

柴油加氢精制工段含硫废气脱硫及资源利用

陈 磊 (宝塔科技实业(宁夏)有限公司, 宁夏 银川 750000)

摘 要: 本文主要对含硫废气脱硫以及资源利用进行工艺探讨, 并以某厂柴油加氢精制工段所产生的含硫废气为原料, 经过本次工艺的试验论证, 以此为基础设计了提纯硫化氢气体的便捷手段, 并与甲醇发生后续的平行反应, 而后运用模拟软件进行上述工艺流程的模拟优化, 并且使用中间再沸器技术降低工艺成本, 利用废弃里的 CO_2 制成甲醇, 进而最大限度的降低工艺能耗。经过本次工艺实践表明, 其工艺含硫量达到了相应国家标准, 又可进一步提高甲硫醇的产品含量以及抗风险能力。

关键词: 废弃脱硫; 硫化氢; 资源利用

0 引言

随着我国经济社会的迅猛发展, 对于石油的需求量越来越强, 其中以含硫较高的石油为主要大量进口对象。但是在原油的生产加工中会产生含硫废气, 例如原油加工中的渣油催化裂化过程就会产生硫化氢气体, 而这些废气不仅会致使加工设备发生腐蚀, 而且还会进一步造成原油加工车间的环境恶化, 从而对工作人员的健康带来一定危害^[1]。当今我国主要采取克劳斯法与回收法对其废气进行处理, 其中回收法相对成本较低, 亦逐渐成为未来的废气资源科学利用模式。以硫化氢为主的废气成分, 通过精细化工艺生产甲硫醇与甲硫醚等有机中间合成体, 二者的广泛应用也会大力促进硫化氢废气的科学开发利用。基于上述背景, 本文设计合理回收硫化氢废气的主要工艺流程, 并通过相应软件进行生产甲硫醇与甲硫醚的流程化路线, 以期对未来的产品开发利用提供一定的理论与实际借鉴。

1 工艺方案

1.1 脱 H_2S 工艺

我国对于脱硫化氢的工业方法一般有深冷分离法、湿法、膜分离法等等。但是深冷分离法以及膜分离法由于材料成本高、操作投入大等因素均应用较少, 有待进一步详细开发^[2]。而湿法脱硫化氢则主要利用专用溶剂进行吸收, 而后实现其废气的回收提纯作业。目前一般使用 MEA、MDEA 等醇胺类溶剂, 但是本次试验发现, 在 MEA 中添加适量的环丁砜对于平衡废气中的硫化氢容量大有裨益, 因此本文选取上述方法对废气中以硫化氢为主的物质进行脱硫作业, 以此满足未来的资源循环利用方针。

1.2 甲硫醇与甲硫醚合成工艺

我国利用硫化氢制备甲硫醇的工业方法一般有 CO_2 - H_2S 合成法、等等。而倘若采用 CO_2 - H_2S 合成工艺方法, 只会硫化氢——甲硫醇合成法生成甲硫醇、甲硫醚以及少量的水, 成本低而且并无副产品生成, 但是目前其工艺技术指导并没有流水线成型。但是在硫化氢——甲硫醇合成工艺中, 是将一定配比的甲醇与硫化氢气体持续注入富含氧化铝的钨酸钾催化剂之中, 从而产生甲硫醇、甲硫醚这类中间化合物^[3]。而且如果适当调整初始甲醇

与硫化氢气体的配料比例, 相应的其产物含量亦有所变化。因此本文基于上述工艺论证, 拟采用硫化氢——甲硫醇合成法, 其配比可控、成本较低、操作基度广完全适用于当前的合成市场, 而且通过图 1 可见, 本次对其工艺流程进行了完善优化, 在上述反应的基础上, 利用废气中的一氧化碳以及二氧化碳进行甲醇蒸汽的制备工作, 在处理废气硫化氢的同时, 对一氧化碳等同样进行了科学利用与深度处理。

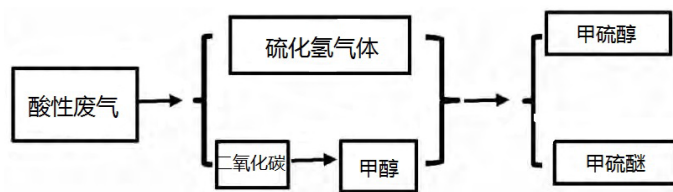


图 1 工艺流程示意图

2 模拟流程的构建

2.1 硫化氢回收

首先将产生的硫化氢废气通过多次大压强挤压换热到一定温度以后, 将其输送至含有醇胺类溶剂的吸收塔中, 对硫化氢进行大量吸收。随后富含硫化氢的溶液以及少量蒸汽经过塔釜输送至相应的解析塔中, 其中的硫化氢气体再次进行压缩并输送至蒸馏塔内, 而蒸馏塔中所排除的硫化氢气体的纯度一般在 98% 以上, 随即进入制备甲硫醇、甲硫醚的工艺阶段, 经过本次实践处理, 其气体含硫浓度基本达到排放要求。

2.2 甲硫醇、甲硫醚合成

经过蒸馏净化处理后的硫化氢与甲醇进行一定配比的融合, 一同在固定床反应器中生成产品, 而后将其输送进脱硫化氢塔内, 这其中水主要呈液态作为萃取剂存在。萃取精馏塔塔顶馏出物经泵进入甲硫醇精馏塔, 塔顶分离出高纯度的甲硫醇。萃取精馏塔塔釜液经泵进入甲醇精馏塔, 塔顶甲醇循环至反应器参与反应, 塔釜水部分作为萃取剂循环使用。甲硫醇精馏塔塔釜液进入脱水塔, 塔顶出纯度 99.4% 的甲硫醚。

2.3 二氧化碳制备甲醇

在原油的加工制备过程中, 其不仅包括硫化氢的硫化物废气, 亦有大量的一氧化碳、二氧化碳等废气产

出, 这些废气周边空气环境的破坏也较为显著, 所以对于此类气体的处理利用依旧十分重要。本次利用废气中的一氧化碳以及二氧化碳作为制备甲醇的原始原料, 在一定程度上降低了后续制备甲硫醇、甲硫醚的实际成本。通过相关的模拟软件可以得出以下结果: 其一氧化碳、二氧化碳的总浓度小于 1.3%, 一氧化碳、二氧化碳的排放量降低了近三成, 制备甲醇约 860kg。随着该类型气体排放量的大幅度减少, 符合绿色环保、循环利用的基本要求^[4]。

3 工艺及分离单元优化

3.1 甲硫醇、甲硫醚合成工艺优化

本次选取的硫化氢——甲醇合成法不但可以生成甲硫醇和甲硫醚, 而且也没有副产物, 在降低生产成本的同时, 又极大的提升了生产效率。本文主要一氯化锌——三氧化二铝作为催化剂, 性能影响详见表 1, 并且不断科学的调整甲醇与硫化氢蒸汽的配比用量, 以此来产生不同量级的甲硫醇与甲硫醚, 工艺灵活性较高, 适应了目前的市场需求。

表 1 原料摩尔比例对催化剂的性能影响简表

摩尔比	甲醇转化率	CH ₃ SH	选择性	CH ₃ SH 收率
0.5:1	94.37	76.45	3.45	72.21
1.0:1	92.22	77.12	6.75	76.23
2.0:1	88.73	92.32	8.47	80.22
2.5:1	84.56	87.45	11.43	72.55
3.0:1	81.32	82.34	13.87	66.43

3.2 硫化氢回收单元优化

本次对硫化氢回收塔进行优化设计, 而后引出中间再沸技术, 使用温度较低, 操作较为便捷的 135℃ 低压蒸汽, 在不增加回收塔总能耗的情况下, 节约中压蒸汽 5.3ton/h, 预计节约成本 198 万元人民币, 详见表 2。

表 2 普通精馏与引入中间再沸技术精馏能耗对比算表

分离方法	冷凝器	再沸器	中间再沸器	冷冻盐水	压蒸汽
普通精馏	654	1890	—	588.2	7.3
中间再沸	654	786	1324	588.3	4.6

3.3 甲硫醇、甲硫醚的分离单元优化

本次的甲硫醇、甲硫醚分离采用萃取精馏塔, 以水以水作为萃取剂, 分离甲硫醇、甲硫醚和甲醇、水, 甲硫醚的回收率达到九成。运用相关软件进行分离单元模块优化, 可以得出: 塔板数为 41 块, 原料进料板的位置为 33 块, 回流比为 1.7, 萃取剂进料位置为第三板, 萃取剂用量为 95kmol/h, 可达到甲硫醚回收率超过

九成, 充分将甲醇、甲硫醇分开的目的^[5]。在进行回流比优化上, 笔者发现随着回流比例的持续提高, 其甲硫醇、甲硫醚的回收效率的比率呈逐渐减缓趋势, 塔釜塔顶整体的负荷面积确随着其回流比例的提升而呈现上升趋势, 塔顶中的流出物例如水蒸汽与甲醇蒸汽的量呈现先大后小趋势, 在回流比例为 1.4 时为最小, 并且符合工业生产要求, 因此选取 1.4 为最佳回流比例, 详见图 2。做萃取剂用量对塔顶轻组分纯度, 塔顶塔釜热负荷, 重组分流量及甲硫醚回收率的灵敏度分析, 整体负荷随着相应的萃取剂用量提高而增高, 并且使得甲硫醚回收比率呈现降低趋势, 而且精粹塔顶的轻重组分的分流量存在极大极小值现象, 当萃取剂为 95kmol/h 时, 塔顶轻组分纯度最高且重组分流量最小, 此是甲硫醚回收率达到九成以上, 符合设计要求。

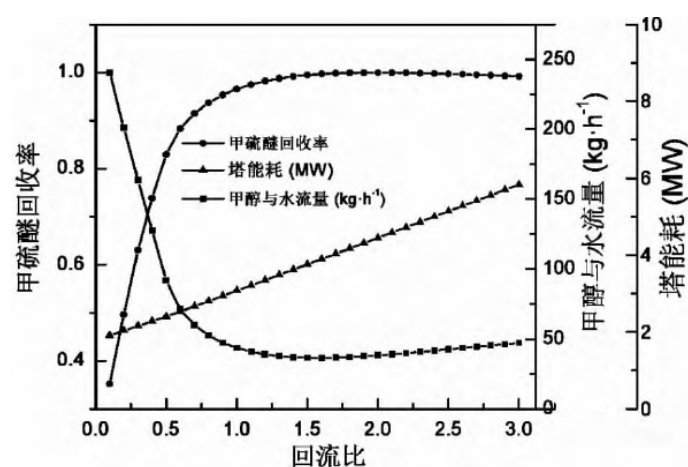


图 2 回流比优化

4 结论

本文根据脱硫与脱碳的应用现状, 经过工艺流程的选取以及后续完善优化, 设计了一整套经过理论实践验证, 并且工艺操作先进的甲硫醇、甲硫醚产品生产线, 而且也可以进行需求量化调节。利用废气源中二氧化碳制备生产所需原料甲醇, 不仅深度净化了废气, 同时实现了废气的深度资源化利用。

参考文献:

- [1] 俞沛杰, 钮舒静, 盛雨冬, 等. 柴油加氢精制工段含硫废气的深度脱硫及资源化利用 [J]. 宁波工程学院学报, 2020,032(001):19-25.
- [2] 陈余, 陈冉, 陈云逸, 林晓韵, 韦欣怡. 焦化烟气深度脱硫及联产对甲苯磺酸工艺 [J]. 化学反应工程与工艺, 2018,34(06):51-56.
- [3] 叶阳, 曾伟, 邵青楠, 崔怡洲, 王奥诚, 孟祥海, 黄星亮. 合成氨含硫化氢废气的深度脱硫及资源化利用技术 [J]. 化学反应工程与工艺, 2018,34(06):38-45.
- [4] 彭志华. 一种柴油超深度脱硫加氢精制催化剂载体生产过程优化 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [5] 张辛铤. 含硫废气的创新型回收净化工艺 [J]. 气体净化, 2018,018(009):28-29.