

DOI: 10.19666/j.rlfed.202304052

离子液体捕集火电厂烟气 CO₂ 模拟与分析

刘逸芸¹, 刘向阳², 贾林权¹, 牛国平¹, 蒙毅¹, 谭增强¹

(1. 西安西热锅炉环保工程有限公司, 陕西 西安 710054;
2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

[摘要] CO₂ 捕集过程的高能耗限制了减排技术的应用, 开发新型高效的捕集介质是降低能耗、推广减排技术的关键。利用实验数据对离子液体[hmim][Tf₂N]的物性以及[hmim][Tf₂N]-CO₂气液相平衡进行建模, 搭建了物理吸收 CO₂ 的燃煤电厂脱碳工艺流程模型。结果显示, 填料高度和吸收压力的提高对 CO₂ 吸收有利, 贫液进料温度会影响 CO₂ 溶解度和离子液体黏度, 使 CO₂ 脱除率先上升后下降。综上, 选取吸收塔填料高度为 20 m、吸收压力为 4.0 MPa、贫液进料温度 50 °C 为最优操作条件。为了降低能耗, 再生过程中采取变压方式, 将高压富液减压至 0.1 MPa 实现 CO₂ 分离和离子液体再生, 几乎没有介质损耗。对系统的能耗分析表明, 多级压缩机在系统中能耗最高, 吸收压力对系统能耗和成本影响最大, 4.0 MPa 吸收压力下系统经济性较高。在优选条件下, CO₂ 捕集能耗为 2.21 GJ/t, 相比传统乙醇胺脱碳系统更加节能。

[关键词] 离子液体; CO₂ 捕集; 物理吸收; 燃煤电厂

[引用本文格式] 刘逸芸, 刘向阳, 贾林权, 等. 离子液体捕集火电厂烟气 CO₂ 模拟与分析[J]. 热力发电, 2023, 52(12): 115-123. LIU Yiyun, LIU Xiangyang, JIA Linqun, et al. Simulation analysis of CO₂ capture at coal-fired power plant with ionic liquids[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(12): 115-123.

Simulation analysis of CO₂ capture at coal-fired power plant with ionic liquids

LIU Yiyun¹, LIU Xiangyang², JIA Linqun¹, NIU Guoping¹, MENG Yi¹, TAN Zengqiang¹

(1. Xi'an Xi Re Boiler Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The CO₂ capture process using ionic liquids (ILs) in the coal-fired power plant is simulated, in which the physical properties of ILs and ILs-CO₂ phase equilibria are modelled based on experimental data. Analysis shows that the increase of packed height and absorption pressure is beneficial for CO₂ absorption, while the inlet temperature has the dual effect as it influences both the ILs viscosity and CO₂ solubility. The optimum condition is determined with 20 m packed height, 4 MPa absorption pressure and 50 °C inlet temperature. The regeneration process is more energy efficient with pressure swing method, in which the pressure of ILs-CO₂ stream is reduced to 0.1 MPa with almost no ILs loss. Energy consumption and cost analysis shows that the multistage compressor is the most energy-intensive unit, and the absorption pressure has the largest effect on the system with 4 MPa the optimum parameter. With the optimum condition, the energy consumption of the process is 2.21 GJ/t, which is more energy-efficient than the conventional carbon capture system using monoethanolamine.

Key words: ionic liquids; CO₂ capture; physical absorption; coal-fired power plant

我国“富煤、贫油、少气”的能源格局, 决定了煤炭在一段时间内仍将占据中国能源消费的主导地位^[1]。截至 2020 年年底, 全国口径煤电装机容量

量占总装机容量的 49.1%。燃煤电厂 CO₂ 排放占全国总排放量的 40%~50%, 是我国最大的 CO₂ 排放单一来源, 也是减排 CO₂ 最值得关注的领域。

收稿日期: 2023-04-26 网络首发日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51976072); 中国华能集团有限公司总部科技项目“基础能源科技研究专项”(HNKJ20-H50)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (51976072); Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ20-H50)

第一作者简介: 刘逸芸(1995), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为环保技术, liuyiyun@tpri.com.cn。

CO₂ 的捕集与封存 (CCS) 技术可以将燃煤电厂产生的 CO₂ 收集并储存起来, 被认为是减少温室气体排放的有效手段^[2-4]。目前, 燃煤电厂中主流的 CO₂ 的捕集工艺可以分为燃烧前捕集、富氧燃烧捕集和燃烧后捕集 3 类^[5-6]。其中, 以乙醇胺等烷基醇胺作为捕集介质的燃烧后捕集方法是目前应用最广的减排工艺^[7-9]。该技术通过传统燃煤电厂的尾气处理系统中加入 CO₂ 捕集装置, 对烟气中的 CO₂ 进行吸收^[10]。这种技术路线原理简单, 对现有电站继承性好。但是, 由于燃煤电厂尾气中的 CO₂ 体积分数低 (10%~20%), 且体系成分复杂, 导致醇胺法的设备体系庞大, 能耗高, 减排成本高昂^[8,11], 还存在溶剂损失大、设备腐蚀严重、容易造成二次污染等缺陷。因此, 开发新型的捕集介质是推广 CCS 技术、实现 CO₂ 减排的关键^[12-14]。

近年来, 由有机阴阳离子组成的盐类化合物离子液体 (ionic liquid, ILs) 作为一种潜在 CO₂ 捕集介质, 受到了广泛关注^[15-17]。离子液体可以有效溶解 CO₂, 并具有不挥发性、可设计性和高选择性等特点^[16], 从而降低捕集过程的能耗和环境污染。传统离子液体可以直接通过物理溶解作用在高压低温下吸收 CO₂, 再通过减压闪蒸实现溶剂再生^[15]。咪唑基离子 [C_nmim] 是研究最为广泛的离子液体阳离子之一^[18]。研究表明, 咪唑基离子中正电荷分散在不饱和环中, 可以和 CO₂ 形成加合物以促进 CO₂ 溶解^[19]。多项研究利用含咪唑基阳离子的离子液体作为碳捕集的溶剂^[20-21], 其在后续的 CO₂ 转化中也有不俗的表现^[22-23]。在比较阴离子对离子液体性质影响的研究中, 大多也以咪唑基离子作为阳离子^[6]。其中, 三氟甲磺酰亚胺阴离子 [Tf₂N] 与 CO₂ 具有更高的亲和性^[24-26]。在含有 [Tf₂N] 阴离子的离子液体中, CO₂ 溶解度更高、选择性更好, 在捕集过程中不容易吸收 N₂ 和 H₂O^[27]。这类离子液体相较含有其他阴离子的离子液体来说黏度更小 (黏度由低到高为 [Tf₂N] < [CF₃SO₃] < [BF₄] < [PF₆])^[16], 且普遍热稳定性高, 熔点低, 是作为 CO₂ 捕集介质的优秀候选溶剂^[26-28]。

现有的研究大多通过实验室研究^[29-30]或理论计算^[31-33]对于各种离子液体的物理性质以及包括 CO₂ 等气体在离子液体中的溶解度进行探究, 但对于离子液体捕集 CO₂ 的全过程研究不足。离子液体 1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 ([hmim][Tf₂N]), 图 1) 是国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 选取建立热物性数据库的标准参考流体, 因此本文选取

[hmim][Tf₂N] 作为研究对象来模拟离子液体对火电厂烟气 CO₂ 的捕集过程。在对 [hmim][Tf₂N] 的物理性质进行建模的基础上, 通过数值计算对 [hmim][Tf₂N] 捕集 CO₂ 的物理吸收过程进行模拟优化, 分析影响碳捕集能耗的关键因素, 以期推动离子液体作为 CO₂ 捕集介质的工业应用。

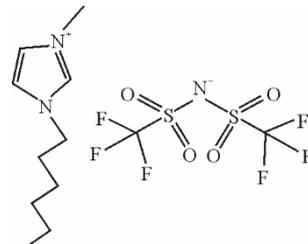


图 1 离子液体 1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺 [hmim][Tf₂N] 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the ionic liquid [hmim][Tf₂N]

1 模型搭建

1.1 [hmim][Tf₂N] 物性建模

为了模拟 [hmim][Tf₂N] 捕集 CO₂ 过程, 利用实验数据对 [hmim][Tf₂N] 的物性进行了建模。其中, Ren 等人^[34]利用基团贡献法估算给出了 [hmim][Tf₂N] 的临界压力 p_c 、临界温度 T_c 和偏心因子 ω , 而通过 Valderrama 等人^[35]给出的关联式可以估算出 [hmim][Tf₂N] 的临界体积 V_c 和压缩系数 Z_c (表 1), 与实验值的平均偏差为 1.6%。

表 1 [hmim][Tf₂N] 的临界性质
Tab.1 Critical properties of [hmim][Tf₂N]

项目	数值
临界压力 p_c /MPa	1.611
临界温度 T_c /K	815
偏心因子 ω	0.855 6
临界体积 V_c /(m ³ ·mol ⁻¹)	1.104 4
压缩系数 Z_c	0.262 6

包括密度、表面张力、热容、蒸汽压力、黏度在内的 5 种温度相关的基础性质可以由式(1)~式(5)来进行关联, 通过对常压下的实验数据进行拟合得到相应的关联式。[hmim][Tf₂N] 在不同温度下的密度采用根据美国材料实验协会的标准方法 D7042—04 测量得到的数据^[36], 标准偏差为 0.03 kg/m³, 并通过式(1)进行拟合。

$$\rho = \frac{1\,000M_w}{C_1 + C_2T + C_3T^2} \quad (1)$$

不同温度下的表面张力采用 Wilhelmy 板法测量得到的数据^[37], 标准偏差为 0.039 mN/m, 并通过

式(2)进行拟合。

$$\sigma = C_1 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{C_2 + C_3 \frac{T}{T_c}} \quad (2)$$

不同温度下的热容采用绝热量热计测量得到的数据^[38], 标准偏差为 0.24 J/(mol·K), 并通过式(3)进行拟合。

$$c_p = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 \quad (3)$$

不同温度下的蒸汽压力采用 Knudsen 隙透法测量得到的数据^[39], 标准偏差小于 0.67 mPa, 并通过式(4)进行拟合。

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} \quad (4)$$

不同温度下的黏度也采用根据美国材料实验协会的标准方法 D7042—04 测量得到的数据^[36], 测量偏差在 0.002 6~2.900 0 mPa·s 内随温度降低而增大, 并通过式(5)进行拟合。

$$\ln \eta = C_1 + C_2 / T + C_3 / T^2 \quad (5)$$

式中: ρ 为密度, kg/m³; M_w 为[hmim][Tf₂N]摩尔质量, g/mol; σ 为表面张力, mN/m; T_c 为[hmim][Tf₂N]的临界温度, K; c_p 为热容, J/(mol·K); p 为蒸汽压力, Pa; η 为黏度, mPa·s; T 为温度, K; C_1 、 C_2 和 C_3 为方程的系数, 其拟合结果见表 2。

表 2 [hmim][Tf₂N]基础性质的拟合参数
Tab.2 Fitting parameters of [hmim][Tf₂N] basic properties

变量	C ₁	C ₂	C ₃
密度 ρ	320.9	0.206 4	1.339×10 ⁻⁴
表面张力 σ	52.30	1.420	-0.849 1
热容 c_p	-4.583×10 ⁻²	1.004×10 ⁻⁴	-8.191×10 ⁻⁸
蒸汽压力 p	28.32	-14 849	0
黏度 η	-7.326	0	1.238×10 ⁻⁸

图 2 为离子液体[hmim][Tf₂N]的密度、表面张力、热容、蒸汽压力和黏度实验值与模拟值对比。由图 2 可知, 所选函数对密度、表面张力、热容、蒸汽压力和黏度数据的拟合精度 R^2 分别为 0.999 9、0.998 9、0.999 9、0.999 9 和 0.995 5, 可以很好地与实验数据相关联, 并为过程模拟提供准确的性质估算。

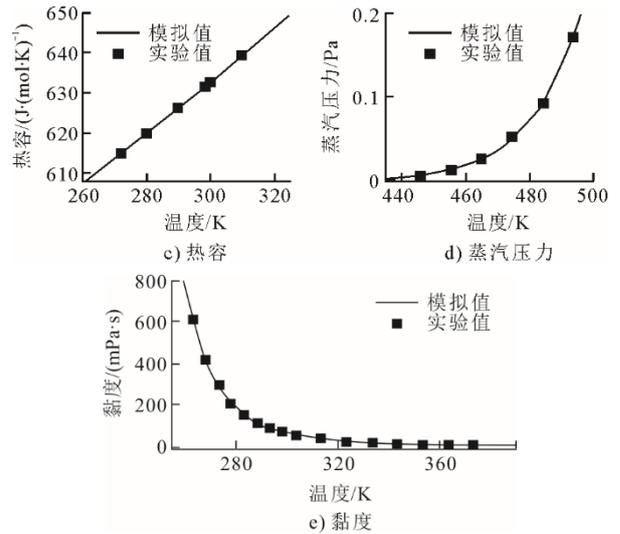
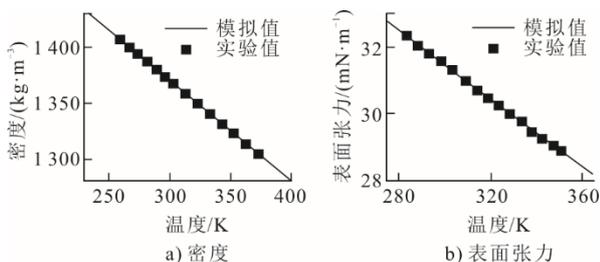


图 2 离子液体[hmim][Tf₂N]的密度、表面张力、热容、蒸汽压力和黏度实验值与模拟值对比

Fig.2 The experimental and simulated density, surface tension, heat capacity, vapor pressure and viscosity of [hmim][Tf₂N]

1.2 [hmim][Tf₂N]-CO₂ 相平衡

采用 Peng-Robinson (PR) 状态方程拟合了 [hmim][Tf₂N]-CO₂ 体系气液相平衡数据, 对捕集过程进行模拟^[40-41]。PR 方程形式简单易于计算, 适用于各种压力下的平衡计算, 尤其是可以较好地计算高压下的相平衡, 常被用于模拟气体在离子液体中的溶解相平衡^[42-43]。由于离子液体分子量大, 其分子间作用力较强, 因此在标准的 PR 方程中引入了 Boston-Mathias (BM) α 函数和不对称混合规则, 从而实现对极性非理想体系的模拟^[44-45]。PR-BM 模型的状态方程可以写成以下形式:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (6)$$

式中: V_m 为摩尔体积; 参数 a 和 b 由式(7)、式(8)定义。

$$b = \sum x_i b_i \quad (7)$$

$$a = a_0 + a_1 \quad (8)$$

式中: a_0 代表标准二次混合规则项, 可以通过式(9)与二元交互作用常数 k_{ij} 相关联。而 k_{ij} 的值与温度有关, 可以进一步通过式(10)进行计算, 其中 $k_{ij}=k_{ji}$ 。 a_1 则代表非对称混合项, 用来更好地模拟高度非线性体系, 通过式(11)来计算。温度相关的 l_{ij} 通过式(12)来计算, 其中 $l_{ij} \neq l_{ji}$ 。

$$a_0 = \sum_n^i \sum_n^j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (9)$$

$$k_{ij} = k_0 + k_1 T + \frac{k_2}{T} \quad (10)$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j ((a_i a_j)^{1/2} l_{ij})^{1/3} \right)^3 \quad (11)$$

$$l_{ij} = l_0 + l_1 T + \frac{l_2}{T} \quad (12)$$

式中： a_i 和 b_i 为只与纯物质的临界性质有关的函数^[46]； k_0 、 k_1 、 k_2 以及 l_0 、 l_1 、 l_2 为[hmim][Tf₂N]与CO₂之间的二元交互作用系数，可通过对CO₂在[hmim][Tf₂N]的溶解度数据进行回归得到。

CO₂的溶解度采用Kumelan等人通过自制耐压容器测量得到的数据^[47]，拟合精度 R^2 为0.987 9，图3为[hmim][Tf₂N]-CO₂二元体系的压力-温度-组成(p - T - x)相图。对比图3中实验值和模拟结果可见，该模型对于[hmim][Tf₂N]-CO₂的气液相平衡的模拟与实验数据具有较高的一致性，可以用于对CO₂捕集过程的模拟。N₂和O₂在离子液体中的溶解度非常低，在常压下只有CO₂溶解度的1/30^[48]，因此在模拟中不考虑其影响。

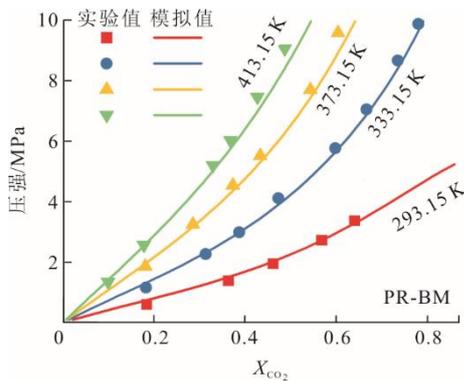


图3 [hmim][Tf₂N]-CO₂二元体系的 p - T - x 相图

Fig.3 p - T - x diagram for [hmim][Tf₂N]-CO₂ binary system

1.3 捕集过程模拟

模拟搭建了以离子液体[hmim][Tf₂N]作为捕集介质的燃煤电厂烟气脱碳的工艺流程，具体如图4所示。CO₂的物理吸收过程通常包括用于烟气中CO₂吸收的吸收单元以及用于再生捕集介质的再生单元2部分。模拟采用国内燃煤电厂经过脱硝脱硫除尘后的烟气情况，温度为50℃，压力为0.1 MPa，烟气组成中N₂:CO₂:O₂的摩尔比为80:14:6。烟气在进入吸收单元之前，首先需要加压来提高吸收效率。多级压缩机之间设置间冷器，将高温高压烟气冷却并分离出水分，压缩之后的烟气可以认为没有水分。

以CO₂捕集量1万t/a为目标，设定进入吸收塔的烟气情况，具体见表3。

考虑捕集介质循环利用，离子液体进料含有99%的[hmim][Tf₂N]。填料吸收塔中烟气和离子液体形成

逆流。脱碳后的烟气从顶部排出，而[hmim][Tf₂N]-CO₂富液从塔底流出进入再生单元。吸收塔采用考虑传质动力学的速率模型，以获得更精确的模拟结果。初始设置操作压力为3 MPa，填料高度为20 m，塔径为1.77 m，以使液泛率在80%以下。气液两相传质系数和相界面由Onda等人^[49]总结的关系式估算：

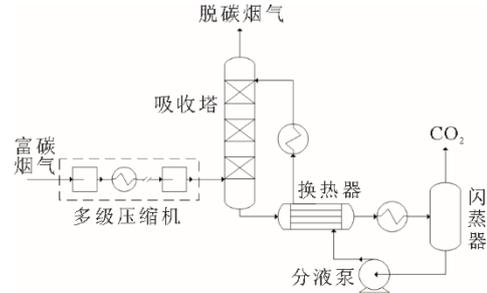


图4 [hmim][Tf₂N]物理吸收CO₂的捕集工艺流程
Fig.4 Flow diagram of CO₂ absorption with [hmim][Tf₂N]

表3 吸收塔初始进料情况

Tab.3 Initial specification of absorber inlet streams

项目	烟气	捕集介质
温度/℃	50	50
压力/MPa	3.0	3.0
总流量/(kmol·h ⁻¹)	245	500
CO ₂ 摩尔分数/%	14	1
N ₂ 摩尔分数/%	80	
O ₂ 摩尔分数/%	6	
[hmim][Tf ₂ N]摩尔分数/%		99

$$k_L = 0.051 (Re'_L)^{2/3} Sc_L^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \left(\frac{\eta_L g}{\rho_L} \right)^{1/3}$$

$$k_V = C Re_V^{0.7} Sc_V^{1/3} a_p D_V (a_p d_p)^{-2} \quad (13)$$

$$a_1 = a_p A_t h_p \left(1 - \exp(-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2}) \right)$$

式中： k_L 、 k_V 分别为液体和气体的二元传质系数； a_1 为传质相界面； Re_L 和 Re_V 分别为液体和气体的雷诺数； Re'_L 为液体基于湿表面积的雷诺数； Sc_L 和 Sc_V 分别为液体和气体的施密特数； Fr_L 和 We_L 分别为液体的弗劳德数和韦伯数； η_L 、 ρ_L 和 σ 分别为液体的黏度、密度和表面张力； D_V 为气体的扩散率； a_p 、 d_p 、 h_p 和 σ_c 为填料的比表面积、尺寸、高度和临界表面张力； A_t 为填料塔的截面积； g 为重力常数；在 $d_p < 0.015$ m时常数 C 取2.00，反之 C 取5.23。

吸收塔是捕集过程中的关键设备，因此在以上参数的基础上分析研究了吸收塔的填料高度（10~30 m）、操作压力（1.0~6.0 MPa）、贫液进料温度（20~100℃）对吸收效率的影响，以及在相应条件下达到90% CO₂脱除率所需要的液体流量。CO₂脱除率的定义为：

$$T_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{x_{\text{T,CO}_2}}{x_{\text{F,CO}_2}} \quad (14)$$

式中： T_{CO_2} 为 CO₂ 脱除率； $x_{\text{T,CO}_2}$ 和 $x_{\text{F,CO}_2}$ 分别为脱碳烟气和富碳烟气中 CO₂ 体积分数。

再生单元中，[hmim][Tf₂N]-CO₂ 富液与贫液进行换热之后进入闪蒸器再生，目标为离子液体纯度达到 99%。再生之后的贫液经由贫液泵重新加压，冷却后泵入吸收塔中循环利用。在模拟分析中，探究了变压和变温对于再生能耗和介质损耗的影响。

离子液体捕集过程的关键在于变压过程的压力调节，因此进一步分析了吸收压力对系统能耗的影响。系统能耗涵盖多级压缩机、贫液泵和闪蒸罐的能耗，前二者分别考虑烟气压缩后的焓变以及贫液加压后获得的能量（泵效率 75%），后者考虑变温过程中流股的升温显热、相变潜热和解吸热。

2 捕集系统优化

2.1 吸收过程优化

吸收塔填料高度的增加可以增大气液两相的接触，从而提高整体的吸收效率，但另一方面会增加塔的建设成本。在贫液流量为 500 kmol/h 时，探究了填料高度对 CO₂ 吸收的影响，结果如图 5 所示。

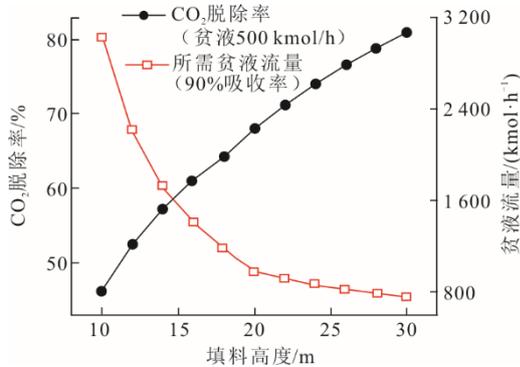


图 5 填料高度在贫液流量 500 kmol/h 下对 CO₂ 脱除率的影响以及达到 90% CO₂ 脱除率所需要的贫液流量

Fig.5 Effect of packed height on the CO₂ absorption efficiency with 500 kmol/h ILs flow and the ILs flow needed to reach 90% CO₂ absorption

由图 5 可见，随着填料高度由 10 m 增加到 30 m，CO₂ 脱除率从 46% 提高到 81%，但并未实现 90% 的脱除率要求。因此，进一步研究了在不同填料高度下，达到 90% CO₂ 脱除率所需要的贫液流量。由图 5 还可见，随着填料高度的增加，所需贫液流量逐渐下降。填料高度为 10 m 时需要 3 026 kmol/h 的贫液才能实现 90% 的 CO₂ 脱除率；而填料高度为 30 m 时，只需要 754 kmol/h 的贫液；此外，当填料高度达到

20 m 以上时，继续增加填料所能减少的贫液流量有限。考虑塔顶和塔釜需要预留一定设计高度，而塔高超过 30 m 时会极大增加设备的建设投资，因此 20 m 左右是 CO₂ 吸收塔较优的填料高度。

离子液体[hmim][Tf₂N]对 CO₂ 的吸收是物理吸收过程，提高操作压力可以增大 CO₂ 的溶解度，从而提高传质驱动力和 CO₂ 脱除率。在贫液流量 500 kmol/h 下，吸收压力对 CO₂ 脱除率的影响如图 6 所示。由图 6 可见，在贫液流量为 500 kmol/h 时，随着操作压力由 1.0 MPa 提高到 6.0 MPa，CO₂ 的脱除率从 26% 提高到 98%。通过求导可知，当操作压力提高到 4.5 MPa 以上时，CO₂ 脱除率随着压力提高的变化幅度减小。进一步探究在不同操作压力下，达到 90% CO₂ 脱除率所需要的贫液流量。结果显示：在 1.0 MPa 操作压力下需要 4 034 kmol/h 贫液以达到 90% 脱除率；而在 6.0 MPa 操作压力下，只需要 318 kmol/h 贫液，所需贫液流量降低了 12.7 倍，说明操作压力对于 CO₂ 吸收效率具有显著影响。此外，通过求导可知当操作压力达到 4.0 MPa 以上时，贫液流量减小的幅度变缓。提高操作压力需要将进料物流加压到更高压力，增加压缩机和贫液泵的能耗。综合考虑选取 4.0 MPa 为较优的吸收压力。

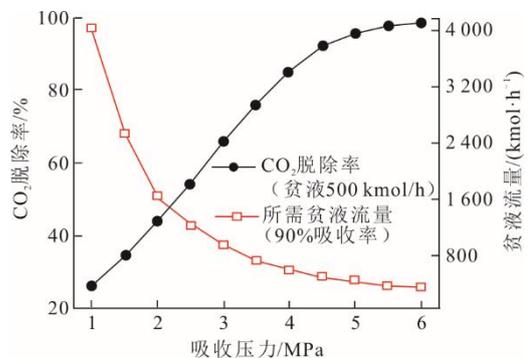


图 6 吸收压力在贫液流量 500 kmol/h 下对 CO₂ 脱除率的影响以及达到 90% CO₂ 脱除率所需要的贫液流量

Fig.6 Effect of absorber pressure on the CO₂ absorption efficiency with 500 kmol/h ILs flow (solid) and the ILs flow rate needed to reach 90% CO₂ absorption

温度也是影响 CO₂ 脱除率的重要因素。由图 3 可知，随着温度的升高，CO₂ 溶解度逐渐减小，吸收塔中传质驱动力也逐渐减小。吸收塔内的温度主要受到离子液体贫液的温度影响，因此可以通过改变贫液的进料温度来调控塔内的操作温度，探究在 20~100 °C 下 CO₂ 脱除率的变化情况，结果如图 7 所示。根据溶解度变化，CO₂ 脱除率应该随着温度上升而降低。然而一方面，若采用考虑传质动力学的速率模型计算，CO₂ 脱除率在 20~50 °C 内随温度上

升而提高,在 50~100 °C 内则随温度上升而降低。另一方面,若采用不考虑传质过程的平衡模型来计算,则 CO₂ 脱除率在 20~100 °C 内都随温度上升而降低。这说明 CO₂ 的吸收过程在 20~50 °C 内主要受到传质速率的限制。

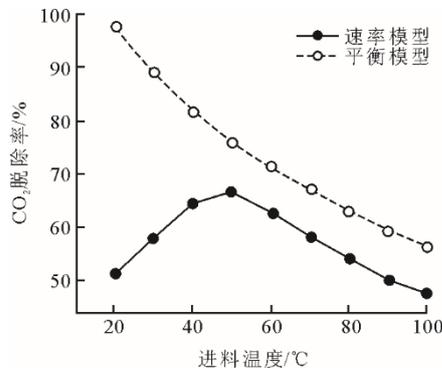


图 7 速率模式和平衡模式计算下贫液进料温度对 CO₂ 脱除率的影响

Fig.7 Effect of inlet temperature on the CO₂ absorption efficiency with rate-based or equilibrium calculation mode

离子液体的一大缺陷在于其高黏度,这往往导致离子液体-CO₂ 体系传质速率低,影响 CO₂ 的吸收。虽然 [hmim][Tf₂N] 在较低温度下对 CO₂ 溶解更好,但是高黏度使得吸收过程无法达到气液平衡状态,反而降低了 CO₂ 脱除率。在 20~50 °C,随着温度升高, [hmim][Tf₂N] 黏度下降,传质速率提高,从而 CO₂ 脱除率也逐渐提高。当温度达到 50 °C 以上时, [hmim][Tf₂N] 黏度已经足够小,传质速率对吸收过程的影响小于 CO₂ 溶解度的影响,CO₂ 脱除率开始随温度上升而下降。因此, [hmim][Tf₂N] 吸收 CO₂ 的最佳温度选取为 50 °C。此外,对比速率模型和平衡模型 2 种计算结果可以发现,即使在 50 °C 以上,速率模型的 CO₂ 脱除率总是小于平衡模型的脱除率,这说明传质过程仍然限制着 CO₂ 的吸收。

2.2 再生过程优化

再生过程可以通过变压和变温 2 种形式来实现。为了降低离子液体再生过程的能耗,并减小可能造成的捕集介质的损失,探究了变压和变温方式对离子液体再生过程的影响,结果如图 8 所示。吸收过程的填料高度、吸收压力和贫液进料温度采用 2.1 节优化后的参数。

由图 8 可知,随着再生压力的提高(与吸收过程的压力差减小),再生离子液体到 99% 纯度所需的温度显著提高。当再生压力为 0.1 MPa 时,只需要 45 °C 就可以再生得到 99% 纯度的离子液体。因

此在吸收塔操作温度为 50 °C 的情况下,可以得到离子液体纯度大于 99% 的贫液。再生压力从 0.1 MPa 提高到 0.4 MPa 的过程中,再生温度迅速上升至 370 °C。若继续提高再生压力,所需再生温度的提高幅度减小。当再生压力为 1.0 MPa 时,所需的再生温度达到 488 °C。

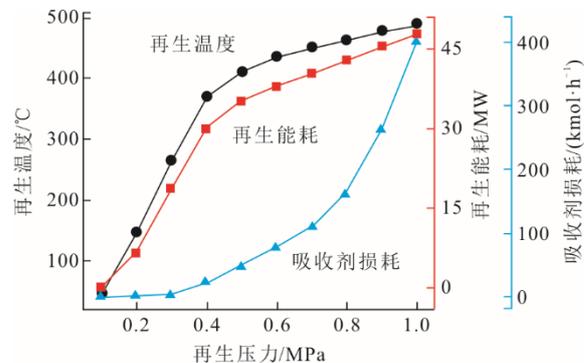


图 8 再生压力对再生温度、再生能耗和吸收剂损耗的影响
Fig.8 Effect of regeneration pressure on the regeneration temperature, regeneration energy consumption and ILs loss

再生能耗随再生压力的变化与再生温度的变化呈相同趋势,说明温度是影响再生能耗的主要因素。当再生压力为 0.1 MPa 时,由于所需再生温度很低,再生能耗只有 0.1 MW;当再生压力从 0.1 MPa 提高到 0.4 MPa,再生能耗迅速增加到 30 MW;继续提高再生压力到 1.0 MPa 时,能耗则达到 48 MW。虽然提高再生压力减小了与吸收过程的压力差,在一定程度上降低了贫液泵的能耗,但是需要将富液提高到更高的温度来实现离子液体的再生。由于离子液体 [hmim][Tf₂N] 热容比较高(图 2),通过变温来实现再生会造成更高的能量消耗。Xie 等人^[50]的研究也表明,通过变压来实现离子液体-CO₂ 体系再生的能耗要远低于变温过程,也低于同时变压变温再生过程的能耗。

此外,随着再生压力的提高,所需再生温度升高,离子液体的损耗也逐渐增大。当再生压力为 0.1 MPa 时,再生温度为 45 °C, [hmim][Tf₂N] 在再生过程中的损耗为 1.2×10^{-5} kmol/h,几乎可以看作没有损耗;当再生压力为 0.4 MPa 时,再生温度为 370 °C,离子液体损耗达到 20 kmol/h;当再生温度达到 400 °C 以上,开始接近 [hmim][Tf₂N] 的沸点(常压下 443 °C),导致其损耗显著增加;1.0 MPa 再生压力下损耗为 401 kmol/h,达到液体总量的 80%。由此可见,将高压富液减压至常压实现离子液体再生是更加经济节能的。

2.3 系统能耗优化

综合以上分析, 吸收过程选取填料高度 20 m、贫液进料温度 50 °C、吸收压力 4.0 MPa、再生过程选取变压方式、再生压力 0.1 MPa 为最优条件。在此基础上, 进一步分析了达到 90% CO₂ 脱除率时全过程的捕集能耗。离子液体[hmim][Tf₂N]主要通过变压物理方式捕集 CO₂, 吸收压力对于系统能耗的影响最大, 主要耗能单元是多级压缩机和贫液泵。其中, 多级压缩机的能耗为 0.72 MW, 占到了总能耗的 86%, 而贫液泵的能耗为 0.12 MW。

探究系统能耗随吸收压力的变化规律, 结果如图 9 所示。由图 9 可以发现, 当吸收压力从 1.0 MPa 提高到 6.0 MPa, 多级压缩机的能耗从 0.43 MW 增大到 0.81 MW, 而贫液泵的能耗则从 0.23 MW 减小到 0.08 MW。这是因为在本系统中烟气的处理量一定, 初始压力也一定, 因此多级压缩机的能耗取决于烟气进入吸收塔需要达到的压力。脱碳后的高压烟气可以通过透平机回收膨胀功, 从而回收部分电能。对于贫液泵来说, 随着吸收压力的提高, 达到 90% CO₂ 脱除率所需要的离子液体流量降低, 因此虽然贫液需要达到的压力提高, 但贫液泵的能耗却呈下降趋势。在工程应用中, 可以串联多个闪蒸罐逐级减压, 以降低后续 CO₂ 储存时再次加压的能耗。由于多级压缩机是系统中能耗最大的单元, 系统总能耗仍随吸收压力的提高而从 0.66 MW 增大到 0.89 MW; 而系统所需贫液流量随吸收压力的提高从 4 034 kmol/h 减小到 318 kmol/h, 吸收塔等设备的投资成本可以随之降低。在优选的 4.0 MPa 吸收压力下, 降低压力(到 1.0 MPa)最多只能减小不到 20% 的系统能耗, 而所需贫液流量却随压力的减小增加了 6.8 倍, 因此 4.0 MPa 吸收压力也是能耗较低的选择。

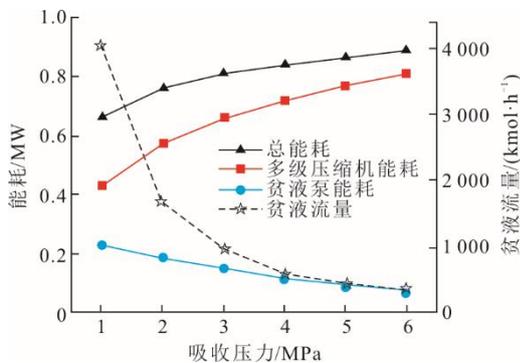


图 9 吸收压力对捕集过程能耗(多级压缩机、贫液泵和总能耗)以及贫液流量的影响

Fig.9 Effect of absorber pressure on the energy consumptions and ILs flow rate

在工程应用中, 需要综合考虑关键设备的投资成本以及系统能耗等带来的操作成本。随着操作压力的上升, 对除关键设备外其他相关设备的要求也会提高, 从而增加设备制造和系统维护的成本。这一点也应在经济性评估中予以考量, 从而选择最佳的 CO₂ 捕集条件。在本系统的优化条件下, CO₂ 捕集量为 1.36 t/h, 按照年运行 8 000 h 计算, 年捕集量为 1.09 万 t。系统总能耗为 1.20 MW, 即 CO₂ 捕集能耗为 3.17 GJ/t (以 CO₂ 计, 下同), 显著低于传统乙醇胺系统的捕集能耗 (3.50~4.97 GJ/t)^[9,50]。

3 结 论

通过对离子液体[hmim][Tf₂N]的物性以及 CO₂-[hmim][Tf₂N]气液相平衡进行模拟, 搭建了物理吸收 CO₂ 的燃煤电厂脱碳工艺流程, 主要结论如下。

1) 吸收过程中, 填料高度和吸收压力的增加有利于 CO₂ 吸收, 一定 CO₂ 脱除率下所需的贫液流量减小; 贫液进料温度的提高会降低 CO₂ 的溶解度, 但同时也降低了离子液体的黏度, CO₂ 脱除率随温度的提高先上升后下降。综合以上, 选取填料高度 20 m、吸收压力 4.0 MPa、贫液进料温度 50 °C 为最优操作条件。

2) 再生过程中, 随着再生压力的提高, 再生离子液体的所需温度显著升高, 这导致再生能耗和离子液体的损耗都急剧增加。因此, 再生过程通过变压方式, 将高压富液减压至 0.1 MPa 的能耗最低, 且几乎没有介质损耗。

3) 全系统能耗分析表明, 多级压缩机是能耗最高的单元, 吸收压力对于系统能耗的影响最大。吸收压力的提高会增加系统能耗, 但同时有利于减少液体循环量, 降低设备投资成本。在优选条件下, CO₂ 捕集能耗为 2.21 GJ/t, 相比传统乙醇胺脱碳系统更加节能。

4) 从模拟过程可以看出, 对离子液体捕集 CO₂ 过程的研究设计需要建立在对离子液体以及二元体系性质的准确测量之上。新开发的离子液体介质缺乏物性研究同时价格昂贵, 限制了其在捕集系统中的应用。此外, 离子液体在实际工业应用中的数据匮乏, 有必要开展工程试验来更好地评估离子液体体系在不同湿度、气体杂质、含尘等真实工况下的表现。

[参 考 文 献]

[1] 国家统计局, 中华人民共和国 2020 年国民经济和社会

- 发展统计公报[N]. 人民日报, 2021-03-01(010).
National Bureau of Statistics. People's Republic of China
Statistic Report of Domestic Economy and Social
Development 2020[N]. People's Daily, 2021-03-01(010).
- [2] YAN Y L, BORHANI T N, SUBRAVETI S G, et al. Harnessing the power of machine learning for carbon capture, utilisation, and storage (CCUS)-a state-of-the-art review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6122-6157.
- [3] JIANG K, ASHWORTH P. The development of carbon capture utilization and storage (CCUS) research in China: a bibliometric perspective[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 138: 110521.
- [4] 王栋. CO₂捕集与资源化利用技术研究进展[J]. *化工环保*, 2021, 41(4): 481-484.
WANG Dong. Research progresses of carbon dioxide capture and resource utilization technologies[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(4): 481-484.
- [5] MADEJSKI P, CHMIEL K, SUBRAMANIAN N, et al. Methods and techniques for CO₂ capture: review of potential solutions and applications in modern energy technologies[J]. *Energies*, 2022, 15(3): 887.
- [6] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062-1176.
- [7] HERRAIZ L, LUCQUIAUD M, CHALMERS H, et al. Sequential combustion in steam methane reformers for hydrogen and power production with CCUS in decarbonized industrial clusters[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 180.
- [8] MOSER P, WIECHERS G, SCHMIDT S, et al. Results of the 18-month test with MEA at the post-combustion capture pilot plant at niederaussem-new impetus to solvent management, emissions and dynamic behaviour[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 95: 102945.
- [9] 刘珍珍, 方梦祥, 夏芝香, 等. 基于高浓度 MEA 的 CO₂ 化学吸收工艺优化[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(11): 3666-3676.
LIU Zhenzhen, FANG Mengxiang, XIA Zhixiang, et al. Optimization of CO₂ chemical absorption process based on high concentration MEA[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(11): 3666-3676.
- [10] MOSAFFA A H, FARSHI L G. Novel post combustion CO₂ capture in the coal-fired power plant employing a transcritical CO₂ power generation and low temperature steam upgraded by an absorption heat transformer[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 207: 112542.
- [11] YE B, JIANG J J, ZHOU Y, et al. Technical and economic analysis of amine-based carbon capture and sequestration at coal-fired power plants[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 222: 476-487.
- [12] BENQUET C, KNARVIK A B N, GJERNES E, et al. First process results and operational experience with CESAR1 solvent at TCM with high capture rates (ALIGN-CCUS Project)[C]. *Proceedings of the 15th Greenhouse Gas Control Technologies Conference*, 2021: 15-18.
- [13] 王凤池, 刘飞, 赵瑞, 等. 基于 DEEA/MEA 两相吸收剂的 15 万 t/年烟气 CO₂ 捕集工艺模拟和技术经济分析[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(23): 8088-8097.
WANG Fengchi, LIU Fei, ZHAO Rui, et al. Process simulation and techno-economic analysis on 150 000 t/year CO₂ chemical absorption process from flue gas based on DEEA/MEA biphasic solvent[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(23): 8088-8097.
- [14] 叶叙, 张欢, 汪丽, 等. 新型高负载 CO₂ 吸收剂开发与中试研究[J]. *热力发电*, 2022, 51(5): 89-96.
YE Yi, ZHANG Huan, WANG Li, et al. Study of NICE absorbent in CO₂ capture process at coal-fired power plant[J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(5): 89-96.
- [15] LIAN S H, SONG C F, LIU Q L, et al. Recent advances in ionic liquids-based hybrid processes for CO₂ capture and utilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 281-295.
- [16] AGHAIE M, REZAEI N, ZENDEHBOUDI S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96: 502-525.
- [17] HOSPITAL-BENITO D, LEMUS J, MOYA C, et al. Process analysis overview of ionic liquids on CO₂ chemical capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124509.
- [18] SMITH K H, ASHKANANI H E, MORSI B I, et al. Physical solvents and techno-economic analysis for pre-combustion CO₂ capture: a review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, 118: 103694.
- [19] ZALEWSKI M, KRAWCZYK T, SIEWNIAK A, et al. Carbon dioxide capture using water-imidazolium ionic liquids-amines ternary systems[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 105: 103210.
- [20] ZHAI H B, RUBIN E S. Systems analysis of physical absorption of CO₂ in ionic liquids for pre-combustion carbon capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(8): 4996-5004.
- [21] LI N, QU R, HAN X Y, et al. The counterion effect of imidazolium-type poly(ionic liquid) brushes on carbon dioxide adsorption[J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(3): 281-288.
- [22] YANG D X, ZHU Q G, HAN B X. Electroreduction of CO₂ in ionic liquid-based electrolytes[J]. *The Innovation*, 2020, 1(1): 100016.
- [23] PAPASIZZA M, YANG X H, CHENG J, et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ in neat and water-containing imidazolium-based ionic liquids[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 23: 80-88.
- [24] ANTHONY J L, ANDERSON J L, MAGINN E J, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6366-6374.
- [25] MULDOON M J, AKI S N V K, ANDERSON J L, et al. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(30): 9001-9009.
- [26] NATH D, HENNI A. Solubility of carbon dioxide (CO₂) in four bis (trifluoromethyl-sulfonyl)imide ([Tf₂N]) based ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 524: 112757.
- [27] ELHENAWY S, KHRAISHEH M, ALMOMANI F, et al. Key applications and potential limitations of ionic liquid membranes in the gas separation process of CO₂, CH₄, N₂, H₂ or mixtures of these gases from various gas streams[J]. *Molecules*, 2020, 25(18): 4274.
- [28] YIM J H, SEO W W, LIM J S. CO₂ Solubility in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Tf₂N]) anion-based ionic liquids: [BVIM][Tf₂N], [P4441][Tf₂N], and [N4222][Tf₂N][J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2022, 67(1): 3-13.

- [29] MA C Y, LAAKSONEN A, LIU C, et al. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8685-8720.
- [30] WANG Y L, LI B, SARMAN S, et al. Microstructural and dynamical heterogeneities in ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(13): 5798-5877.
- [31] FERRO V R, MOYA C, MORENO D, et al. Enterprise ionic liquids database (ILUAM) for use in Aspen ONE programs suite with COSMO-based property methods[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(3): 980-989.
- [32] SONG Z, SHI H W, ZHANG X, et al. Prediction of CO₂ solubility in ionic liquids using machine learning methods[J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 223: 115752.
- [33] BEDROV D, PIQUEMAL J P, BORODIN O, et al. Molecular dynamics simulations of ionic liquids and electrolytes using polarizable force fields[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(13): 7940-7995.
- [34] REN W, SENSENICH B, SCURTO A M. High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO₂)+n-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(3): 305-311.
- [35] VALDERRAMA J O, ROJAS R E. Critical properties of ionic liquids. revisited[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(14): 6890-6900.
- [36] WIDEGREN J A, MAGEE J W. Density, viscosity, speed of sound, and electrolytic conductivity for the ionic liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and its mixtures with water[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(6): 2331-2338.
- [37] KLOMFAR J, SOUČKOVÁ M, PÁTEK J. Surface tension measurements with validated accuracy for four 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(3): 323-329.
- [38] SHIMIZU Y, OHTE Y, YAMAMURA Y, et al. Low-temperature heat capacity of room-temperature ionic liquid, 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(28): 13970-13975.
- [39] ZAITSAU D H, KABO G J, STRECHAN A A, et al. Experimental vapor pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(22): 7303-7306.
- [40] BASHA O M, KELLER M J, LUEBKE D R, et al. Development of a conceptual process for selective CO₂ capture from fuel gas streams using [hmim][Tf₂N] ionic liquid as a physical solvent[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(7): 3905-3917.
- [41] BAGCHI B, SATI S, SHILAPURAM V. Modeling solubility of CO₂/hydrocarbon gas in ionic liquid ([emim][FAP]) using Aspen Plus simulations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(22): 18106-18122.
- [42] GARCADIAGO A, MAZUMDER M, BEFORT B J, et al. Modeling and optimization of ionic liquid enabled extractive distillation of ternary azeotrope mixtures[J]. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2022, 49: 307-312.
- [43] HAIDER M B, JHA D, KUMAR R, et al. Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 92: 102839.
- [44] LI G, ZHOU D, XU Q Q, et al. Effect of different cosolvents on solubility of ILs [Emim]Ac, [Bmim][NTf₂] in scCO₂[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 284: 102-109.
- [45] LI G, ZHOU D, XU Q Q, et al. Solubility of ionic liquid [Bmim]Ac in supercritical CO₂ containing different cosolvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(5): 1596-1602.
- [46] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59-64.
- [47] KUMELAN J, PÉREZ-SALADO K Á, TUMA D, et al. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N][J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38(11): 1396-1401.
- [48] JACQUEMIN J, COSTA GOMES M F, HUSSON P, et al. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38(4): 490-502.
- [49] ONDA K, TAKEUCHI H, OKUMOTO Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1968, 1(1): 56-62.
- [50] XIE Y J, ZHANG Y Y, LU X H, et al. Energy consumption analysis for CO₂ separation using imidazolium-based ionic liquids[J]. *Applied Energy*, 2014, 136: 325-335.

(责任编辑 刘永强)