

# 天然气非催化部分氧化制还原气的净化系统模拟

史雪君\*, 吴道洪

(神雾科技集团股份有限公司, 北京 102200)

**摘要:**利用 Aspen Plus 软件对天然气非催化部分氧化制还原气后采用的 MDEA 法脱除硫化氢和二氧化碳工艺过程进行模拟研究。考察了液气比、操作压力和 MDEA 溶液质量分数对还原气脱硫脱碳效果的影响。灵敏度分析结果表明,随着液气比的升高、吸收塔操作压力的升高、MDEA 溶液质量分数的增大,塔顶出口的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的摩尔分数先呈线性规律减小后逐渐趋于变缓的趋势。灵敏度分析模拟给出了最佳操作参数,即吸收塔 1、塔 2 液气比分别为 12.6、42.6 kg/kg,吸收塔 2 操作压力为 300 kPa, MDEA 溶液质量分数为 46%。

**关键词:**天然气非催化部分氧化;还原气;脱硫脱碳;模拟分析

中图分类号:TE646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0206-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.048

## Simulation on purification process for making reduction gas by partial oxidation of nature gas without catalyst

SHI Xue-jun\*, WU Dao-hong

(Shenwu Technology Group Corp Co., Ltd., Beijing 102200, China)

**Abstract:** The Aspen Plus software is used to simulate the methyl diethanolamine (MDEA) process for removing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from reduction gas that is made by non-catalytic partial oxidation of natural gas. The effects of liquid-gas ratio, operating pressure and the concentration of MDEA on desulfurization and decarburization efficiencies of reduction gas are investigated. The sensitivity analysis results indicate that the mole fractions of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S at the top of absorption towers will decrease linearly at first and then tends gradually to slow down when liquid-gas ratio, operating pressure and concentration of MDEA increase. The sensitivity analysis results give the optimum operation parameters as follows: the ratios of liquid to gas for 1# and 2# absorption tower are 12.6 kg·kg<sup>-1</sup> and 42.6 kg·kg<sup>-1</sup>, respectively, the operation pressure for 2# absorption tower is 300 kPa and MDEA concentration is 46 wt%.

**Key words:** partial oxidation of nature gas without catalyst; reduction gas; desulphurization and decarbonization; simulation analysis

天然气非催化部分氧化工艺利用天然气与氧气反应放出大量热量,在高温条件下完成天然气彻底转化,特点是产生的合成气 H<sub>2</sub>/CO 比为 1.7 ~ 1.8<sup>[1]</sup>,适合于甲醇、费托合成等工艺<sup>[2]</sup>。以天然气为原料,由合成气作为还原剂用于直接还原铁矿石得到铁,可以用来作为冶炼优质钢、特殊钢的纯净原料,也可作为铸造、铁合金、粉末冶金等工艺的含铁原料。这种工艺不用焦炭炼铁,原料使用冷压球团而非烧结矿,所以是一种优质、低耗、低污染的炼铁新工艺,也是全世界钢铁冶金的前沿技术之一。天然气非催化部分氧化制备的还原气中一般含有多种酸气杂质,如 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 等,在进行铁矿石的还原前需要脱除,净化气 H<sub>2</sub>S ≤ 20 mg/m<sup>3</sup>,氧化度 (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) ≤ 5% 才能使用。醇胺法

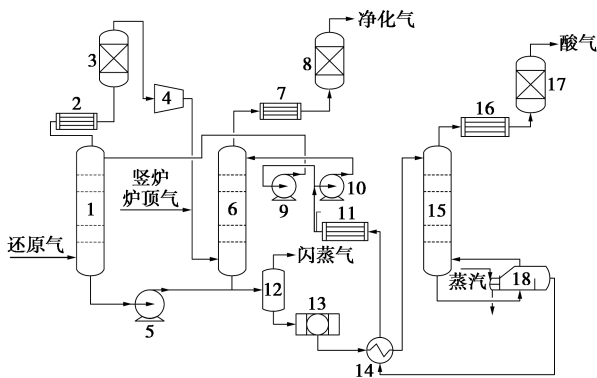
至今仍是国内外应用最广泛的酸性天然气脱硫脱碳工艺方法,国内已有超过 50 年的使用经验<sup>[3]</sup>,在众多醇胺溶液中,改性的 MDEA (N-甲基二乙醇胺) 由于吸收负荷高、腐蚀性小、化学稳定性好、再生热负荷低、溶液不易发泡降解等优点,成为应用最广泛的脱碳剂之一<sup>[4-5]</sup>,在国内外得到了广泛的应用。本文中利用 Aspen 模拟软件对 4.8 × 10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d 的还原气脱硫脱碳装置进行了流程模拟,分析研究气液比、操作压力和 MDEA 溶液浓度等工艺参数对生产装置的影响,得到优化后的工艺参数,为还原气脱硫脱碳装置的设计和生操作提供重要理论依据。

## 1 MDEA 净化工艺流程

MDEA 净化工艺流程如图 1 所示。

收稿日期:2017-11-20

作者简介:史雪君(1979-),女,博士,高级工程师,研究方向为天然气净化、催化剂研究开发,通讯联系人,shixuejun@shenwu.com.cn。



1—吸收塔 1;2—冷凝器 1;3—气液分离器 1;4—压缩机;  
5—富液泵;6—吸收塔 2;7—冷凝器 2;8—气液分离器 2;  
9—贫液泵 1;10—贫液泵 2;11—冷凝器 4;12—闪蒸罐;  
13—过滤器;14—热交换器;15—再生塔;16—冷凝器 3;  
17—气液分离器 3;18—再沸器

图 1 MDEA 净化工艺流程

天然气非催化部分氧化后的气体经除尘降温后(温度约 40℃)进入吸收塔 1 底部,与塔内自上而下的 MDEA 溶液逆流接触吸收绝大部分 H<sub>2</sub>S 及部分 SO<sub>2</sub> 和 COS,出吸收塔的混合气(常温)进入塔顶冷凝器,将因吸收升温的混合气体冷却至 40℃,混合气进行气液分离,回收 MDEA 吸收液;出吸收塔 1 的还原气(净化后的煤气约 122 kPa)经冷却和气液分离后送至压缩机提压(提压后还原气的压力约 300 kPa),与经压缩机提压后还原气与竖炉炉顶气

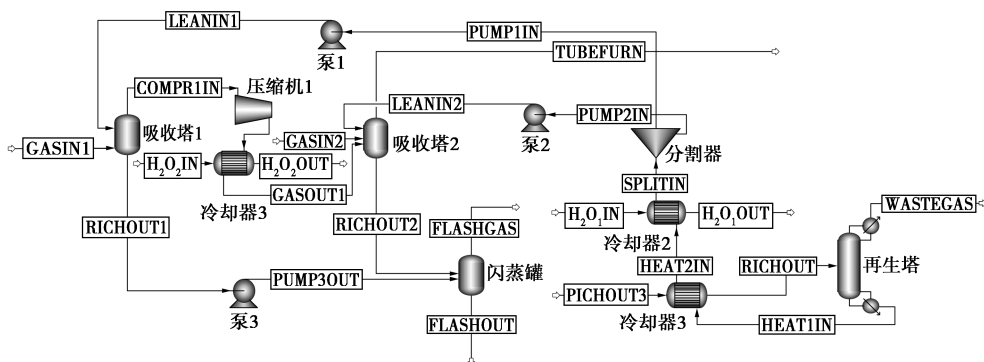
一起进入吸收塔 2,进一步净化还原气后送入竖炉,吸收塔底部出来的富胺液去溶剂再生单元。

从吸收塔来的富胺液经过闪蒸罐,闪蒸出一部分气体后经过滤器过滤,再经热交换器换热后将温度升到 80℃左右进入再生塔再生,再生塔顶出来的蒸汽和酸性气体经再生塔塔顶冷凝器 3 冷凝至 50℃后进入气液分离器 3;再沸器用蒸汽作热源,为溶剂再生提供必要的热量。再生塔塔底出来的再生贫液经热交换器、冷却器 4 冷却到 40℃,经贫液泵 1 和贫液泵 2 加压后去吸收塔 1 和吸收塔 2 循环使用。

## 2 还原气净化流程模拟分析

### 2.1 状态方程的选取及模型建立

利用 Aspen Plus 自带的针对天然气脱除酸性气体开发的 Amine Package 模型,对天然气非催化部分氧化制还原气的净化工艺流程进行模拟。Amine Package 模型包括 Kent-Eisenberg 模型和 Li-Mather, Kent-Eisenberg 模型采用拟平衡常数方法表示与 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 气相压力平衡的酸气负荷,由于此模型能较好地关联实验数据,且计算简单,具有较好的准确性,至今仍被广泛使用<sup>[6-7]</sup>,本文中选用了 Kent-Eisenberg 模型作为 MDEA 溶液吸收酸气过程的热力学模型,根据 MDEA 脱硫脱碳工艺流程,建立 Aspen plus 模型,具体见图 2。



ABSORBE1—吸收塔 1;ABSORBE2—吸收塔 2;REGENERA—再生塔

图 2 还原气净化工艺模拟流程

Aspen Plus 建立的过程模型中,3 个主要装置吸收塔 1、吸收塔 2 和再生塔均选用 Rad Frac 模块,对于动力学平衡采用 KENT-EISENBRG 方法来模拟 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 等与胺的化学反应过程,对于 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 吸收过程产生的热力学平衡,采用修正的 Claus-Clapeyron 方程来提供,模块选取情况见表 1。在每块塔板上的反应选用 Aspen Plus 推荐热力学包 EHOT-

CA 中规定的反应,而 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO 及低碳烃服从 Henry 定律,气体状态方程选用 ELECNRTL,模块 SPLIT 为分割器,用于分配 2 个流股的比例,保持吸收剂在循环回路的循环量不变,模块 HEAT1 为冷却器,将一部分贫液冷却到 60~85℃。用建立的 Aspen Plus 过程模型模拟了所建的还原气净化装置,模块选取见表 1。

表 1 模拟计算中所选模块

流程图中名称	模块	流程图中名称	模块
吸收塔 1	Flash	泵 2	Pump
吸收塔 2	Flash	贫富液换热器	Heatx
压缩机	Compr	贫液冷却器	Heatx
闪蒸罐	Flash	溶剂再生塔	Rad Frac
泵 1	Pump	分流器	FSplit

表 2 还原气 1 组成

物料成分	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
	50.70	23.95	5.40	0.03	16.80	0.05

表 3 还原气 2 组成

物料成分	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
	33.85	17.90	22.32	0	25.89	0

## 2.2 模拟结果

本文中所研究的还原气净化装置处理规模为  $4.8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 还原气具体组分的体积分数见表 2、表 3。

对净化装置进行流程模拟, 经过参数修正, 模拟流程得以收敛, 表 4 和表 5 为模拟计算结果与运行值的对比, 由表 4 和表 5 可知, 净化系统主要物流的温度、压力及组成的模拟运算结果与实际运行参数

表 4 吸收塔 1 和 2 主要运行值与计算值对比

项目	还原气 1(进)		净化气 1(出)		还原气 2(进)		净化气 2(出)		闪蒸气		酸气	
	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	运行值	运行值	计算值
温度/°C	40	40	36	40	60	60	40	40	50	50	103	101.55
压力/kPa	120	120	120	120	300	300	300	300	221	220	129	130
气相流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	528.75	528.75	490	495.82	202	201.59	312	317.77	0.06	0.062	278	287.03
$x(\text{H}_2)/\%$	50.70	50.70	58	60.40	32	33.85	62	63.28		57.41	0	0.0008
$x(\text{CO})/\%$	23.95	23.95	28.36	28.53	15.1	17.90	29.3	31.32		30.38	0	0.0004
$x(\text{CO}_2)/\%$	5.40	5.40	3.22	3.41	24	22.32	2.3	2.19	—	5.94	53.50	54.49
$x(\text{H}_2\text{O})/\%$	16.90	16.90	4.21	4.26	27	25.89	1.5	1.69	—	3.90	43.20	44.00
$\rho(\text{H}_2\text{S})/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	760.0	758.93	79.2	80.75	0	0	9.1	9.51	—	29.32	347.8	351.53
MDEA 质量分数/%	0	0	—	$3.5 \times 10^{-5}$	0	0	—	$1.5 \times 10^{-5}$	—	$4.6 \times 10^{-5}$	—	$9.6 \times 10^{-4}$

表 5 再生塔进、出物料主要运行值与计算值对比

项目	吸收塔 1 贫液(进)		吸收塔 1 富液		吸收塔 2 贫液(进)		吸收塔 2 富液		再生塔富液(进)		再生塔贫液(出)	
	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值	运行值	计算值
温度/°C	40	40.13	38	40	40	40.13	39	40	90	87.18	103	101.59
压力/kPa	500	500	120	120	500	500	300	300	218	218	129	130
液相流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	4.8	4.58	—	5.86	23	22.50	—	22.61	—	28.38	—	28.33
$\rho(\text{H}_2\text{S})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	$7.0 \times 10^{-4}$	—	$2.3 \times 10^{-3}$	—	$7.0 \times 10^{-4}$	—	$4.7 \times 10^{-4}$	—	$3.28 \times 10^{-3}$	—	$7.0 \times 10^{-4}$
$\rho(\text{CO}_2)/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	0.025	—	0.057	—	0.025	—	0.093	—	0.871	—	0.025
$w(\text{MDEA})/\%$	46	45.84	—	43.32	46	45.84	—	42.31	—	43.25	46	45.84

相比, 误差均不超过 5%, 上述模型可以用来研究该净化装置的运行状况, 利用该模型对工艺参数和工艺流程进一步优化。

## 3 工艺参数优化

### 3.1 吸收塔液气比的优化

液气比  $q_L/q_G$  是影响吸收塔的重要因素 ( $q_L$  为

吸收塔 1 中吸收剂的质量流量,  $\text{kg}/\text{h}$ ;  $q_G$  为吸收塔 2 中还原气气体质量流量,  $\text{kg}/\text{h}$ )。在还原气气体流量组成和理论塔板数不变的情况下, 改变液气比, 分析液气比对吸收塔 1 和吸收塔 2 出口的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔分数的影响, 结果如图 3、图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知, 随着液气比增加, 吸收塔 1 和吸收塔 2 塔顶出口的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔分数都

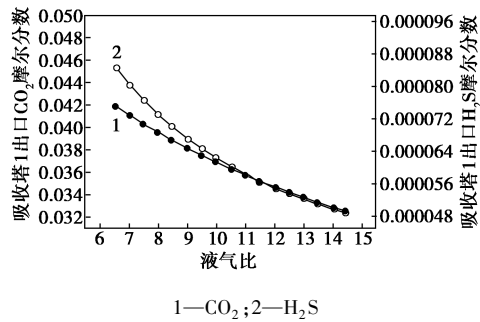


图3 液气比对吸收塔1出口的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数的影响

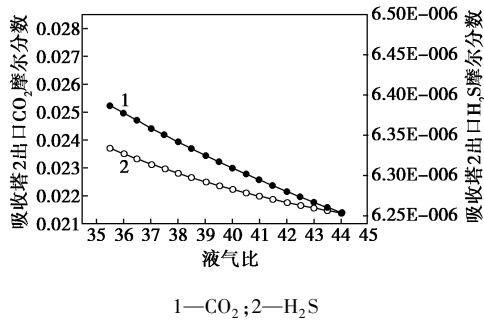


图4 液气比对吸收塔2出口的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数的影响

在减小,CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数与液气比呈线性关系。对于吸收塔1塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数,当液气比大于12.6时,塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数下降缓慢,而对于吸收塔2塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数,当液气比大于42.6时,塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数下降缓慢,原因是由于在吸收过程中逐渐增大液气比,在塔顶达到气液相平衡,液气比的增大此时不能有效降低塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数。吸收塔2塔顶出口中还原气中H<sub>2</sub>S的含量和还原气的氧化度需要控制在一定范围内(H<sub>2</sub>S≤20 mg/m<sup>3</sup>,还原气的氧化度≤5%),如果H<sub>2</sub>S的含量和还原气的氧化度太低,吸收剂MDEA的消耗增加,同时使后续工艺再沸器蒸汽的消耗量增加;而H<sub>2</sub>S的含量和还原气的氧化度过高,吸收推动力减小,会造成吸收塔1和吸收塔2塔顶出口CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数太高,不满足后续工艺的要求,综合考虑,吸收塔1、吸收塔2对应的液气比分别为15.6、42.6。在吸收塔1液气比为12.6,吸收塔2液气比为42.6时,吸收塔2塔顶出口中H<sub>2</sub>S含量和还原气的氧化度分别为9.51 mg/m<sup>3</sup>、3.94%,满足还原气净化要求。

### 3.2 操作压力

在MDEA贫液质量分数为46%,原料气的温度

为40℃的条件下,模拟了不同操作压力对吸收效果的影响,具体见图5。

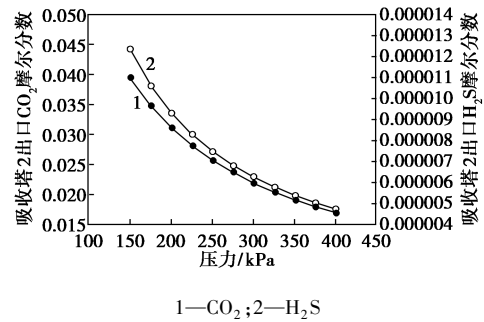


图5 吸收塔操作压力对吸收塔2出口的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数的影响

由图5可以看出,随着吸收塔2操作压力的增加吸收塔2塔顶出口中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数呈现出先线性减小后逐渐变缓的趋势。这是因为提高操作压力使得单位体积的分子数增多,增加分子有效碰撞的几率,MDEA与CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S发生反应的几率增大,有利于吸收过程的进行,从而降低塔顶出口气中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数。压力增加到一定数值后曲线的斜率变小,原因可能是操作压力增大致使增加了吸收塔板间的压降,导致MDEA溶液发泡,从而影响吸收效果,综合考虑,吸收塔2操作压力为300 kPa。在吸收塔2操作压力为300 kPa时,吸收塔2塔顶出口中H<sub>2</sub>S含量和还原气的氧化度分别为9.51 mg/m<sup>3</sup>、3.94%,满足还原气净化要求。

### 3.3 MDEA溶液质量分数对净化效果的影响规律

在原料气温度为40℃,吸收塔1和吸收塔2的操作压力分别为120、300 kPa,模拟了MDEA溶液质量分数对吸收效果的影响规律,具体见图6、图7。

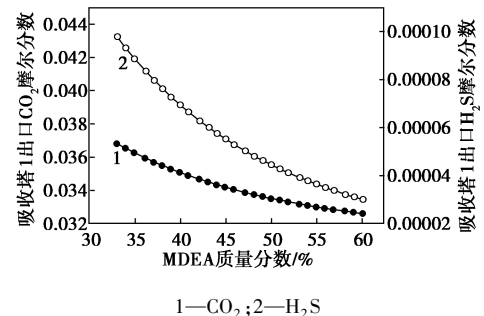


图6 MDEA溶液质量分数对吸收塔1出口的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数的影响

由图6和图7可以看出,随着MDEA溶液质量分数的增大,吸收塔1和吸收塔2塔顶出口气中CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的摩尔分数呈现出先线性减小后逐渐变缓的情况,在MDEA溶液质量分数为46%时,吸收

塔 2 塔顶出口中  $\text{CO}_2$  的摩尔分数呈现水平趋势,说明在此情况下,MDEA 溶液质量分数的增大对  $\text{CO}_2$  的吸收影响不大。这主要是因为,在低质量分数,MDEA 溶液质量分数的增大,提高了 MDEA 溶液与  $\text{CO}_2$  的浓度梯度,增加了气液传质,但当 MDEA 质量分数过高时,MDEA 溶液的黏度也随之增大,从而抑制了其对  $\text{CO}_2$  的吸收。在 MDEA 溶液质量分数为 46% 时,吸收塔 2 塔顶出口中  $\text{H}_2\text{S}$  含量和还原气的氧化度分别为  $9.51 \text{ mg/m}^3$ 、3.94%,满足还原气净化要求。

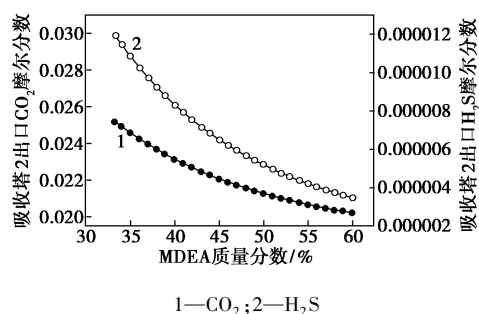


图 7 MDEA 溶液质量分数对吸收塔 2 出口的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔分数的影响

#### 4 结论

(1) 随着液气比、吸收塔操作压力以及 MDEA 质量分数的增加,吸收塔 1 和塔 2 塔顶出口的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的摩尔分数先呈线性规律减小并逐渐趋于平缓的趋势。

(2) 当 MDEA 溶液质量分数一定时,液气比的增加将使 MDEA 的消耗增加以及系统总能耗的升高,因此,应在满足净化气气质要求的前提下,尽量减少液气比,从而使再生部分的能耗降低。

(3) Aspenplus 模拟结果,在设定条件下,进口

还原气量为  $4.8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,吸收塔 2 塔顶出口中  $\text{H}_2\text{S}$  含量和还原气的氧化度分别为  $9.51 \text{ mg/m}^3$ 、3.94%,满足还原气净化要求。

(4) 灵敏度分析结果表明,吸收塔 1 和塔 2 液气比分别为 12.6、42.6 kg/kg,吸收塔 2 操作压力为 300 kPa,MDEA 溶液质量分数为 46% 为最佳操作条件。

#### 参考文献

- [1] Song X, Guo Z. Technologies for direct production of flexible  $\text{H}_2/\text{CO}$  synthesis gas [J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47 (5): 560-569.
- [2] Andrew P E York, Tiancun Xiao, Malcolm L H Green. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas [J]. Topics in Catalysis, 2003, 22(3/4): 345-35.
- [3] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾 [J]. 天然气与石油, 2011, 29(1): 15-21.
- [4] Banat F, Younas Y, Didarul I. Energy and exergical dissection of a natural gas sweetening plant using methyldiethanol amine (MDEA) solution [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 16(1): 1-7.
- [5] Fürhacker M, Pressa A, Allabashi R. Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments [J]. Chemosphere, 2003, 52(10): 1743-1748.
- [6] Haji-Sulai M Z, Aroua M K, Benamor A. Analysis of equilibrium data of  $\text{CO}_2$  in aqueous solutions of diethanolamine (DEA), methyldiethanolamine (MDEA) and their mixtures using the modified kenteisenberg model [J]. Chemical Engineering Research and Design, 1998, 76(8): 961-968.
- [7] Muhammad A, Gadelhak Y. Correlating the additional amine sweetening cost to acid gases load in natural gas using Aspen Hysys [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 17(3): 119-130. ■

### 新技术助力二氧化碳高效转化为甲醇

中国科学技术大学教授曾杰研究团队近期构筑出铂—硫化钼原子级分散催化剂,并有效拉近了催化剂表面铂单原子之间的距离,从而实现“单中心近邻原子协同催化”这一新型作用机制,突破了人们对单原子之间互不干扰的传统认识。该催化剂可将二氧化碳高效转化为甲醇。

把二氧化碳转化为甲醇、甲酸等清洁液体燃料,不仅能缓解碳排放引发的温室效应,还将成为理想的能源补充形

式。科研人员介绍,在这种新型催化剂中,铂以原子级别分散在载体表面,实现了最大化的贵金属原子利用率,降低了材料成本。过去的制备手段合成的单原子催化剂负载量很低,导致整体催化效率不高,但在该项目中,科研人员在保持贵金属原子级别分散的同时,将其负载量提高到 7.5%,达到贵金属催化剂实用化对负载量的要求,大大加快了单原子催化剂从实验室走向工业界的进程。(新华网)