

文章编号:1673-5005(2020)03-0162-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2020.03.019

适于含碳伴生气处理的低温深冷回收工艺改进

王海琴^{1,2}, 范明龙³, 张足斌^{1,2}, 王策², 王楠⁴

(1. 山东省油气储运安全重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东青岛 266580; 3. 中国海油气电集团技术研发中心, 北京 100028; 4. 镇海石化工程股份有限公司, 浙江宁波 315020)

摘要:针对某天然气处理厂低温深冷工艺,采用 Aspen Hysys 软件设计低温萃取精馏改进工艺,进行塔板总数、原料进料位置、添加剂进料位置以及添加剂的优化。结果表明:纯组分和混合组分添加剂低温萃取精馏工艺均可实现 95% 纯度二氧化碳和 96% 纯度乙烷的双回收;以年总成本优选出的最佳低温萃取精馏工艺,与现役低温深冷工艺相比,乙烷产品的纯度提高了 24.3%,年总成本降低了 2.54%;设计的添加剂循环流程实现了添加剂的循环利用,虽然与现役流程相比能耗和年总成本均有所提高,但流程简便且确保乙烷产品纯度达到 96%。设计的低温萃取精馏改进工艺用于 CO₂ 驱伴生气处理是有效且高效的。

关键词:低温深冷工艺; CO₂-C₂H₆ 共沸物; 添加剂; 低温萃取精馏流程; 设计; 优化

中图分类号: TE 645 **文献标志码:** A

引用格式:王海琴,范明龙,张足斌,等. 适于含碳伴生气处理的低温深冷回收工艺改进[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(3):162-169.

WANG Haiqin, FAN Minglong, ZHANG Zubin, et al. Improvement of cryogenic recovery process suitable for carbon-containing companion [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(3):162-169.

Improvement of cryogenic recovery process suitable for carbon-containing companion

WANG Haiqin^{1,2}, FAN Minglong³, ZHANG Zubin^{1,2}, WANG Ce², WANG Nan⁴

(1. Shandong Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety, Qingdao 266580, China;

2. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

3. CNOOC Gas & Power Group Research & Development Centre, Beijing 100028, China;

4. Zhenhai Petrochemical Engineering Company Limited, Ningbo 315020, China)

Abstract: Taking the cryogenic process of a natural gas treatment plant as an example, Aspen Hysys software is used to design an improved cryogenic extractive distillation process, as well as the optimization of the total stage number, feed position, additives position and additive optimization. The results show that the cryogenic extractive distillation process with pure and mixed component additives can achieve double recovery of 95% carbon dioxide and 96% ethane. The total annual cost is the indicator used to select the optimal cryogenic extractive distillation process. Compared with the current running cryogenic distillation process, the purity of ethane product has been improved by 24.3% and the total annual cost has been reduced by 2.54%. The designed additive recycling process has realized the cycling usage of additives. Although the energy consumption and annual total cost both increase compared with the current running cryogenic distillation process, the process is simple and ensures the purity of ethane product to amount to 96%. In conclusion, the cryogenic extractive distillation process designed for processing CO₂ flooding associated gases is effective and efficient.

Keywords: cryogenic process; CO₂-ethane azeotrope; additive; cryogenic extractive distillation process; design; optimization

收稿日期:2019-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51306210)

作者简介:王海琴(1969-),女,副教授,博士,研究方向为油气集输和天然气处理与加工。E-mail:whq@upc.edu.cn。

通信作者:张足斌(1971-),男,副教授,博士,研究方向为天然气处理与加工。E-mail:zhangzubin_1@163.com。

tion

油田伴生气是多组分烃类混合物,将其中的乙烷、丙烷、丁烷等较重烃类组分分离出来,以降低天然气的烃露点,改善商品气的质量。同时,分离出的液烃又是石油化工和石油精细化工的重要原料^[14]。因此,中国很多油田都设有轻烃回收装置。轻烃回收方法主要有吸附法、油吸收法和低温精馏法^[5],其中,利用原料气中烃类组分沸点的不同将不同的烃组分冷凝分离成合格产品的低温精馏法处于主流地位。目前,随着CO₂驱采油技术^[6-7]的推广应用,致使伴生气中CO₂含量逐渐升高,给低温深冷轻烃回收工艺的正常运行带来了很大的影响。如某油田天然气处理厂现役的低温深冷工艺,由于油田CO₂驱油技术的应用使得原料气中CO₂含量超出了工艺设计的规定值,除导致脱甲烷塔上部出现CO₂冻堵外,脱甲烷塔塔底的高浓度CO₂物流在脱乙烷塔内会生成CO₂-C₂H₆共沸物,导致生产的乙烷产品纯度不满足油气田液态乙烷企业标准^[8]的要求,直接影响了天然气处理厂的经济效益。对于CO₂-C₂H₆共沸物的分离,Tavan等^[9]提出了化学吸附的方法,发现当CO₂的浓度较高时,需要大量的溶剂进行CO₂吸附,造成操作安全和资本投入大的问题;而Lastari等^[10]和Ebrahimzadeh等^[11]先后提出以脱乙烷塔底的物流作为添加剂的萃取精馏工艺,可以打破CO₂-C₂H₆共沸物,得到高纯度的CO₂和C₂H₆产品,萃取精馏塔生成的液态二氧化碳可以直接用于EOR(enhanced oil recovery)技术,但脱乙烷塔塔底物流成分组成复杂,其对萃取精馏效果的影响还需进一步分析。笔者基于萃取精馏原理和现役的低温深冷轻烃回收工艺,采用Aspen Hysys软件^[12]进行CO₂-C₂H₆共沸特性分析以及CO₂-C₂H₆共沸物萃取精馏流程的设计与优化,确定最佳操作参数以及添加剂,遴选出年总成本TAC(total annual cost)最佳的萃取精馏流程,并基于添加剂的循环使用进行现役流程的改进设计。

1 CO₂-C₂H₆共沸特性与分离方法

1.1 CO₂-C₂H₆共沸特性

采用PR状态方程进行CO₂-C₂H₆共沸特性分析。图1为压力为2.8 MPa时,CO₂-C₂H₆体系的T-xy相图。由图1可以看出,随着精馏温度降低到-13.5℃时,CO₂-C₂H₆体系出现了共沸点,此时形成CO₂-C₂H₆共沸物且摩尔组成为0.678 CO₂和

0.322 C₂H₆。共沸物是两组分或多组分的液体混合物,在恒定压力下沸腾,此时气相与液相有完全相同的组分与沸点,不能通过常规的精馏或分馏方法^[13]进行分离。

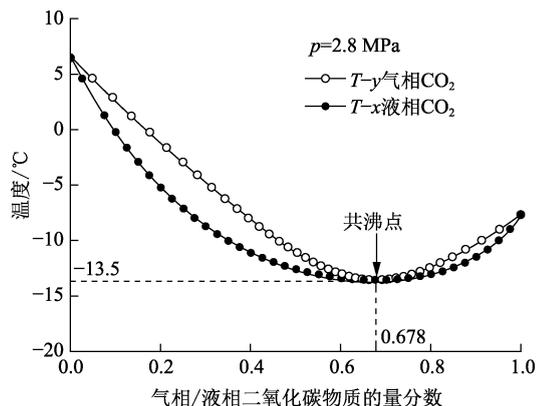


图1 CO₂-C₂H₆体系的T-xy相图

Fig.1 T-xy diagram of CO₂-C₂H₆ system

1.2 CO₂-C₂H₆共沸物分离方法选取

1.2.1 变压精馏法

变压精馏^[14-15]利用二元混合物系对拉乌尔定律产生偏差的特点,改变压力可以打破常压下形成的二元共沸点或改变其共沸物组成,通过变压精馏可以在塔顶或塔底得到一个高纯度组分。图2为

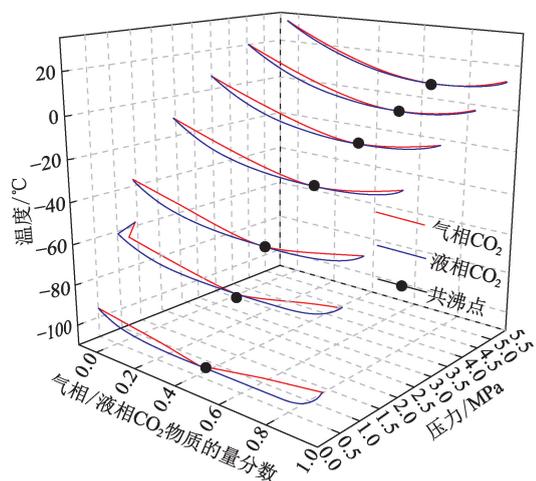


图2 不同压力下CO₂-C₂H₆体系的三维相图

Fig.2 TP-xy diagram of CO₂-C₂H₆ system at different pressures

CO₂-C₂H₆体系的TP-xy相图。由图2可知,随着CO₂-C₂H₆体系压力增大,二氧化碳与乙烷的相对挥发度增大,共沸物组成中二氧化碳的物质的量分数增大,从0.1 MPa变化到4.0 MPa时,共沸物中CO₂组分的物质的量分数由0.525增加到0.7;当压

力增大到 4.0 MPa 时, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 体系中仍然存在共沸物, 继续增大压力不仅对共沸物组成已无明显的影响, 而且还导致共沸物生成温度升高, 增大了低温工艺时共沸物生成的风险。该方法对 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 体系的分离不彻底, 无法获得高纯度的 C_2H_6 和 CO_2 , 因此变压精馏不适用于 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸体系。

1.2.2 萃取精馏法

萃取精馏法^[16-18]是将添加剂通入萃取精馏塔, 通过改变共沸物组分的相对挥发度, 即添加剂对重组分的相互作用力大于对轻组分的相互作用力, 优先把一种组分从塔底分离出来, 另一种组分作为高纯馏出物, 达到共沸物分离的目的。根据相似相容的原则, 选取乙烷的同系物作为添加剂, 可以直接获取添加剂且避免杂质的加入。Hong 等^[19]提供了 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 的相平衡数据, 且 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 与 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸成分有足够的沸点差, 采用 Aspen Plus 软件分析 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 作为添加剂的萃取效果。图 3 为压力 $p=2.8\text{ MPa}$ 时, 添加剂 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 的物质的量分数对 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 体系的气液平衡的影响。由图 3 可知, 随着 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 物质的量分数增加, 二氧化碳与乙烷的相对挥发度增大(图 3 中黑线箭头所示); 当 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 的物质的量分数为 0.19 时, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 体系的共沸点消失, 便可得到高纯度的二氧化碳和乙烷产品。可见, 萃取精馏法适用于 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸物的分离。

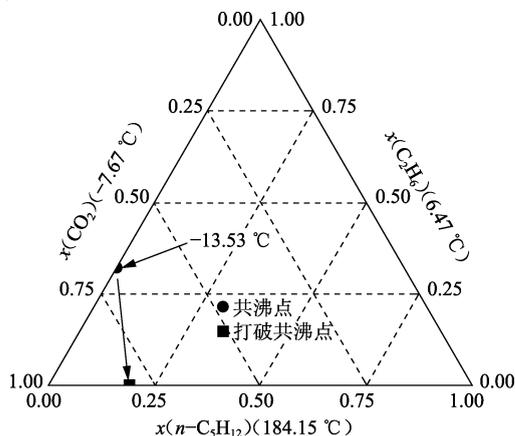


图 3 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{-}n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 体系的三元相图

Fig. 3 Ternary diagram of $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6\text{-}n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ system

1.2.3 萃取精馏法的添加剂分析

采用与图 3 相同的方法, 分析 C_3H_8 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 和 $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 分别作为添加剂时打破 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸体系所需的最小物质的量分数, 结果如图 4 所示(图 4 的测试压力与图 3 的压力一致, 即 $p=2.8\text{ MPa}$)。由图 4 可知, 单组分轻烃作为添加剂的

萃取精馏法均可进行 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸物的分离, 且打破该二元共沸体系所需添加剂的最小物质的量分数随着轻烃 C 原子数增加而减少; 对于同素异构体轻烃, 异构烷烃(沸点高)所需添加剂的物质的量分数小于正构烷烃。此外, 由图 3 和图 4 的结果可以推断: 轻烃的混合物作为添加剂也可以打破 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 的共沸混合物。有学者^[20-22]研究混合组分添加剂的萃取效果取得了满意的结果。因此在 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸物萃取精馏流程的设计研究中, 进行了混合添加剂萃取效果分析。

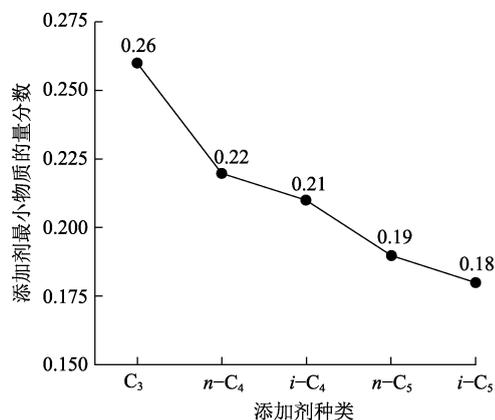


图 4 打破 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ 共沸物所需添加剂的物质的量分数

Fig. 4 Mole fraction of additive required to break $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$ azeotrope

2 萃取精馏流程的设计与优选

2.1 状态方程选取

汽液平衡热力学模型的准确选取对于萃取精馏流程的设计、操作和优化有重要的指导作用, 但是萃取精馏过程的复杂性以及低温操作特性, 并且涉及到多组分, 单靠试验数据无法满足工程实际应用的要求^[23-25]。因此利用 Aspen Plus 的物性数据回归系统^[26]对试验数据进行回归, 而物性方法的准确选择又是决定模拟结果准确性的关键步骤。物性方法的选择取决于物系的非理想程度和操作条件, 即根据物系的特点和操作温度、压力进行选择。对于非极性体系 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$, 适宜采用状态方程 (equation of state, 简称 EOS) 进行气液平衡试验数据的回归, 并采用平均绝对误差 (average absolute deviation, 简称 AAD) 的方法进行状态方程的选取, 表示为

$$e_{\text{AAD}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}}{x_i^{\text{cal}}} \right| \quad (1)$$

式中, x_i^{exp} 、 x_i^{cal} 分别为试验值和回归值; n 为数据个数。

表1给出了RK、SRK和PR状态方程回归 CO_2 - C_2H_6 体系气液平衡数据的结果。由表1可知,PR状态方程的气相与液相的平均绝对误差最小。因此采用PR状态方程进行 CO_2 - C_2H_6 萃取精馏流程模拟。

表1 不同状态方程对应的平均绝对误差

状态 方程	平均绝对误差/%				参考文献
	CO_2		C_2H_6		
	液相	气相	液相	气相	
PK	0.0395	3.3356	0.0390	4.5952	
SRK	0.0401	3.3663	0.0385	4.5095	Nagahama 等 ^[27]
PR	0.0393	3.3534	0.0356	4.3007	

2.2 萃取精馏流程设计

图5为现役低温深冷回收工艺脱甲烷塔之后部分的工艺及其运行结果。图5中,脱乙烷塔、脱丙烷塔、脱丁烷塔的塔底压力分别为2.76、1.21、0.81 MPa。由图5可知,脱乙烷塔(DEC)塔顶馏出物中, CO_2 和 C_2H_6 组分分别占22.38%和77.58%(物质

的量组成),乙烷产品的纯度远低于该工艺的乙烷产品设计要求(乙烷产品纯度不低于95%),原因在于在脱乙烷塔的中上部存在 CO_2 - C_2H_6 共沸物生成现象,阻碍了乙烷的进一步分离与提纯。因此考虑在DEC的上游增加萃取精馏塔(EDC)进行 CO_2 - C_2H_6 共沸物的分离。

设计的萃取工艺流程如图6所示。EDC进料物流来自于脱甲烷塔(DMC)底的出流物流,EDC塔顶馏出高纯度 CO_2 产品,塔底馏出的混合物—— C_2H_6 和 C_{3+} 较重的轻烃作为DEC的进料物流;DEC塔顶馏出高纯度乙烷产品,塔底馏出物后续在脱丙烷塔(DPC)和脱丁烷塔(DBC)顺序进行丙烷和丁烷的回收。采用Aspen Hysys模拟软件进行萃取精馏流程的模拟优化计算,并根据液化石油气规范^[28]对萃取精馏流程作统一规定:EDC塔顶的二氧化碳产品的纯度为0.95;DEC塔顶的乙烷产品的纯度为0.96;DPC塔顶的丙烷产品的纯度为0.98;DBC塔顶的丁烷产品的纯度为0.95;DEC、DPC和DBC操作参数的规定保持与现役流程一致。

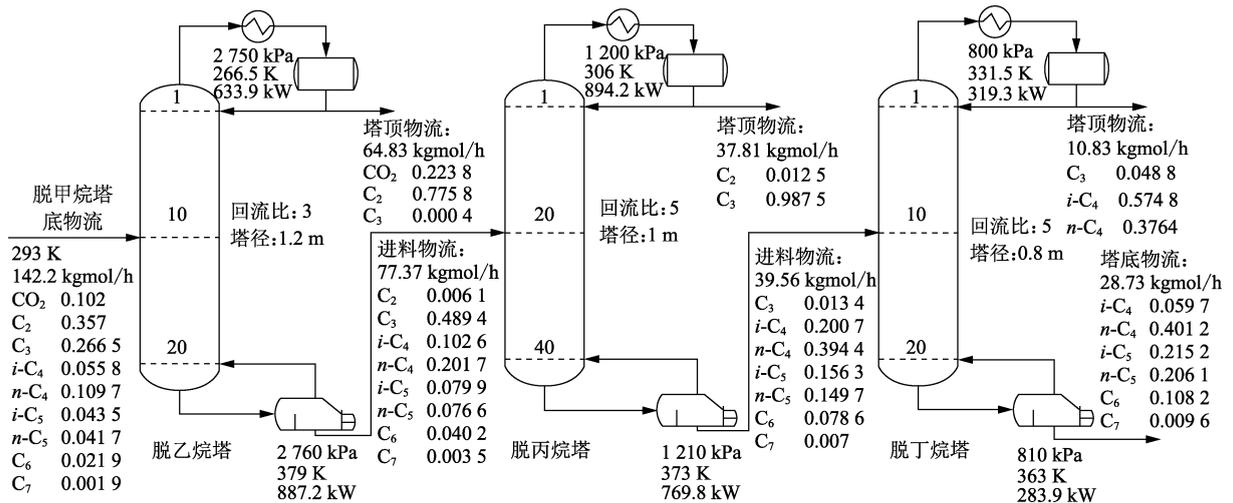


图5 现役运行的低温精馏流程

Fig. 5 Conventional cryogenic distillation process

2.3 萃取精馏流程优选

精馏是重要的分离技术,其工业用途广泛,效益显著,但其能源需求超过工厂运营成本的50%^[29]。萃取精馏塔可以通过优选合适的添加剂和适当增加塔板数目来降低分离过程中的能耗。但塔板数目增加,在降低萃取精馏塔操作成本的同时,也增大了设备投资成本。因此以年总成本^[30](TAC)为目标函数进行了纯组分添加剂(pure component additive,简称PCA)流程和混合组分添加剂(mixed component additive,简称MCA)流程的经济性评价。

表2为优化出的纯组分添加剂(C_3H_8 、 n - C_4H_{10} 、 i - C_4H_{10} 、 n - C_5H_{12} 和 i - C_5H_{12})和混合组分添加剂(图7)的最佳设计方案以及相应的工艺操作参数。其中混合组分添加剂的配比原则如下:

(1) MCA-1、MCA-2、MCA-3和MCA-4遵照 C_3H_8 逐渐减少以及 n - C_4H_{10} 、 i - C_4H_{10} 、 n - C_5H_{12} 和 i - C_5H_{12} 等分的配比原则;

(2) MCA-5和MCA-6遵照 n - C_4H_{10} 与 i - C_4H_{10} 和 n - C_5H_{12} 与 i - C_5H_{12} 同素异构体等分的配比原则。

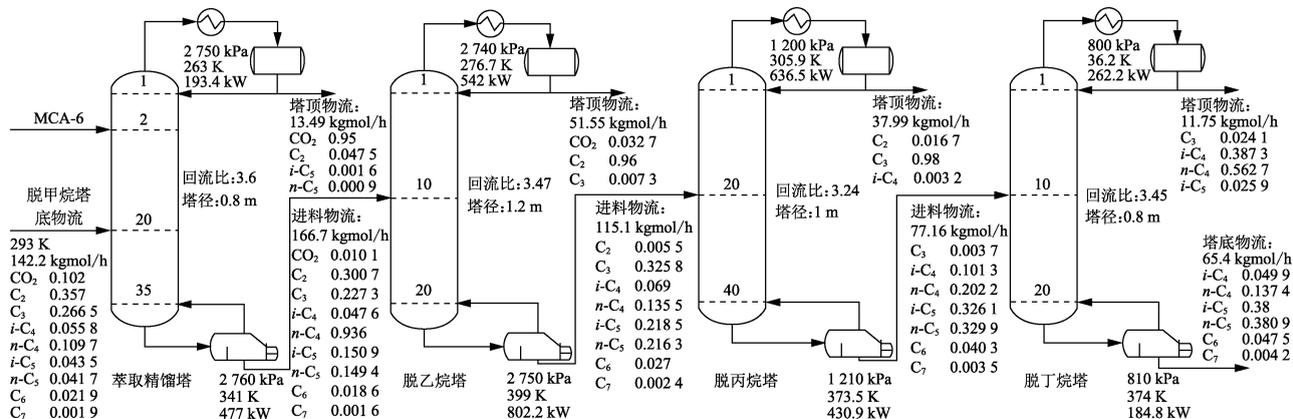


图6 低温萃取精馏流程

Fig.6 Cryogenic extractive distillation process

表2 萃取精馏流程的设计方案

Table 2 Design schemes of EDC

萃取精馏流程	萃取精馏塔							流程总能耗	
	塔板总数	添加剂 进料塔板	原料进 料塔板	溶剂比	回流比	冷凝器 能耗/kW	再沸器 能耗/kW	总能耗/ kW	年总成本/ (10 ⁶ \$ · a ⁻¹)
C ₃ H ₈	50	8	28	0.288	4.67	257.2	463	3566	1.17
n-C ₄ H ₁₀	45	2	22	0.281	3.82	224.4	497.6	4113	1.34
PCA i-C ₄ H ₁₀	50	3	21	0.309	4.00	235.8	520	4617	1.50
n-C ₅ H ₁₂	35	2	22	0.260	3.59	188.9	465.3	3716	1.21
i-C ₅ H ₁₂	35	2	20	0.267	3.65	198.2	483	3683	1.19
MCA-1	50	3	30	0.246	4.45	247.7	465.7	3698	1.21
MCA-2	50	2	33	0.239	4.29	233.3	458.2	3777	1.24
MCA-3	45	2	26	0.229	4.13	230.8	465.8	3835	1.25
MCA-4	35	2	20	0.271	3.76	201.3	470.7	4058	1.31
MCA-5	40	2	22	0.295	3.85	217.7	491.3	4581	1.48
MCA-6	35	2	20	0.267	3.60	193.4	484.7	3529	1.15
现役运行流程	—	—	—	—	—	—	—	3788	1.18

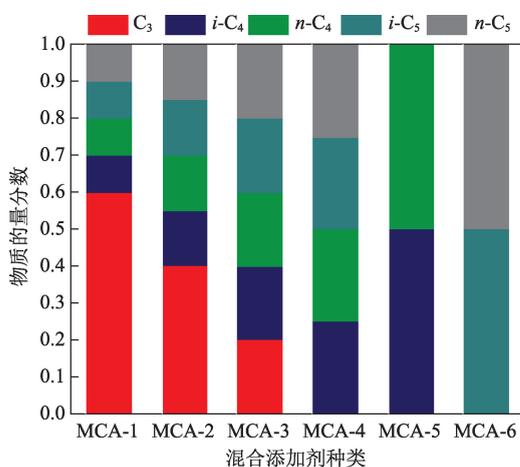


图7 混合添加剂组分构成

Fig.7 Composition distribution of MCA

由表2可知,纯组分添加剂流程时,C₃H₈作为添加剂的低温萃取精馏流程所需要的总能耗和相应的TAC最小;混合组分添加剂流程时,对比MCA-1、MCA-2、MCA-3和MCA-4发现:随着混合添加

剂中C₃H₈物质的量分数减少,流程所需的总能耗和TAC逐渐增大;当混合添加剂为MCA-6(其组成为物质的量分数均为0.5的n-C₅H₁₂和i-C₅H₁₂)时,所需的总能耗和TAC最小,由此可得混合添加剂工艺的经济效益高于纯组分添加剂,与现役运行的低温深冷回收工艺相比,TAC降低2.54%,总能耗降低6.84%,乙烷产品纯度由77.58%提高到96%,完全满足油气田液态乙烷产品要求^[6]。

2.4 自循环混合添加剂萃取精馏流程设计

由图6所示的低温萃取精馏流程可知,脱丁烷塔底的产物主要组成为C₄和C₅的烃组分,且C₅组分的占比最高,是与混合添加剂MCA-6最为接近的流程自产产品,作为添加剂供应便利且流程改进最简便,因此考虑将部分脱丁烷塔塔底产物回流至萃取精馏塔,作为打破CO₂-C₂H₆共沸物的混合添加剂,流程设计及运行结果如图8所示。该流程实现了添加剂的自取回收和循环使用。图9为低温萃取精馏流程的经济性比较。与图6所示的MCA-6

添加剂流程相比,在保持相同产品纯度要求的情况下,图8所示的自循环添加剂低温萃取精馏流程其总能耗和年总成本分别增大了17.74%和25.22%。分析认为:图8中作为添加剂的脱丁烷塔塔底物流中, C₅ 组分物质的量分数(0.5026)比混合添加剂 MCA-6 的 C₅ 物质的量分数(100%)减少,虽然增加了 C₄ 组分物质的量分数,但相比于 MCA-6 添加剂,其萃取能力降低,需加大流量才能达到规定的处

理指标。(2)自循环流程的添加剂/进料的比值由 MCA-6 的 0.267 增大到 0.379,即流程的处理量增大,导致整个流程的能耗有所增大;但该流程的改进简单方便且流程短,便于现场实现,且生产产品质量高,萃取分离 CO₂-C₂H₆ 共沸物所需添加剂为流程自产产物,供应便利。综合来看,改进工艺具有很好的实用性和应用价值。

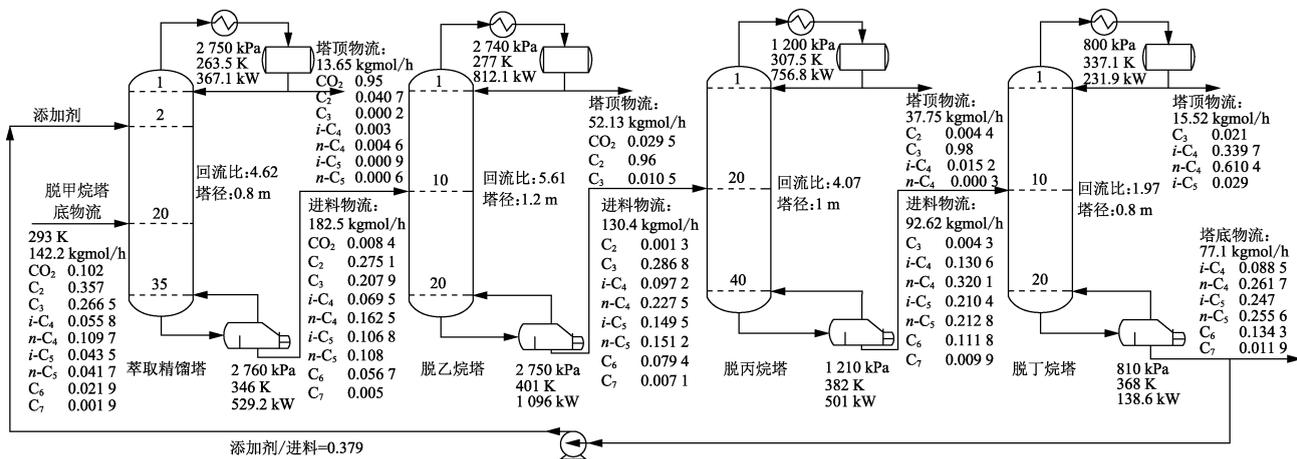


图8 自循环混合添加剂低温萃取精馏流程

Fig.8 Cryogenic extractive distillation process with mixed component additive

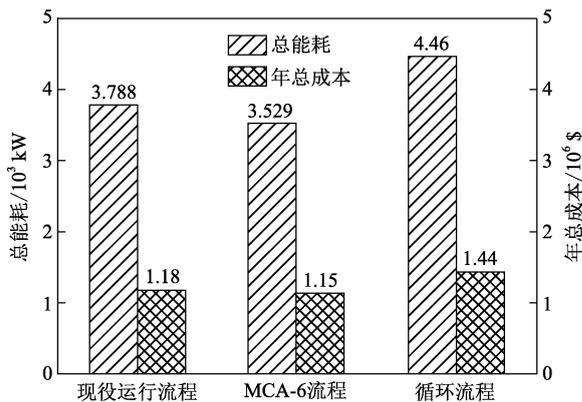


图9 低温萃取精馏流程经济性对比

Fig.9 Economic comparison of cryogenic extractive distillation process

3 结论

(1)采用 PR 热力学模型设计的纯组分和混合组分低温萃取精馏流程均实现了二氧化碳和乙烷产品的高纯度双回收。与现役流程相比,实现了 95% 纯度 CO₂ 以及 96% 纯度 C₂H₆ 的产品回收,乙烷产品的纯度提高了 24.3%。

(2)采用以年总成本 TAC 为经济评价标准,优化出萃取精馏流程的最佳设计方案以及相应的工艺操作参数。当添加剂为纯组分时, C₃H₈ 作为纯组分

添加剂的四塔萃取精馏流程的 TAC 最小;当添加剂为混合组分时, MCA-6 作为添加剂的四塔萃取精馏流程的 TAC 最小,为设计的最佳萃取精馏流程,其经济效益最好,相比于现役低温深冷回收工艺 TAC 降低 2.54%。

(3)相比于最佳萃取精馏流程,改进的添加剂循环流程实现了添加剂的循环利用,在达到同样的高产品纯度同时,流程总能耗和 TAC 虽有所升高,但该改进流程非常便于现场实现,结合产品效益,更具适用性和高效性。

参考文献:

[1] 何盛宝,王红秋,王春娇. 中国进口乙烷裂解制乙烯项目前景分析[J]. 化工进展,2018,37(9):3283-3287. HE Shengbao, WANG Hongqiu, WANG Chunjiao. Prospect analysis of import ethane cracking projects in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9):3283-3287.

[2] 李振宇,王红秋,黄格省,等. 我国乙烯生产工艺现状与发展趋势分析[J]. 化工进展,2017,36(3):767-773. LI Zhenyu, WANG Hongqiu, HUANG Gesheng, et al. Analysis on status and development trend of ethylene production technology in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017,36(3):767-773.

- [3] 王子宗. 乙稀装置分离技术及国产化研究开发进展[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 523-537.
WANG Zizong. Development of ethylene recovery technology and research on technology localization [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3): 523-537.
- [4] LUO Jiajia, WANG Jinfu, WANG Tiefeng. Experimental study of partially decoupled oxidation of ethane for producing ethylene and acetylene[J]. Chinese J Chem Eng, 2018, 26(6): 1312-1320.
- [5] 杨婉玉, 李越, 李亚军. 天然气轻烃回收工艺设计及操作参数的优化[J]. 化工进展, 2015, 34(10): 3589-3596.
YANG Wanyu, LI Yue, LI Yajun. Design of light hydrocarbon recovery process from natural gas and the optimization of operation parameters[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(10): 3589-3596.
- [6] 崔茂蕾, 王锐, 吕成远, 等. 特高含水油藏 CO₂ 微观驱油机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 42(1): 119-125.
CUI Maolei, WANG Rui, LÜ Chengyuan, et al. Research on microcosmic oil displacement mechanism of CO₂ flooding in extra-high water cut reservoirs [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018, 42(1): 119-125.
- [7] 崔国栋, 张亮, 任韶然, 等. 油藏 CO₂ 驱及封存过程中地化反应特征及埋存效率[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(6): 123-131.
CUI Guodong, ZHANG Liang, REN Shaoran, et al. Geochemical reactions and CO₂ storage efficiency during CO₂ EOR process and subsequent storage[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(6): 123-131.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 油气田液态乙烷: Q/SH1025 0968-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9] TAVAN Y, TAVAN A. Performance of conventional gas sweetening process to remove CO₂ in presence of azeotrope[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2014, 5(5): 24-32.
- [10] LASTARI F, PAREEK V, TREBBLE M, et al. Extractive distillation for CO₂-ethane azeotrope separation[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 52(2): 155-161.
- [11] EBRAHIMZADEH E, MATAGI J, FAZLOLLAHI F, et al. Alternative extractive distillation system for CO₂-ethane azeotrope separation in enhanced oil recovery processes[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 96: 39-47.
- [12] 孙兰义, 张骏驰, 石宝明. 过程模拟实训: Aspen HYSYS 教程[M]. 北京: 中石化出版社, 2015: 193-246.
- [13] 姜斌, 吴菲, 隋红, 等. 甲醇-丙酮共沸物分离的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 397-402.
JIANG Bin, WU Fei, SUI Hong, et al. Development in separation of acetone-methanol azeotrope[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(3): 397-402.
- [14] KNAPP J P, DOHERTY M F. A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(1): 346-357.
- [15] REPKEJ U, KLEIN A, BOGLE D, et al. Pressure swing batch distillation for homogenous azeotropic separation[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2007, 85(4): 492-501.
- [16] LUYBEN W L. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process[J]. AIChE Journal, 2006, 52(2): 623-637.
- [17] LUYBEN W L. Control of an extractive distillation system for the separation of CO₂ and ethane in enhanced oil recovery processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(31): 10780-10787.
- [18] PERRY R H, GREEN D W. Perry's Chemical engineering handbook [M]. New York: McGraw-Hill, 1997: 609.
- [19] HONG J H, KOBAYASHI R. To break an azeotrope. I: the use of n-pentane to break the carbon dioxide-ethane azeotrope, for carbon dioxide EOR gas processing[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1986, 25(3): 736-741.
- [20] JIMENEZ L, LOPEZ J C. Solvent selection for a reactive and extractive distillation process by headspace gas chromatograph[J]. Separation Science and Technology, 2003, 38: 21-37.
- [21] RESTREPO M L, ARIASJ A. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol[J]. Computers Chemical Engineering, 2003, 27: 527-549.
- [22] ORCHILLES A V, MIGUEL P J, LLOPIS F J, et al. Iso-baric vapor-liquid equilibria for the extractive distillation of 2-propanol + water mixtures using 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2017, 110: 16-24.
- [23] DANESH A, XU D H, TODD A C. Comparative study of cubic equations of state for predicting phase behavior and volumetric properties of injection gas reservoir oil

- system[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 63(3):259-278.
- [24] YANG J, GRIFFITHS P R, ARH G. Comparison of methods for calculating thermodynamic properties of binary mixtures in the sub and supercritical state: Lee-Kesler and Cubic equations of state for binary mixtures containing either CO₂ and H₂S[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2003, 35(9):1521-1539.
- [25] LI H, YAN J. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor-liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixture for CO₂ capture and storage processes[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(6):826-836.
- [26] 孙兰义. 化工流程模拟实训: Aspen Plus 教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:35-38.
- [27] NAGAHAMA K, KONISHI H, HOSHINO D. Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-light hydrocarbons at low temperature[J]. *Chemical Engineering of Japan*, 1974, 7(5):323-328.
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 液化石油气: GB 11174-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [29] KISS A A, IGNAT R M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production-DWC makes it happen[J]. *Applied Energy*, 2012, 99:146-153.
- [30] LUYBEN W L. Comparison of extractive and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation[J]. *Computers and Chemical Engineering*, 2013, 50:1-7.

(编辑 沈玉英)