

工艺与设备

对深冷分离一氧化碳工艺的优化改进

黄 圣*

(中国石化扬子石油化工有限公司芳烃厂, 江苏 南京 210048)

摘要:针对扬子石化芳烃厂一氧化碳装置投产运行后深冷分离系统出现的问题进行了较为全面的系统分析,分别从工艺流程、仪表、设备等多个角度对系统优化和平稳运行进行了讨论,同时对该装置深冷分离系统几年来运行问题及改进措施进行了总结分析,提升运行稳定性、节约非正常排放费用,为国内同类一氧化碳深冷分离工艺的生产提供借鉴。

关键词:深冷分离;一氧化碳提纯;精馏塔;前馈控制;甲烷泵

中图分类号:TQ062

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0185-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.041

Optimization and improvement of carbon monoxide cryogenic separation process

HUANG Sheng*

(Aromatics Plant, Sinopec Yangzi Petrochemical Company, Nanjing 210048, China)

Abstract: Complete systematic analysis is performed for the problems happened in the cryogenic separation system of carbon monoxide facility in Aromatic Hydrocarbon Plant of Sinopec Yangzi Petrochemical Company after its commissioning and operation. The optimization and stable operation of the system are discussed from the aspects of process flow, instrument and equipment. At the same time, the operation problems arose in the cryogenic separation system in recent years are also discussed and the relating improvement measures are summarized and analyzed in order to improve operation stability and save abnormal emission costs, providing references to the production of similar carbon monoxide cryogenic separation process in China.

Key words: cryogenic separation; carbon monoxide purification; rectification column; feedforward control; methane pump

一氧化碳(CO)是碳一化工领域获取某些有机化学品的重要原料之一,在羰基化、羰化反应中有着广泛的应用。国内外生产分离一氧化碳的工艺主要有4种,包括深冷分离、溶液分离、变压吸附、膜分离^[1]。其中深冷分离法以其技术成熟、处理量大、回收率高的优点,在大型装置中有着广泛的使用。

中国石化扬子石化芳烃厂一氧化碳装置以天然气为原料,通过蒸汽转化、MDEA脱碳、深冷分离等工艺生产高纯CO,并副产高纯H₂及1:1配比的羰基合成气(OXO)。装置设计生产一氧化碳25万t/a,同时副产羰基合成气10万t/a以及高纯氢气外送公司管网。作为国内最大的、也是首个该类型装置,装置自投产运行以来,对原有深冷分离工艺上进行了多项优化及改进,提高了深冷分离系统运行的平稳率。

1 工艺流程

本装置的深冷分离单元处于整套工艺流程的后半段,原料天然气经过水蒸汽转化反应生成含有CO、CO₂、H₂、N₂、CH₄、H₂O等多种组分混合的粗合成气,经过MDEA洗涤后脱除CO₂组分,再经过冷

干机换热冷却、变温吸附干燥器脱除H₂O及残余CO₂组分后,进入冷箱对粗合成气进行深冷分离提纯。如图1所示为深冷分离单元的主工艺流程简图。

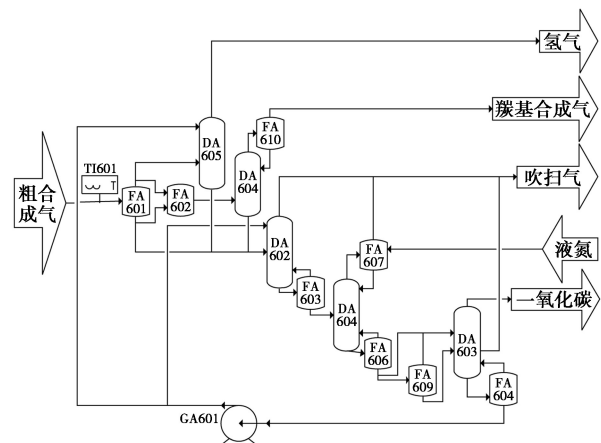


图1 深冷分离单元的主工艺流程简图

粗合成气在冷箱中经过多个换热器后,从10℃常温降至-180℃低温,在FA601分液罐中冷凝,产生主要含一氧化碳和甲烷的冷凝液。部分冷凝液与部分未冷凝物料在FA602分液罐中配比,经过换热

收稿日期:2018-07-12;修回日期:2018-12-08

作者简介:黄圣(1989-),男,本科,工程师,研究方向为天然气制氢,一氧化碳、羰基合成气工艺,循环水、污水处理工艺,通讯联系人,025-57783946,huangsh295@qq.com。

器及 DA605 充分混合后,外送产品羰基合成气。FA601 中的未冷凝组分在 DA601 中通过高压低温甲烷洗涤后,残余一氧化碳被 FA604 来的液态甲烷吸收,高纯氢气则作为产品外送。FA601 底部冷凝液与 DA601 和 DA605 底部富 CO 凝液混合后,通过降低压力分两步将过量吸附的氢气(通过 DA602)和氮气(通过 DA604)脱除。脱除后的液相混合物通过 DA603 低压精馏后分离为一氧化碳产品与纯液态甲烷,液态甲烷通过泵 GA601 作为 DA601 的洗涤甲烷循环使用,一氧化碳产品离开深冷分离系统后通过压缩机加压外送。

2 制冷方式

在深冷工艺中,原料、产品和中间物料之间通过冷热交换能够最大范围降低能量要求,同时也需要持续为系统补偿各种冷量损失来维持整个低温系统的稳定^[2]。本装置的深冷分离单元主要通过以下 3 种方式获得冷量。

2.1 节流制冷

节流制冷就是通过节流膨胀阀,让工艺气在绝热、不做功的条件下,从高压急剧降至低压、体积快速膨胀的过程。该过程会吸收大量热量,理论上是一个等焓、不可逆的熵增过程^[3-5]。

在本装置中,通过产品加压压缩机 GB751 中两段不同压力的回流一氧化碳作为节流膨胀的介质,分别将约 2.8 MPa 的高压一氧化碳和 0.8 MPa 的中压一氧化碳通过 3 个节流膨胀阀 FV623、FV642、FV633 进行节流膨胀,从而提供大量补充冷量。一氧化碳节流制冷循环流程简图如图 2 所示。

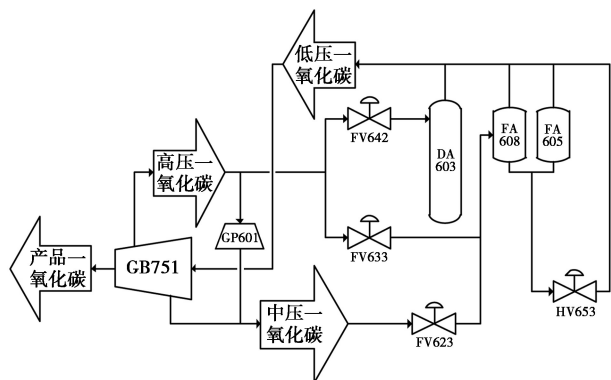


图 2 一氧化碳节流制冷循环流程简图

如表 1 所示,通过阀门的节流膨胀,循环的气相一氧化碳气体被大量冷凝并储存在 FA605 和 FA608 这 2 个储液罐中,作为日常损耗的冷量来源。节流制冷是本装置深冷系统最主要的制冷方式,同

时因为直接利用产品一氧化碳作为制冷剂,节约了因使用其他制冷剂造成的额外分离脱除工艺及能耗物耗。

表 1 节流膨胀阀前后工艺气状态对比

阀门 位号	流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	压力/MPa		温度/ $^{\circ}\text{C}$		相态	
		阀前	阀后	阀前	阀后	阀前	阀后
FV623	24000	0.830	0.170	-179	-182	气	液
FV642	16000	2.83	0.170	-181	-182	气	液
FV633	10400	2.83	0.170	-181	-182	气	液

2.2 膨胀制冷

膨胀制冷是指工艺气通过对外做功,从高压降为低压、体积增大并吸收大量热量的过程。在理想状态下,该过程是可逆的绝热等熵过程^[6-7]。

在本装置中(如图 2 所示),通过将部分来自一氧化碳压缩机 GB751 的 2.8 MPa 高压、常温一氧化碳经过换热后温度降至 -10°C 左右送入膨胀机 GP601,通过喷嘴转动叶轮对外做功后,转变为约 -80°C 的 0.8 MPa 中压一氧化碳,并与直接从 GB751 来的中压一氧化碳混合。当高压、低温的气体通过叶轮通道时,由于叶轮高速转动,气体的速度很快下降,同时气体在不断变大的通道中流动时压力也进一步下降,使气体的内能降低并大幅降低气体温度,从而达到降温与制冷的目的。

膨胀制冷也是本装置深冷系统中重要的制冷方式。与节流制冷相比,膨胀制冷具有一定的限制因素(如表 2 所示),在装置中作为辅助冷量来源使用^[8-9]。

表 2 节流阀与膨胀机制冷方式对比

项目	节流阀	膨胀机
类型	等焓膨胀	等熵膨胀
结构	简单	复杂
使用限制	可以在气液两相时	不能大量带液
可能污染	—	油系统窜入介质
冷热平衡	—	对外做功产生热量
前后变化	节流前温度越低,温降越大	膨胀机入口压力越高,制冷量越大

2.3 相变制冷

相变制冷就是通过将液相工艺气在分液罐减压蒸发从而吸收大量热量的过程^[10]。在本装置中,相变制冷只作为对整个深冷系统中冷量的补充,通过流程中的 10 个分液罐对混合工艺凝液进行分离并适当降温。

3 优化改进

装置深冷系统自投产运行以来,对工艺、设备、

仪表及操作等各方面均进行了多次优化,解决了诸多存在的运行瓶颈及生产异常。

3.1 对深冷系统冷量平衡的控制优化

粗合成气进入深冷系统中,经过主热换热器和主冷换热器从 10℃ 常温降至 -180℃ 低温后,进入后续各塔罐分离提纯。通过主冷换热器工艺气出口温度 TI601(见图 1 中)对阀门 HC653(见图 2 中)的调节控制,能够对深冷系统整体冷热平衡进行自动跟踪调整^[11]。

在冷箱前段 TSA 工艺造成冷箱进料流量及组分变化较大时,会对深冷系统的冷热平衡造成较大扰动,导致系统过热或过冷,严重时造成冷热不均、系统紊乱、产品不合格。因此增加了深冷进料负荷对 TC601 的温度前馈计算器(如图 3 所示),通过阀门的串级控制,对深冷系统冷量的增减进行前馈调整,降低了系统冷量不平衡的扰动。

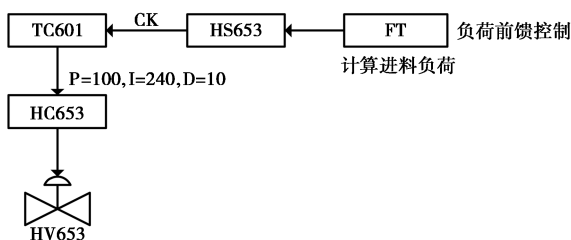


图 3 工艺气温度 TC601 深冷进料负荷前馈控制

3.2 对精馏塔进料、回流及再沸的控制优化

DA603 是深冷系统中对一氧化碳和甲烷进行最终分离的精馏塔,是整个深冷工艺中最为关键的设备。从一氧化碳与甲烷不同压力下的沸点可知(如表 3 所示),只有当精馏塔精确控制在 0.15~0.18 MPa、塔顶温度在 -182.4~-181.4℃、塔釜温度在 -149.0~-147.6℃ 时,才能有效分离 2 种物料。同时由于本装置的精馏塔采用同一股高压一氧化碳作为塔釜再沸加热热源和塔顶冷凝回流冷量(如图 4 所示),因此在对再沸及回流的控制调整上更为复杂。

表 3 一氧化碳与甲烷在不同压力下沸点 /℃

介质	压力	
	0.15 MPa	0.18 MPa
一氧化碳	-182.4	-181.4
甲烷	-149.0	-147.6

通过几年的摸索与探讨,对精馏塔各控制阀门控制参数进行了多次优化改进,使精馏塔在日常生产中对扰动能够有效自调^[12-14]。

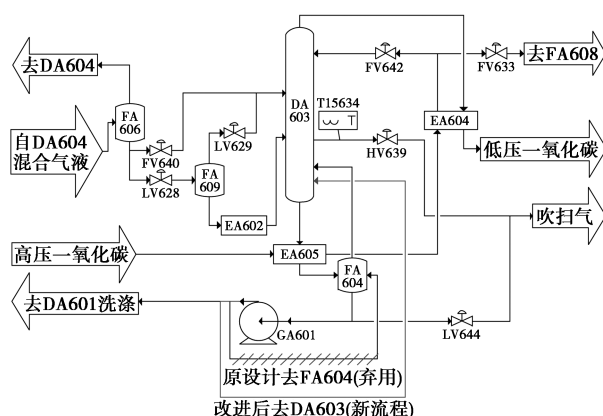


图 4 精馏塔 DA603 进出料及调节阀流程示意图

(1) 针对精馏塔 2 股进料流量变化造成精馏塔温度梯度大幅变化以致紊乱,对进料阀门 LV628 和 FV640 间增加比例控制器,设定比例调节为 1.000。

(2) 针对粗合成气进料中甲烷组分变化引起的精馏塔进料温度 T677 波动,对精馏塔回流调节阀 FV642 增加温度前馈控制器和进料一氧化碳组分前馈控制器,通过 2 个控制器间输出值的选择,计算调整回流阀 FV642 的开启度。

(3) 针对原设计精馏塔灵敏板温度控制器直接控制精馏塔再沸阀门无法稳定精馏塔正常生产,结合对精馏塔回流阀的调节方式,在同样增加了精馏塔进料温度前馈控制器的同时,又增加了进料甲烷组分前馈控制器,通过两者间输出值的选择,计算调整再沸阀 FV633 的开启度。

3.3 对甲烷泵回流流程的工艺优化

如图 4 所示,原设计甲烷泵回流进入再沸罐 FA604 中,高压液态甲烷快速闪蒸,部分甲烷气化,极易导致甲烷泵汽蚀、不上量,造成甲烷泵多次跳车^[15-16]。针对该现象,重新设计甲烷泵回流管线,新增甲烷泵出口至精馏塔下部流程,将高压液态甲烷直接送入 DA603 中下部,避免了对 FA604 罐中甲烷的影响,杜绝了甲烷泵汽蚀跳车的事件。

3.4 对冷箱开车积液操作的技术改进

本装置冷箱在开车阶段需要经过干燥、预冷、升压、进料积液、建立甲烷循环等多个步骤。其中在进料积液步骤,需要 28 h 方能完成,期间所产生的粗合成气直接送往火炬系统燃烧,造成较大的资源浪费。

通过对冷箱系统制冷原理、换热方式等的学习和探讨^[17-18],摸索出了一整套冷箱进料积液操作技术,将原有冷箱进料积液时间从 28 h 缩短为 16 h。通过该项操作技术,①提高了冷箱开车的平稳性;②避免了以往再开车阶段冷箱各塔塔顶阀门高压起

跳导致的冷箱损失;③避免了冷箱积液时发生换热器冻堵的现象^[19];④节约了开车阶段液氮的使用量;⑤大大缩短了积液时间。

通过该项操作技术在多次不同工况开车阶段的实践,能够有效降低装置开车期间的非正常排放及液氮使用量,有效节约效益 85 万元。

3.5 对甲烷泵径向轴承温度调控的设备改进

正常运行过程中,甲烷泵电机径向轴承处电机定子夏季温度为 100~110℃,无冷却,现场玻璃视镜处明显可见润滑油油珠,润滑脂运行出现发黑、发干现象。现场通过 SPM 冲击脉冲频谱仪对轴承冲击脉冲及润滑脂油膜检测,并依据检测结果及时补加润滑脂实现对轴承运行状态的一定改善。为了能够从根本上解决该问题,需要增设冷却源来降低甲烷泵电机径向轴承温度。

通过在甲烷泵出口增设一条 $\Phi 6$ mm 不锈钢冷却管线至电机腔体(如图 5 所示,其中粗线为新增自冷管线),通过截止阀控制液态甲烷流量,保证 TI15685 温度(径向轴承处电机定子温度)在 50℃ 左右,冷却后甲烷在压差作用下通过电机与机泵迷宫密封回流至泵体,实现循环冷却。

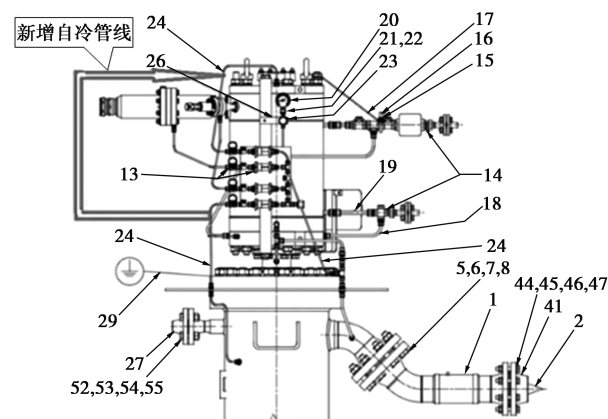


图 5 甲烷泵电机增设自冷管线示意图

3.6 产品纯度及配比的参数优化

由于现有原料天然气组分中氮含量高于原设计,使得经过深冷分离提纯后的产品一氧化碳中氮气组分较高^[20]。针对该问题,通过合理降低 DA604 脱氮塔塔压,调整脱氮塔再沸热源流量控制阀 FV623,在保证产品一氧化碳不过量损失的前提下进一步脱除氮气组分^[21]。

由于外部需求原因,产品 OXO 长期较低负荷外送,OXO 配比中氢气组分含量较高,无法有效保证 OXO 中氢气与一氧化碳的 1:1 配比。针对该问题,单独引一股来自一氧化碳压缩机的高压一氧化碳配

入 OXO 中,从而满足对一氧化碳组分含量的需求。

4 小结

深冷分离一氧化碳工艺在国内是一套技术理论先进、工艺条件复杂的低温提纯分离工艺。由于实际生产运行的不可预见性,对工艺的优化改进及操作工的掌握熟悉带来了一定的不便。通过对中国石化扬子石化芳烃厂一氧化碳装置深冷分离系统几年来运行问题及改进措施的总结分析,能够有效提升装置运行的平稳性和效益潜能,同时给国内同类装置的生产运行提供了极大的借鉴意义。

参考文献

- [1] 李国栋.低温甲烷洗工艺设计优化及节能研究[D].大连:大连理工大学化工学院,2014:6-11.
- [2] 徐颖.深冷净化工艺计算机模拟分析[D].大连:大连理工大学化工学院,2009:3-6.
- [3] 刘栓仪.天然气站区节流膨胀制冷工艺的论述与优化[J].化工管理,2014,(8):237.
- [4] 付清荣.三种不同绝热膨胀过程的分析与比较[J].伊犁师范学院学报,2006,9(3):55-57.
- [5] 胡新根,林娟娟.气体节流膨胀过程的热力学分析[J].大学化学,2015,30(4):74-77.
- [6] 祁亚玲,宋东辉,汪贵.膨胀制冷在天然气脱烃工艺中的应用[J].天然气与石油,2011,29(3):27-29.
- [7] 何坚.深度冷冻吸收制冷理论与实验研究[D].杭州:浙江大学,2004:29-47.
- [8] 江蓉.内压缩空分装置热力特征及动态过程研究[D].武汉:华中科技大学,2009:42-50.
- [9] 公茂琼,吴剑锋,胡勤国,等.一种新型压差控制自适应节流膨胀[J].天然气工业,2006,26(2):120-122.
- [10] 齐延峰.深冷多元混合工质制冷机中节流元件的工作特性研究[D].北京:中国科学院理化技术研究所,2004.
- [11] 刘刚.乙烯装置分离冷区系统影响乙烯收率的因素分析研究[D].兰州:兰州理工大学,2014:38-41.
- [12] 夏欣桐.分隔壁塔双效精馏系统大幅度变负荷控制策略研究[D].杭州:浙江大学,2012:66-80.
- [13] 沈之宇.小氮肥氨合成装置先进控制与优化研究与应用[D].合肥:中国科学技术大学,2006:71-93.
- [14] 潘向明.精馏过程系统控制的研究[D].沈阳:东北大学,2008:2-25.
- [15] 鲁小斌,张怀宇,杨森滔.基于 DCS 的 VCM 精馏控制系统设计与应用[J].化学工程与装备,2017(5):35-36.
- [16] 田彦彦,卢胜利,高庆云,等.基于 PCS7 的精馏控制系统设计[J].天津职业技术师范大学学报,2012,22(4):40-44.
- [17] 张永护,刘玉良,李宗辉.大型空分设备自动变负荷技术应用[J].深冷技术,2007,(5):25-29.
- [18] 吴钊.低温空分规整填料塔混合级模型建模研究[D].杭州:浙江大学,2013:40-53.
- [19] 韩宏茵.深冷翅片管气器管内相变换热研究[D].兰州:兰州理工大学,2012:11-26.
- [20] 朱鸿波.对转化炉出口温度控制系统优化改进的研究[D].银川:宁夏大学,2010:10-18.
- [21] 薄翠梅.过程控制系统的故障检测诊断与容错控制[D].南京:南京理工大学,2008:1-9. ■