

甲醇生产过程的模拟和优化

PC 脱碳过程的模拟和简化模型(I)

张良仨 诸爱士

(杭州应用工程技术学院 化工系 杭州 310012)

摘 要 对甲醇生产 PC 脱碳过程进行了模拟,研究了吸收塔出口气体 CO_2 和 CH_4 浓度随吸收塔入口气体压力之间的变化;吸收塔出塔气体浓度随入塔流量之间的变化;油田气组成变动时吸收塔出入口之间的组成关系;出塔组成与气液比之间的关系;压缩功以及建立了吸收子系统的简化模型;并获得了相应的结论。

关键词 甲醇 模拟 优化 吸收 PC 脱碳

中图分类号 TQ223.121

1 流程概述及图示

简化流程图如下:

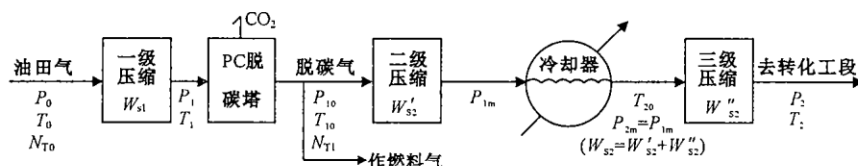


图1 脱碳工艺流程简图

本工序包括油田气压缩机,PC脱碳和 CO_2 放空及 PC 液解吸循环 3 个单元,流程简述如下:富 CO_2 油田气进厂调至 0.16 MPa(表)左右进入油田气压缩机经一级压缩后至 0.4 ~ 0.5 MPa,由下部进入脱碳塔,与上部来的碳酸丙烯酯逆流接触将 CO_2 脱至一定浓度后由塔顶引出,净化气经除雾器后压力降至 0.345 MPa 左右,一路直接去用作转化燃料气,另一路送工艺贮罐与闪蒸气混合并通过配入未脱碳的油田气调节 CO_2 含量至需要范围,再经油田气压缩机二、三级压缩至 1.15 MPa 左右送转化工段做工艺原料气。

吸收 CO_2 后的 PC 富液由脱碳塔底部排出,经闪蒸器释放出闪蒸气后的半富液到再生塔上部常解段常压解吸出大量 CO_2 后流入再生塔下部气提段,经空气气提进一步再生,再生的 PC 液经塔底冷却器降温,经过滤后由溶剂泵打入脱碳塔循环使用.再生气含 CO_2 96% ~ 97%,送回收塔,经软

水吸收气相中 PC 后排入大气. PC 稀液浓度控制在 8% ~ 10%, 定期补入系统.

这里主要考察压缩和脱碳过程, 压缩由于气体体积很大, 耗功极多, 对最终优化目标函数将发生直接的影响. 脱碳过程的性质是吸收, 也将是详细地考察对象. 工艺流程如图 1.

2 PC 脱碳过程

2.1 碳酸丙烯酯

丙碳 (Propylene Carbonate) 脱碳法, 简称 PC 脱碳法, 是指用碳酸丙烯酯溶剂作为吸收液来吸收油田气中 CO_2 , 从而达到除掉 CO_2 取得合适的 H/C 比并最终满足合成反应要求的目的.

丙碳溶液是一种无色、无毒、无腐蚀性的透明液体, 在相同的条件下, 对 CO_2 、 H_2S 等气体有着较大的溶解能力, 在 25℃、101.308 kPa 条件下, CO_2 溶解度大约为 H_2 的 100 倍. 采用丙碳脱碳选择性较好, 对有效气体损失量比较少, 同时 H_2S 的溶解度大约是 CO_2 的 3 倍, 这对净化甲醇原料气十分有利.

丙碳溶液吸收 CO_2 等酸性气体是一典型的物理溶解过程, 其传质阻力主要集中在液相, 整个吸收过程属液膜扩散控制, 根据相平衡数据知道^[1]: 当 CO_2 分压 $P_{\text{CO}_2} \leq 25 \text{ kg/cm}^2$ 时, P_{CO_2} 与溶液中平衡溶解度 X (摩尔分率) 的关系符合亨利定律:

$$P_{\text{CO}_2} = EX$$

式中: E ——亨利系数 MPa P_{CO_2} —— CO_2 分压 MPa X ——液相中 CO_2 浓度, 摩尔分率

E 值是温度的函数, 当温度一定时, E 值为一常数, 对于一定组分的气体, 在较高的系统压力 P (P_{CO_2} 也相应增大) 下, 溶解度 X 大, 此时发生的是 CO_2 吸收过程.

平衡溶解度 X 与 P_{CO_2} 、 T 的关系符合通常的物理吸收规律:

$$\lg X = \lg P_{\text{CO}_2} + B/T + C$$

式中: B 、 C 为常数, 分别为 686.1、-5.2266 T ——系统温度 K

2.2 PC 脱碳过程的数学描述

PC 脱碳属高浓度气体吸收, 气体流率 G , 液体流率 L 沿塔高将有明显地变化, 不能视为常量, 但是惰性气体流率 G_B 沿塔高不变, 若假设溶剂不挥发, 纯溶剂流率 L_S 亦为常量.

此时, 对全塔作物料衡算可得:

$$G_B \left(\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y_2}{1-y_2} \right) = L_S \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x_2}{1-x_2} \right)$$

式中: G_B ——惰性气体 (指 $\text{CH}_4 + \text{C}_2 \sim \text{C}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$) 流率 $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ L_S ——丙碳溶剂流率 $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
 y_1 、 y_2 ——吸收塔进、出口吸收气 CO_2 摩尔分率 x_1 、 x_2 ——吸收塔进、出口溶剂中 CO_2 摩尔分率

对塔段作物料衡算:

$$G_B \left(\frac{y}{1-y} - \frac{y_2}{1-y_2} \right) = L_S \left(\frac{x}{1-x} - \frac{x_2}{1-x_2} \right)$$

式中: y ——吸收塔段处气体 CO_2 摩尔分率 x ——吸收塔段处液相 CO_2 摩尔分率

上式即为高浓度气体吸收过程的操作线.

按有效膜理论, 气相传质分系数 k_y 可表示为:

$$k_y = k'_y \cdot \frac{1}{(1-y)m}$$

式中: k'_y ——等分子反向扩散的传质系数, 其值与气相浓度 y 无关.

同理:

$$k_x = k'_x \cdot \frac{1}{(1-x)_m}$$

相际传质速率方程式:

$$N_A = k_y(y - y_i) = k'_y \cdot \frac{1}{(1-y)_m}(y - y_i) = k'_x \cdot \frac{1}{(1-x)_m}(x_i - x)$$

式中: x_i, y_i ——分别为气液界面的 CO_2 平衡摩尔分率

对 k'_x, k'_y 的计算采用恩田(Onda)等人提出的关联式:

$$\frac{a_w}{a} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{G_L}{a\mu_L} \right)^{0.1} \left(\frac{G_L^2 a}{\rho_L^2 g} \right)^{-0.05} \left(\frac{G_L^2}{\rho_L \sigma a} \right)^{0.2} \right]$$

式中: a_w ——单位体积填料层的润湿面积 m^2/m^3 a ——单位体积填料层的总表面积即填料的比表面积 m^2/m^3 σ ——表面张力 N/m σ_c ——填料材质的临界表面张力 N/m G_L ——液体通过空塔截面的质量流速 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ μ_L ——液体的粘度 $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ ρ_L ——液体密度 kg/m^3 g ——重力加速度 9.81m/s^2

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{1/3} = 0.0051 \left(\frac{G_L}{a\mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-1/2} (ad_p)^{0.4}$$

式中: k_L ——液相传质系数 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kmol}/\text{m}^3))$ D_L ——溶质在液相中的扩散系数 m^2/s d_p ——填料的名义尺寸 m

$$k_g \cdot \frac{RT}{aD_G} = 5.23 \left(\frac{G_V}{a\mu_G} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3} (ad_p)^{-2}$$

式中: k_g ——气相传质系数 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kN}/\text{m}^2))$ R ——气体常数 $8.314 \text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ T ——气体温度 K D_G ——溶质在气体中的扩散系数 m^2/s μ_G ——气体粘度 $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ ρ_G ——气体密度 kg/m^3 G_V ——气体的质量流速 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

整个吸收塔视为等温过程。

3 吸收塔模拟计算

吸收塔结构尺寸为: $\Phi 1628 \times 14$, 总塔高度 $H_1 = 21870$, 填料高度 $H_2 = 16000$, 其中填料尺寸为: $\Phi 50$, 填充方式为阶梯环乱堆, 单位为 mm 。

吸收塔模拟计算的核心内容是研究塔的出口状态与入口状态之间的关系。本文将主要考察出塔气体的 CO_2 和 CH_4 浓度与入塔气体压力、流量、组成及气液比等多种因素之间的关系。

3.1 吸收塔出口气体 CO_2 和 CH_4 浓度随入口气体压力之间的变化

图 2 显示了这种关系: 随压力升高, 出口 CO_2 浓度下降, CH_4 浓度上升, 这说明压力升高对 CO_2 吸收发生积极影响。

图 2 是在: 气体流量 $G = 0.07682 \text{ kmol/s}$, 入塔气体中 $y_{\text{CO}_2,1} = 0.73$, $y_{\text{CH}_4,1} = 0.24$, $T = 285.15 \text{ K}$, 入塔液体中 CO_2 含量 $x_2 = 0.02$ 的条件下作出的。

3.2 吸收塔出塔气体浓度随入塔流量之间的变化

图 3 显示了这一关系: 气体流量改变时而入塔吸收液中 CO_2 含量 $x_2 = 0.02$, 入塔气体中 $y_{\text{CO}_2,1} = 0.73$, $y_{\text{CH}_4,1} = 0.24$, $P = 0.4052 \text{ MPa}$, 温度 $T = 283.15 \text{ K}$ 的条件下绘制的。

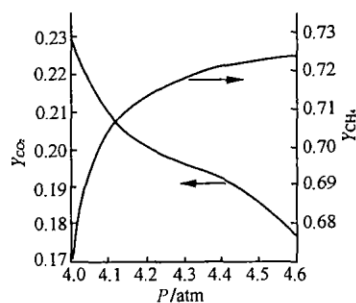


图 2 塔出口浓度和入口压力关系曲线

3.3 油田气组成变动时吸收塔出入口之间的组成关系

当油田气中 CO_2 的含量(摩尔分率)发生变动时,无疑它亦能影响整个吸收过程,同样, CH_4 含量变动时亦是如此,将这种关系图示如下。

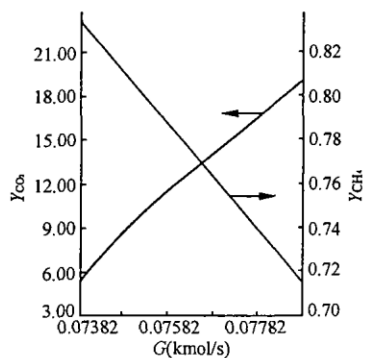


图3 塔出口浓度和入口流量关系曲线

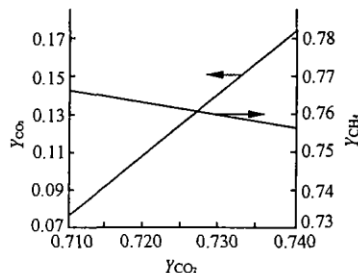


图4 塔出口 CO_2 和入塔气体组成关系图

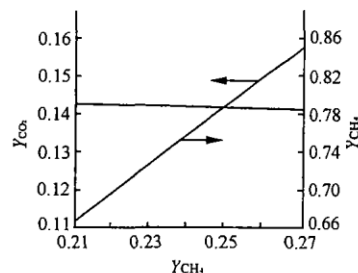


图5 塔出口 CH_4 和入塔气体组成关系图

图4是在气体流量(入塔) $G = 0.07682 \text{ kmol/s}$;入塔气体 $\text{CH}_4 y_{\text{CH}_4,1} = 0.24$,压力 $P = 0.4052 \text{ MPa}$,温度 $T = 283.15 \text{ K}$,入塔吸收液 CO_2 含量为 $x_2 = 0.02$ 的条件下作出的.图5则是在其它条件相同.仅入塔气体中 $y_{\text{CO}_2,1} = 0.73$.

由图4可知:随着入塔气体 CO_2 摩尔分率的增大,出塔 CO_2 的摩尔分率亦是升高的,相应地 CH_4 的摩尔分率则下降.图5则显示了入塔 CH_4 浓度的变化对整个吸收塔状态的影响.由于规定了入塔 CO_2 浓度的不变化,故出塔气体中 CO_2 的浓度几乎不变动.出塔 CH_4 浓度随着入塔 CH_4 浓度的上升而上升.

3.4 出塔组成与气液比之间的关系

图6表示了这种关系:模拟的条件是气体的入塔流量 $G = 0.07682 \text{ kmol/s}$,入塔组成 $y_{\text{CO}_2,1} = 0.73$, $y_{\text{CH}_4,1} = 0.24$,压力 $P = 0.4052 \text{ MPa}$,温度 $T = 283.15 \text{ K}$,入塔吸收液 CO_2 浓度为 $x_2 = 0.02$.

由图知:吸收液用量增多,出口 CO_2 含量下降,相应地出口 CH_4 摩尔分率则上升,对 CO_2 的吸收有利.

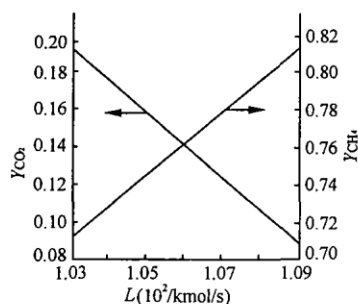


图6 出口组成和气液比关系图

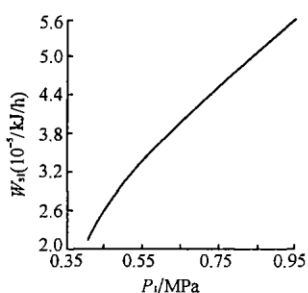


图7 功和一级压力之间关系图

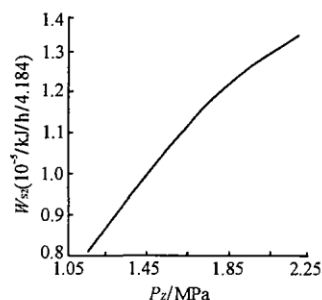


图8 功和二级压力之间关系图

3.5 压缩功

功与压力之间有着非常显著的关系,本节主要考察功与 P_1 和 P_2 之间关系,如2.1节中流程图所示, P_1 的含义为PC脱碳塔入塔压力, P_2 则是出三级压缩机去转化工段的压力.

功 W_{s1} 与 P_2 之间的关系是在如下条件下研究的:即 $T_0 = 303.15 \text{ K}$, $P_0 = 0.26 \text{ MPa}$,组成 $y_{\text{CO}} = 0.0$, $y_{\text{CO}_2} = 0.7313$, $y_{\text{CH}_4} = 0.2687$,流量 $N_{T0} = 276.786 \text{ kmol/h}$.

W_{s1} 和流量之间关系亦很大,但由于本文研究的是操作工况的优化,故流量可取定值.

图 7 表示 W_{s1} 和 P_1 之间关系: W_{s2} ($W'_{s2} + W''_{s2}$)和 P_2 之间的关系是在如下情形下考察的: $T_{10} = 303.15 \text{ K}$, $P_{10} = 0.445 \text{ MPa}$, 流量 $N_7 = 55.05 \text{ kmol/h}$, $T_{20} = 308.15 \text{ K}$, 组成为: $\gamma_{\text{CO}_2} = 0.2232$, $\gamma_{\text{CH}_4} = 0.7768$, $P_{1m} = P_{2m} = (P_{10} \times P_2)^{1/2}$, 即压缩机各级压缩比相等. W_{s2} 和 P_2 关系作成图如上(图 8).

图 7、8 表示出了功和压力之间的关系,压力升高,功增大,变化几乎是呈直线规律.

图 2 表示压力升高对吸收是有利的,而本组图形又显示了压力升高是不利的,以压力的取值范围是对有利与不利作总的平衡的结果.既不能过高,造成大的功消耗,又不能太低,而满足不了吸收的需要.

4 吸收子系统简化模型的建立^[2~4]

系统模型有详细和简化之分,简化模型根据输入—输出关系的不同可以区别为线性模型和非线性模型.由于实际流程中有些单元(如反应器)过程的非线性很强,用线性模型法去近似代替可能不够准确,有时甚至效果很差.在流程模拟和优化计算中,一个发展方向就是对复杂的单元用非线性简化模型近似代替非线性关系强烈的单元模型.建立一个非线性简化模型包括两个方面的工作,从许多的候选模型中找出一个合适的模型以及求解出模型中的各项参数.

对单元子系统通常采取如下的表示形式:

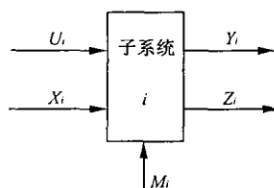


图 9 单元子系统图

图中: M_i ——单元的决策向量 U_i ——对整个子系统的输入向量 X_i ——其他子系统对本子系统输入向量 Y_i ——由本子系统向环境的输出向量 Z_i ——由本子系统向其它子系统的输出向量.

对吸收子系统:

$M_1: m_{11}$ ——原料气压力 ($= u_{12}$) MPa

$U_1: u_{11}$ ——原料气摩尔流量 kmol/s u_{12} ——原料气压力 MPa u_{13} ——原料气入塔温度(取常温值 $25 \text{ }^\circ\text{C}$) K u_{14} ——原料气中 CO_2 摩尔分率 u_{15} ——原料气中 CH_4 摩尔分率

X_1 : 对本子系统无输入向量

$Y_1: y_{11}$ ——解吸放空的 CO_2 摩尔流量 (G_{CO_2}) kmol/s

$Z_1: z_{11}$ ——出塔气气体摩尔流量 kmol/s z_{12} ——出塔气气体压力 MPa z_{13} ——出子系统温度 K z_{14} ——出塔气中 CO_2 摩尔分率 z_{15} ——出塔气中 CH_4 摩尔分率

吸收子系统输入—输出状态方程为:

$$z_{15} = z_{15}(u_{11}, u_{15}, m_{11})$$

其它输入变量的取值参见模拟说明.

经计算发现, z_{15} 以下列形式表示时残差最小(模型中 m_{11} 应 $\times 1/0.1013$)

$$z_{15} = a_0 + a_1 u_{11} + a_2 u_{15} + a_3 m_{11} + a_4 u_{11} u_{15} + a_5 u_{11} m_{11} + a_6 u_{15} m_{11} + a_7 u_{11}^2 + a_8 u_{15}^2 + a_9 m_{11}^2$$

式中: $a_0 = 4.7630850$ $a_1 = -33.8798300$ $a_2 = 18.9416200$ $a_3 = -1.8345120$ $a_4 = 59.7876100$

$$a_5 = 5.2870240 \quad a_6 = -6.6730620 \quad a_7 = -217.6944000 \quad a_8 = 13.1375400 \quad a_9 = 3.494615 E - 1$$

$$z_{11} = u_{11} \cdot u_{15} / z_{15} \quad z_{12} = m_{11} - 0.65 (0.65 \text{ 为本子系统的压降, 按设计值}) \quad z_{14} = 1 - z_{15} - z_{15} (1 - u_{14} - u_{15}) / u_{15}$$

将功与压力之间的关系亦回归成关联式:

$$W_{s1} = a_1 + b_1 P_1 + c_1 P_1^2 + d_1 P_1^3 \quad W_{s2} = a_2 + b_2 P_2 + c_2 P_2^2 + d_2 P_2^3$$

$$\text{式中: } a_1 = -3.64475 \quad b_1 = 17.38291 \quad c_1 = -11.41498 \quad d_1 = 3.515853$$

$$\text{其中残差: } E_1 = 1.034589 E - 5 \quad a_2 = -4.291063 E - 1 \quad b_2 = 1.413602 \quad c_2 = -3.917170 E - 1 \\ d_2 = 4.913821 E - 2$$

$$\text{残差: } E_2 = 8.932463 E - 8$$

注: W_{si} 单位为 $(\times 10^5)$ kJ/h, P_i 单位为 MPa

参 考 文 献

- 1 郭天民. 多元汽-液平衡和精馏. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 2 杨冀宏, 麻德贤. 过程系统导论. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 3 Varvarezos D K, Gvossmenn I E, Biegler L T. An outer-approximation method for multiperiod resign optimization. Ind Eng Chem Res, 1992, 31, 1466
- 4 Floudas C A, Visweswaran V A. Hobal optimization algorithm (GOP) for certain classes of nonconvex NLPs- I. Theory Couput Chem Eng, 1990, 14, 1397 ~ 1417

Simulation and optimization of methanol production system simulation and simplified model of PC decarbonization sub-system(I)

Zhang Liangquan Zhu Aishi

(Dept. of Biochemical Engineering, Hangzhou Institute of Applied Engineering, Hangzhou 310012)

Abstract PC decarbonization tower of methanol production is simulated in the paper, and some relationship is investigated as below: relationship between concentrations of CO_2 and CH_4 in absorption tower output and gas pressure in absorption tower input, relationship between output concentration and input rate of flow, relationship between output composition and input one when the oil field gas composition changes, relationship also include compress work, Finally the simplified model equation of the absorption sub-system is established and correspond conclusions are obtained.

Key words methanol simulation optimization absorption PC decarbonization