

低温甲醇洗总结

杨 敏 (国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014060)

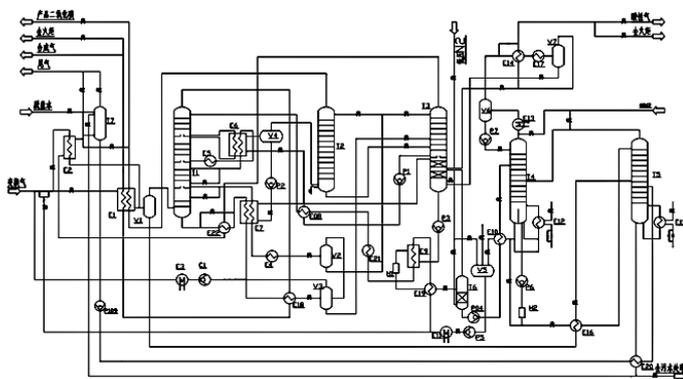
摘要: 低温甲醇洗 (Rectisol) 是 20 世纪 50 年代初德国林德 (Linde) 公司和鲁奇 (Lurgi) 公司联合开发的一种气体净化工艺。第一个低温甲醇洗装置由鲁奇公司于 1954 年建在南非 Sasol 的合成燃料工厂, 目前该工艺已被广泛应用。但是在具体的应用中, 低温甲醇洗还存在一定的问题, 基于此, 本文以林德低温甲醇洗为例, 分析其在实际生产中的应用问题及改进措施, 希望可以借此给低温甲醇洗的相关研究提供一定的参考意见。

关键词: 低温甲醇洗; 问题; 改进措施

1 低温甲醇洗工艺原理

一氧化碳变换和热量回收后的工艺气中除含有甲醇合成生产所需要的氢气、一氧化碳极少量的二氧化碳外, 还含有过多的二氧化碳及不需要的硫化氢及硫氧化碳等成分, 硫化物是甲醇合成的毒物, 过多的二氧化碳在甲醇合成中无法利用, 所以必须除去, 硫化物需要进一步回收利用。低温甲醇洗就是用甲醇脱出工艺气中甲醇合成不需要的过多的二氧化碳及所有的硫化物, 使工艺气成分达到甲醇合成要求, 该过程为物理吸收过程, 吸收过的甲醇再经过减压、氮气气提、加热再生分别释放 H_2S 和 CO_2 气体, 并将甲醇再生为贫甲醇, 甲醇循环利用, 在此过程中通过冰机制冷来为低温甲醇洗提冷量。低温甲醇洗整个流程都主要分为以下几个部分: 原料气冷却、酸性气洗涤脱除、中压闪蒸回收有效气、硫化氢气提富集 (含二氧化碳低压闪蒸)、甲醇再生及尾气洗涤放空。

2 低温甲醇洗工艺的优缺点



V1- 第一水分离器; E3、E11、E13- 循环水冷却器; C1- 循环气压缩机; E5、E4、E17、E21- 丙烯冷却器; E7- 甲醇换热器 I; E13- H_2S 馏分冷却器; E14- H_2S 馏分换热器; E15- 甲醇水分离器再沸器; E16- 回流冷却器; T1- 甲醇洗涤塔; T2- 二氧化碳产品塔; T3- 硫化氢浓缩塔; T4- 热再生塔; T5- 甲醇水分离塔; T6- 二氧化碳汽提塔; T7- 尾气洗涤塔; P5- 贫甲醇泵; V5- 贫甲醇收集槽; P1~P4- 富甲醇泵; E1- 原料气冷却器 I; E8- 贫甲醇冷却器; E9- 甲醇换热器 II; E10- 甲醇换热器 IV; E11- 甲醇水冷却器; E12- 热再生塔再沸器; E2- 原料气冷却器 II; E3- 循环气压缩机出口冷却器; E6- 循环甲醇冷却器; E18- 合成气甲醇换热器; E19- 甲醇换热器 III; E20- 水换热器; E22- 尾气甲醇换热器

图 1 低温甲醇洗单元工艺流程简图

①用甲醇作为溶剂, 对 CO_2 、 H_2S 、COS 等具有较强的吸收能力, 这样所需的溶液循环量较少, 因而动力消耗减少; ②用甲醇作为溶剂, 对预除去的 CO_2 、 H_2S 、COS 组份和不欲除去的 H_2 、 N_2 等组份之间具有较高的选择性。甲醇对 CO_2 、 H_2S 的溶解度大, 而对 H_2 、 N_2 等的溶解度小, 有

利于减少 H_2 的损失, 甲醇对 H_2S 的吸收要比对 CO_2 的吸收快好几倍, 前者的溶解度也比后者大, 因此可以实现分步吸收和解析 H_2S 和 CO_2 ; ③甲醇的蒸汽压低, 使吸收塔和解吸塔的塔顶出气中所带走的甲醇蒸汽损失降低, 溶液损失少; ④甲醇的化学稳定性和热稳定性好, 不会被有机硫、氯化物等杂质所分解和变质, 不会起泡, 腐蚀性小 (当 CH_3OH 中水含量 $< 1.0\%$ 时); ⑤甲醇的粘度小, 不仅降低了溶液输送时的动力消耗, 还可以提高传热、传质效率; ⑥甲醇的沸点较低, 因此在解吸塔的再沸器中采用低等级蒸汽即可; ⑦甲醇的熔点较低, 因而可在 $-80^\circ C$ 下进行吸收操作, 也不至于有冻结堵塞管道的危险; ⑧再生流程长而复杂; ⑨由于甲醇洗是在低温高压下进行, 对设备材质的要求较高。

3 林德低温甲醇洗在实际生产中的应用问题及改进措施

3.1 机泵气蚀问题

在原始开车运行中, 低温甲醇洗硫化氢浓缩塔下塔出口富甲醇泵和贫甲醇泵容易出现气蚀, 造成低温甲醇洗工况波动, 给装置的平稳运行带来很大的不便。

原因分析: ①低温甲醇洗循环富甲醇酸性气溶解度为饱和态, 管道阻力过大会造成压降太大, 溶解的酸性气闪蒸出去, 造成泵汽蚀; ②贫甲醇泵的入口静压头太低, 导致泵气蚀。

整改措施: ①加强甲醇过滤, 加强对低温甲醇洗超滤器的清洗, 保证循环甲醇的纯度; ②为了降低低温甲醇洗富甲醇泵的入口阻力, 经过核算将该泵入口滤网目数改小, 降低了该泵入口阻力, 解决该泵气蚀问题; ③贫甲醇泵入口贫甲醇收集槽原设计为 $0.02 MPa (G)$, 经过核算在保证热再生塔能将甲醇压至贫甲醇收集槽前提下, 将贫甲醇收集槽的压力由原来的 $0.02 MPa (G)$ 提至 $0.07 MPa (G)$ 。经过上述措施解决低温甲醇洗机泵气蚀问题。

3.2 低温甲醇洗系统排氨线

低温甲醇洗系统中的氨主要由变换气带入, 低温甲醇洗在吸收变换气中二氧化碳和硫化氢等酸性气体的同时, 还吸收变换气中的氨。二氧化碳和硫化氢等酸性气体溶解到甲醇中会使甲醇溶液的 pH 值降低, 造成低温甲醇洗系统设备及管道腐蚀, 低温甲醇洗系统存在一定量的氨, 可以减少设备腐蚀, 但氨含量高则会造成热再生系统铵盐结晶, 堵塞热再生系统设备及管道, 若氨在低温甲醇洗系统中不断累积, 会导致汽提硫化氢的甲醇蒸气不能够充分汽

提氨，氨在热再生后的贫甲醇中生成 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，含 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的贫甲醇送往吸收塔， $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 在吸收塔、二氧化碳产品塔分解释放出硫化氢，导致硫化氢带入净化气和二氧化碳产品气中。

变换气经洗氨水洗涤后，仍有微量的氨随变换气进入低温甲醇洗系统。变换气喷射注入少量的贫甲醇后，在进料气冷却器中与尾气、二氧化碳产品气以及去甲醇合成净化气三路气体换热被冷却，并在甲醇/水分离器中分离，其中所含的氨一部分随液相进入甲醇/水分离塔，大部分通过气相进入热再生塔；另一部分随气相进入吸收塔，在吸收塔中，氨被低温甲醇吸收，最终进入热再生塔，在热再生塔顶部，氨被甲醇蒸气汽提出去，其中大部分氨又被热再生塔顶水冷器中冷凝的甲醇吸收，甲醇冷凝液作为回流液送至热再生塔顶部，剩余的小部分氨随酸性气依次进入后续换热器被冷凝，这小部分氨几乎全部溶解到甲醇中，返回至硫化氢浓缩塔，仅有少部分氨随气相去硫回收，大部分氨被累积在系统中。

Linde 低温甲醇洗系统排氨线原设计为通过热再生塔塔顶换热器汽相旁路来排氨，通过酸性气排放至硫回收，实际运行中，排氨效果不好，且容易造成甲醇损耗，同时造成下游工况波动。整改措施：将低温甲醇洗排氨改为液相排氨，增设一分液罐将热再生塔塔顶分液罐含高浓度氨的甲醇排放至分液罐，再用氮气将该分液罐内含氨甲醇排放至变换汽提塔处理。

3.3 低温甲醇洗管线布置

低温甲醇洗系统涉及复杂的换热系统，充分利用物料自身的热量、冷量。低温甲醇洗涉及加压吸收和减压再生等过程，由于甲醇易气化，且往往溶有大量的气体，因而装置内的管线呈汽液两相流的比较多，在管道布置中应特别注意，若配管不当会造成低温甲醇洗管线振动，严重时会造成管道断裂，设备损坏。现场配管原则：①应避免两相流管线形成气袋，汽液两相流管子在管道高点处极易产生气袋，应尽量减少最高点，另在调节阀前的管线应避免最高点，防止汽液两相对阀门进行冲击，影响阀门的运行寿命和造成系统工况波动；②立管的管径应比水平管径稍小，在汽液两相流的管道布置中，立管的管径应比水平管径稍小以提高介质流速，使之形成环状流，以防止介质在低速下形成柱状流造成管道振动；③进塔前的管道布置先进行扩径再保留一定的水平管道，这样可以减少介质对塔内件的冲击，另外可以保证汽液两相进塔之前得到很好的

(上接第 231 页)射体的情况截然不同，F 的值越小指向性越好，超声波的能量越集中，从表中可以看出波高 2 大于 3 大于 1，而扩散角 2 大于 3 大于 1，两者符合声束轴线外反射的规律。经数据采集完毕后，对根部轮廓进行打磨后，这种“缺陷回波”消失。

5 结论

发现这种“缺陷回波”时可以采用指向性更好的探头进行验证，以确定是否为真实缺陷回波。如果回波的波幅变化很大就证明反射体不在声束轴线附近不能按照 1:1 作

分离效果；④针对现场管线振动，可重新布置管道走向，也可在两相流管线上加装孔板，抑制两相流，使其流型在较为稳定的流型区域内，某项目低温甲醇洗有一根两相流管线，很难通过调整管径得到合适的两相流流型，后采取在管线接近塔顶部处加装孔板，抑制闪蒸量，得到合适的两相流流型。

3.4 低温甲醇洗氢碳比控制

低温甲醇洗循环量设计最小循环量为满负荷循环量的 60%，当系统负荷降至 60% 以下时或负荷急剧变化时，很难快速调整低温甲醇洗循环量，使氢碳比失调，系统工况波动，导致工艺气放空，能耗增大。某厂为保证对去甲醇合成气出口二氧化碳及时控制，在甲醇洗涤塔二氧化碳水洗段顶部接一个 DN200 的管线至吸收塔出口管线上，当气化装置低负荷运行时，净化气中二氧化碳含量能及时调整，为了防止侧采净化气中硫超标，在操作中，可适当开大去硫化氢吸收段甲醇量。

3.5 尾气排放问题

在煤制甲醇工艺中，由于一氧化碳为合成甲醇必须原料，在低温甲醇洗尾气放空中有约 0.67% 的一氧化碳，原设计尾气放空筒高度为 70m。正常生产时其排放指标均在设计范围内，通过放空筒向大气扩散后不会对硫回收装置内及其周边区域的人员造成危害。但是由于现有放空筒的高度不够，在气压较低时排放气体不能有效扩散，在放空筒附近环境聚集，较大时 CO 浓度达到 500ppm 以上，严重威胁装置现场人员的生命健康安全，目前通过降低中压系统闪蒸压力多回收有效气（一氧化碳、氢气）和增加尾气放空筒高度（增加至 108m）来缓解尾气放空筒现场 CO 浓度超标现象。

4 结语

本文从机泵气蚀问题、低温甲醇洗系统排氨线、低温甲醇洗管线布置、低温甲醇洗氢碳比控制、尾气排放问题五个方面分析了林德低温甲醇洗在实际生产中的应用问题，并且针对性的探究其改进措施，希望可以借此给低温甲醇洗工艺的优化和完善提供一定的方向。

参考文献：

- [1] 高云艳. 低温甲醇洗双塔洗涤工艺冷量损失及优化措施 [J]. 化工设计通讯, 2020, 46(12): 2-3.
- [2] 栗帅, 肖晖, 宋耀民. 低温甲醇洗装置损伤机理分析和 RBI 技术的应用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2020, 37(06): 22-24+52.

图法确定反射体位置，用声程确定反射体位置，可以找到轮廓反射的具体位置。如需验证在能够打磨的情况可以对轮廓反射体进行打磨然后重新验证。使用这种方法可以减少误判，提高工作效率和工件质量，减少不必要的损失。

参考文献：

- [1] 夏纪真. 声学无损检测 [M]. 南昌: 南昌航空工业学院出版社, 1991.
- [2] 彭应秋. 声学基础 [M]. 南昌: 南昌航空工业学院出版社, 1989.