

信息技术应用

低温甲醇洗富硫气深冷回收硫化氢工艺

郝传松,张述伟*,李 燕,管凤宝

(大连理工大学化工与环境生命学部,辽宁 大连 116024)

摘要:开发了一种与低温甲醇洗联产、采用热耦合精馏塔深冷精馏回收浓度 99.9% 以上的 H_2S 产品气的工艺,其回收率达到 77% 以上。该流程采用 Aspen Plus 模拟软件进行设计,使用增压透平膨胀机制冷并回收部分能量。以原料气处理量 200 kmol/h 为例,详细分析了膨胀端分配率对产品流量和浓度的影响、塔内组分分布状况和产品单耗。最终确定膨胀端的分配率为 0.35 时,浓度满足要求,回收率较高,硫化氢单耗为 211.61 kWh/t。

关键词:硫化氢回收;热耦合精馏塔;低温甲醇洗

中图分类号: TQ546.5; TQ125.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0199-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.046

Cryogenic recovery of H_2S from sulfur-rich gas in rectisol process

HAO Chuan-song, ZHANG Shu-wei*, LI Yan, GUAN Feng-bao

(Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new process co-produced with rectisol process is developed to obtain 99.9% H_2S gas through cryogenic distillation in a thermocoupling distillation column. The recovery rate can exceed 77%. This process is designed by using Aspen Plus software and it uses booster expansion turbine to refrigerate and recover part of energy. In case of a 200 kmol·h⁻¹ raw gas handling capacity, the influence of distribution ratio at expansion-end on flow and concentration of product, the components distribution in column and unit consumption per product are analyzed in detail. Eventually, it is determined that the recovery concentration of H_2S can meet requirement with a high recovery rate and the unit energy consumption is 211.61 kWh per ton of H_2S when the distribution rate at expansion-end is 0.35.

Key words: hydrogen sulfide recovery; thermocoupling distillation column; rectisol process

我国经济的快速发展带动煤化工、石油化工产业不断发展壮大。随着中国能源安全日趋重要,煤化工在能源结构中占有不可替代的比重^[1]。煤化工产生的大量废水、废气造成环境的严重污染,其排放的工业尾气中硫化物具有量大、浓度高等特点,是工业主要污染物之一。与 1996 年相比,2012 年颁布的新版《大气污染物综合排放标准》GB 16297—2012 更严格,这显示出国家对环境问题的重视。因此本着长期可协调发展的战略,发展绿色、友好、经济的工业化产业链尤为重要。

煤化工产业现阶段主要依托于费托合成^[2],以一定比例的 CO 与 H_2 混合物为原料制取不同的化工产品。煤气化后,生成粗合成气,进入变换单元调整碳氢比。粗合成气经过变换和工艺废热回收后进

入低温甲醇洗单元进行酸性气体的脱除。粗原料气脱硫后进入甲醇合成单元进行合成反应。低温甲醇洗工序产生的富硫副产品气进入克劳斯流程进行处理获得硫磺产品。硫磺可作为生产工业硫酸的主要原料,该工艺比较成熟,行业内硫磺供应相对饱和,使得经济性一直不高^[3]。

自 20 世纪 30 年代改良 CLAUS 法实现工业化应用以来,以含有 H_2S 酸性气为原料的硫回收工艺得到了快速发展^[4]。CLAUS 工艺利用氧气对 H_2S 氧化获得固态硫,反应放出大量热较难控制。随着工艺的发展与进步,克劳斯工艺已发展成现代大规模应用的商业流程。氧基克劳斯回收流程采用氧气代替空气,缩小了装置尺寸,但操作温度与闪点接近,存在安全问题。亚露点硫磺回收工

收稿日期:2017-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(81530100)

作者简介:郝传松(1992-),男,硕士生;张述伟(1963-),男,教授,研究方向为化工过程模拟与优化、计算机辅助设计,通讯联系人,0411-84986061, zsw@dlut.edu.cn。

工艺合理改善了操作温度的问题,提高了安全性,但操作较为复杂不利于控制。超级克劳斯硫磺回收工艺合理改善了这 2 种工艺流程存在的问题,该工艺把克劳斯反应与催化氧化反应相结合,提高了氧化 H_2S 的效率^[5], H_2S 的回收率能够达到 99.9% 以上。但催化剂为专利产品,价格昂贵,主要依靠于进口。

热耦合精馏塔由上塔、下塔和上下塔之间的冷凝蒸发器组成^[6]。上下塔之间存在一定的温差,利用冷凝蒸发器进行热量的交换。组分的分离所需要的能量由压缩工序注入,热耦合精馏塔本身并不消耗能量。低温甲醇洗产生的富硫副产品气中 H_2S 含量较高,组成相对简单, H_2S 摩尔分数超过 25%^[7],满足对其综合利用的基本条件。由此采用热耦合低温精馏以实现富硫副产品气的应用^[8]。

高浓度的硫化氢在生物化工、医药领域有着广泛应用^[9]。可作为蛋氨酸、二甲基亚砷、硫脲和 β -巯基乙醇等产品生产的原料。行业内也在积极地开发新工艺流程,希望能够将富含硫化氢尾气提浓获得高浓度硫化氢产品。摩尔分数达到 99.9% 以上的硫化氢在目前的市场环境下具有巨大的经济效益^[10]。本研究旨在开发一种对低温甲醇洗工段富硫尾气的深冷精馏回收工艺,以代替原有的 CLAUSS 工艺。该工艺具有流程简单、物理分离法无副产物、尾气排放降低、可与低温甲醇洗工艺进行联产等特点。适用于设计和改造,产品经济性较高。

1 富硫尾气的深冷回收工艺流程设计

1.1 设计基础

富硫尾气主要来源于低温甲醇洗工段的热再生塔,表 1 所示为富硫原料气的流量和组成,其中主要成分为 CO_2 与 H_2S 。该硫化氢回收工艺回收的产品质量要求如表 2 所示。

表 1 富硫酸性气的条件

流量/ ($kmol \cdot h^{-1}$)	压力/ kPa	CH_3OH 摩尔分数/ %	H_2 摩尔分数/ %
200	270	0.1188	0.0001
CO 摩尔分数/ %	CO_2 摩尔分数/ %	N_2 摩尔分数/ %	H_2S 摩尔分数/ %
0.0001	66.5480	3.1531	30.1799

表 2 产品质量要求

项目	保证值
产品中 H_2S	H_2S 摩尔分数 $\geq 99.9\%$ CH_3OH 质量分数 $< 0.1\%$

表 3 所示为原料气中不同组分在同一压力条件下的沸点。由清晰分割原则^[11]可以得知,第一步分离的设备为耦合精馏塔,主要用于分离组分较多的 CO_2 与 H_2S 。分离过程中 CH_3OH 会与 H_2S 作为重组分从精馏塔上塔底部离开,所以还需要一个分离单元用于分离 H_2S 与 CH_3OH 。二者沸点相差较大,一个闪蒸罐即可完成分离要求。因此,确定了最终的工艺流程。

表 3 原料气中不同组分的沸点

压力/ kPa	H_2 / ℃	N_2 / ℃	CO / ℃	CO_2 / ℃	H_2S / ℃	CH_3OH / ℃
160	-243.6	-191.6	-180.0	-80.0	-50.9	75.8
1560	-231.6	-162.1	-156.1	-26.8	15.2	153.4

1.2 模拟计算

建模采用 Aspen Plus 模拟软件,不同的操作单元模型如表 4 所示。该工艺主要组分为二氧化碳与硫化氢在低温条件下的精馏,确定标准立方型方程 PENG-ROB^[12]作为基础物性方法。

表 4 单元操作模块及模型

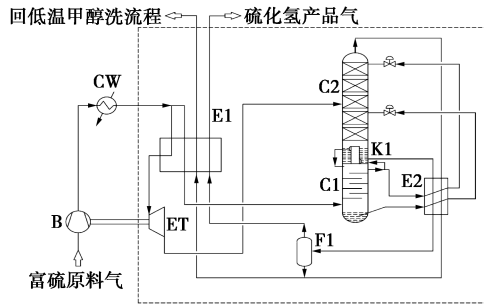
模块	模型	模块	模型
换热器	Heater/MheatX	流股分离器	FSPLIT
压缩机	ICON2	流股混合气	MIXER
膨胀机	ICON3	精馏塔	RadFrac
闪蒸器	FLASH2		

2 工艺流程的整体设计

2.1 工艺概述

硫化氢纯化方案流程如图 1 所示。低温甲醇洗工段出来的酸性气进入透平压缩机进行压缩,多级压缩降温后获得高压常温的原料气。高压的原料气分 2 股;一股相当于膨胀量的原料气经主换热器 E1 降温,降温后进入膨胀机 ET,膨胀后的部分被送入精馏塔上段 C2 中部参与精馏,充分利用上塔的精馏潜力,提高硫化氢的回收率。另一股原料气进入主换热器 E1 后,被返流气体冷却进入热偶和精馏

塔下段 C1 塔底进行精馏。



B—增压机;ET—透平膨胀机;CW—水冷却器;E1—主换热器;E2—副换热器;C1—耦合精馏塔下塔;C2—耦合精馏塔上塔;F1—闪蒸罐;K1—冷凝蒸发器

图1 深冷回收硫化氢工艺设备原理图

热耦合精馏塔的上段为低压塔,下段为高压塔。上塔的塔底温度低于下塔的塔顶温度,温差超过10℃满足一定的温差推动力,实现上塔和下塔之间能量的交换。

原料气经下塔初步精馏后,在下塔底部获得液态原料气,在下塔顶部获得富二氧化碳产品。富二氧化碳气相经过副换热器 E2 过冷后,进入上塔塔顶作为回流液。下塔塔底的液相经副换热器 E2 过冷后进入上塔相应位置参与精馏。

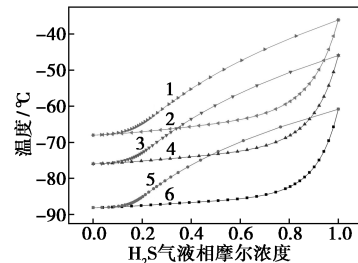
经上塔进一步精馏后,上塔顶部获得富 CO₂ 产品气,其中还含有低浓度的 H₂S。上塔塔底获得高浓度 H₂S 产品,其中还含有部分的 CH₃OH。经副换热器 E2 升温,同时为下塔流股提供冷量,进入闪蒸罐 F1 闪蒸后,获得符合要求的 H₂S 产品,经主换热器复热后出冷箱,经硫化氢压缩机加压后获得产品。含 H₂S 的富 CO₂ 产品气与闪蒸罐液相混合经主换热器回收冷量后,进入低温甲醇洗热再生塔进行协同生产。

2.2 热耦合精馏塔塔压确定

富硫酸性气是多组分组成的混合气,主要成分是二氧化碳和硫化氢,还含有少量的氮气与甲醇。在标准大气压下,二氧化碳与硫化氢的沸点分别为-78.5、-60.4℃,其余组分的沸点均比二氧化碳低。硫化氢与二氧化碳组分沸点差异超过10℃,硫化氢与其余组分的沸点差异更大,则可采用低温精馏法将富硫尾气分离获取硫化氢产品。

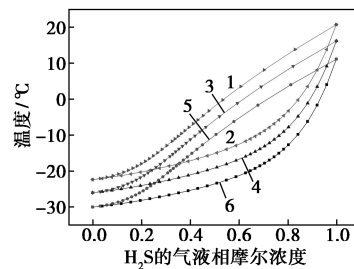
热耦合精馏塔上塔能够为下塔提供冷源,下塔给上塔提供热源的一个原因是上下塔压力不同,上塔为低压塔温度较低,下塔为高压塔温度较高。图2与图3为低压和高压条件下 CO₂ 与 H₂S 二元

组分的 T-xy 图。为满足具有一定的温差推动力、换热负荷相匹配的要求,确定了热耦合精馏塔的上塔压力为160 kPa,整塔压降20 kPa;下塔压力为1560 kPa,整塔压降10 kPa。



1—300 kPa 露点线;2—300 kPa 泡点线;3—200 kPa 露点线;4—200 kPa 泡点线;5—100 kPa 露点线;6—100 kPa 露点线

图2 低压塔 H₂S 与 CO₂ 二元组分气液相温度曲线

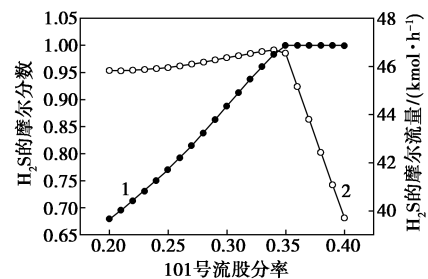


1—1800 kPa 露点线;2—1800 kPa 泡点线;3—1600 kPa 露点线;4—1600 kPa 泡点线;5—1400 kPa 露点线;6—1400 kPa 泡点线

图3 高压塔 H₂S 与 CO₂ 二元组分气液相温度曲线

2.3 膨胀端分配率

整个系统中106号流股的分配率至关重要。分配率偏小回收功太少能量消耗大,上塔的精馏潜力不能充分发挥,硫化氢浓度低于要求;分配率过大则上塔的精馏能力变小、耦合负荷过大则硫化氢的产品回收量低。经过优化调试后,为在满足产品浓度



1—硫化氢产品气摩尔浓度;2—硫化氢产品气摩尔流率
图4 101号流股的分配率对产品的流率和浓度影响曲线

的前提下尽可能地获得高回收率,如图 4 所示,确定 106 号流股分配率为 0.35 时,134 号流股中 H₂S 摩尔分数达到 99.9%,H₂S 回收率达 77.39%。

3 结果分析及能耗分析

3.1 计算结果分析

采用 Aspen Plus 建立模拟流程如图 5 所示。整个工艺的模拟计算结果如表 5 所示,其中 101 号流股来源于低温甲醇洗富硫尾气,136 号流股含有低浓度 H₂S 和高浓度的 CO₂,经 MH-2 换热器升温后回低温甲醇洗单元联产,134 号流股为摩尔分数超过 99.9%的硫化氢产品气,114 号流股为提浓 CO₂ 经 MH-1 换热器降温后进入上塔作为上塔的回流液,113 号流股为富含少量甲醇的硫化氢产品气。

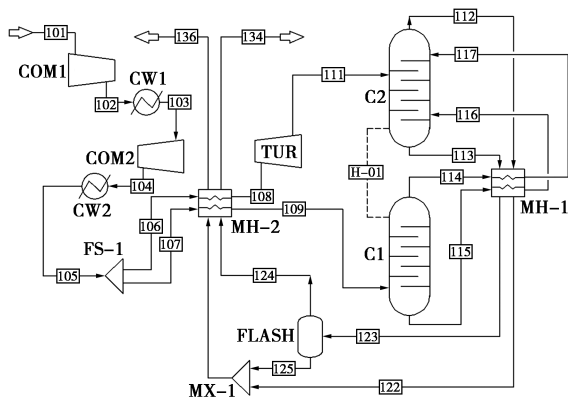


图 5 完整工艺模拟流程

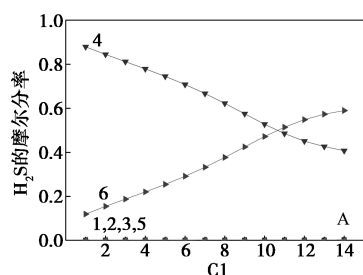
表 5 深冷回收硫化氢工艺模拟结果

流股号	101	136	134
流量/(kmol·h ⁻¹)	200.0	153.3	46.7
温度/°C	40.5	-0.3	-0.3
压力/kPa	270	160	180
摩尔分数/%			
CH ₃ OH	0.1188	0.1410	0.0458
H ₂	0.0001	0.0002	0.0000
CO	0.0001	0.0002	0.0000
CO ₂	66.5480	86.8150	0.0398
N ₂	3.1531	4.1139	0.0000
H ₂ S	30.1799	8.9297	99.9144

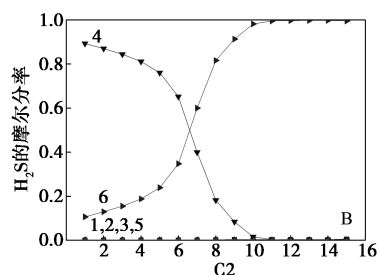
3.2 精馏塔组分分布

上塔和下塔的组成曲线如图 6 所示。原料气中的 CH₃OH、H₂、CO、N₂ 较低,在图中变化不是特别明

显,图中可看出主要的双组分 CO₂ 与 H₂S 组分分布情况。



(a) 下塔



(b) 上塔

1—CH₃OH;2—H₂;3—CO;4—CO₂;5—N₂;6—H₂S

图 6 耦合精馏塔组分分布曲线

从上下塔的组分分布曲线无折线,可以确定无返混现象,进料的塔板位置最优,进料流股的热力学状态与进料塔板的热力学状态接近。

3.3 能耗分析

对于整个系统来说能量的消耗是通过多级压缩输入的,该分离工艺的大部分能量是压缩机消耗的。而膨胀机部分是对压缩机输入能量的回收,所以 FS-1 分配率对工艺的能耗分析至关重要。

本文中分析原料气组分在高压与低压条件下主要成分 CO₂、H₂S 的 T-xy 图,确定了热耦合精馏塔的高压塔和低压塔的压力。低温精馏塔上下塔一方面要满足热量耦合有足够的温差动力,使下塔的冷凝负荷与上塔再沸器的再沸负荷能匹配上。另一方面,出塔产品换热还要能够满足分离要求。负荷消耗如表 6 所示,在出口 -0.3°C、180 kPa 条件下计算所得硫化氢的单耗为 0.583 kWh/m³,若以重量计,则硫化氢单耗为 212.180 kWh/t。

表 6 工艺流程主要负荷消耗

压缩机	膨胀机	耦合负荷
386.2	-49.3	234.2

为进行经济性比较,笔者收集了 2017 年第一季度硫磺与硫化氢的价值走势。硫磺的平均价格为

1 031 元/t,以吨计时硫化氢平均价格为 69 100 元/t。从价格对比可以看出硫化氢产品具有明显的经济性。目前国内环保主要靠政策实施和执法监管,若能从经济性上改变硫磺经济性差的现状,不仅能逆向提高企业环保意识,更能推动新技术的加速落实。

4 结论

设计开发了一种深冷精馏工艺流程来处理低温甲醇洗中的富硫副产品气,最终能有效获得摩尔分数高于 99.9% 的高浓度硫化氢产品,其中回收率达到 77.39%。

以处理量 200 kmol/h 的富硫副产品气为例,对其进行深冷精馏。采用 PENG-ROB 物性方法,热耦合精馏塔上塔操作压力 160 kPa,上塔压差 20 kPa,下塔操作压力 1 560 kPa,下塔压差 10 kPa,制冷采用增压透平膨胀机,其中膨胀端分率为 0.35 时硫化氢产品的流率和浓度最高。此时,制冷端消耗功率为 386.2 kW,膨胀段可对外做功回收 49.3 kW,热偶和精馏塔的耦合负荷为 234.2 kW。

在出口条件下计算硫化氢单耗为 0.583 kWh/m³,以重量计硫化氢单耗为 211.610 kWh/t。

该工艺为处理富硫化氢尾气打下了理论基础,对煤化工流程中硫化氢的处理提供一种新的思路和方法。

参考文献

- [1] 周丽.煤化工生态工业系统优化与分析[D].北京:清华大学,2009.
- [2] Hilde J Venvik, Jia Yang. Catalysis in microstructured reactors: Short review on smallscale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products[J]. Journal Citation Reports, 2017, 285: 135-146.
- [3] 张官云.硫化氢综合利用探讨[J].广东化工, 2015, 20(42): 18-19.
- [4] 陈庚良.克劳斯法硫磺回收工艺技术进展[J].石油炼制与化工, 2007, 38(9): 32-37.
- [5] 汪家铭.超级克劳斯硫磺回收工艺及应用[J].河南化工, 2009, 10(1): 9-14.
- [6] 陈少锋.煤制甲醇工艺中克劳斯硫回收装置[D].上海:华东理工大学, 2014.
- [7] 刘兴高.内部热耦合精馏塔的建模与优化[D].杭州:浙江大学, 1999.
- [8] 季中敏.适合于低浓度煤层气的低温液化精馏浓缩的工艺流程模拟与分析[J].煤炭技术, 2010, 29(6): 11-13.
- [9] 崔倩.低温甲醇洗工艺的模拟与扩产改造方案研究[D].大连:大连理工大学, 2016.
- [10] 方建朝.硫化氢的综合利用技术[J].低温与特气, 2015, 10(5): 45-49.
- [11] 大连理工大学化学工程教研室.化工原理[M].大连:大连理工大学出版社, 2009.
- [12] Zhao M, Li Y Z. Analysis and optimization of two-column cryogenic process for argon recovery from hydrogen-depleted ammonia purge gas[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89: 863-878. ■

2018(第十七届)中国国际化工展览会 9 月在上海召开

中国国际化工展由中国石油和化学工业联合会主办、中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办。自 1992 年创办以来,已成功举办了十六届,现已成为国内外石油和化工界影响力较高的行业品牌展会。

本届展会主题是“智慧化工—创新引领未来”,将围绕我国石油和化工行业“十三五”规划发展思路与重点,展示最新的产品与理念,开展贸易洽谈、技术交流、经济合作、信息发布、专题会议等系列活动,召开“2018 国际智慧化工大会”,企业家、专家、学者聚集上海共谋行业发展大计。展会以“形式创新、服务创新”为宗旨,整合橡胶与轮胎、胶黏与密封胶、定制化学品、工业与环保、水处理与造纸化学品等行业优质展会,集中优势资源全新打造一年一度的化工行业国际盛会。展品范围涵盖了基础化学品及原料、精细与专用化学品、工业水处理化学品、橡胶与轮

胎、化工新材料、化工品储运与包装、石油化工及新能源、化工器械及成套设备、化工新产品与新技术成果等。展会规模扩大,展出内容丰富,聚焦行业热点,引领行业方向。2018 年 9 月 19-21 日展览亮相上海新国际博览中心 E5、E6、E7、N1、N2、N3、N4、N5 8 个展馆,展出规模 100 000 m²。该展会已经成为目前石油和化工行业的一个高水准、大规模、展贸结合的国际盛会。

欢迎广大石油、石化、化工、环保等生产企业、贸易公司、科研院所及相关行业企业报名参展,先到先选位置并可享受展前预览、网上宣传、市场推广、新闻发布等展前宣传活动。

化工展组委会办公室电话/传真:010-64419605

联系人:王东升 手机:13701182864

QQ:2292921920 E-mail:wangds@cncic.cn