

焦炉煤气制甲醇工艺中循环气量的优化

郑清娟¹, 李士雨^{1*}, 杨玉敏²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 邢台学院化学工程与生物技术学院, 河北 邢台 054001)

摘要: 针对某年产 20 万 t 焦炉煤气制甲醇装置, 采用一种结合了计算机模拟和压缩机性能分析的新方法优化甲醇合成单元循环气量, 以提高经济效益。利用 Aspen Plus 软件模拟分析了循环量对系统性能、甲醇产量以及各设备能耗的影响, 发现其在计算循环压缩机功耗时忽略了循环量的改变对压缩机性能曲线的影响, 导致功耗计算不准确。因此, 结合压缩机性能分析方法分析了循环量对压缩机压比曲线、轴功率曲线的影响并校正了不同循环量下的功耗。以不更换压缩机为前提, 综合考虑能耗和产量, 以最大化新增经济收入为目标优化循环量。结果表明, 随着循环量的增加, 压缩机压比曲线和轴功率曲线均下移, 校正的压缩机功耗呈上凸型曲线增长; 循环量为 390 000 m³/h 时, 能新增经济收入 365 万元/a。

关键词: 焦炉煤气; 甲醇; 循环气量; 优化; 压缩机

中图分类号: TQ223.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0219-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.050

Optimization of recycle gas flow in coke oven gas to methanol process

ZHENG Qing-juan¹, LI Shi-yu^{1*}, YANG Yu-min²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. College of Chemical Engineering and Biotechnology, Xingtai University, Xingtai 054001, China)

Abstract: A novel method combining computer simulation and compressor performance analysis is employed to optimize the recycle gas flow in methanol synthesis unit of a 200,000 t/a coke oven gas to methanol facility, in order to improve its economic efficiency. The impacts of the recycle gas flow on the system performance, methanol yield and energy consumption of all equipment are simulated and analyzed by using Aspen Plus. It is found that the effect of changes of recycle gas flow on the compressor performance curve has been neglected in calculating the power consumption of circulating compressor, leading to the inaccurate calculation results. Thus, the effect of the recycle gas flow on pressure ratio curve and shaft power curve of compressor is analyzed by combining compressor performance analysis. The power consumption values under different recycle gas flow are corrected. On the premise of not replacing the compressor, the recycle gas flow is optimized with the target of maximizing the incremental economic income through considering the energy consumption and production. The results show that with the increase of recycle gas flow, the pressure ratio curve and shaft power curve of compressor both move down and the corrected power consumption of compressor increases as a convex curve. The optimized recycle gas flow is 390 000 m³·h⁻¹, generating incremental income of RMB 3.65 million per year.

Key words: coke oven gas; methanol; recycle gas flow; optimization; compressor

焦炉煤气制甲醇 (coke-oven-gas to methanol, CTM) 是一种焦炉煤气 (coke oven gas, COG) 高价值利用的方法^[1-3], 相对于煤制甲醇工艺, 具有低成本、低污染及高能效优势^[4-5]。CTM 技术是近十几年才发展起来的^[6-10], 发展空间还很大。Yi 等^[11] 研究了一种 CO₂ 集成利用的 CTM 新方法, 节能 5%~10%。Yu 等^[12] 研究了一种结合煤制甲醇和 CTM 的新工艺, 碳利用率和能量效率分别提高 25% 和 10%。Bermúdez 等^[13] 研究了一种 CO₂ 重整催化剂 Ni/γ-Al₂O₃, 能提高甲醇合成反应单程转化率进而提高甲醇产量。

对已有工艺而言, 通过不投资或少投资方案帮助企业节能增效是其感兴趣的话题。研究发现, 由于甲醇合成反应单程转化率较低, 大量未反应完的

焦炉气经循环压缩机加压后循环回甲醇合成塔以提高甲醇总收率, 这个循环量就是一个值得研究的变量。代松涛等^[14] 的研究表明, 循环量确实对反应总转化率、产品总收率等有影响, Zhang 等^[15]、何一夫等^[16]、Luyben 等^[17] 也得到了类似结论。事实上, 循环压缩机的功耗也与焦炉煤气循环量密切相关, 不仅因为循环量变化会导致压缩机气体处理量变化, 而且会导致压缩机进口物流组成发生变化, 进而会改变压缩机性能曲线。已有的研究均忽略了这种影响^[11-12, 17]。

从整体上考虑, 本文中以某 20 万 t/a 焦炉煤气制甲醇装置为背景, 利用 Aspen Plus 软件对其全流程模拟, 定量分析了循环量对装置性能、甲醇产量及各设备能耗的影响, 并利用压缩机性能分析

方法校正压缩机功耗,进而以新增经济收入为目标优化了循环量,研究结果对指导装置的操作有一定意义。

1 研究背景与方法

1.1 CTM 流程背景

背景装置由预处理、甲烷转化、甲醇合成及甲醇精馏 4 个部分构成,简要工艺流程示于图 1。焦炉煤气经一系列工序后,进入六级循环压缩机,提压至 6.8 MPa 后进入甲醇合成塔,出塔的含甲醇气体经闪蒸(6.6 MPa)得到闪蒸气和粗甲醇液。闪蒸气分为 2 股(循环气/驰放气分离比 0.945/0.055),一股

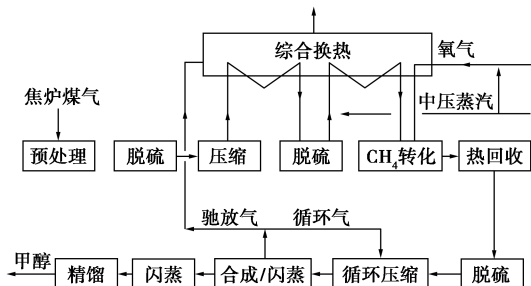


图 1 CTM 工艺流程框图

作为循环气进入循环压缩机第六级提压后返回合成塔,另一股作为驰放气排放以减少惰性气体在系统中的积累。本文中将要优化的循环量,就是上述从闪蒸器出来,进入压缩机第六级压缩,循环至合成塔的流股的流量。

1.2 CTM 模型建立与验证

1.2.1 CTM 模型建立

利用 Aspen Plus 软件对图 1 所示的 CTM 工艺流程建立全流程模拟,模拟流程示于图 2。根据各工序的温度、压力条件及物料组成选择适当的热力学方法:系统为高压高温过程,组分主要为 H₂、CO₂、CO 及 H₂O 等非极性或弱极性物质,因此模型主要采用 PR-BM 物性方法。REACTOR2 及 FLASH2 采用 PENG-ROB 物性方法。FLASH1 中甲醇、水以液相存在,操作温度、压力较低,故采用 NRTL-RK 物性方法。甲醇精馏单元组分为甲醇-水极性物系,故采用 NRTL-RK 物性方法。各关键设备模型及参数列于表 1,其中六级循环压缩机定义每级压缩比一致,如若进口压力为 P₁,压缩后压力为 P₂,则每级压缩比为 $\sqrt[6]{P_2/P_1}$ 。

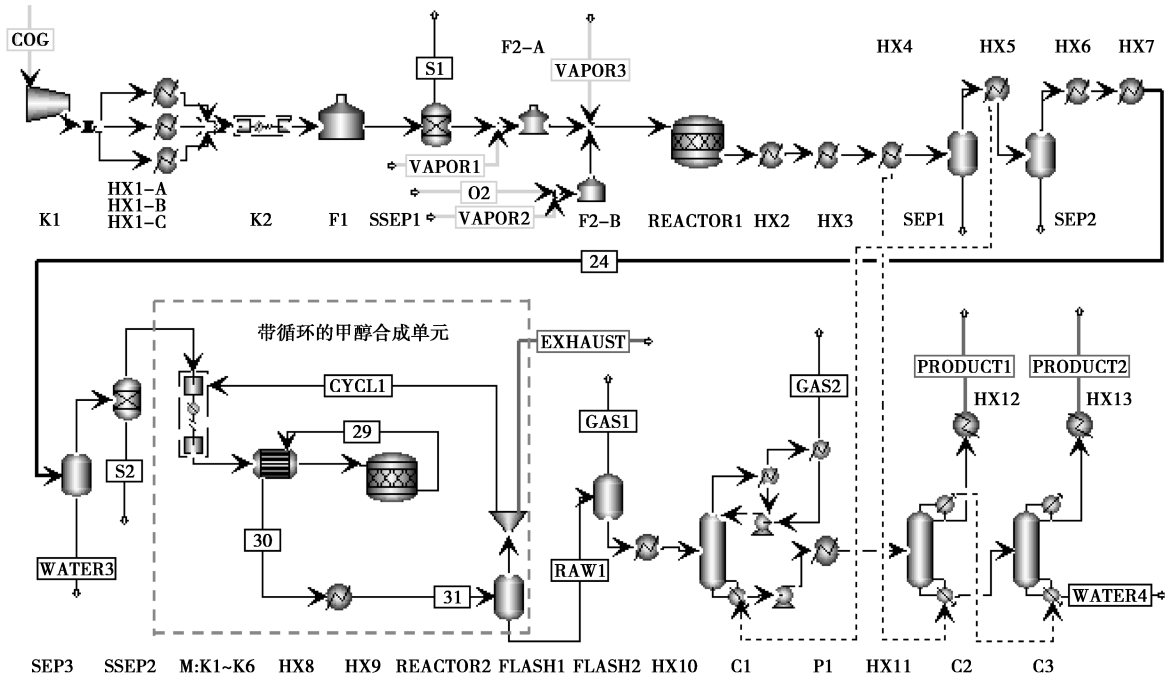


图 2 CTM 工艺模拟流程图

表 1 关键设备参数一览表

关键设备	描述	模型	操作参数
REACTOR1	甲烷转化	RStoic	1.8 MPa/924℃
M:K1~K6	循环压缩机组	MCompr	6.8 MPa/81.5℃
REACTOR2	甲醇合成塔	RStoic	6.6 MPa/238℃

C1	预分离塔	RadFrac	0.14 MPa, 回流比 1.0, 塔板数 40, 进料位置 25
C2	高压塔	RadFrac	0.6 MPa, 回流比 2.5, 塔板数 54, 进料位置 38
C3	低压塔	RadFrac	0.1 MPa, 回流比 2.3, 塔板数 40, 进料位置 25

1.2.2 CTM 模型验证

采用现场数据验证模型准确性,主要对比结果列于表 2,表明该模型可以比较准确地反映现场情况。

表 2 模型验证

组成(体积分数)/%	进料		转化气		合成气		循环气	
	工厂值	模型值	工厂值	模型值	工厂值	模型值	工厂值	模型值
H ₂	57.4	57.4	69	69.1	74.5	74.9	76.1	76.3
CO	8.3	8.3	19.1	19.1	6.9	6.6	3.6	3.6
CO ₂	4.4	4.4	7.3	7.3	4.7	4.5	4.1	3.9
N ₂	6	6	4.2	4.1	12.7	13	14.8	15.1
CH ₄	20.8	20.8	0.3	0.3	0.7	0.5	0.9	0.6
其他	3.1	3.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5
流量/(m ³ ·h ⁻¹)	52663	52663	77000	77017	400810	400803	323810	323786

1.3 压缩机性能曲线换算方法

本文中流程中的循环压缩机采用离心压缩机,离心压缩机的操作性能与操作压力、温度及入口气体分子质量等因素有关。在计算机模拟时, Aspen Plus 仅根据压缩机入口流量和进出口压力等条件计算压缩机所需功耗,无法考虑入口气体分子质量等条件的变化对压缩机性能功耗造成的影响。循环量的改变必然导致压缩机入口气体分子质量的变化(压缩机入口压力、温度不变),该结论将在研究结果中体现。因此,通过压缩机性能曲线换算方法来分析循环量对压缩机性能曲线的影响,以此获取准确的压缩机功耗数据进而展开后续分析。压缩机性能曲线换算是根据原始压缩机性能曲线,利用离心压缩机基本计算式(1)~(3)、压比换算式(4)以及轴功率换算式(5)换算不同条件下的性能曲线图^[18-19]。由于循环气只经过第六级压缩,循环量的改变不会影响前五级压缩,所以文中压缩机性能曲线相关研究对象均为第六级压缩机。

$$\varepsilon = P_2/P_1 \quad (1)$$

$$Z = P/\rho RT \quad (2)$$

$$m = (\lg P_2/P_1)/(\lg P_2/P_1 - \lg T_2 Z_2/T_1 Z_1) \quad (3)$$

$$\varepsilon = \{1 + (n/n')^2 \times [(P_1' m'(m-1)\rho_1)/(P_1 m(m-1)\rho_1')]\} \times [\varepsilon^{(m'-1)/m'} - 1]^{(m-1)/m} \quad (4)$$

$$N_{tot} = (Z_1'/Z_1) N_{tot}' (\varepsilon < 2.5) \quad (5)$$

式中, ε 为压缩比; P 为压力; Z 为气体压缩因子; ρ 为气体密度(本文中由 Aspen Plus 中 PR-BM 方程

计算); R 为气体常数; T 为温度; m 为多变指数; n 为压缩机转速; N_{tot} 为轴功率;1、2 分别表示入口、出口;凡带上标“'”表示原始工况的数值,不带表示改变工况后的数值。

2 研究结果与讨论

原始条件下,循环量为 323 786 m³/h, $\rho_1' = 16.5$ g/mL,压缩机入口气体分子质量为 9.22。

2.1 循环气量优化分析

根据工厂数据,甲醇合成反应中 CO、CO₂ 单程转化率仅能达到 53%、20%,为提高甲醇收率,部分甲醇闪蒸气经循环压缩机提压后进入甲醇合成塔循

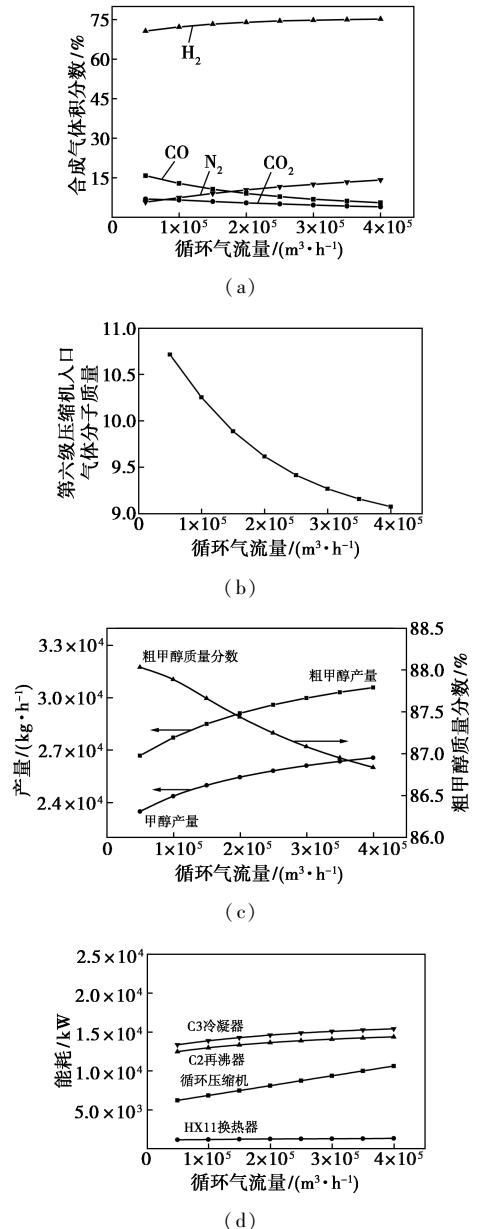


图 3 循环量对系统性能、产品及设备能耗的影响

循环利用。若循环量不足,焦炉煤气中的有效成分 CO、CO₂ 及 H₂ 得不到充分利用造成资源浪费,且甲醇产量低;若循环量过量,会增大循环压缩机功耗甚至超负荷,且会增加后续分离成本。循环量对甲醇产量和能耗之间具有相反的影响,下面将定量地分析这些影响。

随着循环量的增加,甲醇合成反应总转化率增加,合成气(反应器入口气体)中有效组分 CO、CO₂ 含量降低、H₂ 含量升高,趋势如图 3(a)所示;为增加甲醇合成反应速率,新鲜进料中的 H₂ 往往过量,经过循环后过量的 H₂ 不断累积,所以 H₂ 含量会升高。因为第六级压缩机入口气体与合成气组成一致,合成气中相对分子质量重的 CO、CO₂ 含量降低及相对分子质量轻的 H₂ 含量升高,反映出第六级压缩机入口气体分子质量(molar weight, MW)的降低,趋势如图 3(b)。如图 3(c)所示,甲醇产量随着循环量的增加呈增长趋势,粗甲醇质量分数略微降低,这暗示着循环量的增加会加大甲醇精馏单元的分馏能耗。

维持精馏塔参数(塔板、进料板等)不变,精馏塔设计规定也维持不变:甲醇产品质量分数 ≥ 99.99%;C2 塔顶气作为 C3 再沸器热源,均无需外部供能。因此,循环量的变化对 C2 冷凝器和 C3 再沸器能耗的影响无需考虑。图 3(d)分析了不同的循环量对各设备能耗的影响,随着循环量的增加,预热器 HX11 能耗基本不变,塔 C2 再沸器、塔 C3 冷凝器以及循环压缩机能耗都增加,其中影响最大的是压缩机功耗。

2.2 压缩机性能分析及功耗校正

如图 3(d),循环压缩机功耗随循环量的增加呈线性增加,然而实际上并非如此。以下通过压缩机性能曲线换算的方法分析循环量对压缩机性能曲线的影响并校正第六级压缩机功耗。

首先根据原始工况下的压缩机性能曲线换算出不同分子质量下的压缩机性能曲线。原始工况下,压比曲线如图 4(a),MW=9.22;轴功率性能曲线如图 4(b),MW=9.22。以 MW=9.83 及 MW=10.52 为例,将各压缩机入口各条件参数(由 Aspen Plus 模型获取)代入式(1)~(5),换算得到相应状态下的压缩机性能曲线,如图 4(a)、(b)所示。可看出,入口气体分子质量的增加会导致压比曲线和轴功率曲线都上移。结合图 3(b):分子质量随循环量的增加而降低,可知,循环量的增加会导致压缩机性能曲线下移。

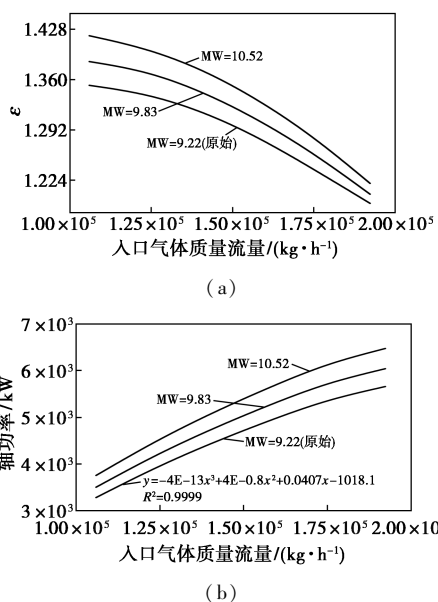


图 4 压缩机性能曲线换算

下一步,利用压缩机轴功率曲线换算式(4)和原始轴功率曲线拟合方程式: $y = -4 \times 10^{-13} x^3 + 4 \times 10^{-08} x^2 + 0.0407x - 1018.1$,换算出不同循环量下的轴功率曲线并校正压缩机功耗。校正值与模拟值对比如图 5(a)所示。校正的压缩机功耗随循环量增加呈上凸型曲线增长,当循环量低于 323 786 m³/h 时,校正值大于 Aspen Plus 模拟值,当循环量高于 323 786 m³/h 时,反之。当循环量增加使压缩机轴功率增加至上限时,电机将不能满足要求。根据图 5(a)的功耗校正值曲线,得循环量优化上限为 390 000 m³/h。

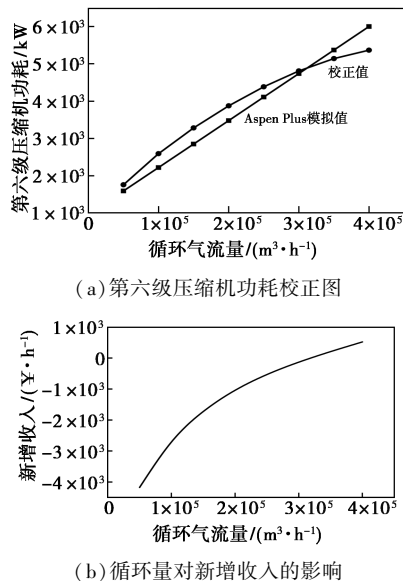


图 5 功耗校正与经济分析

2.3 经济分析

以新增收入(Incremental income: II)为目标函

数,在优化上限内最大化新增收入(即无需更改压缩机设备),优化循环量。新增收入是相对原始条件(循环量为 323 786 m³/h)时的收入增量,计算式如下:

$$\Pi = \sum [(Y - Y_0) \times P] - \sum [(E - E_0) \times P_E] \quad (6)$$

式中, Y 、 Y_0 分别表示优化、原始的甲醇/驰放气产量; P 表示甲醇/驰放气售价; E 、 E_0 分别表示优化的各设备能耗/功耗量、原始各设备能耗/功耗量; P_E 表示能耗/功耗价格。其中压缩机功耗为校正功耗值。

根据市场情况,泵/压缩机使用的电按 0.57 元/kWh 计算;HX11 使用的 0.4 MPa 蒸汽按 114 元/t 计算;C2 再沸器使用的 3.5 MPa 蒸汽按 160 元/t 计算;C3 冷凝器使用的冷却水按 3.2 元/t 计算。甲醇售价定为 2 500 元/t。额外收益来自驰放气热值,驰放气含大量的 H₂、N₂ 和 CO,这些组分能通过燃烧回收热量。足量的空气使驰放气内各组分完全燃烧,利用各组分平均热容计算驰放气热值(0.331 kJ/kmol)。驰放气作为燃料价格按 39 元/GJ 计算。不同循环量下的新增收入结果如图 5 (b)所示,新增收入随着循环量的增加而增加。结合循环量优化上限可得,最优循环量为 390 000 m³/h,按年操作时间 8 000 h 计,新增收入达 365 万元/a。

3 结论

(1) 经过 Aspen Plus 软件模拟分析发现,随着循环量的增加,甲醇合成反应总转化率及产量增加,循环压缩机功耗线性增长。同时,随着循环量的增加,粗甲醇质量分数降低,进而使精馏分离单元负荷增加。

(2) 经过压缩机性能曲线换算分析发现,循环量的增加会降低循环压缩机入口气体分子质量,进而导致压缩机压比曲线和轴功率性能曲线下移。校正的压缩机功耗随循环量的增加呈上凸型曲线增长。

(3) 在不更换现有工厂设备的前提下,最大化新增经济收入权衡循环量对能耗与产量的冲突影响,得到最优循环量为 390 000 m³/h,能提高甲醇产量 0.22 万 t/a,新增收入达 365 万元/a。

参考文献

[1] Bermúdez J M, Arenillas A, Luque R, *et al.* An overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 110(3): 150-159.

[2] Razzaq R, Li C, Zhang S. Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China[J]. Fuel, 2013, 113(2): 287-299.

[3] 蒋善勇, 张凯, 裴健宇, 等. 焦炉煤气综合利用的探索与实践[J]. 现代化工, 2012, 32(7): 83-84.

[4] Bermúdez J M, Ferrera-lorenzo N, Lupue S, *et al.* New process for producing methanol from coke oven gas by means of CO₂, reforming. Comparison with conventional process[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 115(11): 215-221.

[5] 易群, 吴彦丽, 范洋, 等. 焦炉煤气-甲醇产业链延伸技术方案的经济分析[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 1003-1011.

[6] Anonymous. Coke oven gas based methanol production capacity reached 1.2 Mt/a in China[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2008, (4): 5.

[7] Lin H, Jin H, Gao L, *et al.* A polygeneration system for methanol and power production based on coke oven gas and coal gas with CO₂ recovery[J]. Energy, 2014, 74(2): 174-180.

[8] Gong M H, Yi Q, Huang Y, *et al.* Coke oven gas to methanol process integrated with CO₂, recycle for high energy efficiency, economic benefits and low emissions[J]. Energy Conversion & Management, 2017, 133: 318-331.

[9] Wang Z. Application of the heat-exchanged reformer in the methanol production from coke oven gas[J]. Coal Chemical Industry, 2005, 4: 62-63.

[10] 张新波, 杨宽辉, 刘玉成, 等. 焦炉气高效利用技术开发进展[J]. 化工进展, 2010, 29(S1): 322-324.

[11] Yi Q, Gong M H, Huang Y, *et al.* Process development of coke oven gas to methanol integrated with CO₂, recycle for satisfactory techno-economic performance[J]. Energy, 2016, 112: 618-628.

[12] Yu Q, Yi M, Peng L, *et al.* Integrated process of coke-oven gas tri-reforming and coal gasification to methanol with high carbon utilization and energy efficiency[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 38(9): 775-780.

[13] Bermúdez J M, Fidalgo B, Arenillas A, *et al.* CO₂, reforming of coke oven gas over a Ni/γ Al₂O₃, catalyst to produce syngas for methanol synthesis[J]. Fuel, 2012, 94(1): 197-203.

[14] 代松涛, 张海涛, 马宏方, 等. 循环比对甲醇合成的影响[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2008, 33(5): 38-41.

[15] Zhang C, Jun K W, Kwak G, *et al.* Efficient utilization of carbon dioxide in a gas-to-methanol process composed of CO₂/steam-mixed reforming and methanol synthesis[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2016, 16: 1-7.

[16] 何一夫. 基于 Aspen Plus 的超大规模甲醇合成工艺模型[J]. 现代化工, 2013, 33(4): 124-126.

[17] Luyben W L. Design and control of a methanol reactor/column process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(13): 185-210.

[18] 马晓强. 离心压缩机性能优化与状态评价方法研究[D]. 南充: 西南石油大学, 2013.

[19] 谢进祥. 加氢精制装置循环氢离心压缩机性能曲线近似相似换算[J]. 风机技术, 2008, (2): 30-32. ■