

Research and Application of CO Treatment Technology for Tail Gas from Low-temperature Methanol Washing Process

Panpan Fan Bojing Zhang

Pucheng Clean Energy Chemical Co., Ltd., Weinan, Shaanxi, 715500, China

Abstract

In depth research has been conducted on the problem of low concentration of carbon monoxide in the exhaust gas generated during the low-temperature methanol washing process, this paper explores and proposes a series of effective treatment technologies and strategies aimed at reducing CO emissions in the exhaust gas, improving energy utilization efficiency, and achieving a dual improvement in environmental protection and economic benefits. In the design of the Linde low-temperature methanol washing process package, the low concentration of carbon monoxide in the exhaust gas of the low-temperature methanol washing vent cannot be effectively removed, causing great difficulties in the treatment of the exhaust gas from the low-temperature methanol washing vent. This time we have compared and discussed the sources of low concentration carbon monoxide in low-temperature methanol washing tail gas and existing treatment technologies, and summarized a new technology for removing carbon monoxide in low-temperature methanol washing tail gas, which improves the existing low-temperature methanol washing process and optimizes the process treatment.

Keywords

coal chemical industry; low-temperature methanol washing exhaust gas; CO treatment technology

低温甲醇洗工艺尾气 CO 处理技术的研究与应用

樊盼盼 张博晶

蒲城清洁能源化工有限责任公司, 中国·陕西 渭南 715500

摘要

针对低温甲醇洗工艺过程中产生的尾气含有低浓度一氧化碳问题进行了深入研究, 论文探讨并提出了一系列有效的处理技术和策略, 旨在降低尾气中CO的排放, 提高能源利用效率, 实现环保与经济效益的双重提升。林德低温甲醇洗工艺包设计中, 低温甲醇洗放空尾气中含有低浓度一氧化碳无法有效脱除, 引起低温甲醇洗放空尾气处理带来很大困难。此次我们通过对比对低温甲醇洗尾气中低浓度一氧化碳来源以及现有处理技术的对比讨论, 总结出一种新的针对低温甲醇洗尾气中一氧化碳脱除技术, 使现有低温甲醇洗工艺得以改进, 优化工艺处理过程。

关键词

煤化工; 低温甲醇洗尾气; CO处理技术

1 概述

1.1 低温甲醇洗工艺简介及其尾气特性分析

随着社会发展, 科技进步越来越快, 现代煤化工生产工艺中, 变换装置工艺气体脱除硫化氢及二氧化碳, 用到最多, 且最广泛的工艺技术为低温甲醇洗气体净化技术; 本公司低温甲醇洗装置采用林德的专利技术, 用于脱除变换气中的CO₂、H₂S以及COS等杂质, 使之满足甲醇合成工段的需要。

低温甲醇洗装置利用工艺气体中各组分相对溶解度不同, 脱除工艺气中的CO₂、H₂S以及COS等酸性气体; 低温甲醇洗装置处理酸性气体的同时, 工艺气中少量的CO及H₂溶解于洗涤甲醇中, 系统富甲醇在装置再生过程中, 溶

解于富甲醇中的CO解析出来, 进入低温甲醇洗装置放空尾气中, 导致有效气体损失, 同时低温甲醇洗装置放空尾气中携带CO含量达到0.5%~0.7%, 导致生产装置区内大面积报警, 造成合成甲醇有效气体损失以及作业环境恶化。

1.2 低温甲醇洗放空尾气中含有CO的危害及环保政策要求

笔者所在公司低温甲醇洗装置自开车以来, 现场放空尾气中CO含量偏高, 在就地高点排放后, 当扩散气象条件较差时, 低温甲醇洗放空尾气中CO沉积引起生产装置区现场大面积气体报警仪报警, 造成生产装置现场CO含量超过《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学因素》中CO职业接触限值: PC-STEL:30 (mg/m³); 影响现场作业环境的同时造成甲醇合成所需CO气体损失, 增加现有生产装置能量消耗。

【作者简介】樊盼盼(1987-), 男, 中国陕西富平人, 本科, 工程师, 从事煤化工、气体净化、低温甲醇洗工艺研究。

1.3 研究背景与意义

根据低温甲醇洗装置尾气中 CO 含量高原因, 通过各种工艺方法, 进行不同压力下的工艺实验研究, 最终解决低温甲醇洗装置尾气中 CO 含量高问题; 可以有效控制排放尾气中 CO 含量, 满足国家的排放标准, 达到环保要求, 排放尾气中 CO 含量小于 1000ppmv, 避免出现生产装置工作现场 CO 含量超过职业卫生接触限值。

2 低温甲醇洗装置尾气中 CO 产生机制解析

2.1 低温甲醇洗装置尾气中 CO 含量高原因分析

低温甲醇洗装置运行期间, 对变换装置生产的变换工艺气在低温高压的工艺条件下进行脱硫脱碳处理, 变换装置工艺气主要成分为 (CO、CO₂、H₂、H₂S), 通过低温甲醇洗装置甲醇洗涤塔, 对变换气中的 CO₂ 和 H₂S、COS 等酸性气体进行有效脱除; 由于低温甲醇洗装置操作压力高 (7.3MPa), 在进行酸性气体吸收过程中, 一定量的 CO 也会溶解于洗涤甲醇中; 洗涤甲醇进行中压闪蒸后, 吸收的 CO 未能完全解析出, 溶解的 CO 气体进入低温甲醇洗放空尾气中, 造成低位甲醇洗装置尾气中 CO 含量高。

2.2 影响 CO 浓度的关键因素分析

通过多次的工艺调整试验, 影响低温甲醇洗装置尾气 CO 浓度的关键因素分析, 第一, 甲醇洗涤塔的压力越高, 洗涤甲醇中溶解的 CO 含量就越高, 同时引起低温甲醇洗装置尾气中 CO 浓度越高; 第二, 低温甲醇洗装置吸收酸性气体的富甲醇在进行减压闪蒸时, 选择的中压闪蒸压力越低, 闪蒸后的洗涤甲醇中 CO 含量越低, 同时引起低温甲醇洗装置尾气中 CO 含量越低。

3 现有尾气 CO 处理技术评述

3.1 蓄热式热氧化技术

蓄热式热氧化技术, 通过将低温甲醇洗尾气引入 RTO 燃烧炉^[1], 通过将尾气中的 CO 燃烧, 从而达到降低尾气中 CO 含量; 低温甲醇洗尾气中主要成分为 CO₂, 尾气中 CO 含量仅有 0.5%~0.7%, 且尾气量达到 13 万 Nm³/h, 如此大的尾气量通过燃烧, 产生热量有限, 而且大量 CO₂ 气体会带走燃烧热, 热量损耗大; RTO 炉运行期间需要伴烧一定量的粗煤气或液化气, 燃料消耗量比较大, 运行费用较高。

3.2 生物法净化技术

生物法净化技术是利用微生物将尾气中所含有的有机氧化物分解为二氧化碳和水; 生物法净化技术无法对无机物 (如 CO) 进行分解, 同时要求处理废气中的所含有的有机物能够溶解于水 (CO 气体难溶于水), 而不适用于处理量大的工业废气。

4 新型高效 CO 处理技术的研发与实验验证

4.1 技术原理与设计

本技术主要依托亨利定律: 在一定温度下, 密闭容器

中气体的平衡分压与该气体在溶液中的摩尔浓度成正比; 而且在低温甲醇洗装置, 同一工艺操作条件下^[2], H₂S/CO₂/COS/CH₄/N₂/CO/H₂/NH₃ 在甲醇中溶解度大小顺序是 NH₃ > H₂S > COS > CO₂ > CH₄ > CO > N₂ > H₂; 通过以上理论条件, 我们通过对低温甲醇洗中压闪蒸后的富甲醇再次进行减压闪蒸以及氢气气提, 使富甲醇中溶解的 CO 闪蒸解析出, 再通过循环气压缩机对闪蒸出的 CO 气体与 H₂ 进行加压送至工艺气管线回收利用。

与相关设计院讨论建立低温甲醇洗尾气 CO 回收工艺流程如图 1 所示。

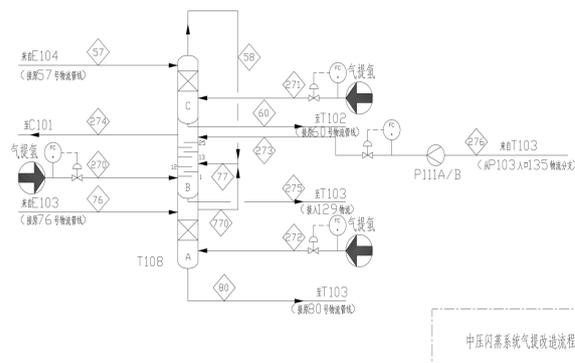


图 1 低温甲醇洗尾气 CO 回收工艺流程

4.2 实验装置与操作条件设定

本次试验是在低温甲醇洗装置停车检修前, 通过将低温甲醇洗装置中压闪蒸区压力降低, 增大富甲醇中气体解析量, 降低低温甲醇洗尾气中 CO 含量; 本次试验将低温甲醇洗装置中压闪蒸压力由原设计的 1.65MPa, 降低至 0.8~1.0MPa, 此运行状态维持 72 小时对低温甲醇洗尾气进行数据分析。

4.3 实验结果与分析

通过以上的工艺调整, 将低温甲醇洗装置中压闪蒸压力由 1.65MPa 降至 0.8~1.0MPa, 能够有效解决低温甲醇洗尾气 CO 含量高问题, 同时对低温甲醇洗尾气进行数据分析, 与工艺调整前进行数据对比, 对比结果如表 1 所示。

表 1 对比数据结果

序号	时间	(AM1037) 尾气取样口	备注
1	2023 年 3 月 28 日	CO: 0.76%	中压闪蒸压力 1.65MPa
2	2023 年 3 月 29 日	CO: 0.72%	
3	2023 年 3 月 30 日	CO: 0.77%	
4	2023 年 9 月 18 日	CO: 0.11%	中压闪蒸压力 0.85MPa
5	2023 年 9 月 19 日	CO: 0.1%	
6	2023 年 9 月 20 日	CO: 0.07%	

5 经济效益与环境影响评价

5.1 经济成本核算与效益分析

笔者所在公司低温甲醇洗装置尾气量约 13 万 Nm³/h, 通过对低温甲醇洗中压闪蒸区解析压力进行调整^[1], 可使放

空尾气中 CO 含量降低至 0.1% 以下, 每小时可回收有效气约 2800Nm³/h, 折合甲醇约 1t。

5.2 环境效益评估

通过本次试验, 可以有效解决低温甲醇洗装置尾气 CO 含量高问题, 改善工作场所有害介质影响因素, 保证工作场所有害介质浓度低于职业接触限值。

6 结论与展望

6.1 主要研究成果总结

低温甲醇洗装置尾气 CO 含量高已经成为工业气体净化行业的难题, 通过有效的工艺技术及处理方法, 降低低温甲醇洗装置尾气 CO 含量, 是本次试验的主要目的, 通过工艺条件的改变, 以及后期的数据分析对比, 证明通过降低中压闪蒸区压力可以有效解决此问题, 为我们后期进行工艺设计提供有力数据支撑。

6.2 未来研究方向及改进措施建议

低温甲醇洗装置尾气 CO 回收利用, 是我们进行下一步的研究方向, 通过降低中压区闪蒸压力, 富甲醇中溶解 CO 解析出, 可保证尾气中 CO 含量降低; 但同时使富甲醇中的大量 CO₂ 气体也解析出来, 使得气体回收能耗增加; 后期应考虑通过一定的方法, 在低压下将中压区解析气体中

的 CO₂ 进行脱除, 提高有效气体 (CO) 含量, 降低气体回收能耗。

与此同时, 我们研究通过低温甲醇洗解析 CO₂ 后的无硫甲醇, 对中压闪蒸区闪蒸气体中 CO₂ 进行脱除, 提升闪蒸气中 CO 含量; 通过这一研究, 我们设计本公司低温甲醇洗装置尾气回收 CO 改造项目, 目前该技改项目已顺利投用。

7 结语

低温甲醇洗装置尾气中低浓度 CO 处理, 现有工艺技术处理难度较大, 通过焚烧法处理能耗较高; 我们通过深入研究, 对低温甲醇洗装置通过将工艺过程中富甲醇闪蒸汽提, 实现低温甲醇洗尾气 CO 回收利用, 达到低温甲醇洗尾气 CO 达标排放; 与大连理工设计院进行深入探讨研究, 通过技术改造已经实现原有设计目标, 我们还将继续进行探讨, 优化整体处理工艺路线, 降低低温甲醇洗尾气 CO 回收能耗。

参考文献

- [1] 戴豪波, 陈瑶姬, 孙浩, 等. 蓄热式热氧化技术在煤制气低温甲醇洗尾气治理的应用[J]. 能源与节能, 2021(3): 61-62.
- [2] 翁孟炎. CO-CO₂-CH₃OH 体系气液平衡研究[J]. 化工学报, 1990, 41(4): 503-507.
- [3] 张诩人. 低温甲醇洗及其改进型工艺[J]. 煤化工, 1992(3): 38-43.