

# 一种液化分离二氧化碳净化工艺

刘杰\*, 孙美婷, 李玲

(中煤陕西榆林能源化工有限公司甲醇中心, 陕西榆林 719000)

**摘要:**提出了一种新的工艺气分离工艺,利用二氧化碳低温液化的特性,通过降温将二氧化碳进行液化分离。液化分离二氧化碳后的工艺气再进一步净化处理,优选与低温甲醇洗配套使用。二氧化碳液化分离技术可以降低低温甲醇洗设备尺寸、投资费用和运行费用,配套低温甲醇洗使用后较现行低温甲醇洗工艺具有明显优势。

**关键词:**二氧化碳;液化;低温甲醇洗;工艺对比

中图分类号:TQ546

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0206-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.045

## A purification process for liquefaction separation of carbon dioxide

LIU Jie\*, SUN Mei-ting, LI Ling

(Chinacoal Shaanxi Yulin Energy & Chemical Co., Ltd., Yulin 719000, China)

**Abstract:** This paper proposes a new separation technology for process gases, which liquefies carbon dioxide and separates it from process gases through cooling by means of the liquefaction characteristics of carbon dioxide at low temperature. The process gas after removing carbon dioxide by liquefaction is further purified, which is better to match with Rectisol unit. This process can help to reduce the facility size, investment cost and operation cost of Rectisol, which has obvious advantages over the existing Rectisol process.

**Key words:** carbon dioxide; liquefaction; Rectisol; comparison of technologies

以煤为原料的新型煤化工企业普遍采用低温甲醇洗工艺对工艺气进行净化处理,主要目的是脱除工艺气中的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S等气体。

煤气化所获得的工艺气中含有大量的二氧化碳,导致低温甲醇洗需要较大的设备和较大的循环量,增加了装置的建设费用和运行成本。由于二氧化碳在高压低温的工况下具有液化的特性,可以利用外界提供的冷量,将进入装置的工艺气通过降温的方式将二氧化碳液化分离。液化分离二氧化碳后的工艺气中还含有一定量的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S,需要进一步净化处理,以达到后续工段的要求。由于液态分离二氧化碳净化工艺需要在低温工况下进行,所有后续净化工艺与低温甲醇洗配合使用,可以结合2种工艺的优点,提高能量利用率,从而达到更好的使用效果。

本文将二氧化碳特性进行分析,介绍二氧化碳液化原理及液态分离二氧化碳的工艺,总结液化分离二氧化碳工艺与低温甲醇洗工艺配套使用,对净化装置工艺的影响和经济性分析。

## 1 二氧化碳液化原理

二氧化碳是空气中常见的一种气态化合物,由碳与氧完全反应生成,化学式为CO<sub>2</sub>。1个二氧化碳分子由1个碳原子与2个氧原子通过共价键构

成,常温下是一种无色无味气体,不能燃烧,密度比空气大,能溶于水,与水反应生成碳酸。气态二氧化碳在高压低温下可以变为固态,压缩后俗称为干冰。大气能使太阳短波辐射到达地面,但地表受热后向外放出的大量长波热辐射线却被大气中的二氧化碳吸收,所以二氧化碳被认为是加剧温室效应的主要来源。

纯二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的物性参数<sup>[1]</sup>见表1。

表1 纯二氧化碳的物性参数表

特性	数值
分子质量	44.01
临界压力/MPa	7.38
临界温度/°C	31.1
三相点压力/MPa	0.518
三相点温度/°C	-56.6
25°C, 0.1 MPa 溶解度/(g·L <sup>-1</sup> )	1.45
0°C, 0.1 MPa 溶解度/(kg·m <sup>-3</sup> )	1.98
临界点密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	467
0°C, 7 MPa 液相密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	995
0.1 MPa, 升华温度/°C	-79
气化潜热(0.1 MPa, 升华温度下)/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	571
凝固点的固体密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	1562
颜色	无色

收稿日期:2017-01-03;修回日期:2018-06-11

作者简介:刘杰(1984-),男,本科,工程师/技师,从事煤化工生产操作及理论研究工作,通讯联系人,liujie\_0106@126.com。

纯二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的相态图见图1<sup>[2]</sup>。

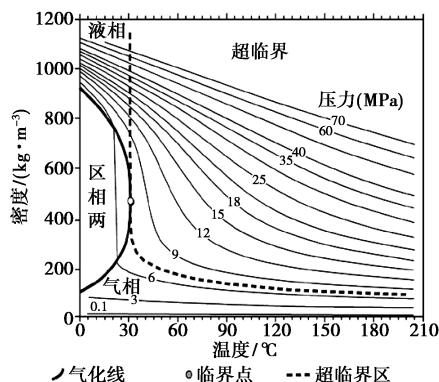


图1 纯二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的相态图

从表1和图1可以看出,纯CO<sub>2</sub>临界压力7.38 MPa;临界温度31.4°C;三相点压力0.52 MPa;三相点温度-56°C。在压力低于0.7 MPa,纯CO<sub>2</sub>一般为气、固项平衡,即不论温度为多大,不存在液相,只有气相和固相。

纯CO<sub>2</sub>相态可分为5个区域。

(1)超临界气体区域:压力高于7.385 MPa,温度高于31°C。超临界流体状态是指气体在高压下的分子形态变得和液体形态一样的紧密,具有很高的密度,但是却像气体一样容易流动。

(2)密相液态区域:压力高于7.385 MPa,温度低于31°C和高于-56.6°C。

(3)一般液态区域:压力低于7.385 MPa,温度低于31°C和高于-56.6°C。

(4)固态区域:温度低于-56.6°C。

(5)一般气态区域:温度高于-56.6°C。

## 2 液化分离二氧化碳工艺

根据二氧化碳的热力学性质可知,随着液体二氧化碳温度的降低,饱和蒸气压力亦随之减少。二氧化碳的温度越低,使之液化的压力将越小。将常压的CO<sub>2</sub>气体加压到一定的压力,在对应的饱和温度下使其液化。

### 2.1 传统脱除二氧化碳工艺

在煤化工生产过程中,工艺气中含有大量的CO<sub>2</sub>,这部分CO<sub>2</sub>中只有5%对于后续生产过程是有效组分,其余大部分在进行产品合成前需要脱除。目前大型煤化工项目针对CO<sub>2</sub>的脱除主要的工艺是低温甲醇洗工艺。利用CO<sub>2</sub>在高压低温下溶解在甲醇中的特性进行部分脱除,吸收酸性气体的富甲醇经过减压闪蒸和氮气汽提将其中大部分的CO<sub>2</sub>由甲醇中解吸出来。最后富含硫化氢的甲醇经过热

再生塔再生,产生合格的贫甲醇。

由于低温甲醇洗工艺通过低温甲醇脱除CO<sub>2</sub>后对富甲醇进行再生,该工艺存在流程复杂,管道和设备的尺寸较大,高压设备较多,总体投资较大,操作运行费用偏高等缺点。

### 2.2 液化分离二氧化碳工艺

目前大型煤化工工厂的变换工艺气有着压力高、CO<sub>2</sub>含量高等特点,根据二氧化碳的特性,通过降温的措施即可将大部分二氧化碳进行液化分离。二氧化碳液化分离工艺流程如图2。

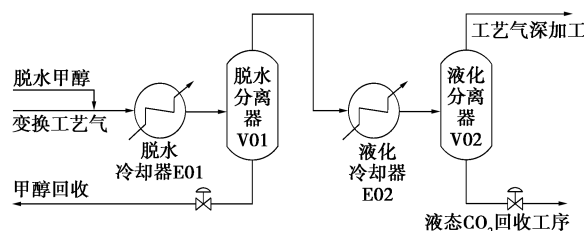


图2 二氧化碳液化分离工艺流程

对煤化工变换工序后的变换气进行二氧化碳液化分离,由于变换气中含有大约摩尔分数0.23%的水,这部分水在进行二氧化碳液化分离时能够结冰堵塞换热器,所以首先需要进行脱水处理。针对可以配套低温甲醇洗的二氧化碳液化工艺,脱水操作可以采取喷淋甲醇降温的脱水工艺。其他工艺也可以采取分子筛进行脱水操作。

经过脱水后的工艺气进入到激冷器进行降温操作,通过激冷器降温将工艺气温度降至-50°C左右,然后进入到分离罐进行液态二氧化碳分离。分离液态二氧化碳的工艺气中仍含有CO<sub>2</sub>约12%,煤化工后续工艺对CO<sub>2</sub>含量有严格的要求,所以该工艺分离CO<sub>2</sub>后的工艺气需要配套其他净化工艺对工艺气进行深度净化处理。由于该工艺采用低温液化分离二氧化碳,最佳配套净化工艺为低温甲醇洗工艺。

### 3 对低温甲醇洗的影响

低温甲醇洗是目前大型煤化工普遍采用的气体净化技术,主要是利用低温甲醇脱除变换气中的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S等气体。低温甲醇洗和二氧化碳液化分离技术都需要外部补充低温冷量,所以将二氧化碳液化分离工艺与低温甲醇洗配套使用起到互补的作用。采用二氧化碳液态分离工艺与低温甲醇洗配套使用,可以使低温甲醇洗的甲醇循环量降低30%~40%,设备和管道尺寸降低30%~40%,总体投资和运行费用也会相应地降低。

### 3.1 工艺流程

二氧化碳液化分离技术与低温甲醇洗配套使用,其典型流程安排如下。

进入二氧化碳液化分离装置的变换气经过喷淋甲醇降低变换气中水汽的冰点至 $-55^{\circ}\text{C}$ 以下,在脱水冷却器降温后,进入到脱水分离罐中将含水甲醇分离。脱水后的工艺气进入到液化冷却器降温,温度不低于二氧化碳三相温度点(操作控制中严格控制工艺气温度,不允许低于二氧化碳三相温度点),然后再进入到液化分离罐分离液态 $\text{CO}_2$ 。二氧化碳液化分离工艺采用的制冷冷源可以取自低温甲醇洗装置,利用低温甲醇洗产生的低温冷源。分离得到的含水甲醇送至低温甲醇洗甲醇水分离塔进行甲醇回收。分离得到的液态 $\text{CO}_2$ 经过冷量回收后闪蒸出溶解在其中的 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 等有效气,二氧化碳送至低温甲醇洗的二氧化碳产品塔,进行脱硫处理生产 $\text{CO}_2$ 产品。闪蒸获得的 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2$ 经过压缩机加压后返回液化分离工艺的进口,进行有效气回收利用。

### 3.2 计算数据

以年产 90 万 t 甲醇配套低温甲醇洗、6.5 MPa 水煤浆气化炉为例,表 2 为甲醇配套低温甲醇洗进料参数。

表 2 低温甲醇洗进料参数

组分	数值	组分	数值
摩尔分数/%		流量/( $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ )	17334
$\text{H}_2$	47.479	温度/ $^{\circ}\text{C}$	40.00
$\text{N}_2$	0.2575	压力/MPa	5.5
$\text{CO}$	20.698		
$\text{Ar}$	0.0998		
$\text{CH}_4$	0.0829		
$\text{CO}_2$	30.827		
$\text{H}_2\text{S}$	0.3182		
$\text{COS}$	0.0080		
$\text{H}_2\text{O}$	0.2295		

进入到低温甲醇洗的工艺气中 $\text{CO}_2$ 摩尔分数约为 30.83%,低温甲醇洗系统进口压力约为

5.5 MPa。通过查询 $\text{CO}_2$ 物性可得,将低温甲醇洗脱水后的工艺气降温至 $-50^{\circ}\text{C}$ , $\text{CO}_2$ 对应的饱和蒸汽压为 0.582 3 MPa。根据道尔顿分压定律可知,此时经过液化分离 $\text{CO}_2$ 后的工艺气中 $\text{CO}_2$ 摩尔分数约为 12.19%。液化分离的 $\text{CO}_2$ 量约为 3 679  $\text{kmol/h}$ ,约占进料中 $\text{CO}_2$ 总量的 68.86%。通过以上简单计算可知,通过液化分离二氧化碳后,工艺气的总体积可以减少 21.22%,吸收塔的尺寸和高度都得到了大幅度的减少。

进入吸收塔的 $\text{CO}_2$ 总量降低了 68.86%,吸收塔的主要作用是吸收工艺气中的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ ,由于进入吸收塔的工艺气中 $\text{CO}_2$ 含量大幅度降低,所需要的贫甲醇量由原计算量 14 763  $\text{kmol/h}$ 减少至约 9 000  $\text{kmol/h}$ ,循环甲醇量减少 39.04%,同时吸收塔的塔盘数量也会减少约 50%。由于二氧化碳被液化分离后含量大幅度降低,所以在吸收塔中的溶解热也随之大幅降低。通过 Aspen 模拟,吸收塔配套的中间冷却器可以全部取消,可以大量减少高压换热器,降低设备的投资。

由于低温甲醇洗工艺配套液化分离二氧化碳工艺后,循环甲醇量大量减少,所需的输送动力消耗减少,再生相关的消耗降低,循环甲醇系统相关的设备管道的尺寸也都会相应地降低。

## 4 结语

(1)液化分离二氧化碳工艺的最佳使用方案是与低温甲醇洗工艺配套使用。

(2)液化分离二氧化碳工艺与低温甲醇洗工艺配套使用,可以减小设备的尺寸,降低设备投资,减少再生消耗,降低运行成本。

(3)液化分离的高压液态二氧化碳在加热气化后,可以作为高压气体向外输出膨胀功。

### 参考文献

- [1] 张军武.煤化工二氧化碳捕集输送与封存概述[J].化工设计通讯,2016,42(1):16-17.
- [2] 张萍.二氧化碳液化及输送技术研究[D].青岛:中国石油大学,2008.■

欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>