

浅谈低温甲醇洗甲醇洗涤塔防气阻工艺

杨杰 宋建平

蒲城清洁能源化工有限责任公司, 陕西 蒲城 715500

[摘要] 低温甲醇洗装置开车期间甲醇洗涤塔区域容易出现气阻现象, 此现象的出现, 严重影响装置开车时间, 进而增加装置开车消耗。相较传统的处理方法, 本文详细介绍了在大型煤化工企业, 安全、环保、节能解决该现象的具体应用案例。

[关键词] 低温甲醇洗; 甲醇洗涤塔; 气阻

DOI: 10.33142/sca.v7i9.13401

中图分类号: TQ223

文献标识码: A

Brief Discussion on the Anti-Air-Blocking in Low-Temperature Methanol Washing Tower

YANG Jie, SONG Jianping

Pucheng Clean Energy Chemical Co., Ltd., Pucheng, Shaanxi, 715500, China

Abstract: During the start-up of the low-temperature methanol washing unit, gas blockage is prone to occur in the methanol washing tower area, which seriously affects the start-up time of the unit and increases the start-up consumption. Compared to traditional treatment methods, this article provides a detailed introduction to specific application cases of solving this phenomenon in large coal chemical enterprises through safety, environmental protection, and energy conservation.

Keywords: rectisol wash unit; methanol washing tower; air resistance

1 背景

以煤为原料的化工生产中, 煤气化后产生的粗煤气经 CO 耐硫变换工序之后, 获得的变换气中含有大量对后续合成工段而言多余的 CO₂、少量的 H₂S 和 COS 等酸性气体, 尤其是硫化物会造成下游甲醇合成反应中的催化剂中毒, 因此必须对其进行脱除。

在煤化工及石油化工气体净化领域, 或者称之为酸性气脱硫脱碳工艺中, 低温甲醇洗工艺自问世以来便具有举足轻重的地位。无论是煤的液化, 还是煤的气化, 大多装置都要有气体净化工艺, 而低温甲醇洗工艺是目前工艺包里面, 相对低消耗、低毒性、低成本、成熟的气体净化技术, 已被广泛应用于国、内外气体净化装置中。尤其是对煤为原料制取合成气的净化, 效果极佳。

低温甲醇洗工艺以高压的、低温的贫甲醇为吸收溶剂, 利用甲醇在高压、低温下对酸性气体 (CO₂、H₂S、COS 等) 溶解度极大的优良特性, 脱除原料气中的酸性气体这一多余及有害组分, 是一种物理吸收处理工艺。

该工艺针对酸性气体净化度高, 有极强的选择性吸收; 根据溶解度大小的不同, 气体的脱硫和脱碳可意义设置在同一个吸收塔内选择性地分段进行, 相对占地面积小、投资额度低、密封点少, 便于后期甲醇再生脱附和气体分离。低温甲醇洗工艺技术成熟, 在工业上有着很好的应用业绩, 低温甲醇洗脱硫、脱碳技术特点如下:

甲醇在低温下对 CO₂、H₂S、COS 等酸性气体吸收能力极强, 循环量小, 能耗低, 尤其是压力越高循环量越小 (相同循环量下, 7.5MPa 处理气量是 5.4MPa 的 1.5 倍)。

甲醇有很好的化学和热稳定性。

气体净化度高 (微量指标 H₂S < 0.1ppm)。

甲醇不起泡, 无需增加消泡剂。

具有选择性吸收 H₂S、COS 和 CO₂ 的特性, 可分开脱除和再生, 相对节省占地面积和减少设备使用量。

甲醇相对而言廉价易得, 相对毒性较低, 但对操作、检修和设备材质选择等要求依然严格。

甲醇在低温 (-60℃) 下吸收, CO₂ 脱附采用减压闪蒸及惰气气提进行, 含硫酸气可采用热再生进行脱附, 热耗较低。

该工艺技术成熟, 但由于操作温度低, 设备、管道需低温材料, 所以投资较高; 但与其它脱硫、脱碳工艺相比具有电耗低、蒸汽消耗低, 原料价格便宜, 操作费用低、脱硫的净化度高等优点, 对甲醇生产十分有利^[1]。

低温甲醇洗工艺随后持续进行改进和发展, 主要措施有: 为满足环保要求降低放空尾气中有毒有害介质; 为利于硫磺回收或其他工艺产品, 提高硫化氢浓度; 改进甲醇再生方法, 林德提出惰气气提工艺, 鲁奇提出真空闪蒸工艺^[2]。

在 70 年代后期, 林德提出了典型的 4 塔工艺流程, 陆续设计出 8.0MPa 的现代低温甲醇洗工业并进行工业应用。

低温甲醇洗技术作为煤化工领域不可缺少的工艺流程, 目前国外主流工艺有鲁奇低温甲醇洗工艺、林德低温甲醇洗工艺^[3]。国内研究也在持续进行中, 上海化工研究院、浙江大学、南化集团研究院、兰州设计院、北京化工大学、大连理工大学等科研单位均已取得极佳的研究成果^[4]。

低温甲醇洗工艺的吸收和再生是物理过程。酸性气体

在低温甲醇溶液中溶解度很大,根据变换气中各组分在相同压力和温度下,在低温甲醇中的溶解度,得出各组分在甲醇中溶解能力^[5]为: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{COS} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2 > \text{H}_2$ 。同时根据亨利定律,先在甲醇洗涤塔中用甲醇溶液于较高压力和低温下将原料气中绝大部分二氧化碳和全部的硫化物(剩余 ppb 级)吸收下来,然后在二氧化碳产品塔中,通过降低压力,闪蒸富碳甲醇得到较纯净的二氧化碳产品(98%以上),在 H_2S 浓缩塔中通过多次闪蒸循环吸收和氮气提,使甲醇溶液中的硫化物得到浓缩,同时在解吸过程中为系统提供了大量的高位能冷量;最后在热再生塔中于较低压力和较高温度下将甲醇溶液吸收的绝大部分硫化物和残余的二氧化碳解吸出来,得到了含硫化物较高的酸性气,同时甲醇溶液也得到了彻底的再生,变成合格的贫甲醇进行循环利用。

某公司变换气以 7.6MPa (G)、40℃ 工况进入低温甲醇洗系统,经过使用冷密封水进行洗涤脱氨后,与循环气混合后,使用喷淋甲醇对变换气中水分进行捕集后,使用来自系统内部的低温的净化气、尾气、 CO_2 产品气进行预冷至 -20℃ (净化气、尾气、 CO_2 产品气得到复温);预冷后变换气进入水分离器里面进行气液分离,分液后液体经减压后送入甲醇/水分离塔进行甲醇回收;分液后顶部气体进入甲醇洗涤塔底部,与来自上塔的富二氧化碳甲醇溶液逆流接触,除去原料气中 H_2S 、 COS 等硫化物。被脱除 H_2S 的原料气进入上塔,与来自甲醇洗涤塔顶部的 -62℃ 贫甲醇 (甲醇 $\geq 99.5\%$, $\text{H}_2\text{O} \leq 0.5\%$, $\text{NH}_3 < 100\text{mg/l}$, 硫化物 $< 50\text{ppm}$) 逆向接触,分别脱除变换气中的 CO_2 这一酸性介质;变换气经过甲醇洗涤塔后,出塔顶的净化气即可做为后续合成工段的原料气进行合成,净化气经换热复温后以 7.3MPa (G)、30℃ 工况送至后续合成工段。

因为 $\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$ 在甲醇中的溶解度大于 CO_2 的溶解度,所以塔底部需要的甲醇流量比脱除 CO_2 所需的甲醇量小很多。因此,只需一部分甲醇进入塔底,来自塔上部的不含硫的多余甲醇从上塔底部引出,富硫甲醇从塔底排出。

利用 H_2S 、 COS 、 CO_2 在贫甲醇中溶解度的极大差异,从甲醇洗涤塔底部排出的吸收了 H_2S 、 COS 、 CO_2 的富碳甲醇和富硫甲醇分别经过多级换热器降温后,分别进入 2# 循环气闪蒸罐和 3# 循环气闪蒸罐进行降压闪蒸 (1.6MPaG),以回收溶解的 H_2 和 CO ,减少 CO_2 产品气和尾气中的 CO 排放量;闪蒸出来的气体混合后进入循环气压缩机单元进行压缩,做为循环气进入原料气管线。

2# 循环气闪蒸罐底部的富碳甲醇进入 CO_2 产品塔进行闪蒸 (0.23MPaG),获得 CO_2 产品气,通过使用换热器进行冷量回收后,复温至环境温度进行高点排放;3# 循环气闪蒸罐底部的富硫甲醇进入 H_2S 浓缩塔进行减压闪蒸 (0.06MPaG),辅助使用氮气气提等方法将大部分 CO_2 从甲醇中分离出来,获得大量冷量,经过换热器将其冷量转

移至进甲醇洗涤塔的贫甲醇上,顶部产生的尾气,通过使用换热器进行冷量回收后,复温至环境温度进行高点排放。

解析出大量 CO_2 的富甲醇,进过多级换热器进行冷量回收和气液分离后,液体进入热再生塔,通过使用再沸器的 0.5MPa、160℃ 饱和蒸汽进行加热,使用精馏的方法将甲醇中在前系统未解析出的剩余 CO_2 和大量未解析的 H_2S 、 COS 进行解析。自热再生塔顶部排出的含甲醇、 H_2S 及 CO_2 气体经过一次冷却后进行一次气液分离,一次气液分离后液相作为热再生塔顶部回流甲醇;气相经过二次降温和三次深度降温至 -30℃ 后,进行二次气液分离。二次气液分离液相返回前系统,气相经过复温回收冷量后作为酸性气 (即硫回收工段原料气) 送往硫回收工段进行处理。

解析出 H_2S 、 COS 和 CO_2 等气体后的甲醇,做为合格的贫甲醇送入贫甲醇罐,利用贫甲醇泵由贫甲醇罐抽出进行增压后,经过贫甲醇水冷器进行一级冷却及其它和换热器四级冷却后再次送入甲醇洗涤塔顶部,达到甲醇循环利用的目的。

水分离器底部液相、 CO_2 产品水洗塔液相及甲醇再生塔底部含水较高的液相,进入甲醇/水分离塔进行脱水和甲醇回收。甲醇/水分离塔使用 1.2MPa、190℃ 蒸汽再沸器进行加热,顶部甲醇蒸汽进入甲醇再生塔进行冷凝回收,底部废水经换热器降温后送出界区。

甲醇洗涤塔是低温甲醇洗装置的主要设备,也是低温甲醇洗装置的核心设备,酸性气体的脱除全部发生在此设备内。

甲醇洗涤塔 (H: 83750mm, ϕ 3800mm) 共分为四段,为两段填料加 68 块塔盘形式,从塔底至塔顶由中央升气管隔离分为 4 段,由下到上分别为 A 段 52 块双溢流浮阀塔盘 (板间距 450mm)、B 段散装填料 (H: 8000mm)、C 段散装填料 (H: 5000mm)、D 段 12 块双溢流浮阀塔盘 (板间距 500mm),塔体材质 SA203。

在甲醇洗涤塔内部,变换气由甲醇洗涤塔底部进入,贫甲醇由甲醇洗涤塔顶部进入,与变换气进行逆向接触完成吸收。由于贫甲醇在吸收变换气中 CO_2 的过程中会产生大量溶解热,引起甲醇温度大幅度上涨。当甲醇温度升高后,引起甲醇吸收能力下降,严重影响吸收效果。为有效避免这一现象,当甲醇在吸收部分 CO_2 引起温度上涨后,将甲醇及时由甲醇洗涤塔内引出至换热器内进行降温,将降温后甲醇再次送入甲醇洗涤塔进行吸收。

该项目甲醇洗涤塔由顶部至底部共分为四段,甲醇洗涤塔顶部 A 段吸收 CO_2 后温度升高后甲醇引出进入换热器中进行降温,降温后甲醇送入甲醇洗涤塔上部 B 段;甲醇洗涤塔上部 B 段吸收 CO_2 后温度升高后甲醇引出进入换热器中进行降温,降温后甲醇送入甲醇洗涤塔中部 C 段;甲醇洗涤塔中部 C 段吸收 CO_2 后甲醇部分作为无硫甲醇送至中压区进行处理,部分送入甲醇洗涤塔底部 D 段进行变换

气中 H_2S 的吸收。

在低温甲醇洗开车期间, 甲醇洗涤塔压力约 7.3MPa, 甲醇洗涤塔顶部 A 段及 B 段换热器区域, 大量气相集聚, 当气相集聚压力大于自甲醇洗涤塔顶部注入的贫甲醇的压力时, 贫甲醇无法通畅地通过气相集聚区域, 即出现气阻现象, 引起贫甲醇不能正常由甲醇洗涤塔顶部 A/B 段留至甲醇洗涤塔中部 C 段区域, 甲醇循环暂时性中断; 当贫甲醇压力通过气阻管线憋压, 出现贫甲醇压力大于气阻管线气体压力现象时, 贫甲醇快速通过气阻区域并快速由甲醇洗涤塔顶部 A/B 段留至甲醇洗涤塔中部 C 段区域, 引起甲醇洗涤塔及后系统甲醇液位大幅度波动, 造成系统工况大幅度波动; 当贫甲醇压力经此快速泄压再次低于气相集聚区压力时, 再次出现气阻现象。

此气阻现象的反复出现, 直至气阻区域气体被甲醇完全带出管线。在此过程中, 甲醇洗涤塔内甲醇出现间歇性的流动和集聚, 低温甲醇洗系统液位及工况发生大幅度波动, 严重影响低温甲醇洗系统开车进度。

2 采取措施及分析

通过在甲醇洗涤塔顶部 A/B 段易气阻区域管线上增加高点排气阀, 当出现气阻现象时, 联系现场人员打开气阻区域管线的高点排气阀, 将集聚的高压的氮气或可燃及有毒有害气体对空高点排放, 直至气阻现象消失。

此方法主要缺点:

高压的氮气或可燃及有毒有害气体直接进行高点排放, 在造成高压气体能量损失的同时, 极易引起排气人员出现中毒窒息事故, 也可能出现排气管线口部因高压气体摩擦产生静电后引起可燃气体着火事故, 故出现气阻后现场处置风险极高; 同时可燃有毒气体的就地排放, 对环境造成极大的污染, 对环境极不友好。

3 解决方法

当甲醇洗涤塔顶部出现气阻现象后, 处置流程如下:

(1) 打开甲醇洗涤塔顶部防气阻管线高点排气阀, 打开防气阻管线进中压区气相联通管线手阀, 监控防气阻管线压力及中压区压力。

(2) 当气阻现象消失后, 关闭上述手阀。

使用此方法在有效保证低温甲醇洗开车时间的前提下, 极大提高了气阻现象发生后现象排气人员的安全性, 同时通过补充中压区逃逸压力的方式实现了废气的再利用。

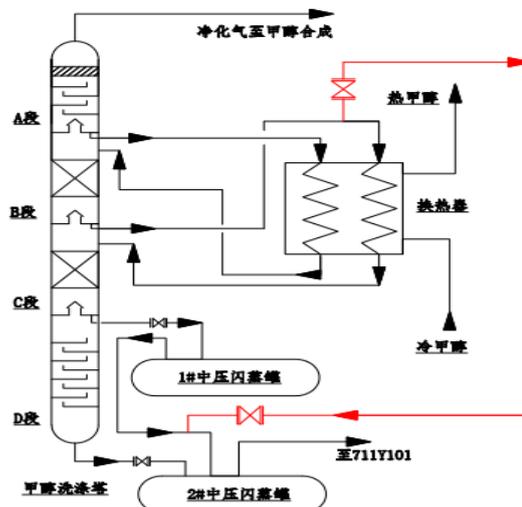


图1 低温甲醇洗甲醇洗涤塔防气阻管线示意图

4 结语

通过开发低温甲醇洗高压区甲醇洗涤塔区域防气阻工艺, 即在甲醇洗涤塔顶部 A/B 段易气阻区域管线上增加高点排气阀, 并将该高点排气配管引至中压区气相管线上, 在极其安全环保的前提下, 有效消除甲醇洗涤塔顶部气阻现象, 同时利用排出的高压气体可以对中压区随着甲醇循环而逃逸的压力进行补充, 极大降低作业人员中毒窒息风险, 在实现排气目标的同时, 极大保护了环境。

[参考文献]

- [1] 杜兆海, 胡庆彪. 低温甲醇洗气体净化工艺及其技术研究[J]. 河南化工, 2011, 28(5): 25.
- [2] 汪家铭. 低温甲醇洗工艺的技术优势及发展进展[J]. 化肥设计, 2013(6): 36.
- [3] 王祥云. 合成氨气体净化技术进展(下)-脱碳技术的进展[J]. 化肥工业, 2004, 32(2): 19-28.
- [4] 贺永德. 现代煤化的技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 化学与应用化学出版中心, 2004.
- [5] 上官炬, 常丽萍, 苗茂谦. 气体净化分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

作者简介: 杨杰(1987.11—), 甘肃庆阳人, 化工工程师, 主要研究方向为煤化工工艺及设备; 宋建平(1988.7—), 男, 汉, 陕西商洛, 高级工程师, 工学学士, 主要研究方向: 低温甲醇洗及附属工艺。