

基于双塔再生模型制氢尾气脱碳工艺研究与节能优化

陆诗建^{1,2*}, 赵东亚¹, 朱全民¹, 张金鑫¹, 王琦¹, 李欣泽¹

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 中石化节能环保工程科技有限公司, 山东 东营 257026)

摘要: 为了降低溶液再生能耗, 对中石化某 7 000 kmol/h 制氢尾气脱碳工程, 采用传递现象速率为基础的蒸馏模拟技术的 Ratebased 方法对吸收塔、解吸塔进行模拟计算, 开发了双塔再生苯菲尔脱碳工艺。研究表明, 针对苯菲尔脱碳工艺流程中塔设备单元, 在保证吸收、再生效果以及塔不发生液泛的前提下, 选择合适的理论板数、填料高度以及塔直径, 可提高塔设备的效率; 选择合适的工艺操作参数, 可降低脱碳能耗。在工艺模拟基础上, 开发了节能优化方案, 将冷凝回水和补充水直接加入冷贫液作为高温贫液的冷却介质, 可降低整个脱碳工艺能耗。经过节能工艺优化后, 气体净化度提高, 再生能耗以及整个工艺的冷凝总量降低。其中, 再生出来的二氧化碳量增加了 2.48%, 即净化气中二氧化碳量只相当于未节能工艺净化气中的 56.96%; 再生单位二氧化碳溶液所需加热量降低了 2.63% 左右, 整个脱碳工艺流程脱除单位二氧化碳冷凝量降低 2.20%。

关键词: 热钾碱工艺; 脱碳; 双塔再生; 节能优化

中图分类号: TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0179-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.042

Research and energy saving optimization of decarbonization for exhaust gas from hydrogen production by twin towers renewable model

LU Shi-jian^{1,2*}, ZHAO Dong-ya¹, ZHU Quan-min¹, ZHANG Jin-xin¹, WANG Qi¹, LI Xin-ze¹

(1. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Sinopec Energy and Environmental Engineering Co., Ltd., Dongying 257026, China)

Abstract: In order to reduce the energy consumption in the regeneration of solution for the exhaust gas decarbonization unit in a 7 000 kmol·h⁻¹ hydrogen production facility of Sinopec Corp., the Ratebased method, a distillation simulation technology based on transfer phenomenon rate, is used to simulate the absorption tower and desorption tower. On this foundation, the twin towers regeneration Benfield decarbonization process is put forward. Research shows that as for the tower unit in Benfield decarbonization process, in the premise of ensuring the effects of absorption and regeneration as well as no tower flooding, the efficiency of tower operation can be improved by selecting appropriate number of theoretical plates, packing height and tower diameter; the energy consumption of decarbonization can be reduced through choosing suitable process operating parameters. On the basis of the process simulation, the energy saving optimization scheme is developed. The energy consumption of the whole decarbonization process can be cut down by adding both condensed backwater and supplement water into the cold lean solution as the cooling medium for high temperature lean solution. After the optimization of energy saving technology, the purification degree of gas is increased, and both the energy consumption of regeneration and the total condensation capacity of the whole process are reduced. Among them, the amount of carbon dioxide regenerated increases by 2.48%, translating into that the content of carbon dioxide in purified gas is equivalent to 56.96% of that in the purified gas by the process without optimization of energy saving. The heat needed by regeneration drops 2.63%, and condensation capacity for removal of carbon dioxide in the whole decarbonization process decreases by 2.20%.

Key words: hot potassium carbonate process; decarbonization; twin towers regeneration; energy saving optimization

在工业上各种脱碳工艺中, 热钾碱脱碳工艺是比较重要的一种化学法脱碳工艺^[1]。利用碳酸钾溶液脱除气体中 CO₂ 的历史发展较长, 该工艺首先由美国矿务局在以煤合成液体燃料的过程中将其用于煤制合成气中酸性气体的脱除, 开发出了著名的热钾碱工艺^[2-4]。

热碳酸钾工艺(hot potassium carbonate process)是广泛使用的一种二氧化碳脱除方法, 为了增加反

应速度及吸收容量, 采用加入活化剂来提高吸收与再生速度, 活化热碳酸钾工艺已被广泛用于合成气、天然气、制氢等工业原料气体净化, 同时也应用于石油化工生产中反应循环气脱除二氧化碳^[5-6]。该工艺具有溶液吸收能力强、净化度高、再生气 CO₂ 纯度高、溶液性质稳定而且有机物损失低等优点^[7]。在传统热钾碱工艺的基础上, 国内外在活化剂和工艺改进方面做了大量的工作, 形成各自的专利技术,

收稿日期: 2017-03-05; 修回日期: 2017-07-18

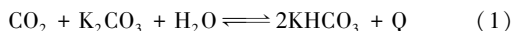
基金项目: 国家自然科学基金项目(61473312; 61273188); 国家科技重大专项项目(2016ZX05012002-004)

作者简介: 陆诗建(1984-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为 CCUS 工程技术, 通讯联系人, 0546-8786111, lushijian88@163.com。

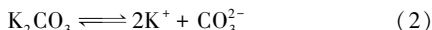
一个实例是苯菲尔 (Benfield) 脱碳工艺^[8]。当前苯菲尔脱碳工艺溶剂已十分成熟,但传统的单塔再生工艺过程存在耗能高、解吸不完全的问题。基于此,本文将将对开发的双塔加压再生工艺进行论述,并采用此工艺对中石化某 7 000 kmol/h 制氢尾气脱碳工程进行模拟计算,开发节能方案。

1 苯菲尔脱碳工艺基本原理及流程描述

苯菲尔脱碳工艺属于化学吸收法,主要涉及 CO_2 和 H_2O 在气液两相之间的传质过程,其中 CO_2 在气液两相之间的传质过程属于化学过程, H_2O 在气液两相之间的传质过程属于物理过程^[9]。 CO_2 的吸收过程是在碳酸钾水溶液中的可逆反应过程,整个反应过程可表示为:



从理论上讲, CO_2 的吸收过程是 CO_2 与 K_2CO_3 反应生成 KHCO_3 。但是由于受反应速度的限制,气体中 CO_2 与溶液中 K_2CO_3 的反应速度较慢。为了加快 CO_2 在 K_2CO_3 溶液中的吸收速度,通常在 K_2CO_3 溶液中又添加了一种催化剂。苯菲尔法的添加剂为二乙醇胺 (diethanolamine 或 R_2NH), 简称为 DEA。因此苯菲尔溶液是由 K_2CO_3 、 KHCO_3 和 DEA 组成的缓冲溶液^[10]。溶液中存在如下几个可逆的化学反应:



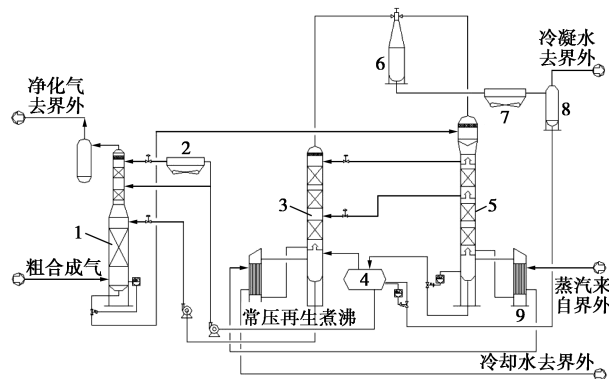
其工艺流程通常为,气体混合物与催化热钾碱溶液在吸收塔中逆流接触,二氧化碳及其他酸性杂质气体被溶液吸收,达到工艺气允许的杂质残留量后送往下工序。吸收了二氧化碳后的富液则进入再生塔顶部,由于该溶液中的二氧化碳分压高于气相二氧化碳分压而发生闪蒸,闪蒸后的溶液在再生塔填料层中蒸汽汽提作用下进一步释放出二氧化碳达到工艺指标后由溶液泵送回吸收塔循环使用。

2 双塔再生工艺流程

2.1 工艺流程与基础参数

工艺流程见图 1。127℃、2.85 MPa 的合成气进入吸收塔底,在塔内与从塔顶部进塔的热贫液和热

贫液及塔中部进塔的热贫液逆流接触脱除二氧化碳,使塔顶出口净化气中 CO_2 体积分数降到 1% 以下,经净化气分离器分离冷凝水后去界区外。



1—吸收塔;2—吸收冷却器;3—常压再生塔;
4—贫液闪蒸罐;5—加压再生塔;6—喷射器;
7—再生气冷却器;8—再生气冷却器;9—加压煮沸器

图 1 苯菲尔脱碳工艺流程简图

从吸收塔底出来的压力 2.85 MPa、温度约 119℃ 的富液进入加压再生塔顶部的闪蒸段在 0.2 MPa 压力下闪蒸,闪蒸气大部分是 CO_2 和水汽。闪蒸后的溶液分 2 部分,其中大部分溶液经上部管线引入常压再生塔气提段和塔底再沸器,进一步解吸再生形成半贫液;少部分溶液则从富液闪蒸段集液盘的降液管流入加压再生塔中部的汽提段及塔底蒸汽再沸器,充分再生形成贫液。压力 0.12 MPa、温度约 125℃ 的贫液出塔经管线进入贫液闪蒸槽,闪蒸出来的 0.105 MPa、108℃ 的汽提蒸汽引入常压再生塔底部供半贫液汽提再生,闪蒸后贫液温度降低到 105℃,经管线进入贫液泵加压后,部分贫液经过贫液冷却器冷却至 70℃ 后进入吸收塔上部,另一部分贫液进入吸收塔的中上部。从常压再生塔底出来的温度约 105℃ 的半贫液进入半贫液泵加压后进入吸收塔中部。

2.2 工艺建模

本研究以传递现象速率为基础的蒸馏模拟技术的 Ratebased 方法对吸收塔进行模拟计算,比较了 2 种模型模拟之间的差别。溶液再生能耗高是热钾碱脱碳工艺的缺点,为了降低溶液再生能耗,苯菲尔脱碳工艺采用双塔再生流程,并在双塔再生的基础上找出节能方案。

在本系统模拟过程中,物性模型采用 ELECNRTL。在利用 Aspen Plus 模拟苯菲尔脱碳法过程中,需考虑 K_2CO_3 和 DEA 在水溶液中形成电解质,所以应考虑水溶液中以离子形式存在的物质。

在本模拟系统假设平衡反应均为离子反应,流程如图2所示。在吸收塔和再生塔中需同时考虑动力学反应和平衡反应。

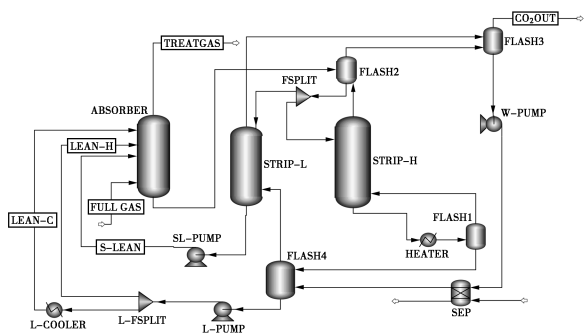
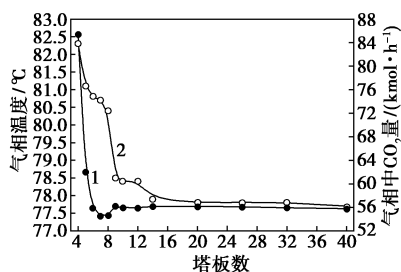


图2 双塔再生模拟流程图

3 研究结果讨论

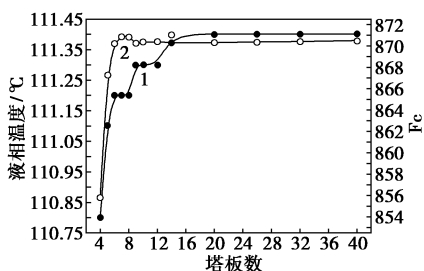
3.1 吸收塔板数的影响

通过对吸收塔不同塔板数的模拟计算,得到相同溶液在不同塔板数的吸收塔内对同一气源的吸收效果,详见图3和图4。当吸收塔的塔板数小于10块时,净化气中二氧化碳随着塔板数的增加而降低,从收塔底出来的富液转化度升高,说明吸收效果好;当吸收塔板数大于10块后,继续增加吸收塔板数,净化气中二氧化碳量略有降低后基本保持不变,同样,富液转化度略有下降后也基本不变。



1—净化气中CO₂量;2—气相温度

图3 各塔板温度及CO₂量



1—液相温度;2—溶液转化度

图4 各塔板温度及转化度

溶液转化度 F_c 。定义为溶液中转化为碳酸氢钾的摩尔分数,溶液转化度越高,说明溶液再生得不充分,反之则说明溶液再生充分。

$$F_c = M(\text{KHCO}_3) / [M(\text{KHCO}_3) + 2M(\text{K}_2\text{CO}_3)] \quad (8)$$

碳酸钾溶液在吸收二氧化碳时,温度高,吸收反应快,但吸收二氧化碳量小;吸收温度低,吸收反应慢,但吸收二氧化碳量大。当吸收塔板数小于8块时,随着吸收塔板数的增加,虽然温度降低,吸收反应减缓,但溶液与气体接触更加充分,所以吸收效果好;当吸收塔板数超过10块时,溶液与气体能充分接触,吸收效果随着反应温度的略微降低而稍有下降,但当达到20块吸收板数后,反应温度和吸收效果均趋于平衡。

3.2 吸收塔径的影响

本模拟计算时,吸收塔上段塔径为2.9 m,下段塔径为4.9 m,模拟计算结果发现,吸收塔上段操作液泛点为76.69%,而吸收塔下段液泛点为24.13%。吸收塔上段塔径基本合适,但下段塔径可以降低。以吸收塔板数为20块,讨论吸收塔下段塔径的影响,详细结果见表1。

表1 吸收塔塔径的影响

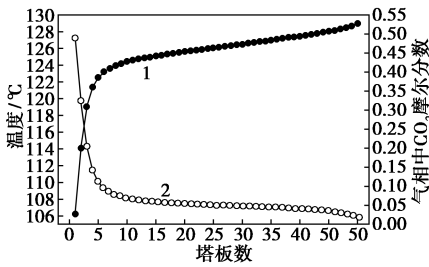
塔径/m	3.0	3.5	4.0	4.5	4.9
液泛点/%	64.52	47.37	36.24	28.62	24.13
净化气中CO ₂ 量/(kmol·h ⁻¹)	40.02	41.16	42.46	43.62	44.42

从表1中可知,随着吸收塔下段塔径的缩小,吸收塔的液泛点百分率随之增加,净化气中CO₂量也随之降低。由于吸收塔操作范围控制在液泛点65%以下,吸收塔径降低,溶液的喷淋密度增加,所以导致净化气中CO₂量降低,吸收效果好。所以,在实际操作过程中,应在保证填料塔不发生液泛的前提下,选择合适的吸收塔径,既可降低设备投资,也可提高净化效果。

3.3 加压塔与加热能耗对溶液再生的影响

在进行模拟计算时,加压再生塔塔板数选择50块板,但查看加压再生塔的温度曲线和各塔板上气相、液相中二氧化碳量发现(见图5),在加压再生塔下部的塔板温度和二氧化碳量变化很小,所以需对加压再生塔的塔板进行讨论。

考虑常压再生塔塔板数为20,分别改变加压再生塔板及加热能耗,讨论溶液再生情况。其中,经过闪蒸后的溶液从加压再生塔第一块板进料,再生塔底的溶液经加热后蒸汽从加压再生塔底进料。

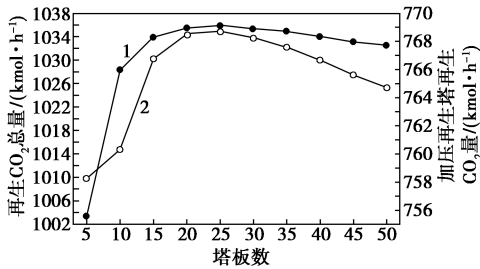


1—温度;2—气相中 CO₂ 摩尔分数

图 5 各塔板温度及气相中 CO₂ 摩尔分数

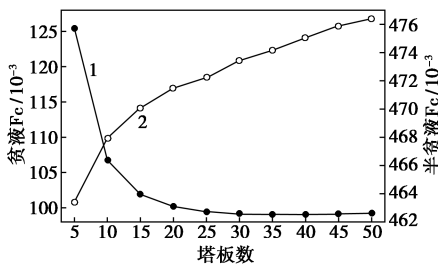
3.4 加压塔板的影响

确定加压再生塔加热能耗为 91 463 998.2 kJ/h, 不同塔板数的加压再生塔溶液再生效果详见图 6、图 7。



1—再生 CO₂ 总量;2—加压再生塔再生 CO₂ 量

图 6 不同塔板数再生 CO₂ 量



1—贫液 F_c;2—半贫液 F_c

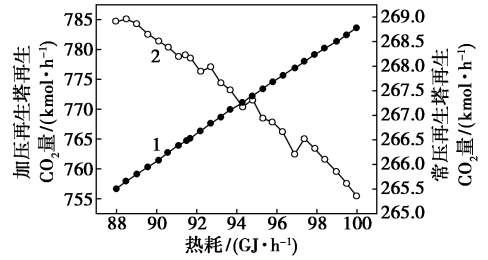
图 7 不同塔板数再生溶液转化度

当加压再生塔板数小于 25 时,从溶液中再生出来的二氧化碳总量和加压再生塔顶二氧化碳量随着加压塔板数的增加而上升,贫液转化度随之降低;当加压塔板数大于 25 时,随着塔板数的增加,二氧化碳量都有所下降,但加压再生塔顶二氧化碳量降低幅度大于再生二氧化碳总量,贫液转化度基本保持不变。所以,加压再生塔板数应选择 25 块板以上,以保证溶液被充分再生。在实际操作过程中,需根据加压再生塔再生二氧化碳量和常压再生塔二氧化碳量来确定加压再生塔的塔板数。

3.5 再生能耗的影响

确定加压再生塔塔板数为 50,改变加压再生塔

底加热能耗,再生出二氧化碳量变化情况见图 8。



1—热耗加压再生塔再生 CO₂ 量;2—常压再生塔再生 CO₂ 量

图 8 不同热耗再生 CO₂ 量

从模拟计算结果可看出,随着加压再生塔底部加热能耗的增加,再生出二氧化碳总量和从加压塔再生出来的二氧化碳量增加,但从常压再生出来的二氧化碳量降低。由于溶液再生是一个吸热过程,所以,加热量越大,溶液再生效果越好,再生出来的二氧化碳量越多;由于常压再生塔需要的再生热量是从加压再生出来的贫液在贫液闪蒸槽中闪蒸出的蒸汽所提供,加压再生效果好,闪蒸槽中闪蒸出来的蒸汽量降低,见图 9,提供给常压再生塔的热量随之降低,所以常压再生塔再生出二氧化碳量随之降低。

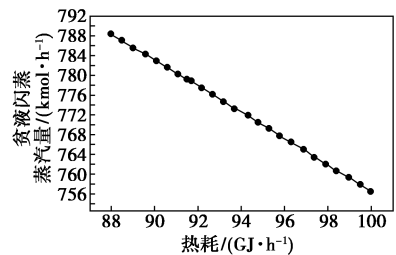


图 9 不同热耗贫液闪蒸水量

3.6 节能优化讨论

双塔再生苯菲尔脱碳工艺流程中,一般在贫液闪蒸槽中加入冷凝回水。冷凝回水以及补充水的温度为 45℃,贫液闪蒸槽内溶液温度为 107℃左右,所以需要高压热贫液将冷凝回水及补充水从 45℃加

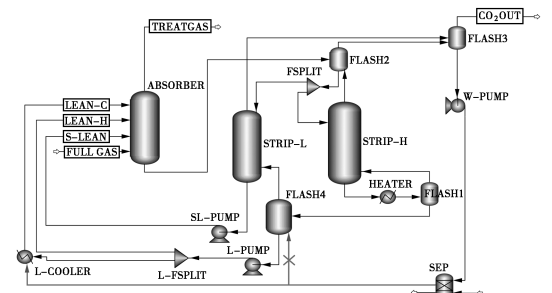


图 10 改变冷却回水位置模拟流程图

热至 107℃, 而进入吸收塔顶部的贫液需要被冷却至 70℃, 导致部分冷凝水及补充水被加热后即被冷却, 既消耗了热能又消耗了冷凝量。若将冷凝回水和补充水直接加入冷贫液作为高温贫液的冷却介质, 则可节省整个脱碳工艺流程的能耗。详见图 10。

表 2 是在相同溶液循环量的条件下(溶液循环量为 47 341.45 kmol/h), 双塔再生苯菲尔脱碳工艺和节能工艺气体净化度和能耗对比, 从中可知, 经过节能工艺优化后, 气体净化度提高, 而再生能耗以及整个工艺的冷凝总量降低。其中, 再生出来的二氧化碳量增加了 2.48%, 即净化气中二氧化碳量只相当于未节能工艺净化气中的 56.96%, 但再生单位二氧化碳溶液所需加热量降低了 2.63% 左右, 整个脱碳工艺流程脱除单位二氧化碳冷凝量降低 2.20%。整个节能方案虽然节能效果仅有 5% 左右, 但此节能方案对实际苯菲尔工艺流程仅需做很小的改变即可达到效果, 对溶液影响不大。节能方案中半贫液和热贫液碳酸钾和碳酸氢钾浓度升高幅度有限, 由于半贫液和热贫液都是在高温下操作, 溶液碳酸钾和碳酸氢钾浓度升高, 不会出现结晶析出现象, 所以在实际工作中容易实现。

表 2 节能方案与苯菲尔工艺能耗对比

	苯菲尔 工艺	节能 方案	节能 百分比/%
净化气中 CO ₂ 量/(kmol·h ⁻¹)	1068.04	1094.58	102.48
再生 CO ₂ 量/(kmol·h ⁻¹)	61.66	35.12	56.96
热耗/(kJ·mol ⁻¹)	68.51	66.71	97.37
冷却量/(kJ·mol ⁻¹)	100.74	98.52	97.80

4 结论

(1) 溶液再生能耗高是热钾碱脱碳工艺的缺

点, 为了降低溶液再生能耗, 开发了双塔再生苯菲尔脱碳工艺, 并在双塔再生的基础上进行了节能优化探讨。

(2) 针对苯菲尔脱碳工艺流程中塔设备单元, 在保证吸收、再生效果以及塔不发生液泛的前提下, 选择合适的理论板数、填料高度以及塔直径, 可提高塔设备的效率; 选择合适的工艺操作参数, 可降低脱碳能耗。

(3) 将冷凝回水和补充水直接加入冷贫液作为高温贫液的冷却介质, 节省了整个脱碳工艺流程的能耗, 经过节能工艺优化后, 气体净化度提高, 再生能耗以及整个工艺的冷凝总量降低。其中, 再生出来的二氧化碳量增加了 2.48%, 再生单位二氧化碳溶液所需加热量降低了 2.63% 左右, 整个脱碳工艺流程脱除单位二氧化碳冷凝量降低 2.20%。

参考文献

- [1] 栗肖红, 李建广, 吴新勇. 乙二醇胺催化热钾碱法脱除二氧化碳概述[J]. 化学工程与装备, 2008, (1): 49-55.
- [2] 黄家鹄, 王斌, 雍思吴, 等. 热钾碱法与变压吸附法脱碳工艺比较[J]. 氮肥技术, 2015, 36(5): 27-31.
- [3] 陈泽焜. 本菲尔脱碳工艺用新型活化剂 ACT-1 的开发与应用[J]. 中氮肥, 1994, (6): 35-39.
- [4] 程喆元. 本菲尔脱碳工艺的系统改造[J]. 大氮肥, 2000, (1): 25-27.
- [5] 孟繁莹, 熊劲松, 唐伯国, 等. 本菲尔法脱碳再生塔的改造及过程分析[J]. 大氮肥, 2007, 30(2): 73-75.
- [6] 王祥云. 化工反应循环气脱碳技术的开发应用[J]. 化学工业与工程技术, 2016, 37(2): 52-56.
- [7] 王凤荣, 张志翔, 苑慧敏. 合成氨脱碳用新型活化剂的研究开发[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2010, 35(4): 42-44.
- [8] 郝栩, 董根全, 白亮, 等. 用 Aspen Plus 软件模拟热钾碱脱碳过程[J]. 煤炭转化, 2008, 31(2): 56-60.
- [9] 王祥云, 王安荣, 汪志和, 等. 大型氨厂热钾碱脱碳工艺增产节能新技术试验研究[J]. 化肥工业, 2003, (6): 14-18.
- [10] 毛薛刚, 徐慧芬, 毛正余, 等. 乙二醇胺活化热钾碱脱碳塔模拟计算[J]. 现代化工, 2007, 27(S2): 491-493. ■

高性能聚酰胺工程塑料制备关键技术取得突破

日前从科技部获悉, “高性能聚酰胺工程塑料制备关键技术开发与产业化” 国家科技支撑计划项目, 完成的技术产品各项性能指标均达到任务书规定的同类产品的先进水平。主要产品已在电子电器、汽车等领域实现应用, 填补了我国在高端聚酰胺工程塑料研究领域的空白, 并实现了工业化。

聚酰胺(PA, 俗称尼龙) 具有良好的机械性能、耐热性、耐化学性、耐磨性和自润滑性, 且易加工, 产品广泛应用于

汽车、航空、航天、船舶、建筑、电子电气、信息、动力工具、纺织等领域。目前, 全球聚酰胺总消费量已超过 600 万 t, 其中聚酰胺工程塑料达到 400 万 t 以上, 成为工程塑料行业用途最广、品种最多的一类重点发展的高分子材料。

工程塑料是高分子材料的重要组成部分, 属于国家重点培育的战略性新兴产业, 聚酰胺工程塑料已列入《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》“基础原材料”主题。(中化新网)