

煤化工中低温甲醇洗技术的应用研究

李晓斌¹ 康 霞²

1 黑龙江龙维化学工程设计有限公司新疆分公司 新疆 乌鲁木齐 830000

2 神华新疆化工有限公司 新疆 乌鲁木齐 830000

DOI: 10.18686/xdhg.v1i3.1169

【摘要】低温甲醇洗技术具有良好的选择、净化和再生等性能,将低温甲醇洗技术应用到煤化工净化工艺中,不但可以脱除工艺气中多余的二氧化碳及硫化物,而且吸收了二氧化碳、硫化氢及氧硫化碳的富甲醇还可通过减压、闪蒸及气提等方法再生并回收冷量,循环利用。本文重点分析了低温甲醇洗技术的吸收基础理论和主要工艺原理,并进一步例证了低温甲醇洗技术在煤化工净化工艺中的实际应用,其对于工艺气净化的重要性不言而喻。

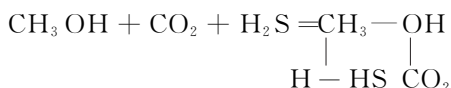
【关键词】煤化工 低温甲醇洗 吸收机理 工艺原理 应用

引言

目前,我们国家经济发展迅猛,各项科学技术也取得了较大的突破,但随之而来的是能源与资源的紧缺和环境污染的日益严重化,要还人类一个安全、健康的生活环境,煤化工企业承担着相对较大的责任。当下,越来越多的煤化工企业中使用低温甲醇洗技术来净化工艺气,在脱除工艺气中的杂质,满足下游工况的需求的同时还可以回收冷量,节约能源,实现资源环境的友好发展。以甲醇作为溶剂,对二氧化碳、硫化氢等气体杂质具有较强的吸收性和较高的选择性,此外甲醇化学稳定性和热稳定性良好,粘度小,降低了输送液体时的动力消耗,提高传质、传热效率。

1 低温甲醇洗吸收机理

甲醇分子式为 CH_3OH ,由 CH_3- 和 $-\text{OH}$ 组成,其中 CH_3- 是软酸官能团, $-\text{OH}$ 是硬碱官能团,二氧化碳属于硬酸类,硫化氢属于软酸软碱类。



甲醇吸收了二氧化碳以后,不影响对硫化氢的吸收,此即为吸收了二氧化碳的甲醇仍能吸收硫化氢的理论依^[1]。甲醇是一种极性溶剂,由于其正负电荷重心不重合,即使存在静电力,如果一极性分子与其相遇,则该分子在静电力的作用下,气体分子产生定向排列,分子相互靠拢,促使部分分子液体化,从而达到分离的目的。

低温甲醇洗利用甲醇在低温、高压的条件下,对二氧化碳、硫化氢有较高的吸收能力,而对工艺气中的有效成分一氧化碳和氢气有较低的溶解度,宏观表现甲醇的高度选择性吸收。

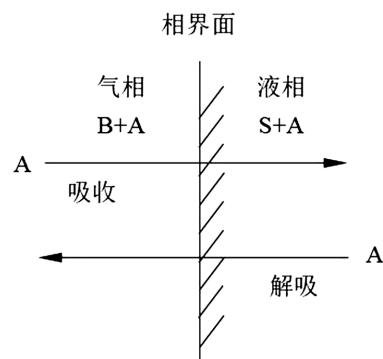


图 1-1 吸收传质过程示意图

如图 1-1: A 代表在相间传递的物质,即溶质, B 代表惰性气体,即载体, S 代表吸收剂,即溶剂,“B+A”、“S+A”表示气、液相中的组成。在气相组成中,易容组分 A 为溶质,在溶质 A 与溶剂 S 接触、溶解的过程中,随着溶液(S+A)浓度 C_A 的逐渐升高,传质速率将逐渐减慢,最后降至零,此时传质过程仍在继续, C_A 达到最大限度

C_A^* 气液两相达到了平衡, C_A^* 即为组分 A 在溶剂 S 中的溶解度。

2 低温甲醇洗工艺原理

2.1 低温甲醇洗气提原理

气提是物理过程,即破坏原来的气液平衡,重新建立新的气液平衡状态,从而达到分离物质的目的。

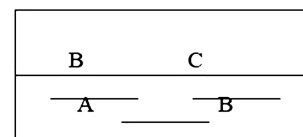


图 1-2 低温甲醇洗气提原理

如图 1-2: A 是液体, B 是气体, C 是气提气,而 B 溶解于 A 液体中,达到一个平衡状态,而此时的气相主要是 B 气体,即 $P = P_B$,而当加入气体气 C 时,

气相中 $P_B = P - P_C$, 从而破坏了原来的平衡, 导致 B 物质的扩散速度加快, 达到分离 A 物质和 B 物质的目的, 通过调节气体气的量即可控制两种物质的分离效果。

2.2 低温甲醇洗精馏原理

精馏指气液两相在塔中逆流接触, 在进行多次部分气化和部分冷凝过程的同时, 发生传热和传质, 使混合液得到分离的操作过程。

借助特定的装置, 通过传质和传热的作用将混合液进行分离, 其中早在塔内维持双传作用尤为关键, 因此, 每一块塔板下侧必须有气相上升, 上侧必须有液相下流, 即“回流液逐板下降和气相逐板上升”为实现精馏操作的必要条件。

3 低温甲醇洗在煤化工中的应用

3.1 煤制合成氨工艺

随着我国的科技水平不断进展, 农产品的产量在逐步提升, 相应的对于化肥的使用量也在不断增加, 对工业合成氨工艺提出了新的挑战, 而煤制合成氨在合成氨领域占据着举足轻重的地位。

在煤制合成氨的工艺气中, 硫化物、一氧化碳、二氧化碳等杂质气体对氨合成催化剂均有不同程度的毒害, 硫化物还会腐蚀设备和管道, 为后续工段的生产带来诸多不便^[2]。利用低温甲醇洗工艺中甲醇在低温下较强的选择吸收能力及良好的化学稳定性和热稳定性, 可有效脱除工艺气中的杂质气体, 从而提高合成氨产品的收率, 同时消除了硫化物对设备和管道腐蚀的影响, 相比于其他脱硫工艺, 低温甲醇洗具备更佳的优越性。

3.2 煤制天然气工艺

当下国内城市化建设正在有条不紊的进行, 城市规模逐步增大, 城市人口数量也逐步增多, 无形中增加了天然气的需求量, 基于国内东部地区天然储量较少而需求量较大的现实, 煤制天然气工艺应运而生^[3]。在煤制天然气工艺中, 一氧化碳耐硫变换和低温甲醇洗工艺正逐步成为净化工工艺气的主流选择, 同样采用低温甲醇洗工艺中甲醇的低温高效选择性和化学稳定性, 脱除合成工艺气中硫化氢、二氧化碳等杂质气体, 为天然气合成所需的原料工艺气的提纯提供强有力的保障, 此法在煤制天然气领域中具有广阔的应用前景。

3.3 煤制甲醇工艺

甲醇作为石油化工和煤化工产业中的主要原料, 在行业下游产业链甲醇制烯烃(MTO)领域中具有举足轻重的地位。目前, 原油价格的逐步攀升带动传统的甲醇和二甲醚价格的缓慢上扬, 煤制甲醇行业迎来了套利空间。

煤制甲醇工艺主要包括原料气的冷却、硫化物和二氧化碳的脱除、氢气和一氧化碳的脱除、二氧化碳和硫化氢的收集及甲醇和水的分离等工艺。低温甲醇洗工艺在实际运营过程中, 经常出现以下问题: 富甲醇泵和贫甲醇泵经常出现气蚀, 造成工况波动明显; 当工艺气中氨含量较高时, 系统中形成氨积累, 会在塔顶冷凝器产生铵盐结晶, 堵塞冷凝器等。此时通过中控与现场人员的相互配合, 改善甲醇纯度、分离高含氨甲醇及提高气提氮气量, 方可解决上述问题^[4]。此外, 该工艺中采用的甲醇在低温下的高效选择性, 进一步体现了低温甲醇洗工艺在煤制甲醇气体净化中的优异性。

3.4 煤制乙二醇工艺

基于低温甲醇洗工艺对酸性气体的吸收能力很强, 可有效地净化酸性气体的特点广泛地应用于煤化工的其他领域, 较为常见的为煤制乙二醇工艺。低温甲醇洗工艺可在煤制乙二醇流程中合成草酸酯等化工产品, 因原料成本较低, 故产品利润空间较大^[5]; 此外, 低温甲醇洗工艺利用甲醇低温下高效的选择性可净化合成工艺气, 脱除硫化氢、二氧化碳等气体杂质, 使得该工艺在煤制乙二醇领域同样具有广阔的应用前景。

4 结语

随着我国经济和科技实力的不断增强, 人们对环境质量的要求越来越高, 煤化工行业也在不断地更新和完善各项生产技术, 响应环境友好型社会的发展要求。低温甲醇洗工艺在煤化工行业气体净化中应用较广, 借助甲醇较强的低温下高效选择性吸收酸性气体的能力和其在煤制乙二醇工艺中可充当低成本原料的优点, 为煤化工行业创造了可观的经济效益。因此, 行业研发人员需对低温甲醇洗工艺的吸收机理与工艺原理进一步分析和探索, 推动低温甲醇洗工艺在煤化工领域的有效应用, 促进煤化工行业气体净化工艺的长远发展。

【参考文献】

- [1] 沈浚, 朱世勇, 冯孝庭. 合成氨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1.
- [2] 董祥宇. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用探讨[J]. 科技风, 2019(07): 173.
- [3] 李斌. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J]. 山西化工, 2019, 39(01): 132-133, 142.
- [4] 齐亚平, 张培忠, 于化龙. 低温甲醇洗技术在 16 万 t/a 煤制油装置中的应用[J]. 化工进展, 2015(1): 19-20.
- [5] 康志华, 刘小红. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用研究[J]. 化工管理, 2015(32): 7-9.