

环氧乙烷工艺流程模拟及系统分析

陈琳 刘辉* 邹润 葛臣

(北京化工大学 化学工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 通过采集并处理实际生产的工业数据, 基于 Aspen 模拟软件构建了某厂 12 万 t 环氧乙烷装置的全流程模拟, 验证模拟结果与实际操作值吻合良好, 证明所建立模型的可靠性。基于模拟得到了系统的物料衡算、能量衡算与烟算和碳排放数据; 利用产品系统评价方法, 计算得到系统的综合能耗为 591.83 kg/t (生产 1t 产品消耗标准煤量), 其中蒸汽热负荷造成的能耗最大, 占综合能耗的 80.81%; 系统总烟损失为 37.77 MW, 内部烟损失为 27.41 MW; 总碳排放量为 88401.0 kg/h (当量二氧化碳), 其中, 间接碳排放为 84937.45 kg/h, 直接碳排放为 3463.55 kg/h。

关键词: 环氧乙烷; Aspen 模拟; 能量分析; 烟分析; 碳足迹分析

中图分类号: TQ021.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.04.004

引言

环氧乙烷是乙烯衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的重要有机化工原料, 具有广泛的工业应用价值。自世界上第一套乙烯空气直接氧化法生产环氧乙烷装置建成以来^[1], 该工艺在流程及催化剂等方面取得了诸多进展。前人在固定床反应器、吸收塔、脱碳系统、汽提塔、精制塔、换热网络等方面开展了很多研究^[2-4], 但对于工艺整体的系统评价分析鲜有报道。

系统评价分析能更为全面地了解工艺能量的综合利用情况, 并对同种产品的不同工艺进行比较分析, 从而得到更为合理优化的方案。Mi 等^[5-6]提出了多产品综合能耗、多产品综合烟耗等新的多产品评价指标, 并对氧热法和电热法两种电石生产工艺进行了能量利用评价; Amelio 等^[7]采用能量损失和烟损失的概念对生物柴油生产工艺进行了分析, 同时还采用 Grassman 图的方式来表示烟的分布与损失情况; Ghannadzadeh 等^[8]利用烟分析法对传统合成氨生产的每个单元逐一进行分析, 寻找潜在的可改进单元。这些工作充分证明了对工艺系统进行分析的可行性及重要性。

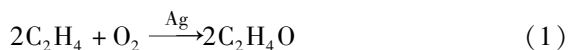
化工流程模拟技术是分析现有流程性能、改进现有装置操作的有力工具, 可以应用于石油化工、煤炭、环保等众多领域中, 被国内外众多研究机构和公司广泛采用。本文借助 Aspen 软件平台, 通过采集并处理实际生产的工业数据, 完成了对某厂 12 万 t 环氧乙烷装置的全流程模拟; 在验证模型可靠性的基础上, 获得了系统的物料衡算、能量衡算、烟算和碳排放数据, 从能量消耗和碳排放的角度对环氧乙烷生产工艺进行了全面系统的分析, 直观地描述了任一单元的能量或烟的流量、来源和去向, 本文工作可用于评价系统的能量利用效率, 把握能量供需平衡。本文构建的分析框架可望为其他工艺系统提供指导和借鉴意义。

1 环氧乙烷工艺流程模拟

1.1 流程描述

某厂年产 12 万 t 环氧乙烷装置流程示意图如图 1 所示。将系统分为公用工程子系统与工艺子系统^[9], 工艺子系统由反应吸收单元(U1)、CO₂脱除单元(U2)、汽提再吸收单元(U3)、精制单元(U4)4 个单元组成, 公用工程子系统包括电能供给、蒸汽及冷却能耗。

来自界区外的乙烯和氧气与循环气混合后进入预热器, 预热后的混合气再进入反应吸收单元 U1 中的反应器进行反应。反应过程包括完全氧化和部分氧化两种情况



收稿日期: 2016-11-30

第一作者: 女, 1991 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: hliu@mail.buct.edu.cn

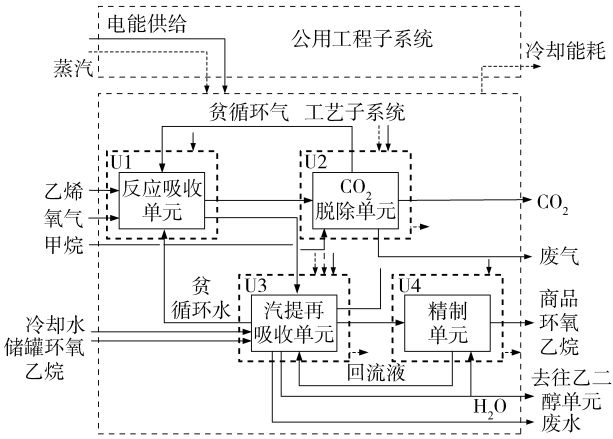
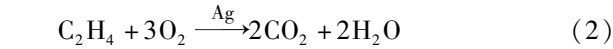


图 1 环氧乙烷工艺流程示意图

Fig. 1 Flow sheet of the ethylene oxide process



反应出口气经冷却后被送至 U1 吸收塔,与贫循环水逆流接触,后续送往 U3 和 U4。贫循环气被送往 U2 以除去反应产生的 CO₂。反应产生的热量由壳程的沸水带走,水在热虹吸的作用下进行循环,反应器壳程的汽水混合物被送至高压蒸汽汽包。

来自水洗塔 CO₂吸收段的富碳酸盐溶液进入再生塔中进行再生,在接近常压下操作,并使用加热蒸汽汽提。碳酸钾吸收 CO₂的反应如下



再生所得的贫碳酸盐溶液返回到水洗塔 CO₂吸收段再吸收 CO₂。再生塔塔顶的气相经冷凝后,直接排放至大气。

富含环氧乙烷的闪蒸气经预热后被送至 U3 的汽提塔以分离环氧乙烷和水。汽提塔底部的贫循环水在回收其热量后返回到水洗塔的吸收段。塔顶富含环氧乙烷的气相被送至精制单元 U4 的环氧乙烷精制塔。

环氧乙烷汽提塔顶部的环氧乙烷气体被送至精制塔,精制塔的侧线采出一股低醛环氧乙烷液体送至 CO₂汽提塔,以脱除 CO₂和残留的甲醛杂质。高纯度的环氧乙烷产品由 CO₂汽提塔底部采出并送至产品储罐。

1.2 全流程模拟

1.2.1 简化假设

1) 忽略管道输送造成的能量损失;

2) 不考虑原料 C₂H₄ 前期的硫处理、过滤等过程;

3) 只考虑温度和压力对 C₂H₄ 转化率和产品收率的影响;

4) 模拟过程中所用泵效率为 0.9,压缩机所选计算模型为等熵压缩,其效率为默认值 0.72;

5) 考虑到组分的强极性,采用 NRTL-RK 物性方法进行洗涤塔计算,同时将 C₂H₄、CO₂、N₂、O₂、Ar、CH₄、C₂H₆组分设置为亨利组分^[10]。

热力学模型的恰当选择和正确使用决定着计算结果的准确性、可靠性和模拟的成功与否。不同设备单元的物性参数方法如表 1 所示。

表 1 设备单元的物性方法

设备单元	物性方法
固定床反应器	Soave-Redlich-Kwong(SRK)
洗涤塔	NRTL-RK
CO ₂ 脱除	电解质热力学模型(ELECNRTL)
汽提塔	UNIQUAC
精制塔	UNIFAC

1.2.2 模拟结果验证与分析

通过 1.2.1 节简化假设及方法设定,利用工业数据对相关的模型参数进行了进一步的校正,建立了某厂 12 万 t 环氧乙烷装置的全流程模拟模型,选取最终产物的实际测量值与模拟结果进行对比,结果如表 2 所示。可以看出相对误差在 5% 以内,数据吻合良好。

表 2 乙烯氧化制环氧乙烷工艺模拟值与测量值对比

Table 2 Comparison of the simulation data and the actual data			
输出	测量值/kg·h ⁻¹	模拟值/kg·h ⁻¹	相对误差/%
CO ₂	3416. 70	3463. 55	1. 371
水	309. 80	304. 76	1. 627
商品环氧乙烷	15011. 60	15011. 10	0. 003

基于 Aspen 全流程模拟,在验证模型可靠性的基础上,获得工艺系统的物料衡算、能量衡算与焓算,如表 3~5 所示。表中给出了整体物流的输入及输出情况,能量衡算与焓算中包括了输出物流焓值及各操作单元能耗。

表 3 乙烯氧化制环氧乙烷工艺物料衡算
Table 3 Mass balance of the ethylene oxide process

物流	输入/kg·h ⁻¹	物流	输出/kg·h ⁻¹
乙烯	11095.90	商品环氧乙烷	15011.10
氧气	9182.80	二氧化碳	3463.55
甲烷	36.20	废气	138.90
蒸汽	6412.90	废水	304.76
水	5900.00	去往乙二醇单元	13676.08
储罐环氧乙烷	60.20		
合计	32688.0	合计	32594.39
相对误差/%		0.286	

表 4 乙烯氧化制环氧乙烷工艺能量衡算
Table 4 Energy balance of the ethylene oxide process

物流	输入/MW	物流	输出/MW
乙烯	156.40	商品环氧乙烷	125.87
氧气	5.18	二氧化碳	2.42
甲烷	0.56	废气	1.02
蒸汽	6.60	废水	0.10
水	1.99	去往乙二醇单元	12.97
储罐环氧乙烷	0.13		
U1	-15.05		
U2	0.25		
U3	-4.12		
U4	-6.03		
合计	145.91	合计	142.38
相对误差/%		2.419	

表 5 乙烯氧化制环氧乙烷工艺焓算
Table 5 Exergy balance of the ethylene oxide process

物流	输入/MW	物流	输出/MW
乙烯	150.31	商品环氧乙烷	121.32
氧气	0.96	二氧化碳	0.41
甲烷	0.52	废气	0.93
蒸汽(原料)	1.58	废水	0.00
电能	2.69	去往乙二醇单元	7.15
蒸汽(原料)	10.09	废热	6.79
储罐环氧乙烷	0.09	内部焓损失	27.41
合计	166.24	合计	166.24

2 工艺系统分析评价

2.1 多产品综合能耗

根据能量衡算,工艺子系统总能量可表示为

$$E = \left(\sum_i (mh)_{fs,i} \right)_m - \left(\sum_i (mh)_{fs,i} \right)_p - \left(\sum_i (mh)_{fs,i} \right)_w \tag{5}$$

其中, m 表示质量, h 表示物流 i 的焓值, fs 表示该项包含所有物流,下标 m 、 p 、 w 分别表示原料、产品与废弃物。

根据系统能量平衡,公用工程子系统的能量消耗可以表示为

$$E = - \left(\sum_j Q + \sum_k W_s \right) \tag{6}$$

其中,下标 j 、 k 分别表示不同能耗的操作单元, Q 、 W_s 分别代表输入与输出的热值和轴功。

借鉴 Mi 等^[5-6]的工作,定义多产品综合能耗为

$$e_{mult} = \sum_{i=1}^m x_i e_i = \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{E_{ce}}{P_i} \right) \tag{7}$$

其中, P_i 表示产品 i 的质量, e_i 和 (E_{ce}/P_i) 为针对产品 i 的单位产品综合能耗, x_i 为产品 i 的权重因数。

多产品综合能耗作为系统整体的一个评价指标,可以兼顾到各产品,能体现系统耗能性质的整体性。

基于 Aspen 模拟计算得到的数值结果利用 e-sankey 软件按照每股能流比例绘制相应的能流图,如图 2 所示。需要说明的是,由于工艺子系统中物流所携带的能量值远大于公用工程,而能流图的意义在于直观地得到整个系统的能流分布状况,故而绘制时采用公用工程子系统的原始数据能量值,而将工艺子系统中物流所携带的能量值均缩小 100 倍(图上标注为原始值),图中左下角给出了全部采用原始数据绘制的能流实际比例作为参考。

由图 2 可知,除了主要原料乙烯和氧气外,还消耗了致稳气甲烷、冷凝水和蒸汽几种辅助原料。氩和氮气作为氧气进料杂质进入循环气系统;致稳气甲烷主要将乙烯和氧气的工作浓度稀释至爆炸极限以下;冷凝水用以降低汽提塔塔顶气体中甲醛杂质含量;蒸汽为 CO₂再生塔及环氧乙烷汽提塔提供热量。产物商品环氧乙烷携带的能量为 125.87 MW, 占有产物能量的 61.00%;CO₂携带的能量为 2.42 MW,占总能量输出的 1.17%。废弃物总共带走了 1.12 MW 的能量,其中以一小部分去往废热锅炉的循环气带走的能量最多,此处的工艺设计可以有效地控制循环气乙烯和氧气中氩气、氮气及甲烷的过多积累。

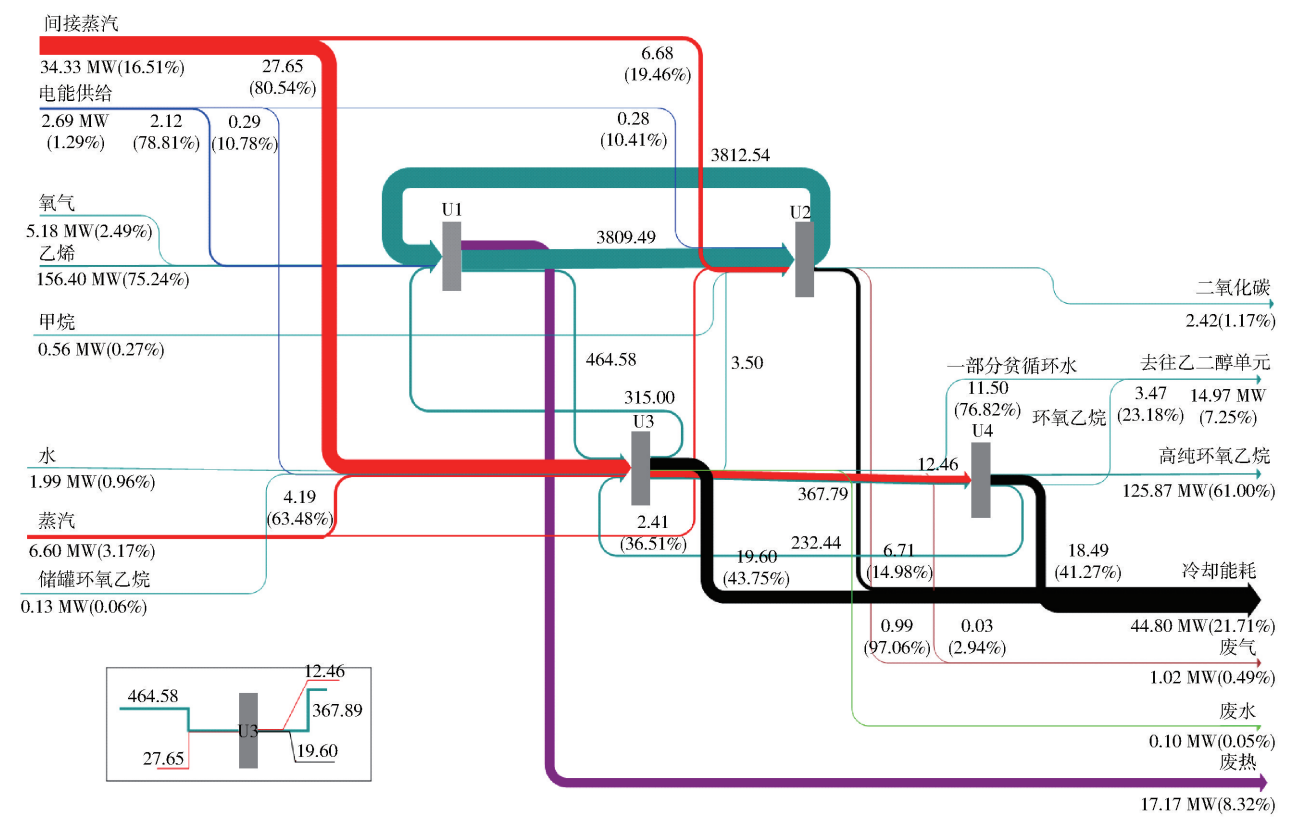


图 2 工艺能流图

Fig. 2 Energy-flow diagram of the system

在公用工程方面,消耗了电、间接蒸汽和冷却水。电力的消耗集中于循环气压缩机和泵;间接蒸汽主要用于 CO₂再生塔及环氧乙烷汽提塔塔釜再沸器供热,分别需要 6.68 MW 和 27.65 MW 的热负荷。由于汽提塔塔底贫循环水温度高达 144℃ 左右,可将部分余热回收用于后续精制单元及内部物流换热,最终该物流需冷却至 36℃ 左右,以达到较好的环氧乙烷吸收效果。冷却水移除的热量为 44.80 MW,这部分热量主要用于贫循环水冷却、精制塔塔顶气体回收冷却以及 CO₂的脱除冷却。

为了将各部分的热负荷放在同一个能量消耗单位的尺度上进行比较,根据图 2 及表 4 的数据,按照规定的核算方法和参照标准折算后的各种能源实物量总和^[11-12]将公用工程消耗量折合为标准煤消耗,单位均为 kg/t,即每生产 1 t 商品环氧乙烷所需消耗的标准煤量,得到结果如表 6。

由表 6 可知,工艺系统的产品综合能耗为 591.83 kg/t。其中,由蒸汽热负荷造成的能耗最大,为 478.25 kg/t,主要用于 CO₂脱除单元及闪蒸再吸收/汽提单元中塔釜再沸器热负荷的供给;冷公用工程消耗 63.71 kg/t 的折标煤能耗,主要用于系统废热

的移除;电力需要 51.17 kg/t 的折标煤能耗用于气液物流循环。由以上分析可知,蒸汽的消耗占总消耗的比重最大,故而本工艺的改进切入点考虑通过对蒸汽的 T 级利用及采用热泵技术来减少环氧乙烷汽提塔与 CO₂再生塔塔釜热负荷,以达到节能效果。

表 6 系统产品综合能耗				
Table 6 Comprehensive energy consumption of the system				
单元	总能耗/ kg·t ⁻¹	公用工程消耗/kg·t ⁻¹		
		热负荷	电力	冷却水
U1	40.34	0.00	40.34	0.00
U2	103.94	94.98	5.28	3.68
U3	395.49	383.27	5.55	7.97
U4	52.06	0.00	0.00	52.06
总计	591.83	478.25	51.17	63.71

2.2 多产品综合焓损失

与多产品综合能耗类似,多产品综合焓损失按照式(8)计算

$$b_{\text{mult}} = \sum_{i=1}^m x_i (B/P_i) \tag{8}$$

其中, b_{mult} 为多产品综合焓损失, B 为联产系统总焓损失, 包括系统的内部焓损失^[8]和外部焓损失。

对比图 2 与图 3 可以看出, 焓流图的幅宽比能流图的窄, 表明数值上焓仅是焓的一部分。此外, 在焓流图中各个单元都有内部焓损失流。

由焓流图可知, 系统总焓损失为 37.77 MW, 其中内部焓损失为 27.41 MW。反应吸收单元的内部焓损失最大, 为 18.29 MW, 占总内部焓损失的 66.73%。该单元主要涉及乙烯环氧化过程, 在银催化剂的作用下, 乙烯部分氧化成环氧乙烷, 部分完全氧化成 CO_2 , 过程中放出了大量的热, 这些热量为乙烯中化学键的断裂提供了动力。由于乙烯和氧的化学键都被打断, 因此造成了很大的热力学不可逆性, 同时能量从化学能向热能转化, 且处

理物料量很大, 导致过程中能量的贬值, 造成较大的焓损失。接反应吸收单元后, 闪蒸再吸收/汽提单元内部焓损失为 6.98 MW, 占到内部总的焓损失的 25.47%, 这是由于汽提塔分离过程需要外界提供高品位的热能造成。在能量分析中, 该工艺的 CO_2 脱除单元能耗很大, 但内部焓损失却不是很大。这是由于该单元主要是塔类设备, 虽然塔釜再沸器需要加热, 将高品位热能转化为低品位热能, 塔顶气体利用冷却水进行冷却, 将大量低品位的能量转化为废热, 因此能量贬值并不如电能和冷公用工程大, 所以内部焓损失并不明显; 精制单元内部焓损失仅为 0.49 MW, 该单元中的精制塔和 CO_2 汽提塔塔釜热量均由内部物流换热提供, 且塔顶气体利用冷却水进行冷却。

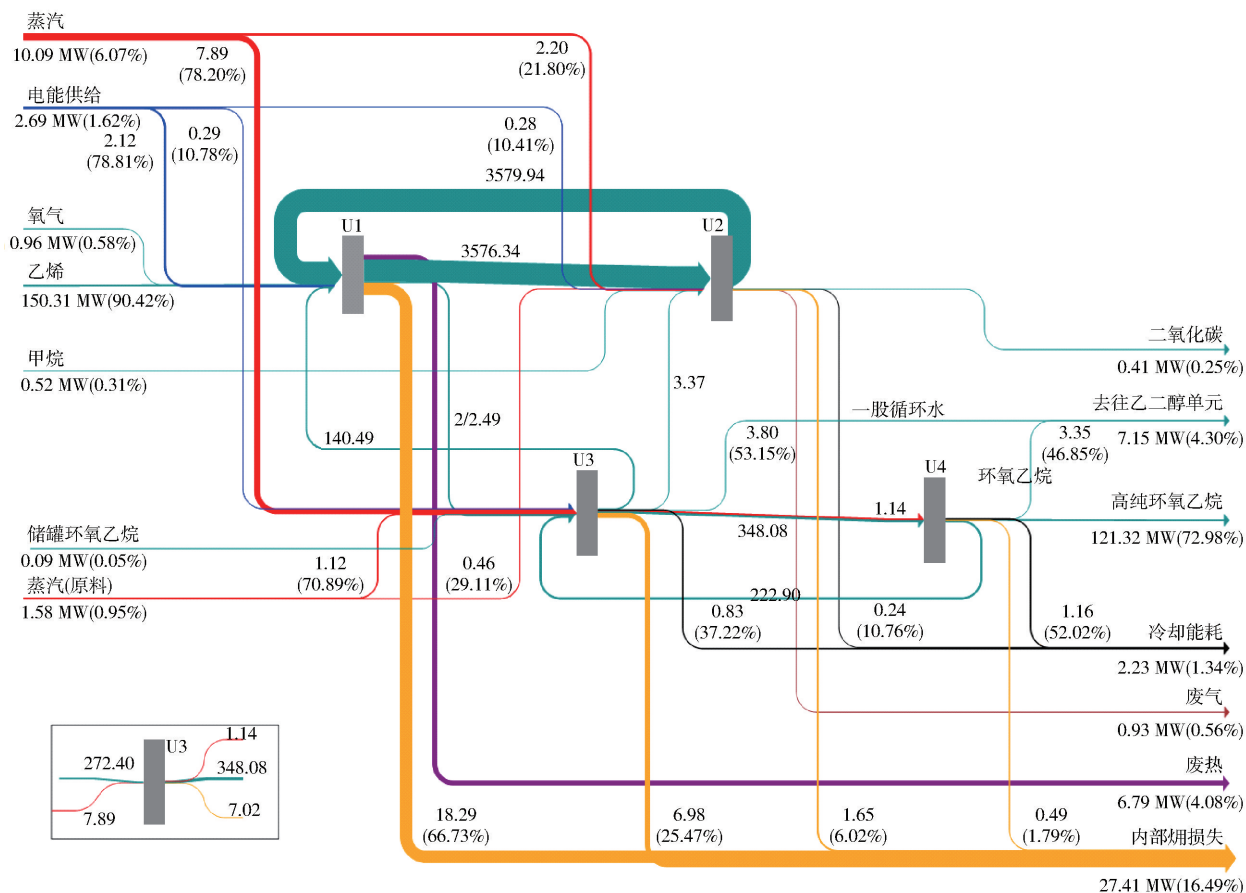


图 3 工艺焓流图

Fig. 3 Exergy flow diagram of ethylene oxide process

2.3 碳足迹分析

与多产品综合能耗类似, 多产品综合碳排放定义为

$$c_{\text{mult}} = \sum_i x_i (C/P_i) \quad (9)$$

式中, c_{mult} 为多产品综合碳排放, C 表示系统总的碳排放量。总碳排放最终折合为 CO_2 的排放量, 包括直接碳排放和间接碳排放^[5]。直接碳排放表示各生产单元中的废弃物直接向环境排放, 其中的含碳物质根据最终的变化产物折合为 CO_2 的排放量; 间

接碳排放则是指过程中需要消耗的各种公用工程及一定数量的原料,在获取这些公用工程和原料的前期加工处理过程中所产生的相应 CO₂ 排放。

由表 7 的分析可以得出,工艺系统的直接碳排放为 3463.55 kg/h,间接碳排放为 84937.45 kg/h,总碳排放量为 88401.0 kg/h。直接碳排放是由 CO₂ 脱除单元产生的 CO₂ 引起的,其他废弃物主要是废水和氮气,几乎不会导致直接碳排放的产生。在间接

碳排放中,以蒸汽裂解乙烯(汽油)制备过程导致的间接碳排放最多,达到了 25409.61 kg/h,占总碳排放的 28.74%,这是因为蒸汽裂解乙烯过程中还会产生氢气、甲烷等副产品,因此其碳排放因子要比其他过程更大。从公用工程的角度考虑,由蒸汽所导致的间接碳排放最多,达到 46832.90 kg/h,占总碳排放量的 52.98%,这与能量分析得到的结果是一致的。

表 7 系统碳排放数据
Table 7 The carbon emissions of the system

碳排放	排放(消耗)物质	排放量(用量)	GHG 排放因子*	CO ₂ 排放量/kg·h ⁻¹	单位产品碳排放/kg·t ⁻¹
直接	CO ₂	3463.55 kg/h	1	3463.55	230.73
	乙烯	11095.90 kg/h	2.29	25409.61	1692.73
	氧气	9182.80 kg/h	0.20	1836.56	122.35
	甲烷	36.26 kg/h	25.00	906.50	60.39
间接	0.4 MPa 级蒸汽	15117.60 kg/h	0.61	9221.74	641.33
	1.0 MPa 级蒸汽	52973.47 kg/h	0.71	37611.16	2505.56
	电力	2695.02 kW	0.80 kg/(kW·h)	2156.02	143.63
	冷却水	6551.14 t/h	1.19 kg/t	7795.86	519.34

* 当量 CO₂。

3 结论

(1)在能量利用方面,通过绘制的系统能流图和焓流图,分析了系统的能耗和焓损失情况。产品综合能耗为 591.83 kg/t,由蒸汽热负荷造成的能耗最大,占综合能耗的 80.81%。系统总焓损失为 37.77 MW,内部焓损失为 27.41 MW。其中反应吸收单元是系统内部焓损失最大的单元,其焓损失占系统内部总的焓损失的 66.73%;紧随反应吸收单元之后,闪蒸再吸收/汽提单元的内部焓损失占到了内部总的焓损失的 25.47%。

(2)系统总碳排放量为 88401.0 kg/h,其中,间接碳排放为 84937.45 kg/h,直接碳排放为 3463.55 kg/h。间接碳排放主要是由原料预处理尤其是蒸汽裂解乙烯(汽油)制备过程所导致,公用工程中蒸汽所导致的间接碳排放最多,达到 46832.90 kg/h。

参考文献:

[1] 沈景余. 世界环氧乙烷、乙二醇生产现状及技术进展[J]. 石油化工, 1994, 23(9): 611-617.
Shen J Y. Progress of ethylene oxide/ethylene glycol production technology in the world[J]. Petrochemical Indus-

try, 1994, 23(9): 611-617. (in Chinese)
[2] Lee H J, Ghanta M, Busch D H, et al. Toward a CO₂-free ethylene oxide process: homogeneous ethylene oxide in gas-expanded liquids[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 128-134.
[3] 张继东, 叶剑云, 李俊恒, 等. 环氧乙烷/乙二醇工艺换热网络优化[J]. 石油石化节能与减排, 2014, 4(3): 5-10.
Zhang J D, Ye J Y, Li J H, et al. Optimization of heater exchanger network in EO/EG process[J]. Energy Conservation and Emission Reduction in Petroleum and Petrochemical Industry, 2014, 4(3): 5-10. (in Chinese)
[4] Luo N, Du W L, Ye Z C, et al. Development of a hybrid model for industrial ethylene oxide reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(19): 6926-6932.
[5] Mi Y, Zheng D X, Guo J, et al. Assessment of energy use and carbon footprint for low-rank coal-based oxygen-thermal and electro-thermal calcium carbide manufacturing processes[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 119: 305-315.
[6] Mi Y, Zheng D X, Jiang X Z. Multi-product carbon footprint assessment for low-rank coal-based acetylene manufacturing process[J]. Journal of Cleaner Production,

- 2016, 112: 1676–1682.
- [7] Amelio A, Van de Voorde T, Creemers C, et al. Comparison between exergy and energy analysis for biodiesel production[J]. *Energy*, 2016, 98: 135–145.
- [8] Ghannadzadeh A, Sadeqzadeh M. Diagnosis of an alternative ammonia process technology to reduce exergy losses [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 109: 63–70.
- [9] 伊欣欣, 郑丹星, 陈小辉, 等. 电石炉气制清洁燃料的工艺对比与分析[J]. *工程热物理学报*, 2016, 37(3): 475–481.
- Yi X X, Zheng D X, Chen X H, et al. Evaluation of calcium carbide furnace off-gas-based clean fuels manufacturing processes[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016, 37(3): 475–481. (in Chinese)
- [10] 罗娜, 蒋勇, 叶贞成, 等. 基于集成建模方法的乙二醇全流程模拟[J]. *化工学报*, 2009, 60(1): 151–156.
- Luo N, Jiang Y, Ye Z C, et al. Simulation of ethylene glycol process based on integrated modeling method[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(1): 151–156. (in Chinese)
- [11] 综合能耗计算通则: GB/T 2589—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General principles for calculation of the comprehensive energy consumption: GB/T 2589—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [12] 中华人民共和国国家统计局. 2015 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2015.
- National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook 2015 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2015. (in Chinese)

Simulation and analysis of the ethylene oxide process

CHEN Lin LIU Hui* ZOU Run GE Chen

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, a complete ethylene oxide process with an annual output of 120000 tons was developed using Aspen Plus based on the practical industry process. The good agreement between the simulation data and the actual data shows that the simulation program was reliable. The mass balance, energy balance, exergy balance as well as the carbon emission data were all obtained. The multi-product evaluation indexes showed that the comprehensive energy consumption was 591.83 kg/t, of which steam heat accounted for 80.81% of the total. The results also showed that the whole exergy losses of the process were 37.77 MW; the internal exergy losses were 27.41 MW; the total carbon emissions were 88401.0 kg/h, of which the indirect carbon emission was 84937.45 kg/h and the direct carbon emission was 3463.55 kg/h.

Key words: ethylene oxide; Aspen Plus; energy analysis; exergy analysis; carbon footprint analysis

(责任编辑: 吴万玲)