



云天化合成氨装置废气 深度脱硫资源化利用项目

创新性说明



中国石油大学（北京）碣石观沧海

叶阳 曾伟 邵青楠 崔怡洲 王奥诚





中国石油大学(北京)

2017年“东华科技-陕鼓杯”第十一届全国大学生化工设计竞赛

云天化合成氨装置废气深度脱硫资源化利用项目

创新性说明

团队名称：碣石观沧海团队

团队成员：叶阳 曾伟 邵青楠 崔怡洲 王奥诚

指导老师：黄星亮 邓春 孟祥海 杜巍 徐建

2017年8月

目 录

| | |
|----------------------------|----|
| 一、工艺创新 | 1 |
| 1.1 硫化氢的资源化利用 | 1 |
| 1.2 二氧化碳的捕集与利用 | 1 |
| 1.3 硫化氢循环处理工艺 | 1 |
| 1.4 赤泥-氧化锌联合脱硫工艺 | 2 |
| 1.5 废气中硫化物的近零排放 | 3 |
| 二、反应与分离技术创新 | 4 |
| 2.1 硫化氢-甲醇一步法合成甲硫醇 | 4 |
| 2.2 MDEA-SF 混合吸收剂的运用 | 4 |
| 2.3 反应产物水作第三组分萃取精馏 | 5 |
| 2.4 反应分离集成技术 | 6 |
| 三、节能技术创新 | 7 |
| 3.1 反应气二级冷凝与汽提塔双股进料 | 7 |
| 3.2 甲醇-水双效精馏 | 8 |
| 四、设备创新 | 9 |
| 4.1 新型环流式气体分布器 | 9 |
| 4.2 列管式固定床反应器 | 10 |
| 4.3 FSV 浮动筛片塔板 | 11 |
| 4.4 新型带文氏棒吸收段的填料塔 | 12 |
| 4.5 新型屏蔽泵 | 13 |
| 4.6 新型板翅式空冷器 | 14 |
| 4.7 高通量再沸器 | 14 |
| 五、安全技术创新 | 15 |
| 5.1 有毒有害气体无线监测系统 | 15 |
| 5.2 新型硫化氢捕消剂和捕消器 | 16 |



一、工艺创新

1.1 硫化氢的资源化利用

甲硫醇是一种重要的化工产品，工业上用于生产蛋氨酸、氨基甲酸酯类农药，还可作为医药合成和染料合成等工业用甲硫基化试剂。项目避开了传统硫化氢回收制硫磺、硫酸等产品附加值低、投资大的工艺，采用硫化氢-甲醇一步合成法生产甲硫醇并副产二甲硫醚，充分利用了合成氨装置尾气中的硫资源，得到了高附加值的化学品，具有良好的发展前景。

1.2 二氧化碳的捕集与利用

原料废气中二氧化碳的含量超过了 55.0 mol%，每年排量近 5 万吨，经过 MDEA-SF 选择性吸收硫化氢后，塔顶排出的气体中二氧化碳含量进一步上升，达到了 83.6 mol%，本工艺采用赤泥-氧化锌联合脱硫、分子筛脱水、高压低温精馏技术生产液态二氧化碳，产品纯度达到 99.99 mol%，各项指标均满足食品级二氧化碳标准，二氧化碳捕集利用率达到 82.7%，实现了二氧化碳资源的充分利用。

1.3 硫化氢循环处理工艺

对于反应后硫化氢的循环以及二氧化碳排空的方式，美国专利 US005866721A 提供了一种甲醇洗涤塔出来的硫化氢混合气体处理方法，如图 1-1 所示。

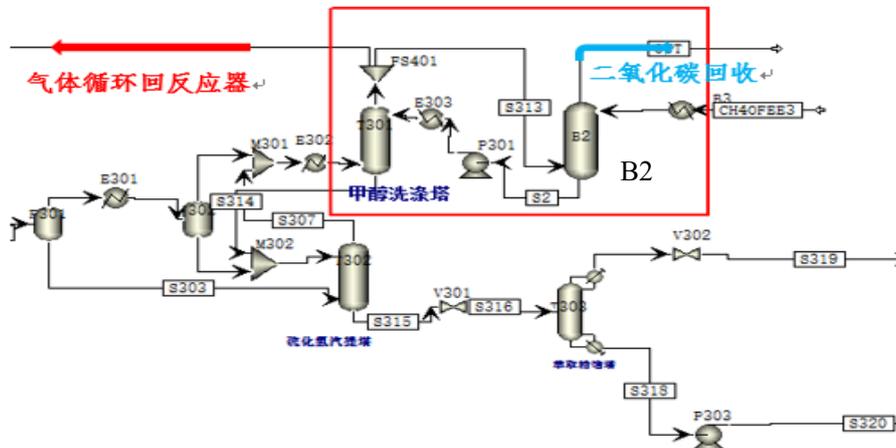


图 1-1 双甲醇洗涤塔工艺



此方案中，部分硫化氢混合气直接循环回反应器，部分再通过一个甲醇洗涤塔 B2，吸收残余的硫化氢气体，处理后的气体进入食品级二氧化碳生产工段，B2 甲醇洗涤塔同样需要维持低于 25 °C 的温度，以保证吸收效率。此工艺需要再增加一个塔设备及多个换热设备，增加冷却剂消耗，由于甲醇温度对硫化氢吸收影响很大，洗涤效果经过 Aspen Plus 模拟并不佳。

鉴于本工艺存在硫化氢提浓工段，即存在吸收硫化氢的装置，所以本项目对专利报道的工艺流程进行修改，将部分硫化氢直接循环回提浓工段的最后一个吸收塔 T0105，通过 T0105 塔完成硫化氢的吸收以及二氧化碳的回收，二氧化碳气体进入食品级二氧化碳生产工段，流程如图 1-2 所示。

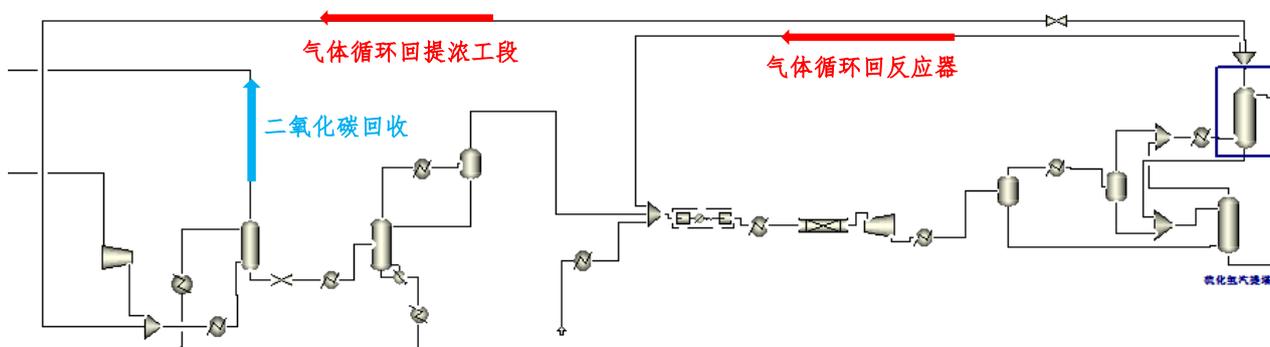


图 1-2 改进工艺方案

与美国专利 US005866721A 的原工艺相比，本项目改进工艺充分利用了已有的提浓工段，减少了塔设备以及换热器的投资，减少了能耗，降低了操作复杂性，且提升了对硫化氢吸收效果。

1.4 赤泥-氧化锌联合脱硫工艺

进入食品级二氧化碳生产工段的气体中硫化氢含量为 0.14 mol%，含硫总量换算为 S 元素仅为 59.9 吨/年，如果选择去回收这部分硫，经济效益不明显。所以本项目选择干法脱硫将这部分硫化氢直接固定。

含硫化氢气体干法脱硫的方法主要包括：氧化铁脱硫剂脱硫、氧化锌脱硫剂脱硫。如果本工段所有硫化氢脱除均通过氧化锌精脱硫剂的话，每年消耗氧化锌精脱硫剂质量为 260.43 吨/年（以硫容 23% 计），一年脱硫剂的成本高达 442.7 万元。

赤泥为氧化铝生产过程中排出的碱性废渣，一般直接堆放处理，易造成土壤碱化、污染地下水。本工艺运用昆明理工大学开发的赤泥脱硫剂，赤泥原料为云

南文山铝业拜耳法无放射性赤泥，制成硫容为 12% 的脱硫剂，在工艺条件下脱硫效果可达到 95%，适合在常温下进行脱硫。通过赤泥脱硫剂和氧化锌脱硫剂的联合使用，以废治废，实现硫化氢的深度脱除，流程简图如图 1-3 所示。

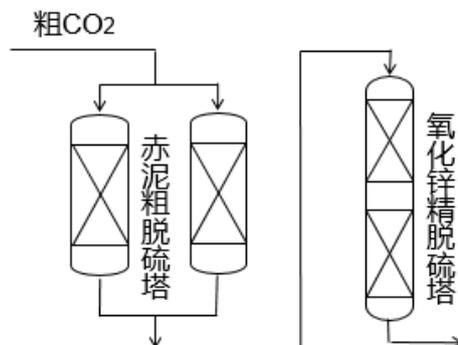


图 1-3 赤泥-氧化锌联合脱硫流程简图

本项目消耗赤泥 505.9 吨/年，氧化锌精脱硫剂 13.9 吨/年，脱硫费用为 99.5 万元/年，节约资金 343.2 万元/年。使用后的赤泥碱性减弱，对环境的影响降低，运往云南文山铝业赤泥堆场堆放。

1.5 废气中硫化物的近零排放

本项目采用 MDEA-SF 吸收和赤泥-氧化锌联合脱硫工艺，实现了深度脱硫目标，在工艺中仅产生一股废气排放，排放点为二氧化碳精馏塔塔顶，塔顶废气中硫化氢含量低至 2.07×10^{-7} mol%，约为 3.14×10^{-3} mg/Nm³，甲硫醇含量低至 5.92×10^{-10} mol%，约为 1.27×10^{-5} mg/Nm³，实现了生产过程中硫化物的近零排放。

二、反应与分离技术创新

2.1 硫化氢-甲醇一步法合成甲硫醇

目前国内外甲硫醇合成方法中，硫化氢-甲醇法合成甲硫醇工艺具有反应物转化率高，目标产物收率高，产品质量好等优点。反应方程式如下：



选用适当的催化剂和适宜的工艺条件可以控制副反应的反应产率。项目采用 K_2WO_4 负载在活性 Al_2O_3 上制得的钨系催化剂 IKT-31，它具有适宜的酸碱性质，较大的比表面积以及优良的耐热性，在保证反应产率的基础上大大提高了选择性，是制备甲硫醇的最佳催化剂，使合成甲硫醇反应得以高效进行。

2.2 MDEA-SF 混合吸收剂的运用

传统的脱硫脱碳工艺使用 MDEA 吸收剂对气体中硫化氢进行选择吸收，由于本工艺中二氧化碳浓度较高，且对提纯后的硫化氢纯度要求较高，所以传统 MDEA 吸收剂的吸收选择性较难满足本工艺的需要。

本项目通过在 MDEA 吸收剂中添加 10 wt% 环丁砜 (SF) 的方式（即质量比 MDEA:SF:H₂O=50:10:40）来提高吸收剂的吸收选择性，以吸收剂吸收 H₂S/CO₂ 摩尔比来表示吸收选择性，在 1.7 atm 下用 Aspen Plus 模拟两种吸收剂的吸收选择效果，最终得到的吸收选择性对比结果如图 2-1。



图 2-1 两种吸收剂吸收选择性对比

添加 10 wt% 环丁砜相比于不添加环丁砜，在低压情况下吸收选择性能提升 1 倍，而对硫化氢的吸收效果影响较小。但是随着环丁砜的继续增加，吸收剂费用上升，同时由于吸收剂碱性下降，对硫化氢的吸收能力会逐步下降，所以综合考虑，本工艺采取质量比为 MDEA:SF:H₂O=50:10:40 的吸收剂对废气中的硫化氢进行提纯，虽然增加了单位质量吸收剂的费用，但是减少了吸收剂的循环量，降低了吸收再生的能耗，提升了吸收选择性。

2.3 反应产物水作第三组分萃取精馏

硫化氢汽提塔塔底出来的液相主要成分为水（32.85 mol%）、甲醇（41.25 mol%）、甲硫醇（19.98 mol%）、二甲硫醚（5.93 mol%），需要将其进行分离。其中甲醇与二甲硫醚为共沸混合物，其 t-x-y 相图如图 2-2 所示。

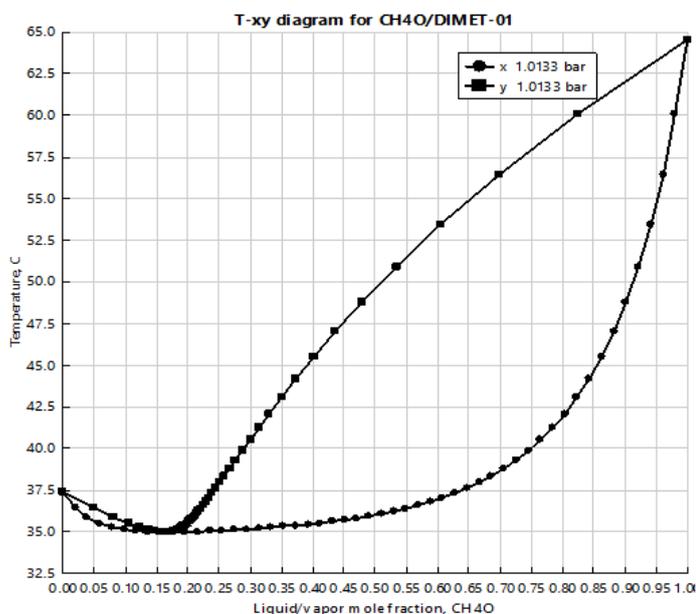


图 2-2 甲醇-二甲硫醚常压 t-x-y 相图

项目组发现，反应产物中的水恰好可以作为一种基本不挥发的第三组分用作萃取剂，增加甲醇-二甲硫醚组分之间的相对挥发度，破坏原有恒沸物，使得甲醇-二甲硫醚可以在不添加外来萃取剂的情况下通过精馏得到分离。

经过 Aspen Plus 模拟，项目组最终在塔顶得到甲醇含量仅有 2.5×10^{-4} mol% 的甲硫醇-二甲硫醚混合物，达到分离要求。

2.4 反应分离集成技术

本项目采用 MDEA-SF 混合吸收剂用以分离硫化氢和二氧化碳气体，醇胺溶液在吸收塔中选择性吸收硫化氢：贫液吸收硫化氢后成为富液，并在解吸塔中完成化学解吸过程：富液在塔内 110 °C、1atm 环境下发生化学解吸成为贫液循环使用，解吸酸性气送往下一工段予以资源化利用。两塔内发生的化学反应如表 2-1 所示。

表 2-1 MDEA-SF-H₂O-H₂S-CO₂ 反应体系

| 化学反应 | 反应方程式 |
|----------------------------|--|
| 水的解离反应 | $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |
| MDEA 的质子化反应 | $\text{AmH}^+ \rightleftharpoons \text{Am}(\text{aq}) + \text{H}^+$ |
| H ₂ S 的离解反应 (1) | $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$ |
| H ₂ S 的离解反应 (2) | $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ |
| CO ₂ 的水解反应 (1) | $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ |
| CO ₂ 的水解反应 (2) | $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ |

三、节能技术创新

3.1 反应气二级冷凝与汽提塔双股进料

对于反应器出口气体降温冷凝及物料进入汽提塔有两种处理方案：一级冷凝单股进料、二级冷凝双股进料，如图 3-1、3-2 所示。

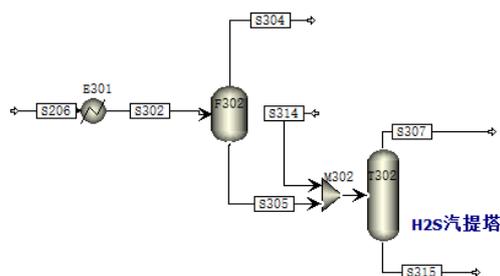


图 3-1 一级冷凝单股进料

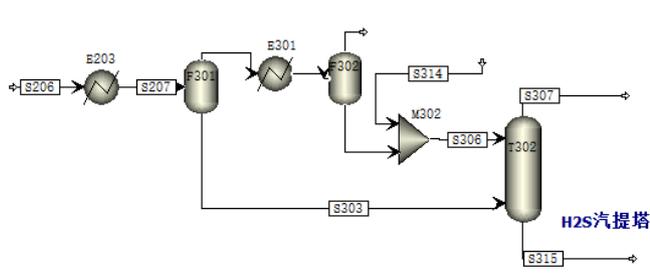


图 3-2 二级冷凝双股进料

一级冷凝操作方式为一次冷凝至 20 °C，V0302 罐底液相进入 T0302 进行 H₂S 汽提。一次冷凝的液相包含甲醇、水、甲硫醇、二甲硫醚。

二级冷凝操作方式为第一次冷凝至 60 °C，冷凝液相为绝大部分水、甲醇和二甲硫醚，第二次冷凝至 20 °C，冷凝液相大部分为甲硫醇、二甲硫醚和甲醇。两股液相在 T0302 汽提塔不同位置进料。

二级冷凝双股进料在投资上增加了设备费用，但优势也很明显：第一，降低了换热器能耗；第二，在不同位置根据组成不同两股进料相当于减少了塔内返混，降低了 T0302 塔的能耗，两种工艺能耗效果对比见表 3-1。

表 3-1 两种工艺能耗效果对比

| | 一级冷凝单股进料 | 二级冷凝双股进料 | 节能效率 |
|------------------|----------|----------|--------|
| 冷凝器耗能 (kW) | 3762.26 | 3034.03 | 19.40% |
| T0302 再沸器耗能 (kW) | 993.82 | 770.41 | 22.25% |

经过模拟，二级冷凝双股进料的工艺相比于一级冷凝单股进料能够分别减少 19.40% 的冷凝器能耗和 22.25% 的再沸器能耗，同时减少了高品质冷量的消耗，达到了节能的效果。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/767151064030006142>