

工艺与设备

二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系 闪蒸过程实验与模拟计算

韩媛媛^{1,2}, 张海涛¹, 应卫勇¹, 房鼎业¹

(1. 大型工业反应器工程教育部工程研究中心 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 华侨大学化工系, 福建 泉州 362021)

摘要:对二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系闪蒸过程进行了实验研究和模拟计算。结果显示,进入闪蒸罐中的细小呈针形的出口管口结构有利于料液雾化,使气、液相尽快趋于平衡。对于体系宽沸程以及液相非理想性的特点,采用了合适的计算迭代次序和相应的迭代公式,模型计算值与实验结果吻合较好,最大相对误差的绝对值小于 18.5%。模拟计算显示使原料液中二甲醚较少损失、二氧化碳尽可能多地逸出的适宜闪蒸操作压力不大于 0.3 MPa,闪蒸温度在 50℃ 左右。

关键词:二甲醚;闪蒸;模拟计算

中图分类号:TQ028.61;TQ413.23

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)10-0057-04

Experiment and simulation calculation of flash process for DME-CO₂-CH₃OH-H₂O system

HAN Yuan-yuan^{1,2}, ZHANG Hai-tao¹, YING Wei-yong¹, FANG Ding-ye¹

(1. Engineering Research Center of Large Scale Reactor Engineering and Technology, Ministry of Education, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Department of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Experimental research and simulation calculation of flash process for DME-CO₂-CH₃OH-H₂O system are performed. The results show that the outlet pipe orifice is suitable to make feed liquid atomized, so that equilibrium between gas and liquid phase can quickly reach. Considering the characteristics of wide-boiling range and non-ideal in liquid phase, the proper iterated sequence and equations are introduced and adopted. The calculation values coincide well with experimental measurements and the absolute value of maximum relative error is less than 18.5%. The model calculation indicates that the appropriate operating conditions are pressure not more than 0.3 MPa and temperature, 50℃ or so in order to make DME loss reduced.

Key words: dimethyl ether; flash; simulation calculation

根据我国化石能源的储量情况,发展以煤为基础的化学品是十分重要的。在煤基可替代燃料中,二甲醚(DME)由于独特的性质引起了世界范围内广泛的关注^[1-2]。目前合成气一步法制二甲醚的技术正在研究中^[3],合成气合成二甲醚,经换热、水冷后,冷凝液相中主要是二甲醚、二氧化碳、氢气、一氧化碳、甲烷、氮气、甲醇、水等组分。相比较甲醇脱水制二甲醚,要得到纯度较高的二甲醚产品,一步反应后产物分离精制过程较为复杂,国内外研究者对此进行了多方面的研究^[4-7],提出了不同的分离工艺。

文献[8]结果显示,含有二甲醚、二氧化碳、甲醇和水组分的液体进入二甲醚精馏塔精馏,料液中二

氧化碳组分含量的变化对产品二甲醚纯度和收率影响显著,为了在塔顶得到纯度较高的二甲醚产品,在进入精馏塔之前必须尽可能地将二氧化碳除去。

在二甲醚精制流程中,进入二甲醚精馏塔料液中含量最高的组分是水。利用二甲醚在水中溶解度远远大于二氧化碳的性质,对进入二甲醚精馏塔之前的料液进行闪蒸分离,尽可能除去其中的二氧化碳。本文主要进行二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系的闪蒸实验;在实验的基础上对闪蒸过程进行模拟计算,建立闪蒸过程数学模型,并给出相应的算法;获得对二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系闪蒸过程实际生产具有指导意义的优化操作参数。

收稿日期:2008-06-03

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划(2006BAE02B02);国家“973”计划项目(2005CB221205)

作者简介:韩媛媛(1972-),女,博士生;应卫勇(1957-),教授,从事碳一化工方向的研究工作,通讯联系人,021-64252192,wyng@ecust.edu.cn。

1 研究体系闪蒸实验

1.1 闪蒸过程描述

二甲醚-二氧化碳-甲醇-S 水体系闪蒸过程示意图如图 1 所示。

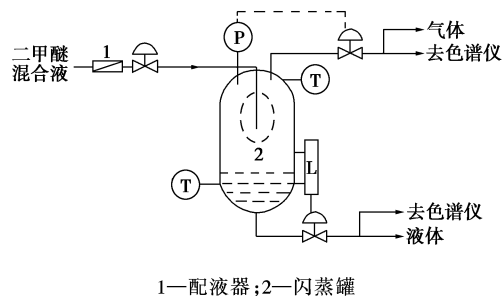


图 1 二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系闪蒸过程示意图

在配液器内配置一定组成的二甲醚混合液,经流量计和阀门控制流量后,通过两段内径不同的管子进入闪蒸罐,前段管子内径约是后段管子内径的 2 倍,出口管口加工成类似于注射针头的形状,目的是尽可能让料液雾化,使其中二氧化碳尽可能多地逸出。控制闪蒸后气、液相产物流出阀门的开度,维持闪蒸罐一定的液面高度,使闪蒸在一定的压力下进行。采用 Agilent6820 色谱仪分析气相及液相组成。

1.2 闪蒸过程数学模型

物料衡算方程

$$F = V + L \quad (1)$$

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \quad (2)$$

$$\varphi = V/F \quad (3)$$

相平衡方程

$$y_i = K_i x_i \quad (4)$$

归一化方程

$$\sum y_i = 1; \sum x_i = 1 \quad (5)$$

热量衡算方程

$$H^F = \varphi H^V + (1 - \varphi)H^L \quad (6)$$

1.3 模型计算步骤和措施

(1) 闪蒸平衡温度和气化率初值分别为 t_e 和 φ , t_e 的初值估计用 Antonine 方程, 方程中参数见文献[9], $t_e = \sum x_i t_i^{\text{sat}}$, 在闪蒸压力 p_e 和初始温度 t_e 下按理想状态计算各组分相平衡常数 K_i 。

(2) 用 Newton-Raphson 迭代法求解气化率 φ , $\varphi = \varphi - f(\varphi)/f'(\varphi)$ 。

(3) 按 φ 循环求出的气、液相组成 y_i, x_i , 计算各组分的气、液相逸度 f_i^V, f_i^L , 判别是否满足 $|f_i^L/f_i^V| < 10^{-3}$, 如果不满足要求, 将 K_i 调整为 $K_i = (f_i^L/x_i)/(f_i^V/y_i)$, 气相按理想气体进行处理, 液相用 NRTL 方程进行活度系数计算, NRTL 方程中模型参数采用文献[10]中整理的关联式, 返回 φ 循环。

(4) K 循环收敛后进而计算气、液相焓, 并由 φ 值求闪蒸后物料的混合焓, 收敛要求为 $|(H_F^m - H_F^m)/H_F^m| < 10^{-3}$, 如果不满足要求, 采用 Newton-Raphson 迭代法求闪蒸温度 t_e , $t_e = t_e - f(t)/f'(t)$, 返回 φ 循环。

(5) 输出计算结果。

2 实验结果与模拟计算结果的对比和分析

2.1 结果的对比

实验研究中进料液通过 $\Phi 6 \text{ mm}$ 和 $\Phi 3 \text{ mm}$ 两段内径不同的管子平滑连接后进入闪蒸罐。温度为 40°C , 原料液各成分摩尔分数分别为: 水 0.950653、二甲醚 0.036726、二氧化碳 0.003032 以及甲醇 0.009589, 原料液以一定流量进入闪蒸罐, 在一定的操作压力下进行闪蒸。实验数据是在体系达到闪蒸压力、稳定后取的几次实验测量数据的平均值。按上述闪蒸过程模型计算程序进行计算, 将计算结果与实验结果进行对比, 如表 1 所示。

表 1 实验测量数据与闪蒸模型计算结果对比

	p_e/MPa	$t_e/^\circ\text{C}$	汽相组成(摩尔分数)				液相组成(摩尔分数)			
			H ₂ O	CO ₂	DME	CH ₃ OH	H ₂ O	CO ₂	DME	CH ₃ OH
模型计算	0.3	38.5	0.024051	0.876042	0.097801	0.002111	0.952670	0.001131	0.036593	0.009605
	0.2	36.4	0.035424	0.817944	0.143528	0.003104	0.953260	0.000710	0.036422	0.009607
	0.1	34.3	0.038758	0.650069	0.275165	0.006008	0.954396	0.000286	0.035714	0.009604
实验测量	0.3	39.4	0.025602	0.854627	0.116902	0.002589	0.954821	0.001347	0.034834	0.008998
	0.2	35.2	0.036216	0.808853	0.151169	0.003762	0.955713	0.000769	0.034546	0.008972
	0.1	33.1	0.039356	0.669392	0.284706	0.006546	0.957106	0.000334	0.033621	0.008939
相对误差/%	—	-2.28	-6.06	2.51	-16.34	-18.46	-0.23	-16.04	5.05	6.75
	—	3.41	-2.19	1.12	-5.05	-17.49	-0.26	-7.67	5.43	7.08
	—	3.63	-1.52	-2.89	-3.35	-8.22	-0.28	-14.37	6.23	7.44

实验测量数据与闪蒸模型计算数值之间的误差来源可能有以下几个方面:①模型建立时假设过程在绝热情况下进行,实际实验中很难做到;②模型计算是以体系完全达到气、液平衡为依据,实际闪蒸体系中不可能完全达到气、液平衡;③模型计算中气、液相混合物焓的计算以理想混合物来处理,有一定的误差。

上述原因导致实验测量值和模型计算值的偏差,从表1中数据可以看出模型计算结果和实验测量结果相对误差在-18.46%~7.44%内,81%的数据相对误差小于±10%,气、液相组成最大误差绝对值小于18.5%。根据研究体系建立的数学模型和计算策略可以用于体系的闪蒸过程研究。

2.2 闪蒸压力的影响

以闪蒸后液相中的二甲醚和二氧化碳为考虑对象,定义收率为: $\eta_i = Lx_i / Fz_i$ 。利用所建立的数学模型对闪蒸操作压力的影响进行考察,在不同操作压力下,闪蒸后液相中二甲醚和二氧化碳浓度变化趋势模拟结果如图2所示。闪蒸操作压力为0.1~0.5 MPa,二甲醚和二氧化碳收率的变化趋势见图3(a)。

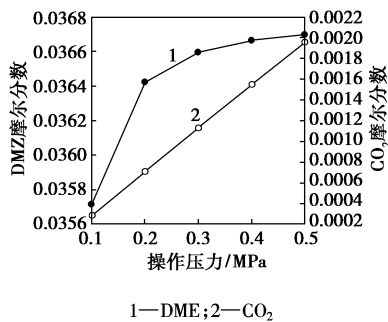


图2 闪蒸操作压力对组分浓度的影响

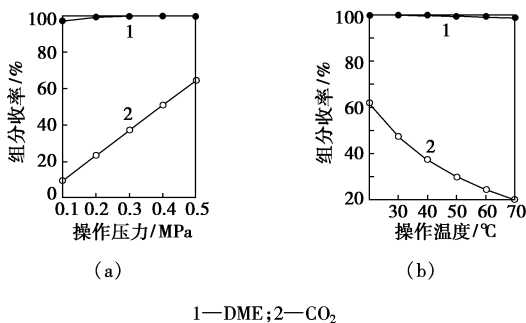


图3 闪蒸操作条件对组分收率的影响

图2显示了闪蒸压力对闪蒸后液相组成中组分二甲醚和二氧化碳浓度的影响趋势。可以看出,随着闪蒸操作压力的增加,闪蒸后液相中二甲醚和二氧化碳的浓度都随之提高。闪蒸压力超过0.3 MPa后,液相中二甲醚浓度的上升幅度变小并逐渐趋于

稳定;在所考察的压力范围内,二氧化碳浓度随着操作压力的增加趋于直线上升,且在压力为0.2 MPa和0.3 MPa时,摩尔分数分别为0.000710和0.001131,增加的幅度接近60%;压力对二甲醚和二氧化碳收率的影响趋势同浓度的影响趋势一样。闪蒸的目的是为了尽可能地除去原料液中的二氧化碳,同时控制二甲醚的损失,根据图2和图3(a)的结果,闪蒸操作压力以不高于0.3 MPa为宜。

2.3 闪蒸温度的影响

闪蒸温度是闪蒸工艺过程的重要参数之一。结合二甲醚精制工艺流程,考察闪蒸在20~70℃温度范围的结果。闪蒸后液相中二甲醚和二氧化碳浓度的变化趋势见图4,回收率的变化趋势如图3(b)所示。

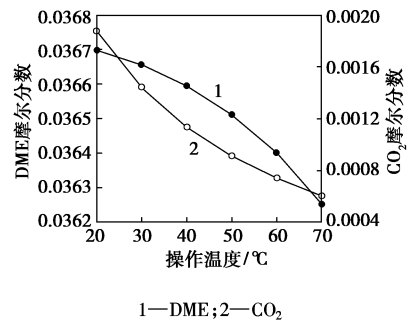


图4 闪蒸操作温度对组分浓度的影响

从图4和图3(b)可以看出,随着闪蒸温度的增加,闪蒸后液相中二甲醚和二氧化碳的浓度都随之降低。在所考察的温度范围内,液相中二甲醚浓度的下降幅度不大;二氧化碳浓度随着操作温度的增加下降较快,在温度超过50℃后,下降的幅度变小;温度对二甲醚和二氧化碳吸收率的影响趋势同浓度的影响趋势一样。结合闪蒸操作压力的影响结果,在闪蒸压力确定的情况下,闪蒸温度为50℃左右为宜。

3 结论

(1)对一定组成的二甲醚-二氧化碳-甲醇-水体系闪蒸过程进行了实验研究,在实验数据的基础上,建立了研究体系闪蒸过程数学模型。在模型计算过程中,采用了适合体系的计算迭代次序以及相应的迭代计算公式,提出了用于Newton-Raphson迭代计算的闪蒸平衡温度初值选取方法,使得计算过程易于收敛,且模型计算结果误差较小。

(2)模拟计算结果显示:为使原料液中二甲醚较少损失、二氧化碳尽可能多地逸出,闪蒸操作压力以

不大于 0.3 MPa 为宜;在闪蒸压力确定的情况下,闪蒸温度在 50℃ 左右为好。实际工艺过程中,控制闪蒸压力是较为经济、方便的操作方式。参考模拟计算结果,对闪蒸温度进行符合实际的合理控制和调整。

符号说明

C —摩尔热容 [J/(mol·K)]

F —进料流量 (mol/min)

f —逸度

$$f(\varphi) = \sum z_i (K_i - 1) / [(K_i - 1)\varphi + 1]$$

$$f^L(\varphi) = \sum z_i (K_i - 1)^2 / [(K_i - 1)\varphi + 1]^2$$

$$f(t) = \varphi H^V + (1 - \varphi) H^L - H_F^m$$

$$f^L(t) = \varphi \partial H^V / \partial t + (1 - \varphi) H^L / \partial t$$

H —焓 (J/mol)

K —组分气液相平衡常数

L —闪蒸液相流量 (mol/min)

p —压力 (Pa)

t —温度 (°C)

V —闪蒸气相流量 (mol/min)

x —液相组分摩尔分数

y —气相组分摩尔分数

Z —进料组成

φ —气化分率

上标

L—液相

sat—饱和状态

V—气相

下标

e—平衡

F—进料

i —组分

参考文献

- [1] Silvia Bargiglis, Marco Rauegi, Sergio Ulgiati. Comparison of thermodynamic and environmental index of natural gas, syngas and hydrogen production processes[J]. Energy, 2004, 29(12/13/14/15): 2145 - 2159.
- [2] Semelsberger T A, Borup R L, Greene H L. Dimethyl ether as an alternative fuel[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 497 - 511.
- [3] Ogawa Takashi, Inoue Norio, Shikada Totomu, et al. Direct Dimethyl Ether Synthesis[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2003, 12(4): 219 - 227.
- [4] Kohl Guenter, Becker Karl, Holm Rainer, et al. Prepn. of di: Methyl ether from synthesis gas with controllable purity, useful for aerosols or for domestic and industrial heating: DE 4222655[P]. 1994.
- [5] Bodil Voss, Finn Joensen, Boegild Hansen John. Preparation of fuel grade dimethyl ether: WO, 9623755[P]. 1996 - 08 - 08.
- [6] 北京化工大学. 二甲醚分离工艺: 中国, 1513825A[P]. 2004 - 07 - 21.
- [7] 中国石油化工集团公司, 中国石化集团公司兰州设计院. 合成气一步法制二甲醚的分离方法: 中国, 1548411A[P]. 2004 - 11 - 24.
- [8] 韩媛媛, 张海涛, 应卫勇, 等. 二甲醚精馏塔实验研究与模拟计算[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1184 - 1189.
- [9] 卢焕章. 石油化工基础数据手册[M]. 北京: 石油化工出版社, 1982.
- [10] 宋怀俊. 三相淤浆床合成气制二甲醚气液平衡和含二甲醚物系气液平衡的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2005. ■

艾默生推出两线制高准科里奥利流量和密度计

艾默生过程管理公司日前宣布首次推出高准两线制科里奥利流量和密度计, 从而扩展了科里奥利流量和密度计的应用范围, 现可应用到需要回路供电流量计的多种场合。此新型科里奥利流量和密度计体现了尤为明显的价值, 在不增加电源或安装新电缆的情况下, 可将采用回路供电技术的传统流量计升级为世界领先的 ELITE® 科里奥利流量和密度计。

这种新型两线制流量和密度计具有与高准其他产品相同的质量和强大功能, 能提供高水准的测量精度、重复性并且节约了运行费用, 而这是传统的流量测量技术在测量流体回路时所无法达到的。新型流量和密度计在连续过程及质量平衡应用中具有 + 0.10% 的液体流量精度和 + 0.0005 g/cm³ 的液体密度精度。它没有可动部件, 不需要维护。

两线制高准 2200S 变送器可与多种口径和结构材料的高准 ELITE 科里奥利传感器相匹配, 在连续过程应用中具有出色的测量性能。创新型回路供电设计适用于一体式安装或延长型安装, 有助于无缝集成到现有控制系统中, 是较长布线及危险区域应用的理想选择。

高准 2200S 变送器采用了 MVD™ 数字处理技术, 可利

用 HART® 通信提供多参数及诊断信息, 从而通过过程连续性的提高及正常运行时间的最大化而实现成本的降低。与模拟设备相比, 最前沿的数字处理技术极大地减少了信号噪音且加快了响应时间。高准两线制科里奥利流量和密度计非常适于化工、石化和炼油行业, 以及连续过程及质量平衡应用场合。

2200S 型变送器适于在多种过程条件下使用, 取得 CSA 1 类 1 区或 2 区认证以及 ATEX、IECEX、NEPSI 1 区和 2 区认证。为了方便在危险区域安装, 高准提供适配栅, 或者与多种第三方提供的适配栅兼容。最后, 高准 2200S 型同时还提供 316L 不锈钢外壳选项, 适于在苛刻环境下使用, 例如在海上平台及海洋工程中的应用。

高准科里奥利流量计在质量、测量性能以及可靠性方面是过程控制行业的领导者。同时, 也是艾默生提供的多种智能、数字现场仪表的一部分。这些仪表使 PlantWeb® 数字工厂结构更强大。当这种仪表融入 PlantWeb® 数字工厂结构中时, 能够进一步节省成本, 提高工厂可用率, 并且更加符合安全和环境要求。(辛彤)