浓度及 CO<sub>2</sub> 浓度偏低。塔底富液 H<sub>2</sub>S 含量分别为 5.32、5.21 g/L,而干气脱硫塔 T401 和 T402 富液 H<sub>2</sub>S 含量为 12.49、18.76 g/L。由此可知液态烃脱硫塔 T101 与 T2101 的塔底富液是典型的“富液不富”,且液态烃脱硫塔 T101 与 T2101 操作压力较高、贫液进料量较大。

## 3 方案分析

针对该系统内液态烃脱硫塔 T101 与 T2101 的塔底富液“富液不富”且压力较高的现象,考虑通过梯级利用的方式,将 T101 与 T2101 的塔底富液作为半贫液输送给干气脱硫塔 T402 使用。梯级利用的工艺流程见图 4。

梯级利用的本质就是提高胺液吸收的饱和程度,从而降低贫液的量和系统蒸汽耗量。因此,梯级利用研究涉及到 2 方面的问题需要解决,一是半贫液从何处进入吸收塔,二是使用半贫液后能降低多少贫液量。因此,在保持梯级利用前后 T402 脱后干气 H<sub>2</sub>S 含量不变的情况下,对 T101 与 T2101 的塔底半贫液从不同位置进入 T402 后,T402 干气脱后 H<sub>2</sub>S 含量、再生塔 T403 蒸汽耗量及再生塔进料

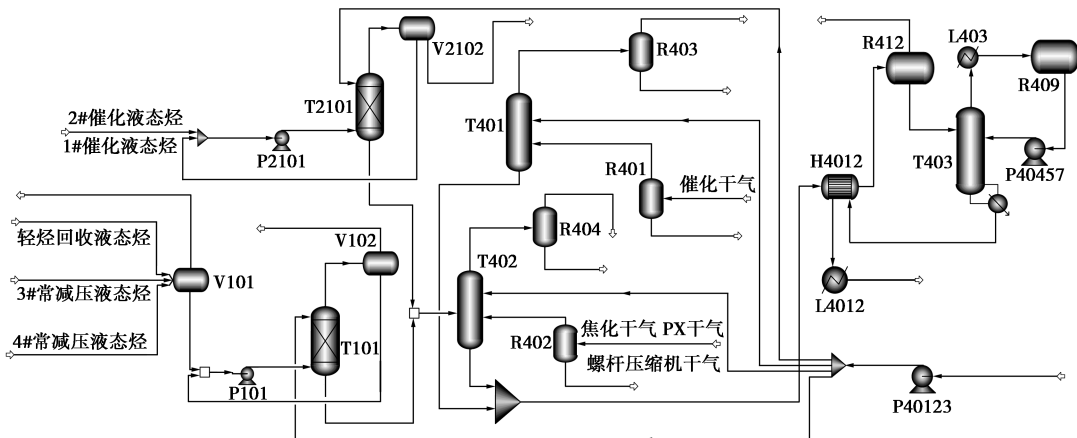
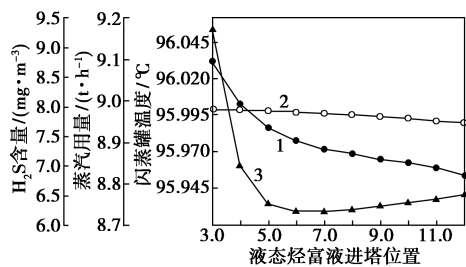


图 4 梯级利用后的二部 I 脱硫装置胺液系统流程简图

闪蒸罐的温度变化情况进行研究。研究结果如图5。

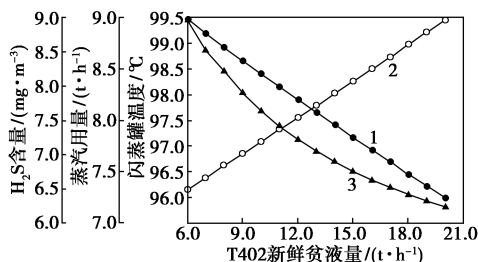


1—闪蒸罐温度;2—T403 蒸汽用量;3—T402 脱后干气  $H_2S$  含量

图5 半贫液不同进料位置对 T402 净化干气  $H_2S$  含量及再生蒸汽耗量的影响

由图5可知,液态烃脱硫塔富液作为半贫液给 T402 使用,进料位置不同,半贫液所起的作用不同,随着进料位置的下移,脱后干气  $H_2S$  先迅速下降,然后再缓慢上升,其中当进料位置为第6块板时,脱后干气的  $H_2S$  含量最低,因此可以将液态烃脱硫塔 T101 及 T2101 塔底富液从第6块板进料。同时,从图5也可知,梯级利用方案中半贫液进入干气脱硫塔 T402 后,没有造成再生塔蒸汽耗量增加,且再生塔进料富液闪蒸罐温度也基本没发生变化。

同时,在半贫液量保持不变及梯级利用进入干气脱硫塔 T402 位置最优的情况下,对进入 T402 的新鲜贫液量变化对 T402 干气脱后  $H_2S$  含量、再生塔 T403 蒸汽耗量及再生塔进料闪蒸罐的温度变化情况进行研究。研究结果如图6所示。



1—闪蒸罐温度;2—T403 蒸汽用量;3—T402 脱后干气  $H_2S$  含量

图6 T402 贫液量对净化干气  $H_2S$  含量及再生蒸汽耗量的影响

由图6可知,梯级利用液态烃塔底富液作为 T402 半贫液从 T402 第6块板进料,在保证脱后干气  $H_2S$  含量也为  $6.67 \text{ mg/m}^3$ ,则 T402 新鲜贫液量由梯级利用前基准状况  $20.11 \text{ t/h}$  降低到  $16.09 \text{ t/h}$ ,降低量为  $4.02 \text{ t/h}$ ,降低约  $5.38\%$ ;再生塔 T403 的蒸汽耗量也由  $8.98 \text{ t/h}$  降低至  $8.11 \text{ t/h}$ ,节省蒸汽  $0.87 \text{ t/h}$ 。且富液闪蒸罐温度升高约  $2^\circ\text{C}$ ,有利于降

低富液中轻烃的含量。

从以上的模拟分析来看,胺液吸收梯级利用在满足生产要求的前提下,降低了系统中剂耗与能耗。表3列出了该系统梯级利用与基准工况下剂耗与能耗的对比。

表3 富液梯级利用与基准工况的对比  $\text{t/h}$

项目	基准工况	梯级利用方案
新鲜贫液循环量	74.63	70.61
再生蒸汽	8.98	8.11

新鲜贫液循环量的降低意味着系统补充新鲜贫液量的减少,同时还降低溶剂循环所需要的泵耗,在节省溶剂成本的同时降低了系统能耗。从表3对比可知,溶剂梯级利用降低再生蒸汽消耗  $0.87 \text{ t/h}$ 。全年运行以  $8400 \text{ h}$  计,按炼厂蒸汽价格  $150 \text{ 元/t}$ ,节支约  $109.62 \text{ 万元/a}$ 。

根据该公司炼油二部 I 胺液脱硫-溶剂再生系统的现场实际来进行梯级利用方案的设计改造,方案改造不需要增加新设备,只是管路、阀门的改造。具体的改造工程及投资见表4。

表4 富液梯级利用改造方案投资估算表

设备类别	设备型号或规格	数量	材质	投资/万元
管线	DN125	150 m	碳钢	4.5
阀门	截止阀	5 个	碳钢	2.0
工程费	—	—	—	3.0
总计	—	—	—	9.5

从表4估算,该方案改造设备和工程费总计  $9.5 \text{ 万元}$ 。则该方案的投资回收期约  $0.09 \text{ 年}$ 。投资收益非常可观。

## 4 可行性分析

依据图6半贫液梯级利用方案对 T402 新鲜贫液量变化对净化干气  $H_2S$  含量影响的分析结果来看,梯级利用方案可将进入 T402 新鲜贫液量从目前  $20.11 \text{ t/h}$  降低为  $16.09 \text{ t/h}$ ,有利于该系统的节能剂。但方案是否可行取决于半贫液进入后塔 T402 操作性能。为此,利用流体力学计算工具以梯级利用方案模拟数据对 T402 进行了水力学核算。核算结果见表5。

从计算结果可以得出,梯级利用方案中 T402 每层板的液泛因子和单板压降都在合理的范围内。半

贫液从第 6 块板进入塔后,虽然塔板液相负荷出现突变,且变化幅度较大,但第 6 块板下各层塔板降液管清液层高度都在板间距的 30% 以下,处于正常的操作区间。T402 的整体流体力学处于良好状态。

表 5 干气脱硫塔 T402 水力学核算

理论板	液泛因子	降液管清液层高度/m	清液层高度/板间距	板压降/kPa	降液管停留时间/s	液相负荷/(t·h <sup>-1</sup> )	气相负荷/(t·h <sup>-1</sup> )
1	0.1152	0.1145	0.1909	0.5259	34.4792	16.10	8.26
2	0.1150	0.1145	0.1909	0.5261	34.4616	16.11	8.27
3	0.1145	0.1145	0.1909	0.5265	34.4666	16.12	8.28
4	0.1139	0.1145	0.1909	0.5271	34.4905	16.12	8.29
5	0.1130	0.1145	0.1909	0.5280	34.5368	16.13	8.30
6	0.1119	0.1145	0.1908	0.5292	34.6144	16.13	8.30
7	0.1310	0.1548	0.2579	0.6549	9.9318	55.86	6.26
8	0.1308	0.1547	0.2579	0.6553	9.9375	55.86	6.24
9	0.1307	0.1547	0.2578	0.6557	9.9407	55.89	6.25
10	0.1308	0.1547	0.2578	0.6560	9.9422	55.92	6.28
11	0.1309	0.1547	0.2578	0.6563	9.9389	55.96	6.31
12	0.1316	0.1548	0.2580	0.6561	9.9195	56.05	6.35
13	0.1336	0.1552	0.2586	0.6543	9.8458	56.25	6.43

## 5 结论

采用 Aspen Tech 公司开发的 Aspen Plus 软件,

建立千万吨炼厂典型胺液脱硫-溶剂再生系统流程模拟模型。基于胺液脱硫平衡方程和动力学方程,对胺液脱硫系统进行了模拟计算。结合系统存在“富液不富”的现象,开展胺液梯级利用研究,并进行投资收益分析。研究结果表明,炼厂胺液系统梯级利用可以降低现有胺液系统溶剂循环量和再生耗蒸汽。相当于现有基准工况,降低系统贫液循环量约 5.38%,节约蒸汽 0.87 t/h,降低 9.68%,全年经济效益约 109.62 万元,投资回收效益非常可观。

## 参考文献

- [1] 陈康量,常宏岗.配方型溶剂的应用于气体净化工艺的发展方向[M].北京:石油工业出版社,2008:1-151.
- [2] 陈奎,范晓梅,朱元彪,等.一种具有高硫化氢脱除率的胺液脱硫方法及专用装置:CN,101274196A[P].2008-10-01.
- [3] 陈晓林,胡国利.富液集中再生技术的应用[J].石油与天然气化工,2002,(2):85-88.
- [4] 张峰,沈本贤,孙辉.炼厂气脱硫系统高效脱硫剂提液降耗的模拟分析与工业验证[J].石油炼制与化工,2014,(1):86-91.
- [5] 唐士兵.炼厂气脱硫系统的流程设置[J].炼油技术与工程,2006,(7):23-26.
- [6] 方诚刚,张锋,马静文,等.氨基酸离子液体-MDEA 混合水溶液对 CO<sub>2</sub> 的降膜吸收[J].化工学报,2011,(3):723-729.
- [7] 李小飞,王淑娟,陈昌和,等.胺法脱碳系统流程改进及优化模拟[J].化工学报,2013,(10):3750-3759.
- [8] 熊焰,丁靖,虞大红,等.离子液体热物理性质与相行为预测的基团贡献法[J].化工学报,2012,(3):667-676.■

## 浙江力普大型 JMJ-700 精棉剪切粉碎机通过省级新产品鉴定

日前,国家高新技术企业、中国粉碎技术领航者浙江力普粉碎设备有限公司研发的一款粉碎效率高的精棉剪切粉碎机 JMJ-700 在杭州通过省级新产品(项目编号:2016D60SA642838)鉴定。专家们一致认为该产品设计优化,粉碎效率高,冷却效果好,可满足物料低温粉碎的要求,技术处国内同类产品先进水平。产品经权威机构检测,各项指标符合标准要求;经用户使用,反映良好,具有较好的社会 and 经济效益。

浙江力普作为中国纤维素行业协会会员单位,持续专注于纤维粉碎设备的创新开发。目前,浙江力普已成为一个在我国纤维素粉碎加工领域享有独特的粉碎加工新技术并获得中国纤维素行业协会领导充分肯定的科技创新企业,已拥有 GWM150 纤维素粉碎烘干一体机、高效纤维素剪切粉碎机、短纤维粉碎机、精棉粉碎生产线等设备,在纤

维素行业得以广泛应用,客户囊括国内规模前十位的纤维素醚生产企业并获得高度认可,为国内纤维素行业的发展发挥着重要的作用。此次通过省级新产品鉴定的大型 JMJ-700 精棉剪切粉碎机又为我国纤维素行业提供了一种粉碎加工新利器。

浙江力普原有的 JMJ-500 机型经过数年的不断改进,产量有所提升,可达到 300 kg/h,但随着纤维素产业的进步,原有机型由于尺寸的限制,设备产量越来越无法满足客户的需求。为适应市场新需求,浙江力普组织科研人员攻关研发,创新设计出大型 JMJ-700 精棉剪切粉碎机,增加动刀、静刀的数量,增加物料的剪切次数,提高粉碎效率,产量达到 600 kg/h;机腔内多部件采用水冷设计,防止机腔内的热量积聚影响产品质量。至此,公司已形成大小两种规格的 JMJ 系列化产品设备,可满足多层次客户的需求。(丁文)