

2种不同荒煤气衍生气中酸性气体成分脱除的低温甲醇洗工艺开发

李昊洲^{1,2}, 李燕¹, 张述伟^{1*}

(1.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024;
2.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要:针对某厂的2种不同衍生气原料气,设计出3套低温甲醇洗工艺流程,流程1为8塔低温甲醇洗方案,最后得到净化产品中酸性组分 H_2S 摩尔分数降到了 0.1×10^{-6} 以下,满足净化要求;流程2针对荒煤气衍生气中含有额外的 $C_2 \sim C_6$ 杂质尤其是苯杂质的特点而设计,为12塔低温甲醇洗方案,也可满足该厂的净化度要求;为进一步节能降耗,针对流程2又进行了换热网络分析,最终设计了流程3,将整个系统的冷公用工程降低了61.70%,热公用工程降低了61.14%,固定资产投资降低了37.89%,节省了投资。

关键词:低温甲醇洗;荒煤气;苯杂质;工艺设计;模拟分析

中图分类号:TQ028.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0237-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.046

Development of Rectisol process for removing acidic gaseous components from wild coal gas

LI Hao-zhou^{1,2}, LI Yan¹, ZHANG Shu-wei^{1*}

(1.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Three sets of Rectisol process are designed for two different derived gases as feed gases in a certain plant. Among them, process 1 is an 8-tower Rectisol process designed for the first derivative gas, by which the content of H_2S in the purified product gas drops to less than 0.1 ppm, meeting the purification requirements. Process 2 is designed in view of the additional $C_2 \sim C_6$ impurities in the second wild coal gas derived gas, especially benzene impurities. Process 2 is a 12-tower Rectisol process, which can also meet the purification requirements of the plant. In order to further save energy and reduce consumption, heat exchange network analysis is carried out for process 2. Finally, process 3 is designed, which reduces the cold utilities of the entire system by 61.70%, the heat utilities by 61.14%, and the fixed investment by 37.89%, saving a lot of total investment.

Key words: Rectisol; wild coal gas; benzene impurities; process design; simulation analysis

荒煤气是指烟煤等在炼焦炉中经过高温干馏后产生的高热值气体,由于含有大量杂质,如氨、 CO_2 、硫化物、氰化物等,无法直接使用且分离困难。但是荒煤气中含有大量的 H_2 、 CO 、 CH_4 ,净化后这些组分可以用来开发荒煤气制天然气工艺、荒煤气制乙醇和荒煤气制乙二醇等工艺;同时荒煤气的热值很高,高达 $13\ 794 \sim 22\ 572\ kJ/m^3$,具有很高的利用价值^[1]。由于净化成本较高,工业上多用作燃料用于发电或供热,不仅会造成能源浪费,也会对环境造成污染,如何利用荒煤气一直是行业难题。仇振东等^[2]探讨了由于荒煤气中含有水蒸汽、氨、硫化物等杂质,荒煤气净化工艺中管道等设备寿命会缩短;崔振^[3]指出荒煤气经过冷却、吸收解吸、转化、蒸馏

等单元操作后制取净煤气的流程与直接将荒煤气排空或燃烧相比,投资成本更低,污染物排放更少并且设备寿命更长。荒煤气在经过转化反应、变换反应、酸性气体脱除反应后得到净煤气,可以用来制取甲醇、乙二醇等高附加值产品。

荒煤气经过转化反应后转化成未变换气,其中甲烷大量转化成 CO_2 和 CO ,硫化物转化成 H_2S ,烃类组分 C_nH_m 转化成 CO 和 H_2 ;未变换气经过变换反应生成变换气,其中 CO_2 和 H_2 变换成 H_2O 和 CO 混合物,羰基硫 COS 经过变换反应后变换成 H_2S 、 CH_4 和 H_2O 组成的混合物。综上,荒煤气在经过转化、变换反应后得到的衍生气中含有 CO_2 、 H_2S 等酸性组分,需要进行酸性气体脱除,以得到较为纯净的

收稿日期:2021-05-07;修回日期:2022-01-28

作者简介:李昊洲(1995-),男,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。

以 CO、H₂ 为主的净煤气。

工业上对于酸性气体脱除的工艺可以概括为 3 种^[4-8]: 化学吸收法、物理吸收法以及物理化学吸收法, 其中物理吸收法中比较有代表性的低温甲醇洗工艺最早由德国 Linde 和 Lurgi 公司联合研发^[9], 除了可以脱除 CO₂、H₂S、COS 等酸性气体外, 还可以脱除氰化物、氨、硫化物等微量杂质^[10-12], 流程选择性高、净化效果好, 目前占世界合成气净化领域比例达 75%。传统低温甲醇洗主要分为一步法和二步法^[13], 2 种工艺的原理相同, 其中一步法工艺由于采用绕管换热器, 相较于二步法能耗较低, 流程较简单, 国内采用一步法低温甲醇洗工艺较多。

目前国内针对以荒煤气衍生气(以下称衍生气)为进料的低温甲醇洗工艺报道仍较少。某厂有 2 股组成不同的衍生气作为原料气, 均需要进行相关低温甲醇洗工艺开发以脱除其中酸性气组分。2 种衍生气的进料压力均较低, 均小于 3 MPa, 属于低温甲醇洗工艺中的低压进料流程, 设备投资和吸收剂用量都会增加^[14-18]。此外, 2 种衍生气均有变换气和未变换气 2 股进料。从组成上来讲, 衍生气中的 H₂S 摩尔分数仅为 0.02%, 未变换气原料气中 CO₂ 摩尔分数仅为 8.57%, 较常规低温甲醇洗原料气组成更低, 因此净化工艺流程要求溶剂循环量更低; 且对 H₂S 和 CO₂ 选择性和脱除率更高, 但同时由于变换气原料气中和未变换气原料气中的有用组分均比常规低温甲醇洗系统的进料气低, 低于 60%, 因此回收有用气的难度更大。本文中针对这 2 种特点不同的荒煤气衍生气作为进料气进行了相应酸性气体脱除工艺的开发。

1 工艺条件分析

1.1 原料气进料条件

该厂有 2 种不同的衍生气作为低温甲醇洗工艺流程的进料, 衍生气 I 的进料组成如表 1。

表 1 衍生气 I 进料组成

物料参数	变换气	未变换气
摩尔组成		
CO	0.0149	0.2690
H ₂	0.3554	0.1940
CO ₂	0.2686	0.0857
CH ₄	0.0016	0.0020
H ₂ S	0.0002	0.0002
H ₂ O	0.0039	0.0039

N ₂	0.3552	0.4450
Ar	0.0002	0.0002
温度/°C	40.0	40.0
压力/MPa	2.35	2.45
流量/(kmol·h ⁻¹)	8996.92	8702.37

衍生气 II 组成如表 2 所示, 与衍生气 I 相比温度、压力、流量以及 CO、H₂、CO₂、CH₄、H₂S、H₂O 和 Ar 组分的摩尔组成均相同, 但是含有其他杂质, 包括总摩尔分数为 0.08% 的低碳类 C₂~C₄ 和 C₆ 组分。

表 2 衍生气 II 进料组成

物料参数	变换气	未变换气
摩尔组成		
C ₂ H ₄	0.0008	0.0008
C ₂ H ₆	0.0030	0.0030
C ₃ H ₆	0.0003	0.0003
C ₃ H ₈	0.0008	0.0008
C ₄ H ₈	0.0001	0.0001
C ₆ H ₆	0.0030	0.0030
CO	0.0149	0.2690
H ₂	0.3554	0.1940
CO ₂	0.2686	0.0857
CH ₄	0.0016	0.0020
H ₂ S	0.0002	0.0002
H ₂ O	0.0039	0.0039
N ₂	0.3472	0.4370
Ar	0.0002	0.0002
温度/°C	40.0	40.0
压力/MPa	2.35	2.45
流量/(kmol·h ⁻¹)	8996.92	8702.37

1.2 产品规格和排放物规格

为脱除酸性气体, 工厂提出指标要求为: ①净化气中 CO₂ 摩尔分数 ≤ 0.4%, H₂S + COS 摩尔分数 < 0.1 × 10⁻⁶; ② H₂ + CO 回收率 > 99%; ③ 尾气中 H₂S ≤ 20 mg/m³, CH₃OH ≤ 50 mg/m³; ④ 排放废水甲醇质量分数 ≤ 0.1%

2 工艺流程模拟

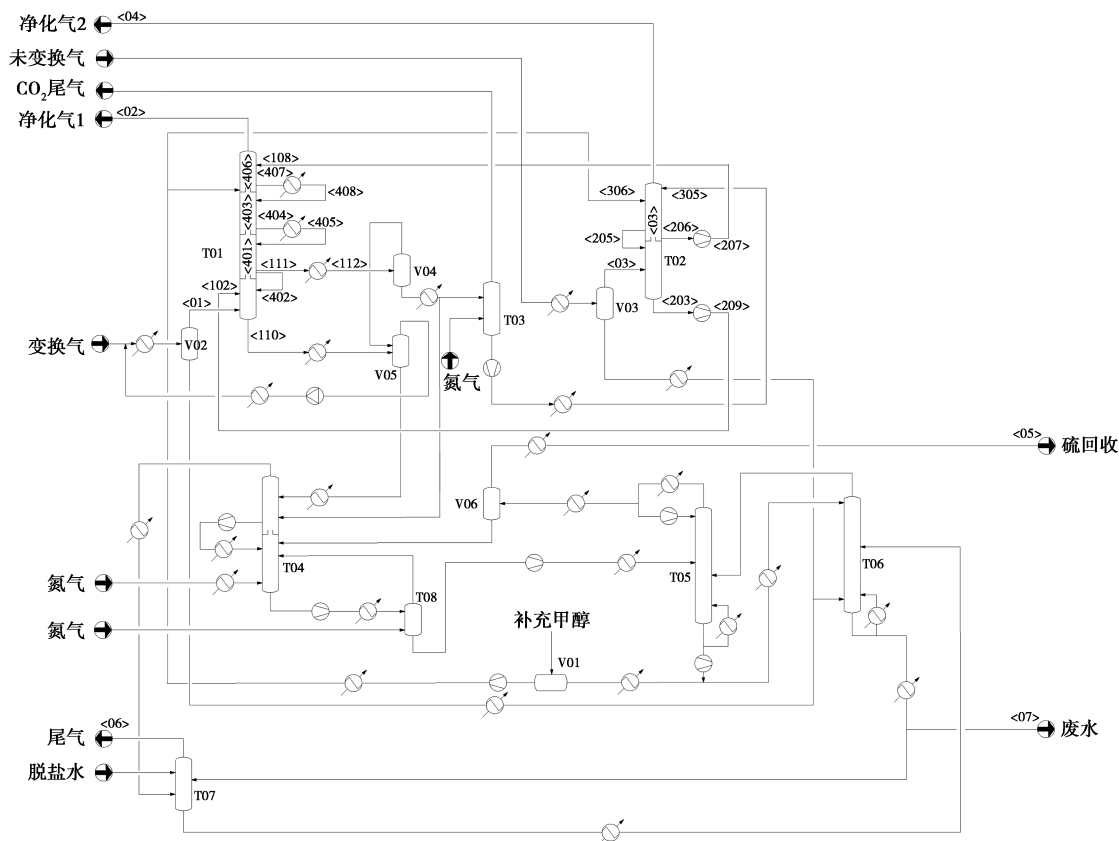
首先针对第一种衍生气作为原料气进行了工艺模拟, 由表 1 可知, 它分为变换气和未变换气 2 股, 常规低温甲醇洗处理的进料气中含有大量的 CO₂,

其中来自油气化的气体中 CO_2 摩尔分数为 34%, 来自煤气化的气体中 CO_2 摩尔分数超过 40%, 本流程进料远低于该含量; 同时, 常规低温甲醇洗进料中 有用组分 H_2 和 CO 的摩尔分数在 60% 左右, 而变换气原料气中和未变换气原料气中的有用组分分别只有 37.03% 和 46.30%, 因此低温甲醇洗流程

设计难度较大。

2.1 低温甲醇流程 1 设计

针对表 1 中的荒煤气衍生气进料条件, 设计低温甲醇洗流程 1, 如图 1 所示, 主要包括酸性气体吸收、 H_2S 产品的浓缩、甲醇的热再生以及尾气的洗涤。



T01—变换气洗涤塔; T02—未变换气洗涤塔; T03— CO_2 解吸塔; T04— H_2S 浓缩塔; T05—热再生塔;
T06—甲醇水分离塔; T07—尾气洗涤塔; T08—氮气汽提塔; V01—贫甲醇罐; V02—变换气分离罐;
V03—未变换气分离罐; V04—无硫中压闪蒸罐; V05—含硫中压闪蒸罐; V06— H_2S 气体分离罐

图 1 低温甲醇洗流程 1 简图

2.1.1 工艺流程

变换气在 V02 罐分离水分后, 从 <01> 流股进入 T01 塔底脱硫段进行洗涤。变换气洗涤塔 T01 共分 4 段, 最下 1 段为脱硫段, 上 3 段为脱碳段。吸收塔利用塔顶 <108> 贫甲醇流股进行洗涤, 脱碳段塔顶为满足净化要求的 <02> 净化气 1, 送出界区; 脱硫段和脱碳段下侧两段采出进入下一级的中压闪蒸装置 V04、V05, 蒸出溶解的 H_2 、 CO , 回收有用气。

未变换气在 V03 罐中分离水分后, 由流股 <03> 进入 T02 下段脱硫段, 段顶不含硫组分继续进入上段脱碳段, 段底含硫甲醇去往 T01 脱硫段; 脱碳段采用贫甲醇进行洗涤, 段顶的 <04> 净化气 2 流股满足净化要求送出界区, 段底富甲醇去往 T01 脱

碳段上段。

H_2S 浓缩塔 T04 分上下 2 段, 塔底采用 N_2 进行汽提, 将溶解在富硫甲醇中的 CO_2 蒸出, T04 塔顶气体去往尾气洗涤塔 T07 洗涤后, 获得达到排放要求的尾气, 从系统中排出。浓缩塔下段进入氮气汽提塔 T08 对吸收剂中的 CO_2 进一步脱除。

T08 塔顶的汽提尾气回入 T04 下段。T08 塔底富液甲醇经过加压、升温后进入 T05 进行热再生过程, 其中将残留的酸性组分进行解吸, 于 T05 塔底得到的贫甲醇在 V01 罐补充甲醇, 作为 T01、T02 塔顶洗涤甲醇进料, 完成循环过程。较高浓度的 H_2S 气体在 T05 塔顶富集, 经过冷却后经过 V06 罐进行气液分离后, 含硫甲醇返回 T04 塔, H_2S 气体部分随着

〈05〉流股采出。

2.1.2 物性方法

物性方法选择对于模拟计算的准确性至关重要,低温甲醇洗流程含有 CO、H₂、CO₂、H₂S、H₂O、N₂ 等组分,属于极性非电解质化学体系,且操作压力大于 1 MPa;由于缺少部分二元交互参数,可供选择的方法有 SR-POLAR 或者 PSRK。PSRK 是基于 SRK 模型,利用 Huron-Vidal 混合规则修正后,结合了 Gibbs 自由能混合规则、UNIFAC 活度系数模型、SRK 状态方程后得出的物性方法^[17]。很多研究人员发现,PSRK 物性方法对低温甲醇洗工艺计算与实际工程数据契合度很高^[12,19-20],因此本流程选用 PSRK 方法进行低温甲醇洗模拟计算。

2.1.3 具体操作参数

变换气吸收塔 T01 和未变换气吸收塔 T02 是流程的关键部分,经过两塔后,酸性组分将被脱除。考虑到未变换气脱硫段和脱碳段段底采出将会在后续分别送入变换气脱硫段和脱碳段,继续利用,因此需要首先进行计算。

(1) 未变换气吸收塔 T02 设计

T02 是未变换气吸收塔,塔板数多少影响到设备投资和吸收效果,虽然增加塔板数会提高分离效果,降低净化气中酸性组分的含量,但会增加设备投资。因此,平衡分离效果和投资成本两者的关系显得尤为重要。图 2 中未变换气洗涤塔分为 2 段,从上而下,以此为脱硫段 T02B、T02A。

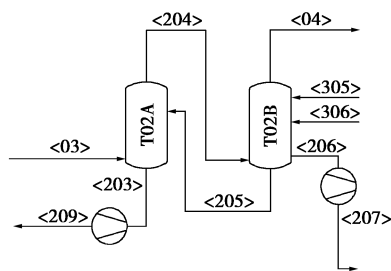


图 2 吸收塔 T02 模拟流程

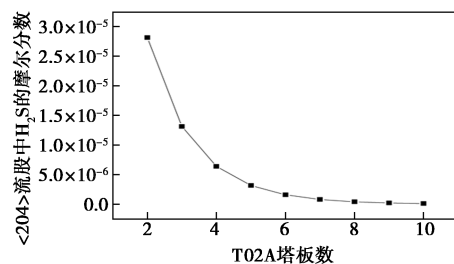
灵敏度分析是一种分析操作参数改变和设计变量变化对其他变量进行影响的方法,既可以验证自选的变化范围是否正确,也可以针对结果给出更好的流程优化方案。方法上主要可以分为局部灵敏度分析方法和全局灵敏度方法,本文中采用的方法可以用式(1)表示:

$$|y(x) - y_{\alpha}| = \varepsilon \quad (1)$$

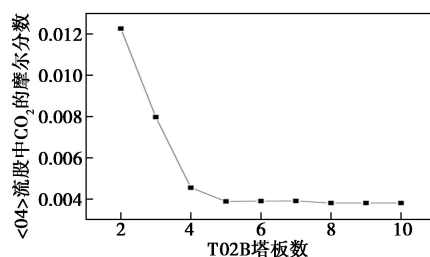
式中, x 为所求变量; $y(x)$ 为因变量; y_{α} 为设定参数。

图 3 考察了 T02A 塔板数对于〈204〉流股中的

H₂S 摩尔分数的影响,从图中可以看到,随着塔板数的增加,〈204〉流股中的 H₂S 摩尔分数不断降低。当 T02A 塔板数增大到 7 块时, H₂S 摩尔分数减缓速度趋于平缓,随着塔板数的继续增大,设备投资会不断增加,因此应该在满足技术条件基础上,尽量减少塔板数。综合考虑,选择 T02A 塔板数为 7 块。同理,考察了脱碳段 T02B 塔板数与〈04〉中 CO₂ 摩尔分数之间的关系,选择脱碳段塔板数为 5 块。



(a) 脱硫段 T02A 塔板数与〈204〉中 H₂S 摩尔分数关系



(b) 脱碳段 T02B 塔板数与〈04〉中 CO₂ 摩尔分数关系

图 3 未变换气吸收塔各塔段灵敏度分析

通过以上灵敏度分析,结合实际生产,设计的 T02 参数如表 3 所示。

表 3 未变换气吸收塔 T02 设定参数

参数	T02A	T02B
塔顶压力/MPa	2.37	2.34
塔压降/MPa	0.01	0.01
理论板数	7	5

(2) 变换气吸收塔 T01 设计

变换气吸收塔 T01 分 4 段,从上而下, T01D、T01C、T01B 为脱碳段, T01A 为脱硫段,段间设有冷却器对回流部分进行冷却,以保证甲醇的吸收能力。T01 设计流程见图 4。

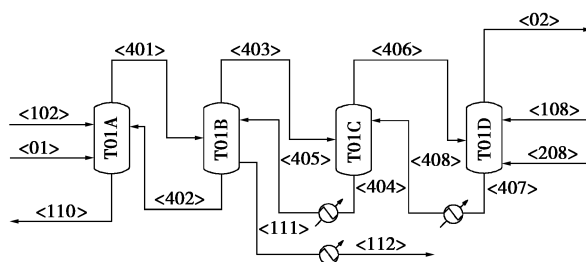
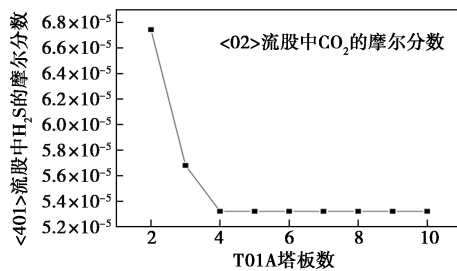
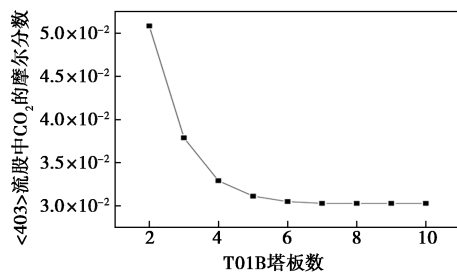


图 4 吸收塔 T01 模拟流程

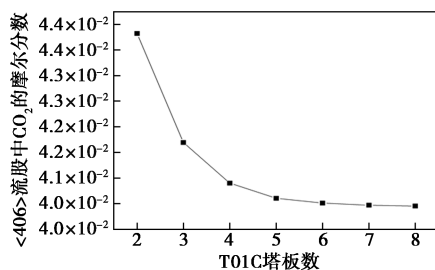
图5中,考察了变换气吸收塔T01B、T01C、T01D段塔板数分别与各塔段段顶流股中CO₂摩尔分数关系。通过计算,3个脱碳段自上而下分别选择6块、7块和7块理论板,最终<02>流股中的CO₂摩尔分数为0.38%,为最低值。图5还考察了T01A塔板数与<401>流股中H₂S摩尔分数关系。计算得到的各设定参数见表4。



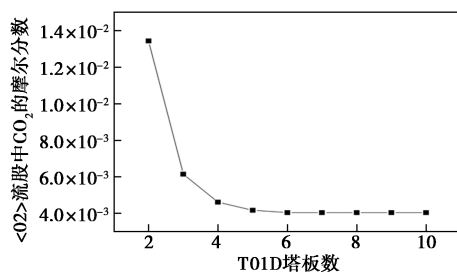
(a)



(b)



(c)



(d)

图5 变换气吸收塔T01各塔段灵敏度分析

表4 变换气吸收塔T01设定参数

参数	T01A	T01B	T01C	T01D
塔顶压力/MPa	2.26	2.24	2.23	2.20
塔压降/MPa	0.01	0.03	0.02	0.04
理论板数	4	7	7	6

2.1.4 流程模拟结果

通过对低温甲醇洗工艺流程1进行设计计算,低温甲醇洗流程1关键物流数据见表5。净化气1和净化气2中的CO₂、H₂S含量达标。通过计算可知,净化气中H₂含量为4852.29 kmol,原料气氢含量为4885.77 kmol,回收率达到99.9%,CO进料总量为2474.99 kmol,回收2472.02 kmol,回收率为99.3%,达到了CO+H₂回收率99%的要求。尾气中甲醇摩尔分数为26×10⁻⁶,换算成质量密度为43.7 mg/m³,符合甲醇排放标准;H₂S摩尔分数为11×10⁻⁶,换算成质量密度为18.9 mg/m³,满足H₂S排放标准。废水中甲醇摩尔分数0.04%,换算成质量分数为0.06%,满足排放要求。

表5 全流程主要流股的计算数据

物料参数	净化气1 <02>	净化气2 <04>	硫回收 <05>	尾气 <06>	废水 <07>
摩尔分数					
CO	0.0272	0.2930	68×10 ⁻⁶	0.0009	0.0000
H ₂	0.4817	0.2133	12×10 ⁻⁶	0.0085	0.0000
CO ₂	0.0038	0.0039	0.9254	0.6811	0.0000
CH ₄	0.0021	0.0020	890×10 ⁻⁹	0.0004	0.0000
H ₂ S	16×10 ⁻⁹	61×10 ⁻⁹	0.0205	11×10 ⁻⁶	0.0000
H ₂ O	0.0000	82×10 ⁻⁹	8×10 ⁻⁹	0.0296	0.9996
N ₂	0.4848	0.4876	0.0527	0.2794	0.0000
CH ₄ O	37×10 ⁻⁶	44×10 ⁻⁶	0.0014	26×10 ⁻⁶	0.0004
AR	0.0003	0.0002	52×10 ⁻⁹	25×10 ⁻⁶	0.0000
摩尔速率/ (kmol·h ⁻¹)	6608.1	7824.1	121.4	28.0	770.3
压力/MPa	2.19	2.31	0.23	0.13	0.32
温度/°C	31.0	31.0	33.5	3105.1	49.8

2.2 低温甲醇流程2设计

分析衍生气II进料条件,通过计算,设计的低温甲醇洗流程2简图如图6所示。

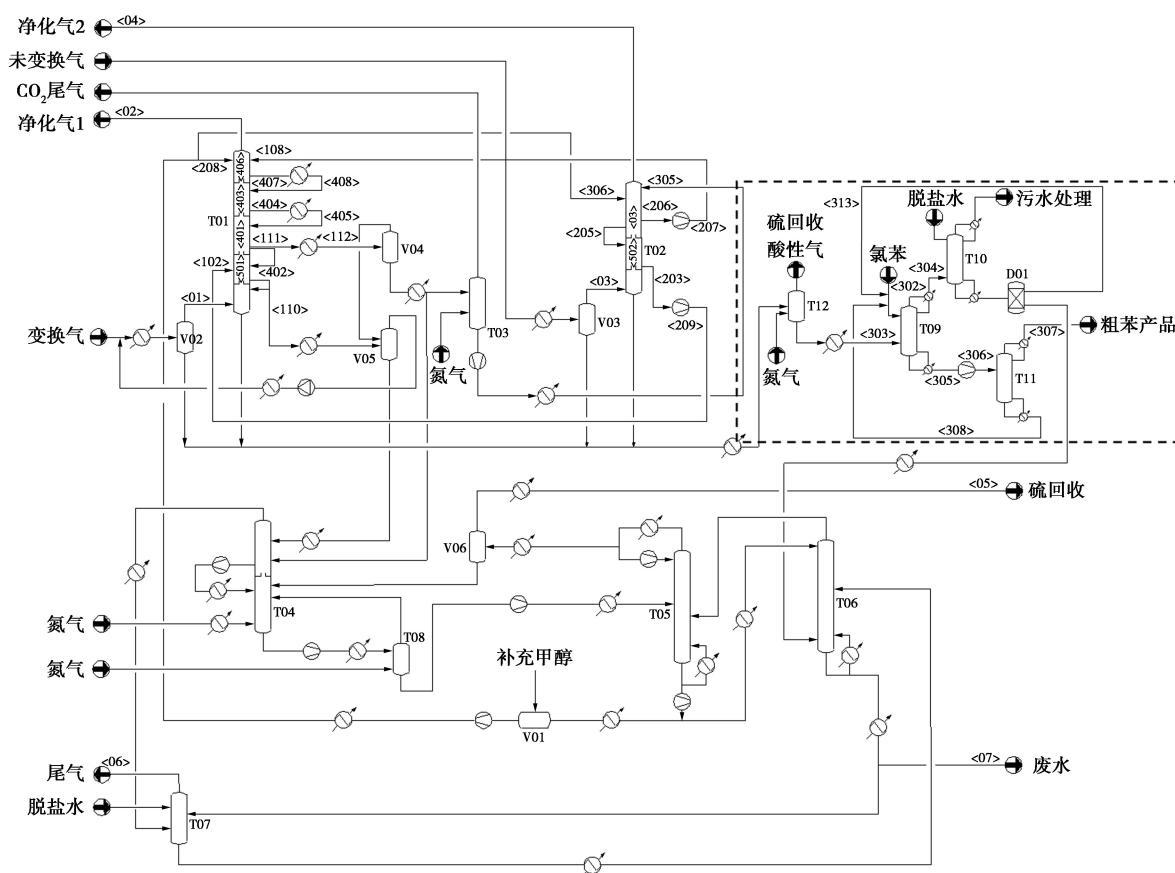
2.2.1 工艺流程

根据该厂的荒煤气衍生气II含低碳类C₂~C₄、苯杂质的特点和工厂实际需求设计低温甲醇洗流程2,相比低温甲醇洗流程1,有如下区别。

(1)新增预洗塔,从脱硫段引入少量脱硫段分流甲醇,将苯组分在引入脱硫段之前脱除。

(2)萃取精馏塔前设置N₂汽提塔T12,以闪蒸出溶解在吸收剂中的CO₂,避免影响甲醇吸收能力。

(3)采用氯苯进行萃取精馏,萃取塔T09塔底<305>流股中主要含有氯苯和苯;塔顶<304>流股中主要含有甲醇和水。共沸塔T11塔顶<307>流股为粗苯,塔底为基本纯净的氯苯,返回T09,完成萃取剂回收。



T01—变换气洗涤塔; T02—未变换气洗涤塔; T03—CO₂解析塔; T04—H₂S 浓缩塔; T05—热再生塔; T06—甲醇水分离塔; T07—尾气洗涤塔; T08—氮气气提塔; T09—萃取精馏塔; T10—甲醇洗涤塔; T11—共沸精馏塔; T12—酸性气预洗塔; V01—贫甲醇罐; V02—变换气分离罐; V03—未变换气分离罐; V04—无硫中压闪蒸罐; V05—含硫中压闪蒸罐; V06—H₂S 气体分离罐; D01—氯苯脱除装置

图 6 低温甲醇洗流程 2 简图

2.2.2 物性方法选择

低温甲醇洗流程 2 中, T01 塔-T08 塔仍然采用 PSRK 进行计算。图 6 中的萃取塔 T09 和共沸塔 T11 中涉及到苯-甲醇-水三元共沸体系, 许宪硕等^[21]、Kerestecioglu 等^[22]发现该三元共沸体系采用 UNIFAC 模型进行计算, 计算值与实验值很接近。UNIFAC 模型是将基团贡献法应用于 UNIQUAC 活度系数方程建立起来的针对气液平衡体系的计算方法, 是目前应用最广泛的活度系数模型。本流程的 T09 塔和 T11 塔采用 UNIFAC 模型进行计算。

2.2.3 工艺参数

通过计算后, 设计的萃取塔 T09 和共沸塔 T11 两塔的设置参数见表 6。

表 6 共沸萃取塔各塔设定参数

参数	T09	T11
塔顶压力/kPa	101.3	101.3
理论板数	22	20
进料流量/(kmol·h ⁻¹)	540.49	1420.49

进料位置	16	6
回流比	4.0	1.5
萃取剂流量/(kmol·h ⁻¹)	1300.00(氯苯)	—
萃取剂进料位置	4	—
塔顶采出流量/(kmol·h ⁻¹)	400.00	140.00

2.2.4 流程 2 计算结果

设计计算后的低温甲醇洗流程 2 的关键物流数据如表 7。

表 7 全流程主要流股的计算数据

物料参数	净化气 1 <02>	净化气 2 <04>	硫回收 <05>	尾气 <06>	废水 <07>
摩尔分数					
C ₂ H ₄	0.0003	0.0002	493×10 ⁻⁶	0.0016	0.0000
C ₂ H ₆	0.0012	0.0007	17×10 ⁻⁶	0.0063	0.0000
C ₃ H ₆	388×10 ⁻⁹	242×10 ⁻⁹	0.0188	81ppm	0.0000
C ₃ H ₈	3×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶	0.0374	0.0006	0.0000
C ₄ H ₈	0.0000	0.0000	0.0098	347×10 ⁻⁹	0.0000
C ₆ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

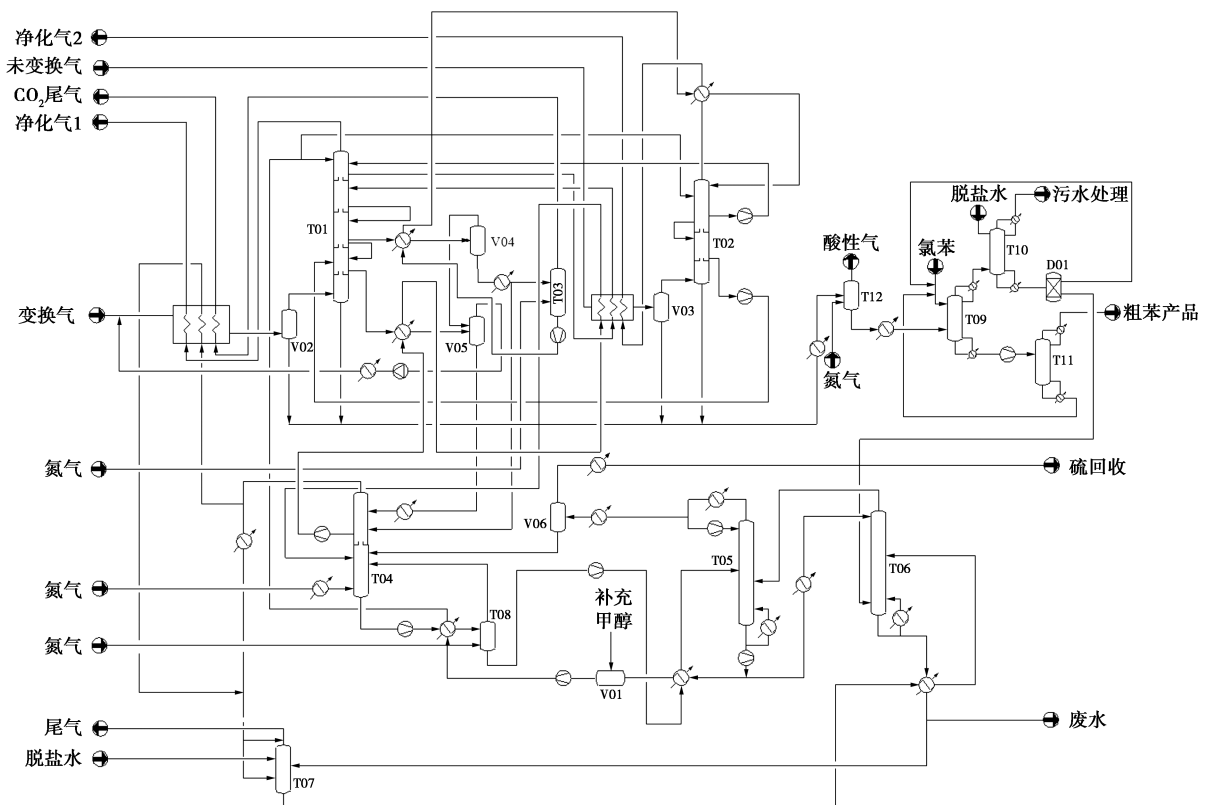
续表

物料参数	净化气1 (02)	净化气2 (04)	硫回收 (05)	尾气 (06)	废水 (07)
CO	0.0271	0.2956	10×10^{-6}	0.0009	0.0000
H ₂	0.4865	0.2152	142×10^{-9}	0.0082	0.0000
CO ₂	0.0040	0.0029	0.8733	0.6570	0.0000
CH ₄	0.0021	0.0020	14×10^{-9}	0.0004	0.0000
H ₂ S	15×10^{-9}	3.3616×10^{-9}	0.0191	10×10^{-6}	0.0000
H ₂ O	0.0000	8.2131×10^{-9}	29×10^{-9}	0.0327	0.9999
N ₂	0.4785	0.4832	0.0401	0.2922	0.0000
CH ₃ OH	38×10^{-6}	43×10^{-6}	0.0013	11×10^{-6}	0.0001
AR	0.0003	0.0002	0.0000	25×10^{-6}	0.0000
C ₆ H ₅ Cl	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
摩尔流率/ (kmol·h ⁻¹)	6543.5	7754.5	139.5	3174.9	1226.9
压力/MPa	2.19	2.31	0.23	0.13	0.32
温度/°C	31.0	31.0	33.5	29.7	49.8

由表7中数据可知,净化气中H₂S、CO₂含量达标。经过换算后,净化气中H₂和CO回收率分别为99.9%和99.8%,达到回收要求;尾气中H₂S含量为18 mg/m³,甲醇含量为19 mg/m³,废水中甲醇质量分数为0.01%,达到排放标准。C₂H₄、C₂H₆杂质主要从净化气和尾气中排出,C₃H₆、C₃H₈主要从硫回收和尾气中排出,C₄H₈主要从硫回收中排出,C₂~C₄低碳类组分均未在低温甲醇洗系统内富集。净化气、硫回收、尾气、废水流股苯摩尔分数均小于 1×10^{-9} 。

2.3 换热网络设计

进行了初步流程设计之后,流程1、流程2虽然达到工艺生产要求,但仍然具有节能降耗潜能,本文中应用夹点分析法,对流程2的换热网络进行优化^[16-17],结合实际生产工艺条件,设计低温甲醇洗流程3,如图7。



T01—变换气洗涤塔;T02—未变换气洗涤塔;T03—CO₂解析塔;T04—H₂S浓缩塔;T05—热再生塔;T06—甲醇水分离塔;
T07—尾气洗涤塔;T08—氮气提塔;T09—萃取精馏塔;T10—甲醇洗涤塔;T11—共沸精馏塔;T12—酸性气预洗塔;
V01—贫甲醇罐;V02—变换气分离罐;V03—未变换气分离罐;V04—无硫中压闪蒸罐;V05—含硫中压闪蒸罐;
V06—H₂S气体分离罐;D01—氯苯脱除装置

图7 低温甲醇洗流程3简图

夹点分析法最早由Linnhoff和Flower于1979年提出,是当今解决换热网络问题的代表方法之一,主要步骤可以表述为:提取流程冷热流股数据,利用

总传热面积、总费用确定最小传热温差 ΔT_{\min} ,确定系统夹点并且按照夹点上下的匹配原则匹配冷热流股和冷热公用工程。夹点法的主要原则可以用式

(2)、(3)表示:

$$CP_{\text{HOT}} \leq CP_{\text{COLD}} \text{ (夹点以上)} \quad (2)$$

$$CP_{\text{HOT}} \geq CP_{\text{COLD}} \text{ (夹点以下)} \quad (3)$$

利用夹点法,优化后的流程 3 与流程 2 冷热公用工程和固定投资费用关系见表 8。

表 8 流程 3 与流程 2 参数对比

名称	流程 2	流程 3	流程 3 相比 流程 2 减少/%
冷公用工程/kW	160200	60944	61.70
热公用工程/kW	156100	60667	61.14
固定投资/美元	2.12×10 ⁷	1.32×10 ⁷	37.89

由表 8 可知,相比于流程 2,流程 3 具有更少的冷热公用工程消耗和固定投资,因此流程 3 为更优方案。

3 结论

(1)针对衍生气 I 为进料设计了流程 1,解决了荒煤气衍生气这种特殊进料气的低温甲醇洗设计难题,针对未变换气原料气和变换气原料气分别设计了吸收塔,达到了该厂的产品指标,并达到了尾气和废水排放标准。

(2)在衍生气 II 为进料条件,根据其含有苯等杂质的特点,设计流程 2,增加预洗塔和共沸萃取流程,对苯杂质脱除效果良好,同时低碳类组分也没有在低温甲醇洗流程中富集,该设计对该类荒煤气进料的特殊低温甲醇洗工艺开发具有指导意义。

(3)优化了流程 2 的冷热公用工程用量和固定投资,设计了流程 3。相比流程 2,节省设备总投资 37.89%,提高了经济性。

总之,为了合理高效益地利用荒煤气,本文中以 2 种不同的荒煤气衍生气为进料设计了 3 套低温甲醇洗流程,为荒煤气衍生气净化提供解决方案。

参考文献

[1] 唐宏青.煤炭分质利用探讨[J].化肥设计,2016,54(2):1-4,31.
 [2] 仇振东,李长杰.焦炉煤气净化的分析与探讨[J].山西化工,2016,36(5):86-87+94.
 [3] 崔振.西门子 S7-300PLC 在煤气回收净化中的应用[J].黑龙江

科技信息,2011,(18):59.

- [4] 袁凡.德士古水煤浆气化工工艺的探讨[J].内蒙古煤炭经济,2019,(20):30,35.
 [5] 刘畅,李繁荣,詹信,等.荒煤气净化环节中低温甲醇洗工艺制冷方式的选择[J].化工设计通讯,2021,47(2):7-8,50.
 [6] 吴妙奇,张炜.酸性气体脱除单元副产二氧化碳中夹带甲醇的去除方案研究[J].煤化工,2021,49(1):13-17.
 [7] 杨文攀.煤化工行业中低温甲醇洗技术分析[J].石化技术,2021,28(1):149-150.
 [8] 刘霞.煤制甲醇过程的低温余热利用与碳减排工艺研究[D].广州:华南理工大学,2016.
 [9] 张述伟,陆明亮,徐志武,等.低温甲醇洗系统模拟与分析[J].氮肥设计,1994,(1):25-31.
 [10] Thafseer M, Al Ani Z, Gujarathi A M, Vakili N G Reza. Towards process, environment and economic based criteria for multi-objective optimization of industrial acid gas removal process[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 88(1):103800.
 [11] Armin E, Bahram G, Masoud Z. Pinch and sensitivity analyses of hydrogen liquefaction process in a hybridized system of biomass gasification plant, and cryogenic air separation cycle[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258:120548.
 [12] 齐峰,王永胜,郭靖,等.低压不含硫低温甲醇洗工艺的初步设计研究[J].现代化工,2015,35(10):139-142.
 [13] 李雅静.某厂煤制甲醇低温甲醇洗工艺的模拟与改造[D].大连:大连理工大学,2013.
 [14] 李国栋,张述伟,李燕,等.低温甲烷洗工艺中制冷循环的设计与节能研究[J].化工设计通讯,2013,39(6):40-43.
 [15] 许东,李燕,管凤宝,等.低温甲醇洗工艺的模拟及扩产改造的研究[J].现代化工,2019,39(2):215-221.
 [16] 徐立圆,李燕,管凤宝,等.低压含烃原料气低温甲醇洗工艺的设计[J].现代化工,2020,40(11):200-206.
 [17] 刘莹.低温甲醇净化含苯原料气体的工艺设计[D].大连:大连理工大学,2012.
 [18] 高兴娜,白鹏,许宪硕.萃取精馏分离甲醇-苯[J].化学工业与工程,2014,31(2):43-47.
 [19] Scholten A, Westendorp G. Methods and devices for desulphurizing a gas mixture with a pressure swing adsorption process: EP3085430B1[P].2020-01-01.
 [20] 谢东升.基于修正 PSRK 和 RKSWs 状态方程的低温甲醇洗吸收塔模拟研究[J].广东化工,2017,44(14):86-87,89.
 [21] 许宪硕.萃取精馏分离甲醇-苯二元共沸物[D].天津:天津大学,2012.
 [22] Kerestecioglu U G, Prelipceanu, A, Fischer A M, et al. Use of expansion machines in gas scrubbers; US20180169570A1[P].2018-06-21. ■