

低温甲醇洗技术优势及其在煤化工中的应用

马绍斌 董 懿 李启民 孙明星 孙尚龙 杜小刚
甘肃华亭煤电股份有限公司煤制甲醇分公司 甘肃 平凉 744000

摘 要：煤炭工业与经济发展、人民群众的生产、生活息息相关，而采用较低温度的甲醇洗脱由于其对煤气的提纯作用而被普遍采用。本文通过对低温甲醇洗过程特性的论述，对其在煤炭工业中的实际运用进行了较为详尽的论述，希望对煤炭工业的发展起到一定的借鉴作用。

关键词：低温甲醇洗技术；煤化工；应用；探讨

引言

近年来，在低温甲醇洗技术的应用上，国家已有了一些突破，并逐步拥有了一些设备的自主研发能力。但是，当前的技术仅适用于中小规模的设备，而且，在使用的时候，还存在一些技术问题没有得到很好的解决，只有从国外进口，但是要有很强的资本，因此，伴随着煤炭工业的快速发展，开发出大规模的低温甲醇洗技术成为国家当前的一个重要问题。将低温甲醇洗技术引进到煤炭工业中，要求有关技术人员对其进行有效的监管与控制，要发现当前阶段所出现的问题，并采取相应的对策来加以改善与解决，只有这样，低温甲醇洗技术在有关行业中的运用，就会变得越来越完善，从而达到稳步健康发展的目的。低温甲醇洗技术具有对酸性气体的吸收能力和选择性，且具有总体工作稳定性等优点，被广泛用于石油化工、化肥工业、煤化工等行业。尤其是在脱除COS、硫化氢、CO₂等酸性气体时，采用低温甲醇洗可获得较好的结果，同时也是当前煤制合成氨、粗煤气提纯及节能减排的最佳选择。

1 低温甲醇洗技术原理及特点

1.1 原理

低温甲醇洗脱工艺是一种以吸附作用为主的，以低温甲醇为吸收剂，对变换器内的酸气进行高效的循环利用，是一种物理化学工艺。在-50℃的环境中，甲醇能够大量地吸收硫化氢、二氧化氮及氧硫化碳等气体，只要调整甲醇的温度或承压，就能够对甲醇的吸收程度进行有效地控制。此外，本项目还将采用氮萃取与闪蒸发相结合的方式制备富含甲醇的富集产物，为低温制冷奠定材料基础。另外，采用闪蒸富含甲醇的方法，使其在清洗塔中重复流动，实现了对该气体的循环使用。最终，利用硫磺回收设备对酸气进行了回收。采用较低温度的甲醇洗涤工艺，既能减少闪蒸气体的损失，又能增加资源的利用率。

1.2 低温甲醇洗技术的基本特点

第一，对于一般的酸性生成气，可以稳定、彻底地吸收并除去，从而使得纯化后的空气净化器在设计上具有更高品质。第二，气体的释放比较平稳。介绍了一种适用于含水层介质的普通产酸法灭菌和清洁工艺，并对该工艺中的特殊装置进行了介绍。在净化、净化及净化相似物料过程中，通过SO₂生成混气，在保证工艺稳定性及自主性的前提下，规避SO₂途径对SO₂过程的显著干扰，提升水质品质。第三，该化合物的化学及热学性质均较好。在用低温甲醇洗技术来对水文物质中的酸性中间体展开纯化时，一般情况下，随着技术处理设备实际温度的升高，以及洗脱纯化处理环节的持续发展，甲醇溶液不会产生气泡，从而对后续气体纯化处理过程的顺利有序进行产生干扰。第四，可在较低温度下，有效地减少甲醇的水溶性消耗，为在中国工业化技术的现代化背景下，顺利地达到较低温度下的技术调控目的奠定基础。第五，以乙醇为溶剂，其工艺腐蚀性非常小，通常不会对厂区内管道的构造造成侵蚀或不利的的影响，目前已广泛应用于工业生产。所以，在中国，为减少装备的整体费用，常常不需要有目标地解决相应的工业设施的内部配线结构^[1]。

2 低温甲醇洗技术优势分析

采用化学吸附法进行了低温甲醇洗工艺的研究。在-60摄氏度时，用甲醇作溶剂吸附硫化氢，二氧化碳，二氧化硫等酸气，并对其进行了净化处理。在此基础上，采用脱氮和闪蒸法对甲醇进行了富集，并将其循环至生产单元，最终实现了甲醇的回收利用。相对于其它的煤气纯化工艺，采用了较低的甲醇洗涤工艺。其主要体现为：①在利用低温甲醇洗技术进行混合气体及相关酸性气体的提纯的基础上，将混合气体中的H₂S和CO₂气体进行溶解。在低温甲醇洗的设备中，有两套完全单独的脱洗和净化装置，它们分别会对混合气体中的硫化

氢, 一氧化碳, 二氧化硫等酸性气体展开净化, 而在另外一套净化模式中, 则会采用另外一种净化方式, 对硫化氢和一氧化碳展开有选择地净化。在经过纯化以后, 会残留大量的二氧化碳等酸性物质, 可以对其进行二次的循环, 比如, 二氧化碳可以用来生产尿素, 硫化氢可以用来生产和回收化学品。在低温甲醇洗技术中, 能够将硫化气和有关的碳化气进行有效的分离, 从而最大程度的减少了在纯化过程中的干扰。②吸附效果好, 在合适的温度和压力下, 可以将 CO_2 、 SO_2 等吸附到最大限度, 吸附速率高, 吸附效果好, 吸附效果好, 吸附效果好, 吸附效果好。而被吸附的 CO_2 被脱附后, 可以制取尿素, 而硫化氢则可以制取硫酸。③该设备的安全性能好, 由于甲醇的高温稳定性和较高的化学性, 使得在制取和吸附时, 不会由于高温而产生泡沫, 从而确保了设备的平稳运行。④运行费用低廉, 由于甲醇为工厂生产的化工产品, 相对廉价, 相对来说, 它具有更好的酸度、更少的毒性和更少的腐蚀作用, 因此, 降低了装置的维修费用; 另外, 可在较低的温度下对富含甲醇的甲醇进行再生, 为制冷系统的制冷系统节约了甲醇的回收容量。总而言之, 在合适的环境下, 将甲醇用作吸收剂的低温甲醇洗工艺流程可以工作稳定, 可以对废气进行净化, 同时还可以将原料廉价、容易获得, 还可以对废气进行循环使用, 还可以对环境造成很大的污染, 在生产过程中还可以产生富甲醇, 从而还可以对环境进行有效的保护。虽然对设备的投资成本很高, 但是对环境的影响却很低, 因此, 低温甲醇洗技术可以被广泛地用于气体净化领域。⑤具有良好的净化性能由于化工过程中存在着大量的副产物和杂质, 因此提高副产物的综合利用率, 提高其生物多样性, 是保证中国化工产业可持续发展的关键。采用较少的甲醇生产工艺, 保证了酸性气体的有效回收。另外, 在较低温度下对PE进行洁净处理的技术优点也十分显著。在此基础上, 利用低温甲醇精制工艺, 在确保二氧化硫纯度的同时, 增加了 CO_2 的回收率和硫化氢回收率。对其进行高效的循环利用, 可以确保催化剂的品质, 防止催化剂的中毒, 还可以将其应用到硝酸铵、甲醇等生产中, 而不需要加入其它的调整工艺, 因此, 可以在一定程度上减少这种化学品的生产成本^[2]。

3 低温甲醇洗技术在煤化工企业的实际应用

3.1 在煤制甲醇生产过程中引入低温甲醇洗技术

本文介绍了鲁奇低温度甲醇洗涤工艺, 旨在将含 COS 、 H_2S 、 CO_2 等含硫化物、的脱除工艺。该指标对脱硫烟气中的全碳质量控制在3%以内, 而全硫质量控制在 0.1mg/L 以内, 与煤炭工业中脱硫烟气的脱硫率基本

相符。另外, 大部分燃料都是以低硫煤炭为主, 由德士古汽化器提取煤气, 经过抗硫转化后, 在极短的时间内就能实现对煤气的高效回收, 从而获得高纯度的煤气。接下来, 他要将其纯化的空气压力降到 7.5MPa 左右, 然后将其输送到合成塔中, 将其转化为纯的甲醇, 这样既能增加催化剂的寿命, 又能减少纯化空气中的酸味。在技术应用上, 采用低温甲醇洗技术处理 $2.4 \times 10^5 \text{m}^3/\text{h}$ 的变换气, 除去所含的酸性气体, 可获得总硫不大于 $0.1\mu\text{L/L}$, 二氧化碳含量低于 $10\mu\text{L/L}$ 的纯化气成品。

3.2 在煤制天然气生产过程中引入低温甲醇洗技术

除3.1将低温甲醇洗技术引进到煤制氢工艺外, 还将其应用到了煤制气工艺中。本公司煤制天然气项目的原料是选煤, 经过煤气化处理得到粗燃气, 然后经过气体交换, 最终达到最终的燃气净化。二级治理采用英国“戴维”沼气化学法, 其终端产物为煤制气。在该生产过程中, 低温甲醇洗技术主要是对煤粗气进行提纯, 以林德低温甲醇洗技术将粗煤气中夹杂的酸性气体脱除, 再进行脱煤提纯, 最后获得高纯度的煤制天然气^[3]。

3.3 煤制合成氨

由于科学技术在农业中的广泛运用, 使得农业生产迅速增长, 从而带动了肥料行业的迅速发展, 从而增大了对肥料的需求, 加之合成氨有着很好的发展前景, 因此, 煤制合成氨工业就成了热门。煤制合成氨是指以煤为原材料, 利用低温甲醇洗技术和一系列化学反应, 最后得到的氨, 再进行深加工, 可以得到苯胺、硝酸等产品, 这就为煤制合成氨奠定了一定的基础。低温甲醇洗技术在煤制合成氨的过程中, 能够减小对换热器等设备的腐蚀, 从而在某种意义上降低了设备的成本, 对于增加经济效益具有重要的意义^[4]。

3.4 煤制氢方面中的应用

以煤炭为原料生产氢气是煤炭化学的关键技术。在煤炭工业中, 氢气是应用最为普遍的一种化学原材料。洁净制氢技术是利用煤炭或焦炭, 经过净化和处理各种有害气体的复合工艺, 制备出洁净的氢气。通过对制氢工艺的研究, 实现了对高纯度氢的循环再利用, 降低了有害废弃物对环境的影响, 为客户提供了更多的工业用氢。

3.5 煤制油

煤制油是以煤为主要原材料, 先将其制备成水煤浆, 再将其加热到气化炉中, 从而得到粗燃气, 随后通过低温甲醇洗设备除去酸气, 最后将其送入合成单元, 得到油品。利用低温度的甲醇洗脱技术生产出更洁净的柴油^[5]。

4 煤化工行业中低温甲醇洗技术的常见问题与处理方法

4.1 净化气中的硫超标的问题

在煤炭生产过程中，SO₂是一种重要的化工原料，它对煤炭生产有重要的作用。一般而言，输送给该合成部件的硫含量应低于0.1毫克/升。然而，在实际操作中，总会发现硫含量超出设计要求的现象，当出现较大程度的超限时，各子系统就会停机。SO₂超量产生的原因与纯度，温度，压力，原料水汽，物料指数等有很大关系。提高再生系统负荷，调节甲醇循环量，定期氨化，调节氮煤气流速，降低制冷损失，可有效地降低脱硫效率。

4.2 甲醇循环率不足问题

目前，我国煤化工行业面临的问题有：甲醇循环不畅，消耗过量等。再往深处想，还可以扩展到这个装置自身。在目前阶段，沼气的过度利用主要是因为装置和煤气泄露所致。所以，对于煤炭工业来说，要从不同的方面去思考，寻找不同的方法来处理这个问题。

4.3 净化气中的CO₂含量超标的问题

针对该系统的具体使用条件，对该系统的一氧化碳浓度进行了控制。在合成氨工艺中，CO₂在纯气中的含量应该小于20mg/L，但在合成过程中，需要用到极少的CO₂，通过调整合成催化剂层面上的温度，使二甲基色胺的生成得到一定程度的抑制，使催产素的生成不超过合成氨的1.98%。过量的一氧化碳使甲醇清洗液的循环量增大，降低了系统的制冷性能。在此过程中，由于后续的甲醇骨料耗氢量增大，导致水分过剩，从而降低了产物的质量。在高温高温下，对甲醇吸附塔中的脱碳区进行CO吸附是关键。所以，在纯气系统中，CO₂的浓度与塔中的甲醇热效果、吸收器的吸收效率、氨冷却器的冷却效果、系统的冷却损耗和吸收塔的甲醇流量等都有很大关系。

4.4 甲醇纯度

甲醇是一种吸附剂，吸附剂的性质与其吸附特性密切相关。由于吸附效果随温度的升高而改善，因此，影响吸附效果的主要原因之一是吸附效果较好。作

为一种吸收性的溶剂，甲醇是可以重复使用的，因此，在这个过程中，会慢慢地混入一些杂质，从而导致甲醇的纯度下降。当有其它杂质加入到甲醇中以后，就会把甲醇中的水分挤出出来，而作为甲醇中很关键的一种成分，能够使甲醇吸收更多的酸气，当水分被挤出以后，甲醇的吸收性能就会大幅度下降，从而造成一系列的危险事故，比如金属器具的腐蚀状况、设备机械的堵塞、低温环境下的结冰等。所以，要想使甲醇的寿命更长，必须对甲醇中的水分进行控制，既要保持定时监控，又要保持实时监控。

结束语

当前，随着我国煤炭资源开发利用水平的不断提高，我国煤炭资源日益丰富，特别是煤炭资源的开发利用日益受到重视。最近几年，在国内，在较低温度下，甲醇洗涤技术有了很大的发展。一些设备虽然已经达到了国产化，但是我们国家的技术只适合于中小规模的设备，而且这个技术在使用的同时还出现了许多问题，从国外引入先进的技术又要花费巨大的资本，所以，继续发展煤炭工业就成了一个亟待解决的问题。在煤化工应用低温甲醇洗技术的过程中，我们看到了这种技术还不够完善，还存在着一些问题，因此，我们要对这种问题进行有效的解决，并对其进行进一步的研究和改进，这样才能推动低温甲醇洗技术的可持续发展。

参考文献

- [1]王峰,李侠,石锐.低温甲醇洗工艺的技术优势及运用实践探微[J].化工设计通讯, 2020(11):20-21.
- [2]谢辉.低温甲醇洗工艺的进展与应用[J].化工设计通讯,2020(9):16-17.
- [3]佟黎明.低温甲醇洗技术在煤化工企业应用进展[J].化工管理,2020(23):217-218.
- [4]王嘉慧.低温甲醇洗技术及其在煤化工中的应用[J].化工设计通讯,2020,45(11):16-17.
- [5]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):173-174.