煤制氢低温甲醇洗装置改造方案研究

王克华[1],管凤宝[2],夏祖虎[1],杨志毅[1],李 燕[3],刘永炜[3],张述伟[3*]
(1.中海油惠州石化有限公司,广东 惠州 516083;
2.大连佳纯气体净化技术开发有限公司,辽宁 大连 116085;
3.大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024)

摘要:某石化厂将煤制氢原料中掺混的低硫石油焦换成了高硫石油焦,希望以此进一步降低原料成本,但经过操作发现进入低温甲醇洗装置的原料气中 H_2S 大量增加,远超原装置设计值,因此需要对这部分的工艺流程进行改进。首先采用 RPS 软件对与原设计相似的工艺流程进行了模拟计算,确认可用于高硫工况;接下来新增加了 1 套未变换气洗涤系统以净化新增未变换气,并再次对高硫工况进行了模拟计算;最后提出了 2 种方案,建议优选方案 2 进行改造。

关键词:低温甲醇洗;高硫;过程模拟;RPS
中图分类号:TE644 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)11-0231-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.043

Research on upgrading scheme for rectisol unit in a coal to hydrogen plant

WANG Ke-hua[1], *GUAN Feng-bao*[2], *XIA Zu-hu*[1], *YANG Zhi-yi*[1], *LI Yan*[3],
LIU Yong-wei[3], *ZHANG Shu-wei*[3*]
(1.CNOOC Huizhou Petrochemical Company Limited, Huizhou 516083, China;
2.Dalian Jiachun Gas Purification Technology Development Co., Ltd., Dalian 116085, China;
3.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A petrochemical plant replaces low-sulfur petroleum coke blended in the coal-to-hydrogen feedstock with high-sulfur petroleum coke, hoping to further reduce the feedstock cost. However, after operation, it is found that the H_2S content in the feed gas entering the rectisol unit increases significantly, far exceeding the original plant design value. Therefore, the process in this section needs to be improved. The original process is firstly simulated by using RPS software to confirm that it can be used for simulation of the high sulfur conditions. Next, a new unconverted gas scrubber system is added to clean the additional unconverted gas. Simulation is also performed for high sulfur conditions. Finally, two upgrading schemes are proposed, and scheme 2 is recommended as the preferred option for actual modification.

Key words: rectisol; high sulfur; process simulation; RPS

在煤制氢的工艺中会涉及酸性气脱除与气体分离的过程,常见的脱除方法有 MDEA 法、NHD 法和低温甲醇洗法[1]。而低温甲醇洗正是一种可以洗脱原料气中的 H_2S、COS、CO_2 等酸性气的成熟技术[2]。该技术基于不同物质在甲醇中的溶解度不同的原理而生成,在吸收过程中可以通过调整温度和压力来应对不同的需求,也可以在原有基础上进行改造,增加装置进一步优化整个流程[3-5]。而深度处理后的一些酸性气可以用于其他工艺生产,甲醇也可以经过回收再利用,避免浪费[6]。

低温甲醇洗在 20 世纪 50 年代就由 Linde 和 Lurgi 共同研发,从 60 年代起就已经开始得到广泛应用[7]。在工艺方案的改造和研发过程中,计算机的作用越发的重要,比如有 Sim Sci-Esscor 公司的 PRO/Ⅱ,Aspen Tech 公司的 Aspen Plus,Chemstations 公司的 Chem CAD,其中前 2 种最为通用[8]。从 20 世纪 80 年代开始,大连理工大学开发了针对低温甲醇洗的 RPS 系统[9-10],该软件对低温甲醇洗工艺流程模拟计算的成功也标志着我国在这项技术上的成功创新。用户可以在装置工艺设计、运行分析和优化改造上应用该软件进行准确的模拟计算,为装置优化提供数据支持。

为降低原料成本,某石化厂煤制氢装置气化原料由原来的煤掺混低硫石油焦改为掺混高硫石油焦,经过核算后发现进低温甲醇洗的原料气 H_2S 含量(干基)由原设计最高的摩尔分数 0.29%增加至 1.49%,远超设计值,目前使用的低温甲醇洗装置无法满足新的净化要求。而且原装置为适应下游产品

收稿日期:2022-12-15;**修回日期**:2023-09-13
作者简介:王克华(1973-),男,本科,工程师,从事天然气/煤制氢生产技术管理工作;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。

要求,需要增加 1 股非变换原料气,气量已经超出原非变换气吸收系统设计处理能力的 40%。因此,需要针对气化装置掺烧高硫石油焦后原料气变化及增加非变换气处理能力,对低温甲醇洗装置存在的瓶颈问题及工艺改造方案进行研究,确保产品气合格外送,尾气及废水达标排放。

1 原低温甲醇洗工艺

1.1 原料气进料条件

该工艺有未变换气和变换气 2 股进料,具体条件如表 1 所示,气体种类较多,整个工艺流程复杂。

表 1 低温甲醇洗装置的原料气条件

	变换原料气	未变换原料气
温度/℃	40.00	40.00
压力/MPa	3.54	3.65
流量/(kmol·h^{-1})	18887.60	986.30
气相摩尔分率	1.0	1.0
摩尔分数/%		
CO_2	43.8630	22.7620
H_2	51.6330	27.3900
N_2+AR	0.2500	0.3590
H_2S+COS	0.2120	0.2670
H_2O	0.2750	0.3170
CH_4	2.2240	0.3090
CO	1.5730	48.5960

1.2 工艺要求

①变换净化气指标:$CO_2<20\times10^{-6}$,$H_2S<0.1\times10^{-6}$;②未变换净化气指标:$CO_2<20\times10^{-6}$,$H_2S<0.1\times10^{-6}$;③CO_2 产品气指标:$H_2S<20\times10^{-6}$;④尾气指标:$H_2S<20\times10^{-6}$,$CH_3OH<50$ mg/m^3。

2 工艺模拟计算结果和讨论

2.1 低温甲醇洗装置原设计流程的模拟计算

以大连理工大学开发的低温甲醇洗专用模拟系统“RPS”为计算程序,首先对原低温甲醇洗设计相似流程在原设计工况下进行了模拟计算,在模拟计算中根据本次研究改造要求的原料硫含量增多,分析了低温甲醇洗的解决方案,并结合所提出的改造方案,对原流程做了合理简化,省略了预洗等系统。

计算所得的关键物流设计值与计算值的对比如表 2 所示。

表 2 设计工况中关键物流的设计值和计算值比较

No	设计参数	原设计值	模拟计算值
1	变换气流量/(m^3·h^{-1})	424,487	424,487
2	变换气压力/MPa	3.450	3.450
3	变换气中硫摩尔分数/%		
	H_2S	0.210	0.210
	COS	0.002	0.002
4	未变换气流量/(m^3·h^{-1})	22,093	22,093
5	未变换气压力/MPa	3.789	3.789
6	未变换气中硫摩尔分数/%		
	H_2S	0.250	0.250
	COS	0.015	0.015
7	贫甲醇循环量/(kmol·h^{-1})	16911.2	17011.2
8	半贫甲醇循环量/(kmol·h^{-1})	12853.6	13153.6
9	贫甲醇温度/℃	−56.00	−58.41
10	变换净化气体积分数/10^{-6}		
	CO_2	20	14
	H_2S	<0.1	<0.1
11	未变换净化气体积分数/10^{-6}		
	CO_2	10	3
	H_2S	<0.1	<0.1
12	CO_2 产品气 H_2S 体积分数/10^{-6}	<20	CO_2 产品气Ⅰ<5 CO_2 产品气Ⅱ<5
13	酸性气流量/(m^3·h^{-1})	2,603	2,538
14	酸性气中 H_2S 摩尔分数/%	36.664	37.683
15	低压氮气用量/(m^3·h^{-1})	19040	19040
16	尾气指标		
	H_2S 体积分数/10^{-6}	<20	<5
	CH_3OH 质量浓度/(mg·m^{-3})	<50	<50
17	冷量负荷/kW	7318.00	7411.14

从表 2 所列的计算结果来看,程序模拟结果与原设计基本一致,不仅在各个关键物流的流量、组成上吻合良好,在排放气指标上也基本符合,说明了该低温甲醇洗专用模拟系统“RPS”用于煤制氢低温甲醇洗装置改造方案研究的可靠性,可用于高硫工况的进一步研究。

2.2 非变换气吸收系统新增部分合成气的流程模拟计算

2.2.1 新增未变换气方案说明

为满足新增未变换气的净化要求,原装置需要

新增加 1 套未变换气洗涤系统。对比原设计未变换气洗涤流程,新增加部分流程略有简化,新增设备包括未变换气冷却器Ⅰ E01、未变换气分液罐 V01、未变换气洗涤塔Ⅰ C01、变换气吸收塔进料泵Ⅰ P01。

在流程上,洗氨后的未变换原料气经喷淋少量甲醇后,原料气经 E01 与净化气和少量尾气冷却后进未变换气分液罐 V01,分离出水分后进 C01。C01 塔分为 2 段,下部为脱硫段,上部为脱碳段。C01 塔顶引入来自原系统的贫甲醇洗涤,将原料气中的 CO_2 洗涤至小于 20×10^{-6},净化气从塔顶引出,经 E01 换热后送出界区。C01 塔脱碳段部分无硫甲醇送 C01 塔脱硫段用于脱硫,部分用泵 P01 升压,送入原装置变换气洗涤塔半贫甲醇管线。

增加未变换气洗涤系统后的流程如图 1 所示。

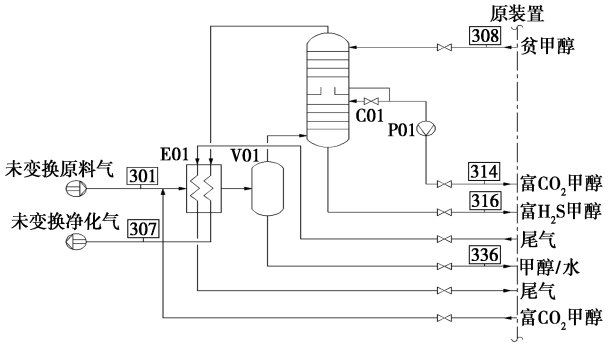

图 1　新增未变换气系统流程示意图

2.2.2　新增未变换气的模拟计算

在该流程基础上,进行了模拟计算,关键物流计算结果如表 3 所示。

表 3　新增未变换气装置所得的关键物流计算结果

物流号	301	307	308	314	316	336
流股性质	未变换原料气	净化气	贫甲醇	无硫富甲醇	含硫富甲醇	甲醇水
来/至	来自洗氨塔	至界外	来自原装置	至原装置	至原装置	至原装置
温度/℃	45.00	36.00	−56.00	−43.45	−26.42	−27.65
压力/MPa	3.80	3.64	4.24	4.25	3.76	3.76
流量/(kmol·h^{-1})	513.00	439.59	778.00	322.11	528.18	3.02
气相摩尔分率	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
摩尔分数/%						
CH_3OH	0.0000	0.0095	99.5000	95.0974	88.5698	51.2480
CO_2	11.5200	0.0000	0.0000	3.8931	8.8450	4.3494
H_2	27.6200	32.0706	0.0000	0.0765	0.0877	0.0003
N_2+Ar	3.0600	3.5128	0.0000	0.0289	0.0325	0.0000
H_2S+COS	1.5600	0.0000	0.0000	0.0000	1.5152	0.0015
H_2O	0.2600	0.0000	0.5000	0.4778	0.4453	44.3715
CH_4	0.3600	0.3960	0.0000	0.0141	0.0115	0.0001
CO	55.6200	64.0111	0.0000	0.4148	0.4931	0.0292

2.2.3　原设计相似流程高硫工况的模拟计算

低温甲醇洗增产合成气改造方案应满足气化装置加工石油焦硫质量分数 6.9%时的工况,即气化洗涤合成气 H_2S 体积分数(干基)增高至 1.89%,抽出合成气 H_2S 体积分数增高至 1.47%,并要考虑到硫醇对低温甲醇洗系统的影响。

根据原料气情况,在原设计相似流程下进行模拟计算,以便进行改造工况设计。计算后关键流股的结果如表 4 所示。

表 4　高硫工况关键流股的计算结果

物流号	101	102	103	104	105	106	107
流股性质	变换原料气	未变换原料气	变换净化气	未变换净化气	CO_2 产品气	尾气	酸性气
温度/℃	40.00	40.00	30	30	30	18.95	38.25
压力/MPa	3.54	3.65	3.31	3.48	0.18	0.12	0.25
流量/(kmol·h^{-1})	18887.60	986.30	10567.82	845.05	4470.15	4339.29	329.29
气相摩尔分率	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
摩尔分数/%							
CH_3OH	0.0000	0.0000	0.0013	0.0012	0.0275	0.0001	0.1125
CO_2	42.3525	11.5200	0.0020	0.0001	98.8706	84.0065	15.5347
H_2	53.4627	27.6200	95.3820	32.0667	0.4457	0.0006	0.0000
N_2+Ar	0.7459	2.8800	1.3105	3.3009	0.3568	14.0957	0.1716
H_2S+COS	1.3851	1.5600	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	84.1812
H_2O	0.1771	0.2000	0.0000	0.0000	0.0000	1.8905	0.0000
CH_4	0.8581	0.3600	1.4314	0.3931	0.2408	0.0063	0.0000
CO	1.0186	55.8600	1.8729	64.2379	0.0585	0.0003	0.0000

高硫工况的模拟计算主要用于研究硫对低温甲醇洗装置的影响,从计算结果来看,因原料气中硫含量的增加,低温甲醇洗装置原料气洗涤系统基本可以满足,H_2S 浓缩塔 C03 中段尾气脱硫部分塔板数比较紧张,无硫甲醇量相对充足,计算尾气指标合格,但需要考虑增加尾气 H_2S 浓缩塔板数的方案。

此外,高硫工况与原设计值相比主要有以下几个大的方面变化。

(1)酸性产品气的流量为 329.29 kmol/h,硫体积分数为 84.18%,而设计工况计算值为 113.3 kmol/h 和 37.683%,均增加较多。对 E13、E14 和 V02 的负荷影响较大,原设计能力难以承受,需要进行核算改造。

(2)热再生塔冷凝器和再沸器热负荷分别为 6 097.2、14 118.1 kW,而设计工况计算值分别为 5 937.0、9 379.8 kW,热负荷增加了 50.5%。再沸器负荷增加较多,需要核算再沸器面积。

(3)热再生塔塔内气相负荷:气相负荷原设计计算值上塔为 705.181 kmol/h,下塔为 999.284 kmol/h,高硫工况计算值分别为 1 027.859、1 467.476 kmol/h,分别增加了 45.76%、46.85%,热再生塔塔板气相负荷超出原内件负荷上限,需要核算。

(4)冰机负荷计算情况:原设计冷量计算值为 7 441.4 kW,高硫工况冷量计算值为 9 469.2 kW,增加 2 028 kW。

(5)净化气指标合格、尾气指标合格。

总之,对于高硫工况,从模拟计算的结果来看原设计相似流程主要瓶颈在于热再生系统。原设计相似流程大量酸性气经热再生塔顶闪蒸罐闪蒸出去,再经冷却器冷却后回到再吸收系统,造成了 H_2S 浓缩塔脱硫负荷升高;同时,原料气中硫的大幅度增加,再加上循环的酸性气进一步造成了热再生塔负荷增加,超出了设计能力。因此,热再生系统不能满足高硫条件下的运行,是本次改造方案研究中需要重点关注的位置。

2.3 低温甲醇洗改造方案的提出和计算

2.3.1 低温甲醇洗改造方案的提出及说明

因原料气中硫含量显著提高,造成系统在原流程下运行困难。为使装置具备气化掺烧高硫焦项目的实施条件,通过对流程进行分析计算,提出建议低温甲醇洗装置改造方案如下。

(1)关闭预洗甲醇,将预洗段出来的甲醇水换热后通入甲醇水分离塔。

(2)增加热再生塔塔顶闪蒸气冷凝回收系统,如图 2 所示。原装置热再生塔顶闪蒸气经水冷器冷却后送本系统,经 E03 换热冷却、E02 深冷器冷却后,进酸性气分离罐 V02,分出的富 H_2S 甲醇返回原装置,分出的酸性 H_2S 气经 E03 换热回送硫回收装置。本方案使大量的酸性气经冷却分离甲醇并换热后送出系统,不再在 H_2S 浓缩塔和热再生塔之间循环吸收和闪蒸,既降低了 H_2S 浓缩塔的吸收负荷,又降低了热再生塔的再生负荷,提高了系统对硫的处理能力。

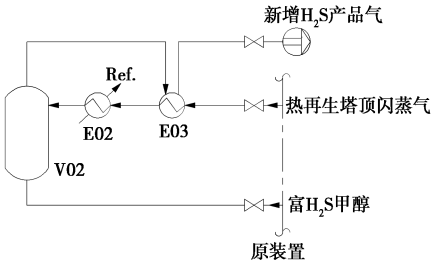

图 2 新增闪蒸气冷凝回收系统流程示意图

(3)因酸性气量增大,根据改造工况的计算结果核算热再生系统设备及相关管道能力,如果能力不足则需要更换。

(4)增加 2 台深冷器,放在进中压闪蒸前含硫富甲醇管线和贫甲醇管线上,合理分配系统冷负荷,降低系统温度。

(5)贫/富甲醇换热增加 1 台绕管换热器,改善贫/富甲醇换热效果,降低系统温度,减少系统冷负荷。

2.3.2 改造方案计算结果

模拟计算结果对比分析如下。

酸性气体总量为 522.56 kmol/h,硫体积分数为 52.98%。由新增加的闪蒸冷凝分离的量为 273.43 kmol/h。

热再生冷凝器和再沸器热负荷分别为 5 624.2、12 865.1 kW,负荷增加了 37.2%。

热再生塔塔内气相负荷:改造工况上下塔分别为 870.765、1 333.384 kmol/h,分别增加了 23.48%、33.43%,对比原设计的高硫工况计算值已经降了下来。

冷量负荷计算情况:改造方案的冷量计算值为 7 596.99 kW,比原设计工况计算值增加 155.59 kW,冰机无需要核算或改造即可满足高硫工况的操作运行。

此外,对热再生系统的所有设备按改造工况的计算结果进行核算,核算结果表明原设备的规格基

本可满足生产要求。

3　结论

为满足某石化厂煤制氢装置的气化原料从煤掺混低硫石油焦改为掺混高硫石油焦以进一步降低原料及氢气成本的目的,本文中采用低温甲醇洗专有模拟软件“RPS”对原厂的相似设计工况进行了模拟计算,结果吻合良好,证明了其继续用于高硫工况和改造工况计算的可行和可靠性。再采用高硫原料气作为进料对原设计相似流程进行模拟计算,帮助分析出了该流程目前存在瓶颈,并提出了解瓶颈改造方案。

同时配合新增未变换气系统改造方案,完成了整个系统的优化升级。这一改造方案的优点是在满足高硫原料气和新增未变换气处理要求的同时,系统冷量增加较少,可不对冰机进行扩容。

总之,通过本次改造的方案设计、模拟计算和结果分析,确认了该石化煤制氢低温甲醇洗装置经过改造方案的设计,新增部分设备并对少量设备、管道、阀门核算优化后,可以满足煤制氢净化装置适应气化掺烧高硫焦暨增产合成气改造项目的要求。这一研究工作针对特殊原料气的低温甲醇洗工艺流程,不仅为解决具有类似原料气的气体净化工艺的改造提供了理论指导,也具有良好的工业应用前景。

参考文献

[1] 孟艳芳.常见煤制气中的酸性气体脱除工艺技术特性对比与选择[J].山西能源学院学报,2017,30(3):89-90,94.
[2] 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.
[3] 王剑力.低温甲醇洗气体净化工艺的应用[J].石化技术,2021,28(9):7-8.
[4] 石晓林,李东风.低温甲醇洗技术净化工艺及研究进展[J].煤炭与化工,2016,39(11):21-25.
[5] 李晓斌,康霞.低温甲醇洗在合成气净化工艺中的应用研究[J].山东化工,2021,50(18):125-127.
[6] 张晓恩.低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J].化工管理,2022,(31):69-71.
[7] Ooyang Z,Guo Z,Duan D,*et al*.Experimental study of coal gasification coupling with natural gas autothermal re-forming for synthesis gas production[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2005,44:279-284.
[8] 沈辉.浅谈化工模拟软件在化工设计中的应用[J].上海化工,2020,45(6):42-45.
[9] 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):5.
[10] 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,(4):40-44,62.■

(上接第 230 页)

表 5　2 种方案一次性投资对比

设备编号	设备名称	方案一	方案二/万元
1	冷低压分离器	基准	+39
2(2 台)	分馏升压泵	基准	-70
3	炉前换热器	基准	+75
4	闪蒸罐	基准	+65
5(2 台)	分馏塔进料泵	基准	+50
6	分馏加热炉	基准	-210
7	分馏塔	基准	0
8	柴油侧线塔	基准	0
9	柴油产品泵	基准	0
10	蜡油产品泵	基准	0
11	分馏塔顶空冷	基准	+20
12	分馏塔顶水冷器	基准	+2.5
13	分馏塔顶回流罐	基准	0
14	石脑油回流泵	基准	0
15	富气压缩机入口缓冲罐	基准	0
16	富气压缩机	基准	-336
合计		基准	-364

方案二流程较方案一流程虽然增加了闪蒸罐,但方案二的富气压缩机和加热炉设备采购成本降低,方案二流程较方案一流程的主要单体设备一次性投资降低 364 万元。

4　结论

综上,得出以下结论。

(1)通过调整冷低分操作压力,使冷低分气去向由富气压缩机入口改为富气压缩机出口,这样充分利用上游冷高分油的压力能,降低了富气压缩机的负荷,节省了富气压缩机的投资费用,减少了能耗及操作费用。

(2)通过设置分馏炉前闪蒸罐,轻组分不经加热炉直接进入分馏塔,避免了轻组分的过度过热,降低了加热炉的进料量,降低了加热炉的负荷,进而降低了加热炉的投资、能耗和操作费用。

综合对比能耗、投资及操作费用,适当提高冷低压分离器的压力并设置分馏炉前闪蒸罐的流程更具优势。本文中为新建装置的工艺流程选择和旧装置分馏炉瓶颈消除改造提供了设计思路。

参考文献

[1] 黄朝晖.加氢裂化装置预闪蒸罐研究[J].当代化工,2015,(7):1680-1683.■