

含硫废气生产二甲基硫醚节能优化模拟

吕燕根^{1*}, 潘建国², 邱挺²

(1.福州大学至诚学院,福建福州 350002; 2.福州大学石油化工学院,福建福州 350108)

摘要:为了进一步提高流程经济性,利用 Aspen Plus 和 Aspen Energy Analyzer 软件对含硫废气生产二甲基硫醚工艺进行了模拟和能效集成优化,得到优化结果:最小传热温差为 13℃;夹点热端温度为 77.2℃,冷端温度为 54.2℃;优化后整个工艺流程热公用工程能耗下降 85.9%,冷公用工程能耗下降 63.1%。模拟及优化结果表明,此工艺具有良好的经济效益与环境效益,可为含硫烟气资源化处理生产提供理论指导。

关键词:含硫废气;二甲基硫醚;Aspen Energy Analyzer;能效集成优化

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0221-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.047

Energy-saving optimization and simulation of dimethyl sulfide production from sulfur-containing waste gas

LV Yan-gen^{1*}, PAN Jian-guo², QIU Ting²

(1.Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2.College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract:To further improve process economy, Aspen Plus and Aspen Energy Analyzer are used to perform simulation and energy efficiency integration optimization on the process for production of dimethyl sulfide from sulfur-containing waste gas. The optimization results are gained as follows: the minimum heat transfer temperature difference is 13℃; the hot and cold end temperatures of pinch are 77.2℃ and 54.2℃, respectively. After optimization, the energy consumption of the hot utility of the whole process decreases by 85.9% and that of cold utility decreases by 63.1%. The simulation and optimization results show that the process has good economy and environmental benefits, and the optimization can provide theoretical guidance for the treatment of sulfur-containing flue gas.

Key words: sulfur-containing waste gas; dimethyl sulfide; Aspen Energy Analyzer; optimization of energy efficiency integration

中国天然硫资源匮乏,大部分需求通过进口来满足,还有 1/3 来源于含硫天然气、含硫炼厂气、高硫燃煤烟气、高硫原油中得到的回收硫^[1]。而如今工业发达,工业废气中的二氧化硫、硫化氢又恰是大气污染的源头之一,在废气排放之前将其回收,也成为了回收硫的主要形式。目前含硫尾气的处理主要有 3 个方向,分别为硫化氢尾气焚烧、硫磺回收、硫化氢提纯利用^[2]。

二甲基硫醚是一种重要的化工原料,是制备二甲基亚砜的中间原料,广泛用于医药、农药、电子材料、石油化工和碳纤维领域^[3]。目前,二甲基硫醚主要通过硫化氢或二硫化碳为原料制备,国内外大多采用二硫化碳法合成二甲基硫醚,但成本较高^[4-6]。通过大量的工艺论证,本课题创新性地使

用工业废气如电厂尾气和石化炼厂气经过除尘、脱销、脱碳后作为原料生产二甲基硫醚。本课题采用 Aspen Plus 对此工艺进行模拟,并使用 Aspen Energy Analyzer 对整个工艺进行换热网络优化设计,实现了硫资源的再利用,为工艺的工业化提供参考。

1 工艺流程模拟

来自电厂或石化炼厂气的含硫废气,经过除尘、脱销、脱碳预处理后进入制硫磺工段。废气经过变压吸附除去二氧化碳,再通入绝热径向移动床反应器,与碳基还原剂 CH₄ 发生还原反应,生成单质硫和二氧化碳^[7-8];反应气经过气液分离器、闪蒸罐去除 CO₂、H₂O,精制后的 S 蒸气进入硫化氢工段。S

收稿日期:2018-12-20;修回日期:2019-06-07

基金项目:福建省教育厅教改项目(JZ1647);福建省教育厅教育科研项目(JT180809)

作者简介:吕燕根(1982-),女,硕士,讲师,研究方向为传质与分离,通讯联系人,94466151@qq.com。

蒸气与氢气混合进入多段固定床反应器,生成含硫化氢的反应气^[9],反应气经过硫磺捕集器得到精制后的硫化氢。将硫化氢和甲醇在一定量 N_2 、水蒸汽作为稀释剂的条件下反应器得到主产品二甲基硫醚和副产品甲硫醇^[3]。若想得到高质量分数的二甲基硫醚,可再将二甲基硫醚混合气通入精馏塔进行精制,最终可以获得质量分数为 99% 以上的二甲基硫醚。

党的十八大明确提出“推动能源生产和消费革命,控制能源消费总量,加强节能降耗”^[10],控制能源消费总量是中国经济社会可持续发展的客观需求^[11],这对化工行业能源利用提出了较高的要求。换热网络进行能效集成优化是提高化工过程工程能量利用效率和经济效益的重要手段,是工业节能的重要途径^[12]。

从二甲基硫醚生产流程可以看出,各反应均需维持在较高的温度,而后续的分馏提纯温度均较低,因此,流程中间采用了大量的换热器,换热网络比较复杂。为了进一步提高经济效益,势必要对此工艺流程进行能效集成优化。

2 换热网络优化设计

2.1 物流数据提取

为了后续对工艺进行优化,需要通过上述流程模拟获得相应数据^[13],主要有各冷、热流股的初始温度、最终温度、流股不同温度下的比热(或温度区间内的平均比热)以及换热量。对从 Aspen Plus 中获得的数据必须进行校正,使得所有数据具有一致性^[14],选取 T101 塔釜再沸器为例,采用 HeatX 换热模型,如图 1 所示,热物流为蒸汽(STEAMIN-OUT),冷物流为塔釜液(RESIDUEI-O),物性方法选择基于非随机两相模型和 RK 方程的 NRTL-RK 方法,模拟结果与 Aspen Energy Analyzer 获得的数据基本一致,因此表明应用 Aspen Plus 软件的可行性,导出的详细数据见表 1。

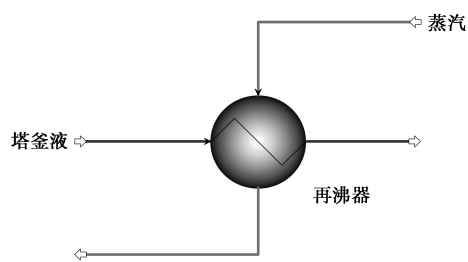


图 1 T101 塔釜再沸器 Aspen 模拟模型

表 1 工艺物流数据提取

物流	进口温度 $T_s/^\circ\text{C}$	出口温度 $T_r/^\circ\text{C}$	热容流率 $C_p/(\text{kJ}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	换热量 $Q/(\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1})$
H1	300.0	299.5	8610824.3	4305412.2
H2	300.0	0.0	34655.2	10396547.2
H3	139.1	115.3	20888.8	497351.6
H4	132.2	131.7	28385.4	1419346.2
H5	85.9	85.7	783262.1	199357.2
H6	72.1	61.3	13488.4	144563.1
H7	35.2	34.7	22758.2	705069.2
H8	33.2	29.5	204124.7	749772.8
H9	30.3	7.0	16091.9	375028.2
H10	29.1	17.3	8031.6	94136.4
H11	26.8	10.0	9463.5	158592.1
H12	0.0	-30.0	4727.3	141818.9
H13	-16.2	-16.3	327453.3	1395945.9
H14	-30.0	-30.5	157659.4	78829.7
C1	96.2	300.0	11433.7	2330569.5
C2	172.7	173.5	904205.3	735527.6
C3	138.0	142.6	687240.7	3210783.1
C4	99.6	100.1	5918506.1	2959523.1
C5	90.2	91.3	129058.8	142764.0
C6	25.0	90.0	4738.8	308019.8
C7	86.0	86.2	6014405.3	457905.4
C8	64.5	76.6	245747.1	2981659.8
C9	-0.9	70.0	9463.5	158592.1
C10	34.7	35.2	57621.8	288106.9
C11	0.7	14.3	71612.8	978797.8

2.2 最小传热温差的确定

在设计换热网络时, ΔT_{\min} 的选择与换热网络的操作及设备成本有直接关系。由图 2 可以发现,热公用工程和冷公用工程都随 ΔT_{\min} 的增大而增大,而且二者用量平行增加。对于设备费用而言, ΔT_{\min} 存在一个最佳值,当 ΔT_{\min} 增加时,夹点处换热器面积减少,设备投资费用也迅速下降,但是超过最低值

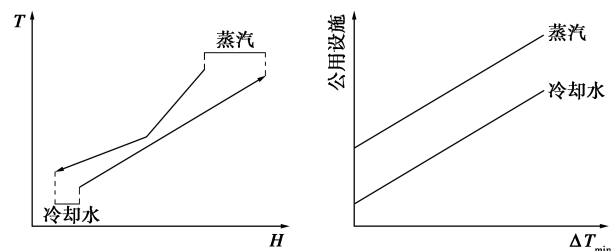


图 2 热回收网络公用工程成本与最小传热温差(ΔT_{\min})的关系图

后,由于外加热、冷却单元数增加,设备投资费用又开始增加。在夹点理论中, ΔT_{\min} 通常在 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 内选择^[15],利用 Aspen Energy Analyzer 确定最小传热温差为 13°C ,最小传热温差与每秒运行总成本关系如图3所示。

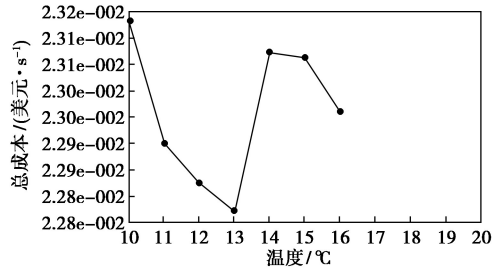


图3 总成本与 ΔT_{\min} 的关系图

2.3 夹点的确定

1983年 Linnhoff 和 Hindmarsh 提出夹点概念^[16]。在使用夹点对换热网络进行设计时, Linnhoff 等^[17]以热力学为基础提出3条原则^[18]: ①夹点处不能有热量通过;②夹点上方只能有公用工程加热;③夹点下方只能有公用工程冷却。

Tjoe 等^[19]首次提出基于夹点技术的换热网络改造优化方法;魏关锋等^[20]采用遗传/模拟退火算法,通过建立符合过程工程实际的换热网络模型对其进行综合优化。如今,夹点技术已经被广泛应用于多个生产领域,产生了巨大的经济效益^[21-23]。

通过 Aspen Energy Analyzer 绘制出本流程的温焓图和总组合曲线图,如图4、图5所示。

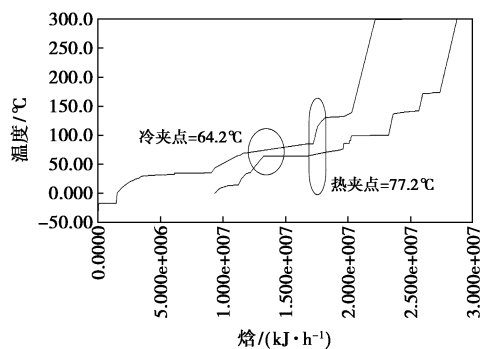


图4 物流温焓图

从图4可以看出,系统在较大的焓值区间有很好的换热潜力,这部分焓值可以加以利用。从图5可以明白不同温位流股的焓分布,在接下来的优化设计中可以更合理地配置公用工程。最终,通过软件可确定出夹点温度:冷端 64.2°C ,热端 77.2°C 。

在确定夹点温度和公用工程后,可进行物流之

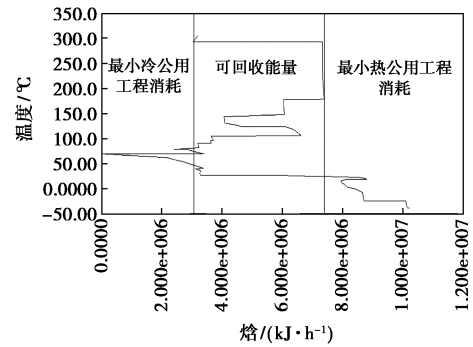


图5 总组合曲线图

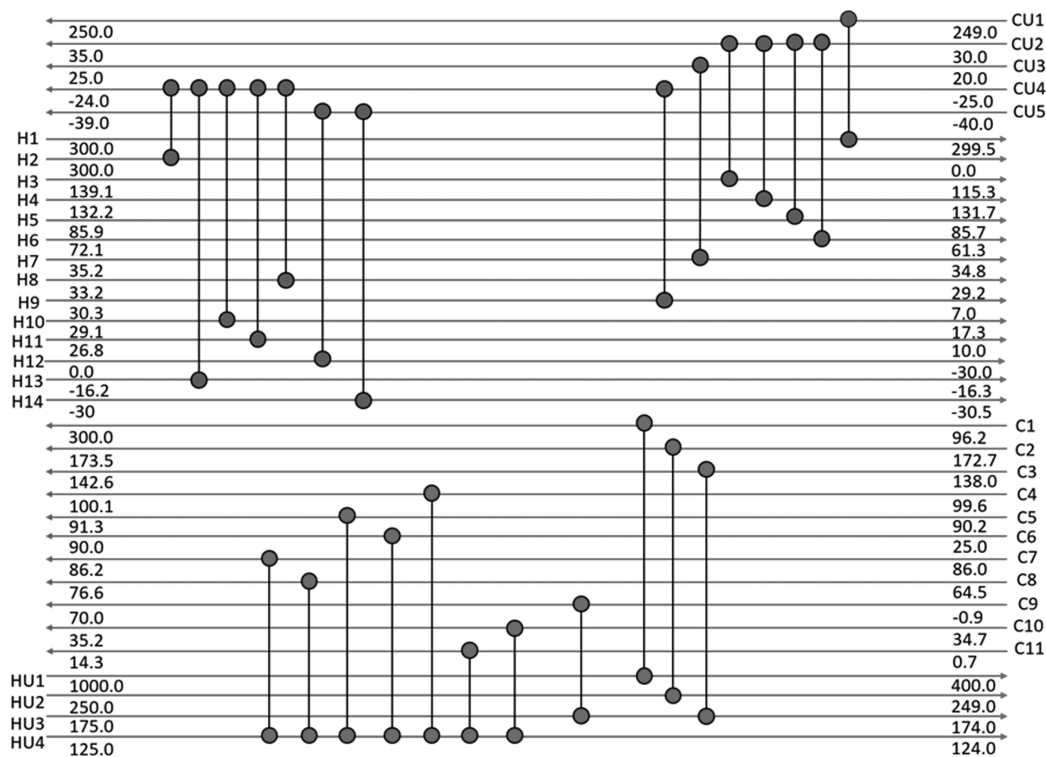
间的换热匹配,根据夹点原理,系统可以实现最大程度的热量集成。综合考虑系统中物流换热潜力、物流性质、物流输送,即可进行物流之间的换热匹配,在物流间的换热设计过程中,还需要考虑设备个数,以及由于换热面积所产生的设备投资费用。

2.4 换热网络优化

基于换热网络设计规则,结合工程实际如实际传热温差、系统流股换热距离长短等,进行换热网络设计^[24]。在设计完所有的物流间换热后,其余的物流换热则通过冷热公用工程实现,进而完成整个系统的全部换热。针对相同的换热目标,可以设计出不同的换热方案,在设计合理的前提下,为了减少有效能的损失,合成最大热回收量,以最小设备数、最小换热面积、最小操作费用为目标,进行不同方案的筛选和优化。本流程原换热方案如图6所示。

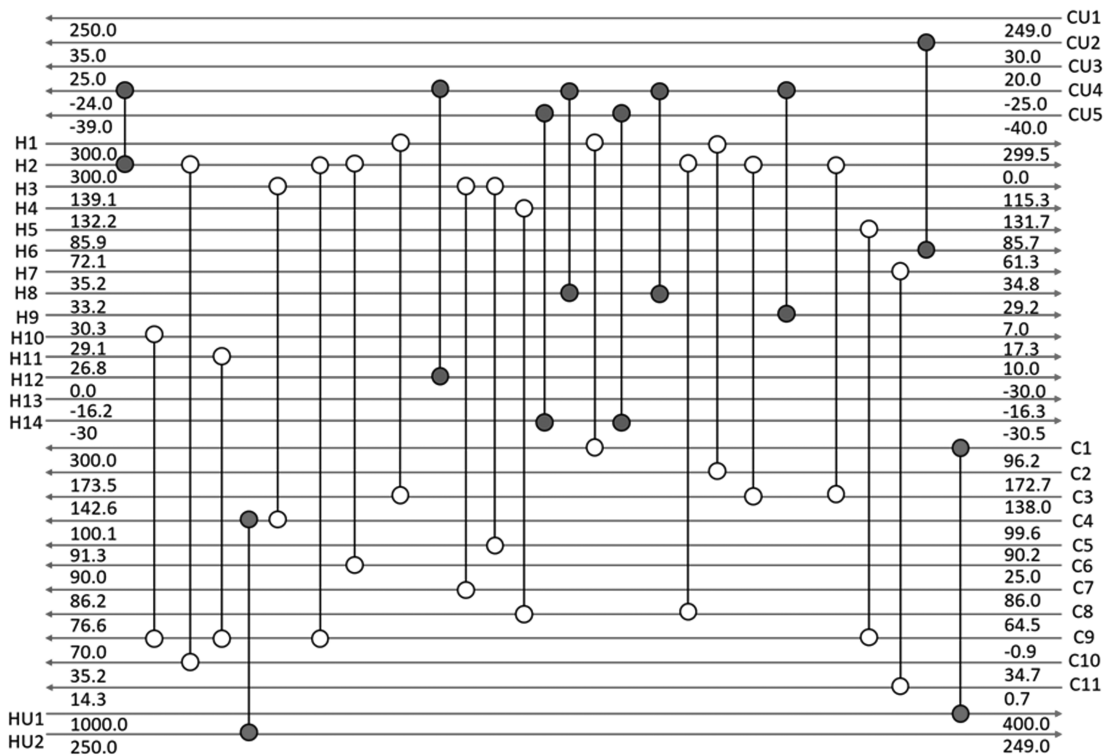
未优化冷端夹点为 64.2°C ,热端夹点为 77.2°C ,换热网络存在多处违反夹点设计及改造基本原则,例如从R101反应器,温度为 300.0°C 位于夹点之上,从反应器出来的物料需经过多级闪蒸分离出其中的氮气,F101为1级闪蒸罐,温度为 0.0°C 位于夹点之下,却直接用液氨进行冷却,造成了能量的损失,并且还增加了公用工程的消耗,增大了换热面积,提高了设备费用和操作费用,因此需要对此换热网络进行改造。

针对换热网络的不合理进行优化,去除违反夹点设计和能量利用不合理的换热位置。例如针对从R101反应器出来的产物所带的热量进行充分的利用。首先将其给T103塔釜再沸器进行加热,加热完之后仍具有相当可观的能量,再将其分别给T105、T107塔釜再沸器进行加热,之后再利用冷冻水对其进行冷却通入F101闪蒸罐中,对高品位的能量进行了充分利用。优化后的换热网络方案如图7所示。



CU、HU—冷、热公用工程；C、U—冷、热物流；流股线下数值为温度，℃

图 6 原换热匹配方案



CU、HU—冷、热公用工程；C、U—冷、热物流；流股线下数值为温度，℃

图 7 优化后的换热匹配方案

2.5 节能计算

将初始换热网络的耗能与优化后的换热网络耗

能进行对比分析，如表 2 所示。

从表 2 可以看出，整个工艺流程在进行换热优

表2 公用工程节能信息 kJ/h

项目	热公用工程	冷公用工程
优化前	1.947×10 ⁷	2.652×10 ⁷
优化后	2.742×10 ⁶	9.789×10 ⁶

化设计后,耗能大大降低,热公用工程下降了85.9%,冷公用工程下降了63.1%。

从表3可以看出,优化后换热面积增加了1 211 m²,总换热器增加了1台,但总费用却降低了39.8%。主要原因是经过优化大大降低了公用工程的消耗,整个工艺的经济性得到较大提高。

表3 换热网络经济信息

项目	优化前	优化后
换热面积/m ²	1114	2325
换热器个数	26	27
总费用/(美元·s ⁻¹)	3.023×10 ⁻²	1.820×10 ⁻²

3 结论

利用 Aspen Plus 和 Aspen Energy Analyzer 软件对甲醇法制二甲基硫醚工艺进行了模拟和换热网络优化,采用最小传热温差法和夹点技术,得到了最小传热温差、夹点以及一系列的换热数据,结论如下。

(1) 根据总成本和最小传热温差关系图确定本工艺流程最小传热温差为13℃。

(2) 根据温焓图和总组合曲线图确定本工艺流程的夹点温度:热端温度77.2℃,冷端温度54.2℃。

(3) 根据夹点温度、最小传热温差对整个流程进行换热网络设计,与原匹配方案相比,优化后整个工艺流程热公用工程能耗下降85.9%,冷公用工程能耗下降63.1%,增加了1台换热设备,总费用降低了39.8%。

参考文献

[1] 赵明,陈春琳,高鹏,等.我国硫资源供需状况及需求预测[J].化工矿产地质,2014,36(3):173-181.

[2] 张宏,李望,赵和平,等.以废气中的硫化氢开发含硫化学品的研究进展[J].化工进展,2017,(10):3832-3849.

[3] 关莉莉,汪颖,慕旭宏,等.一种二甲基硫醚的制备方法:CN,201410129629.6[P].2014-04-01.

[4] 杨义谟.二甲基硫醚的合成[J].辽宁化工,1998,(4):223-225.

[5] 李海城,卞贺,张士国,等.甲硫醇、二甲基硫醚、噻吩与过氧乙酸气相反应机理的理论研究[J].计算机与应用化学,2014,31(12):1547-1551.

[6] 孟菊英,吴昊,王彦,等.用甲基硫酸钠废渣制备二甲基硫醚[J].化工环保,2006,26(4):315-317.

[7] 赵均瑞,徐红喜,师明中,等.一种从烟气回收二氧化硫的方法:CN,201710801366.2[P].2017-09-07.

[8] 菲卫兵,纪罗军.二氧化硫制硫磺技术研究及进展[J].硫酸工业,2015,(4):1-6.

[9] 李天文,刘坤,尚念刚,等.一种硫化氢的制备方法:CN,201110343178.2[P].2011-11-03.

[10] 天工.中国能源消费总量持续走高[J].天然气工业,2016,36(5):30.

[11] 戴彦德,吕斌,冯超.“十三五”中国能源消费总量控制与节能[J].北京理工大学学报:社会科学版,2015,17(1):1-7.

[12] 王扬威,陈华泽,叶长桑,等.基于夹点技术的环氧丙烷工艺系统换热网络优化方法[J].过程工程学报,2015,15(6):1049-1056.

[13] 于博.煤焦油蒸馏换热网络的优化[D].大连:大连理工大学,2014.

[14] 伊恩 C,肯普.能量的有效利用-夹点分析与过程集成[M].项曙光,贾小平,夏力,译.北京:化学工业出版社,2010:35-70.

[15] 薛建良,沈潺潺,李石,等.基于最佳 ΔT_{min} 的催化裂化装置低温余热回收网络设计[J].现代化工,2011,31(11):82-85.

[16] Zhu X X, O'neill B K, Roach J R, et al. A new method for heat exchanger network synthesis using area targeting procedures[J]. Computers & Chemical Engineering, 1995, 19(2):197-222.

[17] Linnhoff B, Hindmarsh. The pinch design method for heat exchanger networks[J]. Chemical Engineering Science, 1983, 38(5):745-763.

[18] 董其伍,刘敏珊,谢伟.换热网络优化设计的研究进展[J].能源工程,2005,(6):15-19.

[19] Tjoe T N, Linnhoff B. Using pinch technology for process retrofit[J]. Chem Eng, 1986, 93(8):47-60.

[20] 魏关锋,钱宇,姚平经.多流股换热器网络综合方法在原油预热系统中的应用[J].过程工程学报,2007,7(3):566-573.

[21] Alves J J, Towler G P. Analysis of refinery hydrogen distribution systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(23):5759-5769.

[22] Tan Y L, Manan Z A, Foo D C Y. Retrofit of water network with regeneration using water pinch analysis[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2007, 85(4):305-317.

[23] Sun Y Z, Xiao F. Heat integration of equipments with different operating conditions[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(5):843-848.

[24] 罗祖云,钟梦君,李炎,等.丙烷脱氢制丙烯工艺的流程模拟及换热网络的优化设计[J].安徽化工,2017,43(3):64-66. ■