

低温甲醇洗酸性气浓度的影响因素及经济效益分析

徐玉玉（陕西神木化学工业有限公司，陕西 神木 719319）

摘要：低温甲醇洗装置投资和运行费用低。与其他天然气净化工艺相比，低温甲醇洗装置的运行费用也较低，由于低温甲醇洗装置运行可靠，没有腐蚀、堵塞等问题，因此，无需进行日常的维护保养，因此，不需要高额的运行费用，具有较高的经济效益。目前，我国煤制甲醇化工企业普遍使用的是低温甲醇洗工艺，目前还没有确定的低温甲醇的具体标准，这就造成了低温甲醇洗目前存在运行能耗高，废气治理困难等问题。本文通过对低温甲醇洗酸性气浓度的影响因素分析，寻找一种可以实现酸性气零排放，并且可以将其能耗降到最低的方法，以此为煤化工行业废气处理提供一定建议。

关键词：低温甲醇洗；酸性气浓度；影响因素；经济效益

1 引言

化工一直是支撑经济发展的重要产业之一，通过改善低温甲醇洗工艺进而提升经济效益是非常必要的。低温甲醇洗法是以甲醇作为吸收溶剂进行物理吸收，利用甲醇在低温、高压条件下，对硫化氢、硫氧化碳和二氧化碳有较高的吸收能力，对不需除去的气体组分一氧化碳和氢气有较低的溶解度，即甲醇作为吸收剂对被吸收的气体具有较高的选择性。煤炭化工过程中，粗制合成气中存在着大量过剩二氧化碳、微量硫化氢等酸性气体，不仅对产品不利，而且所含的硫化物还会导致合成装置催化剂中毒，所以我们需要对合成有害的气体进行净化处理。通常，硫化氢可以被回收并重新使用。但由于低温甲醇洗净化过程中产生的硫化氢含量偏低（仅为25%~35%），造成了回收难度大、效率低，回收设备投资大、操作能耗高等问题。目前，针对低温甲醇洗过程的酸性废气中硫化氢的回收，其基本原理是：首先对酸性废气进行处理，将其中的硫化氢与其他气体发生反应，从而实现硫元素的回收。比如利用克劳斯硫磺回收装置，将低温甲醇洗脱除后的酸性气转化制硫过程气为，然后利用克劳斯硫磺回收装置转化为单质硫，使其达到一定的标准，从而达到回收硫磺的目的^[1]。

2 低温甲醇洗工艺经济效益

低温甲醇洗装置采用的是先进的工艺技术和设备，操作稳定可靠。由于该工艺技术采用了先进的吸收技术和催化剂技术，因此，该工艺设备具有较高的安全性，能够保证在生产过程中不会出现安全事故。同时，低温甲醇洗工艺可以用于净化天然气、煤气、液化石油气等气体中含有CO₂、H₂S、CO₂等气体的净化处理，也可以用于各种有机气体（如：苯、二甲苯等）的净

化处理。低温甲醇洗以可靠的安全性和应用的广泛性使我国煤制甲醇化工企业节约制作成本，具有较高的经济效益，本文就低温甲醇洗工艺优化做出介绍，以此更进一步的提升煤制甲醇化工企业经济效益。

低温甲醇洗工艺属于一种物理吸附法，它充分地发挥了甲醇在低温、高压下的优异性能，并通过对不同酸性气体的溶解度和选择性的差异，实现了对二氧化碳、硫化氢、硫氧化碳等酸性气体的分离。经过低温甲醇洗涤后的提纯气纯度很高，二氧化碳含量≤4%，可以去除有机硫（COS）和无机硫（硫化氢），使总硫≤0.1ppm。

现有的烟气净化技术有多种，其中以气-液相接触法最为普遍，其处理能力强、精度高、适用范围广，适合大规模生产。气-液相接触吸附方法是在一定的温度和压力下，在一个容器内，通过对多组分中各组分的溶解性的差异，使多组分的气体在一定的温度和压力下，得到充分的吸附和分离，除去混合物中的无用成分，并使有效成分得到纯化。这种方法的实质是由两个步骤组成，一是吸附，二是解析^[2]。

低温甲醇洗又分为物理吸附和化学吸附两种。在范德华力的作用下，分子之间的相互作用就是物理吸附。而化学吸附的原理是基于分子之间的化学键作用力，两者之间的根本差别就是有没有发生化学反应。

物理吸附和化学吸附的本质差别是有无化学反应。化学吸附法，就是被吸附的有效气体成分与吸附剂发生化学反应，以实现吸附提纯，之后再使用其他方法将被吸附的气体中的有效成分释放出来，以完成解析。化学吸附过程有一个很大的影响，那就是反应速度的快与慢。吸附器再生过程中，能耗偏高是其最大的缺陷。化学吸附法的一个重要特征是吸附速度快，

而在吸附过程中,体系压强对吸附效果的影响很小,所以,对吸附剂的选用至关重要。

在多组分混合物中,通过对各组分的溶解性差异,实现对各组分的高效分离,从而实现对各组分的高效吸附。在选择溶剂液体时,必须要符合与被溶解的气体中的各组分不发生化学反应的条件,通常会选择某些有机溶剂或非电解质的水溶液。

当被吸附组元的分压很小、浓度很小时,则采用化学吸附式;相反,当被吸附组元的分压很高、浓度很高时,则采用了物理吸附式。亨利法则建立在气体和液体之间的平衡关系之上,随着体系中组分分压的升高,吸附的剂量也会相应的增大,所以,在物理吸附中,吸附剂的循环速度会随着物质的增多而改变,而不会因为物质的浓度而改变,而由于气体的流动速度、操作压力和温度等因素的影响,所以,在物理吸附中,吸附剂的循环速度会随着物质的增多而减小。

但是,在现代化的化工生产中,吸附的过程非常复杂,对于相似性比较高的混合气体,单纯的采用化学吸附法或物理吸附法,都不能获得理想的效果和目标,不能满足工业生产的需求。所以,在实际生产中,必须将物理吸附法和化学吸附法进行有机的组合,才可以实现分离的目的,称为物理化学吸附法。

3 影响低温甲醇洗酸性气浓度的因素

3.1 甲醇循环量

从传质动力学角度分析,液气比增大,有利于酸性气组分的吸收。在塔的正常操作范围内,增加甲醇循环量,气液两项在塔内接触越充分,传质效果越好,越有利于气体中 H_2S 的吸收。在其他操作条件不变的情况下,降低甲醇循环量会使液气比变小,气液接触不良,吸收推动力降低,最终导致 H_2S 的净化度降低。在低温甲醇洗过程中,原料气的组成对甲醇循环有很大的影响。在调节甲醇循环流量时,应与输入装置的粗气量及组分变化相适应,方能取得较好的结果,对甲醇洗涤塔来说,塔循环中的贫液甲醇和半贫液甲醇流量与喷雾式和贫醇吸附温度有关。

3.2 操作压力

压力是低温甲醇洗工艺中的关键因素,根据亨利定律,在一定温度下,气体在液体中的溶解度和该气体的平衡分压成正比。较高的压力下,原料气的溶解程度较高,且较高的吸附压力有利于原料气的吸附。低温甲醇洗过程的解吸段分三个阶段进行,每一阶段的解吸压力也因解吸介质的不同而不同。甲醇的再生

工作主要集中在热再生部分,因此必须对其进行严格的控制,才能避免造成塔载的波动和甲醇的再生效果不佳。增加甲醇洗涤塔的压力,能够有效地降低其出口气体的二氧化碳含量,而在增加 0.1MPa 的时候,二氧化碳含量则会下降 6%。同时,二氧化碳含量的下降还将使再入体系的气体含量下降,使二氧化碳的负载下降,使低温甲醇洗脱过程的能量消耗下降,从而实现了节能。

硫化氢浓缩装置分上下两段脱附,上段以减压闪蒸为主,下段以氮气汽提为主。在硫化氢浓缩塔上段,闪蒸出部分溶解的 CO_2 ,同时溶解的 H_2S 也部分闪蒸出来, H_2S 浓缩塔浓缩塔顶部用来自 CO_2 解析塔顶部的不含硫甲醇洗涤,吸收闪蒸气体中的硫化物,塔顶得到不含硫的尾气,在经过升温,洗涤后即可满足排放要求。在硫化氢浓缩塔的下段,为充分解析富甲醇中溶解的 CO_2 ,需通入低压氮气进行气提,气提后硫化氢浓缩塔底部得到 CO_2 含量较低且温度也较低的甲醇液,此甲醇液含有少量 CO_2 和原料气中所有的硫化物。在脱硫装置中,二氧化碳含量下降,硫化氢含量上升,这不符合脱硫装置的设计目标。为有效地控制出口气硫化氢的浓度,并将较多的硫化氢集中到塔底富甲醇溶液中,应选用适当的氮气流速。鉴于硫化氢浓缩塔上段气体要放空,而放空气对硫含量的要求低于 15ppm,所以,氮气流量越小,对排放气达到越好的效果,可以根据排放气中的硫含量指数来进行适当的调节。

3.3 操作温度

吸收温度对酸性气体的净化度影响很大,脱硫效果取决于酸性气体在甲醇中的溶解度和达到平衡时酸性气体在气相中的分压,这两项与温度成函数关系。酸性气体在甲醇液体中溶解度随温度的降低而增大,温度越低越有利于硫化物的吸收。对 CO_2 、 H_2S 等酸性气体的吸附与脱附过程,其吸收剂种类、吸附介质溶解度、吸附后的吸附效果等均需考虑,现在对酸性气的吸附我们多选用低温甲醇洗工艺。

3.4 贫甲醇

从热再生塔中得到的精甲醇被称作贫甲醇,它是一种可以回收到洗涤塔中的精甲醇。贫甲醇的纯度对 CO_2 、 H_2S 的溶解度影响很大。贫甲醇中含水量达到 5% 时, CO_2 的溶解度将比纯甲醇中溶解度下降 15%, H_2S 的溶解度也大幅下降。在贫甲醇的设计要求下,其总硫 $< 0.5\%$,含水量 $< 1\%$ 。试验认为,硫含量、

含水量均超过了设计要求,即使采用了诸如增加再生温度这样的运行方法,也没有显著下降的趋势。

3.5 二氧化碳排放气

低温甲醇洗工艺中甲醇洗涤塔出来的净化气中所含的二氧化碳是全流程必须严格控制的一项指标,对煤制甲醇过程中产生的废气进行贫甲醇洗涤处理,使其达到标准(总硫小于等于 0.1ppm)。因此,怎样才能将排放气中 H₂、CO、CH₄、C~Ca 的含量降到最低,已经变成了低温甲醇洗工艺迫切需要解决的问题。

4 低温甲醇洗酸性气吸附改进

4.1 工艺改进

本文利用有机胺水溶液回收酸性废气中的杂质气,达到增加硫化氢含量的目的,提高了硫元素的回收率;同时,通过对有机胺水进行热再生,可将其中的杂质气体与有机胺水溶液进行有效分离,并将其重新送回主洗塔中,达到“近零碳”的循环利用,此法回收率高,操作简单,对环境友好,成本和能耗较低。

-50℃~-60℃甲醇具有优异的吸附性能,对工业上混合气体中极性介质硫化氢、二氧化碳、有机硫化物的吸附具有极强的吸附性,是一种物理吸附法。与其他吸附法比较,低温甲醇洗具有选择性强,吸附剂便宜易等优点。所获得的提纯气体具有高纯度,提纯气体中二氧化碳浓度可大幅降低,可将混合气中无机硫、有机硫全部脱除,同时还能除去碳基的铁质、镍质,避免了后体系催化剂的中毒。

在低温甲醇中,各类气体具有不同的溶解度,这是低温甲醇洗分离硫化氢、硫氧化碳和二氧化碳等气体的依据,以及一氧化碳、氢气等低溶解度气体的分析,都是基于气液平衡曲线进行的。对甲醇吸附剂而言,较低的工作温度对吸附过程十分有利。例如,在-40℃的较低温度下,二氧化碳的溶解度比在 20℃的温度下增加 6 倍,吸收剂用量也可降低 6 倍左右。硫化氢的溶解速率在-40~50℃时是 20℃的 6 倍左右。因此,可以有选择地从原料气体中去除硫化氢,同时,在还原过程中,CO₂ 首先被解析并回收。在较低温度下,硫化氢、硫氧化碳和二氧化碳在甲醇中的溶解度比 H₂、CO 至少大 100 倍,比 CH₄ 大约 50 倍。因此,如果低温甲醇洗装置是按脱除 CO₂ 的要求设计的,则所有溶解度与 CO₂ 的溶解度相当或溶解度比 CO₂ 大的气体,如硫氧化碳、H₂S、NH₃ 等以及其他硫化物都能一起脱除,而对有用的气体如 H₂、CO、CH₄ 等有用气体则损失较少。根据低温甲醇洗工艺具有的特点,这

种方式可以通过低温甲醇洗来实现对工艺气的分离,净化。

4.2 选择合适低温高压

在低温下,甲醇具有良好的选择性,通过研究发现,在-30℃~-70℃的温度范围内,甲醇对原料气中的二氧化碳、硫化氢、硫氧化碳、甲烷、一氧化碳等物质溶解度的不同,同时利用甲醇与水互溶的特性,将其与工艺气中的水分进行充分的混合,从而降低了水分的冰点,避免了设备的冻堵。在热再生塔中,通过对甲醇进行水蒸气热蒸馏,使其吸附在甲醇上的气态媒介得到了分离。甲醇不仅能吸附不同种类的酸性气,而且不同种类的酸性气在其溶解程度上也存在着显著差异。

在化工生产中,优选的吸附条件通常从两个方向考虑,即低温和高压。在低温和高压条件下,通常需要一些特别的装置,而且能源消耗相对较大。对极性气体的吸附,也要求有较高的温度和压力。在相同工作压力下,-35℃时,甲醇对 CO₂ 的吸附量为-10℃时甲醇对 CO₂ 的吸附容量的 50 倍,而在 98.1kPa 时,在较低温度下,甲醇对硫化氢的吸附量提升更大。

4.3 改进后的效益

低温甲醇洗酸性气吸附工艺改进后回收率高,操作简单,对环境友好,成本和能耗较低,通过对低温甲醇洗酸性气吸附改进,可以提高生产效率,减少能源消耗和时间浪费。同时,通过使用吸附剂,可以降低生产成本,提高产品的竞争力。最后,通过使用低温甲醇洗酸性气吸附改进,可以提高经济效益,减少对环境的影响。

5 结论

相对于克劳斯硫磺回收装置中的常规低温甲醇洗脱除后产生的酸性气,本项目提出的酸性气再处理方法,利用该方法对胺法脱硫后产生的硫化氢进行有效的脱除,使脱硫后产生的硫化氢含量得到极大的提升,同时,该方法不仅可以显著地降低硫磺回收设备的投资和规模,而且还可以显著地降低操作费用,节能减排 30%,从而达到酸性气的零排放,具有显著的经济效益和环保效果。

参考文献:

- [1] 袁慧. 低温甲醇洗装置 VOCs 治理小结 [J]. 氮肥技术, 2022,043(005):47-50.
- [2] 黄静. 低温甲醇洗流程优化改造 [J]. 氮肥与合成气, 2022,050(009):15-18.