

低温甲醇洗装置低压闪蒸系统模拟与对比

郑李斌, 王照成*, 李繁荣

(中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要:基于 Aspen Plus 流程模拟软件, 对 75 万 t/a 煤制合成氨项目中低温甲醇洗装置的 2 种低压闪蒸流程进行了模拟计算和分析, 探究了主要操作参数对尾气中 CO₂ 含量、富甲醇温度、富甲醇 CO₂ 含量、CO₂ 回收率及运行成本的影响, 并对 2 种流程的 CO₂ 回收成本进行了对比。结果表明, 硫化氢浓缩塔的操作压力宜选择 0.07~0.08 MPa, 氮气气提流程中气提氮流量宜选择 900 kmol/h, 真空解吸流程中真空解吸的操作压力宜选择 -0.086 MPa。为尽可能提高低温甲醇洗装置 CO₂ 回收率, 可将低压闪蒸系统由常规氮气气提流程改造为真空解吸流程, 从而实现 CO₂ 回收率 ≥97%, 且能够大幅降低 CO₂ 回收的运行成本。

关键词:煤化工; 低温甲醇洗; 碳捕集; 真空解吸; 流程模拟

中图分类号: TQ54

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0396-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.072

Simulation and comparison of low pressure flash system in Rectisol unit

ZHENG Li-bin, WANG Zhao-cheng*, LI Fan-rong

(Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: Carbon dioxide capture, utilization and storage (CCUS) is a necessary means to achieve the goals of “carbon dioxide emission peaking” and “carbon neutrality”. In the whole CCUS process, the cost of carbon dioxide capture accounts for as much as 70% of the total cost. Therefore, reducing the cost of carbon dioxide capture is crucial for the large scale application of CCUS. Low pressure flash system in a Rectisol unit is one of the main sources of carbon dioxide emission in modern coal chemical projects. Based on Aspen Plus process simulation software, two kinds of low pressure flash process in a Rectisol unit of a 750 000 tons/year coal to ammonia plant are simulated and analyzed. The influences of main operating parameters on the content of CO₂ in the tail gas, the temperature of rich methanol, the content of CO₂ in rich methanol, CO₂ recovery rate, and the operation cost are explored, and the CO₂ recovery cost by these two processes are compared. Results show that the operating pressure for H₂S enrichment column should be 0.07~0.08 MPa, the nitrogen flow rate of nitrogen stripping process should be 900 kmol·h⁻¹, and the operating pressure of vacuum desorption should be -0.086 MPa. In order to improve the CO₂ recovery rate of Rectisol unit as much as possible, the conventional nitrogen stripping process can be revamped into vacuum desorption process to make CO₂ recovery rate exceed 97%, and can significantly reduce the operation cost of CO₂ recovery.

Key words: coal chemical; Rectisol process; carbon capture; vacuum desorption; process simulation

通过实现“碳达峰”和“碳中和”, 可以有效减少温室气体的排放, 降低气候变化对人类社会和自然环境的影响。由于“少油、缺气、多煤”的能源结构, 相比其他国家, 我国化工行业更多使用高碳排放的煤炭作为原料, 导致我国化工行业的碳排放强度高于其他国家^[1-2]。近年来, 中国煤化工产业规模稳步增长^[3-4], 已成为全球煤化工产品制造和消费大国, 在持续推动国内经济发展的同时, 造成了不可再生资源的损耗和大量 CO₂ 排放^[5-6]。正因如此, 对煤化工行业进行碳减排的研究显得更为重要和迫切。现代煤化工项目的碳排放主要有 2 个来源, 一

是煤炭燃烧的排放, 主要是煤化工项目配套热电锅炉的燃煤燃烧排放; 二是工艺过程中的排放, 以低温甲醇洗装置的高浓度 CO₂ 尾气(体积分数在 70% 以上)为主^[7-9]。目前虽然有些煤化工项目的低温甲醇洗装置已实施了 CO₂ 液化等碳减排项目, 但是对具体的低温甲醇洗内部 CO₂ 回收流程模拟研究的报道较少^[10]。

本文中基于某 75 万 t/a 煤制合成氨项目的低温甲醇洗装置, 使用 Aspen Plus V11.0 软件对 2 种低压闪蒸流程进行了模拟计算, 分析主要操作参数对尾气中 CO₂ 含量、富甲醇温度、富甲醇 CO₂ 含量、

收稿日期: 2025-01-07; 修回日期: 2025-03-09

作者简介: 郑李斌(1992-), 男, 硕士, 高级工程师, 注册化工工程师, 研究方向为气体净化, zhenglbin@cwcec.com; 王照成(1984-), 男, 硕士, 高级工程师, 注册化工工程师, 注册咨询工程师(投资), 研究方向为气体净化、二氧化碳捕集及利用, 通讯联系人, wangzhaocheng@cwcec.com。

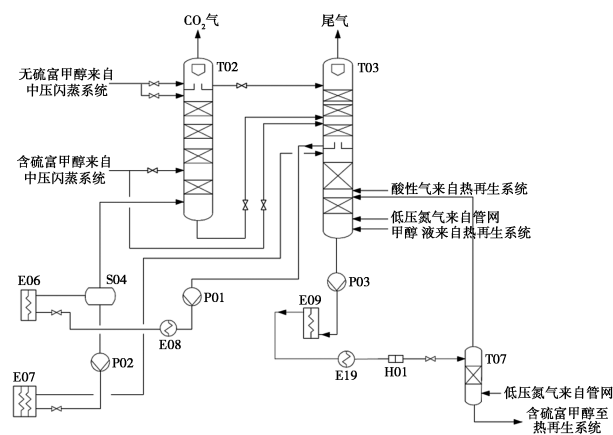
CO₂ 回收率及运行成本的影响,并对 2 种流程的 CO₂ 回收成本进行了对比,以期为低温甲醇洗装置低压闪蒸系统的流程选择及设计提供参考。

1 流程描述

煤化工项目大量 CO₂ 排放来自低温甲醇洗的尾气,常规低温甲醇洗工艺中硫化氢浓缩塔使用低压氮气进行气提,低温甲醇洗尾气中含大量 N₂,一般直接放空,如需得到 CO₂ 产品,还需要对低温甲醇洗尾气进一步处理。为回收利用低温甲醇洗装置脱除的 CO₂,可采用真空解吸的方式代替氮气气提,直接生产高浓度 CO₂ 产品气,所回收的 CO₂ 气既可深加工做液体 CO₂ 产品,也可进行驱油或者封存,以实现碳减排的目的。

1.1 氮气气提流程

本研究基于低温甲醇洗装置的低压闪蒸系统,采用氮气气提流程如图 1 所示。来自中压闪蒸系统的含硫富甲醇一部分进入二氧化碳产品塔(T02)下部,闪蒸出溶解的 CO₂。剩余含硫富甲醇送至硫化氢浓缩塔(T03)进行减压闪蒸。来自中压闪蒸系统的无硫富甲醇一部分进入二氧化碳产品塔(T02)上部,闪蒸出溶解的 CO₂。另一部分无硫富甲醇送至二氧化碳产品塔(T02)中上部,闪蒸出溶解的 CO₂,同时对塔内下部含硫富甲醇闪蒸出的含硫气体进行洗涤,最终在二氧化碳产品塔(T02)顶部得到 CO₂ 产品气。



T02—二氧化碳产品塔;T03—硫化氢浓缩塔;T07—氮气气提塔;
E06—循环甲醇冷却器 I;E07—甲醇/甲醇换热器 I;E08—贫
甲醇冷却器;E09—甲醇/甲醇换热器 II;E19—甲醇/甲醇换
热器 III;P01—富甲醇泵 I;P02—富甲醇泵 II;P03—富甲醇泵 III;
S04—甲醇闪蒸罐;H01—富甲醇过滤器

图 1 氮气气提流程

二氧化碳产品塔(T02)上部闪蒸后的无硫富甲

醇液继续送到硫化氢浓缩塔(T03),在更低的压力下继续闪蒸,并对塔内下部含硫富甲醇闪蒸出的含硫气体进行洗涤。二氧化碳产品塔(T02)底部的富甲醇送至硫化氢浓缩塔(T03),通过减压膨胀进一步解吸溶解气体。此外,在硫化氢浓缩塔的底部,通过低压氮气气提,将 CO₂ 进一步解吸。最终在硫化氢浓缩塔(T03)顶部得到含有 N₂ 和 CO₂ 的尾气。

低温富甲醇从硫化氢浓缩塔(T03)的中部抽出,经富甲醇泵 I(P01)加压后,作为制冷剂进入贫甲醇冷却器(E08)和循环甲醇冷却器 I(E06)提供冷量,然后再进入甲醇闪蒸罐(S04)。来自(S04)的仍处于冷态的富甲醇通过富甲醇泵 II(P02)送入甲醇/甲醇换热器 I(E07)进一步升温,升温后的甲醇送至硫化氢浓缩塔(T03)中下部,闪蒸的气相则送至二氧化碳产品塔(T02)底部。来自硫化氢浓缩塔(T03)底部的富甲醇经富甲醇泵 III(P03)加压,并经甲醇/甲醇换热器 II(E09)、甲醇/甲醇换热器 III(E19)换热及富甲醇过滤器(H01)过滤后,送至氮气气提塔(T07)。在塔中经常温氮气气提,气相送回硫化氢浓缩塔(T03)底部,液相送至下游热再生系统。

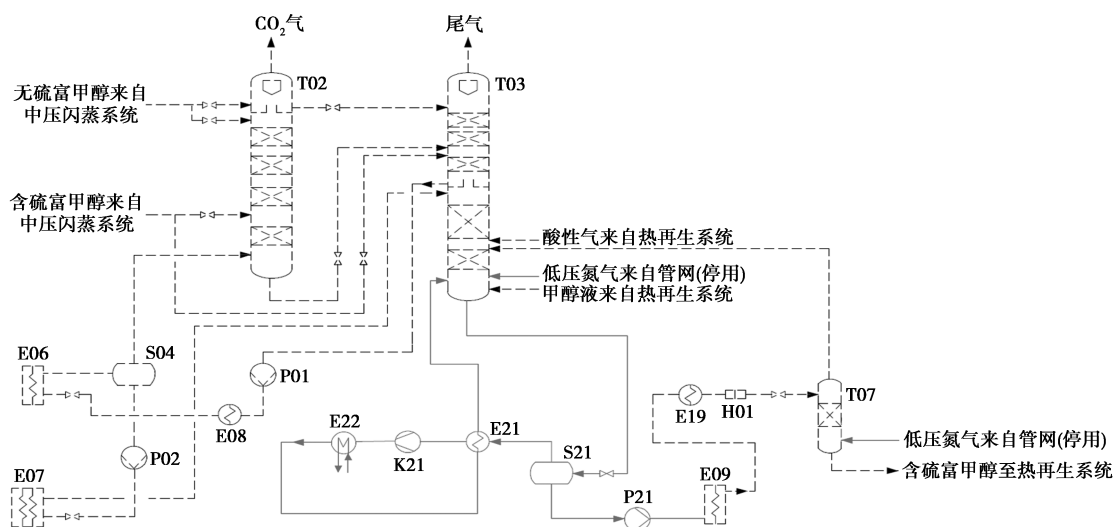
1.2 真空解吸流程

针对现有工厂的氮气气提流程,为进一步提高 CO₂ 回收率,可进行适当改造,得到真空解吸流程如图 2 所示,主要流程和原氮气气提工艺流程类似(虚线部分为原工艺流程,实线部分为改造部分),主要改造内容为增加了真空闪蒸罐、真空解吸压缩机以及相应的换热器及泵。硫化氢浓缩塔(T03)底部的富甲醇经减压后送至真空闪蒸罐(S21),在负压下闪蒸,解吸出的气相经进出口换热器(E21)复热后,通过真空解吸压缩机(K01)增压,并经后冷却器(E22)冷却,最终与进口闪蒸气换热后,气相送至硫化氢浓缩塔(T03)底部。真空闪蒸罐(S21)的液相经富甲醇泵(P21)增压送至下游系统。此外,停用硫化氢浓缩塔(T03)和氮气气提塔(T07)的低压氮气。其他流程同原氮气气提流程,在此不再赘述。

2 原料参数及模拟方法

2.1 原料参数

对于低温甲醇洗的低压闪蒸系统,原料为来自中压闪蒸系统的无硫富甲醇和含硫富甲醇,温度为 -37℃,压力为 0.82 MPa,组成如表 1 所示。



K21—真空解吸压缩机;E21—进出口换热器;E22—后冷却器;S21—真空闪蒸罐;P21—富甲醇泵

图 2 真空解吸流程

表 1 无硫富甲醇和含硫富甲醇组成(摩尔分数) %

介质名称	H ₂	N ₂	CO	AR	CO ₂
无硫富甲醇	0.022	0.021	0.009	0.000	27.551
含硫富甲醇	0.022	0.021	0.009	0.004	27.324

介质名称	H ₂ S	COS	CH ₃ OH	H ₂ O	HCN
无硫富甲醇	0.000	0.000	72.025	0.362	0.011
含硫富甲醇	1.092	0.015	71.140	0.362	0.011

2.2 模拟方法

采用 Aspen Plus V11.0 软件对 2 种流程进行建模及计算,研究了不同操作参数对尾气中 CO₂ 含量、富甲醇温度、富甲醇 CO₂ 含量、CO₂ 回收率及运行成本的影响。物性方法选择 PC-SAFT 状态方程^[11-12]。对于低压闪蒸流程,主要的操作单元为塔器、压缩机、分离器、换热器和泵。主要操作单元模型设置如表 2 所示。

表 2 主要操作单元模型设置

操作单元	塔器	压缩机	分离器	换热器	泵
模型	Radfrac	MCompr	Flash2	Heater	Pump

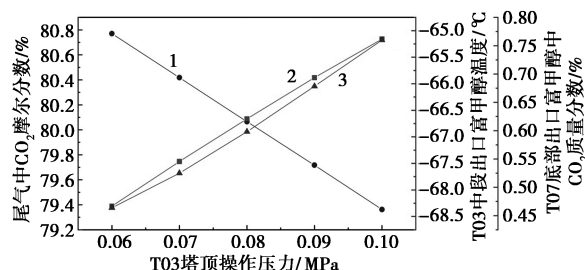
3 模拟计算结果与分析

3.1 氮气气提流程计算分析

氮气气提流程通过在硫化氢浓缩塔(T03)和氮气气提塔(T07)底部通入低压氮气,以进一步降低闪蒸气体中 CO₂ 分压,使 CO₂ 解吸出来。氮气气提

流程的主要操作参数为硫化氢浓缩塔的操作压力和气提氮气的用量。本研究选择硫化氢浓缩塔(T03塔)的操作压力范围为 0.06~0.10 MPa,气提氮气的用量范围为 500~1 400 kmol/h。

首先固定气提氮气用量(按 900 kmol/h),考察 T03 塔操作压力对尾气中 CO₂ 含量、T03 中段出口富甲醇温度及 T07 塔底富甲醇中 CO₂ 含量的影响。由图 3 可以看出,在固定的气提氮气用量下,随着 T03 塔操作压力的降低,将有利于 CO₂ 的解吸,尾气中 CO₂ 含量逐渐增加,由于解吸过程是吸热过程,进而降低了 T03 中段出口的富甲醇温度(低温甲醇洗装置中的温度最低点)。同样,随着 CO₂ 更多地解吸,T07 底部出口(送至热再生系统)的富甲醇中 CO₂ 含量会随之降低。



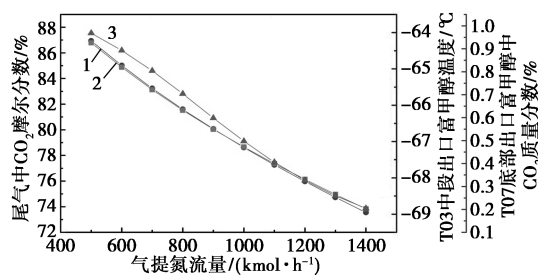
1—尾气中 CO₂ 摩尔分数;2—T03 中段出口富甲醇温度;
3—T07 底部出口富甲醇中 CO₂ 质量分数

图 3 T03 塔操作压力对尾气中 CO₂ 含量/T03 中段出口富甲醇温度/T07 底部出口富甲醇中 CO₂ 含量的影响

T03 塔操作压力越低,则越有利于 CO₂ 的解吸,

进而可降低系统的冷量消耗以及热再生系统的负荷,但由于T03塔出口尾气需经换热器复热、水洗塔水洗后高点放空,因此操作压力不能过低,基于出口放空处操作压力核算,T03的操作压力宜选取为0.07~0.08 MPa。

选定T03塔操作压力为0.08 MPa,考察气提氮流量对尾气中CO₂含量、T03中段出口富甲醇温度及T07塔底富甲醇中CO₂含量的影响。具体如图4所示,可以看出,在固定的T03塔操作压力下,随着气提氮流量的增加,将有利于CO₂的解吸,但由于气提氮也随之进入到尾气中,导致尾气中CO₂含量逐渐降低,由于解吸过程是吸热过程,进而使得T03中段出口的富甲醇温度(低温甲醇洗装置中的温度最低点)逐渐降低,且T07底部出口(送至热再生系统)的富甲醇中CO₂含量会随之降低。



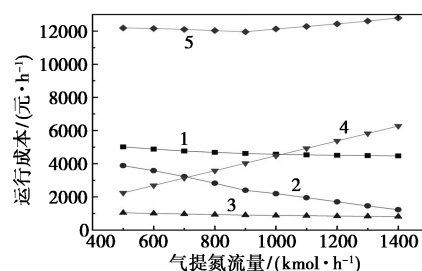
1—尾气中CO₂摩尔分数;2—T03中段出口富甲醇温度;
3—T07底部出口富甲醇中CO₂质量分数

图4 气提氮流量对尾气中CO₂摩尔分数/T03中段出口富甲醇温度/T07底部出口富甲醇中CO₂质量分数的影响

综上分析可以看出,气提氮的用量增加同样可降低系统的冷量消耗以及热再生系统的负荷,其取值是降低低温甲醇洗装置运行能耗的关键。针对气提氮流量的选取,下面综合低温甲醇洗装置运行成本进行对比。由于低温甲醇洗的冷量由冷冻单元提供,故本运行成本对比将冷冻的运行成本也一同列入。选定T03塔操作压力为0.08 MPa,对比不同气提氮气流量下低温甲醇洗(含冷冻单元)运行成本如图5所示。可以看出随着气提氮用量的增加,对应气提氮消耗的运行成本随之增加,但由于系统冷量需求降低以及热再生系统负荷降低,导致蒸气和循环水用量降低,综合来看,气提氮气用量在900 kmol/h时,低温甲醇洗(含冷冻单元)运行成本最低。

3.2 真空解吸流程计算分析

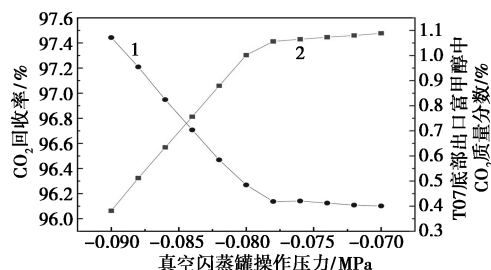
真空解吸流程在原有流程基础上增加了真空闪



1—制冷压缩机用中压蒸气;2热再生系统用低压蒸气;
3—循环水;4—气提氮;5—合计

图5 气提氮流量对低温甲醇洗(含冷冻单元)运行成本的影响

蒸罐、真空解吸压缩机等配套设备,目的在于直接降低操作压力,使溶解的CO₂解吸出来,在此过程中不引入气提氮气,因此可以在硫化氢浓缩塔顶部直接得到高纯度CO₂气,以满足下游CO₂综合利用。真空解吸流程的主要操作参数为真空闪蒸罐的操作压力。选定T03塔操作压力为0.08 MPa,真空闪蒸罐的操作压力范围为-0.07~-0.09 MPa,考察了真空闪蒸罐的操作压力对CO₂回收率以及T07塔底富甲醇中CO₂含量的影响,具体如图6所示。

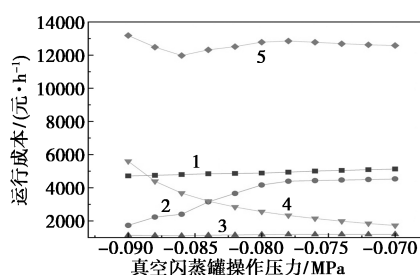


1—CO₂回收率;2—T07底部出口富甲醇中CO₂质量分数

图6 真空闪蒸罐操作压力对CO₂回收率/T07底部出口富甲醇中CO₂质量分数的影响

从图6可以看出,随着真空解吸的压力降低,低温甲醇洗的CO₂回收率逐渐增加,当真空解吸的操作压力低于-0.086 MPa时,CO₂回收率可达到97%以上。同样地,随着真空解吸的操作压力降低,T07底部出口富甲醇中CO₂含量也逐渐降低。

为选取最优的真空解吸操作压力,同样对低温甲醇洗(含冷冻单元)的运行成本综合对比,如图7所示。可以看出随着真空解吸操作压力的降低,热再生系统蒸气消耗量显著减少,但真空解吸压缩机的电耗明显增加,综合来看,当真空解吸操作压力在-0.086 MPa时,低温甲醇洗(含冷冻)运行成本最低。



1—制冷压缩机用中压蒸气;2 热再生系统用低压蒸气;
3—循环水;4—闪蒸气压缩机用电;5—合计

图 7 真空闪蒸罐操作压力对低温甲醇洗
(含冷冻单元)运行成本的影响

3.3 氮气气提流程与真空解吸流程 CO₂ 回收成本比较

采用真空解吸的目的在于提高 CO₂ 回收率,降低碳捕集成本。基于某 75 万 t/a 煤制合成氨项目,对 2 种流程的 CO₂ 回收情况对比如表 3 所示,可以看出,在原氮气气提的流程基础上改为真空解吸流程后,可大幅提高 CO₂ 回收率,且 CO₂ 产品的回收能耗由 91.6 元/t 降至 41.6 元/t。

表 3 2 种流程产品参数及成本

项目	氮气气提流程	真空解吸流程
CO ₂ 产品气流量/(t·h ⁻¹)	130	288
回收率/%	44	97
运行成本/(元·h ⁻¹)	91.6	41.6

注:运行成本仅考虑送出 CO₂ 产品气,未考虑下游压缩、液化的能耗。

4 结论

基于 Aspen Plus 流程模拟软件,对 75 万 t/a 煤制合成氨规模的低温甲醇洗装置中 2 种低压闪蒸流程进行了模拟计算和分析,探究了主要操作参数对尾气中 CO₂ 含量、富甲醇温度、富甲醇中 CO₂ 含量、CO₂ 回收率及运行成本的影响,并对 2 种流程的

CO₂ 回收成本进行了对比,得到如下主要结论。

(1) 硫化氢浓缩塔的操作压力宜选择 0.07 ~ 0.08 MPa,氮气气提流程中,气提氮流量宜选择 900 kmol/h。

(2) 真空解吸流程中,真空解吸的操作压力宜选择 -0.086 MPa。

(3) 为尽可能提高低温甲醇洗装置 CO₂ 回收率,可将常规氮气气提流程改造为真空解吸流程,实现 CO₂ 回收率 ≥ 97%,且能够大幅降低 CO₂ 回收的运行成本。

参考文献

- [1] 闵楠,黄昊英.“碳达峰·碳中和”背景下的煤化工产业发展[J].化工管理,2021,(11):83-84.
- [2] 金玲,郝成亮,吴立新,等.中国煤化工行业二氧化碳排放达峰路径研究[J].环境科学研究,2022,35(2):369-376.
- [3] 霍婧,赵卫东.对黄河流域现代煤化工产业绿色低碳发展的建议[J].科技中国,2021,(8):22-24.
- [4] 王钰,温倩,尚建壮,等.传统化工行业“十三五”回顾和“十四五”发展展望(一)[J].化学工业,2020,38(4):15-26.
- [5] 王赫婧,牟滨子,李军,等.典型干煤粉气流床气化全过程污染管控分析[J].环境工程技术学报,2019,9(2):133-138.
- [6] 张绍强.统筹推进煤炭行业节能减碳,积极应对碳达峰、碳中和挑战[J].煤炭加工与综合利用,2021,(5):1-6.
- [7] 王强,徐向阳.“双碳”背景下现代煤化工发展路径研究[J].现代化工,2021,41(11):1-3,8.
- [8] 陆诗建,张娟娟,刘玲,等.工业源二氧化碳捕集技术进展与发展趋势[J].现代化工,2022,42(11):59-64.
- [9] 张媛媛,王永刚,田亚峻.典型现代煤化工过程的二氧化碳排放比较[J].化工进展,2016,35(12):4060-4064.
- [10] 王照成,郑李斌,李繁荣.煤制氢装置二氧化碳捕集流程模拟与对比[J].低碳化学与化工,2023,48(3):148-153,164.
- [11] Manuele Gatti, Emanuele Martelli, François Marechal, et al. Review, modeling, heat integration, and improved schemes of rectisol®-based processes for CO₂ capture [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(2):1123-1140.
- [12] 杨传,付东.PC-SAFT 理论对 CO₂ 甲醇体系相平衡的研究[J].石油与天然气化工,2010,39(4):273-276,287. ■
- [12] 张海峰.PSA 提氢装置异常现象的分析与处理[J].浙江化工,2020,51(3):23-25.
- [13] 李志强,王华,李孔斋.焦炉煤气制氢技术研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(4):31-48.
- [14] 白尚奎,周伟民,田婷婷,等.膜分离与变压吸附耦合技术在炼厂氢气回收中的应用[J].天然气化工: C1 化学与化工,2021,46(S1):113-117.
- [15] 于永洋,景毓秀,赵静涛.膜分离和 PSA 耦合工艺在某千万吨炼厂氢气回收装置的应用及运行情况分析[J].化工技术与开发,2018,47(10):55-60.
- [16] 周奕亮,何绍辉.浅析膜分离和变压吸附技术在甲醇生产中的应用[J].化肥设计,2005,(3):42-44. ■

(上接第 395 页)

- [7] Shen M, Tong L, Yin S, et al. Cryogenic technology progress for CO₂ capture under carbon neutrality goals: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121734.
- [8] 宋晓娜.氨合成装置尾气综合利用提氢改造[J].氮肥技术,2020,41(3):1-4,11.
- [9] 麻蓉,张桥.PSA-低温甲醇洗-膜分离耦合的氢气分离系统建立与模拟[J].化工学报,2023,74(10):4201-4207.
- [10] 张波.膜分离和 PSA 技术在甲醇合成弛放气回收装置的应用及运行情况分析[J].云南化工,2020,47(8):127-130.
- [11] 陶宇鹏.不同氢气净化提纯技术在煤制氢中的经济性分析[J].四川化工,2021,24(4):13-16.