

硫化氢废气生产四氢噻吩工艺设计

罗祖云^{1,2}, 李媛媛¹, 洪若瑜^{1*}, 林荣英¹

(1.福州大学至诚学院,福建福州 350002; 2.福州大学石油化工学院,福建福州 350116)

摘要:以黏胶纤维厂废气源中主要成分硫化氢为原料,采用低温甲醇洗工艺,硫化氢气体经分离提纯后与1,4-丁二醇反应,反应后产物经过分离及精制得到质量分数为99%的四氢噻吩产品。采用 Aspen Plus 软件对该工艺进行了全流程模拟,并对塔的塔板数、进料位置、回流比等工艺条件进行了优化,确定了最佳的工艺操作条件。同时通过对传统工艺改进和节能方案的优化设计可以节约电能 37.7% 及精馏操作成本 14%。

关键词:硫化氢;低温甲醇洗;四氢噻吩;Aspen Plus

中图分类号:TQ125.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0207-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.047

Process design for production of tetrahydrothiophene from hydrogen sulfide waste gas

LUO Zu-yun^{1,2}, LI Yuan-yuan¹, HONG Ruo-yu^{1*}, LIN Rong-ying¹

(1.Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2.College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Hydrogen sulfide, the main component in the waste gas source from viscose fiber factory, is used as raw material after purification through the rectisol process to react with 1,4-butanediol. The reactive products are separated and refined to obtain 99wt% tetrahydrothiophene. The whole process is simulated by means of Aspen Plus software, the process conditions such as the number of trays, feed position and reflux ratio are optimized, and the optimal process conditions are determined. In addition, electric energy can be saved by 37.7% and rectification operation cost can cut by 14% through improving the traditional technology and optimizing design of energy-saving scheme.

Key words: hydrogen sulfide; rectisol; tetrahydrothiophene; Aspen Plus

硫化氢作为重要的污染有毒气体,由于长期处理不当,造成大量空气污染。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,对生产过程中产生的含硫化氢的气体处理显得尤为重要^[1-2]。随着能源结构的调整,硫化氢实现资源化利用成为重要的战略性规划。因此,利用废气中的硫化氢资源制备下游产品具有重大战略意义。由硫化氢制备的下游产品有硫脲、甲硫醇、二甲基亚砷和四氢噻吩等^[3]。其中四氢噻吩是高附加值的精细有机化工原料,主要用作城市煤气、天然气等气体燃料的赋臭剂即警告剂,也可用作医药、农药和光化学品等领域的生产原料。目前,按

国际标准要求,城市煤气、天然气等气体的赋臭剂必须使用四氢噻吩,加之目前国内四氢噻吩主要依赖进口,所以回收硫化氢制备四氢噻吩在国内具有很大市场空间^[4-5]。

本文将含硫化氢废气经预处理,低温甲醇洗工艺提纯硫化氢后与1,4-丁二醇进行反应得到粗产品,再经分离提纯后获得高纯度的四氢噻吩产品。并采用 Aspen Plus 软件对该工艺进行全流程的模拟,并对相关工艺条件进行优化,以确定最佳的工艺操作条件。

1 工艺流程简介

本文中主要采用低温甲醇洗工艺和变压吸附工

收稿日期:2018-07-15;修回日期:2018-12-03

基金项目:科技部创新基金(11C26223204581);福建省闽江学者奖励计划(闽人社批复[2016]149号);中央引导地方科技发展专项基金(83017078);福建省自然科学基金(2018J01431);福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(2018T023);福建省中青年骨干教师教育科研项目(JT180808);福州大学至诚学院院级课程改革项目(ZJ1835)

作者简介:罗祖云(1984-),男,博士,讲师,研究方向为化工系统过程模拟,254819372@qq.com;洪若瑜(1966-),男,博士,教授,从事纳米材料及流态化研究,通讯联系人,fzu_lzy@163.com。

艺,含硫废气经预处理、低温甲醇洗除杂提纯后与 1,4-丁二醇反应合成四氢噻吩。具体过程为:来自黏胶纤维总厂的废气,主要组分为硫化氢、二硫化碳、氧气、氮气^[6],经物理吸附脱有机硫、低温甲醇洗脱无机硫后和变压吸附气体分离装置来回收利用氮氧气后,与 1,4-丁二醇反应制备四氢噻吩。此处采用加有少量甲醇至废气的硫化氢提纯工艺,混入少量甲醇使水的结冰点降低,随后用气液分离器将含甲醇的水与废气分离;随后进行低温甲醇洗分离,

将轻组分(氧气、氮气)和硫化氢进行分离。轻组分气体经变压吸附装置分离可以得到工业氮气,氧气循环至氮氧站,少量循环至脱硫工序;物料进入硫化氢浓缩塔精制硫化氢,溶剂甲醇进行循环。硫化氢进入四氢噻吩合成工段,与原料 1,4-丁二醇混合进入四氢噻吩反应器,通过反应分离集成技术脱氧后回收未反应的 1,4-丁二醇,经过精制得到主产品四氢噻吩,并对四氢噻吩进行精制,工艺流程简图如图 1 所示。

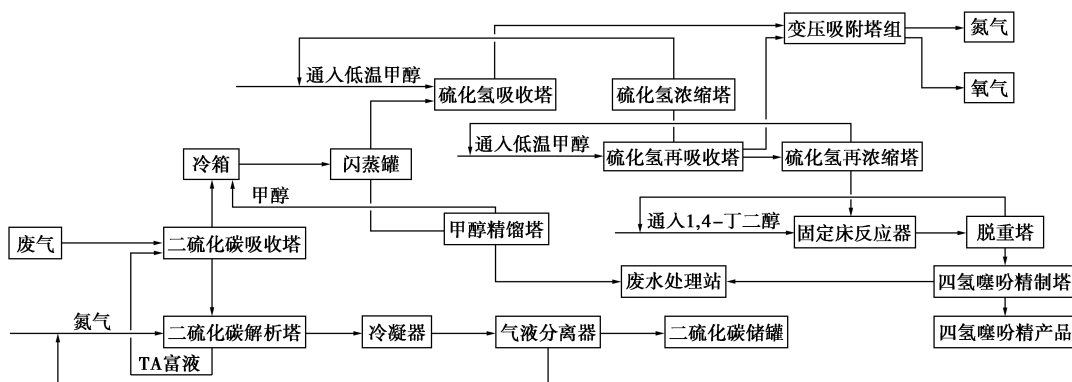


图 1 工艺流程简图

2 工艺流程模拟

2.1 废气原料预处理

由于纤维厂排放的废气中含有 CS₂,而 CS₂ 又是黏胶纤维生产过程中的重要原料,因此首先采用物理吸收法将废气中的 CS₂ 浓缩回收后,返回原厂重复利用可大大降低成本。将 TA 试剂与废气先通入 CS₂ T101 吸收塔,将吸收 CS₂ 后塔顶的含硫废气送入低温甲醇洗继续除杂提纯。将塔底 CS₂ 与 TA 试剂通入 CS₂ T102 再生塔,在 T102 塔通入 N₂,从塔底排出的 CS₂ 返回原厂继续用于生产黏胶纤维,而塔顶排出的 N₂ 与 TA 试剂再经分离器分离后的 N₂ 继续通入再生塔使用,TA 试剂则循环至 CS₂ 吸收塔继续使用,废气原料预处理工艺模拟如图 2 所示。

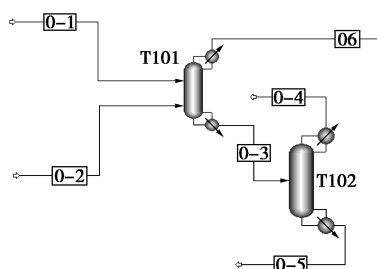


图 2 废气原料预处理工艺模拟

2.2 低温甲醇洗工艺

低温甲醇洗工艺是一种采用低温甲醇作溶剂,用来脱除 H₂S、CO₂ 等酸性气体的气体净化工艺。低温甲醇洗工艺不仅净化度高,而且对净化气体的选择性^[7-9]。

由于废气中含有少量甲醇与水蒸汽,为了保证废气中各组分在之后的分离效率,要先将甲醇水蒸汽与废气分离。首先将来自预处理后的废气降温至 -40℃。通入 V0201 闪蒸罐,分离出甲醇、水与废气,而甲醇、水再通入精馏塔 T0201 进行分离,分离出的甲醇循环使用,水则通入废水处理装置。脱完水的废气由压缩机 C0201 通入吸收塔 T0202,同时向 T0202 中通入低温甲醇进行吸收,随后大量氧气氮气从 T0202 塔顶排出,进入变压吸附装置由变压吸附将氧气氮气分离。剩余气体从 T0202 塔底排出通入硫化氢浓缩塔 T0203,T0203 塔底甲醇运至储罐进行回收循环使用。T0203 塔顶气体继续通入甲醇吸收塔 T0204,将剩余的少部分氧气与氮气分离与前一吸收塔 T0202 分离的氮气氧气一同进行变压吸附。剩余气体与甲醇通入硫化氢浓缩塔 T0205,分离出的甲醇通入甲醇储罐。经提纯后的 H₂S 气体通入四氢噻吩合成工段,低温甲醇洗工艺模拟如图 3 所示。

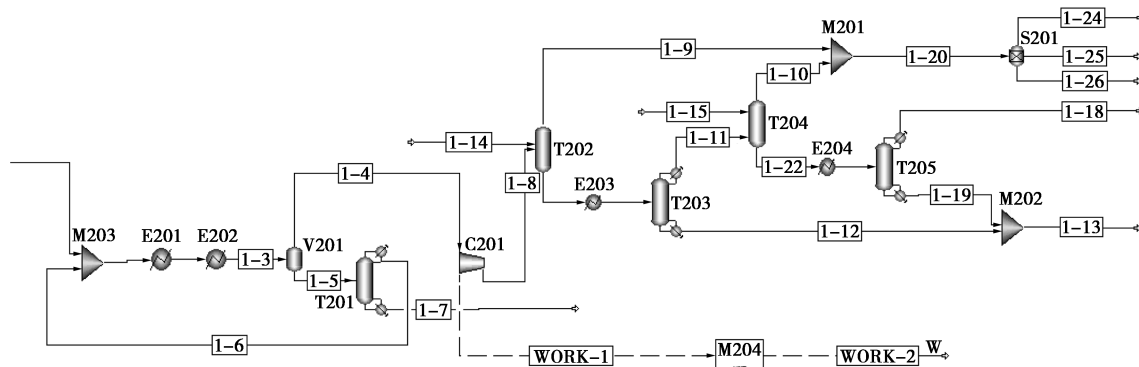


图 3 低温甲醇洗工艺模拟

2.3 四氢噻吩合成工艺

四氢噻吩合成工艺模拟如图 4 所示,来自低温甲醇洗工段提纯^[10]后的硫化氢与 1,4-丁二醇进入固定床反应器 R0301 反应,反应产物经冷凝降温后进入精馏塔 T0301,未反应的 1,4-丁二醇经分离后从塔底循环至反应器继续使用。塔顶产出物料进入四氢噻吩精制塔 T0302 进行产品提纯,达到纯度要求后的四氢噻吩产品从塔底采出送往四氢噻吩储罐,塔顶的物料通入三废处理装置。

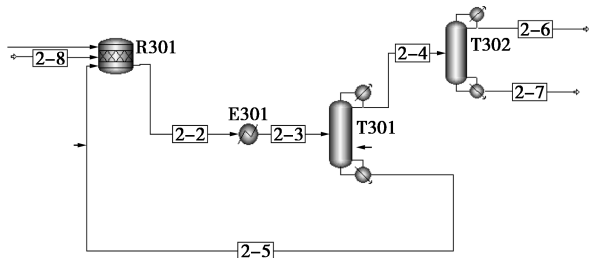


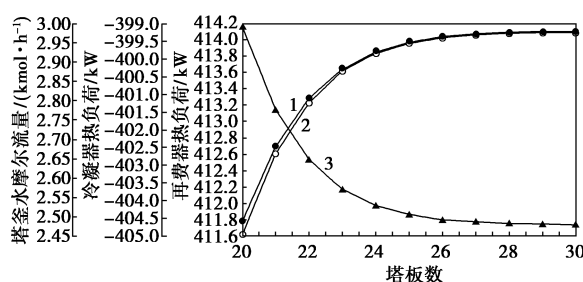
图 4 四氢噻吩合成工艺模拟

3 工艺流程优化

3.1 塔板数的优化

总塔板数关系到分离效果、设备投资费用以及后期建设难易程度,因此塔板数优化至关重要。采用 Aspen Plus 中 Sensitivity^[11] 对四氢噻吩精制塔 (T0302) 总塔板数进行优化,优化结果如图 5 所示,横轴代表塔板数,纵轴分别代表塔釜水的摩尔流量、冷凝器热负荷、再沸器热负荷。

从图 5 可知,为了保证四氢噻吩的产量,水与四氢噻吩分离彻底程度至关重要,为了使物流中水组分降到最低,水得到最大回收。理论板数太小时不能达到分离要求,随着理论板数的增多,分离效果逐渐提高;当理论板数增大到一定程度,分离效果已基本不随理论板数增大而提高。当总板数为 30 块时



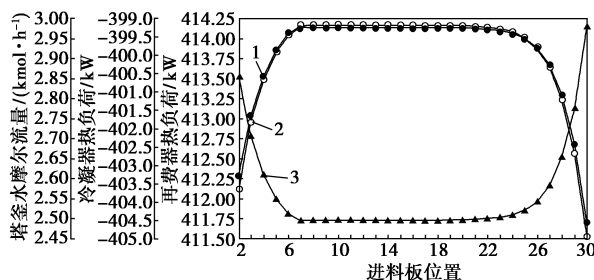
1—塔釜水摩尔流量;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图 5 四氢噻吩精制塔 (T0302) 塔板数的优化

即可满足分离要求,既能保证塔顶水含量损失较小又能使塔釜四氢噻吩含量足够高,从而避免对正常生产操作产生影响,故选择总理论板数为 30 块。

3.2 进料位置的优化

采用 Aspen Plus 中 Sensitivity 对四氢噻吩精制塔 (T0302) 进料位置进行优化,优化结果如图 6 所示。



1—塔釜水摩尔流量;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

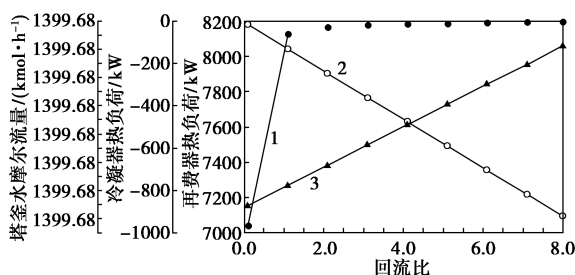
图 6 四氢噻吩精制塔 (T0302) 进料位置的优化

进料位置如果太靠近塔顶,水和四氢噻吩分离不完全,导致塔顶产品中混有水,导致水含量的损失;随着进料位置向塔中部移动,在一定区域内塔顶产品中四氢噻吩的摩尔分数和摩尔流量基本保持不变;当进料位置继续下降不断靠近待分离物料进料板时,会导致塔内物料气液的接触时间变短,分离效

果下降,塔顶产出中四氢噻吩含量迅速降低。根据分析结果,本次优化选取第 20 块板作为物料进料板,既能保证物料进料板以上有足够多的塔板进行传质分离使塔底采出物不在塔顶采出,又能保证水与四氢噻吩的分离效果。

3.3 回流比的优化

为了将四氢噻吩提纯到合格的纯度,对四氢噻吩精制塔(T0302)回流比进行了优化,优化结果如图 7 所示。



1—塔釜水摩尔流量;2—冷凝器热负荷;3—再沸器热负荷

图 7 四氢噻吩精制塔(T0302)回流比的优化

从图 7 中可以看出,回流比太小时不能满足设计要求。随着回流比增大分离效果提高,但能耗和塔径也随之增大;当回流比增大到一定程度,分离效果随回流比的变化已不明显,变化非常缓慢且接近于零。在选择最佳回流比时,既要考虑达到工艺分离要求,又要考虑操作弹性,因此确定回流比为 3.1 最佳。

3.4 吸收剂用量的优化

吸收塔以甲醇为吸收剂吸收尾气中的硫化氢气体,为平衡操作费用和吸收效果之间的关系,应用 Aspen Plus 自带的模型分析工具进行灵敏度分析,优化工艺流程,求得最小的吸收剂用量。吸收剂用量与尾气中硫化氢量的关系如图 8 所示。

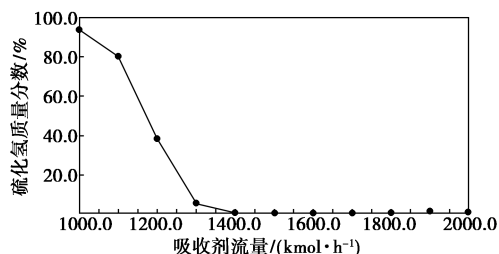


图 8 硫化氢吸收塔(T0202)吸收剂用量优化

由图 8 可知,随着吸收剂用量的增加,吸收塔塔顶排除的尾气中硫化氢的量减小,当吸收剂的量达到 1 400 kmol/h 左右时,硫化氢所占的质量分数最小,接近 0。所以选用吸收剂的用量为 1 400 kmol/h。

4 节能优化设计

4.1 合理利用蒸汽透平发电

废气进行温度处理后,大部分经气液分离器分离后的气体物流含有大量能量,采用该废气压缩过热后推动透平发电,直接代替原有的电能供能方式,电耗节约结果见表 1。

表 1 全厂电力能耗对比表

普通工艺电耗	采用蒸汽透平工艺电耗	电力能耗节约
6918.5 kW	4312.5 kW	37.7%
5.53×10^7 kWh/a	3.45×10^7 kWh/a	

从表 1 可知,采用高压蒸汽推动透平带动压缩机运转,能够极大地回收高品质能量,大幅度降低电耗,节约大量的资金,具有切实可观的经济效益。

4.2 中间再沸精馏降低能耗

中间再沸精馏为将中间再沸器安装在精馏塔提馏段,为精馏过程提供部分热量,以降低塔底再沸器的供热量。由于精馏塔的温度分布是从塔底向塔顶逐渐降低,所以中间再沸器可以用比塔底再沸器温度低的加热剂作为热源,从而做到节约成本。四氢噻吩精制塔塔顶温度 -117.5℃、塔底温度 121℃,塔顶塔釜较大的温差使得塔底物流需使用温度较高的 250℃ 中压蒸汽加热。在采用了中间再沸技术后,设备投资与操作成本皆有大程度的下降,表 2 为普通精馏与引入中间再沸精馏技术能耗对比。

表 2 全厂电力能耗对比表

操作方式	公用工程能耗对比/kW		公用工程用量对比/(t·h ⁻¹)		
	冷凝器	再沸器	中间再沸器	冷却剂 175℃ 低压蒸汽	250℃ 中压蒸汽
普通精馏	-399.2	411.7	—	34.5	0.95
中间再沸精馏	-398.2	270.8	140.95	33.8	0.2

将上述能耗与公用工程耗量结合,经对比可以得到操作成本对比表,如表 3 所示。

表 3 普通精馏与中间再沸精馏操作成本对比表

操作方式	公用工程操作成本对比/(元·h ⁻¹)			总操作成本对比/(元·h ⁻¹)	操作成本节约/%
	冷却剂	175℃ 低压蒸汽	250℃ 中压蒸汽		
普通精馏	345	—	199.5	544.5	14
中间再沸精馏	338	36	94.5	468.5	14

(下转第 212 页)

本文中运用 COSMO-RS 中的 COSMOthermX 软件对选取的 20 种阴离子、10 种阳离子自由组合成的 200 种离子液体进行筛选,部分筛选结果如表 1。

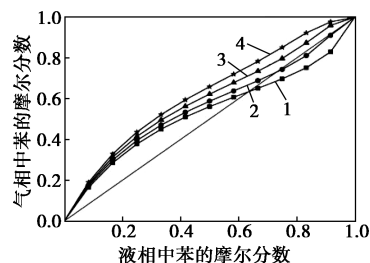
表 1 部分离子液体筛选结果

阳离子	阴离子	C_1^*	C_2^*	S_{12}^*
1-ethyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.18	19.84	113.07
1-butyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.30	26.31	87.20
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.43	30.83	71.06
1-octyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.58	35.07	60.11
1-decyl-3-methyl-imidazolium	Ac	0.74	37.52	51.04
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Br	0.53	1.80	3.38
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	ClO ₄	0.40	0.39	0.98
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	BF ₄	0.42	0.33	0.79
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	Tf ₂ N	0.72	0.49	0.68
1-hexyl-3-methyl-imidazolium	PF ₆	0.40	0.23	0.56

注: C_1^* 为离子液体在苯中的溶解度; C_2^* 为离子液体在异丙醇中的溶解度; S_{12}^* 为离子液体在苯-异丙醇体系中的选择性。

由表 1 可知,离子液体的阴离子为醋酸根时,阳离子的碳链越长,在苯和异丙醇中的溶解度越大,选择性越低;醋酸类阴离子的选择性远大于其他阴离子。通过溶解实验得到,在筛选的 200 种离子液体中,能溶于苯且选择性最大的离子液体是 [HMIM] Ac。综合溶解性和选择性 2 方面考虑选用 [HMIM] Ac 作为苯-异丙醇共沸体系的萃取剂。并用 COSMO-RS 预测在 [HMIM] Ac 不同浓度的条件下,苯-异丙醇的二元气液相平衡数据。由图 1 可知,

当 [HMIM] Ac 摩尔分数为 0.10、0.15 时,原体系的共沸现象消失,因此可以预测由 [HMIM] Ac 作为萃取剂,通过萃取精馏可以有效分离苯-异丙醇的共沸物。



摩尔分数:1—0;2—0.05;3—0.10;4—0.15

图 1 苯-异丙醇二元气液相平衡图

2 工艺流程模拟

2.1 工艺流程

以 [HMIM] Ac 为萃取剂的苯-异丙醇共沸物系萃取精馏流程如图 2 所示。原料为摩尔分数 33.3% 苯和 66.7% 异丙醇混合物,从萃取精馏塔 B1 的中部(S1)进料,萃取剂 [HMIM] Ac 从 S2 进料,经萃取精馏分离后,B1 塔顶(S3)得到高浓度的苯。塔釜(S4)为 [HMIM] Ac 和异丙醇的混合物,经过换热器 B3 后,经过物流 S5 输送至萃取剂回收塔 B2,B2 塔顶(S6)得到高纯度的异丙醇产品,塔釜(S7)得到高纯度的 [HMIM] Ac,经过换热器 B4 后返回 B1 塔中循环使用。

(上接第 210 页)

由表 3 可知,引入中间再沸精馏技术后能够有效地降低塔底再沸器的热负荷,减少高品质公用工程耗量从而降低生产操作成本。

5 结论

以废气中硫化氢为原料,采用低温甲醇洗工艺分离提纯后与 1,4-丁二醇反应得到了纯度较高的四氢噻吩产品。采用 Aspen Plus 软件对该工艺进行了全流程模拟,并对关键工艺条件进行优化设计,确定了最佳的工艺操作条件。并对传统工艺进行了节能方案的优化设计,节约电能 37.7% 及精馏操作成本 14%,为硫化氢废气的处理及资源化利用提供了参考。

参考文献

[1] 黄志伟,仇汝臣.硫化氢裂解法制氢气工艺设计[J].现代化工,

2018,38(1):188-193.

- [2] 张媛,黄锐.国内硫化氢湿法制酸技术的工业应用[J].硫酸工业,2018,(2):10-12.
- [3] 薛祖源.利用硫资源发展有机硫化工产品[J].现代化工,2001,21(6):1-7.
- [4] 李丕高,李刚.四氢噻吩合成方法的改进[J].合成化学,2007,15(3):374-375.
- [5] 李鸿滨.四氢噻吩的生产技术与市场分析[J].化工中间体,2006,(6):11-12.
- [6] 贾邵义,张恩璞,刘真牛.粘胶纤维厂含硫废气处理过程的研究开发[D].天津:天津大学,2002.
- [7] 张述伟,陶小钰.某厂低温甲醇洗装置流程模拟 H₂S 提浓改造[D].大连:大连理工大学,2014.
- [8] 宋婷婷.H₂S 提浓工艺设计与低温甲醇洗过程模拟[D].大连:大连理工大学,2016.
- [9] 吕春成.低温甲醇洗装置运行中出现的问题及对策[J].西部煤化工,2003,(1):39-42.
- [10] 叶喜来.一种四氢噻吩的合成方法及工艺:CN,105949171A[P].2016-09-21.
- [11] 孙兰义.化工过程模拟实训:Aspen Plus 教程[M].北京:化学工业出版社,2012.■