

信息技术应用

基于 ProMax 的高含硫天然气脱硫装置模拟与优化

梁平¹, 宋冬寒^{1*}, 文明², 陈艺为¹, 胡连兴¹, 付显朝¹, 李梦莹¹, 陈晓宇¹

(1. 重庆科技学院石油与天然气工程学院, 重庆 401331;

2. 西南油气田分公司重庆气矿工艺研究所, 重庆 400021)

摘要:采用 ProMax 中 AmineSweetening-PR 物性模型对万州净化厂脱硫装置进行建模, 模拟原料气气质变化及胺液循环量、胺液质量分数等操作参数变化时净化情况。采用 spss 以净化效果和能耗为目标函数, 制定了 9 因素 3 水平正交试验表, 并对正交实验结果进行极差和方差分析, 找出各因素对原料气净化及能耗的影响强弱, 并提出净化效果最优运行方案。

关键词:天然气; 脱硫; 模拟; 正交实验; 优化

中图分类号: TE646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0202-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.043

Simulation and optimization of sweetening unit for high-sour natural gas based on ProMax

LIANG Ping¹, SONG Dong-han^{1*}, WEN Ming², CHEN Yi-wei¹, HU Lian-xing¹,
FU Xian-zhao¹, LI Meng-ying¹, CHEN Xiao-yu¹

(1. School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China;

2. Chongqing Technology Research Institute of Gas Field, PetroChina Southwest Oilfield & Gasfield Company, Chongqing 400021, China)

Abstract: Amine Sweetening-PR physical property model in ProMax is used to build a model for the gas sweetening unit of Wanzhou Purification Plant, which is used to simulate the purification situation of natural gas when operation parameters including the composition of crude natural gas, temperament, the circulation amount and concentration of amine solution are varied. Taking the purification effect and energy consumption as objective functions, a 9-factor 3 horizontal orthogonal test table based on spss software is also developed and the results of orthogonal test are analyzed by comparing the range and variance. Therefore the influences of various factors can be concluded and the optimal operating scheme is proposed.

Key words: natural gas; sweetening; simulation; orthogonal test; optimization

重庆天然气净化总厂万州分厂原料气 H₂S、CO₂ 含量分别达到 80、170 g/m³, 远超过其设计值, 导致处理量大幅下降。同时胺液酸气负荷高, 引起设备、管线腐蚀及氢脆和硫化物应力开裂^[1]。溶液降解产物黏度大, 引起胺液吸收塔和再生塔的发泡与拦液等现象, 严重影响脱硫系统的正常运行^[2]。

本文中利用 ProMax 对脱硫工艺过程进行模拟, 并进行模型核算, 分析酸气气质及工艺参数对净化

的影响, 结合 spss 制定了 9 因素 3 水平正交试验表, 并对其结果进行极差和方差分析, 找出各因素对原料气净化及能耗的影响强弱及净化效果最优运行方案, 为现场装置的生产运行提供理论依据。

1 万州分厂脱硫工艺现状

万州分厂脱硫装置工艺流程如图 1 所示, 原料气实际处理量约 160×10⁴ m³/d, 进装置温度 22.5℃、压力为 5.4 MPa, 原料气组成见表 1。

收稿日期: 2018-12-02; 修回日期: 2019-04-27

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201801511); 重庆科技学院研究生科技创新计划项目(YKJXC1720101)

作者简介: 梁平(1972-), 女, 博士, 教授, 从事油气集输与天然气处理教学及研究工作, xih99@163.com; 宋冬寒(1994-), 男, 硕士生, 研究方向为油气储运工程, 通讯联系人, 598096221@qq.com。

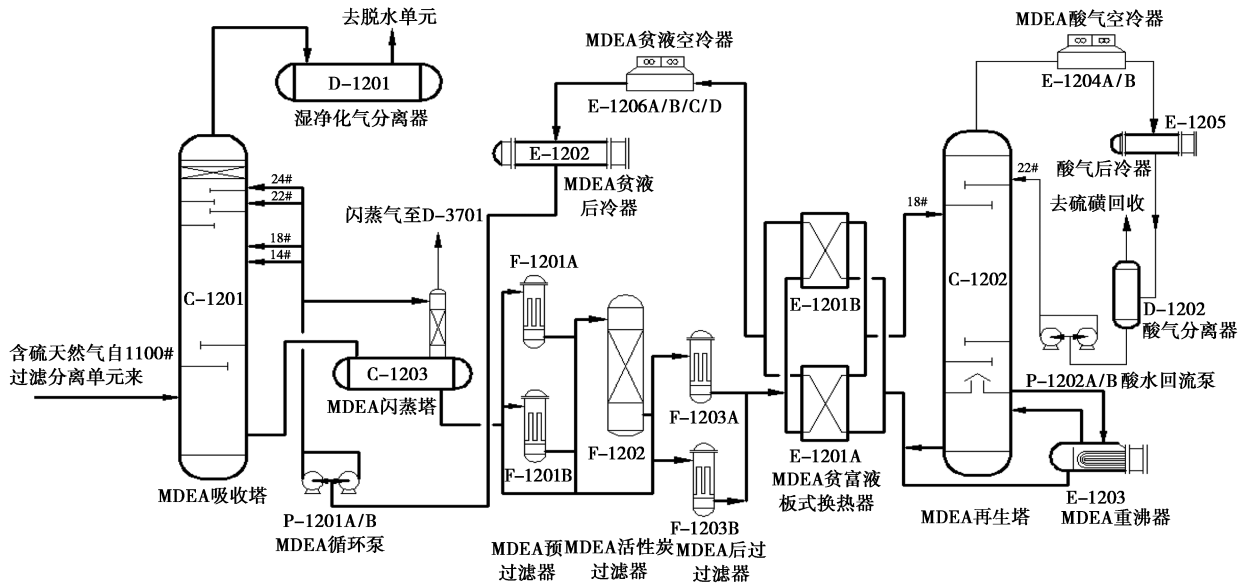


图1 万州分厂脱硫工艺流程

表1 原料气组成

组分	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S	CO ₂	N ₂
占比/%	84.51	0.09	5.85	9.19	0.36

2 脱硫工艺模型搭建与验证

结合万州分厂脱硫工艺,采用脱硫装置原料气组分各个设备的温度、压力等实际参数,选择 AmineSweetening-PR 物理模型对工艺进行模拟。将模拟结果与设计参数、运行参数进行对比分析,由表2可知脱硫单元中各关键物流的压力、温度及流量的模拟数据与运行数据比较吻合,相对误差 ≤33.3%,为后续净化厂适应性分析提供合理模拟模型。

表2 净化装置原始设计参数与工艺模拟参数

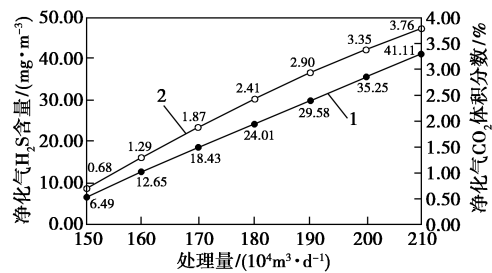
项目	设计值	运行值	模拟值	误差
原料气处理量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	200	158.7	158.7	0
原料气 H ₂ S 含量/(g·m ⁻³)	30~60	86.97	86.97	0
原料气 CO ₂ 含量/(g·m ⁻³)	50~100	166.89	166.89	0
胺液循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	65~140	140	139.53	0.34
贫液进泵温度/℃	≤40	36	36	0
闪蒸塔温度/℃	76	55	63.02	14.58
再生塔塔顶温度/℃	98~102	102	102.5	0.49
再生塔压差/kPa	≤20	15	10	33.3
净化气 H ₂ S 含量/(g·m ⁻³)	≤20	≤20	11.09	—
净化气 CO ₂ 含量/(g·m ⁻³)	≤3	≤3	1.21	—

3 模拟结果与分析

3.1 原料气条件对天然气净化效果影响分析

3.1.1 原料气处理量的影响

MDEA 脱硫过程为易发泡体系,生产操作时泛点率应控制在 60%以内。经模拟,原料气处理量达到 210×10⁴ m³/d 时吸收塔泛点率仍小于 60%;不同原料天然气处理量时,净化气中 H₂S、CO₂ 含量如图2所示,在目前气质条件下,原料气最大处理量为 172.5×10⁴ m³/d,净化气中 H₂S、CO₂ 含量能够满足气质要求。



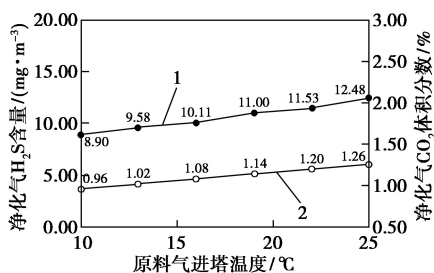
1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图2 处理量对脱硫脱碳效果的影响

3.1.2 原料气温度的影响

由图3可知,在原料气 CO₂ 为 120~180 g/m³ 时,原料气温度升高净化气 H₂S、CO₂ 含量增加,H₂S 含量为 12.48 mg/m³,CO₂ 体积分数为 1.26%,均达到净化标准。在动力学方面,温度升高将同时增加 H₂S 和 CO₂ 与 MDEA 的反应速率,促进酸气体的吸收;但在热力学方面,MDEA 溶液与 H₂S 和 CO₂ 间

为放热反应,温度升高,化学平衡常数减小,因此原料气的入塔温度越低越有利于酸性组分吸收^[3-4]。

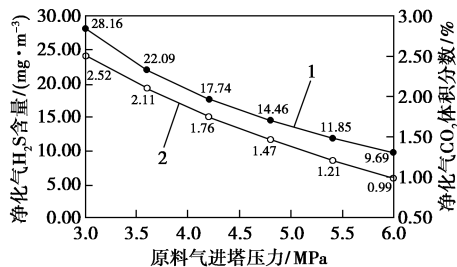


1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图 3 原料气进塔温度对脱硫效果的影响

3.1.3 原料气进塔压力的影响

由图 4 可知,原料气压力变化时净化气 H₂S 含量变化幅度较小,且压力小于 3.85 MPa 时,净化气不满足净化要求;CO₂ 体积分数由 2.52% 降至 0.99%,降幅较为明显。MDEA 吸收 H₂S 属于瞬间质子传递反应,化学吸收占主导,因此压力对 H₂S 的净化效果影响不明显;对 CO₂ 的吸收物理吸收占主导,同时存在化学吸收的过程。根据亨利定律,酸气分压与平衡溶解度成正比,总压越高,酸气分压也越高,吸收推动力增大,气体传质速率提高,溶液酸气负荷增大,因此原料气的净化效果变好^[5]。



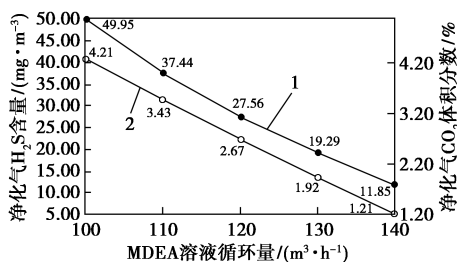
1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图 4 原料气进塔压力对脱硫效果的影响

3.2 操作条件对天然气净化效果影响分析

3.2.1 MDEA 溶液循环量的影响

溶液循环量增大,有利于酸气气体的脱除,但会增加操作费用;但溶液循环量过低,净化气的质量不合格。由图 5 可知,在此条件下,当胺液循环量小于



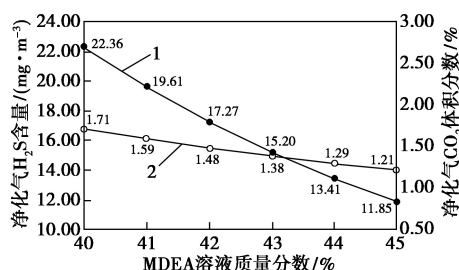
1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图 5 MDEA 溶液循环量对脱硫效果的影响

130 m³/h 时,净化气不能满足气质要求。

3.2.2 MDEA 溶液质量分数的影响

由于 MDEA 属于醇胺,具有碱性,溶液中 MDEA 质量分数增加,溶液碱性增强,净化气中 H₂S 和 CO₂ 含量都降低。由图 6 可知,胺液溶液质量分数小于 41% 时,净化气不能满足气质要求。但溶液质量分数提高后会导致溶液酸气负荷较高,加剧换热设备、管线腐蚀,溶液降解变质等问题。为防止腐蚀等问题,建议再生系统重沸器选用釜式结构,再生塔储液段材质选用复合材料,定期对脱硫单元进行化学清洗^[6]。

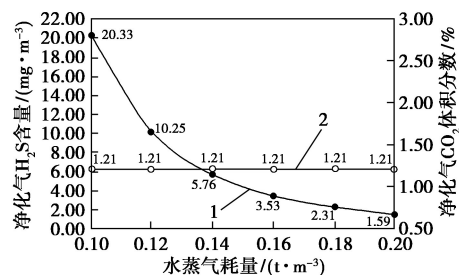


1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图 6 MDEA 溶液浓度对脱硫效果的影响

3.2.3 水蒸汽耗量的影响

MDEA 溶液再生既要保证 H₂S 和 CO₂ 从富液中彻底解吸,也要防止温度过高发生热裂解。而再生塔的热量主要靠重沸器加热。而且典型的脱硫装置操作成本中,富液再生消耗的能量要占成本的约 65%,因而再生条件的合理选择是节能的关键所在^[7]。由图 7 可知,增大水蒸汽的用量,净化气中 H₂S 的含量从 20.33 mg/m³ 降低至 2.31 mg/m³,CO₂ 体积分数基本无变化。在净化气质达标情况下,再生塔加热水蒸汽耗量应控制在 0.12~0.18 t/m³^[8]。



1—净化气 H₂S 含量;2—净化气 CO₂ 体积分数

图 7 水蒸汽耗量对脱硫效果的影响

4 装置工艺参数的优化

利用 SPSS 设计,以各个因素作为自变量,进行

正交实验,对实验结果进行方差分析、极差分析^[9]。通过各操作因素对原料气净化趋势图找出净化效果最优运行方案,为现场装置的生产运行提供理论依据。

4.1 正交实验设计

选择原料气处理量、H₂S 含量、CO₂ 含量、温度、压力、MDEA 溶液循环量、水蒸汽耗量及贫液进料位置为影响因素,设计正交试验并进行编码,如表 3 所示。

表 3 试验因素水平及编码

因素变量	编码	编码水平		
		1	2	3
处理量/(10 ⁴ m ³ ·d ⁻¹)	A	170	180	190
原料气 H ₂ S 含量/(g·m ⁻³)	B	80	90	100
原料气 CO ₂ 含量/(g·m ⁻³)	C	160	170	180
原料气进塔温度/°C	D	10	17.5	25
胺液循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	E	110	125	140
胺液质量分数/%	F	41	43	45
水蒸汽耗量/(t·m ⁻³)	G	0.14	0.16	0.18
贫液进料位置/层	H	18	22	24
原料气进塔压力/MPa	I	3.6	4.8	6

4.2 正交实验结果分析

通过 ProMax 模型进行模拟计算,正交实验结果见表 4,极差分析结果见表 5,方差分析见表 6、表 7。

表 4 试验设计与结果

序号	水平									净化气 H ₂ S 含量/(mg·m ⁻³)	能耗/kW
	A	B	C	D	E	F	G	H	I		
1	1	1	3	2	2	1	2	1	3	8.1525	7480.38
2	3	2	3	1	1	2	2	1	1	—	7126.73
3	2	2	3	2	1	1	3	2	2	20.6072	7532.41
4	2	2	2	3	2	1	1	2	1	29.2661	7804.80
5	3	1	2	1	3	3	1	2	3	10.9999	7036.80
6	2	3	2	1	1	3	3	1	1	21.3847	7619.58
7	1	3	2	2	1	2	1	2	2	29.3335	7209.58
8	2	1	2	2	3	2	2	3	1	7.7686	8209.36
9	3	2	2	2	2	2	3	1	3	12.0660	7532.53
10	3	3	3	2	3	1	1	3	1	—	7688.12
11	2	1	1	3	1	2	3	3	3	6.9333	7775.42
12	1	2	1	2	3	3	3	3	1	4.3191	8741.00
13	1	3	1	3	2	2	2	2	1	16.9561	8326.25
14	3	3	1	1	2	1	3	3	2	20.7027	7456.73

15	1	1	2	3	3	1	3	1	2	4.4993	8620.04
16	2	1	3	1	2	2	1	3	2	27.0133	7123.17
17	1	2	3	3	1	3	1	3	3	17.1496	7286.59
18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	14.1168	7203.11
19	3	1	1	2	1	3	2	2	2	12.7206	7287.12
20	1	3	3	1	3	2	3	2	3	8.2836	7557.17
21	3	2	1	3	3	2	1	1	2	22.5564	7203.11
22	2	3	1	2	2	3	1	1	3	22.9926	7238.88
23	1	2	2	1	2	3	2	3	2	8.1582	7579.78
24	3	3	2	3	1	1	2	3	3	—	—
25	2	3	3	3	3	3	2	1	2	16.5858	8237.61
26	3	1	3	3	2	3	3	2	1	7.6710	7767.88
27	2	2	1	1	3	1	2	2	3	7.1860	7549.02

表 5 极差分析表

指标	净化气 H ₂ S 含量/(mg·m ⁻³)				能耗/kW			
	k _{j1}	k _{j2}	k _{j3}	R _j	k _{j1}	k _{j2}	k _{j3}	R _j
	A	12.33	17.75	760.31	747.98	7778.2	7676.7	7244.9
B	11.10	26.86	752.43	741.33	7611.5	7595.1	7493.2	118.3
C	14.28	746.15	29.96	731.87	7642.3	7524.2	7533.3	118.1
D	26.48	17.97	745.94	727.97	7361.3	7657.7	7680.7	319.4
E	759.39	17.00	14.00	745.40	7238.4	7590.0	7871.4	633.0
F	748.90	27.93	13.55	735.35	7493.3	7562.6	7643.9	150.6
G	24.13	754.42	11.83	742.59	7310.5	7544.6	7844.8	534.3
H	26.98	15.89	747.52	731.62	7584.7	7563.5	7551.7	33.0
I	29.52	18.02	742.84	724.82	7831.9	7583.2	7284.7	547.2

表 6 净化气中 H₂S 含量方差分析表

	Ⅲ型平方和	Df	均方	F	Sig.
校正模型	1369.320a	18	76.073	8.226	0.014
截距	3696.157	1	3696.157	399.672	0.000
A	141.132	2	70.566	7.630	0.030
B	227.722	2	113.861	12.312	0.012
C	21.979	2	10.990	1.188	0.378
D	5.217	2	2.608	0.282	0.765
E	119.953	2	59.477	6.415	0.042
F	45.076	2	22.538	2.437	0.182
G	499.287	2	249.643	26.994	0.002
H	0.366	2	0.183	0.020	0.981
I	117.246	2	58.623	6.339	0.043
误差	46.240	5	9.248		
总计	6738.523	24			
校正的总计	1415.559	23			

注:R²=0.967(调整 R²=0.850)。

表 7 能耗方差分析表

	Ⅲ型平方和	Df	均方	F	Sig.
校正模型	5097204.465a	18	283178.026	7.703	0.005
截距	1.393E9	1	1.393E9	37897.587	0.000
A	556125.972	2	278062.986	7.564	0.018
B	11630.362	2	5815.181	0.158	0.857
C	94958.858	2	47479.429	1.292	0.333
D	911333.498	2	455666.749	12.396	0.005
E	896818.762	2	448409.381	12.198	0.005
F	40237.800	2	20118.900	0.547	0.601
G	1357988.921	2	678994.461	18.471	0.002
H	88615.106	2	44307.553	1.205	0.355
I	618351.814	2	309175.907	8.411	0.014
误差	257320.169	7	36760.024		
总计	1.516E9	26			
校正的总计	5354524.633	25			

注: $R^2=0.952$ (调整 $R^2=0.828$)。

通过方差分析,表 6、表 7 中 sig 皆小于 0.05,表明试验所选用模型为极显著具有统计学意义。该模型的修正决定系数 R^2 皆大于 0.95,试验误差较小,表明模型拟合较好,试验误差较小。

各参数对净化气中 H_2S 含量的影响显著性大小顺序为:水蒸汽耗量>原料气 H_2S 含量>处理量>胺液循环量>原料气进塔压力>胺液质量分数>原料气 CO_2 含量>原料气进塔温度>贫液进料位置。通过 sig 值比较,水蒸汽耗量、原料气 H_2S 含量、处理量、胺液循环量、原料气进塔压力对实验的结果影响非常显著。

各参数对能耗的影响显著性大小顺序为:水蒸汽耗量>胺液循环量、原料气进塔温度>原料气进塔压力>处理量>原料气 CO_2 含量>贫液进料位置>胺液质量分数>原料气 H_2S 含量。通过 sig 值比较,水蒸汽耗量、胺液循环量、原料气进塔温度对实验的结果影响都极显著。

4.3 净化效果最优运行方案确定

(1) 各操作因素对 H_2S 净化趋势图

根据表 5 分析得趋势图 8,通过对实验结果直观分析,最佳净化 H_2S 水平为原料气进塔温度 $17.5^\circ C$,胺液循环量 $140 m^3/h$,胺液质量分数 45%,水蒸汽耗量 $0.18 t/m^3$,贫液进料位置 22 层,原料气进塔压力 $4.8 MPa$ 。

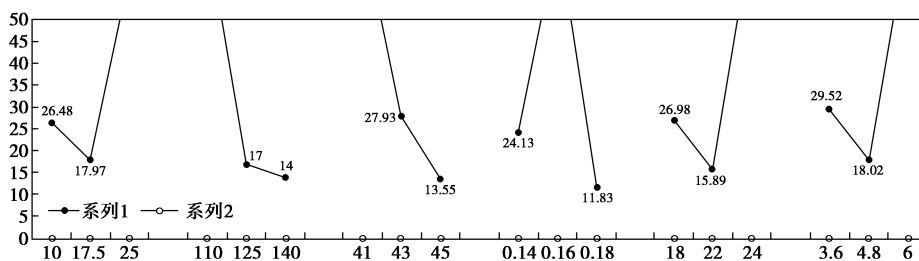


图 8 各操作因素对 H_2S 净化趋势图

(2) 各操作因素对能耗趋势图

根据表 5 分析得趋势图 9,通过对实验结果直观分析,能耗最低水平为原料气进塔温度 $10^\circ C$,胺

液循环量 $110 m^3/h$,胺液质量分数 41%,水蒸汽耗量 $0.14 t/m^3$,贫液进料位置 24 层,原料气进塔压力 $6 MPa$ 。

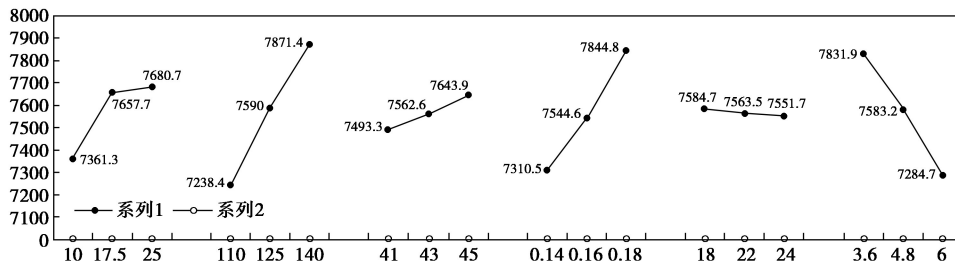


图 9 各操作因素对能耗趋势图

5 结论

(1) 借助 ProMax 软件模拟建立万州净化厂脱硫装置工艺模型,通过模拟参数与设计参数和实际运行参数对比,确定模型可靠性,可用于该净化厂脱硫工艺适应性分析。

(2) 基于 ProMax 软件对脱硫工艺的模拟,在净化气满足 GB 17820—2012 中二类商品气净化要求下,万州净化厂目前运行条件最大处理量为 $172.5 \times 10^4 m^3/d$ 。

(3) 通过方差分析,各参数对净化气中 H_2S 含
(下转第 208 页)

1 常规三塔顺序精馏流程

1.1 原料组成及产品要求

模拟计算以该多晶硅生产企业三氯氢硅精馏工段的现场数据作为模拟计算的集成基础。进料含有 B、P、Fe 等痕量杂质,但为了讨论方便,这里仅考虑二氯氢硅(DCS)、三氯氢硅(TCS)和四氯氢硅(STC)等主要组分。为了满足多晶硅最终产品质量要求,要求精制后的三氯氢硅质量分数(下同)大于 99.999 9%,DCS 小于 10×10^{-6} ,STC 小于 10×10^{-6} ,其他杂质微量元素为 10^{-9} 级。原料组成与产品要求如表 1 所示。

表 1 原料及产品分离要求

参数	进料	DCS 产品	TCS 产品	STC 产品
温度/°C	70	42	68	94
压力/MPa	0.3	0.25	0.2	0.2
流量/(kg·h ⁻¹)	5858.0	29.5	5762.0	66.47
质量分数				
DCS	0.005	0.99	$\leq 10 \times 10^{-6}$	—
TCS	0.984	0.01	≈ 1	≤ 0.01
STC	0.011		$\leq 10 \times 10^{-6}$	0.99

1.2 常规三塔顺序精馏流程模拟结果

该生产企业的现场流程为常规三塔顺序精馏流程,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,原料首先进入脱轻塔 C1,脱轻塔 C1 为一常规精馏塔,塔顶设置全凝器,由全凝器冷凝下来的液相主要为二氯氢硅及低沸物,部分作为脱轻塔的回流返回脱轻塔顶部,部分作为 DCS

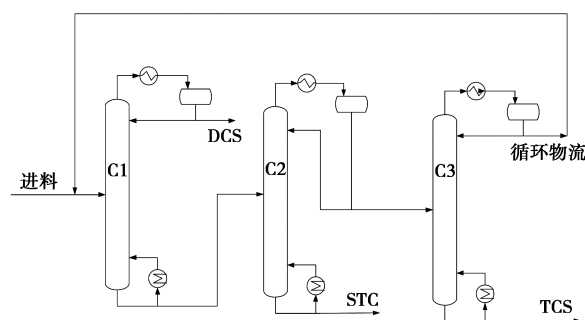


图 1 常规顺序分离流程示意图

产品采出;脱轻塔 C1 的塔釜产品进入到脱重塔 C2。脱重塔 C2 塔顶采出较高纯度的三氯氢硅送至次脱轻塔 C3,塔釜采出产品 STC 和高沸物。塔 C3 塔底采出高纯 TCS 产品,塔顶产品循环至脱轻塔 C1。

根据进料条件和产品要求,模拟计算得到了较为优化的常规流程工艺数据,结果如表 2 所示。

表 2 常规顺序分离流程中精馏塔的设备参数及能耗

参数	C1	C2	C3
进料流量/(kg·h ⁻¹)	5858.00	5851.76	5785.29
循环进料/(kg·h ⁻¹)	23.29	—	—
塔顶采出/(kg·h ⁻¹)	29.53	5785.29	23.29
塔釜采出/(kg·h ⁻¹)	5851.76	66.47	5762.00
塔顶温度/°C	46.80	67.15	54.38
塔釜温度/°C	76.16	98.83	70.68
塔顶压力/MPa	0.25	0.20	0.20
塔釜压力/MPa	0.28	0.23	0.23
冷凝器/kW	251.81	691.04	435.78
再沸器/kW	248.61	674.04	440.59

(上接第 206 页)

量的影响显著性大小顺序为:水蒸汽耗量>原料气 H₂S 含量>处理量>胺液循环量>原料气进塔压力>胺液质量分数>原料气 CO₂ 含量>原料气进塔温度>贫液进料位置。

(4) 利用 spss 完成极差分析,最终确定对 H₂S 净化效果最优运行方案为原料气进塔温度 17.5°C,胺液循环量 140 m³/h,胺液质量分数 45%,水蒸汽耗量 0.18 t/m³,贫液进料位置 22 层,原料气进塔压力 4.8 MPa。能耗最低运行方案为原料气进塔温度 10°C,胺液循环量 110 m³/h,胺液质量分数 41%,水蒸汽耗量 0.14 t/m³,贫液进料位置 24 层,原料气进塔压力 6 MPa。

参考文献

[1] 汪瑾,李珍,范峥,等.天然气脱硫装置的系统模拟与优化[J].化

学工程,2013,41(1):74-78.

- [2] 范峥,刘向迎,黄凤林,等.天然气中酸性组分含量升高的脱硫系统优化研究[J].石油与天然气化工,2014,43(5):467-471,477.
- [3] 陈庚良,李劲.天然气脱硫脱碳工艺的选择[J].天然气与石油,2014,32(6):29-34.
- [4] Chunxi L, Fürst W. Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state[J]. 2000,55(15):2975-2988.
- [5] 邱奎,吴基荣,雷文权,等.高含硫天然气脱硫装置操作条件的优化[J].石油化工,2013,42(2):166-174.
- [6] 夏勇,钟伟,张超,等.天然气脱硫脱碳装置优化改造运行效果分析[J].石油与天然气化工,2013,42(4):353-360.
- [7] 王治红,商丽,夏勇,等.净化厂脱除 H₂S 的工艺模拟与优化[J].现代化工,2017,37(3):191-195.
- [8] 诸林.天然气加工工程[M].2 版.北京:石油工业出版社,2008.
- [9] 姚淑鹏,李玉星,王武昌,等.立管内水合物浆液流动特性及正交实验研究[J].石油化工,2018,47(6):568-574. ■