

某厂低温甲醇洗工艺模拟及升级改造的研究

王培松, 李 燕, 张述伟*
(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:为解决低温甲醇洗工艺运行中存在二氧化碳排放气中硫化物、甲烷、一氧化碳等含量较高及甲醇循环量与设计不匹配、有效气体损失较大等问题,对原工艺流程进行改造。采用 Aspen Plus 软件基于 PSRK 物性方法对工艺的实际工况进行了模拟,新增无硫甲醇闪蒸罐、闪蒸汽压缩机、闪蒸汽进出口换热器和贫甲醇/半贫液换热器,通过灵敏度分析确定了改造工艺的最优参数,成功使得各产品流股均符合工艺要求。

关键词:低温甲醇洗;过程模拟;Aspen Plus;甲醇

中图分类号:TE644

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0221-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.041

Research on simulation and upgrading of Rectisol process in a factory

WANG Pei-song, LI Yan, ZHANG Shu-wei*

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

Abstract:To solve the problems existing in the operation of Rectisol process, such as high contents of sulfides, methane, carbon monoxide in carbon dioxide exhaust gas, the mismatch between the methanol circulation volume and the design, and the large loss of effective gas and so on, the original process needs to be modified. Aspen Plus software is utilized to simulate the actual working conditions of the process based on the PSRK physical property method. A sulfur-free methanol flash tank, a flash steam compressor, a flash steam inlet/outlet heat exchanger, and a lean methanol/semi-lean liquid heat exchanger are newly added in the process. The optimal parameters of the renovated process are determined through sensitivity analysis. After all renovations, each product stream is successfully made to meet the process requirements.

Key words:Rectisol; process simulation; Aspen Plus; methanol

低温甲醇洗是一种成熟有效的物理吸收脱除酸性气体的方法^[1-2]。20 世纪 50 年代开始,低温甲醇洗工艺技术由德国公司林德(Linde)与鲁奇(Lurgi)共同研发,适用于除去原料气中的高浓度酸性物质^[3-5]。该工艺使用冷冻甲醇作为溶剂,深度去除处理气体中的硫化物和二氧化碳,而从富甲醇中解吸出的酸性气体也可用于其他工艺生产^[6-7]。20 世纪 80 年代开始,大连理工大学对低温甲醇洗工艺的研究取得了突破性进展,研发了低温甲醇洗工艺模拟软件——RPS^[8-9]系统,如今已设计 180 余个工艺包,获得多项专利技术,为实现低温甲醇洗工艺技术的国产化,摆脱我国行业企业对国外工艺包技术的依赖,推进我国煤化工产业自主创新及民族工业的发展做出了突出贡献。

某工厂采用鲁奇公司研发的低温甲醇洗工艺,

目前低温甲醇洗装置运行中存在二氧化碳排放气中硫化物、甲烷、一氧化碳、非甲烷总烃含量较高,且甲醇循环量与设计不匹配、有效气体损失较大等问题。因此需要对原流程进行设计改进,升级改造。该改造方案通过增加较少的设备,满足了工艺条件的相关要求,且并未改动原有装置,使得改造项目所需资金较少、时间较短、易于实现。为工厂的实际生产要求提供了指导意见。

1 某厂低温甲醇洗工艺

1.1 原料气进料条件

该厂的原料气由褐煤经过变换反应后得来,具体组成如表 1 所示。可以看出变换得来的粗煤气组成相对复杂,除 CO₂ 和 H₂S 以外,CH₄ 的含量相对较多,还包含一些烃类和烯类化合物,导致整体工艺

收稿日期:2022-03-11;修回日期:2023-01-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(81530100)

作者简介:王培松(1997-),男,硕士生,研究方向为化工过程模拟与优化,wangpeisong9698@163.com;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。

流程相对复杂。

表 1 原料气进料条件

物流参数	原料气	物流参数	原料气
摩尔分数/%		流量/(kmol·h ⁻¹)	14154.5
O ₂	0.0495	温度/°C	40.00
N ₂	0.5136	压力/MPa	3.65
H ₂	39.8352		
CO	12.7263		
CO ₂	32.9015		
H ₂ S	0.5120		
CH ₄	12.7272		
C ₂ H ₆	0.5141		
C ₂ H ₄	0.0504		
C ₃ H ₈	0.0961		
C ₃ H ₆	0.0541		
C ₄ H ₈	0.0100		
C ₄ H ₁₀	0.0100		

1.2 产品工艺要求

该厂低温甲醇洗工艺产品规格和技术要求如下。

①净化气:CO₂ 摩尔分数 ≤ 2%, 总硫摩尔分数 < 1 × 10⁻⁷; ②脱硫气: 总硫摩尔分数 < 1 × 10⁻⁶; ③CO₂ 排放气: CO₂ 摩尔分数 ≥ 98%, CH₄ 摩尔分数 < 0.5%, CO 摩尔分数 < 0.1%, 总硫摩尔分数 < 1 × 10⁻⁴。

2 原低温甲醇洗工艺的模拟计算

选择 PSRK 物性方法进行模拟计算, PSRK 使用 Redlich-Kwong-Soave 状态方程 (EOS) 计算纯化合物的性质, 对于含有较轻气体的极性或非极性化合物有着出色的模拟计算和较广的温度压力模拟范围, 适合低温甲醇洗流程模拟。如果模拟结果与该厂实际结果相差无几, 说明选择 PSRK 方法合适。

标准的 Redlich-Kwong-Soave 状态方程是^[10-12]:

$$p = RT/V_m - a[V_m(V_m + b)]$$

式中, p 为压强, kPa; T 为温度, K; V 为体积, m³; a 为能量参数; b 为体积参数; R 为摩尔气体常量。

在低温甲醇洗工艺流程中, 吸收系统是整个工艺的核心, 后续系统为吸收系统所服务, 因此吸收系统的模拟对该厂全流程计算至关重要^[5,13]。本文中选取单元操作中 RadFrac 严格计算模块来实现对吸收系统的模拟计算。具体模拟流程图 1 所示。

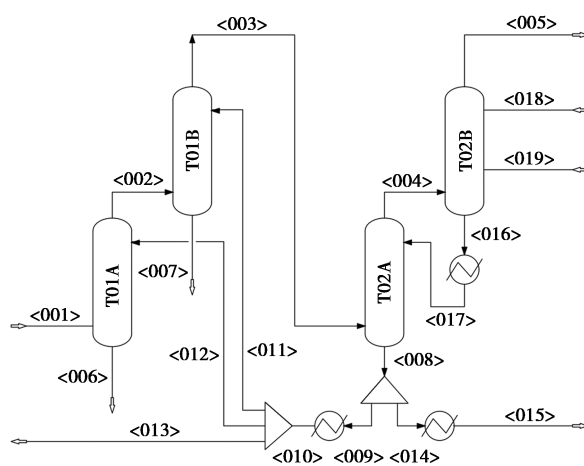


图 1 吸收塔的模拟流程

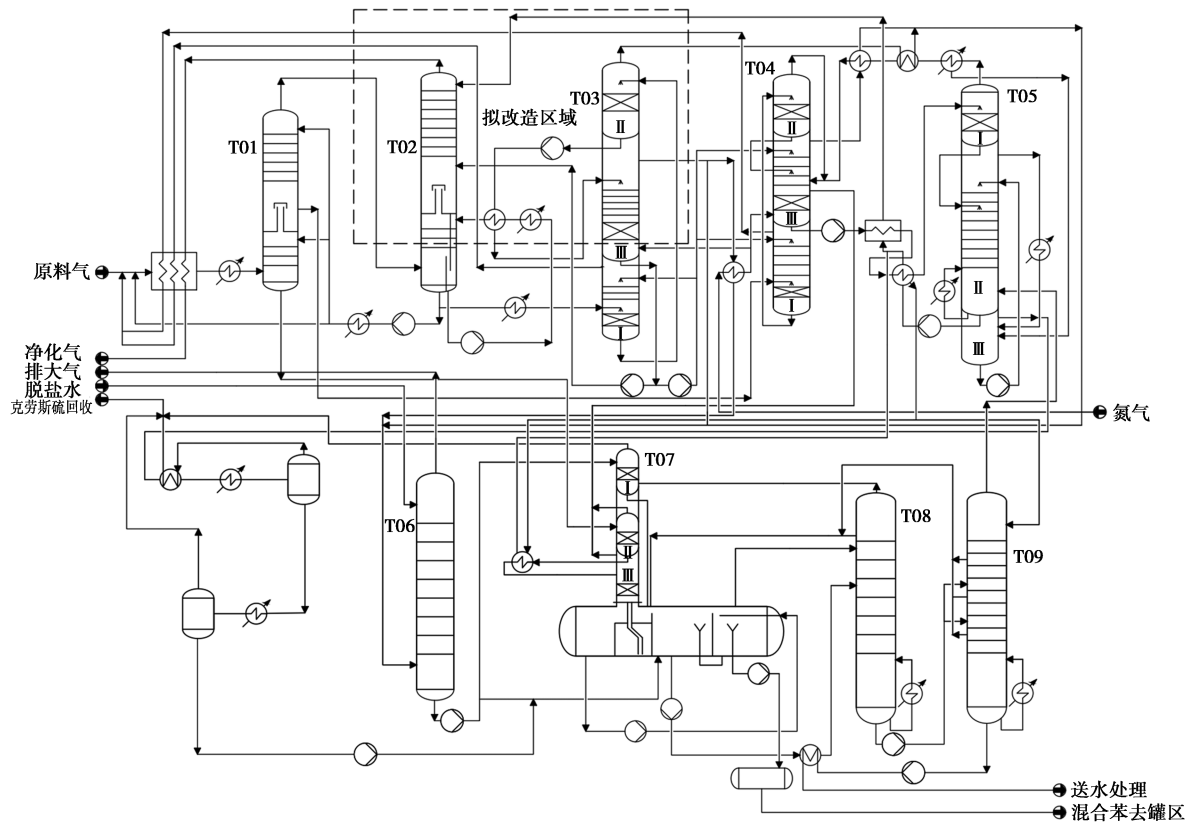
由图 1 可见, 吸收部分共分为 4 段, 预洗段 T01A、脱硫段 T01B、粗脱碳段 T02A、精脱碳段 T02B。通过对各塔的灵敏度分析取得主要的操作参数, 具体数据如表 2 所示。

表 2 吸收塔各塔段操作参数

塔段名称	塔板数	进料位置		出料位置		塔顶压力/MPa	塔顶压降/MPa
		流股号	进料塔板	流股号	出料塔板		
T01A	3	001	3	002	1	3.54	0.01
		007	1	006	3		
T01B	24	002	24	003	1	3.50	0.04
		011	1	007	24		
T02A	3	003	3	004	1	3.49	0.01
		017	1	008	3		
T02B	17	004	17	005	1	3.46	0.03
		018	1	016	17		
		019	12				

通过上述参数进行模拟计算, 得出净化气的模拟值与实际生产数据非常接近。净化气流股满足产品要求; 温度、压力、流量也符合实际操作数值。可以得出, 由 PSRK 物性方法模拟的吸收塔流程十分可靠。随后对全流程进行了模拟计算, 模拟流程图 2 所示。

由于该厂低温甲醇洗流程的主要问题集中在 CO₂ 排放气、贫甲醇液、半贫液中, 故将这几股物流的模拟值与实际值做以比较, 结果如表 3 所示。净化气流股中 CO₂ 摩尔分数为 0.23%, H₂S 摩尔分数为 1.07 × 10⁻¹⁸, 温度、压力、流量均与实际值相差甚微; CO₂ 排放气中 CO₂、CH₄、CO、H₂S 与含量不符合



T01—硫化氢吸收塔;T02—二氧化碳吸收塔;T03—二氧化碳闪蒸塔;T04—硫化氢浓缩塔;T05—热再生塔;
T06—尾气洗涤塔;T07—预洗闪蒸塔;T08—共沸塔;T09—甲醇水塔

图2 原低温甲醇洗工艺流程

表3 原低温甲醇洗工艺流程中重点流股的实际值与模拟值对比

物流参数	净化气		CO ₂ 排放气		贫甲醇液		半贫液	
	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值
摩尔分数/%								
CO	19.3965	19.3634	0.2843	0.2719	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂	0.2305	0.2296	93.3586	92.6954	0.0000	0.0000	6.0000	6.0000
H ₂	61.4508	61.4227	0.2527	0.2482	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H ₂ S	0.0000	1.0732×10 ⁻¹⁸	0.0110	0.0107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CH ₃ OH	0.0095	0.0090	2.6079	2.6058	99.8000	99.8001	93.8000	93.8000
H ₂ O	0.0000	3.9577×10 ⁻⁶	0.0800	0.0735	0.2000	0.1999	0.2000	0.2000
CH ₄	17.9800	17.9600	2.4635	2.4570	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
其他	0.9327	1.0153	0.9514	1.6265	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
总流量/(kmol·h ⁻¹)	9040.0	9039.8	5848.6	5849.2	10510.3	10509.1	10731.5	10730.3
压力/MPa	3.45	3.46	0.40	0.40	3.42	3.42	3.42	3.42
温度/℃	-41.00	-40.68	-5.00	-5.32	-42.00	-42.00	-54.00	-54.00

要求,这是由于现存工艺流程存在问题导致的;贫甲醇液与半贫液的摩尔组成均与实际值相差无几,且重要的温度、压力、流量均在较小的误差范围内。因此可以得出,利用 Aspen Plus 软件模拟该厂的低温甲醇洗流程是真实可靠的,后续可以在此流程基础上对该厂存在的相关问题进行升级改造。

3 原低温甲醇洗工艺升级改造

3.1 现存问题

3.1.1 T02 塔净化能力问题

目前低温甲醇洗 T02 塔塔顶贫甲醇吸收液平均温度在-42℃,而中部富 CO₂ 甲醇吸收液平均温度

在 -54°C , T02 塔温度梯度处于中低、顶部高的趋势,不利于 H_2S 的吸收,会造成甲醇循环量与设计不匹配、有效气体损失较大等问题。

3.1.2 排放气甲烷含量过高

低温甲醇洗装置在满负荷运行期间,二氧化碳排放气中有效气组分甲烷含量平均大于 2%。按照 2 个单元设计气量 22.8 万 m^3/h 计算,排入大气的 CH_4 流量高达 4 560 m^3/h ,有效气体严重浪费。

3.2 改造方案分析

根据数据分析,排放气中携带的 CH_4 主要是在

T01、T02 塔甲醇吸收粗煤气中的 CH_4 后,在 T03 I、T04 I 未全部闪蒸出来,无法通过循环压缩机回收至系统,只能通过排放至大气。且 T03 II 中携带的 CH_4 含量最高,因此需要对 T03 I 至 T03 II 流程进行增加闪蒸改造,通过压缩机回收闪蒸气以有效降低整体排放气中的 CH_4 含量。而 T02 塔的净化问题,是由于贫液与半贫液温度不符导致,需要增加换热器使之交换冷量,提高甲醇溶液的吸收能力。具体改造区域流程如图 3 所示。

由图 3 可以看出,改造流程中新增加贫液/半贫液

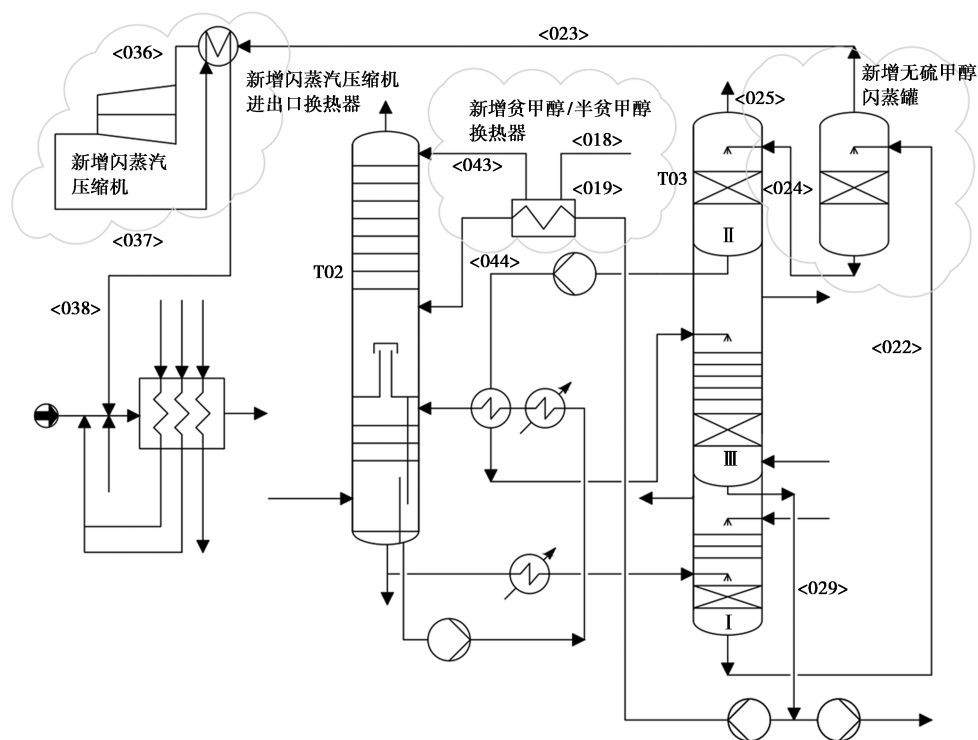


图 3 改造区域流程

液换热器,通过冷量交换,使得出换热器的贫液在进入 T02 塔顶前进一步降低,保证塔顶洗涤液温度最低,洗涤效果最好。新增加富 CH_4 气回收系统,将无硫富甲醇 (<022>) 引入新增的闪蒸罐 B12,新闪蒸气 (<023>) 进入新增压缩机 V02 压缩回收以有效降低整体排放气中 CH_4 的含量,且使整个低温甲醇洗流程具备了更优秀的处理能力。

3.3 改造方案的模拟优化

3.3.1 T03 塔 N_2 量的确定

汽提氮气的量对 CO_2 的解吸有着重要的影响,根据亨利定律可知,采用氮气汽提,可以降低甲醇溶液中 CO_2 的分压,使得 CO_2 更彻底地解吸出来,相当于负压操作。选用适当的氮气用量,不仅能够提升解吸能力,还能满足工艺要求。本文中以氮气汽

提量作为操纵变量,以流股 (<029>) 中 CO_2 的摩尔分数作为目标变量,进行灵敏度分析,如图 4 所示。

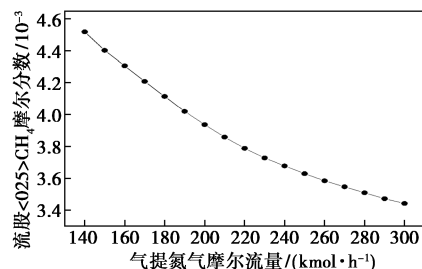


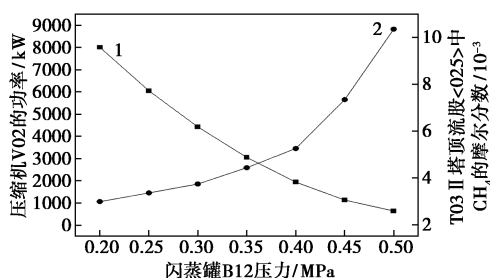
图 4 汽提氮气与 CH_4 摩尔分数的关系

从图 4 中可以看出,随着氮气量的增加, CO_2 的摩尔分数逐渐减少,且减少速率逐渐变小,当汽提氮气量设为 220 kmol/h 时,流股 (<029>) 中 CO_2 的摩尔分数为 3.78×10^{-3} ,此时模拟结果中其他流股也符

合要求,综合考虑选择 220 kmol/h 为汽提氮气摩尔流量。

3.3.2 闪蒸罐压力

闪蒸罐 B12 的压力影响压缩机功率与排放气中 CH_4 的含量,压力越高压缩机所需功率越低,但排放气中 CH_4 含量会升高。因此需要找到一个适当的压力值,来平衡功率和效率的关系。本文中以闪蒸罐 B12 压力为操纵变量,以压缩机 V02 的功率及 T03 II 塔顶流股<025>中 CH_4 的摩尔分数为目标变量,进行灵敏度分析,如图 5 所示。



1—压缩机功率;2— CH_4 摩尔分数

图 5 闪蒸罐压力与压缩机功率和 CH_4 摩尔分数的关系

从图 5 中可以看出,随着压力的增加,压缩机功率逐渐减少, CH_4 的摩尔分数逐渐增加,保证压缩机最低功率的同时满足排放气要求,综合考虑选择 0.30 MPa 为此压缩机的操作压力。

3.4 改造后流程模拟结果

表 4 提供了改造后该厂流程中主要流股的模拟相关数据,其中,贫甲醇液温度降低至 -50°C ,使得各解吸塔的尾气温度降低,平衡的硫化物浓度降低,净化气中 CO_2 与 H_2S 的含量进一步降低,主要存在问题的 CO_2 排放气中,各组分含量均达到工艺要求标准,加强工艺净化能力。

表 4 改造后流程主要流股组分的模拟结果

物流参数	净化气	CO_2 排放气	贫甲醇液	半贫液
摩尔分数/%				
CO	19.4007	0.0913	0.0000	0.0000
CO_2	0.0274	98.1654	0.0000	6.0000
H_2	61.5428	0.0723	0.0000	0.0000
H_2S	6.8764×10^{-20}	0.0007	0.0000	0.0000
CH_3OH	0.0040	0.1205	99.8001	93.8000
H_2O	1.6237×10^{-6}	0.0021	0.1999	0.2000
CH_4	17.9929	0.4869	0.0000	0.0000
其他	1.0322	1.0608	0.0000	0.0000
总流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	9022.0	5857.4	10511.7	10729.5
压力/MPa	3.46	0.40	3.42	3.42
温度/ $^\circ\text{C}$	-49.86	-5.28	-50.76	-46.00

4 结论

利用 Aspen Plus 流程模拟软件,通过吸收塔的模拟对比,选定 PSRK 物性方法。通过对某厂低温甲醇洗的全流程模拟,列举了净化气、 CO_2 排放气等改造相关重点流股的物流数据,并与工厂实际操作数据进行分析对比,发现各项数据匹配良好,说明此模拟的真实可靠,也进一步说明该厂存在的相关问题,后续在此流程的模拟基础上进行升级改造。

针对该厂低温甲醇洗工艺现存的 2 点问题,深入分析探究、提出相关改造方案,该方案增设的设备较少,投资较少,保留原有设备且对相关管线没有做出较大改动,改造方案简单易行,保证了原流程的完整性。成功解决该厂问题,提高工艺的处理能力,匹配符合工艺条件的甲醇用量,降低了系统的整体功耗。

参考文献

- [1] 张述伟,陆明亮.低温甲醇洗系统模拟与分析[J].氮肥设计,1994,32(1):25-31.
- [2] Tan Y, Nookuea W, Li H, et al. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review[J]. Energy Conversion & Management, 2016, 118: 204-222.
- [3] 唐翌明. 低压原料气的低温甲醇洗流程设计[D]. 大连:大连理工大学,2016.
- [4] 赵一山. CO_2 产品气加压改造的低温甲醇洗工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2018.
- [5] Chen J, Lam H L, Qian Y, et al. Combined energy consumption and CO_2 capture management: Improved acid gas removal process integrated with CO_2 liquefaction[J]. Energy, 2021, 215: 119032.
- [6] Man Y, Yang S, Xiang D, et al. Environmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO_2 capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 71: 59-66.
- [7] 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.
- [8] 陈晓峰,张述伟,曲平.低温甲醇洗系统模拟软件界面开发[J].计算机与应用化学,2004,21(4):547-551.
- [9] 管凤宝,张述伟,关威.低温甲醇洗流程模拟系统界面的完善与应用[J].化工设计通讯,2006,32(4):40-44.
- [10] 李敏,王利生,梁昭峰.基于 PSRK 模型预测高分子溶液汽液平衡[J].高分子通报,2004,17(2):75-77,84.
- [11] 张乃文,陈嘉宾,于志家.化工热力学[M].大连:大连理工大学出版社,2010.
- [12] 高晓林,李志坚,李敏.应用 PSRK 状态方程预测高压汽液平衡[J].化学工业与工程,2004,21(4):305-307.
- [13] 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. ■