

制氢弛放气中 CO₂ 胺法捕集工艺模拟及优化*

刘 岱 李博鑫 石 壮 付英博

(中国昆仑工程有限公司)

摘 要 为降低 PSA 制氢装置弛放气中 CO₂ 捕集系统蒸汽消耗量,利用 Aspen Hysys 软件建立了 CO₂ 捕集工艺模型并对捕集工艺进行模拟研究。考察了胺液循环量、解吸系统贫胺液 CO₂ 负载量、富胺液进解吸塔温度和解吸压力对蒸汽消耗量的影响。模拟结果表明,随着胺液循环量和解吸系统贫胺液 CO₂ 负载量的增大,CO₂ 解吸单耗先降低后升高,最低约为 2.04 t 水蒸气/t CO₂。提高富胺液进解吸塔温度或提高解吸压力均有利于降低 CO₂ 解吸单耗。

关键词 CO₂ 捕集; Aspen Hysys; 工艺模拟及优化; CO₂ 解吸单耗

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.05.006

文章编号: 1005-3158(2021)05-0026-04

Simulation and Optimization of CO₂ Capture Process in Hydrogen Production Purge Gas

Liu Dai Li Boxin Shi Zhuang Fu Yingbo

(China Kunlun Contracting & Engineering Corporation)

ABSTRACT In order to reduce the steam consumption of the CO₂ capture system in the purge gas of the PSA hydrogen plant, a CO₂ capture process model was established by using Aspen Hysys and the capture process was simulated. A couple of effects were investigated, including the amine circulation rate, the CO₂ load of the lean amine solution in the desorption system, the temperature of the rich amine solution into the desorption tower, and the desorption pressure on the steam consumption. The simulation results show that with the increase of the amine circulation and the CO₂ load of the lean amine solution in the desorption system, the unit consumption of CO₂ desorption first decreases and then increases, with a minimum of about 2.04 t steam/t CO₂. Increasing the temperature of the rich amine solution entering the desorption tower or increasing the desorption pressure is beneficial to reduce the unit consumption of CO₂ desorption.

KEY WORDS CO₂ capture; Aspen Hysys; process simulation and optimization; unit consumption of CO₂ desorption

0 引 言

近年来,减少温室气体 CO₂ 的排放一直受到国际社会关注。碳捕集和封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技术被认为是可以大规模削减 CO₂ 排放的主要途径之一^[1-2]。CO₂ 减排技术中,有机胺液化学吸收法捕集 CO₂ 应用较为广泛。典型的炼油厂中,制氢装置 CO₂ 排放占总厂 CO₂ 排放的比例较高,约为 20%,因此制氢装置 CO₂ 回收与利用对炼油厂的碳减排具有重要意义^[3]。

Aspen Hysys 流程模拟软件是模拟复杂化工过

程的重要工具,具有操作简单、模拟精确等优点,广泛应用于石油开采、石油化工、天然气加工等领域^[4-5]。本文利用该软件对某炼厂制氢弛放气 CO₂ 捕集装置进行模拟,为优化装置操作参数提供指导,以达到降低装置能耗,提高经济效益的目的。

1 胺法捕集 CO₂ 工艺流程

来自 PSA 制氢装置的弛放气从吸收塔底部进入吸收塔,在吸收塔内与从吸收塔上部进入的贫胺液进行逆流接触,气体中的 CO₂ 被溶液吸收并从塔底流出,净化后的弛放气送至转化炉参与燃烧。从吸收塔

* 基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0603300)资助。

刘岱,2017年毕业于大连理工大学工业催化专业,博士,现在中国昆仑工程有限公司从事二氧化碳捕集、废气治理等技术的工程设计和科研工作。
通信地址:北京市海淀区增光路 21 号,100037。E-mail:liudai@cnpcc.com.cn。

底部流出的富含 CO₂ 的富胺液经泵送至贫富胺液换热器与来自解吸塔底的热贫胺液换热后,温度升高到预定值,送至解吸塔。富胺液在解吸塔中进行胺液的再生,同时 CO₂ 从胺液中分离出来。解吸塔顶气相物流经塔顶冷却器冷却到设定温度后进入气液分离器,分离器底部液体经解吸塔顶回流泵送回解吸塔。

解吸塔塔底再生出来的贫胺液经解吸塔底泵送至贫富胺液换热器与来自吸收塔底的富胺液进行换热,温度降至预定值后,流至贫胺液冷却器进行冷却,温度冷却至设定值后,进入吸收塔顶部,进行吸收。工艺流程见图 1。

2 胺法捕集 CO₂ 工艺流程模拟模型建立

Aspen Hysys 自带的 Acid Gas-Chemical Solvents 物性包在模拟系统中严格的基于胺水化学吸收过程溶液的速率模型和分子热力学模型进行计算,并且可以进行补充单元操作(可弥补胺和水的损失)。本文选用 Acid Gas-Chemical Solvents 物性包,依据胺法

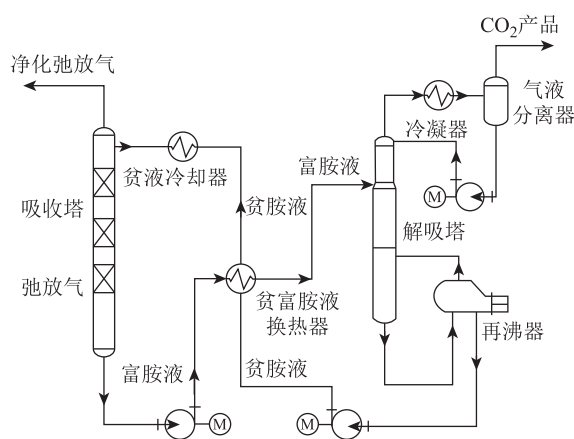


图 1 胺法捕集 CO₂ 工艺流程

捕集 CO₂ 工艺流程及某石化厂制氢装置弛放气组成数据,基于常用的低压蒸汽(0.3 MPa)作为解吸热源,搭建了吸收解吸稳态模拟 Aspen Hysys 模型,如图 2 所示,CO₂ 年捕集量 10 万 t,胺液为 MEA,制氢弛放气组成见表 1。

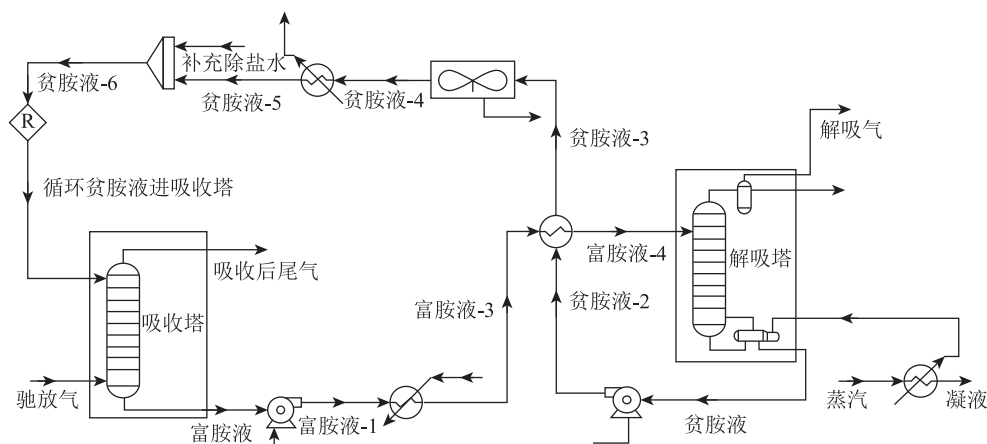


图 2 胺法捕集 CO₂ 工艺 HYSYS 模拟流程

表 1 制氢弛放气组成 %

组分	摩尔分数
H ₂	30~40
CH ₄	0~10
CO ₂	35~45
CO	10~20
N ₂	0~5

3 流程模拟分析及工艺参数优化

3.1 模拟数据分析

对模拟结果进行分析发现,现有解吸塔贫胺液 CO₂ 负载量为 0.3 时,CO₂ 解吸单耗为 2.2 t 水蒸气/t

CO₂,解吸塔中的 CO₂ 气相流量随塔板数变化的趋势如图 3 所示,可以看出从第三块塔板开始(进料板)

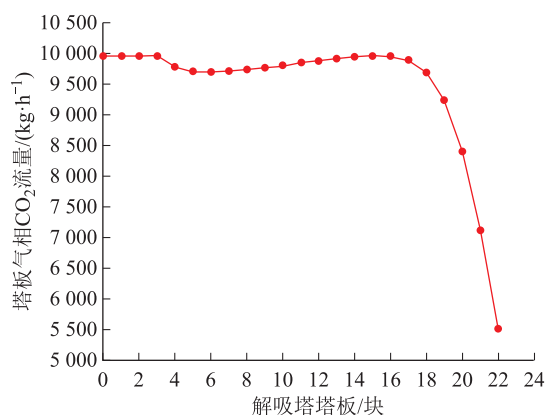


图 3 解吸塔板 CO₂ 气相流量

塔板上气相 CO_2 质量流量出现先降低后升高的现象,这说明在富胺液进料板附近的这些塔板处可能存在供热不足的情况,使得 CO_2 吸收-解吸反应更倾向于吸收条件,从而表现出 CO_2 流量降低的现象。

3.2 富胺液至解吸塔流量的影响

为了提高解吸塔塔板的利用率,并降低解吸能耗,首先考察了富胺液至解吸塔流量大小对解吸塔贫胺液 CO_2 负载量和 CO_2 解吸单耗的影响。富胺液至解吸塔流量对 CO_2 解吸单耗和贫胺液 CO_2 负载量的影响见图 4。

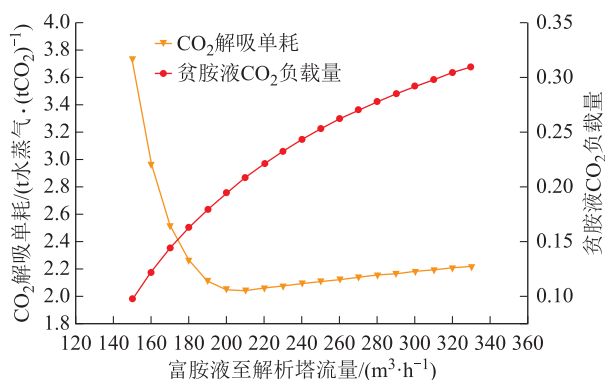


图 4 富胺液至解吸塔流量对 CO_2 解吸单耗和贫胺液 CO_2 负载量的影响

由图 4 可看出,富胺液至解吸塔的流量由 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ 增加至 $330 \text{ m}^3/\text{h}$ 过程中, CO_2 解吸单耗先降低后升高,贫胺液 CO_2 负载量则一直增加。流量为 $210 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, CO_2 解吸单耗最低,约为 2.05 t 水蒸气/ t CO_2 ,此时贫胺液 CO_2 负载量约为 0.21 。

3.3 贫胺液 CO_2 负载量的影响

考察了贫胺液 CO_2 负载量对 CO_2 解吸单耗和富胺液至解吸塔流量的影响,结果如图 5 所示。可以看出,随着贫胺液 CO_2 负载量的增大, CO_2 解吸单耗呈先减少后增加趋势,富胺液至解吸塔流量则一直增大。贫胺液 CO_2 负载量为 0.20 时, CO_2 解吸单耗最小,为 2.04 t 水蒸气/ t CO_2 ,此时对应的富胺液至解吸塔的流量为 $206 \text{ m}^3/\text{h}$ 。此结果与图 4 的分析结果一致,再次说明解吸过程贫胺液 CO_2 负载量为 0.20 ,富胺液至解吸塔的流量为 $206 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右时, CO_2 解吸单耗最小,为 2.04 t 水蒸气/ t CO_2 。

选取以上两个优化步骤得到的工艺操作条件,即富胺液至解吸塔的流量为 $206 \text{ m}^3/\text{h}$,贫胺液 CO_2 负载量约为 0.2 ,结果发现解吸塔中的 CO_2 气相流量随塔板块数变化的趋势如图 6 所示。由图 6 可以看出,塔板上气相 CO_2 质量流量一直降低,这说明工艺条

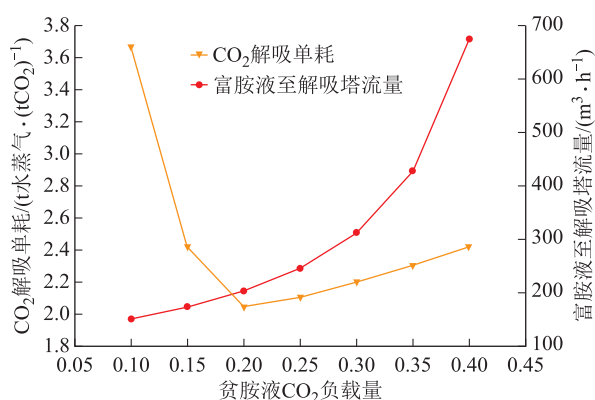


图 5 贫胺液 CO_2 负载量对 CO_2 解吸单耗和富胺液至解吸塔流量的影响

件优化后这些塔板可以被完全利用,此条件下的 CO_2 解吸单耗也是最低的,为 2.04 t 水蒸气/ t CO_2 。

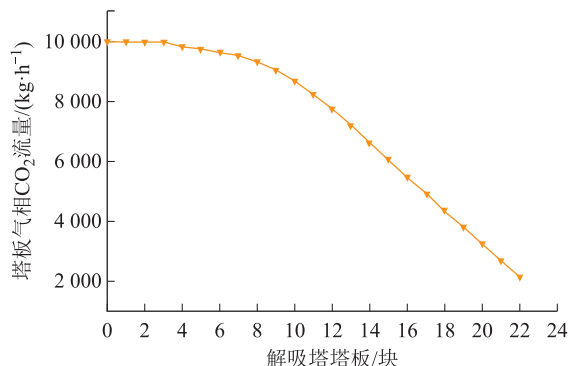


图 6 优化后解吸塔板 CO_2 气相流量

3.4 富胺液进解吸塔温度的影响

考察了富胺液进解吸塔温度对 CO_2 解吸单耗的影响(见图 7),发现随着富胺液进解吸塔温度由 85°C 提高至 105°C , CO_2 解吸单耗由 2.18 t 水蒸气/ t CO_2 降至 2.0 t 水蒸气/ t CO_2 。这是因为随着富胺液温度的提高, CO_2 从胺液中解吸的传质速率随之增加, CO_2 解吸所需要的热量也减少,从而降低了 CO_2 解吸单耗。

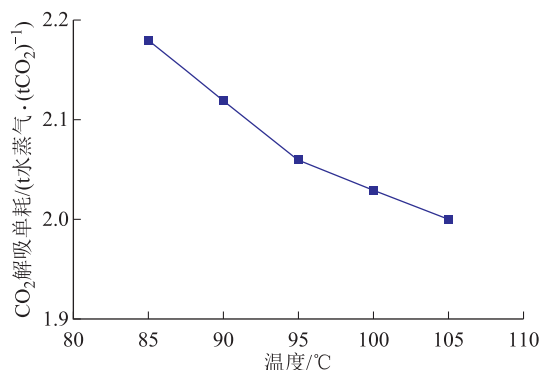


图 7 富胺液进解吸塔温度对 CO_2 解吸单耗的影响

3.5 解吸压力的影响

解吸压力是富胺液再生过程的关键参数,考察了解吸压力对 CO₂ 解吸单耗的影响(见图 8),发现随着解吸压力的增大,CO₂ 解吸单耗逐渐减小,解吸压力提高至 130 kPa 时,CO₂ 解吸单耗为 2.07 t 水蒸气/t CO₂。这可能因为解吸压力越高,整个解吸塔的平均温度也越高^[6],CO₂ 更容易解吸,因此所需要的热负荷也减少,从而使 CO₂ 解吸单耗降低。

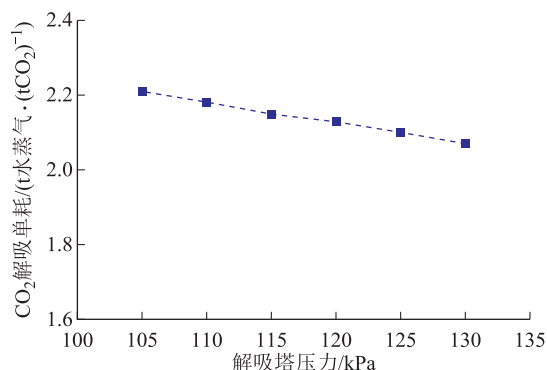


图 8 解吸压力对 CO₂ 解吸单耗的影响

4 结 论

1)胺液循环量及解吸系统贫胺液 CO₂ 负载量过高或者过低均会使解吸塔塔板利用率降低及 CO₂ 解吸单耗增大,贫胺液 CO₂ 负载量约为 0.20,富胺液至解吸塔的流量约为 206 m³/h 时,CO₂ 解吸单耗最小约为 2.04 t 水蒸气/t CO₂。

2)提高富胺液进解吸塔温度有利于降低 CO₂ 解吸单耗,富胺液进解吸塔温度为 105℃时,CO₂ 解吸单耗可降至 2.0 t 水蒸气/t CO₂。

3)提高解吸压力有利于降低 CO₂ 解吸单耗,解吸压力提高至 130 kPa 时,CO₂ 解吸单耗为 2.07 t 水蒸气/t CO₂。

参 考 文 献

- [1] BUTT T E, GIDDINGS R D, JONES K G. Environmental sustainability and climate change mitigation-CCS technology, better having it than not having it at all[J]. Environmental progress & sustainable energy, 2012, 31(4):642-649.
- [2] 刘岱. 氧化铜基脱硫剂低温脱硫与再生性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2017:1-123.
- [3] 李煜, 李慧, 石津铭. 制氢弛放气中 CO₂ 的捕集与分离[J]. 油气田环境保护, 2015, 25(6):53-55.
- [4] 李博鑫. Aspen Hysys 用于单乙醇胺液(MEA)捕集二氧化碳装置工程设计及优化[J]. 资源节约与环保, 2016(9):200.
- [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):54-60.
- [6] 李青, 余云松, 姜钧, 等. 一种改进的二氧化碳吸收减排法[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(11):1413-1417.

(收稿日期 2021-03-19)

(编辑 王蕊)

(上接第 18 页)

4 结 论

1)油田场站 VOCs 主要污染来源为敞开液面、设备泄漏、储罐损失、加热炉燃烧气。

2)对场站内各区域点位的 NMHC 监测和 VOCs 组分进行分析,结果表明造成场站内大气 VOCs 的主要区域为干化池区域、净化罐区域,产生的 VOCs 组分主要为高浓度的烷烃类化合物。

3)油田开采过程中 VOCs 的烷烃类化合物中浓度最高的为正丁烷、丙烷,其次是异戊烷、正戊烷、异丁烷等化合物。

4)通过对油田场站各生产区域环境空气中 VOCs 的监测分析,了解了其主要来源与成分,对于后期开展收集治理技术研究、制定管控措施与方案,提供了基础数据支持,对改善油区环境空气质量提供了一定

的技术依据。

参 考 文 献

- [1] 车均, 姜宗林. 工业源挥发性有机化合物减排与控制的研究[J]. 环境科学与管理, 2014(3):73-75.
- [2] 尚筱洁. 大气中挥发性有机化合物与氮氧化物的反应研究[D]. 兰州:兰州大学, 2013:16-22.
- [3] 耿以军. 城市大气挥发性有机化合物 VOCs 综合治理论述[J]. 资源节约与环保, 2015(7):12-14.
- [4] 曹强强, 王红梅, 温立宪, 等. 鄂尔多斯盆地某油田挥发性有机物排放特征[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(6):46-49.
- [5] 黄浩. 探究大气污染治理存在的问题及解决办法[J]. 资源节约与环保, 2015(7):45-47.

(收稿日期 2021-06-24)

(编辑 王蕊)