

工业技术

1 000×10⁴ m³/d 天然气碳捕集工艺方案优选

张天娇*, 刘欣, 刘永铎

(中国石油工程建设有限公司华北分公司, 河北任丘062550)

摘要:针对处理规模为1 000×10⁴ m³/d的含碳天然气,确定了醇胺溶液类型和配比,并提出了2种工艺流程:一段吸收+闪蒸、汽提再生工艺(方案一)和原料气分流+深度脱碳工艺(方案二)。根据HYSYS模拟结果及设备厂商制造能力调研,重点对关键设备选型、溶液循环量、公用工程消耗及系统能耗等进行研究和分析。研究表明,对于1 000×10⁴ m³/d的天然气碳捕集,方案二有效降低了胺液循环量,故方案二的装置尺寸及占地面积显著减小,同时方案二的热负荷及用电负荷均低于方案一,因此方案二具有明显优势。

关键词:天然气;碳捕集;醇胺法;Aspen HYSYS;能耗;消耗

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0223-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.039

Research on CO₂ capture technology for ten million cubic meter per day natural gas scale

ZHANG Tian-jiao*, LIU Xin, LIU Yong-duo

(North China Company, China Petroleum Engineering and Construction Corp., Renqiu 062550, China)

Abstract: As for a 10 million cubic meter per day natural gas decarbonization system, the type and ratio of alcohol amine absorption solution are determined, and two gas decarbonization process schemes are proposed as follows: one-stage absorption + flashing and stripping regeneration process (Scheme 1), partial gas bypass + partial deep decarburization remixing process (Scheme 2). According to the simulation result by HYSYS software and investigation on manufacturing capacity of equipment manufacturers, the selection of key equipment, the circulation quantity of solution, utility consumption and energy consumption are studied and analyzed mainly. Study results show that for CO₂ capture in a 10 million cubic meter per day natural gas scale, Scheme 2 can reduce effectively the circulation quantity of alcohol amine solution, therefore, it uses smaller equipment and needs smaller land area. Meanwhile, Scheme 2 requires lower heat load and power load than Scheme 1. In conclusion, Scheme 2 has an obvious advantage.

Key words: natural gas; CO₂ capture; alcohol amine method; Aspen HYSYS; energy consumption; utility consumption

在“双碳”目标的推动下,天然气作为一种优质的清洁能源在一次能源消耗中的比例大幅增加^[1-2],故国内外一系列天然气田相继进入大规模开发或扩建的行列。因此,无论是油气中心处理站还是LNG液化工厂,适用于大规模天然气处理的工艺流程及工艺装置的研究应用已成为全球天然气工业的发展趋势^[3-4]。目前,我国设计建造的工程项目中,主要通过增加处理装置的列数来实现大规模的天然气处理,而国外通常采用大型化的工艺技术增加装置的规模,进而提高经济效益。因此,我国设计、建造的天然气处理工艺的单列处理规模低于国外同类项目。

天然气脱碳是天然气处理的关键环节,通过脱

除天然气中大量的CO₂来实现天然气净化^[5-7]。目前,我国投产的大型天然气脱碳装置的处理规模普遍在500×10⁴ m³/d以下,例如中海油东方天然气处理厂的天然气脱碳装置采用MDEA脱碳技术,处理规模240×10⁴ m³/d,进气压力3.2 MPa,原料气中CO₂分压0.6 MPa^[8];松南气田的大规模脱碳装置处理规模156×10⁴ m³/d,吸收过程操作压力7.5 MPa,操作温度70~75℃^[9]。相比之下,国外的天然气脱碳装置单列处理规模通常能够达到1 000×10⁴ m³/d及以上,且对来气操作弹性及来气压力、温度的适应性也更强。

目前,国内外广泛应用的大型化天然气脱碳技术均是基于常规醇胺法工艺进行改进,着重解决大

收稿日期:2024-06-28;修回日期:2024-08-26

基金项目:国家自然科学基金项目(52004039)

作者简介:张天娇(1987-),女,硕士,工程师,研究方向为CCUS及新能源新技术研发,通讯联系人,zjt201307@126.com。

型脱碳装置面临的操作不稳定、能耗高、消耗大、设备占地面积大等技术难题^[10-11]。笔者针对 $1\ 000 \times 10^4\ \text{m}^3/\text{d}$ 的天然气处理规模,提出了 2 种大型醇胺法脱碳工艺,并结合 HYSYS 模拟结果和设备厂商生产制造能力调研,重点分析 2 种工艺的关键设备选型、公用工程消耗及能耗,本研究成果可为大型天然气脱碳工程设计建设提供技术支持。

1 基础参数

原料天然气组分如表 1 所示,基础物性参数如表 2 所示,拟建天然气脱碳装置的处理规模为 $1\ 000 \times 10^4\ \text{m}^3/\text{d}$ 。

表 1 原料天然气组分 %

组分	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅
含量	80.03	8.95	3.33	0.501	0.461	0.261
组分	n-C ₅	C ₆	C ₇ ⁺	CO ₂	N ₂	
含量	0.191	0.131	0.09	5.5	0.555	

注:①原料气中 H₂S 摩尔分数为 1×10^{-6} ,符合 H₂S 含量要求,因此无需考虑 H₂S 脱除;②原料气为湿基饱和状态。

表 2 原料天然气物性参数

物性参数	温度/ ℃	压力/ MPa	最大流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	烃露点/ ℃	水露点/ ℃
数值	55	6.8	1000×10^4	≤ 15	≤ 5

由于气田的开发一般按照分期建设计划滚动进行,即脱碳装置在开采初期无法满负荷运行,随着运行时间产气量会发生衰减,当一期工程采气量衰减至一定值后再进行二期开发,因此,脱碳装置应能适应原料气流量的较大范围波动,根据工程实际情况,选取脱碳装置操作弹性范围为 30%~110%。

天然气经碳捕集后,净化气指标为 CO₂ 摩尔分数 $\leq 1.65\%$,H₂S 摩尔分数 $\leq 1.3 \times 10^{-6}$ 。

2 碳捕集工艺方案

2.1 醇胺溶液的选取

对于大型天然气脱碳工艺技术,醇胺溶液类型及配比的正确选取对于提高脱碳效率、降低系统能耗至关重要^[12-13]。对于天然气脱碳,常用的醇胺溶液包括伯胺类、仲胺类及叔胺类溶液,其中,伯胺类溶液(一乙醇胺,MEA)和仲胺类溶液(二乙醇胺,DEA)受腐蚀性和挥发性的限制,溶液的极限浓度较低(伯胺溶液极限浓度为 15%,仲胺溶液的极限

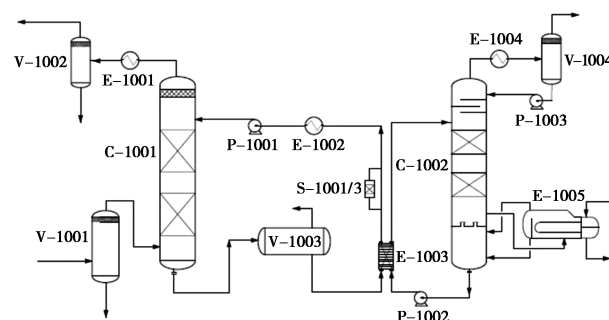
浓度为 30%),而且伯胺和仲胺的 CO₂ 负荷量也较低(约为 0.5 mol/mol),因此,伯胺类溶液和仲胺类溶液不适用于大规模的天然气脱碳。相比之下,叔胺类溶液(N-甲基二乙醇胺,MDEA)的极限浓度可以达到 45%~60%,远高于伯胺和仲胺类溶液,且叔胺的 CO₂ 负荷量能够达到 1.0 mol/mol,高于伯胺和仲胺,因此,选用 N-甲基二乙醇胺作为吸收剂,选取哌嗪(PZ)活化的 N-甲基二乙醇胺(MDEA)水溶液作为吸收溶液,整体脱碳工艺采用基于 MDEA 法的天然气脱碳技术(MDEA-PZ-H₂O 体系脱碳)。MDEA-PZ-H₂O 体系的醇胺溶液具备浓度高、碳容量大、不易降解及再生能耗低的优势,特别适用于大型脱碳工艺流程。

相同处理规模条件下,提高醇胺溶剂浓度有利于降低胺液循环量,进而减小装置尺寸,降低整体能耗,但需同时考虑装置防腐蚀问题,通过与溶液供应商探讨确定本工艺中醇胺溶液质量比为 45% MDEA+3% PZ。

2.2 工艺流程方案

基于原料气物性及工艺基础条件可知,原料气进气压力高、产气量大,且原料气组分中 H₂S 含量极低,CO₂ 含量低于 10%,CO₂ 分压 0.39 MPa 低于 0.5 MPa,适宜选用一段吸收、一段再生的醇胺法脱碳工艺。基于天然气处理规模大且操作弹性范围跨度大的特点,同时考虑降低胺液循环量、减小系统能耗及公用工程消耗、减小装置占地面积,提出了 2 种适用工艺流程。

方案一:一段吸收+(闪蒸、汽提)再生工艺,工艺流程如图 1 所示,主工艺包括贫液吸收脱碳、富液

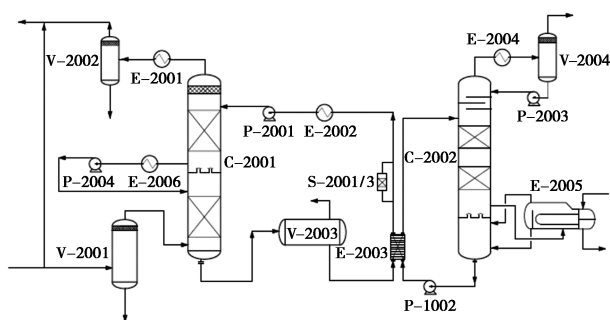


V-1001—过滤分离器;C-1001—吸收塔;C-1002—再生塔;V-1002—净化气分液罐;V-1003—闪蒸罐;V-1004—酸气分液罐;P-1001—高压贫液泵;P-1002—热贫液增压泵;P-1003—回流泵;E-1001—净化气空冷器;E-1002—贫液空冷器;E-1003—贫富液换热器;E-1004—酸气空冷器;E-1005—再沸器

图 1 方案一:一段吸收+(闪蒸、汽提)再生工艺流程

再生2大部分,附属工艺包括CO₂尾气处理、闪蒸气处理及利用、冷凝水回收、胺液储存及补充、水平衡等。

方案二:原料气分流+深度脱碳工艺,工艺流程如图2所示,小部分原料气通过旁路管路分流、大部分原料气进入吸收塔深度脱碳,之后原料气再混合达到脱碳指标要求;富液再生采用闪蒸、汽提工艺,附属工艺包括原料气分流比例调节、CO₂尾气处理、闪蒸气处理及利用、胺液储存及补充、水平衡等。



V-1001—过滤分离器; C-1001—吸收塔; C-1002—再生塔;
V-1002—净化气分液罐; V-1003—闪蒸罐; V-1004—酸气分液罐;
P-1001—高压贫液泵; P-1002—热贫液增压泵; P-1003—回流泵;
P-1004—级间循环泵; E-1001—净化气空冷器; E-1002—贫液空冷器;
E-1003—贫富液换热器; E-1004—酸气空冷器;
E-1005—再沸器; E-1006—级间冷却器

图2 方案二:原料气分流+深度脱碳工艺流程

方案一和方案二的工艺流程特点分析见表3。

表3 方案一和方案二工艺流程特点分析

方案	特点
方案一	(1)吸收工艺流程中,设置过滤分离器,脱除原料气中可能夹带的固体杂质和液烃、液滴等,防止引起吸收塔内胺液发泡、变质,由于原料气来自压缩机的分液罐出口,设置一级分离即可;为减小胺液损失,设置净化气分液罐,回收净化气中携带的胺液(2)再生工艺流程中,富胺液顺次经过闪蒸罐闪蒸、贫-富液换热器换热后进入再生塔常压解吸、汽提后完全再生成贫胺液,贫胺液先经塔底增压泵增压,再顺次经贫-富液换热器、贫液冷却器降温至55~60℃,由贫液泵注入吸收塔,完成一次循环
方案二	(1)吸收工艺设置分流旁通,部分原料气通过旁通工艺管路直接分流,其余部分进吸收塔进行深度脱碳,吸收塔出口净化气与通过旁路的原料气混合,混合气体达到净化指标要求(CO ₂ 摩尔分数≤1.65%),此流程需要准确控制原料气分流比及脱碳精度;同时,吸收塔顶段设置冲洗段,回收气流中的胺液(2)再生工艺流程中,热贫液先由贫-富液换热器换热降温,再由塔底增压泵增压、贫液冷却器降温至55~60℃,由贫液泵注入吸收塔

3 模拟与分析

3.1 工艺流程模拟分析

基于方案一和方案二的工艺流程,应用 Aspen HYSYS 模拟软件分别建立方案一和方案二脱碳模型。采取 HYSYS V8.6 版本的 Acid Gas-Chemical Solvent 流体包对醇胺法脱碳工艺进行模拟。为对2种工艺进行合理比较,工艺模型的主要控制工艺参数如表4所示,主要以吸收塔出口净化气CO₂含量、吸收塔入口温度、吸收塔入口压力、再生塔塔顶温度、再生塔塔顶压力、闪蒸压力为主要控制参数, HYSYS 模型中天然气处理规模为1 000×10⁴ m³/d。

表4 输入工艺参数

主要工艺参数	设计值	方案一	方案二
净化气CO ₂ 摩尔分数/%	1.65	1.65	1.65
吸收塔入口温度/℃	65	65	65
吸收塔入口压力/MPa	7.0	7.0	7.0
吸收塔顶温度/℃	—	76	76.5
吸收塔底温度/℃	—	75	75.5
分流比/%	—	—	25
回流比	全回流	全回流	全回流
再生塔顶温度/℃	95~100	97	95
再生塔顶压力/MPa	0.025	0.025	0.025
闪蒸压力/MPa	0.7	0.7	0.7

在相同处理规模下,分别采用方案一和方案二的工艺流程将天然气中的CO₂脱除至同一指标(摩尔分数≤1.65%),模拟结果参数如表5所示。由表5可知,采用方案一和方案二的工艺流程得到的净化气中二氧化碳摩尔分数均低于1.65%,均可以达到净化指标要求。但是,采用方案二工艺排出的酸性尾气中二氧化碳摩尔分数为98%,高于方案一的95%,较高浓度的二氧化碳可直接用于二氧化碳驱油或回注,因此,方案二在二氧化碳尾气纯度方面优于方案一。

表5 方案一和方案二工艺模拟结果

主要工艺参数	方案一	方案二
净化气CO ₂ 摩尔分数/%	1.61	1.605
尾气二氧化碳摩尔分数/%	95	98
吸收塔顶压力/MPa	6.85	6.9
再生塔底温度/℃	121	127
再生塔底压力/MPa	0.23	0.22
贫-富液换热器换热温度/℃	109	109

3.2 技术经济性对比分析

对于大型醇胺法碳捕集工艺,影响工艺装置技术经济性的因素主要包括关键设备尺寸、装置运行消耗及系统能耗。

3.2.1 关键设备对比分析

以工艺模拟结果为设备设计基础,结合国内外大型供货商提供的设备选型方案,获得方案一和方案二中吸收塔、再生塔及再沸器、贫-富液换热器选型及关键参数,如表 6 所示。吸收塔及再生塔是进行脱碳反应和解吸反应的主工艺设备,因此,吸收塔及再生塔的设计及选型是脱碳工艺能否实现工艺目的的关键,为保证在高负荷和低负荷下均能够经济、平稳运行,吸收塔和再生塔均选用填料塔。再沸器属于工艺流程中的高能耗装置且再沸器设计及选取对于再生效果至关重要。为提高换热效果,贫-富液换热器选用板式换热器。

表 6 方案一和方案二关键设备选型对比表

设备名称	方案一	方案二
原料气过滤分离器		
尺寸	3.4 m(ID)×5.0 m(T/T)	3.4 m(ID)×5.0 m(T/T)
吸收塔		
尺寸	塔径 3.1 m (ID), 塔高:27.6 m	塔径 3.5 m (ID), 塔高 23.5 m
数量/台	1	1
类型	填料塔	填料塔
再生塔		
尺寸	塔径上部 2.1 m (ID), 下部 2.5 m (ID),塔高 45.4 m	塔径上部 2.5 m (ID), 下部 2.8 m (ID),下部: 31.5 m
数量/台	1	1
类型	填料塔	填料塔
再沸器		
类型	釜式	釜式
热负荷/MW	29.5	29.1
换热面积/m ²	945	939

由表 6 可知,方案二中吸收塔的塔高比方案一降低 4.1 m,吸收塔直径略大于方案一,这是因为方案二采用分流工艺减小了进吸收塔的原料气流量,故方案二中胺液循环量更低,因此,吸收塔塔高显著降低;由于方案二中胺液循环量显著降低,在方案一和方案二再生塔直径相差不大的情况下,方案二中再生塔塔高较方案一降低 14 m,同时再生塔的再沸

器热负荷亦显著降低。需要特别指出的是,为更好地适用于再生塔上段常压解吸、下段储液容积不同的工艺要求,国外厂商提供的大型吸收塔和再生塔设备通常采用变径塔的形式;由表 6 中再生塔尺寸参数可知,方案一由于再生胺液流量较大,故需要采用增加塔高的方式增加液相的缓冲流动时间,同时减小了塔径。

3.2.2 胺液循环量分析

在处理规模、原料气进塔温度、进塔压力一致的情况下,采用同种类型和配比的醇胺溶液,不同方案的胺液循环量及首次胺液填充量如表 7 所示。由表 7 可知,方案二工艺流程中的胺液循环量低于方案一,方案一中首次胺液填充量略高于方案二。综合对比分析可知,由于方案一中脱碳装置需要处理全部的原料气,而方案二中只需处理部分原料气,尽管方案二中原料气脱碳指标要求更高,但分流工艺仍大幅度降低了胺液循环量。

表 7 方案一和方案二胺液循环量对比表

参数	方案一	方案二
胺液循环量/(m ³ ·h ⁻¹)	560	490
首次胺液填充量/m ³	365	323

3.2.3 系统消耗对比分析

系统消耗主要包括脱碳装置运行过程中消耗的消泡剂、除盐水、醇胺溶液、活性炭的用量,详细参数如表 8 所示。由表 8 可知:①由于方案一中胺液循环量更高,因此方案一的消泡剂消耗也高于方案二;②由于方案二中吸收塔上段设置了水洗流程,方案二中除盐水消耗量高于方案一;③由于方案二中设置水洗流程,将净化气中携带的胺液冲洗并回收,减少了胺液损失,因此方案二中所需胺液溶剂补充量远低于方案一,由此可见水洗段的设置对降低胺液损失效果明显;④方案一和方案二中活性炭的作用是对部分贫胺液(约为胺液循环量的 25%)进行过滤,方案二中的活性炭消耗量略低于方案一。

表 8 方案一和方案二工艺系统消耗对比表

参数	方案一	方案二
醇胺溶剂补充量/(m ³ ·h ⁻¹)	36.5	16.2
除盐水消耗量/(m ³ ·d ⁻¹)	72	84
消泡剂消耗量/(kg·d ⁻¹)	30	25
活性炭更换/(m ³ ·a ⁻¹)	55	45

3.2.4 系统能耗对比分析

系统能耗直接关系到脱碳装置的技术经济性。

醇胺法脱碳装置的能耗主要包括再沸器热负荷以及设备的电负荷,具体数据如表9所示。由表9可知:①方案二中工艺设备的用电负荷低于方案一,原因是方案一的胺液循环量高于方案二,系统能耗与胺液循环量呈正比,因此方案一的电消耗量较高;②方案二中再沸器的热负荷略低于方案一,方案二中胺液循环量较低,但同时富胺液中CO₂浓度更高,总体来看方案二节能效果较好。综上所述,方案二的能耗水平较低,节能效果明显。

表9 方案一和方案二系统能耗对比表 MW

参数	方案一	方案二
用电负荷	2.212	2.13
热负荷	29.500	29.10

4 结论

(1)对于大规模的天然气脱碳宜选用醇胺法脱碳工艺,经过比选分析,脱碳溶液选用哌嗪活化的N-甲基二乙醇胺溶液,具有CO₂容量大、再生能耗低、对设备腐蚀性小等优点,对于大型脱碳工艺优势更加明显;综合考虑降低整体胺液循环量及设备腐蚀问题,醇胺溶液的限制浓度为MDEA摩尔分数45%,PZ摩尔分数3%~5%。

(2)对于大型天然气脱碳装置的工艺方案比选分析,需要结合设备尺寸、系统能耗、公用工程消耗等数据综合分析。综合对比分析结果,方案二采用分流工艺显著降低了胺液循环量,故方案二中吸收塔和再生塔及再沸器的尺寸及占地面积大幅减小,且方案二整体的再生能耗及用电负荷低于方案一。

(3)对于处理规模1 000×10⁴ m³/d、CO₂分压不高于0.5 MPa的大型天然气碳捕集装置,推荐选用方案二的工艺。

参考文献

- [1] 邹才能,林敏捷,马锋,等.碳中和目标下中国天然气工业进展、挑战及对策[J].石油勘探与开发,2024,51(2):1-17.
- [2] 高峰,齐慧敏,方向晨.烟氨法脱硫脱碳技术研究进展[J].当代化工,2021,50(5):1241-1244.
- [3] 高芸,王蓓,胡迺丹,等.2023年中国天然气发展述评及2024年展望[J].天然气工业,2024,44(2):166-177.
- [4] 江同文,窦立荣,王红岩,等.能源转型:通往净零之路——第24届世界石油大会综述[J].天然气工业,2023,43(11):1-6.
- [5] 田文爽,孟硕,张海滨,等.MDEA脱碳装置模拟与优化[J].天然气与石油,2018,36(1):48-54.
- [6] 成庆林,刘鹤皋,孟岚,等.天然气醇胺脱硫工艺碳排放分析与优化[J].当代化工,2023,52(6):1390-1395.
- [7] 汪东,江洋洋,陈曦,等.MDEA-PZ脱碳工艺模拟与优化[J].能源化工,2023,44(6):63-67.
- [8] 周声结,贺莹.国内大规模MDEA脱碳技术在中海油成功应用:以中海油东方天然气处理厂为例[J].天然气工业,2012,32(8):35-38,128.
- [9] 刘欢.松南气田处理系统降压运行阶段提升脱碳装置效率研究[J].油气田地面工程,2022,41(3):45-52.
- [10] 唐建峰,王玉娟,王约,等.Aspen HYSYS对胺法脱碳再生工艺模拟的适用性[J].化工进展,2021,40(2):747-754.
- [11] 史博会,王靖怡,廖清云,等.多法联用CO₂捕集提纯工艺模拟[J].天然气工业,2021,41(5):110-119.
- [12] 杨仁杰,陈小榆,蒋洪.活化MDEA与混合胺适应性研究[J].石油与天然气化工,2018,47(3):21-25,30.
- [13] 宋菁.CO₂捕集溶剂吸收法的研究进展[J].现代化工,2023,43(12):42-50. ■

冰岛碳循环国际公司(CRI)为中国天楹提供绿色甲醇合成技术

10月29日,冰岛碳循环国际公司(CRI)宣布与中国天楹集团签署了一项具有里程碑意义的协议。双方将在中国天楹集团位于吉林辽源的大型绿色甲醇生产项目中应用CRI的甲醇合成技术。这标志着中国首个大规模应用CRI二氧化碳制绿色甲醇专利技术的项目正式启动,该工厂也将成为中国第三座以商业规模应用CRI制甲醇技术的工厂。

该项目将利用可再生能源电解槽产生的绿氢和从生物质中捕获的二氧化碳生产绿色甲醇。首期绿色甲醇工厂年产能将达17万t,预计于2025年投产。该工厂将设计为可灵活调整的运行模式,以适应风能供应的波动。

双方签署的协议包括CRI的技术许可、工程设计以及专有设备的供应。CRI还将与中国天楹集团紧密合作,确保辽源项目的顺利实施,并在启动阶段提供运营支持,以保障工厂的最佳表现。目前,CRI的二氧化碳加氢制甲醇技

术(Emissions-To-Liquids,以下简称为ETL技术)已在两座商业工厂中成功应用,将废气中捕获的二氧化碳转化为甲醇。

冰岛碳循环国际公司(CRI)首席执行官Lotte Rosenberg表示:“我们非常高兴能与中国天楹集团合作,共同推进这一世界级的绿色甲醇项目。我们的ETL技术将在未来可持续能源生产中发挥核心作用,该项目将成为环保与卓越性能的新标杆。我们正与中国天楹集团共同开创绿色化工生产的新篇章。”

中国天楹股份有限公司总裁曹德标表示:“我们很高兴能与CRI携手开展这一开创性项目。此协议彰显了我们创新和可持续发展的坚定承诺。绿色甲醇的生产将推动化工和燃料行业的脱碳进程,我们为能够引领这一进程而倍感自豪。” (冰岛碳循环国际公司)