

煤化工行业中低温甲醇洗技术的应用分析

茹杨伟¹ 宋建平²

蒲城清洁能源化工有限责任公司 陕西渭南 715500

摘要:随着工业的不断发展,各种不可再生能源逐渐减少,煤炭能源的应用日益增多,大量碳化物、硫化物等污染物在煤炭的应用过程中日渐增多,这些气体必须经过净化、回收和再利用。低温甲醇洗技术具有工艺优良、成熟稳定、纯化程度高、制备成本低等优点。它广泛应用于化工煤炭行业的实际生产中。因此,本文对低温甲醇洗技术的各个方面进行了分析和研究,以优化各种工艺流程,使其在化学煤工业中的应用更加完善,从而更好地帮助解决我国能源短缺的问题。

关键词:低温甲醇洗技术;煤制甲醇;煤制天然气

中国的煤炭储量相对较大,天然气和石油的含量相对较少。资源储量决定了中国的煤炭消耗量高于其他不可再生能源,石油、天然气乃至石化产业链的大部分运营都需要进口。国家能源部需要克服减少从国外进口石油和天然气,增加国内原材料产量的难题。先进的煤化工可以实现清洁生产,是成功替代石化工业的重要产品。低温甲醇洗技术已广泛应用于工业领域,尤其是煤化工领域。我国在低温甲醇洗技术的应用上取得了突破,逐步掌握了部分设备的自主研发能力。然而,目前的技术只能在中小型设备上发挥作用,实际应用过程中遇到的技术难题尚未得到解决。因此,随着煤化工的快速发展,发展大规模低温甲醇洗技术是我国面临的一大难题。

1 低温甲醇洗技术概述

1.1 低温甲醇洗技术概念

低温甲醇洗技术以冷甲醇为溶剂,可净化含有COS、硫化氢和二氧化碳等杂质的酸性气体,在重要气体的净化过程中发挥作用。以林德公司、鲁奇公司研究成果为基础的大部分煤炭化学企业发现,在低温下,甲醇在硫化氢、二氧化碳等酸性气体中的溶解度较高,和其他酸比,一氧化碳、甲烷、氢气和其他气体溶解度远不及甲醇,同时甲醇在其他污染气体中的选择性较高,因此甲醇在低温甲醇洗技术中用作吸收溶剂。气体在高温低压下被解吸,从而从原始气体中去除硫化氢气体杂质、二氧化碳等,达到化工工艺目地。^[1]



图1 低温甲醇洗装置

1.2 低温甲醇洗技术的作用

在煤炭生产和开采过程中,或伴随着某些化学反应,在特殊的地下工作环境中,当施加一定的压力,温度升高时,煤炭会被水蒸气以及氧气氧化,然后生成水煤气。这一过程被称为煤气化。目前,常用的工艺有粉煤气化、碎煤加压气化和其他技术。因为我们在操作过程中会使用不同的技术,所以不同的残余气体量也不同。最明显的区别是碎煤加压工艺与气化反应。前者反应废气中有有机物含量较高,会对水资源造成高浓度污染。后者反应转化率高,因此废气中有机物含量很低,不会造成太多污染。

煤炭液化过程主要是间接液化或直接液化煤炭,根据煤炭自身特点,作为原料,在炼油过程中,油品转换的煤制品反应过程会产生裂解,这个过程中容易产生氨氮、酚等有机物,能对自然环境产生重大污染,这也是煤液化过程中水污染的主要原因,因为废气中的有机成分复杂,生物转化能力很低。同时,工业废煤化学乳化度很高,不能采用生物技术分解等特点,在催化剂的高温下,在没有任何外部空气参与反应的情况下,煤会发生裂解反应,分解成粗苯、焦炭和我们需要的煤气,这种反应称为煤焦化。在分解过程中,由于反应不充分,还释放出许多有机物或氨氮、酚等物质。该工业废气污染指数严重超标;如果处理不当,将对空气造成严重污染。

低温甲醇洗技术是一种非常典型的物理吸收技术,在煤化工行业具有很强的优势,可以回收处理后的空气。低温甲醇洗技术利用低温甲醇优良的吸附能力,将大量低温甲醇倒入废气中,将溶解氧和有机物吸附到废气中,然后返回池中。这种处理空气的降解方法称为低温甲醇洗法。由于低温甲醇具有很强的吸附能力和足够大的表面积,低温甲醇可以很好地净化工业废气,在吸附过程

中可以吸附大量的有机物和有毒有害物质,可以降低压力,避免与有毒物质接触过多。此外,低温甲醇可以重复使用,这也降低了工业成本。MBBR法由接触氧化法和硫化法组成,是目前煤化工废气处理中一种非常有效的方法和新技术,它利用悬浮物接触废气中的有机物进行净化。^[2]

1.3 低温甲醇洗技术的工艺原理

低温甲醇洗剂技术主要是对甲醇的应用,甲醇在二氧化碳、硫化氢等各种酸性气体中具有较高的溶解度,但在一氧化碳和氢气中溶解度较低。因此,一些酸性杂质气体可以被目标组分吸收。在低温高压反应环境下,各种酸性气体的回收率都可以提高,在高温低压条件下能有效地完成吸收,并能有效地达到对原料中酸性气体等杂质成分的去除效果。

低温甲醇洗技术对产品中酸性气体的去除效果直接受到外部环境温度和压力、甲醇循环量和甲醇质量的影响。酸性气体在甲醇中的溶解度随着温度的升高而降低。因此,在具体操作中,有必要在尽可能降低总能耗的前提下,有效控制甲醇的反应温度,从而提高酸性气体的吸收效率。通过提高吸收过程中的环境压力,可以进一步提高反应过程中酸性组分的分压,提高吸收速率和反应速率,进一步提高甲醇对酸性气体的吸收能力。

因此,在煤炭化工生产过程中,通过适当提高产品的气体吸收压力,可有效提高原料气纯化学效率,可在一定温度和压力下增加甲醇循环,实现了气体与液体比例的降低,保证了充分的相互作用,有效提高了气体回收效率,从而实现良好的净化。甲醇中水分、硫化物和其他杂质含量的增加直接影响酸性气体对甲醇的吸收,如果甲醇含水量为5%,二氧化碳吸收能力下降约15%。此外,在煤炭化学工作中,焦炉气中的原材料的生产过程中如果不能从焦炉气体中去除苯、萘等物质,这些杂质将在甲醇系统的低温条件下积累,不仅会导致甲醇纯度的降低,还直接影响甲醇洗过程中酸性气体的吸收效果,存在一定的结晶现象,导致机器泵盘和滤网堵塞,在严重的情况下,甚至可能导致整个系统不能正常工作。^[3]

2 煤化工行业中低温甲醇洗技术的常见问题

2.1 甲醇水含量超标

甲醇水含量超标的问题会导致甲醇对酸性气体的吸收能力下降,导致净化机酸性气体水平明显超标,使得甲醇水含量超标水平进一步超标。影响问题解决的主要因素有:一是全系统干燥系统达不到标准;其次,甲醇水分馏塔的运行状态稳定不足;三是转换器含水率过高;四是新

鲜甲醇含水量过大;五是换热器产生内部泄漏等问题。

因此解决甲醇水含量超标问题时,可以采取以下措施:首先,在系统长时间停止运行时,必须使用氮气进行系统内部的彻底清洗和干燥;二是系统停止运行后,甲醇完全再生;三是在系统稳定运行模式下,必须保证水塔的运行模式;第四,甲醇的排放和替代应以实际工作条件为依据;五是对换热器进行有效的防漏保护;第六,确保补入系统内新鲜甲醇含量不超过标准负荷水平,甲醇的水含量控制在标准指标范围之内。

2.2 工艺运行过程中的冷却不充分

甲醇的工业合成是一个极其复杂的过程,冷却效果在这个过程中起着决定性的作用。冷却效果的好坏直接影响低温甲醇洗工艺对杂质的净化效果,进而影响整个工作流程的作用。然而,当使用低温甲醇洗技术进行气体净化时,大多数煤化工公司在该过程中冷却不足。特别是在高温状态下,这个问题的可能性进一步增加。冷却不足最直接的后果是影响甲醇对酸性气体的吸收能力,导致酸性气体吸收不足,吸收不足会导致设备功能出现一些问题。因此,低温甲醇洗技术的重点是冷却技术和效果。^[4]

2.3 硫对设备的腐蚀危害

在大多数煤化工企业的实际生产过程中,原料中的硫含量往往很高。硫作为一种高腐蚀性元素,不仅会对设备造成严重腐蚀,还会导致许多催化剂中毒和活性丧失。硫元素引起的设备腐蚀将带来一系列不利影响:一方面,设备腐蚀损坏将主要影响企业的生产活动,也是最直接、最严重的损坏;另一方面,在设备被腐蚀、损坏后,煤化工公司需要加强对设备的维修保养,这也间接表明公司需要支付更高的人工成本和维护成本。

3 煤化工行业中低温甲醇洗技术的应用

3.1 煤制乙二醇

乙二醇是一种非常重要的化工有机原料,主要用于生产各种聚酯纤维、不饱和聚酯树脂、润滑剂、防冻剂和增塑剂材料。中国是世界上最大的乙二醇材料消费国,特别是随着我国聚酯材料工业的不断发展,目前乙二醇的实际生产能力已不能满足日常生产的需要,而煤制乙二醇技术特别适合我国油气资源短缺、煤炭储量丰富的组成特点。中国一家化工厂生产乙二醇的煤炭年产量可达120万吨合成气。同时,通过部分原料的组合、低温甲醇洗和变压吸附分离技术,对合成气进行净化分离,得到纯度更高的一氧化碳和氢气,然后将一氧化碳与亚硝酸甲酯偶联法生成草酸二甲酯。乙二醇是由草酸二甲酯经进一步加工而成。

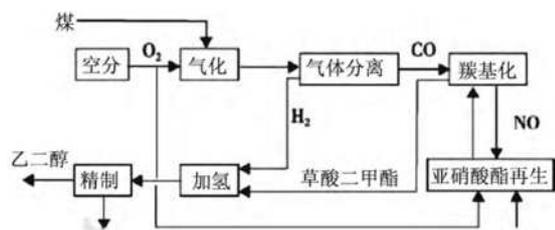


图2 煤制乙二醇工艺

3.2 煤制天然气

天然气是一种重要的资源,需求不断增加。根据我国煤多、油少、气少的现状,天然气煤是满足天然气需求的有效途径。从煤中生产天然气有两种方法:第一种是一步法,即从煤中直接合成甲烷;另一种是两步法,用煤制备主要由氢气和一氧化碳组成的合成气,然后将合成气甲烷化。这两种方法都离不开低温甲醇洗技术。^[5]

3.3 煤制合成氨

随着农业的发展,对化肥的需求也在增加。合成氨是生产肥料的主要原料,用于生产尿素、硝酸铵、磷酸铵、氯化铵化肥,以及聚氨酯、聚酰胺纤维和丁腈橡胶等。目前合成氨的主要生产方法是煤转化产生的二氧化碳,采用低温甲醇洗技术,吸收净化、分离合成气,为合成氨提供二氧化碳的主要原料。因此,低温甲醇净化技术在合成氨中占有一席之地。

3.4 煤制甲醇

随着原油价格的上涨,甲醇和二甲醚的生产成本也将增加,这为煤制甲醇的发展提供了良好的机遇。煤制甲醇的工艺流程非常复杂,涉及许多化学反应步骤。首先,煤需要气化、一氧化碳变换和低温甲醇洗处理,然后合成甲醇以获得甲醇产品。然后需要进行深度加工,以制备必要的化工原料,如乙酸、乙烯和二甲醚。为满足高标准的气体净化要求,在气体净化环节可替代成低温甲醇洗技术,运行中应调整压力和温度,技术人员应在整个过程中检查低温甲醇洗工艺的运行状态,确保高效有序,以获得高纯度的成品气。此外,在实际应用低温甲醇洗技术时,要注意合理利用物质资源,杜绝浪费,实现真正的环保和低生产消耗。

甲醇是一种饱和醇,它是醇中结构最简单的,是化学原料的重要材料,是一种非常清洁的液体染料,已经在工业上得到了很多应用。目前约有百分之三十的甲醇用于制造工业产品的甲醛,另一个重要用途是制造甲基化剂,以及衍生产品如甲氨、丙烯酸甲酯。化学工业进展明显,甲醇还成功地制备了乙醛、乙二醇等衍生物。近年来化学实践不断发展,低温甲醇洗技术在煤炭行业具有明显的优势,以下几点说明了这一点。

首先,低温甲醇洗技术能精确控制气体中CO₂的比

值,煤制甲醇过程中含有一定量的CO₂气体,可以降低反应过程中二甲醚的产量,并在一定程度上将CO转化为CO₂。这对调整煤床层的稳定性非常有利,防止温度过高,最大限度地保护催化剂的活性,减少催化剂的结碳,对提高催化剂的使用寿命起到了积极的作用。在此过程中,必须严格控制净化空气中的CO₂含量在(3.42±0.2)%之间。在实际生产过程中,如果CO₂含量偏离范围内的值,可通过热再生、氨冷却器等工况进行调整。

其次,低温甲醇洗技术可以快速调整空气中的硫含量,控制在0.1mg/l以下。在合成甲醇和许多硫化物的过程中,如果控制不当,会导致催化剂将中毒,催化剂活性将降低,催化剂的整体使用水平将降低。在正常生产中,如果总硫含量超过限值,可通过冷却和循环量将总硫调节和控制合理范围内。

最后,低温甲醇洗技术吸收的选择性相对较大。在不同条件和设备下回收时,CO₂和H₂S可以实现在同个设备的不同部位或者是不同设备进行吸收。在甲醇溶液中的溶解度在低温下非常高,吸收溶液的循环量相对较小,尤其是在原料气压较大时。在低温下,甲醇溶液在CO和H₂中的溶解度相对较小,甲醇的蒸汽压也相对较低,有用气体和溶剂的损失相对较低。

4 结束语

总的来说,在目前的发展过程中,低温甲醇洗可以满足行业更广泛的需求,可获得较高的酸性气体去除效率。国内很多企业在经过对多种酸性气体净化工艺的分析比较后最终仍是选用了稳定性较好的低温甲醇洗技术,充分显示了该技术良好的应用势头和广阔前景。因此,在实际工作中,有必要完善低温甲醇洗的创新,为了进一步降低成本,提高我国市场的竞争力,实现生产效率的最大化,科研技术要着眼于国内设备与低温甲醇洗技术的不断发展,对低温甲醇洗在煤化工过程中应用的持续研究和改进。

参考文献:

- [1] 李晓斌, 康霞. 低温甲醇洗在合成气净化工艺中的应用研究[J]. 山东化工, 2021, 50(18): 125-127. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2021.18.044.
- [2] 申玉梅. 低温甲醇洗气体净化工艺的应用[J]. 化肥设计, 2019, 57(06): 48-50.
- [3] 宋勇, 胡瑜飞, 江艳红. 低温甲醇洗工艺技术的最新研究现状[J]. 中国井矿盐, 2014, 45(04): 11-13+33.
- [4] 汪家铭. 低温甲醇洗工艺的技术优势及应用进展[J]. 化肥设计, 2013, 51(06): 1-6+10.
- [5] 赵鹏飞, 李水弟, 王立志. 低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2442-2448. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2012.11.031.