

低温甲醇洗酸性气体吸收塔 模拟分析

王亚亚^{1,2}, 梁生荣¹, 王智杰¹

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065;
2. 中国石油天然气第一建设公司, 河南 洛阳 471023)

摘要:利用 PRO/II 软件对低温甲醇洗工艺中的酸性气体吸收塔进行了模拟, 选用 NRTL 热力学模型, 在成功模拟的基础上对吸收塔的 3 个操作变量——甲醇温度、甲醇流量、分流分率分别进行了灵敏度分析, 并进行了吸收塔液气比的优化分析。

关键词:低温甲醇洗; 吸收塔; PRO/II; 模拟

中图分类号: TQ223

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0157-05

Simulation and optimization of methanol absorber in rectisol process

WANG Ya-ya^{1,2}, LIANG Sheng-rong¹, WANG Zhi-jie¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shi you University, Xian 710065, China;
2. China Petroleum First Construction Corporation, Luoyang 471023, China)

Abstract: PRO/II software is used to simulate the methanol absorber in rectisol process. The NRTL equation is chosen to describe the system. The effects of flow rate, temperature and diversion of methanol on the sensitivity are studied. The optimization of the liquid-gas ratio in methanol absorber is performed as well.

Key words: rectisol process; methanol absorber; PRO/II; simulation

低温甲醇洗工艺是 20 世纪 50 年代初由林德公司和鲁奇公司共同开发的用于吸收酸性气体的净化工艺^[1]。该工艺以冷甲醇为吸收溶剂, 利用甲醇在低温(-60 ~ -50℃)下对酸性气体溶解度极大的物理特性分段选择性地吸收原料气中的 CO₂、H₂S、硫的有机物和氰化物气体^[2], 是物理吸收法。该工艺气体净化度高, 选择性好, 技术成熟, 应用广泛^[3-4]。本文中利用 PRO/II 软件对低温甲醇洗工艺中的酸性气体吸收塔进行模拟计算, 并进行灵敏度分析和优化分析。

1 酸性气体吸收塔流程

酸性气体吸收塔主要用来吸收原料气中的 CO₂、H₂S 等酸性气体, 塔底通入原料气, 塔顶通入贫甲醇。该塔分为上塔和下塔 2 部分, 上塔为脱碳段, 下塔为脱硫段。脱碳段又分为精吸段、主吸段、粗吸段。由于 CO₂、H₂S 溶解在甲醇的过程中会释放出大量的热量, 因此需要在段间设置换热器将甲醇溶液引出并进行冷却, 移走 CO₂ 溶解产生的热量, 进而维持甲醇溶液的吸收温度, 保证吸收塔的效率。而且由于 H₂S 在甲醇溶液中的溶解度远远大

于 CO₂ 在甲醇中的溶解度, 脱硫段需要的甲醇流量也就远远少于脱碳段所需的甲醇流量, 因此在粗吸段底部设置分流器将脱碳段中部分甲醇通入脱硫段就可以满足脱硫段的需求, 这样塔下段的液体流量就远小于塔上段的液体流量^[5]。总体来说, 酸性气体吸收塔是具有多级中间冷却、单级中间分流的复杂吸收塔。

在酸性气体吸收塔模拟过程中, 脱硫段、粗吸段、主吸段、精吸段分别用 C110、C120、C130 及 C140 表示, 选用 Distillation 模块; 换热器用 E1、E2、E3 表示, 选用 Simple HX 模块; 分流器用 SP1 表示, 选用 Splitter 模块。使用 PRO/II 建立的酸性气体吸收塔的模拟工艺流程图如图 1 所示。物流 101 是原料气进料, 物流 103、104、105、106 都是气体流股, 物流 111 是甲醇贫液, 物流 112、113、114、115、116、117、117A、118、119 都是含有 CO₂、H₂S 的甲醇富液。116 流股通过分流器 SP1, 被分成 2 个流股 117、119, 定义 119 和 116 的流量比为分流分率, 通过对分流分率的控制, 可以达到对净化气中 H₂S 摩尔含量的控制。

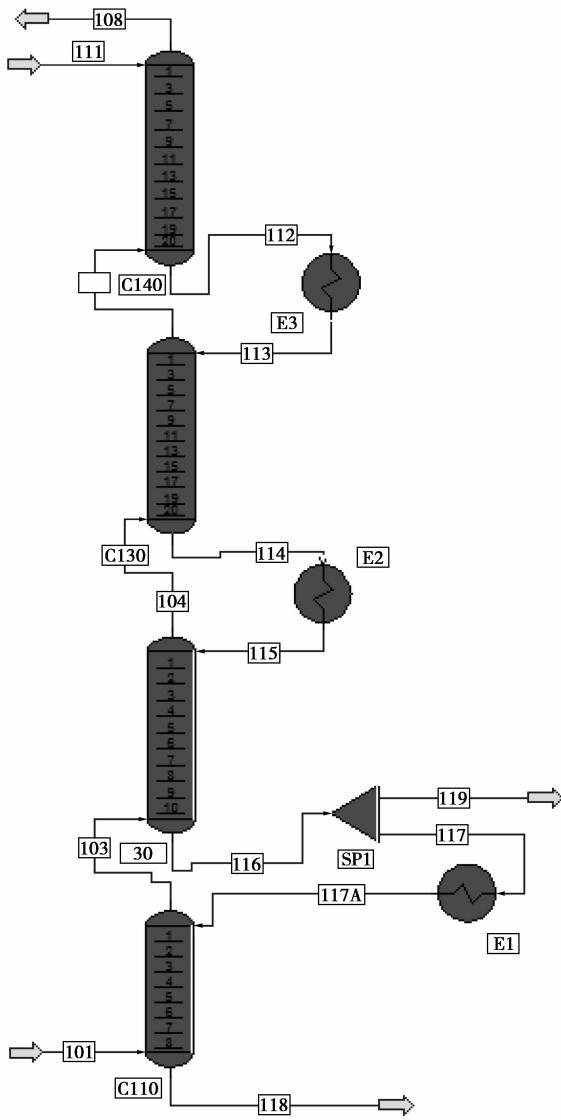


图 1 酸性气体吸收塔模拟流程图

2 参数设置及模拟计算

经过酸性气体吸收塔的净化,净化气流股 106 由吸收塔塔顶排出,净化气的摩尔分数控制指标为: $\text{CO}_2 \leq 3\%$, $\text{H}_2\text{S} \leq 0.1 \times 10^{-6}$ 。表 1 ~ 表 3 分别为酸性气体吸收塔塔板数据、进料条件及进料组成。

表 1 酸性气体吸收塔塔板数据

模块	C110	C120	C130	C140
塔板数	8	10	20	20

表 2 酸性气体吸收塔进料条件

流股	温度/°C	压力/kPa	流量/($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	气相摩尔分数/%
101	-20.87	3607.170	8160.012	100
111	-51.85	3597.038	2871.232	0

表 3 酸性气体吸收塔进料组成(摩尔分数)

流股	CH_3OH	CO_2	H_2	N_2	H_2S
101	5.44×10^{-5}	0.323	0.458	2.82×10^{-3}	9.95×10^{-4}
111	0.998	5.14×10^{-9}	1.42×10^{-14}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
流股	H_2O	AR	CH_4	CO	COS
101	3.59×10^{-6}	1.00	8.09×10^{-4}	0.214	1×10^{-15}
111	1.46×10^{-3}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}

在上述工况下,采用 NRTL 热力学模型,模拟计算结果如表 4 所示。

表 4 酸性气体吸收塔模拟结果

组分	103		104	
	模拟值	工艺包	模拟值	工艺包
CH_3OH	1.5647	4.37700	1.1964	3.37500
CO_2	2472.4862	2528.20	1542.2853	2032.20
H_2	3724.2013	3732.80	3705.4097	3730.20
N_2	22.8976	22.9000	22.8637	22.8300
H_2S	3.9248	3.66×10^{-4}	1.5223×10^{-5}	2.95×10^{-4}
H_2O	6.3793×10^{-28}	2.9×10^{-5}	0.0000	1.7×10^{-5}
Ar	8.1618	8.17530	8.1482	8.15440
CH_4	6.5743	6.58290	6.5489	6.56000
CO	1742.0512	1743.70	1739.2804	1740.20
COS	4.4069×10^{-12}	6.8×10^{-12}	2.5347×10^{-16}	5.44×10^{-12}
组分	105		106	
	模拟值	工艺包	模拟值	工艺包
CH_3OH	0.9301	3.09680	0.7025	0.91800
CO_2	758.7640	1548.09	147.8680	163.510
H_2	3683.5072	3727.41	3406.2887	3710.10
N_2	22.8149	22.7600	22.0820	22.4000
H_2S	7.1872×10^{-16}	2.96×10^{-4}	3.2755×10^{-25}	3.5×10^{-5}
H_2O	0.0000	0.14×10^{-5}	0.0000	6.34×10^{-7}
Ar	8.1274	8.13290	7.8099	8.0177
CH_4	6.5051	6.52540	5.8724	6.24530
CO	1735.2149	1737.32	1673.9458	1715.50
COS	9.4159×10^{-23}	7.1×10^{-12}	0.0000	2.7×10^{-12}

通过模拟计算,发现采用 NRTL 热力学模型的计算结果与工艺包吻合良好,各流股关键组分的流量与工艺包的误差在允许的范围之内。

3 模拟分析与优化分析

3.1 模拟结果分析

图 2 为酸性气体吸收塔的全塔温度剖面图,

图3是全塔气相流股中 CO_2 和 H_2S 的摩尔分数剖面图。由图2和图3可知, CO_2 主要在脱碳段被吸收, H_2S 主要在脱硫段被吸收,且都主要发生在每个塔段的前几块塔板。对于精洗段的20块塔板,前8块塔板上 CO_2 的摩尔分数变化幅度较大,塔板的温度升高幅度也较大,这是由于前8块塔板上的甲醇温度低,吸收效果好,吸收 CO_2 产生的溶解热使温度升高,后半部分塔板温度和 CO_2 摩尔分数变化幅度很小是因为甲醇温度升高吸收效率下降, CO_2 的溶解量也大幅度下降。主吸段、粗吸段和脱硫段的温度、摩尔分数变化同理。在第21、41、51块塔板上将流股导出进行中断冷却导致在这几块塔板上出现了温度和摩尔分数突变。

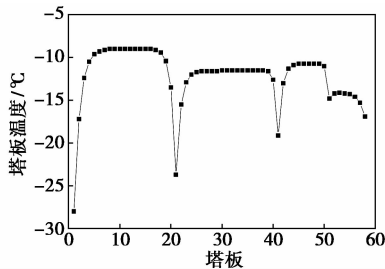


图2 酸性气体吸收塔全塔温度剖面图

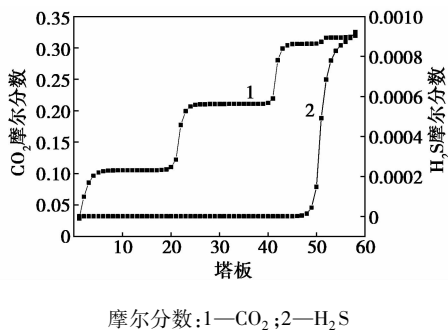


图3 全塔气相流股中 CO_2 、 H_2S 摩尔分数剖面图

3.2 灵敏度分析

净化气中 CO_2 和 H_2S 的摩尔分数必须满足 $\text{CO}_2 \leq 3\%$, $\text{H}_2\text{S} \leq 0.1 \times 10^{-6}$ 。以下分别研究了甲醇的流量、温度及分流分率的变化对净化气中 CO_2 和 H_2S 摩尔分数的影响。

3.2.1 甲醇流量灵敏度分析

由图4可知,净化气温度随着甲醇流量的增大而逐渐降低;由图5可知,甲醇流量的增大使净化气中 CO_2 和 H_2S 的摩尔分数逐渐减小。而且,为了使净化气满足控制指标,甲醇的流量需位于 $[2\ 840, 3\ 120]$ (kmol/h),即吸收塔的液气比需满足 $[0.348\ 04, 0.425\ 88]$ 。

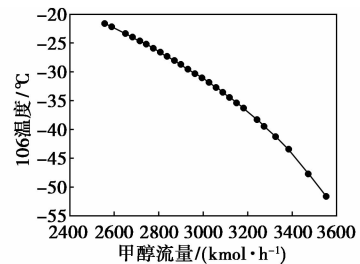


图4 甲醇流量与净化气106流股温度的关系图

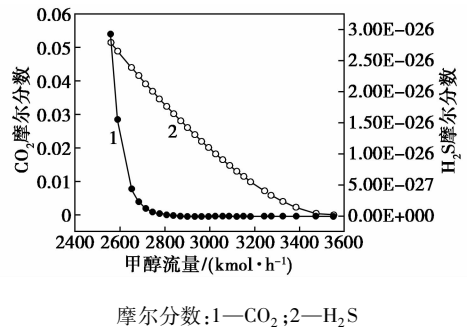


图5 甲醇流量与净化气中 CO_2 、 H_2S 摩尔分数的关系图

3.2.2 甲醇温度的灵敏度分析

由图6和图7可知,净化气中 CO_2 和 H_2S 的摩尔分数随着甲醇温度的升高而逐渐增大,且净化气的温度也随着甲醇的温度升高而逐渐升高。在设计工况下,为了满足出口气摩尔分数控制指标,甲醇的温度需低于 -48.85°C 。同时,甲醇的温度也不可设

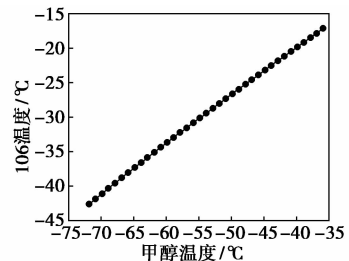


图6 甲醇温度与净化气106流股温度的关系图

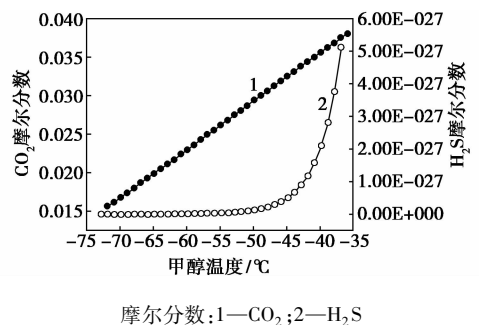


图7 甲醇温度与净化气中 CO_2 、 H_2S 摩尔分数的关系图

定得过低,因为如此会增加生产成本,且吸收效果的提高幅度也很小。

3.2.3 分流分率的灵敏度分析

在酸性气体吸收塔中,侧线抽出 119 流股与 116 流股的流量比即为分流分率。分流分率的值越小,从脱碳段流入脱硫段的甲醇量就越多。因此可以通过控制分流分率的值来实现对净化气中的 H₂S 摩尔分数的控制。

由图 8 可知,净化气中 CO₂ 和 H₂S 的摩尔分数随着分流分率的增大而逐渐增大。净化气中 H₂S 摩尔分数发生变化是由于对 H₂S 的吸收主要发生在脱硫段,增大分流分率就会减少通入脱硫段的甲醇的量,因此分流分率的变化对净化气中 H₂S 的摩尔分数影响较大。而由于 CO₂ 的吸收主要是在脱碳段进行的,净化气中 CO₂ 摩尔分数受分流分率变化的影响相对较小。当分流分率 < 0.942 7 时,净化气中的 CO₂ 和 H₂S 的摩尔分数才能同时满足控制指标。

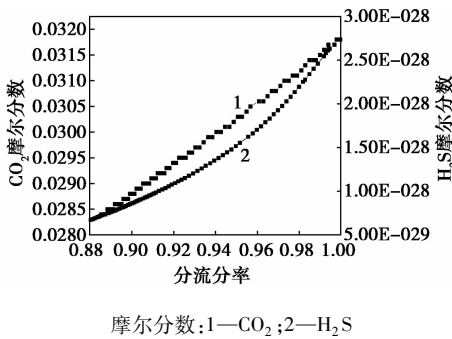


图 8 分流分率与净化气中 CO₂、H₂S 摩尔分数的关系图

3.3 优化分析

3.3.1 甲醇温度变化所需的液气比

在原料气流量和组成不变的基础上,分析了当甲醇的温度在 -60.85 ~ 36.85℃ 变化时的液气比调整问题,要求净化气中 CO₂ 的摩尔分数控制在 (2.6 ± 0.01)%, H₂S 的摩尔分数 ≤ 0.1 × 10⁻⁶。表 5 是酸性气体吸收塔液气比随甲醇温度的变化。

由表 5 和图 9 可知,在酸性气体吸收塔中,若吸收剂甲醇的温度增大,应该相应地增大吸收剂甲醇的流量,即增大液气比以保证净化气中 CO₂ 和 H₂S 的摩尔分数基本保持不变;反之,若甲醇的温度降低,应相应调小液气比。液气比与甲醇温度的变化曲线近似为线性关系,同时还要注意增大甲醇流量时避免液泛现象的发生。

表 5 液气比随甲醇温度的变化

甲醇温度/℃	原料气流量/(kmol·h ⁻¹)	甲醇用量/(kmol·h ⁻¹)	净化气 CO ₂ 摩尔分数	净化气 H ₂ S 摩尔分数	液气比
-60.85	8160.0120	2817.2400	0.0260	1.7113E-29	0.345249492
-59.85	8160.0120	2826.6025	0.0260	1.8312E-29	0.346396856
-58.85	8160.0120	2835.9653	0.0260	1.9630E-29	0.347544256
-57.85	8160.0120	2845.3281	0.0260	2.1080E-29	0.348691656
-56.85	8160.0120	2854.6907	0.0260	2.2678E-29	0.349839032
-55.85	8160.0120	2864.0535	0.0260	2.4411E-29	0.350986432
-54.85	8160.0120	2873.4162	0.0260	2.5928E-29	0.352133820
-53.85	8160.0120	2883.4031	0.0260	2.7794E-29	0.353357703
-52.85	8160.0120	2893.0779	0.0260	3.0507E-29	0.354543339
-51.85	8160.0120	2902.4406	0.0260	3.2689E-29	0.355690727
-50.85	8160.0120	2910.2429	0.0261	4.2049E-03	0.356646890
-49.85	8160.0120	2921.1660	0.0261	3.8832E-29	0.357985503
-48.85	8160.0120	2930.5288	0.0261	4.2694E-29	0.359132903
-47.85	8160.0120	2939.8913	0.0261	4.6751E-29	0.360280267
-46.85	8160.0120	2949.2541	0.0261	4.9621E-29	0.361427667
-45.85	8160.0120	2961.7377	0.0260	5.2583E-29	0.362957518
-44.85	8160.0120	2971.1005	0.0260	5.6720E-29	0.364104918
-43.85	8160.0120	2980.4633	0.0260	6.2753E-29	0.365252318
-42.85	8160.0120	2989.8258	0.0260	6.9585E-29	0.366399681
-41.85	8160.0120	2999.1886	0.0260	7.7316E-29	0.367547082
-40.85	8160.0120	3009.4876	0.0260	8.6231E-29	0.368809213
-39.85	8160.0120	3018.8502	0.0260	9.4586E-29	0.369956588
-38.85	8160.0120	3028.8372	0.0260	1.0623E-28	0.371180483
-37.85	8160.0120	3039.1361	0.0260	1.1751E-28	0.372442602
-36.85	8160.0120	3048.8109	0.0260	4.2097E-03	0.373628237

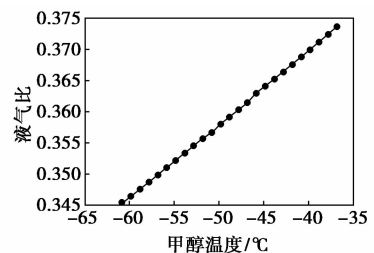


图 9 液气比随甲醇温度的变化趋势图

3.3.2 原料气中 CO₂ 摩尔分数变化所需的液气比
要求净化气中 CO₂ 的摩尔分数控制在 (2.6 ± 0.01)%, 当原料气中 CO₂ 摩尔分数的变化时, 确定

出相应的甲醇用量及液气比。

由表6和图10可知,在酸性气体吸收塔中,若原料气中CO₂摩尔分数增大,应相应地增大吸收剂甲醇的流量,即增大液气比以保证净化气中CO₂的摩尔分数基本不发生变化;若降低原料气中CO₂分数,应当相应调小液气比。

表6 液气比随原料气CO₂摩尔分数的变化

原料气中CO ₂ 摩尔分数	原料气流量/(kmol·h ⁻¹)	甲醇流量/(kmol·h ⁻¹)	净化气中CO ₂ 摩尔分数	净化气中H ₂ S摩尔分数	液气比
0.4029	8160.0120	2993.5709	0.0261	1.0905E-29	0.366859
0.3929	8160.0120	2985.7688	0.0260	1.1194E-29	0.365903
0.3829	8160.0120	2973.2850	0.0261	1.3348E-29	0.364373
0.3729	8160.0120	2967.0432	0.0260	1.4738E-29	0.363608
0.3629	8160.0120	2952.6871	0.0259	1.6359E-29	0.361848
0.3529	8160.0120	2943.3244	0.0259	1.9320E-29	0.360701
0.3429	8160.0120	2928.3440	0.0260	2.3193E-29	0.358865
0.3329	8160.0120	2917.4210	0.0260	2.6763E-29	0.357527
0.3229	8160.0120	2902.4406	0.0260	3.2689E-29	0.355691
0.3129	8160.0120	2886.8361	0.0260	4.0304E-29	0.353778
0.3029	8160.0120	2871.2315	0.0260	4.7435E-29	0.351866
0.2929	8160.0120	2853.7544	0.0260	5.7392E-29	0.349724
0.2829	8160.0120	2834.4048	0.0260	7.2043E-29	0.347353
0.2729	8160.0120	2812.8707	0.0260	9.1793E-29	0.344714
0.2629	8160.0120	2791.0244	0.0260	1.1917E-28	0.342037
0.2529	8160.0120	2770.4263	0.0260	1.5355E-28	0.339513
0.2429	8160.0120	2743.2744	0.0260	2.0558E-28	0.336185

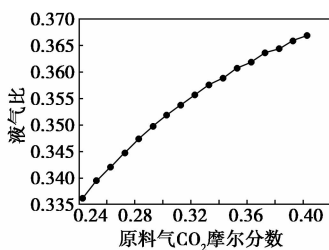


图10 液气比随原料气CO₂摩尔分数变化趋势图

4 结论

通过对酸性气体吸收塔的模拟、灵敏度分析、优化分析,可以得到以下结论。

(1)在设计工况下,选择NRTL热力学模型对

酸性气体吸收塔进行模拟的结果与工艺包数据拟合精度较高,适用于进行灵敏度分析和优化分析。

(2)在酸性气体吸收塔的模拟分析中,可知酸性气体吸收塔中CO₂的吸收主要发生在脱碳段,在脱硫段的吸收量很小,主要是因为脱硫段的富甲醇浓度较高(-15℃左右),即当甲醇洗涤剂的温度高于-15℃时,CO₂的溶解度很小,这也说明了中段冷却的必要。且CO₂在脱碳段的吸收主要集中在粗吸段、主吸段、精吸段的前几块塔板上,H₂S在脱硫段的吸收也主要集中在前几块塔板上,这是由于在段间将该股引出进行了冷却,导致每个塔段的前几块塔板上的吸收剂温度低,吸收效果好。

(3)考察了3个操作变量,即甲醇的流量、温度和分流分率对酸性气体吸收塔吸收过程的影响,进行了灵敏度分析。结果表明,甲醇流量的增大使出口气中CO₂和H₂S的摩尔分数减小,使出口气温度降低,在此工况下,甲醇的流量须位于[2 840, 3 120](kmol/h),即吸收塔的液气比需满足[0.348 04, 0.425 88],才能使出口气满足分离指标;若甲醇温度升高,则净化气中CO₂和H₂S的摩尔分数增大,净化气的温度也逐渐升高。在此工况下,甲醇的温度需低于-48.85℃才能使出口气达到分离指标;分流分率值的改变对净化气中H₂S摩尔分数的影响较大,增大分流分率值,净化气H₂S摩尔分数也逐渐增大,且分流分率应<0.942 7,净化气中关键组分的摩尔分数才能满足要求。当甲醇的温度和原料气中CO₂摩尔分数发生变化时,可以适当地调整液气比来使净化气关键组分的摩尔分数满足要求。

参考文献

- [1] 孙津生,李燕.低温甲醇洗工艺流程模拟——甲醇洗涤塔的模拟[J].甘肃科学学报,2007,19(2):50-53.
- [2] 张述伟,曲平,胡乃平,等.神经网络在低温甲醇洗系统优化中应用[J].大连理工大学学报,2001,41(1):50-55.
- [3] 朱世勇.环境与工业气体净化技术[M].北京:化学工业出版社,2001:200-230.
- [4] 刘健,张述伟,孙道青.低温甲醇法净化天然气工艺流程的研究[J].天然气化工,2007,32(5):47-50.
- [5] 赵黎明.低温甲醇洗流程模拟及塔内结构三维可视化设计系统研究[D].天津:天津大学,2008. ■