

工业技术

常温进料液氮洗工艺的开发与应用

尤杨,李燕,张述伟*

(大连理工大学化工学院,辽宁大连116024)

摘要:针对某厂液氮洗工艺进行改造,进行常温进料,突破原料气来自低温甲醇洗的限制。提出了3种改良方案,分别为减少板翅式换热器数量(方案I、II)和增设甲烷回收装置(方案III),以达到与甲醇洗工艺解耦、节约设备成本、提高经济效益等目的。使用Aspen Plus和Aspen Process Economic Analyzer软件进行模拟优化,结果显示,常温进料液氮洗工艺及其改良方案均符合工艺要求,方案I可节约成本达45.78%,方案III可回收甲烷达99.16%,为常温进料液氮洗工艺在实际生产中应用指明方向,为优化工艺设计、节约设备成本、提高经济效益提供理论指导。

关键词:液氮洗;合成氨;板翅式换热器;甲烷分离;过程模拟

中图分类号:TQ113.26

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0211-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.042

Development and application of normal temperature feed liquid nitrogen washing process

YOU Yang, LI Yan, ZHANG Shu-wei*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The liquid nitrogen washing process in a certain plant has been reformed with feeding at normal temperature to break through the limitation of feed gas from low temperature methanol washing. Three improvement schemes are put forward, namely, reducing the number of plate fin heat exchangers (scheme I and II) and adding methane recovery unit (scheme III), so as to achieve the purpose of uncoupling with methanol washing process, saving equipment cost and improving economic benefits. Aspen Plus software and Aspen Process Economic Analyzer software are utilized to simulate and optimize the process. The results show that the normal temperature feeding-liquid nitrogen washing process and its improved schemes all meet the process requirements. The cost can be saved by 45.78% in scheme I, and methane can be recovered by 99.16% in scheme III. It gives the direction for the application of normal temperature feeding-liquid nitrogen washing process in actual production, and provides theoretical guidance for optimizing process design, saving equipment cost and improving economic benefits.

Key words: liquid nitrogen washing; synthetic ammonia; plate-fin heat exchanger; methane recovery; process simulation

合成氨工业中原料气经气化、变换、脱硫、脱碳工序后,除了含有 H_2 与 N_2 外,还含有少量的 CO 、 Ar 、 CH_4 、 CO_2 、 CH_3OH 等气体。其中,含氧化物是氨合成催化剂的毒物^[1], CO_2 与 CH_3OH 分别为酸性气体和极性较强的有机醇,这2种物质都很容易从原料气中脱除出去。而 CO 既不是酸性物质,也不是碱性物质,在各种溶液中的溶解度很小,很难从原料气中去除^[2]。

液氮洗涤法是合成氨工业中脱除原料气中 CO 最常见的物理方法,即在 $-189.0^\circ C$ 低温条件下^[3],以液氮为吸收剂吸收与氮沸点接近的 CO 、 Ar 、 CH_4 的方法^[4-5],具有流程简单、便于管理且气体净化度

高、动力消耗低等优点^[6-7]。国内液氮洗工艺的原料气基本是以低温的形式来自低温甲醇洗,同时返还甲醇洗基本等温位、等冷量的氨合成气以保持冷量平衡,因此二者无法单独运行,操作及设计互相受限。

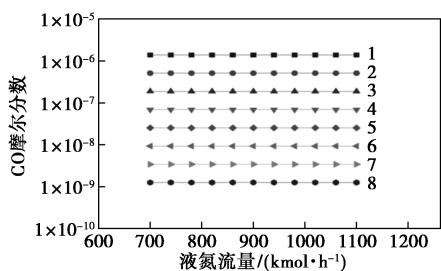
本文中针对常温进料液氮洗工艺展开研究,选择合适的物性方法和单元操作模块对工艺流程进行模拟,使得产品满足工艺要求,以解除液氮洗工艺原料气只能来自甲醇洗工艺的局限,为液氮洗工艺的开发应用提供一种新思路。同时,在此模拟的基础上提出优化方案,为常温进料液氮洗工艺优化工艺设计、节约设备成本、提高经济效益提供理论指导。

收稿日期:2021-04-05;修回日期:2022-01-10

基金项目:国家自然科学基金重点项目(81530100)

作者简介:尤杨(1995-),女,硕士生;张述伟(1963-),男,硕士,教授,研究方向为化工过程模拟与优化,通讯联系人,zswei@dlut.edu.cn。

由于液氮洗涤塔 T1 的塔板数和洗涤用的液氮量对原料气中 CO 的含量影响较大,为了确定最优的塔板数及液氮量,现以液氮量作为采集变量,液氮洗涤塔 T1 的塔板数作为参变量,CO 摩尔分数为目标变量,对液氮洗涤塔 T1 进行灵敏度分析,以确定最终的理论塔板数。灵敏度分析结果如图 3 所示。



1—10;2—11;3—12;4—13;5—14;6—15;7—16;8—17

图 3 CO 摩尔分数与液氮量关系

由图 3 可知,随着液氮洗涤塔 T1 理论塔板数增加,塔顶净化气中 CO 摩尔分数逐渐降低,洗涤效果越来越好;塔顶净化气中 CO 摩尔分数不随液氮流量发生变化。本实验中,液氮洗涤塔 T1 采用 15 块塔板,洗涤氮流量为 700 kmol/h。

2.2 模拟结果

使用 Aspen Plus 建立如图 1 所示模型,模拟结果如表 3 所示,常温进料液氮洗工艺中,液氮洗涤塔 T1 顶部净化气中 CO 摩尔分数为 9.30×10^{-9} ,小于 1×10^{-6} ,满足净化要求;氢气回收率为 98.74%,大于 95%;板翅式换热器的冷端温差均大于 1.5℃,留有足够的温差推动力,满足工艺要求,可以进一步用于改良方案分析。

表 3 常温进料液氮洗工艺及其改良方案模拟结果

工艺流程	净化气中 CO 摩尔分数	H ₂ 回收率/%	换热器 E1 冷端温差/℃	换热器 E2 冷端温差/℃	换热器 E3 冷端温差/℃
原常温进料液氮洗工艺	9.30×10^{-9}	98.74	2.15	10.68	3.95
方案 I	9.30×10^{-9}	98.74	—	10.68	3.95
方案 II	9.30×10^{-9}	98.74	—	—	3.95
方案 III	6.64×10^{-7}	99.39	23.62	13.58	10.85

3 减少板翅式换热器数量

常温进料液氮洗工艺中的板翅式换热器数量减少后,液氮洗工艺可不再为甲醇洗工艺提供冷量,实

现与甲醇洗工艺彻底解耦,液氮洗工艺单独运行的操作和设计更加灵活便捷。本文中分别对减少 1 台换热器和减少 2 台换热器的情况进行模拟,对比分析各改良方案在节约设备成本、控制传热温度方面的突出优势。

3.1 改良方案 I:板翅式换热器 E1 与 E2 合并

方案 I 在原常温进料液氮洗工艺基础上,将换热器 E1 与 E2 合并,改为 2 台换热器运行工作。从液氮洗涤塔 T1 顶部流出的净化气不再去往甲醇洗工艺回收冷量。工艺流程如图 4 所示。

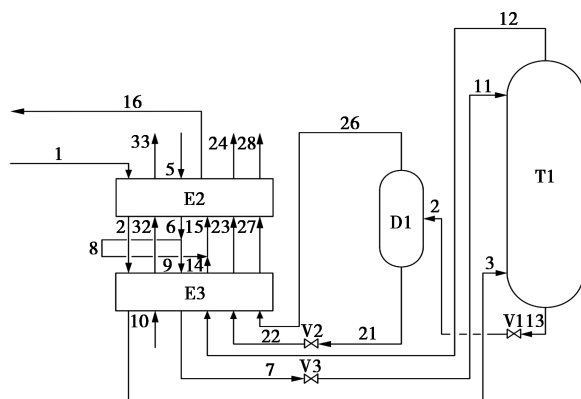


图 4 方案 I 工艺流程

3.2 改良方案 II:板翅式换热器 E1、E2 与 E3 合并

方案 II 在原常温进料液氮洗工艺基础上,将换热器 E1、E2 与 E3 合并,改为 1 台换热器运行工作。从液氮洗涤塔 T1 顶部流出的净化气同样不再去往甲醇洗工艺回收冷量。工艺流程如图 5 所示。

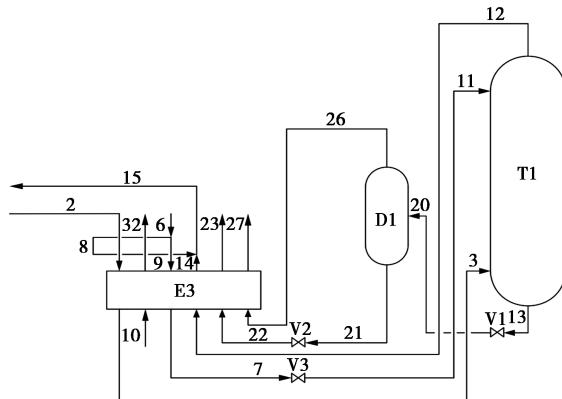


图 5 方案 II 工艺流程

3.3 模拟结果

如表 3 所示,方案 I 与方案 II 中,液氮洗涤塔 T1 顶部净化气中 CO 摩尔分数均为 9.30×10^{-9} ,小于 1×10^{-6} ,满足净化条件;氢回收率均为 98.74%,大于 95%;板翅式换热器冷端温差均大于 1.5℃,留

有足够的温差推动力,满足工艺要求。

原常温进料液氮洗工艺与方案 I、方案 II 中各板翅式换热器的传热面积和设备造价对比结果如表 4、表 5 所示。

表 4 各工艺流程板翅式换热器的传热面积

工艺流程	E1 传热 面积/m ²	E2 传热 面积/m ²	E3 传热 面积/m ²
原常温进料液氮洗工艺	747.52	1800.71	516.05
方案 I	—	712.07	516.05
方案 II	—	—	6500.24

表 5 各工艺流程板翅式换热器造价

工艺流程	板翅式 换热器 E1 成本/美元	板翅式 换热器 E2 成本/美元	板翅式 换热器 E3 成本/美元	板翅式 换热器 总成本/美元
原常温进料液 氮洗工艺	229700	387800	167500	785000
方案 I	—	258100	167500	425600
方案 II	—	—	1661900	1661900

由表 4、表 5 可知,板翅式换热器 E1 与 E2 合并后,E2 传热面积减少,设备总成本最低,节约成本达 45.78%;板翅式换热器 E1、E2 与 E3 合并后,E3 传热面积增大,设备总成本最高,但换热器换热面积增大,温度分布将更加均匀,更容易进行温度控制,同时不会因为在低负荷时进入气体温度过低而出现结冰现象。

4 改良方案 III:增设甲烷回收装置

大部分的合成氨原料气中都含有一定量的甲烷,在传统的液氮洗工艺中,这部分甲烷通常会与一氧化碳、氮气等气体作为低热值燃料气一起送出装置。当前,天然气价格显著升高,能源供应日趋紧张,如果能对液氮洗工艺流程中的甲烷进行回收,不仅能达到节能减排的环保效果,还能获得显著的经济效益^[14]。

4.1 工艺流程

针对上述问题,方案 III 在原常温进料液氮洗工艺中增设了甲烷回收装置(闪蒸罐 D2、闪蒸罐 D3、甲烷回收塔 T2),工艺流程如图 6 所示。与原常温进料液氮洗工艺不同的是,本方案中的原料气经板翅式换热器 E2、E3 冷却至 -180℃ 后,进入闪蒸罐 D2 进行气液分离。闪蒸罐 D2 分离出的气体温度 -165℃,继续进入闪蒸罐 D3 进一步分离,闪蒸罐 D3 分离出的液体温度 -179℃、压力 2.3 MPa,甲烷成分占原料气中甲烷 20.43%,占液相成分 83.23%,进入甲烷浓缩塔 T2 的中部作为第二回流;闪蒸罐 D3 分离出的气体温度 -179℃,甲烷成分占原料气中甲烷 11.21%,进入液氮洗涤塔 T1 的底部。闪蒸罐 D2 分离出的液体温度 -165℃,甲烷成分占原料气中甲烷 68.36%,占液相成分 84.30%,经板翅式换热器 E3 回收冷量气化后,压力为 0.8 MPa,温度上升至 -132.54℃,成为气液混合物,进入甲烷浓缩塔 T2 的底部,自下而上与来自甲烷浓缩塔 T2 顶部和中部的第一回流液体、第二回流液体

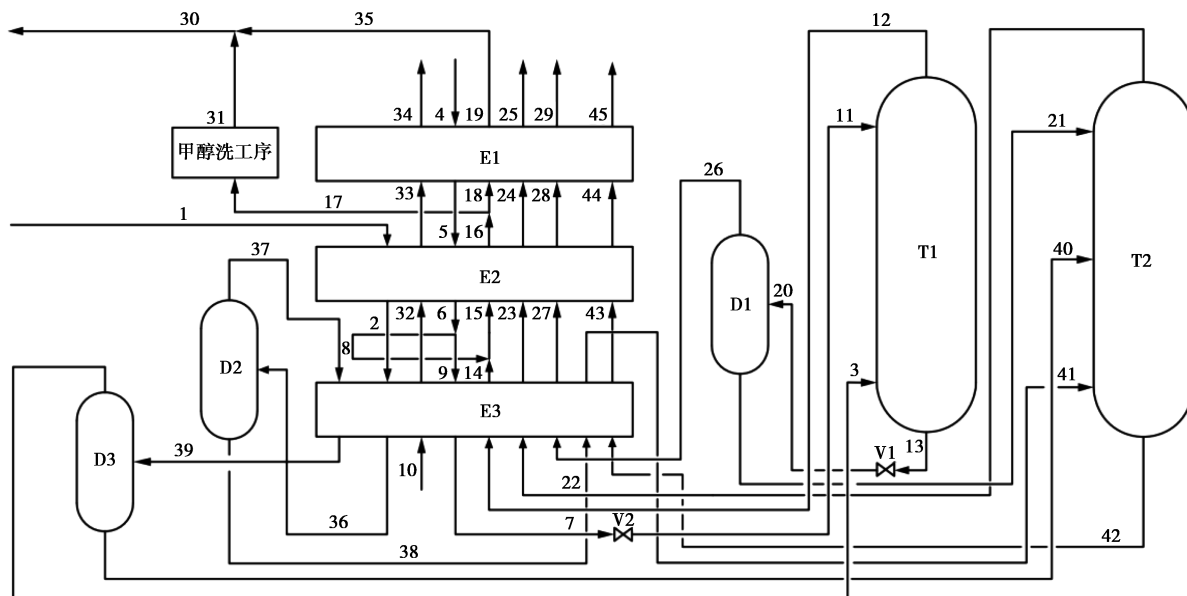


图 6 方案 III 工艺流程

逆向接触,进一步将气体中的 CH_4 液化并洗涤下来,同时第一回流液体和第二回流液体中的 H_2 和 CO 也会被解吸出来,进而保证甲烷浓缩塔 T2 底部的甲烷纯度。液氮洗涤塔 T1 底部液体温度 -188.73°C ,其中的 H_2 和大部分 CO 经过减压阀 V1 减压气化后,进入闪蒸罐 D1 进行气液分离,分离出的气体进入板翅式换热器 E3、E2、E1,分离出的液体则进入甲烷浓缩塔 T2 的顶部,作为第一回流液体。

在进入甲烷浓缩塔前,含甲烷原料气温度被严格控制,即在 -182.5°C ,即甲烷冰点以上,有效避免了甲烷在冰点以下造成的固化冰堵,进而导致的冷箱冻堵停车问题。

4.2 甲烷浓缩塔 T2 关键参数设置

由于甲烷浓缩塔 T2 的塔板数对甲烷回收量影响较大,现使用 Aspen Plus 建立如图 7 所示的模型,以甲烷浓缩塔 T2 的塔板数作为采集变量,甲烷回收量为目标变量,对甲烷浓缩塔 T2 进行灵敏度分析,以确定最优的塔板数。

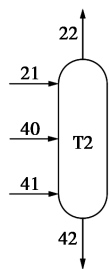


图 7 甲烷浓缩塔 T2 工艺流程

灵敏度分析结果如图 8 所示。随着甲烷浓缩塔 T2 理论塔板数增加,塔底甲烷回收量越来越大,甲烷回收效果越来越好。当甲烷浓缩塔塔板数增加到 15 块及以上时,随着塔板数的增加,甲烷回收量变化越来越小,且相应的设备成本也随之增加。综上,本次实验中甲烷浓缩塔采用 15 块塔板。

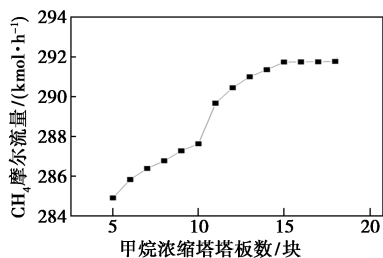


图 8 甲烷浓缩塔 T2 理论塔板数对甲烷回收量的影响

4.3 模拟结果

如表 3 所示,方案 III 中,液氮洗涤塔 T1 顶部净

化气 CO 摩尔分数为 6.64×10^{-7} ,小于 1×10^{-6} ,满足净化条件;氢回收率为 99.39%,大于 95%;板翅式换热器冷端温差均大于 1.5°C ,留有足够的温差推动力,满足工艺要求。

方案 III 的关键物流数据如表 6 所示,原料气中全部甲烷随 <21>、<40>、<41>号流股进入甲烷浓缩塔进行浓缩分离。在甲烷浓缩塔底部液相中,甲烷成分占原料气中甲烷 99.16%,占液相成分 97.89%,回收率及回收纯度较高。

表 6 甲烷浓缩塔 T2 关键物流数据

流股	流量/ ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	温度/ $^\circ\text{C}$	压力/ kPa	各组份摩尔分数			
				H_2	N_2	CO	CH_4
21	227.05	-188.78	1760	0.0286	0.3388	0.4875	0.1451
40	72.15	-179.00	2300	0.0146	0.0182	0.1349	0.8323
41	238.38	-132.54	800	0.0406	0.0147	0.1016	0.8430
42	297.76	-138.35	580	0.0003	0.0021	0.0186	0.9789

5 结论

对常温进料液氮洗工艺进行了设计模拟,并在此基础上开发了 3 套改良方案,通过设计优化和数据分析得出以下结论。

(1)原常温进料液氮洗工艺及 3 套改良方案均满足工艺要求。其中,净化气中 CO 摩尔分数均小于 1×10^{-6} ,满足净化条件;氢回收率均大于 95%;板翅式换热器冷端温差均大于 1.5°C ,留有足够的温差推动力。

(2)原常温进料液氮洗工艺将传统工艺的进料温度由低温改为常温,使得液氮洗工艺的进料来源不必为甲醇洗工艺,减少了液氮洗工艺与甲醇洗工艺的耦合,操作和设计更加灵活便捷。

(3)改良方案 I、II 减少了原常温进料液氮洗工艺板翅式换热器数量,使得净化气不再为甲醇洗工艺提供冷量,液氮洗工艺与甲醇洗工艺彻底解耦,可单独运行。其中,方案 I 的设备总成本最低,节约成本达 45.78%;方案 II 换热器的换热面积增大,温度分布更加均匀,更容易进行温度控制,不会因为在低负荷时进入气体温度过低而出现结冰现象。

(4)改良方案 III 在原常温进料液氮洗工艺中增设甲烷回收装置,甲烷回收率达 99.16%,回收摩尔分数达 97.89%,达到了节能减排的环保效果,并获得了显著的经济效益。

(下转第 220 页)

到的合成气热值为 266 844 kJ/h, 占输入燃料热值的 81%。利用合成气进行发电或者售卖都可以用于补偿高温等离子体气化熔融处理系统的运行成本, 更加符合生态的发展及资源的充分合理利用。

目前国外等离子体气化技术已经从理论基础研究过渡到了商业化应用上。虽然国内起步较晚, 但是我国的环保意识逐渐加强, 加之政府部门对于环保技术的扶持和投资, 等离子体气化技术在我国的发展潜力巨大。目前, 尚未发现国内外关于高温等离子体气化及熔融处理油基钻屑技术的研究, 利用等离子体技术处理油基钻屑的优势让这个研究项目具有极大的发展潜力。

参考文献

- [1] 孙根行, 王丽芳, 符丹, 等. 废弃油基钻井岩屑焚烧处理基础[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(3): 59-63, 67.
- [2] 卫清茂. 浅谈钻井固化工堆放场工程设计[J]. 内蒙古石油化工, 2015, (21): 62-63.
- [3] 杜国勇, 熊大富, 刘宇程, 等. 完钻钻井液混合液固化处理技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(3): 242-243.
- [4] 赵敏, 张海玲, 杨琴. 国内外含油污泥处理处置的标准研究[C]. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2014.
- [5] 单海霞, 何焕杰, 袁华玉, 等. 油基钻屑处理技术研究进展[J]. 河南化工, 2012, (15): 26-29.
- [6] 胡佑立. 新形势下页岩气开发建设中存在的环保问题及处理技术[J]. 中小企业管理与科技: 下旬刊, 2017, (6): 64-65.
- [7] Junttila J, Dijkstra N, Aagaard-Sorensen S. Spreading of drill cuttings and sediment recovery of three exploration wells of different ages, SW Barents Sea, Norway[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 135: 224-238.
- [8] Angle C W, Dabros T, Hamza H A. Demulsifier effectiveness in treating heavy oil emulsion in the presence of fine sands in the production fluids[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 912-919.
- [9] Yang Liqing, Wang Haojing, Wang Hongfei, et al. Solid waste plasma disposal plant[J]. Journal of Electrostatics, 2011, 69(5): 411-413.
- [10] Tang L, Huang H, Hao H, et al. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal[J]. Journal of Electrostatics, 2013, 71(5): 839-847.
- [11] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review[J]. Waste Management, 2012, 32(4): 625-639.
- [12] Chris Higman, Maarten van der Burgt. Chapter 5-gasification processes[M]. London: Gasification Elsevier Inc, 2003.
- [13] 朱凤森. 旋转滑动弧等离子体裂解生活垃圾气化焦油化合物的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [14] 赵增立, 李海滨, 吴创之, 等. 生物质等离子体气化研究[J]. 太阳能学报, 2005, (4): 468-472.
- [15] Prieto G, Okumoto M, Shimano K, et al. Reforming of heavy oil using nonthermal plasma[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2001, 37(5): 1464-1467.
- [16] Diaz G, Leal-Quiros E, Smith R A, et al. Syngas generation from organic waste with plasma steam reforming[J]. Journal of Physics Conference, 2014, 511: 012081.
- [17] Rqfiq M H, Hustad J E. Biosyngas production by autothermal reforming of waste cooking oil with propane using a plasma-assisted gliding arc reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8221-82334.
- [18] Chernets O V, Korzhyk V M, Marynsky G S, et al. Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials[C]. International Conference on Gas Discharges, 2008: 465-468.
- [19] PETA international. National cheng kung university-tainan, taiwan[OL]. [2009-04-09]. http://www.peat.com/national_cheng.html.
- [20] Internet Archive. AlterNRG announces commissioning of biomass gasifier at waste to liquids facility in China[OL]. [2013-03-07]. <https://web.archive.org/web/20130307175931>.
- [21] 等离子体气化技术落地贵州毕节[OL]. [2014-06-13]. http://gxt.guizhou.gov.cn/gxdt/szdt/201611/t20161107_9552281.html.
- [22] 中国环卫科技网. 揭秘一万度高温垃圾熔融处理技术: 能代替垃圾焚烧吗?[OL]. [2018-08-29]. https://www.cn-hw.net/news/201808/29/40201_1.html.
- [1] 廖巧丽, 米镇涛. 化学工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 肖铭, 李燕, 管凤堂, 等. 液氮洗联产 LNG 工艺模拟与改良[J]. 现代化工, 2019, 39(8): 216-220.
- [3] 杨国洞, 张泽海, 刘欣, 等. 液氮洗装置优化改造总结[J]. 氮肥技术, 2016, 37(6): 26-27.
- [4] 董忠民, 冯永发. 液氮洗工艺探讨[J]. 大氮肥, 1998, 21(4): 264-266.
- [5] 薛天祥. 脱除变换气中微量 CO 的方法探讨[J]. 煤化工, 2001, (2): 27-29.
- [6] 李燕, 张述伟, 俞裕国. 液氮洗模拟分析与优化[J]. 大连理工大学学报, 2004, 44(2): 212-217.
- [7] 张寒修, 王延吉. 液氮洗生产问题探讨[J]. 辽宁化工, 2018, (3): 235-237.
- [8] 李玉顺, 顾朝晖, 杨声, 等. 液氮洗的模拟与优化[J]. 化学工程, 2016, 44(12): 66-69.
- [9] 杨豹, 徐震. 液氮洗冷箱堵塞原因分析与改进措施[J]. 消费导刊, 2018, (32): 113.
- [10] 高峰, 尹俊杰. 探讨液氮洗原料气中氮气含量的高限值[J]. 大氮肥, 2012, 35(3): 181-184.
- [11] 孙彦泽, 谷志杰. 浅谈合成气深冷分离技术[J]. 石化技术, 2017, 24(3): 84-85.
- [12] 秦立民, 张述伟, 俞裕国. 液氮洗工艺模拟分析与改造研究[J]. 化肥工业, 2005, (1): 42-47.
- [13] 经文魁. 化工过程稳态模拟技术的现状和发展趋势[J]. 现代化工, 1995, 15(2): 17-20.
- [14] 郭慧雄, 赵卓雅, 赵秋松, 等. 一种能回收甲烷的液氮洗涤装置及其方法: CN 201610517358.0[P]. 2016-12-07. ■

(上接第 215 页)

以上均为液氮洗工艺在实际生产中优化工艺设计、节约设备成本、提高经济效益指明了方向、提供了指导。

参考文献