

提高再生气中 H_2S 浓度的方案研究

朱维强¹ 吴慧雄^{1*} 金孟笛² 李复¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京邮电大学 国际学院, 北京 100876)

摘要: 对以生物质热解气为原料的低温甲醇洗工艺进行模拟和研究, 热解气主要成分为 CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2S 、 COS 和水等。采用 Aspen plus 对低温甲醇洗工艺进行全流程模拟, 通过对比分析可知, 模拟结果与实际值基本吻合。针对原工艺 H_2S 浓度低的问题, 提出两个改进方案以提高 H_2S 的浓度: ①提高气提塔的 N_2 流量; ②在气提塔后添加一个闪蒸罐, 气提塔塔底的甲醇溶液经过加热和闪蒸后再进入甲醇再生塔。结果表明改进方案可以大大提高再生气中 H_2S 的浓度。

关键词: 低温甲醇洗; 稳态模拟; CPA 热力学方程; H_2S 浓度提高

中图分类号: N945 **DOI:** 10.13543/j.bhxbr.2018.04.005

引言

近年来, 随着国家能源发展战略的提出, 以生物质为原料的能源技术在国内呈现出井喷式发展态势。生物质中含有硫、氮等元素, 其气化过程中产生的气化气经过一氧化碳变换后不仅含有合成氨所需的 H_2 、 N_2 , 还含有 CO_2 和 H_2S 等酸性气体。这些酸性气体能引起合成氨催化剂中毒, 还会导致环境污染。脱除合成气中的 CO_2 、 H_2S 和 COS 的净化工艺在以煤、生物质等含碳物质为原料的间接液化过程中占据着重要地位。脱除酸性气体的方法主要有物理吸收法和化学吸收法, 其中物理吸收法是利用甲醇在低温和高压条件下脱出原料气中的酸性气体, 具有吸收能力强、不易降解、不起泡和成本低等优点^[1], 因此低温甲醇洗工艺在酸性气体的脱除中得到广泛应用。

低温甲醇洗工艺得到的产品气中, 净化气可作为费托合成工艺生产甲醇、氨或者天然气等产品的原料, CO_2 产品气可以用来生产联碱, H_2S 可回收生产硫磺^[2-4]。某厂的低温甲醇洗工艺存在传统煤化工的共同缺点(即再生气中的 H_2S 浓度低), 本文对该厂的低温甲醇洗工艺进行全流程模拟, 以此为基础提出优化方案, 提高再生气中 H_2S 浓度。

1 低温甲醇洗工艺

1.1 工艺原理

按照 Pearson 提出的酸碱理论^[5], 甲醇含有软酸官能团(甲基)和硬碱官能团(羟基), 因此甲醇可吸收 H_2S 也可吸收 CO_2 。甲醇对 CO_2 、 H_2S 和 COS 有很高的溶解度, 对 H_2 和 CO 等组分的溶解度很小, 说明甲醇对酸性气体的选择性高。当温度在 $-40\text{ }^\circ\text{C} \sim -50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2S 的溶解度比 CO_2 的大6倍以上, 所以能分离 CO_2 和 H_2S 。为使甲醇能循环利用, 采用3种方法再生甲醇: ①减压闪蒸再生; ② N_2 气提再生; ③加热再生。

1.2 工艺流程

原料气进入低温甲醇洗工艺系统前需要通过喷淋甲醇和降温脱除其中的水蒸气, 防止水蒸气凝结堵塞管道。脱水后的原料气进入甲醇洗涤塔, 甲醇洗涤塔分为粗洗段、主洗段、精洗段和脱硫段4段。贫甲醇从塔顶进入洗涤塔的精洗段, 吸收 CO_2 升温后的甲醇经过氨冷器降温后进入主洗段, 主洗塔段底部的甲醇溶液经过氨冷器后进入粗洗段。无硫甲醇溶液经分流器分为两股: 一股进入脱硫塔段, 吸收硫化物, 选用液氨冷却后去闪蒸罐, 闪蒸出 H_2 和 CO 后进入 CO_2 再生塔下段, 并用无硫甲醇吸收闪蒸气中的 H_2S ; 一股经过降温进入闪蒸罐脱除其中的 H_2 和 CO , 然后进入二氧化碳再生塔下段。

CO_2 再生塔底部甲醇溶液进入气提塔, 经过 N_2 气提后, 顶部气体进入吸收塔脱除 H_2S , 并与原料气

收稿日期: 2018-04-16

第一作者: 男, 1991年生, 硕士生

* 通信联系人

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

换热回收冷量后放空,底部的甲醇溶液进入甲醇再生塔,利用水蒸气加热脱除甲醇溶液中的 CO₂ 和 H₂S 等气体。随着工艺的运行,甲醇中的水逐渐富集,降低甲醇的吸收能力。甲醇脱水塔用以脱除贫甲醇和喷淋罐中的水并回收溶液中的甲醇。从 CO₂ 再生塔下塔塔顶出来的尾气中含有少量的甲醇蒸汽,需用脱盐水洗涤后再排放。本文的低温甲醇洗为七塔工艺,流程如图 1 所示。

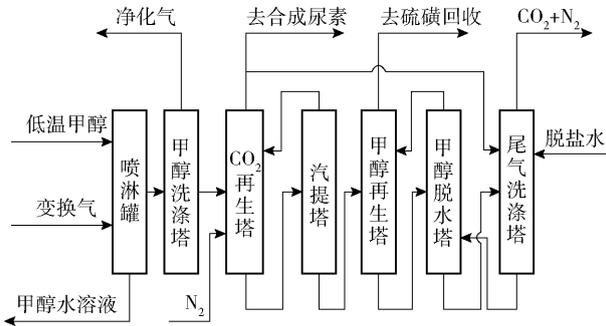


图 1 低温甲醇工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the rectisol process

2 热力学方法

低温甲醇洗工艺的操作压力为 0.12 ~ 4.0 MPa,工作温度 -60 ~ 139 °C,且含有 CH₄O、CO₂、H₂S、H₂O 等组分,该体系在高温低压下含氢键缔合能,且是强极性系统。因活度系数方程适用于低压条件下的物性体系,而一般状态方程没有考虑氢键缔合能,可知如用于该体系计算误差将偏大^[6]。cubic-plus-association (CPA) 热力学方程不仅具有一般立方方程关于分子之间的引力和斥力的计算,

也增加了关于缔合能的计算,因此该热力学方程能很好地描述低温甲醇洗体系^[7-9]。

CPA 热力学模型将 Soave - Redlich - Kwong (SRK) 方程和 perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) 方程结合,混合规则选用立方规则。前人对 SRK 方程研究很多,这里不再赘述,氢键缔合能计算如式(1)所示。

$$\psi^{assoc} = \sum_i x_i \sum_A \left(\ln c^{A_i} - \frac{c^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

式中的 c^{A_i} 通过式(2)进行计算

$$c^{A_i} = \frac{1}{1 + c_T \sum_j x_j \sum_B c^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (2)$$

式中, $\Delta^{A_i B_j}$ 为缔合强度; c 为活性位没有缔合的浓度, mol/m³; c_T 为浓度, mol/m³; A 和 B 表示不同的活性位; i 和 j 表示不同的组分; x 为摩尔分数。

3 模拟结果与优化

利用 Aspen 软件对低温甲醇洗搭建工艺流程,选择合适的单元模型和热力学方法,将模拟得到的结果与实际值进行比较。并以此为基础提出该工艺的优化方案,讨论该方案的适用性。

3.1 全流程模拟结果

本文低温甲醇洗工艺的数据来自国内某厂,表 1 为甲醇洗涤塔的模拟结果和工厂实际值,其中净化气的 H₂S 摩尔分数模拟值为 7.33×10^{-8} ,实际值小于 1×10^{-7} ,CO₂ 的摩尔分数模拟值为 1.29×10^{-5} ,实际值小于 2×10^{-5} ,可知模拟结果和实际数据吻合。

表 1 净化气的模拟值和实际值的对比

Table 1 Comparison between simulated and actual values for the purified gas

净化气 数值	温度/ °C	压力/ MPa	流量/ (Nm ³ ·h ⁻¹)	摩尔分数								
				H ₂ O	N ₂	AR	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ S	COS	CH ₄ O
模拟值	-53.5	2.87	62 745	0	0.107	0	1.29×10^{-5}	0.887	5.56×10^{-3}	7.33×10^{-8}	2.48×10^{-8}	2.68×10^{-5}
实际值	-54	2.87	62 879	0	0.1	2.3×10^{-3}	$\leq 2 \times 10^{-5}$	0.892	5.60×10^{-3}	$\leq 1 \times 10^{-7}$	2.08×10^{-7}	7.30×10^{-4}

对低温甲醇洗工艺进行全流程模拟,将该工艺涉及到的塔设备的塔顶和塔底温度、压力及流量进行比较,各设备的模拟值和实际值数据列于表 2 ~ 6。

由表 2 ~ 6 可知,5 个塔塔顶和塔底的流股信息模拟结果和实际数据非常吻合。CPA 热力学方程增加了氢键缔合能的计算,能很好地描述低温甲醇

洗工艺过程。

3.2 提高 H₂S 浓度的改进方案

通过全流程模拟,将甲醇再生塔塔顶蒸汽的模拟值和实际数据对比,结果如表 7 所示。

由表 7 可知,甲醇再生塔的模拟结果和实际值数据基本吻合。另外 H₂S 浓度为 16%,也可以说明本工艺存在硫磺回收中的一个普遍现象,即 H₂S 浓度

表 2 甲醇洗涤塔的模拟值和实际值对比

Table 2 Comparison between simulated and actual values for the methanol scrubber

项目	模拟值	实际值	误差/%
塔顶出料流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	62 745	62 879	0.21
塔底出料流量/(t·h ⁻¹)	131.9	132	0.075
塔顶温度/°C	-53.5	-54	0.5
塔底温度/°C	-20.2	-20	0.2
净化气中 CO ₂ 含量/10 ⁻⁶	12.5	≤20	满足
净化气中 H ₂ S 含量/10 ⁻⁶	0	≤0.1	满足

表 3 CO₂ 再生塔下段的模拟值和实际值对比Table 3 Comparison between simulated and actual values for the CO₂ regeneration tower

项目	模拟值	实际值	误差/%
塔顶出料流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	32 449	32 616	0.51
塔顶温度/°C	-55	-55	0
塔底出料流量/(t·h ⁻¹)	211	214	1.4
塔底温度/°C	-37.4	-37	0.4
CO ₂ 气中 COS + H ₂ S 含量/10 ⁻⁶	0.03	≤20	满足

表 4 甲醇再生塔的模拟值和实际值对比

Table 4 Comparison between simulated and actual values for the methanol regenerator

项目	模拟值	实际值	误差/%
塔顶出料流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	3 227.8	3 228	0.51
塔顶温度/°C	86.7	87	0.3
塔底出料流量/(t·h ⁻¹)	206	206	0
塔底温度/°C	96.1	96	0.1
塔顶气中 H ₂ S 含量/%	0.161	0.16	0.001

表 7 甲醇再生塔塔顶蒸汽的模拟值和实际值对比

Table 7 Comparison between simulated and actual values for the methanol regeneration tower gas

塔顶气 数值	温度/ °C	压力/ MPa	流量/ (kmol·h ⁻¹)	摩尔分数								
				H ₂ O	N ₂	AR	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ S	COS	CH ₄ O
模拟值	-33	0.21	540	0	0.056	0	0.76	0.003	0	0.161	0.019	0.002
实际值	-33	0.21	542	0	0.046	0	0.77	0.003	4.61 × 10 ⁻⁵	0.16	0.019	0.002

(1) 添加闪蒸罐。气提塔的塔底溶液与再生塔塔底的贫甲醇溶液换热后进入闪蒸罐, 闪蒸后的气体回流到气提塔, 闪蒸液进入再生塔。原工艺中的贫甲醇溶液经过多级冷却后作为吸收剂去洗涤塔,

表 5 甲醇脱水塔的模拟值和实际值对比

Table 5 Comparison between simulated and actual values for the methanol dehydrating tower

项目	模拟值	实际值	误差/%
塔顶出料流量/(t·h ⁻¹)	3.61	3.5	3.1
塔顶温度/°C	96.2	96	0.2
塔底出料流量/(t·h ⁻¹)	1.5	1.5	0
塔底温度/°C	138	138.7	0.7
塔底出料中 CH ₄ O 含量/10 ⁻⁶	0.01	≤150	满足

表 6 尾气洗涤塔的模拟值和实际值对比

Table 6 Comparison between simulated and actual values for the exhaust scrubber

项目	模拟值	实际值	误差/%
塔顶出料流量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	1 482	1 509	1.79
塔顶温度/°C	16.7	16	0.7
塔底出料流量/(t·h ⁻¹)	1.31	1.3	0.01
塔底温度/°C	14	14	0
塔顶出料中 CH ₄ O 含量/10 ⁻⁶	14.5	≤30	满足

较低(生产要求 H₂S 的浓度 ≥25%, 反应热可以使反应器的温度维持催化剂所需温度), 这将导致硫磺回收过程中出现两个问题: ①硫回收率低; ②反应温度低, 需要通入燃料气维持反应所需温度, 增大能耗。因气提塔塔底出料中含有较多的 CO₂, 使得甲醇再生过程中再生气的 CO₂ 含量高从而导致 H₂S 浓度低, 可通过减少进入再生塔甲醇溶液中的 CO₂ 量来提高 H₂S 的浓度。为此本文提出了两种提高 H₂S 浓度的方案: ①添加一个闪蒸罐; ②提高 N₂ 流量。对两种方案进行模拟, 分析它们对再生气中 H₂S 浓度的影响。

可知对该工艺改进未增加能耗且减少了冷却水用量。模拟的流程图如图 2 所示, 改进值与实际值对比见表 8。

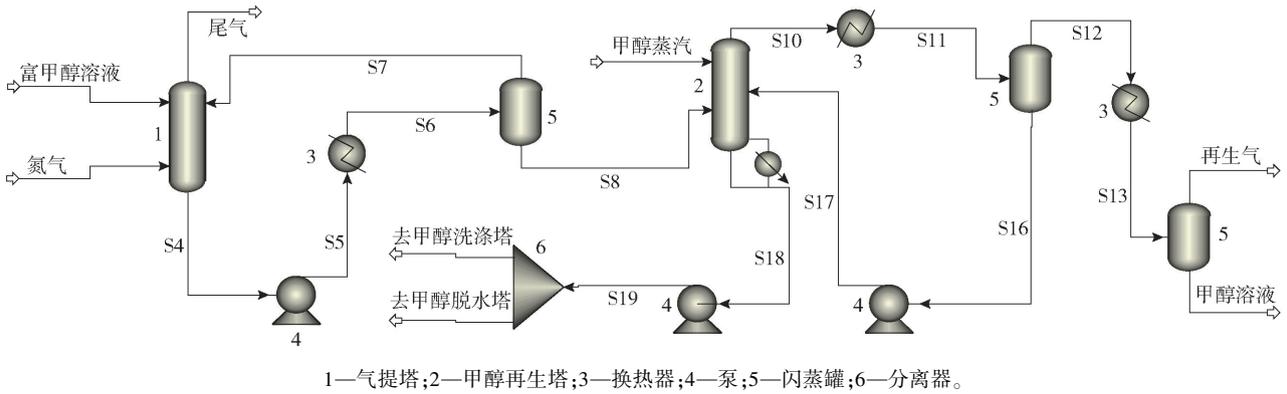


图2 改进的工艺流程图

Fig. 2 Flow chart for the improved process

表8 甲醇再生塔塔顶气改进值和实际值对比

Table 8 Comparison between improved and actual values for the methanol regeneration tower gas

再生气数值	温度/ ℃	压力/ MPa	流量/ ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	摩尔分数								
				H_2O	N_2	AR	CO_2	H_2	CO	H_2S	COS	CH_4O
优化值	-33	0.21	438	0	7.32×10^{-4}	0	0.72	0.004	5.66×10^{-5}	0.255	0.023	0.002
实际值	-33	0.21	542	0	0.046	0	0.77	0.003	4.61×10^{-5}	0.16	0.019	0.002

由表8可知,添加闪蒸罐设备使得再生气中的 H_2S 浓度可由原来的16%提高至25.5%,添加闪蒸罐优化方案对 H_2S 浓度的提升效果明显。

(2)提高 N_2 的流量。在气提塔中通入氮气,降低 CO_2 的分压和溶解度,使其从甲醇溶液中释放出来。因 CO_2 和 H_2S 在甲醇中的溶解度相差较大,提高 N_2 的流量可气提出更多的 CO_2 ,且对 H_2S 的溶解度基本没有影响。随着 N_2 流量的提高,可气提出更多的 CO_2 ,再生气中的 CO_2 量逐渐减少,从而 H_2S 浓度逐渐上升。图3是不同 N_2 流量下再生气中 H_2S 浓度的变化趋势。

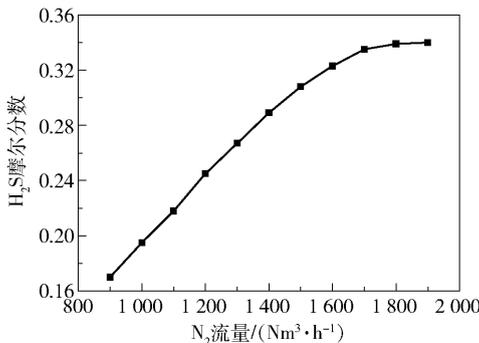


图3 再生气中 H_2S 浓度随 N_2 流量变化趋势

Fig. 3 Plot of N_2 flow rate against H_2S concentration change during gas generation

由图3可知虽然随着 N_2 流量的增加 H_2S 的浓度升高,但增加的趋势逐渐变缓。当 N_2 流量增加到

$1700 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 时, H_2S 浓度增加速度急剧降低。通过分析可知将气提量由原来的 $900 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 提高到 $1700 \text{ Nm}^3/\text{h}$, H_2S 的浓度由原来的16%提高到33.5%,大大提高了再生气中 H_2S 的浓度。

4 结论

选用CPA热力学方程对低温甲醇洗工艺进行全流程模拟,模拟结果与实际值误差较小,可知该热力学方程能很好地描述该体系。原工艺过程中的 H_2S 浓度较低,本文提出的两个方案可提高 H_2S 浓度:①在气提塔和甲醇再生塔前添加一个闪蒸罐,使用泵加压,贫甲醇加热,再生气中的 H_2S 浓度可由16%提升至25.5%;②提高气提塔的 N_2 流量,气提出甲醇溶液中的 CO_2 , N_2 流量提高至 $1700 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 时, H_2S 的浓度由16%提升至33.5%。

所提两套方案都能明显地提高 H_2S 浓度,使得后续硫磺的回收效率提高,并能使得硫磺回收过程中不用外界提供能量就可达到反应温度。

参考文献:

[1] 汪家铭. 低温甲醇洗净化工艺技术进展及应用概况[J]. 江苏化工, 2007, 35(4):13-17.
WANG J M. Technology progress and application of rectisol cleaning process [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2007, 35(4):13-17. (in Chinese)

- [2] 张述伟, 曲平, 胡乃平, 等. 人工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.
ZHANG S W, QU P, HU N P, et al. Application of artificial neural network in optimization of rectisol process system[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2001, 41(1):50-55. (in Chinese)
- [3] WEISS H. Rectisol wash for purification of partial oxidation gases[J]. Gas Separation & Purification, 1988, 2(4):171-176.
- [4] GATTI M, MARTELLI E, MARECHAL F, et al. Review, modeling, heat integration, and improved schemes of Rectisol®-based processes for CO₂ capture[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(2):1123-1140.
- [5] PEARSON R G. Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases[J]. J Am Chem Soc, 1985, 107: 6801-6806.
- [6] 曾志勇, 彭万峰, 余伟俊, 等. 基于 CPA 状态方程计算水蒸汽的热力学物性[J]. 计算机与应用化学, 2013, 30(2): 147-150.
ZENG Z Y, PENG W F, YU W J, et al. Research thermodynamic properties of water based on the CPA EOS [J]. Computers and Applied Chemistry, 2013, 30(2): 147-150. (in Chinese)
- [7] MOORTGAT J. Reservoir simulation with the cubic plus (cross-) association equation of state for water, CO₂, hydrocarbons, and tracers [J]. Advances in Water Resources, 2018, 114: 29-44.
- [8] AASEN A, HAMMER M, SKAUGEN G, et al. Thermodynamic models to accurately describe the PVTxy-behavior of water/carbon dioxide mixtures [J]. Fluid Phase Equilibria, 2017, 442:125-139.
- [9] ZIRRAHI M, HASSANZADEH H, ABEDI J. Prediction of water solubility in petroleum fractions and heavy crudes using cubic-plus-association equation of state (CPA-EoS) [J]. Fuel, 2015, 159:894-899.

Solution method for increasing the concentration of H₂S in regeneration gas

ZHU WeiQiang¹ WU HuiXiong^{1*} JIN MengDi² LI Fu¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. International College, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Abstract: Production of biomass pyrolysis gas as a raw material in a plant has been simulated and studied and the main components found to be CO₂, H₂, CO, H₂S, COS and water. Aspen plus was utilized to simulate the rectisol process. Comparative analysis shows that the simulation results are consistent with actual values. In consideration of the low concentration of H₂S in conventional processes, two methods are proposed to increase the concentration of H₂S: (1) Improving the N₂ flow of the gas tower; (2) Adding a heat exchanger and flash tank to the stripper, so that the methanol solution at the bottom of the stripper tower is heated and flashed before entering the methanol regeneration tower. The results show that the concentration of H₂S can be significantly increased by using these two steps.

Key words: rectisol process; steady-state simulation; CPA thermodynamic equations; H₂S enrichment

(责任编辑:吴万玲)