

# 硫化氢裂解法制氢气工艺设计

黄志伟, 仇汝臣\*

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**利用  $H_2S$  气体在 1 500 K 高温下进行裂解反应, 得到  $H_2$  和硫磺, 之后使用 MDEA (*N*-甲基二乙醇胺) 水溶液来吸收反应后气体中的  $H_2S$ , 将吸收富液送入吸收液再生塔中进行再生, 塔顶气体循环至反应器中, 塔底再生吸收液重复利用。利用 Aspen Plus 流程模拟软件对硫化氢高温裂解制氢气的工艺流程进行设计和模拟, 并通过流程优化最终确定了此工艺的最佳操作条件。制得质量分数为 85.84% 的氢气和 99.20% 的硫磺。

**关键词:** 硫化氢; 氢气; 硫磺; 高温; MDEA; Aspen Plus

**中图分类号:** O643.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)01-0188-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.045

## Process design for hydrogen production via pyrolysis of hydrogen sulfide

HUANG Zhi-wei, QIU Ru-chen\*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Gaseous Hydrogen sulfide is cracked at 1 500 K to produce hydrogen and sulfur. The remaining hydrogen sulfide in the cracked gas is absorbed by *N*-methyl diethanolamine (MDEA) aqueous solution. The  $H_2S$ -riched solution is transferred into the regeneration tower for regeneration, the gas stream at tower top is recycled into the pyrolysis reactor while the regenerated absorbing solution at the bottom of tower can be used repeatedly. Aspen Plus process simulation software is employed to design and simulate the process flow of hydrogen production via high temperature cracking of hydrogen sulfide, and the optimal operating conditions for this process are determined through optimization of the flow process. The mass concentration of prepared hydrogen is 85.8% and that of prepared sulfur is 99.2%.

**Key words:** hydrogen sulfide; hydrogen gas; sulfur; high temperature; MDEA; Aspen Plus

硫化氢是一种有毒有害气体, 硫化氢产生于很多生产活动, 例如火山喷气、含硫汽油的开采、橡胶、染料等工业过程中<sup>[1]</sup>。硫化氢的存在无论对生产过程中的设备及管道、人体健康, 还是社会的可持续发展都有不良影响。因此, 生产过程中产生的含硫化氢的气体处理显得尤为重要。陈康良<sup>[2]</sup>进行了传统的处理硫化氢工艺克劳斯法工艺的分析, 能够有效地处理硫化氢, 将硫化氢中的硫元素转化成硫磺回收, 经过不断改良后, 总硫回收提高到 99.5% 左右的水平<sup>[3-4]</sup>。虽然硫的回收率较高, 但是硫化氢中的氢元素却是以生成水的形式而排放掉, 造成能源与资源的浪费。由此方面考虑, 如果可以在回收硫磺的同时进行氢气的回收, 将制得的氢气用于其他工艺过程, 不仅提高了物质利用率, 减少环境污染, 而且促进了资源的有效利用, 所以利用高温让硫化氢气体进行分解得到其中的氢是很必要的<sup>[5-6]</sup>。目前硫化氢制取氢气和硫磺的工艺方法主要有超绝热部分氧化分解法、氧化电解法、微波法、直接分解法等, 这些工艺都存在优缺点<sup>[7-12]</sup>。

硫化氢裂解制氢气工艺是将硫化氢直接通入反

应器中在高温下发生裂解反应, 之后通过一系列的办法将硫磺与氢气分离开来, 达到回收氢气与硫磺的目的。与传统处理硫化氢的工艺相比, 硫化氢裂解法制氢气具有以下优点, ①过程简单; ②进行物流间换热, 节省能源; ③设备简单; ④同时得到了氢气和硫磺 2 种化学物质, 经济价值高, 避免了浪费。

本文中采用的硫化氢制氢工艺为硫化氢高温裂解制氢工艺。分析了影响裂解反应的因素, 并对吸收塔、再生塔进行了优化, 通过物流间进行换热达到了节省能源的目的。利用 Aspen Plus 模拟软件进行了整个流程的模拟, 并依据已经得到的结果不断调整数据, 优化流程中的一些相关参数。

## 1 硫化氢高温裂解法制氢气工艺方法

硫化氢与来自再生塔的富含硫化氢的混合气进行混合后通入换热器进行换热, 之后将混合气通入反应器, 在高温下发生裂解反应, 随着温度的逐渐升高, 硫化氢的转化率会显著提高, 由于温度限制, 硫化氢的转化率并不是很高, 因此从反应器出来的气体中含有硫蒸气、硫化氢、氢气等物质。将混合气经

过换热后通入闪蒸罐,硫磺从塔底采出,分离出硫磺。将剩余气体通入吸收塔中进行硫化氢与氢气的分离,采用一定浓度的 MDEA(*N*-甲基二乙醇胺)水溶液来进行硫化氢的吸收,吸收后的混合气富含氢气,从塔顶采出,塔底富液通入再生塔中进行解吸过程,解吸后的 MDEA 水溶液重复利用,塔顶气体与进料混合后再次通入反应器。

通过查阅文献后,得到硫化氢制氢气的相关参数如反应方程式、反应动力学参数、热力学参数<sup>[13]</sup>等,主要研究硫化氢高温裂解工艺流程、操作参数等,最终确定工艺过程。然后探讨硫化氢高温裂解工艺中反应器的温度、进料中硫化氢的体积分数以及进料量对反应转化率的影响。通过分析流程中的吸收塔与再生塔的有关参数,分析吸收液中 MDEA 的质量分数及温度对反应后气体中硫化氢的吸收效果的影响,以吸收塔塔顶气体中硫化氢的含量、塔底吸收富液中氢气的含量为标准确定吸收液的流量、能量的消耗、设备的经济性等方面来进行流程中各个参数的优化,建立了一个合理的工艺流程,确定了最优操作条件下的工艺流程模拟。

设计规模:1 250 kg/h,硫化氢高温裂解反应物组成如表 1 所示。

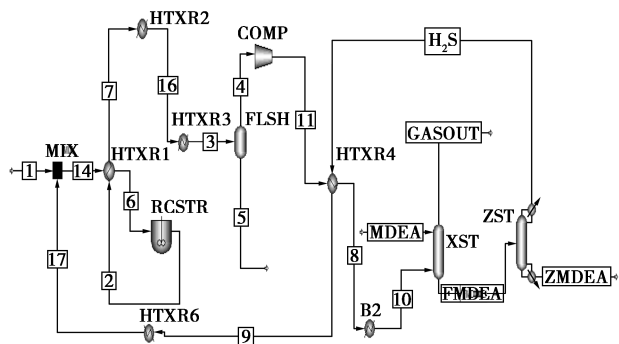
表 1 原料规格

生产参数	原料组成	体积分数
硫化氢	H <sub>2</sub> S	0.05
惰性气体	AR	0.95

## 2 工艺设计

### 2.1 工艺流程图

硫化氢高温裂解工艺流程如图 1 所示。



RCSTR—全混釜反应器;MIX—混合器;FLSH—脱硫磺分离器;

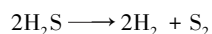
HTXR1,2,3,4—换热器;XST—硫化氢吸收塔;

ZST—吸收液再生塔;COMP—压缩机

图 1 硫化氢高温裂解工艺流程

### 2.2 硫化氢高温裂解法制氢气与硫磺工艺

硫化氢在高温条件下会发生裂解反应,部分硫化氢转化成氢气、硫蒸气与硫化氢形成混合气。反应如下:



### 2.3 换热工艺

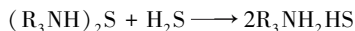
高温裂解反应后的混合气先与原料进行物流间换热,混合气温度降低的同时提高了反应进料的温度。用物流间换热来替代物流与公用工程之间的换热办法节省公用工程能量约  $4.74 \times 10^6$  kJ。从分离器塔顶出来的脱除硫磺后的混合气与来自吸收液再生塔的塔顶富含硫化氢的气体进行物流间换热,混合气降低温度的同时提高了与原料混合的硫化氢气体的温度。节省公用工程能量约  $2.29 \times 10^5$  kJ。通过物流间的换热工艺节省公用工程能量约  $4.97 \times 10^6$  kJ。

### 2.4 脱除硫磺工艺

将换热后的混合气通入分离器中,塔底采出硫磺,塔底采出的混合物中含有极少量的水、氢气、硫化氢气体等,采出的硫磺的质量分数约为 99.2%。

### 2.5 吸收液吸收硫化氢工艺

硫化氢是酸性气体,可以选择化学吸收或者物理吸收,在此工艺中选择化学方法,通过查阅大量文献,得知化学吸收较物理吸收来说去除硫化氢的完全程度要高。张学模<sup>[14]</sup>对二乙醇胺、二异丙醇胺、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚加二异丙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺等溶剂进行实验筛选,过程中选择的 MDEA 水溶液与其他化学吸收液相比拥有对硫化氢较高选择性、消耗热量较少、对工艺设备具有较小腐蚀等特点。吸收过程中发生的反应如下:



### 2.6 再生塔进行吸收液再生

由于 MDEA 与硫化氢的反应为可逆反应,因此 MDEA 水溶液在与混合气一起通入吸收塔后,吸收硫化氢后的吸收富液通入再生塔中进行解吸,解吸后的吸收液重复利用,塔顶的富含硫化氢的混合气体进行换热与原料混合后重新通入反应器进行反应。

## 3 工艺流程优化

### 3.1 反应器温度对硫化氢转化率的影响

反应器温度与硫化氢转化率的关系见图 2。由图 2 可以看出,随着反应器温度的升高,硫化氢

的转化率也在逐渐升高,由于反应器材质及条件限制,温度不适宜太高。最终选择反应器温度为 1 500 K。

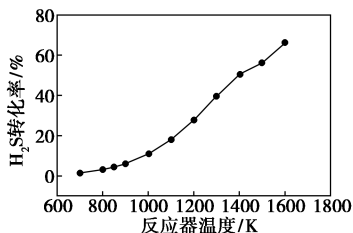


图 2 反应器温度与硫化氢转化率的关系

### 3.2 反应器内硫化氢体积分数对硫化氢转化率的影响

图 3 中横坐标为硫化氢体积分数,纵坐标为硫化氢的转化率。由图 3 可以看出,随着反应器内硫化氢体积分数逐渐增大,硫化氢的转化率呈现逐渐下降的趋势,体积分数在 0.05 时,硫化氢的转化率

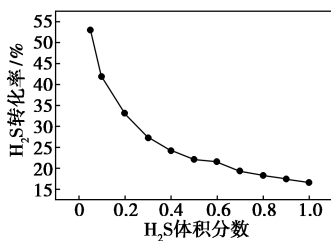


图 3 硫化氢体积分数与硫化氢转化率的关系

### 3.3 硫化氢的摩尔流量对反应结果的影响

图 4 中的横坐标是反应器内硫化氢的摩尔流量,纵坐标是出反应器的混合气中硫化氢与氢气的摩尔流量。随着硫化氢气体流量的增加,氢气与硫化氢的流量逐渐增加,且 2 条曲线的斜率逐渐增大,由此可以看出,硫化氢的转化率逐渐降低,最终确定的硫化氢摩尔流量为 31.52 kmol/h,即 1 250 kg/h。

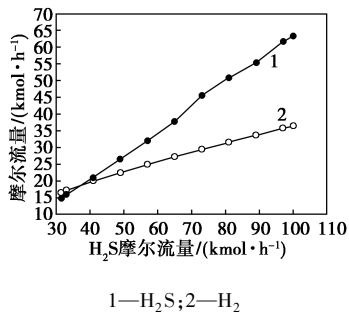


图 4 硫化氢的摩尔流量对反应结果的关系

### 3.4 吸收液温度对吸收结果的影响

图 5 横坐标为吸收液温度,纵坐标为吸收富液

中氢气的质量流量、出塔气体中硫化氢的质量流量。低温有利于吸收过程的发生,由图 5 可以看出,随着吸收液温度的升高,出塔气体中硫化氢的含量迅速增加,当温度低于 25℃ 以后,硫化氢与氢气变化不明显,由于硫化氢的种种危害,以及考虑到回收尽可能多的氢气,最终选择吸收液的温度为 25℃。

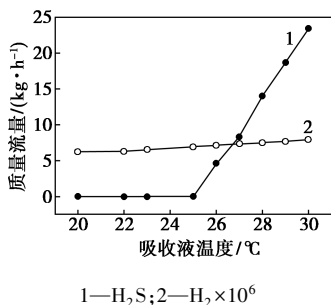


图 5 吸收液温度与吸收效果的关系

### 3.5 吸收液用量对吸收结果的影响

图 6 中横坐标为吸收剂用量,纵坐标为塔底吸收富液中氢气的含量。吸收塔的主要作用是分离出产物氢气。由图 6 可以看出,随着吸收剂用量的增加,塔底氢气的流量逐渐减小至趋于零,最终选择吸收剂的用量为 20 000 kg/h。

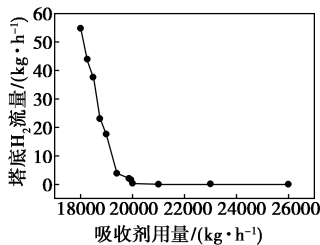


图 6 吸收剂用量与塔底氢气流量的关系

### 3.6 吸收液中 MDEA 的质量分数对吸收结果的影响

图 7 中的横坐标代表吸收液中的 MDEA 的质量分数,纵坐标为吸收富液中氢气的质量流量、出塔气体中硫化氢的质量流量。由图 7 可以看出,随着 MDEA 质量分数的增加,氢气和硫化氢的流量逐渐

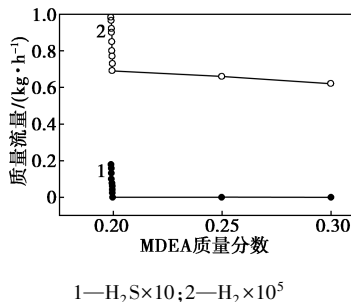


图 7 MDEA 的质量分数与吸收效果的关系

降低最后趋于零。这是因为虽然 MDEA 水溶液中水与 MDEA 虽然都能吸收硫化氢,但硫化氢在水中的溶解度并不大,吸收效果远不如 MDEA,因此随着 MDEA 质量分数的增加,吸收富液中氢气的质量流量、出塔气体中硫化氢的质量流量最后趋于平稳。最终确定吸收液 MDEA 的质量分数为 0.2。

### 3.7 吸收塔塔内温度变化

图 8 横坐标是吸收塔 XST 的塔板数,纵坐标是吸收塔的温度变化,通过图 8 可以看出,由塔顶到塔底塔板温度逐渐升高,这是因为选择了吸收液从塔顶第一块塔板进入吸收塔,而待吸收气体从塔底通入塔内。

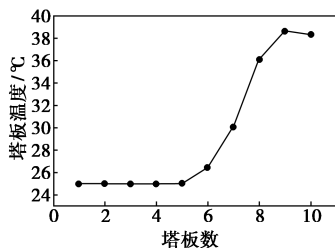
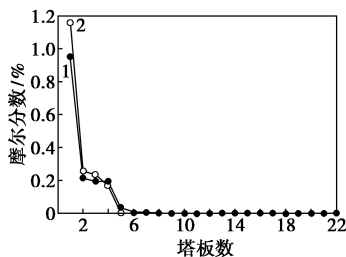


图 8 塔内温度分布曲线

### 3.8 再生塔各塔板的气相组成关系

图 9 横坐标为再生塔塔板数,纵坐标为再生塔各塔板气相中硫化氢与氢气的摩尔分数。由图 9 中可以看出塔顶的硫化氢含量几乎趋近于 1,塔底含量趋近于零,而氢气由于之前的吸收过程而在整塔的含量都很少。



1—H<sub>2</sub>S; 2—H<sub>2</sub> × 10<sup>7</sup>

图 9 再生塔塔板的气相组成关系

## 4 结果分析

整个流程的物料衡算如表 2。

通过表 2 可以计算出如下结果:得到的硫磺的质量分数为  $1165.42/1172.40 = 99.42\%$ ,得到的氢气的质量分数为  $73.26/85.34 = 85.84\%$ 。

借助于 Aspen Plus 模拟软件来对硫化氢制氢气工艺进行模拟优化,最终在此工艺中反应器温度控制在 1 500 K,进料中硫化氢的流量为 31.52 kmol/h,

即 1 250 kg/h,体积分数在 0.05 时,硫化氢的转化率达到 56%。吸收过程中吸收液的温度为 25℃。吸收剂的用量为 20 000 kg/h。吸收液 MDEA 水溶液中 MDEA 的质量分数为 0.2。换热工艺中通过物流间的换热,共节省能量约  $4.97 \times 10^6$  kJ。

表 2 整体物料衡算表

流股	进		出		
	进料	MDEA	硫	出塔气体	ZMDEA
质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )					
H <sub>2</sub> O	0	15999.3	1.92	12.08	15986
MDEA	0	4000.69	0	0	4000.7
H <sub>2</sub> S	1250	0	5.06	0	0.01
H <sub>2</sub>	0	0	0.01	73.26	0
S	0	0	1165.4	0	0
总流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	1250	20000	1172.4	85.34	19986.7
惰性气体	23750	0	1.2	23748.8	0
温度/°C	30	25	155	24.99	114.48
压力/kPa	150	170	131	170	160

## 5 结论

采用高温裂解法制氢气工艺制得氢气的同时,也得到了硫磺,经济性大大增强。通过阅读大量文献,最终确定了工艺流程。借助于 Aspen Plus 进行了整个流程的模拟,并依据已经得到的结果不断调整数据,优化流程中的一些相关参数。在最优条件下的操作运行结果显示,硫化氢的转化率达到 56%,得到硫磺的质量分数为 99.42%。得到氢气的质量分数为 85.84%。符合设计要求。

### 参考文献

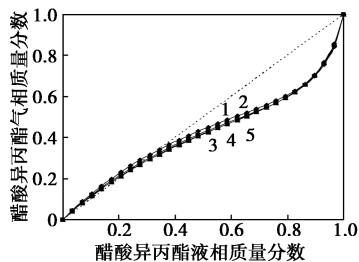
- [1] 金华,陆斌.采油、修井、措施作业中硫化氢危险源分析及预防对策研究[C].第九届中国油田化学品开发应用研讨会暨全国油田化学品行业联合会年会,2010.
- [2] 陈康良.克劳斯法硫磺回收工艺技术发展评述[J].天然气与石油,2013,31(4):23-28.
- [3] 洗祥发,刘家洪,波向,等.改良低温克劳斯硫磺回收方法:CN,100588608C[P].2010-02-10.
- [4] 罗文利,赵永丰.从硫化氢中回收氢气和硫磺的方法[J].中国石油大学学报:自然科学版,1994,18(4):95-101.
- [5] 毛宗强.氢能及其近期应用前景[J].科技导报,2005,23(2):34-38.
- [6] 肖养田.未来的能源—氢气[J].发明与革新,2002,(4):28-29.

数,下同)醋酸异丙酯的甲醇混合物,温度 25~40℃,排放量为 800~1 200 kg/h。企业生产工艺规定,回收醋酸异丙酯和甲醇质量分数均为 0.998 以上,方可在原生产工艺中循环利用。

## 2 变压精馏可行性分析和工艺流程建立

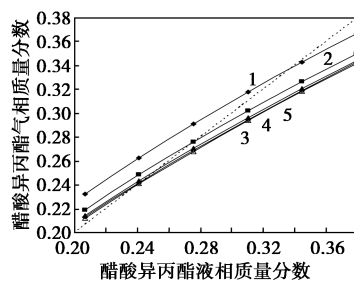
### 2.1 可行性分析及操作压力选择

醋酸异丙酯-甲醇物系属于非理想体系,根据物系特点和相似物系实验和模拟研究<sup>[7,9]</sup>,选择 UNIFAC 方程计算醋酸异丙酯-甲醇物系的物性参数。采用 Aspen Plus 软件,分析不同压力下醋酸异丙酯-甲醇物系气液平衡数据,图 1 和图 2 为其  $x-y$  相图和局部放大图,由图 1 和图 2 可见,常压下醋酸异丙酯-甲醇的共沸组成计算值与实验值能较好地吻合,说明选择 UNIFAC 方程作为热力学计算模型是可靠的。不同压力下共沸组成计算值见表 1。由图 2 和表 1 可见,随操作压力增大,共沸物中醋酸异丙酯含量减少,且偏离常压下的共沸点,形成新的共沸组成。当压力增大至 506.5 kPa 时,共沸组成变化为 8.63%,利用共沸组成的这一变化特性,采用变压精馏分离醋酸异丙酯与甲醇共沸物,可以实现二者的高效分离<sup>[12-14]</sup>。在继续增大操作压力时,共沸物中醋酸异丙酯含量虽然继续呈下降趋势,但下



1—101.3 kPa; 2—303.9 kPa; 3—506.5 kPa;  
4—607.8 kPa; 5—709.1 kPa

图 1 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇  $x-y$  相图



1—101.3 kPa; 2—303.9 kPa; 3—506.5 kPa;  
4—607.8 kPa; 5—709.1 kPa

图 2 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇  $x-y$  相图 (局部)

表 1 不同压力下醋酸异丙酯-甲醇共沸组成计算值

压力/kPa	温度/℃	共沸组成(质量分数)	
		醋酸异丙酯	甲醇
101.3	63.95	0.3381	0.6619
303.9	94.92	0.2762	0.7238
506.5	111.57	0.2518	0.7482
607.8	117.92	0.2448	0.7552
709.1	123.46	0.2398	0.7602

降幅度不是很大。结合工艺设计要求,为降低设备投资,应尽可能采用常压或较低的操作压力,因此在醋酸异丙酯-甲醇共沸物系变压精馏流程中,高压塔操作压力选择 506.5 kPa,低压塔操作压力选择常压。

### 2.2 工艺流程建立

在 101.3 kPa 和 506.5 kPa 压力下,醋酸异丙酯-甲醇  $x-y$  相图见图 3,针对给定组成的醋酸异丙酯-甲醇混合物,分析图 3 所示相图的特性,可建立高压-常压变压精馏工艺流程,见图 4。

分离流程由 2 个操作压力不同的精馏塔组成,即高压塔(T0101)和常压塔(T0102)。原料 F 首先

(上接第 191 页)

- [7] Dowling N I, Hyne J B, Brown D M. Kinetics of the reaction between hydrogen and sulfur under high-temperature Claus furnace conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(12): 2327-2332.
- [8] 王学谦. 硫化氢废气的燃烧——吸收法净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2001.
- [9] Woiki D, Roth P. Kinetics of the high-temperature  $H_2S$  decomposition[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(49): 12958-12963.
- [10] Echigo R. Effective conversion method between gas enthalpy and thermal radiation and its application to industrial furnaces[J].

Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen/transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B, 1982, 48(435): 2315-2322.

- [11] 宋增红, 刘剑利, 刘爱华, 等. 硫化氢制氢气和硫磺间接电解技术研究进展[J]. *齐鲁石油化工*, 2015, 43(3): 232-239.
- [12] 张谊华, 滕玉美, 曾宪康, 等. 光催化分解硫化氢制取氢气的研究[J]. *影像科学与光化学*, 1994, 12(2): 120-125.
- [13] 凌忠钱, 周昊, 钱欣平, 等. 硫化氢高温裂解制氢的动力学研究[J]. *热能动力工程*, 2008, 23(5): 547-550.
- [14] 张学模. N-甲基二乙醇胺溶液选择性脱除硫化氢[J]. *化肥工业*, 1983, (1): 16-22. ■