

副产二氧化碳的低温甲醇洗流程模拟与优化

陈 权¹, 薛振欣², 王晓雷^{1*}, 全胜录¹, 刘 健¹, 霍卫东¹

(1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211;

2. 中国神华煤制油化工有限公司包头煤化工分公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 利用 Aspen Plus 软件建立了副产 CO₂ 的低温甲醇洗工艺模型, 该模型的模拟结果与设计数据能较好吻合。经工况分析, 循环甲醇量、洗涤塔上段富甲醇分配比以及 CO₂ 产品塔和浓缩塔甲醇分配对工艺产生重要影响, 当分配比分别 0.479 和 0.680 时, 甲醇消耗量为最优。

关键词: 低温甲醇洗; 工况分析; 模拟; 优化

中图分类号: TQ546.5; TQ018

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0150-04

Process simulation and optimization of Rectisol with carbon dioxide as by-product

CHEN Quan¹, XUE Zhen-xin², WANG Xiao-lei^{1*}, TONG Sheng-lu¹, LIU Jian¹, HUO Wei-dong¹

(1. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China; 2. Baotou Coal Chemical Engineering Sub-company, China Shenhua Coal to Oil Chemical Engineering Company Ltd., Baotou 014010, China)

Abstract: The model of Rectisol is established with ASPEN PLUS. The simulation results are agreeable with designed data. Based on the model above, the influence of the amount of circulated methanol, ratio of rich methanol in washing tower and ratio between CO₂ tower and condensation tower are analyzed. When the ratios are 0.479 and 0.68, the amount of circulated methanol is minimized.

Key words: Rectisol process; flowsheet analysis; process simulation; optimization

低温甲醇洗是一种典型的酸性气体净化技术, 由于其净化度高、选择性好等特点, 在甲醇合成、合成氨、城市煤气等过程中得到广泛的应用^[1]。

由于甲醇洗工艺操作压力高、温度低、系统组分多以及各组分性质差距大等特点, 气液相平衡数据测定难度大, 很长时间低温甲醇洗作为专利技术, 被国外公司垄断。尽管国内大连理工大学在该领域取得了长足进步, 完成了低温甲醇洗系统计算软件的开发, 但该软件不对外公开^[2]。另外, 大部分低温甲醇洗的工作集中在吸收塔的模拟与优化上^[3-4], 对于全流程模拟, 尤其是副产二氧化碳塔的低温甲醇洗报道的较少, 而对于低温甲醇洗工艺, 建立简洁可靠的工艺模型对于技术操作和优化都具有重要意义。

本文中利用 Aspen Plus 流程模拟软件, 以某煤化工企业 180 万 t/a 甲醇装置低温甲醇洗为原型, 建立了副产二氧化碳的低温甲醇洗过程模型, 该模型结果与林德公司提供的数据能较好地吻合。在此基础上, 考察了循环甲醇量、甲醇分配比等工艺对过

程的影响, 为装置的优化提供理论支持。

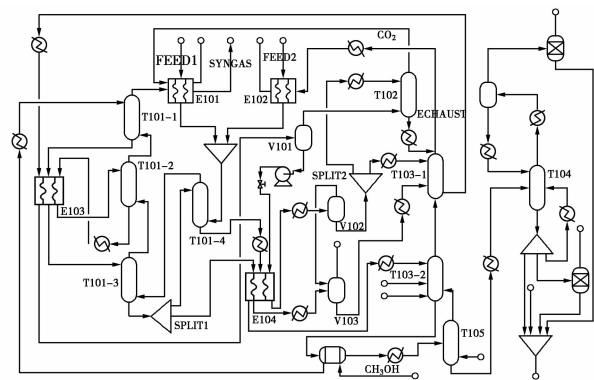
1 低温甲醇洗工艺介绍

来自变换工段的变换气经过冷却、分凝后进入吸收塔 T101, T101 分为上下 2 段, 由于 H₂S 的溶解度远大于 CO₂, 所以仅下塔部分用于吸收 H₂S, 上塔部分主要用于吸收 CO₂。净化合成气从塔顶离开, 要求其 CO₂ 摩尔分数在 2.5% 左右, H₂S 摩尔分数低于 0.1×10^{-6} 。从洗涤塔上段流出的富含 CO₂ 的甲醇溶液经中压闪蒸后, 一部分进入 CO₂ 产品塔, 用于产出纯净的 CO₂ 产品, 另一部分进入 H₂S 浓缩塔。从下塔段来的富含 H₂S 的甲醇溶液经中压闪蒸后进入 H₂S 浓缩塔, 使 H₂S 尽可能地富集。经浓缩塔浓缩后的富液进入气提塔用低压 N₂ 气提, 进一步提高 H₂S 的浓度。气提后的富甲醇溶液进入热再生塔脱除溶液中的 CO₂ 和 H₂S, 使之再生为贫甲醇溶液循环使用。由于甲醇水含量对吸收效果有显著影响, 需要保持一定的纯度, 所以部分甲醇进入甲醇水分离塔去除甲醇中的水分, 在此不予以讨论。

收稿日期: 2013-12-26

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2011AA05A202)

作者简介: 陈权(1982-), 男, 博士, 工程师, 从事化工过程模拟与优化; 王晓雷(1978-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事化工过程模拟与优化, 通讯联系人, 010-57339384, wangxiaolei@nicenergy.com。



T101-1、T101-2、T101-3、T101-4—吸收塔;T102—CO₂ 产品塔;
T103-1、T103-2—浓缩塔;T104—热再生塔;T105—气提塔;
E101、E102、E103、E104—换热器;V101、V102、V103—甲醇闪蒸罐

图 1 低温甲醇洗流程图

另外,低温甲醇洗过程的甲醇吸收是在低温下进行的,而吸收过程是放热过程,需要大量的冷量,解吸的过程又会产生大量的冷量,低温甲醇洗设置了复杂的换热系统,用以回收冷量,主要为气-气换热系统和液-液换热系统,其中气-气换热系统为原料气与产品净化气、CO₂ 产品气、H₂S 浓缩塔释放气的换热,分别为 E101 和 E102,液-液换热系统为 T103 塔的冷液与吸收塔塔底富液的换热 E103 和 E104。具体工艺流程见图 1。

2 低温甲醇洗模型

2.1 原料气组成

本模型净化的气体为经变换工段变换的合成气,其组成见表 1。

表 1 净化原料气组成

温度/ ℃	压力/ MP	流量/ (kmol·h ⁻¹)	摩尔分数/%								
			H ₂	N ₂	CO	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	COS	H ₂ O
40.0	5.6	17574	46.008	0.230	21.552	0.100	0.080	31.560	0.240	0.001	0.230

2.2 单元操作模型

低温甲醇洗模型主要的操作单元为甲醇洗涤塔(T101)、CO₂ 产品塔(T102)、H₂S 浓缩塔(T103)、CO₂ 气提塔(T105)以及热再生塔(T104),所选用的操作模型和参数见表 2。其中甲醇洗涤塔通过 4 个 Radfrac 串联来实现,T101-1、T101-2 和 T101-3 模拟洗涤塔上段,主要吸收 CO₂,每个塔的塔底富液经过换热冷却后进入下一塔的塔顶,T101-4 模拟洗涤塔的下段,用来吸收 H₂S 和 CO₂。洗涤塔塔板效率

表 2 主要操作单元模型设置

单元号	模型	说明
T101-1-T101-4	Radfrac	塔板数 16/9/6/42
T102	Radfrac	塔板数 45
T103-1-T103-2	Radfrac	塔板数 53/12
T104	Radfrac	塔板数 32
T105	Radfrac	塔板数 11
E101-E104	MHeatX	冷量回收系统换热器
V101-V103	Flash2	闪蒸罐

对于洗涤塔的模拟至关重要,尤其是 CO₂ 和 H₂S 的效率。本模型对 CO₂ 和 H₂S 设置不同的 Murphree 效率。H₂S 浓缩塔(T103)也是通过 2 个 Radfrac 来实现,T103-1 和 T103-2 分别用来模拟吸收塔的上塔和下塔。

2.3 物性方法

对低温甲醇洗的模拟关键在于选择合适的气液平衡模型。PSRK 模型建立在 SRK 状态方程基础上,适用于计算高温、高压及临界点等操作条件下极性、非极性混合物以及轻气体,对低温甲醇洗具有较好的模拟性能^[5-6],本文中即选用该模型。

3 模拟结果

利用建立的模型对低温甲醇洗进行模拟,净化合成气、CO₂ 产品气、吸收塔塔底富液、气提塔塔底富液模拟值见表 3。对比可以发现,模拟值与设计值数据比较接近,说明利用该模型进行低温甲醇洗的模拟是可靠的,可以用于工艺的优化。

表 3 关键流股模拟结果

	净化合成气		产品 CO ₂		吸收塔塔底富液		气提塔塔底富液	
	模拟值	设计值	模拟值	设计值	模拟值	设计值	模拟值	设计值
流量/(kmol·h ⁻¹)	12209	12206	1589	1547	10070	10030	15180	15130
摩尔分数/%								
H ₂	65.977	66.186	0.128	0.08	0.542	0.428	0	2.17×10 ⁻¹⁵
N ₂	0.331	0.329	0.193	0.229	3.51×10 ⁻³	5.03×10 ⁻³	0.0291	0.0545

续表

	净化合成气		产品 CO ₂		吸收塔塔底富液		气提塔塔底富液	
	模拟值	设计值	模拟值	设计值	模拟值	设计值	模拟值	设计值
CO	31. 028	30. 723	0. 244	0. 436	0. 501	0. 678	0	$2. 80 \times 10^{-12}$
Ar	0. 141	0. 142	$3. 40 \times 10^{-3}$	$2. 51 \times 10^{-3}$	$4. 21 \times 10^{-3}$	$3. 51 \times 10^{-3}$	0	$4. 10 \times 10^{-14}$
CH ₄	0. 11	0. 11	$6. 87 \times 10^{-3}$	$6. 80 \times 10^{-3}$	$5. 60 \times 10^{-3}$	$5. 79 \times 10^{-3}$	0	$3. 15 \times 10^{-12}$
CO ₂	2. 41	2. 5	99. 407	99. 225	27. 046	26. 708	0. 618	0. 306
H ₂ S	$9. 72 \times 10^{-10}$	$3. 21 \times 10^{-11}$	$1. 36 \times 10^{-4}$	$1. 13 \times 10^{-4}$	0. 428	0. 43	0. 3	0. 236
COS	0	$4. 92 \times 10^{-11}$	$1. 72 \times 10^{-6}$	$7. 01 \times 10^{-6}$	$9. 92 \times 10^{-4}$	$9. 92 \times 10^{-4}$	$6. 35 \times 10^{-4}$	$1. 14 \times 10^{-3}$
H ₂ O	$3. 85 \times 10^{-6}$	$6. 55 \times 10^{-6}$	$1. 32 \times 10^{-5}$	$1. 15 \times 10^{-5}$	0. 368	0. 37	0. 502	0. 503
CH ₄ O	0. 003	0. 01	$1. 80 \times 10^{-2}$	$2. 07 \times 10^{-2}$	71. 101	71. 371	98. 55	98. 9

4 工况分析

4.1 吸收甲醇量

低温甲醇洗通过物理吸收来脱除酸性气体,吸收剂甲醇量是重要的操作参数。在保持甲醇纯度等不变的条件下,调整甲醇量考察对工艺的影响。图 2 是甲醇量对净化合成气 CO₂ 摩尔分数的影响,从图 2 中可以看出,随着甲醇量的减少,净化合成气中 CO₂ 摩尔分数显著增加,当 <14 500 kmol/h 时,CO₂ 摩尔分数达到 3%,大于净化标准 2.5% 的要求。而甲醇量在 14 500 kmol/h 时,净化合成气、CO₂ 产品气、释放气(见图 3)中 H₂S 摩尔分数都能达到标准

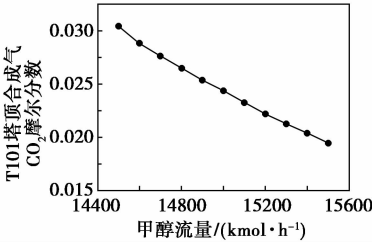
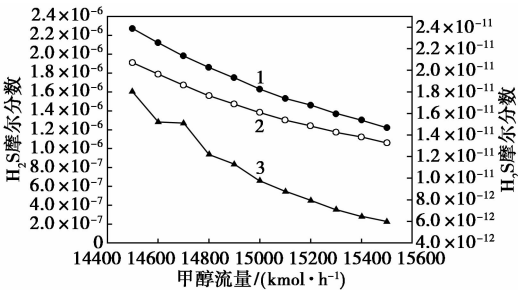


图 2 甲醇流量对净化合成气 CO₂ 摩尔分数的影响



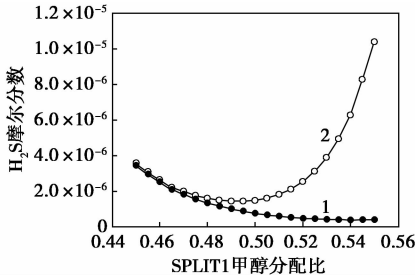
1—浓缩塔释放气;2—CO₂ 产品气;3—净化合成气

图 3 甲醇流量对净化合成气、CO₂ 产品气、浓缩塔释放气中 H₂S 摩尔分数的影响

要求(标准要求分别为小于 $0. 1 \times 10^{-6}$ 、 5×10^{-6} 、 5×10^{-6}),这是因为 H₂S 的溶解度远大于 CO₂,所以在系统温度一定情况下,为了保证净化合成气中 CO₂ 摩尔分数达标,需要保证甲醇量在 14 900 kmol/h 以上。

4.2 吸收塔 CO₂ 富甲醇分配比

吸收塔上段 CO₂ 富甲醇通过 SPLIT1 分配为 2 部分,一部分进入吸收塔下段吸收 H₂S,另一部分分至 V102 进行闪蒸后进入 CO₂ 产品塔和 H₂S 浓缩塔用于吸收 H₂S。当分配至吸收塔下段的比例在 0.45~0.55 之间变化时,对吸收塔塔顶 H₂S 和 CO₂ 摩尔分数影响较小,但会影响到 CO₂ 产品和浓缩塔塔顶释放气的影响。图 4 是分配比对 CO₂ 产品和浓缩塔塔顶释放气的影响。从图 4 中可以看出,随着分配比例的增加,浓缩塔顶释放气 H₂S 的摩尔分数先减小,然后增大,这是由于当分配至吸收塔下段甲醇量小时,部分 H₂S 将进入吸收塔的上段,使吸收塔上段 CO₂ 富甲醇中 H₂S 摩尔分数增大,当其进入浓缩塔后将直接从浓缩塔顶闪蒸出去,致使其摩尔分数较大,随着分配比例的增大,趋于平衡,当进一步增大后,由于分配至浓缩塔塔顶的吸收剂量减少,吸收效果降低,H₂S 摩尔分数又开始增加。所以选择合



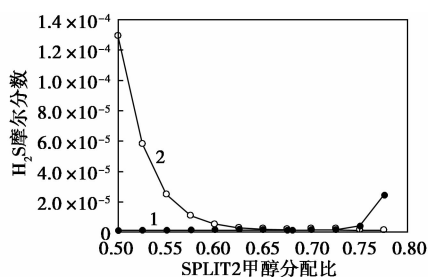
1—CO₂ 产品气;2—浓缩塔释放气

图 4 SPLIT1 甲醇分配比对 CO₂ 产品气和浓缩塔释放气 H₂S 的影响

适的分配比,对于后续的稳定运行有重要影响。为了保证 CO_2 产品气和浓缩塔释放气 H_2S 摩尔分数低于 5×10^{-6} 的标准,该分配比应在 0.49 左右,且不能高于 0.535。

4.3 CO_2 产品塔和浓缩塔塔顶甲醇分配比

CO_2 产品塔和浓缩塔塔顶甲醇量的大小,即 SPLIT2 的分配比例,是关系 CO_2 产品质量和排放 CO_2 尾气能否达标的关键工艺。图 5 是 SPLIT2 的分配比例对 CO_2 产品和释放气的影响,从图 5 可以看出,甲醇分配比对释放气中 H_2S 摩尔分数有显著影响,尤其是当该分配比 < 0.6 以后,尾气中 H_2S 摩尔分数显著上升,所以应根据释放标准选择合适的分配比。另外,该配比在 0.7 以内时,对 CO_2 产品气的影响较小,只有当分配到浓缩塔比例 > 0.7 时, CO_2 产品塔中的 H_2S 摩尔分数将显著增加。生产实际中, CO_2 产品气和释放气中 H_2S 摩尔分数要低于 5×10^{-6} ,平衡上述 2 个要求,分配至浓缩塔的比例应在 0.6 ~ 0.7。



1— CO_2 产品气;2—浓缩塔释放气

图 5 SPLIT2 甲醇分配比对 CO_2 产品气和浓缩塔释放气 H_2S 的影响

5 工艺优化

在上述工况分析的基础上,调整 SPLIT1 和

SPLIT2 对整个工艺进行优化,使甲醇消耗量最少。整个优化的基础建立在净化合成气 CO_2 摩尔分数 $< 2.5\%$, CO_2 产品气和释放气 H_2S 摩尔分数小于 5×10^{-6} 。通过优化发现,在 SPLIT1 和 SPLIT2 分别为 0.479 和 0.680 时甲醇消耗量最少,为 15 013 kmol/h,考虑到工艺波动因素的影响,甲醇量可以适当增大。但在实际生产中,系统操作温度对工况的变化影响很大,适当地降低循环甲醇的温度,使 CO_2 产品塔和浓缩塔塔顶温度降低, CO_2 产品和放空尾气中甲醇含量会减少。同时,温度的降低对 CO_2 产品塔和浓缩塔中吸收 H_2S 也有一定的影响。

6 结语

利用 Aspen Plus 建立了副产 CO_2 产品的低温甲醇洗工艺,模拟结果与设计结果能较好吻合,说明利用该模型对低温甲醇洗进行模拟是可行性。在此基础上,对整个工艺进行了分析和优化,为整个装置的优化分析奠定基础。

参考文献

- [1] 唐宏青. 低温甲醇洗净化技术[J]. 中氮肥, 2008, (1): 1-7.
- [2] 张述伟, 陆明亮, 徐志武. 低温甲醇洗系统模拟与分析[J]. 氮肥设计, 1994, 32(1): 25-31.
- [3] 官万富, 叶鑫, 吕建宁. 低温甲醇洗工艺酸性气体吸收流程的模拟计算[J]. 化工设计, 2010, 20(5): 7-10.
- [4] 郭欣, 李金来, 李士雨, 等. 低温甲醇洗吸收塔的计算机模拟[J]. 煤炭转化, 2013, 36(1): 89-92.
- [5] 秦莉, 史贤林, 李玉安, 等. 低温甲醇洗吸收塔工艺模拟与过程参数优化[J]. 安徽化工, 2010, 36(3): 51-53.
- [6] 关威, 张述伟, 管凤宝, 等. 城市煤气低温甲醇洗净化工艺模拟与改造研究[J]. 化肥设计, 2006, 44(6): 17-21. ■

具有自回热功能的多效竖管螺旋亲水透气蒸馏装置 (CN 103693699A)

本发明提供一种具有自回热功能的多效竖管螺旋亲水透气蒸馏装置, 三根冷凝竖管之间依次嵌套安装, 相邻冷凝竖管之间形成圆柱形空腔, 三根冷凝竖管的底端开口由盖板封闭, 顶端开口分别设置有拱形端盖, 外层冷凝竖管的外表面设置有螺旋盘管, 螺旋盘管的一端为进料原水进口, 另一端与进料原水罐连通, 中间层和内层冷凝竖管的外表面设置有亲水多孔透气膜, 未附着亲水多孔透气膜的冷凝竖管外表面形成螺旋水槽, 中间层和内层的拱形端盖上设置有圆形挡水棱, 内层冷凝竖管作为加热水箱, 其内侧的盖板上设置有加热器和排水阀; 本发明利用自回热和多效回收蒸汽凝结潜热来提高蒸馏装置热能利用效率, 可以通过增加效数和蒸发、冷凝面积来提高淡水需求。

一种用于脱盐系统的膜-电吸附装置 (CN 103693718A)

本发明涉及一种用于脱盐系统的膜-电吸附装置, 属于水处理除盐技术领域。本装置的核心部件为膜-电吸附单元, 膜-电吸附单元中作为负极的中孔炭电极表面覆盖阳离子交换膜, 正极的中孔炭电极表面覆盖阴离子交换膜, 离子交换膜之间设置一层框形绝缘隔离网, 每个膜-电吸附组合单元两侧设置有导水板, 靠近进水端的前导水板下部开有导水孔, 靠近出水端的后导水板上部开有导水孔, 中导水板在上下各有导水孔, 待处理的盐水由进水口进入, 经过下部导水孔均匀分布至各个膜-电吸附单元, 水流在各个膜-电吸附单元中平行向上, 由上部导水孔及出水口流出。本发明装置, 装配简单, 除盐效率高, 水力阻力小、能耗低。