

AMSIM 软件在醇胺溶液脱硫脱碳中的应用

左 杰, 张绍军*

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津 300072)

摘要:采用 *N*-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二乙醇胺 (DEA) 混合溶液脱除合成气中的 H_2S 、 CO_2 和 COS 达到净化效果。以实际运行的醇胺脱硫脱碳工况与 AMSIM 软件计算结果进行对比, 结果表明, AMSIM 软件计算结果与实际工况十分吻合。对新工况进行了模拟计算, 分析了塔板数、吸收液量、醇胺溶液质量分数对 CO_2 吸收效率的影响。根据模拟结果综合考虑, 将醇胺溶液质量分数提高至 30% 时达到净化要求, 且较为经济, 为装置的运行和改造提供了新的操作参数及设备参数。

关键词: AMSIM; 醇胺溶液; 脱硫; 脱碳; 模拟计算

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0199-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.047

Applications of AMSIM on desulphurization and decarburization by ethanolamine solution

ZUO Jie, ZHANG Shao-jun*

(The Research and Development Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The mixed solution of *N*-methyl diethanolamine (MDEA) and diethanolamine (DEA) is used to remove H_2S , CO_2 and COS in synthesis gas in order to achieve purification. An appropriate model is established by AMSIM to simulate the absorption of H_2S and CO_2 by mixed solution of MDEA and DEA. The simulation results are contrasted with the practically operated desulfurization and decarburization conditions. The contrasting result show that the simulation by AMSIM tallies well with the practical operation. The influences of tower plate number, solution flow rate, weight fraction of ethanolamines in solution on the absorption rate of CO_2 are researched. In a sum, when weight fraction of ethanolamines in solution reaches 30%, the purification requirement can be achieved and the economics is good. This paper supplies new operation parameters and equipment parameters for operation and innovation.

Key words: AMSIM; ethanolamine solution; desulphurization; decarburization; simulation

醇胺法脱硫脱碳工艺^[1]是目前工业上应用比较普遍的一种净化工艺路线, 它采用醇胺类溶剂将合成气、天然气等工业气体中所含的 H_2S 、 CO_2 、COS 等有害气体进行脱除, 具有净化度高、能耗低的优点。研究发现, 采用 2 种醇胺混合脱硫脱碳效果更好, 故工业上常用乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、*N*-甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙醇胺 (DIPA) 等混合醇胺溶液进行脱硫脱碳。

Aspen Plus、PROII、AMSIM 等模拟计算软件均可以对醇胺吸收酸气进行过程模拟, 其中 AMSIM 软件的模型参数及物性方程对醇胺吸收更有针对性, 计算结果更精确, 所得结果更接近实际运行工况^[2-3]。

本工作采用 MDEA 和 DEA 混合醇胺水溶液对含 H_2S 、 CO_2 、COS 合成气进行吸收, 在模拟计算软件 AMSIM 中采用 Kent-Eisenberg 热力学计算模型, 计算了含 H_2S 、 CO_2 、COS 合成气在 MDEA 和 DEA 混合醇胺水溶液中的吸收情况, 通过模拟软件对工艺进行了研究与优化, 为装置的运行及改造提供

了理论依据。

1 工艺流程

某化工厂采用醇胺吸收法脱除合成气中的 H_2S 、 CO_2 、COS, 为后续羰基合成工艺提供净化后的原料, 羰基合成工艺要求对原料气中 CO_2 、 H_2S 、COS 等酸性气体要严格控制, 要求各组分体积分数达到如下要求: $H_2S < 2 \times 10^{-6}$, $COS < 5 \times 10^{-6}$, $CO_2 < 0.1\%$ 。

原料合成气首先进入酸气吸收塔 T-101 底部, 在塔内与向下流动的吸收剂逆流接触, 原料气中的 CO_2 、 H_2S 、COS 等酸性气体被吸收剂吸收, 塔顶得到净化后的合成气。吸收塔 T-101 底部的富吸收液进溶液换热器 E-101, 与贫液换热降压后放出大部分气体, 再进入解吸塔 T-02 塔顶部, 与塔内上升蒸汽逆流接触, 进一步释放出吸收的气体, 使吸收剂得到充分净化。酸气进入塔顶冷凝器 E-104 冷却后, 收集部分凝液, 然后进入火炬燃烧。净化后的吸收剂进入换热器 E-101, 与吸收富液换热后由泵增压

收稿日期: 2017-02-27

作者简介: 左杰 (1982-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事化工技术开发及设计工作, 022-27404704, zuojie1210@163.com; 张绍军 (1964-), 男, 硕士, 副研究员, 从事化工新工艺过程的研究及设计工作, 通讯联系人, 022-24705869, sjzhang@tju.edu.cn。

返回吸收塔的顶部,进入吸收塔前由 E-102 冷却至适当的温度。工艺流程见图 1。

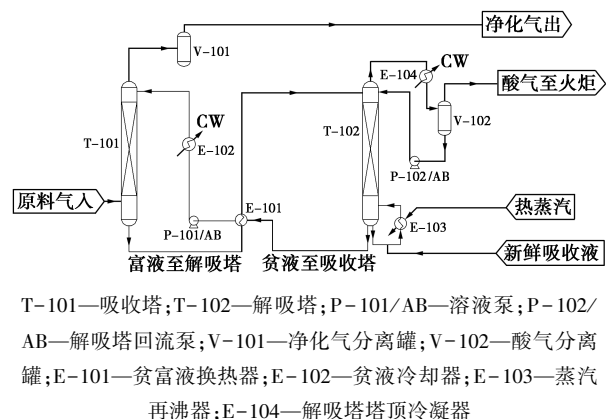


图 1 脱硫脱碳工艺流程图

吸收塔入口合成气进量为 11 000 m³/h; 温度 60℃; 压力 2.2 MPa; 各组分气体体积分数如下: CO 47.4%, H₂ 48.1%, CO₂ 3%, H₂S 500 × 10⁻⁶, COS 25 × 10⁻⁶。

醇胺吸收液中 N-甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二乙醇胺 (DEA) 质量比为 4:1, 溶液的质量分数为 20%, 吸收液量为 50 m³/h。工厂由于扩能改造, 合成气处理量将由正常操作的 11 000 m³/h 增加到 16 000 m³/h; 同时由于原料重油质量劣化, 合成气中酸性气体的含量将显著增加, 其中 CO₂ 增大至 3.82%, H₂S 增大至 2 200 × 10⁻⁶, COS 增大至 120 × 10⁻⁶。希望通过模拟计算, 为现有装置运行参数的调整及改造提供理论依据。

(上接第 198 页)

将优化结果与 3.2 灵敏度分析结果比较可见, 两者获得的最佳进料位置和最佳回流比相同, 不仅提高了 VCM 产品质量, 而且使低沸塔与高沸塔的冷凝器负荷与再沸器负荷均减少了 2% 左右。

4 结论

利用 Aspen Plus 软件对某厂氯乙烯精馏工艺建立了模拟流程, 模拟结果与工业生产数据比较表明, 所建立的流程准确可靠。在此基础上对流程主要的低沸塔和高沸塔进行了灵敏度分析和优化计算, 两者得出了相同的最佳进料位置和最佳回流比, 即低沸塔最佳进料位置为第 4 块板, 最佳回流比为 6; 高沸塔最佳进料位置为第 21 块板进料, 最佳回流比为 0.3。

以上分析与优化结果与前人的研究结果一致,

2 过程模拟

2.1 模拟方法

DBR 公司基于 20 年的实验数据技术上研发出 AMSIM 软件, 可以专业模拟醇胺水溶液脱除天然气、合成气中的硫化氢 (H₂S)、二氧化碳 (CO₂)、氧硫化碳 (COS)、二硫化碳 (CS₂)。

AMSIM 采用严格的非平衡态塔板模型及 P-R 状态方程模拟吸收塔和解吸塔的操作, 其中包含 Kent-Eisenberg 热力学模型^[4] 和 Li-Mather^[5] 电解质模型。

Kent-Eisenberg 热力学模型采用拟平衡常数方法表示与 H₂S 和 CO₂ 气相压力平衡的气相负荷, 能较好地关联实验数据, 且较 Li-Mather 模型计算简单, 因此脱硫脱碳过程模拟中采用 Kent-Eisenberg 热力学模型。

首先用 AMSIM 模块建立了脱硫脱碳模拟流程并设定过程模拟参数, 计算了各台设备的操作参数及净化气、解吸气的组成, 将计算值与实际运行工况进行比较, 见表 1、表 2。

表 1 工艺操作参数计算值与实际值对比 ℃

设备	操作参数	实际运行值	模拟计算值
T-101 吸收塔	塔顶温度	60	60
	塔底温度	68	67
T-102 解吸塔	塔顶温度	100	101
	塔底温度	110	110
E-101 贫富液换热器	壳程进出口温度	110~77.6	110.8~76.9
	管程进出口温度	67.7~100	66.9~100.8

这也表明在传统化工领域进行的流程分析与优化中, AspenPlus 的模拟计算是非常可靠的, 其内部嵌入的多种分析和优化工具也是可靠的和有效的。

参考文献

- [1] 严福英. 聚氯乙烯工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [2] 郑石子, 颜才南, 胡志图, 等. 聚氯乙烯生产与操作[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 199-214.
- [3] 邴涓林, 黄志明. 聚氯乙烯工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] 李建清, 王二强, 黄金成, 等. 隔板塔应用于氯乙烯精馏过程的模拟分析[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 104-107.
- [5] 李群生, 郭凡, 任钟旗, 等. PVC 生产中氯乙烯精馏系统的研究及工业优化[J]. 现代化工, 2016, 36(12): 129-131.
- [6] 杨霞, 吕玮, 王朋辉, 等. 基于 Aspen Dynamics 氯乙烯精馏过程的动态模拟及应用[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(9): 1059-1062.
- [7] 田文德, 汪海, 王英龙, 等. 化工过程计算机辅助设计基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012. ■

表2 净化气及排气计算值与实际值对比

气体	净化气组成(体积分数)/%			外排酸气组成(体积分数)/%		
	实际值	计算值 V	偏差	实际值	计算值	偏差
H ₂ S	0.0001	0.0001	0	2.74	2.85	-4.01
CO ₂	0.075	0.07	6.67	91.65	91.34	0.34
H ₂ O	0.8	0.85	-6.25	3.69	3.92	-6.23
H ₂	49.88	49.69	0.38	0	0	—
N ₂	0.07	0.07	0	0	0	—
AR	0.08	0.08	0	0	0	—
CO	49.09	49.24	-0.16	0.5	0.53	-6
COS	0	0	—	1.42	1.36	4.23

由表1、表2可知净化气、外排酸气中各组分体积分数的计算值与实际值相对误差很小,设备操作参数也非常接近,说明采用 AMISM 软件中的 Kent-Eisenberg 热力学模型计算脱硫脱碳工艺过程是可靠的。

2.2 模拟过程计算

对新工况进行模拟计算,吸收塔入口合成气进量增大至 16 000 m³/h, CO₂ 体积分数 3.82%, H₂S 体积分数 0.22%, COS 体积分数 0.012%;按吸收液量 50 m³/h,溶液质量分数 20%进行模拟计算,计算结果见表3。

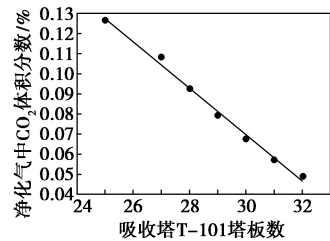
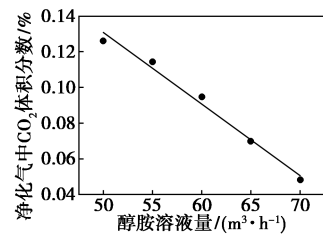
表3 新工况下净化气及排气计算值 %

气体	净化气体积分数(模拟计算值)	外排酸气体积分数(模拟值)
H ₂ S	0.0001	5.11
CO ₂	0.13	86.08
H ₂ O	0.92	6.51
H ₂	49.75	1.17
N ₂	0.07	0
AR	0.07	0
CO	49.06	0.96
COS	0	0.17

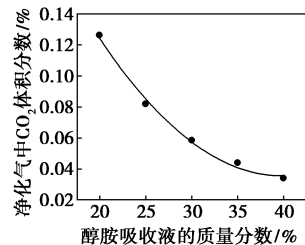
由表3可知,酸气气量增大、浓度提高后,净化气中 H₂S、COS 体积分数仍达到净化要求,CO₂ 体积分数超标。分别考察吸收塔塔板数、吸收液量、溶液浓度(MDEA 与 DEA 的配比未变)对 CO₂ 吸收效果的影响,见图2~图4。

由图2可知,随着塔板数的增加,净化气中 CO₂ 体积分数呈正比例下降,吸收塔塔板增加至 27 块时,CO₂ 体积分数合格。研究发现^[6],MDEA 与 H₂S 的反应为瞬间反应,与 CO₂ 的反应为一级反应,增

加塔板数会吸收更多的 CO₂,但降低选择性,从而影响 H₂S 的净化度,对吸收不利。

图2 塔板数对净化气中 CO₂ 体积分数的影响图3 吸收液量对净化气中 CO₂ 体积分数的影响

由图3可知,随着醇胺吸收量的增加,脱碳效果增强,净化气中 CO₂ 体积分数下降,二者基本呈直线变化。吸收液量增大至 60 m³/h 时,净化气中 CO₂ 体积分数小于 0.1%。

图4 醇胺吸收液质量分数对净化气中 CO₂ 体积分数的影响

由图4可知,随着醇胺溶液质量分数增加,CO₂ 体积分数降低速率先快后慢^[7],呈对数变化趋势,20%~30%是醇胺质量分数影响脱碳效果的灵敏度范围,当质量分数超过 35%以后,对净化气中 CO₂ 的影响减弱,这是因为随着质量分数增大,溶液活度增加,吸收效果加强,但随着质量分数继续增大,溶液黏度增大,降低了 CO₂ 在溶液中的扩散系数,从而降低吸收效果。醇胺溶液质量分数大于 25%时可以达到净化要求,CO₂ 体积分数小于 0.1%。

通过模拟计算发现,增加吸收塔塔板数、增大吸收液量以及提高醇胺溶液质量分数均可提高净化气质量,达到净化要求。增加塔板需对吸收塔进行升级改造且可能影响 H₂S 净化效果;增大吸收液量将提高循环泵的能耗,增加操作成本,二者均不经济,

因此提高吸收液质量分数是比较适合的解决方法。溶液质量分数过高,对设备及管道的腐蚀可能加剧,溶剂的损耗也会增大,而且随着质量分数继续提高,CO₂ 降幅变小。综合考虑,将醇胺吸收液质量分数提至 30%符合净化余量和经济要求,此条件下尾气中 H₂S 体积分数 1×10^{-6} ,COS 体积分数 0,CO₂ 体积分数 0.058%。

2.3 工艺设备核算

吸收塔入口合成气进量增大至 16 000 m³/h,吸收液量为 50 m³/h 时对吸收塔、解吸塔进行设备核算,AMSIM 塔流体力学数据如表 4、表 5 所示。

表 4 吸收塔 T-101 塔内操作负荷

塔板数	液相负荷/ (m ³ ·h ⁻¹)	气相负荷/ (m ³ ·s ⁻¹)	塔径/m	泛点率/%
S-1	49.24	0.209	1.2	37.5
S-4	49.24	0.209	1.2	37.5
S-7	49.24	0.209	1.2	37.5
S-10	49.24	0.209	1.2	37.5
S-14	49.24	0.209	1.2	37.5
S-17	49.24	0.209	1.2	37.5
S-20	49.24	0.029	1.2	37.5
S-23	49.24	0.209	1.2	37.5
S-25	49.46	0.217	1.2	38.6

表 5 解吸塔 T-102 塔内操作负荷

塔板数	液相负荷/ (m ³ ·h ⁻¹)	气相负荷/ (m ³ ·s ⁻¹)	塔径/m	泛点率/%
S-1	54.37	1.515	1.2	48.6
S-4	54.99	1.61	1.2	54.7
S-7	55.38	1.723	1.2	58.1
S-10	55.73	1.804	1.2	59.5
S-13	55.90	1.803	1.2	59.8
S-17	56.13	1.779	1.2	60.0
S-20	56.38	1.731	1.2	60.2

由模拟计算结果得出,增大合成气进气量后,吸收塔 T-101 的泛点气速百分率处于正常范围内,能够保证正常操作。而解吸塔 T-102 的气速过高,已接近泛点气速的 60%,由于醇胺溶液易发泡,容易发生液泛^[8]。

将解析塔塔径增大至 1.4 m,重新进行核算,塔径增大后的 T-102 操作负荷如表 6 所示。

表 6 解吸塔 T-102 塔径增大后操作负荷

塔板数	液相负荷/ (m ³ ·h ⁻¹)	气相负荷/ (m ³ ·s ⁻¹)	塔径/m	泛点率/%
S-1	54.42	1.46	1.4	35.3
S-4	55.01	1.57	1.4	39.2
S-7	55.46	1.68	1.4	42.7
S-10	55.94	1.75	1.4	43.1
S-13	56.01	1.76	1.4	43.4
S-17	56.19	1.76	1.4	43.5
S-20	56.42	1.73	1.4	43.5

增大塔径后,操作负荷回归到合理范围以内,由于吸收液量未增大,循环量基本保持不变,整套工艺的输送设备、换热设备、调节阀等无需改造,是一个比较经济的方案。

3 结论

(1) 采用 AMISM 软件中的 Kent-Eisenberg 热力学模型计算脱硫脱碳工艺过程是合适的,对 CO₂、H₂S、COS 等酸性气体吸收的模拟结果与实际工况基本相符,具有较强的实际指导意义。

(2) 增加吸收塔塔板数,增大吸收液量,提高吸收液浓度均能提高 CO₂ 的脱除效率,提高吸收液浓度更为经济。

(3) 通过对新工况的模拟计算,对现有装置提出了技术改造建议,将吸收液质量分数提高至 30%,解吸塔塔径增大至 1.4 m。

参考文献

- [1] 陈康良.醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J].石油与天然气化工,2003,32(3):134-138.
- [2] 朱凯莉.AMSIM 软件的试算[J].石油与天然气化工,1998,27(4):225-230.
- [3] 杨劲,匡晓辉,蔡国球,等.胺液再生装置节能工艺研究[J].炼油技术与工程,2015,45(9):19-23.
- [4] Kent R L, Eisenberg B. Better data for amine treating [J]. Hydrocarbon Processing, 1976,55(2):87-90.
- [5] Li Yigui, Mather A E. Correlation and prediction of the solubility of CO₂ and H₂S in aqueous solutions of methyl-diethanolamine [J]. Ind Eng Chem Res, 1997,36(7):2760-2765.
- [6] 温冬云,张春阳,李明,等.采用 AMSIM 软件优化天然气胺法脱硫工艺[J].石油与天然气化工,2007,36(5):393-396.
- [7] 王智力,黄爱斌,陈平,等.N-甲基二乙醇胺溶液对 H₂S 和 CO₂ 的吸收模[J].化学工程,2010,38(6):5-9.
- [8] 王松汉,于浩瀚,王静康,等.石油化工设计手册[M].北京:化学工业出版社,2002:1201-1320. ■