



ShaanGu

“东华科技-陕鼓杯”

第十一届全国大学生化工设计竞赛

年18万吨干气处理及资源化利用项目

创新性说明



中国石油



安徽工程大学
Anhui Polytechnic University



燕山大学

2017年“东华科技-陕鼓杯”

第十一届全国大学生化工竞赛

大庆炼化

年处理18万吨干气及资源化

燕 磧 萬 歲

团队名称：安徽工程大学芜磧万岁

指导老师：唐定兴 杨仁春 李兴扬 李芳 许茂东

团队成员：张强、杨鹏、沈超越、李涛、孔莉

完成时间：2017年7月



安徽工程大学芜磧万岁

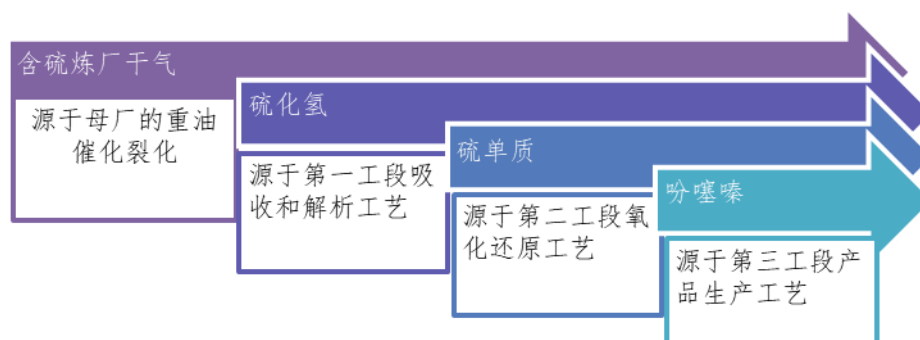
目录

第一章 原料与产品的创新	1
1.1 原料的选取	1
1.2 产品选取	2
第二章 工艺流程创新	3
2.1 MDEA 离子液循环吸收	3
2.2 间接电解	4
2.3 碘催化工艺	5
第三章 过程节能技术创新	5
3.1 换热网络	5
3.2 热泵	6
第四章 新型设备应用创新	7
4.1 吸收塔	7
4.2 喷淋塔	9
4.3 运输泵	10
4.4 换热器	11
4.5 电极板	13
第五章 防腐措施创新	15



第一章 原料与产品的创新

本项目为大庆炼化公司 18.4 万吨/年干气处理及资源化利用的新建项目，主要原料来自中石油大庆炼化催化裂化所产生的干气。通过对原料方案的性能经济指标对比和总厂炼化装置目前生产能力，本项目工艺流程中采用高效绿色的离子吸收技术，即充分利用 MDEA 特性对 H_2S 进行物理和化学吸收，又能保证 MDEA 的循环使用。本工艺流程以此实现了 MDEA 长期循环使用，符合可持续发展战略，循环经济发展模式，为国内炼化行业开启了一条低碳、节能、高效创收的含硫废气处理新方法途径。



1.1 原料的选取

炼厂干气是一种含有氢气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等大量轻质烃类的气体，主要副产自常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化和延迟焦化等原油的一次加工和二次加工过程中，其中催化裂化装置副产的干气量最大，一般可占到装置加工量的 3%~5%。国内在 1995 年之前大都将炼厂干气直接放火炬或者当作燃料烧掉，造成了资源的严重浪费。

随着石油资源的日益紧张和环保法规的日趋苛刻，全球石化行业的发展正面临着诸多方面的挑战，炼厂干气的合理利用也因此受到了前所未有的高度重视，并逐渐成为石化企业降低生产成本和提高资源利用率的重要手段。

依据组成的不同，炼厂干气大致可分为富氢干气、富烃干气和炼厂贫气三类。

其中，富氢干气中的氢气体积分数通常大于 40%，富烃干气中碳二、碳三等组分的体积分数一般不低于 20%，而炼厂贫气中的氢气和碳二及以上组分较少，主要为氮气、甲烷等。

本次干气的组成及含量如下表：

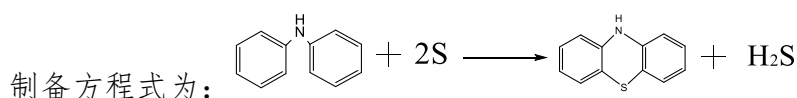
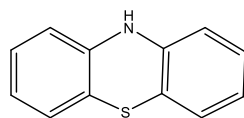
成分	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
含量 mol%	0.1978	0.01	0.0457	0.0105	0.0132	0.3292	0.165
成分	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂
含量 mol%	0.0162	0.0162	0.0189	0.0089	0.011	0.0083	0

由上表信息可知此干气为富烃干气，对于富烃干气，则通常采用深冷分离、吸收分离等方法来提浓回收其中的乙烯等组分。

深冷分离法经过数十年的发展，技术成熟、工艺完善，而且产品纯度和回收率都很高，是以前提纯裂解乙烯常用方法。但该方法一般需在 100℃ 左右的低温下进行气体分离，冷量负荷大且制冷流程复杂，同时，深冷分离对干气中的 CO₂、H₂S 以及砷、汞等有害杂质含量要求苛刻，需要对原料进行深度预处理。

1.2 产品选取

吩噻嗪又称硫化二苯胺、夹硫氮杂蒽，英文名 phenothiazine。该产品最早于 1883 年被德国化学家通过二苯胺与硫磺环合得到，其结构是

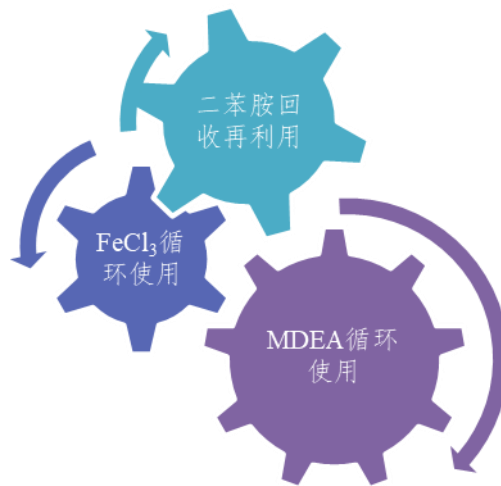


本品主要作为烯基单体的优良阻聚剂广泛应用于丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯的生产中。也用于药物、染料的合成、聚醚、抗氧化及橡胶

防老剂。还用于牲畜驱虫剂、果树杀虫剂，价格昂贵。

本项目秉承着对含硫废气有效和经济的环境治理、资源化利用和与总厂乃至园区产品体系有效融合的理念，为了将吸收精致的硫化氢充分利用，本项目在产品结构方案上进行了调整与创新，对硫化氢进行间接电解生产氢气，提高了原子利用率，实现充分资源化；同时产品体系与总厂乃至园区集成，形成有效融合体系，即从炼化到下游乙烯产业链的一体化。

第二章 工艺流程创新



2.1 MDEA 离子液循环吸收

醇胺法脱硫是一种典型的吸收反应过程，选择对硫化氢有较强的吸收能力，而且化学反应速度较快的醇胺弱碱性的水溶液(复合型甲基二乙醇胺)为吸收剂。在脱硫塔内，使其在常温下与干气、液化气逆流接触。醇胺吸收干气、液化气中的酸性气体 $H_2S(CO_2)$ 和其它含硫杂质，生成酸式硫化胺盐(或酸式碳酸胺盐)，当温度升高时，生成的胺盐又分解，放出 $H_2S(CO_2)$ 气体。脱出的 H_2S 送硫磺回收装置转化为硫磺，醇胺则可循环使用。

2.2 间接电解

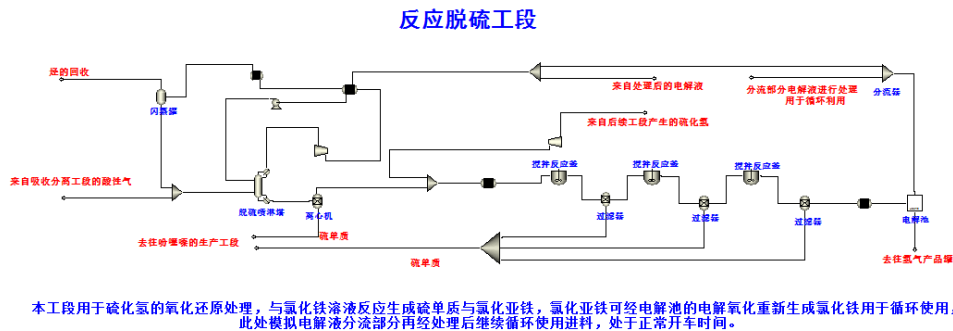
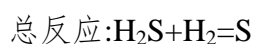
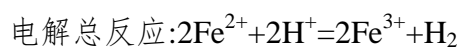
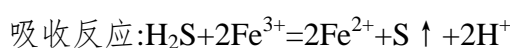


图 2-1 反应脱硫工段工艺流程图

目前处理 H_2S 主要采用克劳斯法制硫技术，克劳斯法设备投资费用较大，一般用于大型炼油化工企业。在克劳斯工艺中，硫化氢中的硫组分被氧化成硫磺加以回收，但其中的氢资源却被氧化成水而消耗。自 20 世纪 70 年代开始，相继提出了几种新的硫化氢处理工艺。由于 H_2S 的氧化吸收是一类快速反应，并有固体产物硫磺生成，因此易造成填料塔、板式塔等传统传质设备的通道及气、液分布器的堵塞，使设备无法长周期运转实验结果表明，硫化氢在氯化铁体系中的吸收反应速度高于硫酸铁体系中的反应速度，在硫酸铁体系中加入适当浓度的氯离子，能加快硫化氢的吸收反应速度；硫化氢的吸收率与吸收反应器结构密切相关，喷射式反应器用于炼厂酸性气的吸收，硫化氢的吸收率可超过 99%，并能有效防止硫磺的堵塞，使设备长周期运转。

湿式电解法是将硫化氢气体在吸收反应器中与含有 Fe^{3+} 的酸性溶液接触，硫化氢被 Fe^{3+} 氧化生成固体硫磺和 H^+ ， Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，反应后的溶液分离出硫磺后，送到电解反应器，在电解反应器内， Fe^{2+} 电解生成 Fe^{3+} ， H^+ 电解生成 H_2 。生成的 Fe^{3+} 再返回吸收反应器中吸收硫化氢，循环使用，生成的 H_2 可用于油品的加氢过程或作为产品加以回收。



2.3 碘催化工艺

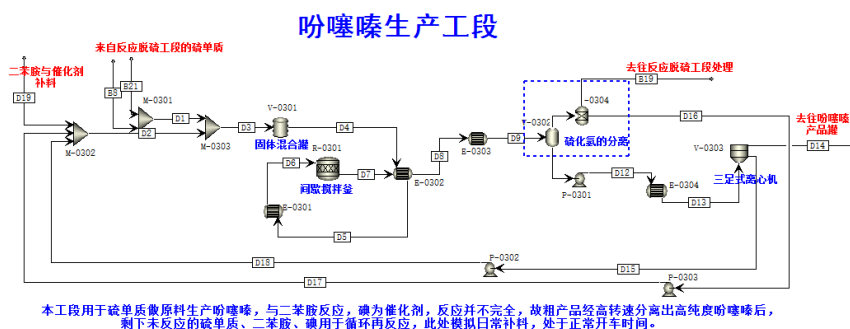


图 2-2 吩噻嗪生产工段工艺流程图

硫单质经由混合罐（M-0301）储存，再与二苯胺，碘单质混合，经多次加热在熔融状态下进入间歇搅拌反应釜进行反应，反应产生硫化氢，分离后通往反应脱硫工段进行处理，剩余熔融物大部分是吩噻嗪与未反应完的二苯胺混合物，还有少量的碘催化剂，该熔融物降温处理，控制温度使吩噻嗪单独凝固，再由三足式离心机（V-0303）分离出吩噻嗪固体，剩余熔融液通过补充反应掉的原料再次循环反应，此反应效率只有百分之五十，未反应的需要循环利用。

第三章 过程节能技术创新

3.1 换热网络

本工艺对于整个流程的换热过程进行了集成，并通过能量松弛法对其进行优化。最终获得一个能量较大回用的换热网络，如下图所示：

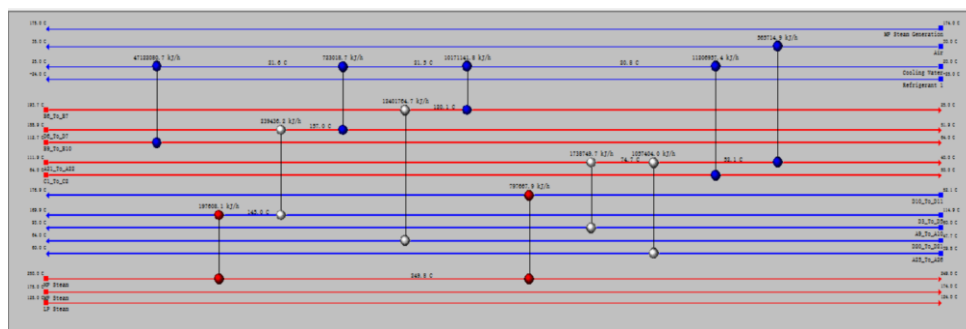


图 3-1 换热网络的优化

我们对于热集成前后的能量消耗进行了对比：

表 3-1 热集成前后对比

项目	热公用工程 (kJ/h)	冷公用工程 (kJ/h)	换热单元 数	总换热面积 (m ²)
匹配前	1.643×10^7	8.523×10^7	11	3797
匹配后	9.953×10^5	6.979×10^7	11	873.4
物流匹配节能百分 率	93.94%	18.12%	/	/

可以发现节能效果显著，能量回用率较大，加强了生产过程的经济性。

3.2 热泵

热泵是在精馏过程中通常采用的一种有效的节能技术。采用热泵工艺，不仅可使生产能耗大幅降低，而且可使冷却介质的温度在生产操作中不再具有决定性的作用。

第一工段解析塔采用再沸器与冷凝器，塔顶塔底温度相差不大，采用塔顶蒸汽直接压缩式热泵精馏。

塔顶蒸汽直接压缩式热泵精馏是以塔顶气体作为工质的热泵，利用压缩机使塔顶气相的温度提高一个能级，从而能够给塔底物料的汽化提供能量，该结构适用于塔顶与塔底温差较小或者难分离物系的系统。

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/947151106030006142>