

鲁奇和林德的低温甲醇洗工艺技术对比

曹永刚

盛虹炼化(连云港)有限公司 江苏连云港 222000

摘要: 低温甲醇洗是甲醇生产中的一个重要环节,采用合适的低温甲醇洗工艺,能有效地改善产品质量和降低成本。首先,介绍了低温甲醇洗的工艺条件,并对林德和鲁奇工艺的技术特性进行了对比,并提出了低温甲醇洗技术的技术特征;希望能为选择合适的甲醇洗脱工艺提供一些参考。

关键词: 低温甲醇洗; 工艺对比; 技术; 鲁奇; 林德

Comparison of Low-Temperature Methanol Washing Technology between Lutchi and Linde

Yonggang Cao

Shenghong Refinery (Lianyungang) Co., Ltd. Lianyungang, Jiangsu 222000

Abstract: Low-temperature methanol washing is an important link in methanol production. Using appropriate low-temperature methanol washing process can effectively improve product quality and reduce costs. Firstly, the process conditions of low-temperature methanol washing are introduced, and the technical characteristics of Linde and Luqi processes are compared, and the technical characteristics of low-temperature methanol washing technology are put forward; it is hoped that it can provide some references for choosing a suitable methanol elution process. .

Keywords: Low temperature methanol washing; Process comparison; Technology; Luqi; Linde

目前,我国多数工业企业均采用低温甲醇洗工艺,由于其对气体的净化性能高;脱硫脱碳工艺可以有选择、有步骤地进行,因而受到众多企业的欢迎。此工艺可分为:甲醇洗、富甲醇闪蒸、硫化氢浓缩;甲醇再生、甲醇水分离、排气净化 6 大工序。废气净化是整个系统的关键,与工艺无关,但是会对整体的平衡造成很大的影响,从而降低了整个过程的准确性。在工艺设备方面,鲁奇公司和林德公司分别采取了富甲醇闪蒸、硫化氢浓缩、甲醇水分离、排气净化四大流程。但是,这两个公司在清洁原料气体和回收甲醇上有一些差异。例如,鲁奇公司在清洁工艺上采用了林德公司没有的中亚清洁方法。鲁奇公司采用 3 种不同的甲醇,对主洗塔中的原料气体进行了依次洗涤。三种甲醇分别是预洗甲醇、二氧化碳甲醇和精甲醇。林德工艺摒弃了鲁奇公司的传统工艺,改为使用一条低浓度甲醇,对原料进行了精细的清洁;林德的清洁技术与鲁奇的清洁技术相比有了很大的提高。林德公司也引入了一些鲁奇没有的先进技术。林德公司的工艺方案是:用贫油和富甲醇混合,在 35℃ 提供低浓度的液相,再用循环换热器对其进行一定的压力。与之相应,鲁奇公司在 85℃ 下将精制的甲醇注入精甲醇泵内,代替了林德流程中的循环水换热器,而是采用了高压和高浓度的甲醇作为热交换。本文以国内 2 个万吨/年项目为例,进行了比较和分析。

一、低温甲醇洗林德工艺与鲁奇工艺流程与消耗对比

1. 工艺流程对比

鲁奇公司与林德公司低温甲醇洗工艺基本相同,但在工艺设计方面却各有特点。(1) 冷却所述原材料气体。鲁奇工艺的原料气的冷却过程是:在传统的温度下,用氨洗塔对转化气进行脱氨,再用 1~15℃ 降温,再送到原料气分液罐中,在液相凝液出口处与注入的甲醇进行混合;将其置于 2~7℃ 的吸附柱中。林德公司的原料气生产工艺是:在常温下,通过氨洗塔将转化气脱去氨气,然后和甲醇混合,冷却至 -10℃ 后送入气分液罐,通过换热器对液相进行加热,然后将液相送入甲醇脱水塔。(2) 中压的闪蒸。鲁奇工艺将无硫甲醇、含硫甲醇分别送至中压闪蒸塔上、下两塔,利用塔底部富 H₂S 甲醇吸附 CO₂,再将 CO₂ 送至闪蒸压缩机入口;为了最大限度地降低压缩机的能量消耗,压缩后再进入原气二级冷却器。在该工艺中,不设置中压闪蒸装置,先将无硫甲醇、含硫醇的甲醇经换热器冷却,再送至中压闪蒸槽;然后将两种闪蒸气体送至闪蒸压缩机进行压缩,然后送至原气冷却器。(3) 一种热再生设备。鲁奇工艺中的热回收塔可划分为热闪蒸段、气提段和含水段。其中,热闪蒸段为一独立的蓄热槽,置于热回收器顶部,经闪蒸后的富甲醇由重力流至气提区域;气提区设置储罐,将回收的大量贫氢甲醇从储液槽中抽出,经多次冷却后送至吸附塔,少量进入富水区。与鲁奇工艺相比,林德工艺的热回收装置无热闪蒸,富氢富集塔的富氢富集塔下部富甲醇经

复热后送至热闪炉,而闪蒸后的富甲醇被抽入热再生塔;将再生后的低浓度甲醇送至甲醇收集箱,经多次冷却后送至吸收塔,在其底部设置分离器,并在一侧设置蓄水池。(4) 吸附于该溶剂。鲁奇使用了贫油和低量甲醇两种吸收剂。林德流程吸收剂中甲醇含量很低,在常温条件下,将甲醇注入到多个贫化富甲醇换热器中。(5) 克劳斯气体系统。鲁奇法所制的原料气经一次冷却后,在分液槽中排出,从而降低了循环中 NH_3 的积聚;因此,克劳斯的冷冻机上并没有附加电路。与鲁奇不同,克劳斯气体制冷机在气分液槽中设置了一条辅助管道,将甲醇水溶液送入甲醇脱水柱,以实现 NH_3 的浓缩;它的功能就是防止氨结晶。(6) 一种热传导网络。传统的卢奇流动换热器是一种传统的列管式换热器,其主回路换热器体积大,换热效率高。采用多项专利装置-绕管式换热器,使多股材料在同一时间进行传热,传热面积大,效率高,体积小;与鲁奇换热器比较,节能效果显著。近年来,在鲁奇工艺中,也广泛地使用了缠绕式换热器,以降低设备能耗。

2. 消耗对比

消耗对比有助于进行经济性分析,其中,低温甲醇洗林德工艺在氢气、一氧化碳以及甲烷的回收率分别为 99.89%、98.87%、97.42%,鲁奇公司在氢气一氧化碳以及甲烷方面的回收率分别为 99.92%、98.82% 以及 97.52%,差异不大,相互各自存在一定的优势与缺陷。

二、低温甲醇洗林德工艺与鲁奇工艺特征对比

低温甲醇洗技术的选择,是提高产品质量和经济效益的关键,而要突出其价值,就需要对工艺路线进行科学的选择;因此,对林德和鲁奇的低温甲醇洗工艺进行了对比。

1. 原料气预处理环节对比

对原料气的预处理过程进行了探讨。鲁奇公司通过制冷调整技术,实现了冷凝与分离,再由换热器进行温度控制。而林德公司,先是进行了氨化处理,再进行降温,这个工序的工作量非常大;为了实现预设的温控目的,需要在同一时间内采用两种高效率的换热器。从操作上考虑,采用甲醇-湿工艺比绕管式换热器更适合于对其进行处理,整体操作简单,经济效益明显。

2. 预洗再生环节对比

有关预处理与再生的部分。鲁奇公司采取了一种循序渐进的方式,它能产生高效的气体和部分的 CO_2 。在此基础上,采用蒸馏技术对低浓度的甲醇进行分离,采用共沸柱进行分离,再利用分离塔对甲醇废水进行再分离,以提高再生效率。林德公司在生产过程中,采取了一种先洗后再生的新工艺,即通过共沸的方式对甲醇进行加热、纯化,并通过外送的方式进行纯化。林德公司的甲醇脱水柱是一种气相法,它的脱热再生效果更好。

3. 主洗甲醇再生环节对比

主洗甲醇的再生工艺是改善甲醇质量、提高产品经

济效益的关键。鲁奇公司在该阶段采用了一种先将甲醇主洗闪蒸,然后送入吸附柱进行预处理的工艺。林德先加热、再生富马酸液,然后将其送入吸收塔。从技术实现上看,林德的结构更加简洁直接,而且不需要其他复杂的设备,而是使用了大量的绕管式换热器;并且,在后期维护时,维护成本会更低,并且很难出现故障。

4. 整体工艺特征对比

通过对林德公司与鲁奇公司的技术特性进行分析,发现林德公司的再生方法相对简单;投资和建设都很顺利,维修也少。林德的技术模式在热再生中得到了显著的体现,它能够在进行热解的同时进行气相处理。从工艺组成的角度出发,鲁奇公司的技术实现方法较为复杂,对组分的控制也更为科学。在制冷剂的选择上,制冷剂的强度也会有差异,纯气温度、压力、循环甲醇的用量等都与制冷剂的工艺条件有关。其实,中低压闪蒸与氮气抽提虽然在原理上存在差异,但在实际生产中各有利弊,所以在对工艺技术进行调整、筛选时,应尽量避免;此外,应根据原料气体的种类、产品的生产目标、产品的内容等因素,选用适当的生产工艺,使其在一定的投资下,取得良好的经济效益和生产效益。林德循环气,有好几个闪蒸池,鲁奇是用中压闪蒸,林德浓缩是能量来源,鲁奇是吸收塔的吸附器。所以,在做出选择的时候,必须要考虑到这些特征。

5. 工艺操作细节区别

①循环中断处理

鲁奇工艺中,主要使用了贫化甲醇和半贫化甲醇两种工艺;在半贫化甲醇中断的情况下,可提高贫化甲醇的用量;当甲醇贫化中断时,可以临时保留半贫化甲醇,降低负荷;林德工艺仅使用一种吸附方式,若无甲醇,将导致装置停止运行。

②热再生液位控制

鲁奇工艺热回收塔的气提区设置有一个贮液池,在热闪段的供油中断后,贮液池从标准液位降至联锁停泵液位的缓冲时间一般为 5~7min,因此,在正常操作中,塔气提段应该维持较高的液位;从热回收器抽出的林德流程中的低甲醇,再送入甲醇集料箱,一般是从标准液位降至连接停油泵,在 25~30 钟之间,因此,在正常操作中,没有必要维持高液位。

③喷淋甲醇中断处理

鲁奇工艺中的甲醇喷射有两条通路,一条是从贫化甲醇泵的出口,一条是半贫化甲醇泵,在使用过程中断开;能及时切换到备用线路;在林德流程,只有一条甲醇喷射,是从贫油甲醇泵的出口排出,若不是由于停水,导致喷淋甲醇中断;如果短期无法投入运行,将导致设备的故障。

④甲醇水分离塔腐蚀

鲁奇工艺的原料气分液槽液相为酸性水,并将其送入装置,而甲醇水的脱塔进料部分为甲醇水溶液,在热

回收塔水浓缩段为甲醇水,在排气清洗塔中加入 CO₂ 甲醇水。由于液相中含有 H₂S、HCN 等强腐蚀性介质,使用一段时间后,液相成分会通过鲁奇工艺的入口腐蚀穿孔,从而影响设备的正常使用。

⑤系统氨氮累积

鲁奇工艺进料气分离槽中的酸水中含有 NH₃,而在回热器回流泵的出口设置了氨-甲醇外排管道,因此氨气浓度超标的可能性较小;在林德流程中,转化气中所有的氨氮组分都进入了循环系统,与鲁奇工艺相比,克劳斯煤气中的氨氮通过蒸汽抽出而排出;克劳斯换热器易发生铵盐结晶,并有可能造成大量的氨氮累积。

三、冷量提供对比

在甲醇洗时,可以将制冷量分为内部和外部两个部分。低温冷量主要来自于低温和循环水冷却器,富甲醇的减压闪和贫富甲醇的交换。由于二氧化碳的吸收和分析会引起冷却损失,因此,室内制冷量只局限于局部冷却,一般认为特定的冷损量依赖于原料气中的 CO₂ 分压摩尔分压。循环水冷却系统有两种主要的循环气体。一种是用水来冷却酸性气体,此部分林德制程和鲁奇制程是一样的;第二个途径是在低浓度的甲醇上进行吸附。鲁奇工艺中几乎没有采用过。林德、鲁奇两种工艺包对甲醇的需求差别较大,而底部再沸器所引热的差别较大。同时,由于两个专利拥有者所涉及的甲醇的总量差别较大,因而在一定程度上可以容许清洗甲醇,鲁奇系统的甲醇含量通常高于林德系统。鲁奇低温甲醇洗技术可应用于煤粉气化,但林德公司对低温甲醇洗工艺的研究甚少。

四、工艺冷损对比

在实际生产中,在相同的设备和保温条件下,甲醇洗过程的冷损会随着甲醇的含水率的增加而改变。熔融热大,造成系统冷却能力降低;循环中的甲醇吸收率下

降;另外,甲醇脱塔负载随含水率的增加而增加,重沸器入热也增加;过多的湿气会影响到循环甲醇的吸附能力,使系统的制冷能力提高。在设计低温甲醇洗时,常规冷损与系统设计温度、冷量回收、再沸器加热等因素有关,鲁奇冷冻机的出冷量低于林德流程,但冷量损失略大;该工艺与林德工艺相比,采用了贫富甲醇换热、原料气净化气换热。在林德流程中,一般使用缠绕式换热器,其冷热温差最小可达 3℃,且能在一定程度上减少冷损。对比两台类似的装置,CO₂、H₂S,外排废水 3 种不同的处理方式,鲁奇的冷却损耗略大于林德;而在冷却过程中,林德要比鲁奇更多。

五、结语

鲁奇与林德公司共同开发的低温甲醇洗技术,其工艺过程及操作原理基本相同,在具体操作方面也有各自的优点。鲁奇工艺设有两个吸附装置和喷雾装置,当甲醇发生故障时,能及时进行处置,避免未完成预定的工作;为避免氨氮的累积,在回热器的回转泵出口设置了氨管路;在脱塔工艺中,甲醇脱除率为安全,不存在腐蚀、穿孔等问题。缠绕式换热器已被广泛地用于林德流程,使整个系统具有更加合理的传热网络和降低制冷能耗;配有低浓度甲醇的贮槽,缓冲时间长,对系统液位的调节有很大帮助。

参考文献:

- [1] 陈佳汇. 低温甲醇洗工艺分析 [J]. 化工设计通讯, 2020, 46(06): 8-9.
- [2] 夏祖虎. 两种低温甲醇洗工艺及操作对比 [J]. 化工管理, 2020, (16): 201-202.
- [3] 崔倩. 低温甲醇洗工艺的模拟与扩产改造方案研究 [D]. 大连理工大学, 2016.
- [4] 巩守龙. 低温甲醇洗工艺发展及国内研究进展 [J]. 化工管理, 2016, (09): 121.