

煤层气脱碳工艺模拟分析

万宇飞, 邓道明, 李立婉

(中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室,
城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249)

摘要:对国内某煤层气进行 MDEA 法脱碳工艺模拟和关键参数分析, 可以得出, 脱碳率和重沸器负荷随原料气压力(吸收塔压力)升高出现幅度减小性增大; 存在一个最佳循环量, 使得脱碳率较高而热负荷较低, 且随着吸收压力增大, 最佳循环量减小; 原料气温度对脱碳系统影响很小, 进塔贫液温度对其影响较大, 存在某一进塔贫液温度点使得脱碳效果最好, 且该温度点随吸收塔压力升高而增大; 脱碳率随吸收塔塔板数增加而显著增大, 与再生塔塔板数无关; 重沸器负荷随吸收塔塔板数增加而增大和随再生塔塔板数增大而减小, 且变化幅度均减小; MDEA 溶液质量分数增大脱碳效果增强, 一般 MDEA 溶液质量分数为 40% ~ 50% 时效果较好; 活化 MDEA 溶液脱碳效果远远优于 MDEA 溶液脱碳效果。

关键词:煤层气; 脱碳; MDEA; 工艺模拟

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0149-04

Simulation analysis of CBM decarburization process

WAN Yu-fei, DENG Dao-ming, LI Li-wan

(National Engineering Laboratory for Pipeline Safety, Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The MDEA decarburization process of a domestic CBM is simulated and its key parameters are analyzed. The results show that the decarburization fraction and reboiler duty increase with feed gas pressure. It is found that there is an optimal MDEA circulation rate which results in relatively high decarburization fraction and low duty of reboiler. Increasing absorption pressure will lead to the decrease of the optimal MDEA circulation rate. Instead of feed gas temperature, the temperature of lean MDEA entering into absorption tower has a great effect on, the decarburization effectiveness. The best decarburization effect can be achieved at a certain lean MDEA temperature which increases with increasing the pressure of the absorption tower. The decarburization effectiveness is greatly improved by increasing the plate number of absorption tower. However, the tray number of regenerator has little influence. The reboiler duty is found to increase with increasing absorption stage number and decreasing regenerator tray number. At the same time, the appropriate concentration of MDEA (40% - 50%) also contributes to the improved decarburization effect. And the activated MDEA solution leads to the superior decarburization effect than that of MDEA solution.

Key words: CBM; decarburization; MDEA; process simulation

我国煤层气(又称瓦斯气)资源丰富,居世界第三,总储量达到 $36.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[1]。“十一五”以来,国家出台多项政策促进煤层气的开发^[2]。煤层气的开发利用既可提高煤矿瓦斯事故防范水平,又有效减排温室气体,同时作为一种高效洁净能源具有巨大经济效益。而一些煤层气中含有大量二氧化碳,如山西沁南地区煤层气含碳体积分数 14.0%^[3],这对管道输送或直接液化来说是不允许的。文献对国内某含碳体积分数 3.12% 煤层气进行 MDEA 法^[4-6]脱碳工艺模拟^[7]和关键参数分析,得出结论为工艺设计或参数选取提供借鉴。

1 流程简介和初始条件

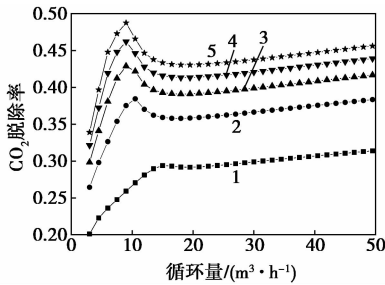
1.1 流程简述

化学溶剂法脱碳流程^[8]如图 1 所示。高含碳煤层气首先进入分离器,除去液态水、固体等杂质后从

吸收塔底部进入吸收塔,与自上而下的 MDEA 溶液逆流充分接触,煤层气中二氧化碳被 MDEA 溶液吸收后变为二氧化碳含量合格气,从塔顶出来后依次进行脱水处理和管道长距离输送。吸收了大量二氧化碳的 MDEA 溶液称为富液,从塔底流出后通过节流阀降压到低压,一般 0.28 ~ 0.55 MPa,然后进入闪蒸罐闪蒸出 MDEA 溶液中夹带的气体,闪蒸后的富液通过与再生塔出来的热贫液换热,提高温度后进入再生塔再生,蒸馏出吸收的二氧化碳,二氧化碳从塔顶逸出,蒸馏后的富液变为贫液从塔底流出并与进再生塔的富液换热后温度降低,由于在整个过程中有水分的损失,为了保证各部分 MDEA 溶液质量分数恒定不变,需要不断补充水分。补充水分后的贫液依次经过冷却器和增压泵,进行降温 and 加压,最后从吸收塔的顶端进入吸收塔,如此循环。

出,存在一个最佳循环量(如图3,约15 m³/h),脱碳效果好且能耗较低,当低于该值时逐渐增大循环量,脱碳效果急剧增强;但当循环量大于该值时继续增大,CO₂脱除率先显著减小然后缓慢增大。另外,在整个过程中,重沸器负荷随循环量增大而增大。

同时,改变进料煤层气压力,得到不同压力下最佳循环量的变化情况(如图4)。随进料气压力升高,最佳循环量左移,即最佳循环量随原料气压力增大而减小。当压力达到4 500 kPa时,最佳循环量为8 m³/h。

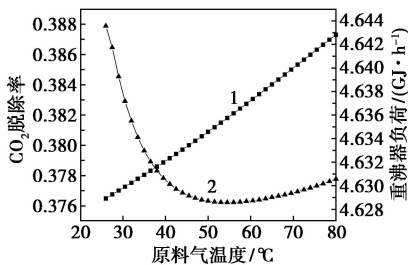


进料压力:1—500 kPa;2—1 500 kPa;3—2 500 kPa;
4—3 500 kPa;5—4 500 kPa

图4 不同进料压力下循环量的影响

2.3 原料气温度

原料气温度对脱碳系统影响不大。当净化气含碳量达到规范要求时,适当提高进料气温度有助于节能,如图5所示。随着原料煤层气温度升高,重沸器负荷先减小后缓慢增大,存在一个最低值(约为68℃),另外脱碳效果随着原料气温度升高而增大,但总体上变化不大。当从该系统的长远运行来看,合适选择进料温度具有一定优化价值。



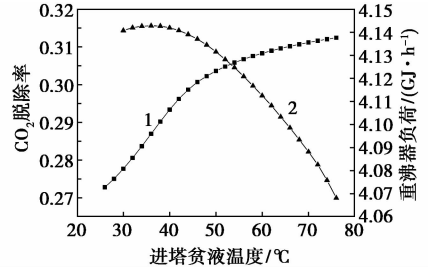
1—CO₂脱除率;2—重沸器负荷

图5 原料气温度的影响

2.4 贫液温度

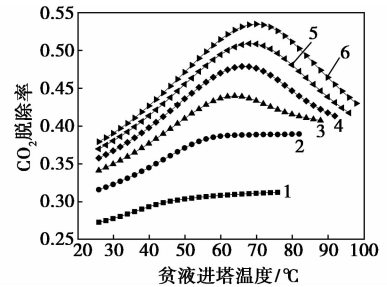
与原料气温度不同,进吸收塔贫液温度对煤层气脱碳效果有较大影响,如图6(吸收塔压力500 kPa)所示。可以看出随贫液温度升高,脱碳效果增强,重沸器负荷降低,且在约47℃前后分别呈现迅速和缓慢变化态势。但当吸收塔压力升高时,

脱碳效果在某一温度点脱碳率达到最大,且该最大脱碳效果点随吸收塔压力升高而增大,如图7。当吸收塔工作压力为3 500 kPa时,最大脱碳温度点为70℃。提高贫液进塔温度还有利于减少冷却器(一般为空冷器)的负荷,延长冷却器的工作寿命。



1—CO₂脱除率;2—重沸器负荷

图6 进塔贫液温度的影响

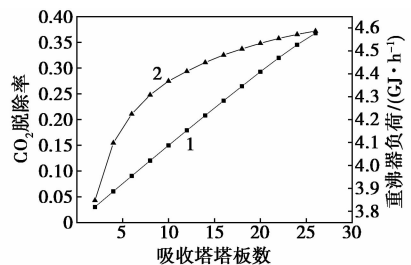


进料压力:1—500 kPa;2—1 000 kPa;3—1 500 kPa;
4—2 500 kPa;5—3 000 kPa;6—3 500 kPa

图7 吸收塔不同压力下贫液进塔温度的影响

2.5 吸收塔塔板数

吸收塔塔板数是吸收塔设计的一个主要参数,塔板数的合理选取对脱碳深度、制造成本及后期运营费用有较大影响,而塔板数的确定又需要与气质条件有一定关系,往往需要研究计算才能确定。依次改变吸收塔塔板数得到脱碳效果和重沸器负荷的变化情况,如图8。可以看出,煤层气净化程度随吸收塔塔板数增大而线性提高,而重沸器负荷则随塔板数增大呈现先显著增大然后缓慢增大趋势。因此当煤层气脱碳能够满足要求时,可以适当选择低塔



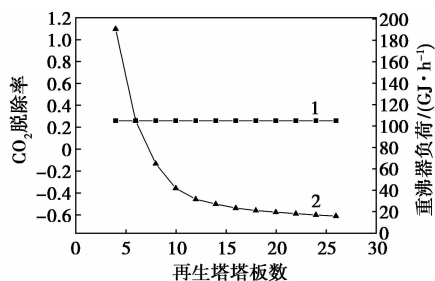
1—CO₂脱除率;2—重沸器负荷

图8 吸收塔塔板数的影响

板数吸收塔来降低能耗;当脱碳效果不理想时可以通过增大塔板数来提高脱碳深度。

2.6 再生塔塔板数

在模拟中,保证再生塔底部出来的贫胺溶液含碳量不变,依次改变再生塔塔板数,得到脱碳情况和重沸器负荷变化情况,如图 9。与吸收塔塔板数的影响不同,再生塔塔板数对重沸器热负荷有很大影响,而对净化气中 CO_2 含量影响极小。从图 9 可以看出,当塔板数 < 12 时,塔板数对能耗影响非常大;当塔板数 > 12 时,塔板数对重沸器热负荷影响相对小很多。因此,再生塔塔板数的合理选择是降低能耗的首要因素。

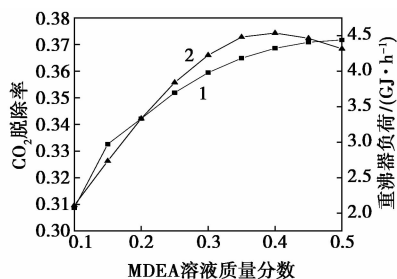


1— CO_2 脱除率;2—重沸器负荷

图 9 再生塔塔板数的影响

2.7 MDEA 溶液质量分数

MDEA 溶液质量分数对脱碳效果和系统能耗均有较大影响,如图 10 所示。脱碳效果随 MDEA 质量分数增加而增强,在约 40% ~ 50% 时脱碳率较好,该值和文献 [13] 中提到的质量分数一致。另外,重沸器负荷随 MDEA 质量分数增大而呈现先增大后减小趋势,在质量分数约 40% 处出现转折。综合可以认为,在对脱碳系统 MDEA 溶剂质量分数的选择时,一般不能太低。



1— CO_2 脱除率;2—重沸器负荷

图 10 MDEA 溶液质量分数的影响

2.8 活化 MDEA 溶液

当煤层气中含碳量较高,MDEA 溶液不能满足脱碳要求时,可以对 MDEA 溶液进行活化^[14],即在 MDEA 溶液中掺入少量的 MEA 或 DEA,得到活化

MDEA 溶液。对掺入不同配比(0 ~ 25%) MEA 形成的活化 MDEA 溶液进行模拟可以看出(如图 11),活化 MDEA 溶液脱碳效果远远优于 MDEA 溶液脱碳效果,活化 MDEA 脱碳率可以达到 99%,而在相同脱碳条件下 MDEA 溶液脱碳率仅 31%。因此在要求深度脱碳或原料气含碳量较高时,可以选择往 MDEA 溶液中掺入少量的 MEA 形成活化 MDEA 溶液。英国气体(British Gas)公司突尼斯 Hannibai 天然气处理厂和印度尼西亚 PT Badak NGL 公司 Badak 液化天然气厂均采用活化 MDEA 法进行天然气脱酸处理^[4]。

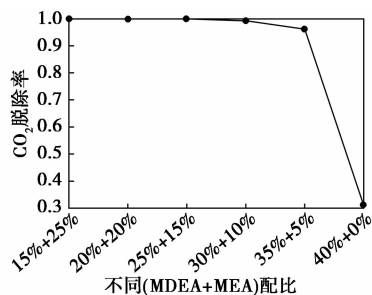


图 11 不同配比混合胺脱碳效果

3 结束语

通过对国内某煤层气进行脱碳系统模拟,分析原料气压力(吸收塔压力)、循环量、原料气温度、进塔贫液温度、吸收塔塔板数、再生塔塔板数、MDEA 溶液质量分数和不同配比活化 MDEA 溶液对该系统的二氧化碳脱除率和重沸器负荷的影响情况,得出如下结论:

(1)脱碳率和热负荷随原料气压力(吸收塔压力)升高而增大,但增大幅度逐渐减小。

(2)存在一个最佳循环量,使得脱碳率较高热负荷较低,且随着吸收压力增大,最佳循环量减小。

(3)原料气温度对脱碳系统影响很小。而进塔贫液温度对脱碳率有很大影响,存在某一温度点使得脱碳效果最好,且该温度点随吸收塔压力升高而增大。

(4)脱碳率随吸收塔塔板增加显著增大,与再生塔塔板数无关。重沸器负荷随吸收塔塔板数增加而增大和随再生塔塔板数增大而减小,且变化幅度均减小。

(5)MDEA 溶液质量分数增大脱碳效果增强,一般 MDEA 溶液质量分数为 40% ~ 50% 时效果较好,活化 MDEA 溶液脱碳效果远远优于 MDEA 溶液脱碳效果。

(下转第 154 页)

实验所用溶剂乙醇、正丙醇、正丁醇、二甲苯、溶剂 E 均为质量分数在 99.5% 以上的市售分析纯试剂。氧芴原料为山西某化工公司提供,其中含有氧芴 81.74%、芴 3.16%、萘 12.81%,其他组分共计含量为 2.29% (均为质量分数)。

2 氧芴提纯溶剂的筛选

Hildebrand 等^[4]、孙志娟等^[5]提出溶解度参数的概念是表征简单液体分子之间相互作用强度的热力学重要参数,是衡量物质相溶性的一项物理常数。可以根据“溶解度参数相近”原则,不需要做实验研究就可以预见性地评价溶剂的溶解性能,选择溶剂进行溶剂提纯工艺的研究。目前在溶剂重结晶方面的相关理论还不够完善,使得选择溶剂时具有盲目性,溶解度参数对物质之间的相溶性提供了指导意义^[6]。

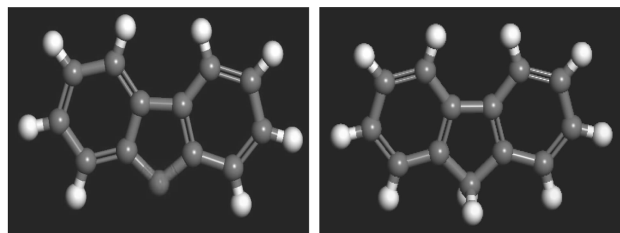
在实际应用中,某些物质进行实验测定物质的溶解度参数不够经济,因此一些研究者^[7-8]利用计算机将所需研究的目标物质进行分子动力学仿真模拟计算,后经过实验验证模拟的数据与实验中测得的数据差异很小,夏庆等^[9]模拟计算了正戊烷、甲苯、乙醇等 17 种极性或者非极性溶剂溶解度参数,与实验所得结果吻合度高。

在计算溶解度参数过程中可以运用 Materials Studio 软件的 Materials Visualizer、Discover、COMPASS、Amorphous Cell 模块对氧芴、芴、萘溶解度参数进行计算。

(1) 构建分子模型

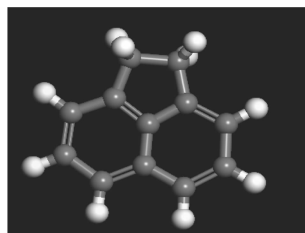
利用 Visualizer 模块根据氧芴、芴、萘结构式用

手动的方式建立分子模型如图 1。



(a) 氧芴分子模型

(b) 芴分子模型



(c) 萘分子模型

图 1 构建分子模型图

(2) 优化模型

利用 Discover 模块的 Minimize 部分对建好的分子模型进行能量最小化处理,得到能量最小化的结构。方法选择 Smart Minimize,力场选择 Compass,计算步数设定为 5 000。

(3) 建立周期性盒子

利用步骤(2)中能量最小化后输出的分子模型,在 Amorphous Cell 模块中的 Construction 程序下建立盒子。氧芴、芴、萘的温度都设置为 298 K,分子数都为 50,力场都选择 Compass,都使用周期性边界条件。氧芴、芴、萘的密度分别设置为 1.203、1.073、1.024 g/cm³,构建出来的盒子模型如图 2。

(上接第 152 页)

参考文献

[1] 阮家林,葛水福.煤层气制液化天然气工艺方案探讨[J]. 煤气与热力,2011,31(8):14-18.

[2] 刘闯,于京春,齐明,等.煤层气利用技术方案研究[J]. 煤气与热力,2006,25(9):62-64.

[3] 周军,李晓平,李娜,等.煤层气地面集输系统管流分析[J]. 石油矿场机械,2013,(6):6-10.

[4] 万宇飞,邓晓伟,程涛,等.不同含碳量天然气脱碳方案选择[J]. 油气田环境保护,2013,23(3):56-58.

[5] 王长元,令狐磊.低浓度煤层气脱碳工艺模拟研究[J]. 矿业安全与环保,2013,39(6):4-6.

[6] Chang H, Shih C M. Simulation and optimization for power plant flue gas CO₂ absorption-stripping systems[J]. Separation Science and Technology,2005,40(4):877-909.

[7] 李士富.油气处理工艺及计算[M].北京:中国石化出版社,2010.

[8] 王遇冬.天然气处理原理与工艺[M].北京:中国石化出版社,2007.

[9] 万宇飞,邓道明,刘人玮,等.利用系统压差膨胀液化天然气流程模拟[J]. 天然气与石油,2013,31(4):33-36.

[10] 范庆虎,李红艳,尹全森,等.低浓度煤层气液化技术及其应用[J]. 天然气工业,2008,28(3):117-120.

[11] 庄荣,梁海文.燃煤电厂醇胺吸收法脱碳系统流程的模拟及优化[J]. 华电技术,2010,32(10):21-24.

[12] 胡楠,胡世杰,蒋皓,等.煤层气田地面集输方式以及增压方式优化[J]. 煤气与热力,2011,31(9):6-9.

[13] 冯叔初,郭揆常.油气集输与矿场加工[M].东营:中国石油大学出版社,2006.

[14] 孙剑,夏剑忠,施云海. MDEA-MEA 混合醇胺脱硫脱碳的模拟计算[J]. 化学反应工程与工艺,2007,23(3):279-283. ■