

燃烧前 CO₂ 捕集 MDEA 系统模拟及优化

柳康*, 刘沅, 樊强, 陈雄, 任永强, 许世森

(中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司, 煤基清洁能源国家重点实验室, 北京 102209)

摘要:为解决燃烧前捕集硫碳共脱系统高能耗等问题,建立了贫液、半贫液流程的硫碳共脱系统计算模型,根据计算模型考察了吸收压力、原料气负荷、解析压力及再沸器负荷等关键参数对吸收及解析过程的影响。模拟计算结果表明,为保持较高的捕集率,吸收压力 ≥ 2.0 MPa,原料气负荷 $\leq 110\%$,再生塔解析压力约 50 kPa,再沸器负荷约 2 400 kW,MDEA 硫碳共脱 CO₂ 捕集率 $\geq 99\%$,系统能耗约为 2.19 GJ/t。

关键词:燃烧前;CO₂ 捕集;Aspen Plus;硫碳共脱;模拟及优化

中图分类号:TE645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)05-0201-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.046

Simulation and optimization of MDEA system for CO₂ capture before combustion

LIU Kang*, LIU Yuan, FAN Qiang, CHEN Xiong, REN Yong-qiang, XU Shi-sen

(State Key Laboratory of Coal Based Clean Energy, Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: To solve the high energy consumption problem in the joint sulfur and carbon dioxide capture and removal system before combustion, the lean and semi-lean solution calculation models are built up for the sulfur and carbon dioxide joint capture and removal system. According to calculation models, the effects of absorption pressure, feedstock gases load, desorption pressure and reboiler duty on the absorption and desorption process are studied. The simulation results show that the capture rate of CO₂ by the MDEA sulfur and carbon dioxide joint removal system can be no less than 99% and the energy consumption of the system will be 2.19 GJ·t⁻¹ when absorption pressure remains no less than 2.0 MPa, feedstock gases load is no more than 110%, the desorption pressure in the regeneration tower is around 50 kPa and reboiler duty is 2 400 kW.

Key words: before combustion; CO₂ capture; Aspen Plus; joint removal of sulfur and carbon dioxide; simulation and optimization

CO₂ 捕集、利用与封存(CCUS)是一项新兴的技术,对推动我国能源行业碳减排发展具有重要影响^[1-2]。华能集团于“十二五”863 项目支持下,以华能(天津)265 MW 级 IGCC 示范电站为依托建成 30 MW 级燃烧前 CO₂ 捕集工业装置,电站采用华能清能院 2 000 t/d 级粉煤气化装置^[3-5],捕集系统从水洗后合成气中抽取约 10 000 m³/h 原料气经低温耐硫变换,变换气水冷后通过 MDEA 吸收 H₂S 及 CO₂ 并进行硫碳分离,粗 CO₂ 气经三级压缩、氨冷及低温精馏后到液体 CO₂ 用于驱油及地质封存,CO₂ 年产量达到 6 万~10 万 t,燃烧前捕集总体方案如图 1 所示。

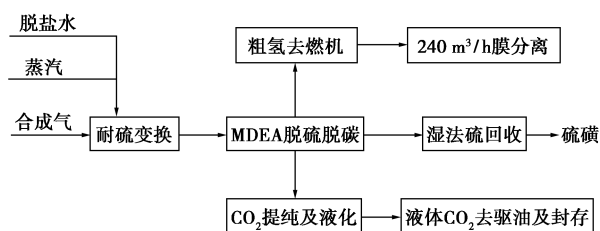
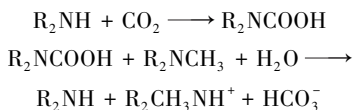


图 1 燃烧前捕集总体方案

1 MDEA 硫碳共脱工艺原理

MDEA 工艺由 BASF 公司于 20 世纪 70 年代开发,与传统热法脱碳工艺相比具有生产费用低、

脱碳率高、可同时脱硫等优点^[6-7]。MDEA 溶液与 H₂S 反应为快反应,脱硫过程主要控制步骤为气液相扩散传质,与 CO₂ 反应过程首先是 CO₂ 的水解反应,水解反应过程较慢,因此水解反应是脱碳过程的控制步骤,当添加活化剂 (R₂NH) 后,脱碳过程:



总反应:



当 MDEA 溶液添加活化剂后,活化剂可直接与 CO₂ 反应,从而极大地增加了吸收速率^[8-9]。

2 MDEA 硫碳共脱系统及模型建立

2.1 组分及物性模型

合成气经三级变换并经水冷后进入硫碳共脱单元,变换气流量为 13 569.7 m³/h,压力为 2.6 MPa,变换气组分如表 1 所示^[10]。

表 1 合成气成分

组分	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄
摩尔分数	1.87	52.93	38.06	6.22	0.09	0.57

本模型参与反应主要物质有 CO、H₂、CH₄、CO₂、H₂O、N₂、H₂S 及 MDEA 等,液相采用电解质 NRTL 方程,气相则采用 RK 方程。

2.2 MDEA 硫碳共脱系统工艺流程

变换气在吸收塔内去除酸性气,塔顶粗氢经分水后作为产品,塔底富液经减压并与高温贫液换热后进入常压解析塔,常压解析塔底大部分半贫液作为吸收剂进入吸收塔中部,剩余半贫液经常压泵送往再生塔,再生塔底高温贫液经贫富液换热器及水冷后作为贫液,工艺流程如图 2 所示。

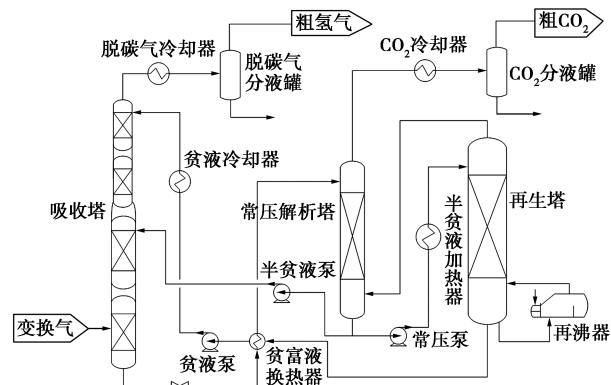
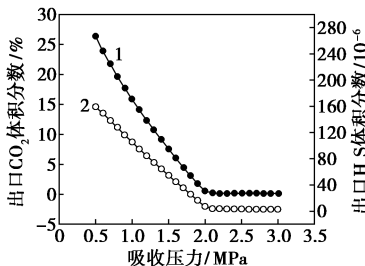


图 2 MDEA 硫碳共脱系统工艺流程

3 操作参数对 MDEA 工段的影响

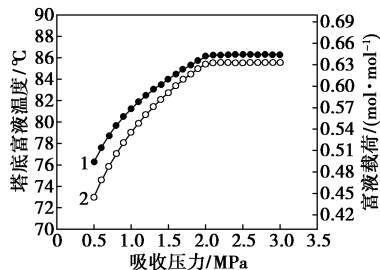
3.1 吸收压力对吸收过程的影响

当 MDEA 溶液质量分数为 40%,考察吸收塔压力为 0.5~3.0 MPa 时,对吸收塔出口酸气净化度及富液载荷等的影响(其中溶液载荷为溶液中酸性气与碱液的摩尔比),结果如图 3、图 4 所示。



1—出口 CO₂ 体积分数;2—出口 H₂S 体积分数

图 3 压力对出口酸气净化度的影响



1—塔底富液温度;2—富液载荷

图 4 压力对富液载荷及富液温度的影响

由图 3 可以看出,随着吸收压力的增加,吸收塔出口酸气含量逐渐降低,在 2.1 MPa 时,吸收塔出口 CO₂ 体积分数为 0.3%,H₂S 体积分数降低到 7×10⁻⁶,当压力高于 2.1 MPa 时,吸收塔出口 H₂S 及 CO₂ 体积分数仍略有降低,但变化不大。随着胺液对酸性气吸收容量的增加,吸收塔底富液载荷也逐渐增加,同时由于吸收过程中物理化学作用产生的热效应,富液温度也逐渐增加,当到达 2.1 MPa 后,吸收容量基本不再增加,塔底富液温度及载荷也逐渐达到平衡,考虑到压降及系统稳压,吸收压力选择为 2.5 MPa。

3.2 变换气负荷对吸收过程的影响

当吸收压力为 2.5 MPa, MDEA 溶液质量分数为 40%,当变换气负荷为 80%~130% 情况下,对吸收塔出口酸气净化度及再生比能耗(吨 CO₂ 再沸器热负荷)等的影响结果如图 5、图 6 所示。

由图 5 可以看出,随着变换气负荷低于 110% 时,吸收塔出口酸性气含量基本保持不变,当变换气

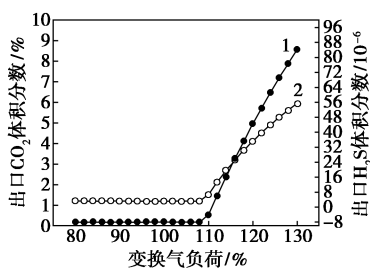
1—出口 CO₂ 体积分数;2—出口 H₂S 体积分数

图5 变换气负荷对出口酸气净化度的影响

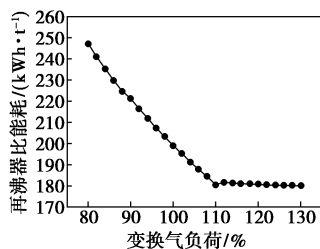
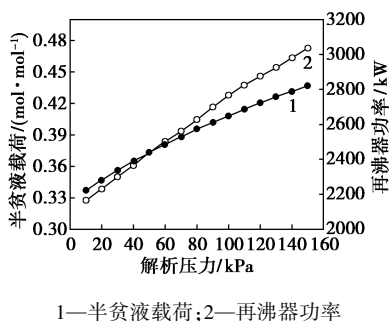


图6 变换气负荷对再生比能耗的影响

负荷大于110%时,出口酸性气含量逐渐增加,此时胺液已达饱和状态,出口净化气酸性气体积分数已超过0.5%。此外,当变换气负荷增加至110%时,CO₂捕集量逐渐增加,当负荷从110%增加到130%时,捕集量变化很小,而再生总能耗则在整个过程中略有增加,因此再生比能耗逐渐降低,到110%后变化很小。为避免原料气负荷的波动造成净化气中酸性气含量超标,因此原料气尽量保持在满负荷下运行。

3.3 解析塔操作压力对再生过程的影响

解析塔操作压力是再生过程的关键参数,富液在常压解析塔内减压及汽提再生后成为半贫液,部分半贫液经加热后送往再生塔,由于常压解析塔与再生塔相连通,因此两塔表压相同,考察了解析压力10~150 kPa 情况下,对半贫液载荷、再沸器功率及再生塔底贫液温度的影响,结果如图7、图8所示。



1—半贫液载荷;2—再沸器功率

图7 解析压力对半贫液载荷及再沸器功率的影响

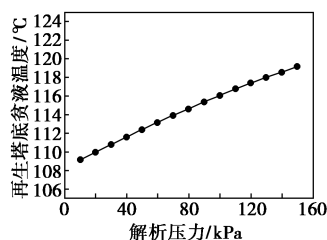
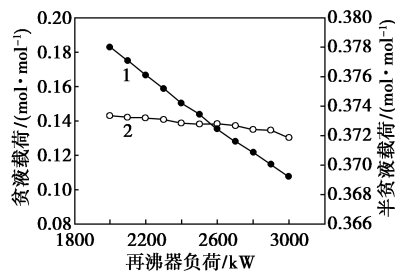


图8 解析压力对再生塔底贫液温度的影响

由图7、图8可以看出,当解析压力逐渐降低时,常压解析塔底半贫液载荷逐渐降低,再生塔贫液温度随着解析压力的增加而逐渐增加,因此在压力较高时需要更多的热用于加热贫液,再沸器功率也逐渐增加,因此为降低解析能耗并减少溶液热降解,再生压力尽量降低,但为保持系统正压,再生压力选择约50 kPa。

3.4 再沸器负荷对再生过程的影响

在解析压力一定时,再沸器热负荷对解析过程有着直接影响,考察了再沸器负荷对半贫液、贫液载荷及再生塔底贫液温度的影响,结果如图9、图10所示。



1—贫液载荷;2—半贫液载荷

图9 再沸器负荷对贫液、半贫液载荷的影响

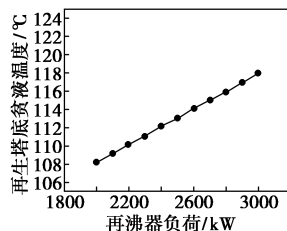


图10 再沸器负荷对再生塔底贫液温度的影响

随着再沸器负荷从2 000~3 000 kW,贫液载荷逐渐下降,而半贫液载荷只是略有降低,这是由于贫液载荷主要受热再生过程的影响,而常压解析塔底半贫液载荷主要受解析压力的影响,同时去往常压解析塔的汽提气量的增加也导致半贫液载荷降低,贫液温度则随着再沸器负荷增加而逐渐升高,根据对贫液载荷及再生温度的要求,换热器热负荷为

2 400 kW, 贫液载荷约为 0.15 mol/mol, 再生温度为 112.2℃。

4 模拟计算结果

MDEA 硫碳共脱系统整体消耗如表 2 所示。

表 2 MDEA 硫碳共脱系统综合消耗

项目	规格	数量
脱盐水/(t·h ⁻¹)	~80℃, 压力 0.3~5.5 MPa	0.2
耗电量/(kW)	10 kV, 380 V, 220 V	350
循环冷却水/(t·h ⁻¹)	T≤33.0℃, P≥0.4 MPa	300
高压氮气/(m ³ ·次 ⁻¹)	N ₂ ≥99.8%, 4.5 MPa	~1000
仪表空气/(m ³ ·次 ⁻¹)	~0.7 MPa	20
低压蒸汽/(t·h ⁻¹)	0.57 MPa, 饱和	4.5

由模拟计算可知, 变换气经 MDEA 硫碳共脱工段后, 吸收塔出口 CO₂ 体积分数为 0.3%, 本工段 CO₂ 损失率为 0.93%, 根据 GB/T 50441—2016《石油化工设计能量消耗计算方法》, 系统能耗分布如表 3 所示。

表 3 MDEA 硫碳共脱系统能耗分布 %

项目	电耗	循环冷却水	低压蒸汽
能耗占比	14.91	3.48	81.61

其中低压蒸汽消耗占据 MDEA 系统总能耗的 81.61%, 捕集系统 MDEA 工段能耗为 2.19 GJ/t, 与常规燃烧后捕集 3.5~4.6 GJ/t, 其能耗大大降低^[11-13]。

5 结论

基于 Aspen Plus 建立了贫液、半贫液流程的硫碳共脱系统计算模型, 根据计算模型考察了运行参数对吸收及解析过程的影响, 获得了 MDEA 硫碳共脱系统关键工艺参数及综合消耗, 得到以下结论。

(1) 考察了压力及原料气负荷对吸收过程的影响, 为保持较高的捕集率, 吸收压力≥2.0 MPa, 原

料气负荷≤110%。

(2) 考察了解析压力及再沸器热负荷对解析过程的影响, 当再生塔解析压力约 50 kPa, 再沸器负荷约 2 400 kW, 系统再生能耗较低。

(3) MDEA 硫碳共脱系统 CO₂ 捕集率≥99%, MDEA 硫碳共脱系统能耗约为 2.19 GJ/t, 能耗较燃烧后捕集大大降低, 其中再生能耗超过总能耗 80%。

参考文献

- [1] 范江, 刘殊伟, 马素霞. IGCC 系统减排 CO₂ 的性能比较和分析[J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 80-83.
- [2] 桂霞, 王陈魏, 云志, 等. 燃烧前 CO₂ 捕集技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7): 1895-1901.
- [3] Campbell P E, Memullan J T, Williams B C. Concept for competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant[J]. Fuel, 2010, 79(9): 1031-1040.
- [4] 王云华. 整体煤气化联合循环的系统设计和经济分析[D]. 保定: 华北电力大学, 2011.
- [5] 许世森, 王保民. 两段式干煤粉加压气化技术及工程应用[J]. 化工进展, 2010, 29(S1): 290-294.
- [6] 曹长青, 梁足培, 姜亦文. MDEA 脱硫过程的模拟与优化[J]. 化学反应工程与工艺, 1999, 15(3): 275-281.
- [7] 陈杰, 郭清, 花亦怀. MDEA 活化胺液在天然气预处理工艺中的吸收性能[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 80-84.
- [8] 陈健, 贺刚, 刘金晨, 等. MDEA 水溶液对 CO₂ 吸收速率的测定[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(12): 28-31.
- [9] 刘华兵, 吴勇强, 张成芳, 等. MDEA-PZ-H₂O 溶液中 CO₂ 溶解度及其模型[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(2): 121-125.
- [10] 柳康, 许世森, 程健, 等. 基于 IGCC 的低水汽比变换过程的模拟优化[J]. 化学工程, 2017, 49(9): 73-78.
- [11] 贺鹏, 郑伯红, 龚凯, 等. 醇胺法碳捕集再生能耗影响因素研究[J]. 现代化工, 2016, 36(9): 171-174.
- [12] 冀树芳, 王军. 燃煤电厂碳捕集系统节能潜力分析[J]. 现代化工, 2015, 35(12): 154-157.
- [13] 黄斌, 许世森, 郜时旺, 等. 华能北京热电厂 CO₂ 捕集工业试验装置研究[J]. 中国电机工程学报, 2015, 29(17): 14-20. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。