

煤基含氮合成气一步法制二甲醚工艺的模拟与优化

吴红梅¹, 郭宇^{1*}, 吕兴旺², 陈强强¹, 殷慧敏³

(1. 辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 鞍山七彩化学股份有限公司, 辽宁 鞍山 114000; 3. 临沂市产品质量监督检验所, 山东 临沂 276007)

摘要: 利用 Aspen Plus 化工流程模拟软件对煤基含氮合成气一步法合成二甲醚的工艺进行了模拟与优化, 结合二甲醚合成的反应动力学方程选择了平推流反应器模型, 探讨了反应压力、反应温度对二甲醚产量、CO 转化率和产物分布的影响, 并通过灵敏度分析对其进行了优化。研究了精馏塔的回流比、理论板数和进料位置等因素对二甲醚吸收和精馏过程的效果和能耗影响, 得到了高纯度、低能耗二甲醚生产的最优操作条件。

关键词: 二甲醚; 含氮合成气; Aspen Plus 模拟; 优化

中图分类号: TQ028.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0205-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.047

Simulation and optimization of one-step synthesis of dimethyl ether from coal-based nitrogen-containing syngas

WU Hong-mei¹, GUO Yu^{1*}, LV Xing-wang², CHEN Qiang-qiang¹, YIN Hui-min³

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China; 2. Anshan Hifichem Co., Ltd., Anshan 114000, China; 3. Linyi Institute of Product Quality Supervision & Inspection, Linyi 276007, China)

Abstract: One-step process for synthesis of dimethyl ether (DME) from coal-based nitrogen-containing syngas is simulated and optimized by Aspen Plus chemical process simulation software. A plug flow reactor model is selected for the synthesis of dimethyl ether according to the kinetic equations. The effects of reaction temperature and pressure on the production of DME, conversion rate of CO and products distribution are investigated and the operation parameters are optimized through sensitivity analysis. In the separation and purification system, DME is set as the component dividing point to separate products. The influences of the using amount of absorbent in absorption tower, reflux ratio, the number of theoretical plate and the feeding position in distillation column on the efficiency and energy consumption of DME absorption and distillation process are studied. The optimal operating conditions are obtained for low energy consumption synthesis of high pure DME.

Key words: dimethyl ether; nitrogen-containing syngas; Aspen Plus simulation; optimization

二甲醚(DME)是一种重要的化工原料,被广泛应用于环保制冷剂、化妆品、空气清新剂、气雾杀虫剂、清洁燃料等领域^[1-2]。而且,利用二甲醚的—OCH₃和—CH₃官能团可以合成系列高附加值的化工产品^[3-5]。目前,二甲醚的生产方法主要有甲醇液相脱水法^[6-7]、甲醇气相脱水法^[8]、合成气一步法^[9-10]、CO₂加氢法^[11]、生物质气合成法^[12]等。尽管二甲醚合成方法类别较多,但仍然存在如下问题有待解决。①甲醇液相脱水法催化剂浓硫酸腐蚀设备、中间品有毒、污染环境;②甲醇气相脱水法制二甲醚工艺中甲醇市场价格影响大,工艺流程长,操作设备投资大;③CO₂加氢法制备二甲醚和生物质气合成二甲醚还处于探索阶段,技术不够成熟。值得提及的是合成气一步法制备二甲醚,该工艺路线主要包含着合

成气制甲醇和甲醇脱水制二甲醚 2 部分,中间产物甲醇一旦生成便很快转化成二甲醚,能够打破热力学平衡抑制甲醇的逆反应发生,增强 CO 的转化率和二甲醚的收率,工艺流程较为简单、设备费用少、能耗低。

根据我国贫油、少气和富煤的特点,利用煤基合成气一步法制备二甲醚更具有市场,而由煤制半水煤气(含氮合成气)成本更低。因此,利用煤基含氮合成气制备二甲醚不仅价格低廉,而且由于 N₂ 的存在使合成气制甲醇的强放热反应得到了缓和,延长了催化剂的使用寿命。煤基含氮合成气一步法制二甲醚工艺分为合成工段和分离纯化工段,反应和精馏的操作条件决定着产品的质量和产量。因此,本文中对年产 20 万 t(即 27 800 kg/h)煤基含氮合成气一步法合成二甲醚的工艺进行了全流程模拟,并

收稿日期:2017-10-11;修回日期:2018-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21601075);辽宁省自然科学基金项目(2015020249,20170540435)

作者简介:吴红梅(1979-),女,博士,副教授,研究方向为化工工艺优化及模拟, wuhongmei@lnut.edu.cn;郭宇(1981-),男,博士,教授,研究方向为化工工艺设计,通讯联系人, guoyulun@163.com。

sqm-K、管径为 0.5 m、管长 16 m、管束 900 根。二甲醚反应器的进料组成如表 1 所示,通过调变反应温度和压力等参数优化反应器,降低能耗、节约设备费用、提高产能。

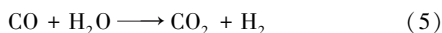
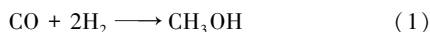
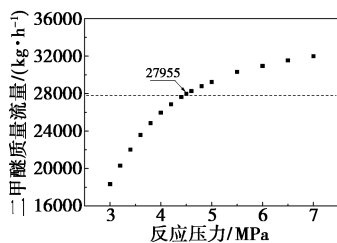


表 1 反应器 R-101 的进料组成

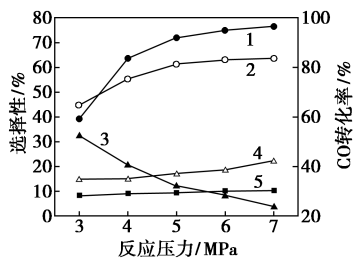
组分质量分数/%				物料流量/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
CO	H ₂	CO ₂	N ₂	
76.99	12.37	8.06	2.58	49113.40

3.1 反应压力的优化分析

利用 Aspen Plus 灵敏度分析功能,对反应压力做灵敏度分析。从图 2(a)中可以看出,随着反应压力的升高,DME 的产量逐渐增大,当反应压力达到 4.5 MPa 即可完成年产 20 万 t(27 800 kg/h)的产能。这主要是由于合成气一步法制备 DME 是体积减小的反应,压力升高,促使反应平衡向生成 DME 的方向移动,有利于生成 DME。而且,由图 2(b)可知,主产物 DME 的选择性随着反应压力升高而增大,相对副产物(CH₃OH、CO₂和 H₂O)而言具有绝对的竞争优势。另外,CO₂的选择性变化不大,说明



(a)



(b)

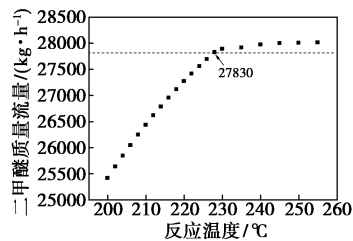
1—CO 转化率;2—CH₃OCH₃;3—CH₃OH;4—H₂O;5—CO₂

图 2 反应压力对二甲醚产量、产物分布和 CO 转化率的影响

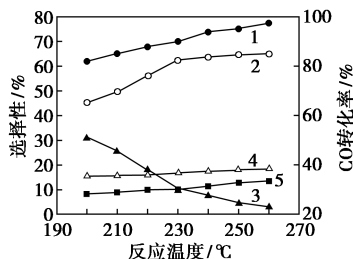
水煤气变换反应和 CO₂ 加氢反应基本平衡。由于反应压力升高,主反应(3)的竞争性增强,H₂O 与 DME 按照摩尔比 1:1 生成,导致副产物 H₂O 的选择性略有上升趋势。由于惰性气体 N₂ 的存在,降低了合成气的分逸度,因此增大反应压力能够促进反应的进行,提高 CO 的转化率。然而,反应压力越高,对设备的材料要求越高,导致设备费用增高。因此,根据二甲醚产能要求,反应压力达到 4.5 MPa 即可。

3.2 反应温度的优化分析

为进一步优化反应条件,对反应温度进行了灵敏度分析,得到了反应温度对 DME 产量的影响,如图 3(a)所示。从图中可以看出,当反应温度由 200℃ 升高到 255℃ 时,DME 产量由 25 417 kg/h 提高至 28 015 kg/h。这是由于升高温度,反应速率加快,单位时间内 DME 的产量增多,有利于合成 DME。然而,在 228℃ 到 255℃ 期间 DME 产量增长缓慢,在反应温度为 228℃ 时,DME 产量就能达到 27 830 kg/h,完全能够满足 DME 设定产能的需求。通过研究温度对 CO 转化率和反应产物分布的影响,可以清楚地看出 CO 转化率随反应温度的升高而升高,且主反应的竞争性强,见图 3(b)。DME 的选择性随温度的升高而增大,大于 228℃ 后趋于平缓,这与 DME 生成量随温度的变化趋势一致,见图 3(a)。温度过低不利于甲醇脱水生成 DME,导致甲醇选择性增高。尽管提高反应温度有利于提高 DME 的选择性,但温度过高会发生强放热反应导致



(a)



(b)

1—CO 转化率;2—CH₃OCH₃;3—CH₃OH;4—H₂O;5—CO₂

图 3 反应温度对二甲醚产量、产物分布和 CO 转化率的影响

反应器内局部温度骤升,使 DME 分解成 CO₂ 等物质,导致 CO₂ 的选择性升高。

4 精馏系统的优化分析

根据最优分离序列,以二甲醚为组分分割点进行分离,从吸收塔塔底出来的二甲醚、甲醇和吸收剂等组分与闪蒸罐底部得到的粗二甲醚混合后,经预精馏塔(T-102)、二甲醚精馏塔(T-103)、甲醇精馏塔(T-104)和二甲醚精馏塔(T-105)进行分离和精制。本文中对每个精馏塔的回流比、理论塔板数和进料位置等参数进行了优化分析,各塔进料组成如表 2 所示,并且以二甲醚精馏塔(T-103)为例进行详细说明。

表 2 精馏塔进料组成

参数	T-102	T-103	T-104	T-105
组分质量分数/%				
CO	0.54	0.90	0.00	0.00
H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
CH ₃ OH	5.60	0.02	13.33	1.52
CH ₃ OCH ₃	58.66	95.67	3.51	73.10
CO ₂	1.68	2.81	0.00	0.00
N ₂	0.35	0.60	0.00	0.00
H ₂ O	33.17	0.00	83.16	25.38
物料流量/(kg·h ⁻¹)	49487.9000	29583.7600	20754.7300	3646.4240

4.1 二甲醚精馏塔(T-103)回流比的优化

二甲醚精馏塔(T-103)的目的是将混有少量 CO 和 CO₂ 等杂质气体的粗二甲醚进行提纯。在二甲醚精馏塔塔顶采出的是 CO 和 CO₂,塔釜采出的是 DME。图 4 为达到最优分离时 DME 含量与回流比之间的关系。由图 4 可知,当回流比在 12~20 时,塔釜 DME 含量随回流比的增加而显著升高。

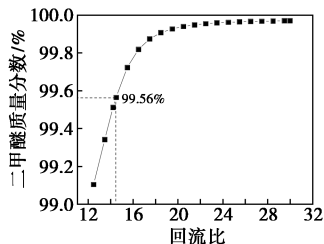


图 4 回流比对二甲醚精馏塔底二甲醚质量分数的影响

当回流比>20 时,DME 含量基本保持不变。这主要是由于增大回流比,增大了塔内的物料循环量,使易挥发组分(少量 CO 和 CO₂)与难挥发组分(粗二甲醚)充分接触传质,达到平衡,有利于 DME 的

回收。然而,增大回流比对冷凝器和再沸器负荷的影响显著,见图 5。随着回流比的增大,热负荷均在增加。当回流比为 14.5 时,DME 质量分数为 99.56%,已达到燃料级 DME 质量分数(>99.5%)要求,冷凝器的热负荷(HC_{14.5})为-12.6 GJ/h,再沸器的热负荷(HR_{14.5})为 2.09 GJ/h。当回流比为 20 时,尽管 DME 质量分数升高至 99.9%,但冷凝器(HC₂₀)和再沸器(HR₂₀)的热负荷分别增大到-17.79 GJ/h 和 4.23 GJ/h。通过比较可知,HC_{14.5}比 HC₂₀节约 29%的能量,HR_{14.5}比 HR₂₀节约 60%的能量。因此,在保证 T-103 塔底出料 DME 质量分数的情况下,综合考虑二甲醚精馏塔回流比选择为 14.5。

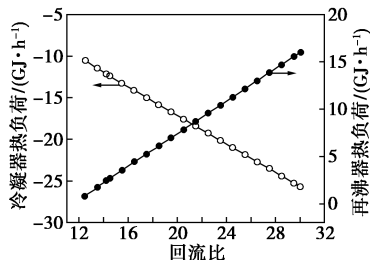


图 5 回流比对二甲醚精馏塔冷凝器、再沸器热负荷的影响

4.2 二甲醚精馏塔(T-103)理论板数的优化

通过优化回流比,在回流比为 14.5 时,即可得到燃料级 DME,且能耗较低。因此在回流比为 14.5 时,为进一步获得高质量分数的 DME,研究了理论板数对 DME 分离效果的影响,如图 6 所示。从图中可知随着理论板数的增加,二甲醚精馏塔塔底中的 DME 质量分数逐渐增加。当理论板数>16 时,二甲醚精馏塔塔底组分中 DME 质量分数基本不变。这种现象主要是由于上升气相与下降液相在塔板上接触进行传质,理论板数越多,接触越充分,分离效果越好;当理论板数增加到 16 块以上,上升气相与下降液相传质处于平衡状态,分离效果基本不再变化。因此,在保证二甲醚精馏塔(T-103)塔底 DME 回收率的情况下,理论板数确定为 16 块,此时塔底 DME 质量分数为 99.76%。

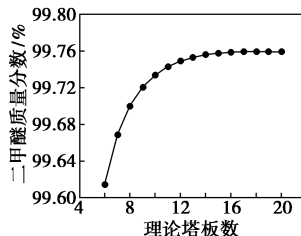


图 6 理论板数对二甲醚精馏塔底二甲醚质量分数的影响

4.3 二甲醚精馏塔(T-103)进料板位置的优化

对于精馏系统,进料板位置的选取是影响分离效果的重要因素。图7为在不同进料板位置下的DME分离结果,从图中可以看出,当理论板数、回流比、操作压力都一定时,随着进料位置的下移,T-103塔底组分中DME质量分数逐渐增加。这是因为当进料板位置下移时,精馏段增加,提馏段减少,DME(易挥发组分)精制效果逐渐变好。当进料板位置为第7块板时,精馏段的处理量趋于饱和,导致DME质量分数增加缓慢。因此,进料位置选择为第7块塔板,此时塔底DME质量分数达到99.93%。

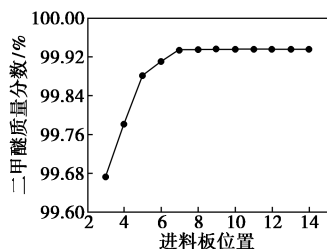


图7 进料板位置对二甲醚精馏塔底二甲醚质量分数的影响

5 优化结果对比

根据以上分析,确定了反应器(R-101)、吸收塔(T-101)、预精馏塔(T-102)、二甲醚精馏塔(T-103)、甲醇精馏塔(T-104)、二甲醚精馏塔(T-105)的最优工艺参数。优化前后结果详见表3、表4。通过对比分析,可看出优化后各精馏塔的热负荷均有明显降低,使能量得到优化,二甲醚产品质量分数达到了99.9%。

表3 反应器优化前后工艺参数

参数	优化前	优化后
反应压力/MPa	7	4.5
反应温度/℃	245	228

表4 精馏塔优化前后工艺参数

参数	冷凝器热	再沸器热	回流比	理论塔板数	进料板位置
	负荷/(GJ·h ⁻¹)	负荷/(GJ·h ⁻¹)			
T-102					
优化前	-11.1920	34.1084	0.9961	24	10
优化后	-4.0858	26.8046	0.3500	14	7
T-103					
优化前	-13.9216	3.7881	16.4000	20	10
优化后	-12.3674	2.1096	4.5000	16	6

T-104					
优化前	-17.6314	18.1672	3.9475	27	17
优化后	-16.5569	17.5021	3.6000	20	8
T-105					
优化前	-3.8857	0.8644	1.7000	20	11
优化后	-1.2901	0.7530	0.1900	15	5

6 结论

(1)煤基合成气一步法制二甲醚反应器为固定床列管式反应器,运用 Aspen Plus 中的 RPlug 反应器模块分析了不同温度和压力对反应过程的影响,通过优化后得出最佳反应温度为 228℃、压力为 4.5 MPa。该模拟工艺能够实现年产 20 万 t 高纯度二甲醚的生产要求。

(2)运用 Aspen Plus 中的 RadFrac 精馏分离模块,研究了不同回流比、理论板数、进料板位置对吸收和精馏分离过程的影响,优化了各分离参数。而且,对比分析了优化前后各精馏单元的能耗变化,得出了精馏体系的最优操作条件。结果表明,预精馏塔回流比为 0.35,理论板数为 14 块时进料板位置为第 7 块,冷凝器节能 63.5%,再沸器节能 21.4%;二甲醚精馏塔回流比为 14.5,理论板数为 16 块时进料板位置为第 7 块,冷凝器节能 11.2%,再沸器节能 44.3%;甲醇精馏塔回流比为 3.6,理论板数为 20 块时进料板位置为第 8 块,冷凝器节能 6.1%,再沸器节能 3.7%;二甲醚精馏塔回流比为 0.19,理论板数为 15 块时进料板位置为第 5 块,冷凝器节能 66.8%,再沸器节能 12.9%。

参考文献

- [1] Arcoumanis C, Bae C, Crookes R. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review[J]. Fuel, 2008, 87: 1014-1030.
- [2] Azizi Z, Rezaeimanesh M, Tohidian T, et al. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 82: 150-172.
- [3] Nasser G, Kurniawan T, Miyake K, et al. Dimethyl ether to olefins over dealuminated mordenite (MOR) zeolites derived from natural minerals[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 28: 566-571.
- [4] Peláez R, Marín P, Ordóñez S. Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 527: 137-145.
- [5] Zhao D P, Zhang Y, Li Z, et al. Synthesis of AEL/CHA intergrowth zeolites by dual templates and their catalytic performance for dimethyl ether to olefins[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 295-303.

模型,并选择中国典型城市公交循环工况进行AMESim/Simulink联合仿真,验证模型的准确性。薛凯强等^[14]设计了一种以锂电池为主要动力的燃料电池混合系统,在Simulink平台上建模仿真验证了该模型及能量管理策略的准确性。黄明宇等^[15]对ADVISOR软件中的燃料电池车型进行二次开发,实现了燃料电池和动力电池混合动力场地车适用的循环工况的仿真,并搭建控制策略验证模型。

燃料电池是一个水管理和热管理相耦合的复杂系统,性能受温度、压力、湿度等因素影响,且装卸搬运设备运行工况复杂,因此研究不同工艺环境、不同工况下燃料电池的供电耐久性,并提出相应的混合动力方案及控制策略显得尤为重要。目前众多学者侧重通过建模仿真研究燃料电池工作性能和混合动力能量控制策略,本文中设计了一种不同工况下燃料电池混合驱动测试系统的搭建方案。

1 燃料电池混合驱动系统构建方案

为了研究不同工艺环境、不同工况燃料电池(PEMFC)混合驱动系统稳定性,制定相应的混合动力

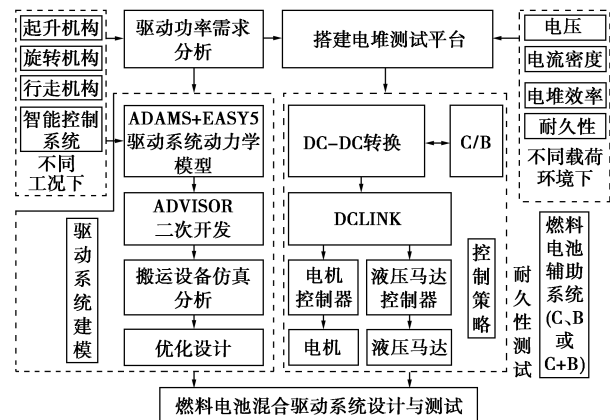


图1 技术路线

力能量管理策略,从而构建燃料电池(PEMFC)混合驱动系统,整体实验设计方案及技术路线如图1。

2 不同工艺环境下 PEMFC 放电性能测试

PEMFC系统中,水管理与热管理相耦合,导致其特性复杂,电池性能受空气流量、电堆反应温度、湿度等多方面因素影响,因此测试不同环境下PEMFC放电特性并制定相应的控制策略显得尤为重要,其控制目标是在当前电流输出下使电堆输出电压最高,功率最大。采用建模、计算机仿真和实验相结合的方式研究PEMFC在不同环境下的放电特性。实验设计流程如图2。

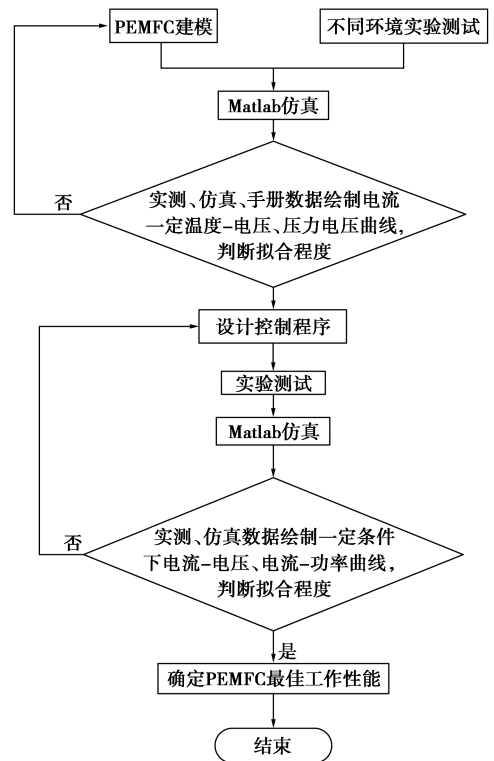


图2 PEMFC性能测试方案

(上接第209页)

- [6] 刘俊峰,刘源,李学忠.杂多酸催化甲醇液相合成二甲醚[J].石油化工,2006,35(10):924-926.
- [7] Lei Z G, Zou Z W, Dai C N, et al. Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(14): 3195-3203.
- [8] Dadgar F, Myrstad R, Pfeifer P, et al. Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction[J]. Catalysis Today, 2016, 270: 76-84.
- [9] Saravanan K, Ham H, Tsubaki N, et al. Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bi-functional hybrid catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental,

2017, 217: 494-522.

- [10] Wei Q H, Yang G H, Gao X H, et al. A facile ethanol fuel synthesis from dimethyl ether and syngas over tandem combination of Cu-doped HZSM35 with Cu-Zn-Al catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 832-841.
- [11] 秦祖赠,刘瑞雯,纪红兵,等.二氧化碳的活化及其催化加氢制二甲醚的研究进展[J].化工进展,2015,34(1):119-126.
- [12] Inayat A, Ghenaï C, Naqvi M, et al. Parametric study for production of dimethyl ether (DME) as a fuel from palm wastes[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 1242-1249.
- [13] 聂兆广,刘殿华,应卫勇,等.双功能混合催化剂上含氮合成气一步法制二甲醚的本征动力学模型[J].计算机与应用化学, 2003, 20(5): 662-666. ■