

操作压力对甲醇回收装置的影响

张新强*

(西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

摘要:针对甲醇废水精馏操作过程中的腐蚀、结垢问题,采用 PRO/II 流程模拟计算软件对操作压力进行了模拟计算,考察了操作压力对塔内温度、塔内气液相负荷分布及单位装置的综合能耗的影响,为腐蚀、结垢、节能问题的解决提供了理论导向。

关键词:甲醇精馏;操作压力;流程模拟;PRO/II

中图分类号:TQ028.13;TQ018

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0167-02

Influence of operating pressure on methanol distillation unit

ZHANG Xin-qiang*

(Engineering and Technology Center of Refining and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: To solve the erosion and fouling issues in methanol distillation process, the PRO/II simulation software is used. The influences of the operating pressure on the inner temperature of the distillation tower, the load distribution of the vapor and liquid, and the integrated energy consumption per unit feed are performed. The obtained results provide the theoretical direction for solving erosion, fouling and energy conservation problems.

Key words: methanol distillation; operating pressure; process simulation; PRO/II

在天然气开采过程中,为抑制天然气水化物的形成,一般在天然气井口和管线中加注甲醇等抑制剂^[1]。但所注的甲醇具有中等程度的毒性,可对人体和环境造成危害。因而,油气田含甲醇废水需要进行回收处理循环利用,以实现可持续发展和循环经济。

一般,甲醇废水回收工业上采用精馏装置。但油气田天然气开采过程中所产生的甲醇废水的水质及组成很复杂,经常由于腐蚀、结垢造成生产事故^[2]。因此,连续运行一段时间后,甲醇回收精馏装置要进行停工检修,这大大影响了装置的经济性。

操作压力是精馏过程中一个非常重要的设计参数^[3],会影响设备的壁厚、安全等级、公用工程的类型及等级、经济性等。精馏按操作压力分为常压精馏、加压精馏和减压精馏3种。一般,液相均相混合物的分离,就精馏这种工业上常用的分离方法而言,通常先按常压精馏进行设计,塔顶循环水冷却,塔底低压饱和蒸汽加热。如果按常压精馏进行设计的塔顶温度过低,一种方法就是增加制冷系统,另一种方法就是提高操作压力进行加压精馏,以提高塔顶温度满足常规塔顶冷凝冷却系统的要求。实际对气体混合物进行加压液化后也能采用精馏进行分离,这也拓宽了精馏的适用范围。实际选择增加制冷系统还是采用加压精馏,需在进行经济性等方面的权衡后才能做出决定。如果按常压精馏进行设计,则塔

底温度过高,需要采用中、高压蒸汽或其他高温加热媒介,加之如果塔底产物为热敏性的生物物质或在操作条件下会发生大量结焦、聚合或分解、变性等一类的物系,就应降低操作压力进行减压精馏,以降低塔底温度。按精馏理论,低压有利于提高组分间的相对挥发度,有利于分离。但减压精馏系统相比常压精馏,增加了抽真空系统,过程的复杂程度提高,对密封要求严格,一般是在和其他可采用的分离方法进行多方面的权衡,具有优势后才采用的。

甲醇废水精馏操作过程中的腐蚀、结垢问题严重,究其主要原因就是塔内温度过高,促使电化学腐蚀速率增大,以及料液中的无机盐类在高温下发生大量水解生成不溶性的碳酸盐类沉积所致。

本文中运用 PRO/II 流程模拟计算软件^[3]对甲醇回收装置进行了流程模拟,考察了甲醇废水精馏操作压力对精馏过程的影响。

1 工艺流程简介

降低精馏塔内温度可以减轻甚至消除甲醇废水精馏操作过程中的腐蚀、结垢问题,而塔顶温度是塔顶蒸汽在塔顶压力下的露点温度,塔底温度是塔底液体在塔底压力下的泡点温度。据此,采用减压精馏才能降低精馏塔内温度。一般,减压精馏流程主要由原料槽、进料泵、进料预热器、精馏塔、塔顶冷却器、缓冲罐、抽气机、回流泵、再沸器等构成,见图1。

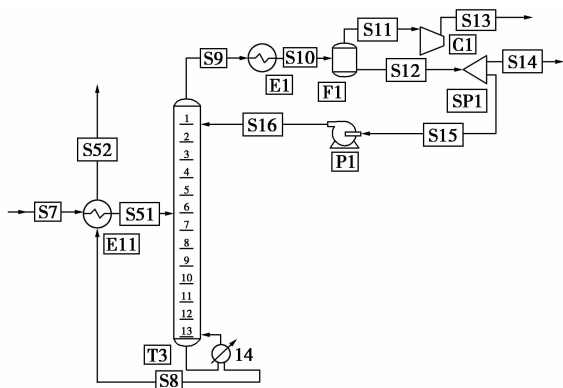


图 1 减压精馏流程

2 模拟计算说明

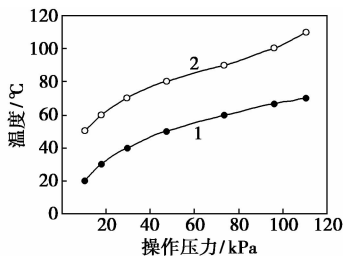
甲醇-水体系属于强极性物性,组分间氢键作用力强,系统物性偏离理想体系较大。PRO/II 流程模拟计算软件中的特殊热力学数据包——醇包 (Alcohol)^[4]是在 NRTL 活度系数法基础上回归了大量的醇-水体系的实验数据后,对 NRTL 中二元交互作用参数进行修正后而得到的,气相焓、气相密度、气相熵、液相熵均采用 SRKM 状态参数模型进行计算,液相焓、液相密度的计算则采用 idea 方法^[5]。该醇包对醇-水体系的物性计算准确性较高。因此,本研究采用 Alcohol 热力学包。

本研究要求甲醇精馏塔的塔顶甲醇质量分数达到 95%,以便油气田采气中循环回注;塔底甲醇质量分数要求小于 0.1%,以便能够将塔底废水直接回注到封闭良好的地层内,又不会对环境造成污染,实现分离过程的绿色化。

3 结果分析

3.1 塔顶和塔底温度随操作压力的变化

塔顶和塔底温度随操作压力的变化见图 2。塔顶和塔底温度随操作压力的减小而同步减小。操作压力降到 17.8 kPa 以下就可保证塔底温度降到 60℃以下,相比常压操作下的塔底温度,下降了



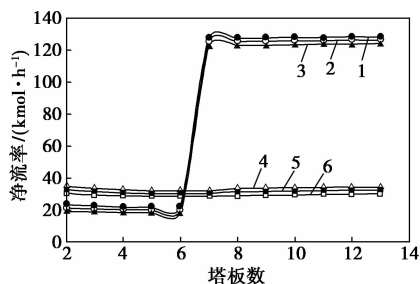
1—塔顶;2—塔底

图 2 塔顶和塔底温度随操作压力的变化

40℃左右。从化学反应工程的角度来看,将会大大降低电化学腐蚀速率;从结垢的热力学角度来看,将会大大降低结垢倾向;从结垢的动力学角度来看,将会大大降低结垢速率。

3.2 塔内气液相负荷分布

塔内气液相负荷分布见图 3。随操作压力减小,全塔液相负荷略有减小;提馏段和精馏段的气相负荷也随之减小。



1—96 kPa 下液相负荷;2—45 kPa 下液相负荷;
3—15 kPa 下液相负荷;4—96 kPa 下气相负荷;
5—45 kPa 下气相负荷;6—15 kPa 下气相负荷

图 3 塔板上的液相负荷

3.3 单位综合能耗的变化

单位综合能耗的计算按 GB/T 2589—2008 综合能耗计算通则^[6]计算。随操作压力的减小,装置的单位综合能耗也随之降低,说明降低操作压力是精馏节能的有效手段之一^[7];但当随操作压力降到 20 kPa 以下时,装置的单位综合能耗反而急剧增大,这是因为当操作压力降到 20 kPa 以下时,塔顶温度过低,一般循环水满足不了需要,需要采用冷冻盐水之类制冷剂对塔顶蒸汽进行冷凝,因此会导致综合能耗急剧增大,见图 4。操作压力过低,虽然较低的塔底温度会降低腐蚀、结垢的倾向,使腐蚀、结垢速率保持在较低的范围,装置操作周期延长,但装置的单位综合能耗却急剧增大,反而得不偿失。该工艺的实施除节能因素之外,还需考虑固定设备费用、安全、经济等诸多方面的因素,需进行深思熟虑的权衡才能确定最佳的操作压力。

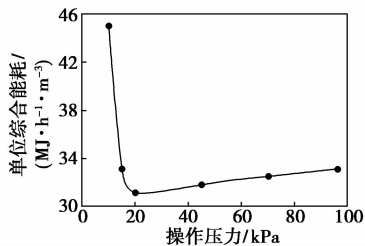
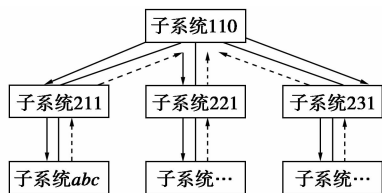


图 4 单位综合能耗随操作压力的变化

层子系统的位置。



向下箭头—控制;向上箭头—反馈

图 1 层次分解模型

1.2 模型的建立

海水综合利用包括海水淡化、海水直接利用、海水化学资源利用 3 个方面^[5]。海水综合利用系统有明显的层次结构,根据层次分解原理,可以简单地按系统的拓扑结构进行分解。因海水各综合利用分析过程类似,现以海水的一种综合利用过程为例,如图 2 所示,建立海水综合利用系统层次优化模型,其他不再过多陈述。

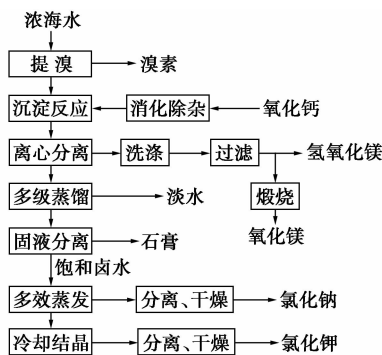


图 2 浓海水综合利用过程

根据图 2 所展示的结构,根据浓海水综合利用方案^[6],其中各种盐生产或单元操作之间的物流和能流的交换已考虑在内,建立如下层次优化模型,如

(上接第 168 页)

4 结论

通过对甲醇精馏系统操作压力的模拟计算分析,可以得出如下结论。

- (1) 随操作压力的减小,塔顶和塔底温度同步减小。
- (2) 塔内温度的降低减轻了腐蚀、结垢的倾向及速率。
- (3) 随操作压力的减小,全塔的气、液相负荷均略有减小。
- (4) 降低操作压力是精馏节能的有效手段之一,但操作压力不可过低,过低则单位装置的综合能

图 3 所示。

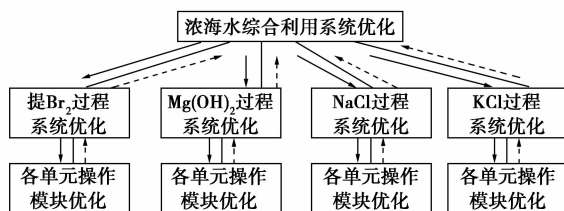


图 3 浓海水综合利用系统层次优化模型

2 海水综合利用系统优化

对于海水综合利用系统,虽然各种无机盐生产原理和生产方法异彩纷呈,但也存在着共性。总结各种无机盐产品生产所涉及的单元操作,主要包括混合、蒸发(结晶)、冷却(结晶)、过滤、洗涤、干燥等^[7]。Aspen Plus 中提供了 50 多种单元操作模型,如混合、分离、换热、闪蒸、精馏、反应等,可以很好地模拟用户所需的流程。鉴于海水综合利用系统的复杂性,现以钾石盐热溶-冷析结晶生产 KCl 为例,以降低过程系统能耗为目标,从单元模拟和产品生产 2 个层次,介绍海水综合利用过程优化分析方法。

2.1 KCl 生产工艺原理

热溶-冷结晶法生产氯化钾的基本原理:将钾石盐加入冷却结晶后的循环母液,加热至 100℃,并在此温度下固液分离,得到氯化钠固体,液相进行冷却结晶,经分离、洗涤后得到氯化钾产品。析出氯化钾的母液再用于溶解钾石盐,如此循环生产。

2.2 KCl 生产工艺模拟流程建立

KCl 生产过程所涉及的单元操作主要有混合、加热、冷却结晶、分离等。这些单元操作可以使用

耗反而随之急剧增大。

参考文献

- [1] 董海生,卢宝春. 浅谈节流效应及在天然气集输工艺中的应用[J]. 油气田地面工程,2003,22(11):24.
- [2] 慕蓉,李斌,曹军军,等. 降低甲醇回收换热器腐蚀速率[J]. 辽宁化工,2014,43(9):1149-1151.
- [3] 陈砺,张宁安. 操作压力与精馏节能[J]. 节能,1996,(2):25-27.
- [4] 黄凤林,向小凤. 甲醇精馏过程四塔流程模拟分析[J]. 石油与天然气化工,2007,36(1):18-21.
- [5] Component and thermophysical properties reference manual (Version 8.3)[CP/DK]. Invensys plc,2008.
- [6] GB/T 2589—2008. 综合能耗计算通则[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [7] 王贵文,秦孝良. 操作压力对加压精馏装置能耗的影响[J]. 化工科技,2002,10(2):36-39. ■