

两种提取高纯一氧化碳的工艺运行比较

闵庆绍 王庚妮 赵宗珂

(兖矿国泰化工有限公司 山东滕州 277527)

摘要 简要介绍变压吸附工艺和 NHD 工艺提取高纯一氧化碳的优劣比较,并从消耗、回收率、稳定运行等方面进行了阐述和分析。

关键词 NHD 变压吸附 提纯 CO 比较

兖矿国泰化工有限公司现有两种工艺方法提取高纯一氧化碳的生产装置,一种是 60 000 m³/h 变压吸附净化工艺,另一种是 25 000 m³/h NHD 工艺,以提取高纯度的一氧化碳(其体积分数为≥ 98%)。现从两套生产装置的工艺运行状况、产品消耗、运行周期、产品回收率等方面做以对比,供同行参考。

1 工艺流程概述

1.1 变压吸附工艺流程

变压吸附(Pressure Swing Adsorption 简称 PSA)装置采用成都天立公司变压吸附提纯一氧化碳专利技术,整套装置由 4 个工序组成。即 PSA-CO₂-、PSA-CO₂-、PSA-CO- 和 PSA-H₂S-。PSA-CO₂- 粗脱碳工序采用 32 台吸附塔,5 塔吸附和 23 次均压,即 32-5-23 工艺流程;PSA-CO₂- 精脱碳工序采用 18 台吸附塔,5 塔吸附和 8 次均压,即 18-5-8 工艺流程;PSA-CO- 一氧化碳提纯工序采用 20 台吸附塔,5 塔吸附和 13 次均压,即 20-5-13 工艺流程;PSA-H₂S- 硫浓缩工序采用 28 台吸附塔、五级浓缩工艺流程。PSA 装置将甲醇净化工序来的原料气经过 PSA-、PSA- 系统物理脱除 H₂S、COS、CO₂ 等,然后进行精脱硫、PSA- 分离 H₂ 制得合格 CO 气,最后经压缩机加压、脱氧、脱氯后送往醋酸合成工段,生产醋酸,副产的体积分数≥ 91% 的氢气送往甲醇车间合成工段进行回收,生产甲醇。

1.2 NHD 工艺流程

聚乙二醇二甲醚法,首先由美国 Allied 化学公司于 1965 年开发,称为 Selexol。南京化学工业公司研究院经研究获得了物化性质与 Selexol 相似的吸收溶剂,称之为 NHD 溶剂。NHD 法对于 H₂S 和 CO₂ 的吸收都属于物理吸收法。

工艺流程简介:原料气从脱硫塔底部进入,与自上而下的吸收液逆流接触,吸收 H₂S、CO₂ 等,原料气被净化后从塔顶引出,经过换热后去脱碳工序。脱硫塔底的富液经高压蒸闪、低压蒸闪、热再生 3 个过程,贫液经换热器降温(24~30℃)后由贫液泵加压送入吸收塔顶部。脱碳过程同脱硫类似,脱硫气经脱碳塔吸收掉 CO₂,进入精脱硫制得合格的一氧化碳,送往醋酸装置。脱碳塔底部脱碳富液经高压蒸闪、低压蒸闪、氮气汽提,经氨冷器将脱碳贫液温度降为(-1~-5)℃,由脱碳泵送至脱碳塔顶部。

两套装置均得到体积分数为≥ 98% 的产品气一氧化碳,其中 NHD 工艺一氧化碳气量约 18 000 m³/h,主供醋酸 期使用,变压吸附出气量约 23 000 m³/h,主供醋酸 期使用,同时副产 28 000 m³/h 氢气送往甲醇车间合成工段进行回收,根据工艺实际,醋酸 期装置之间有联通阀。NHD 法的原料气为焦炉煤气,变压吸附法的原料气为对置式四喷嘴气化炉所产的水煤气。两种原料气的成分见表 1。

表 1 两种原料气的成分 体积分数 %

原料气	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ S+COS	N ₂ +Ar
焦炉煤气	65.0	33.0	1.5	1.20	0.50
水煤气	47.4	14.3	37.0	0.02	0.45

2 工艺运行比较

根据国泰公司两套装置实际运行状况,从消耗、运行周期及产品气的回收率几方面进行分析比较。

2.1 装置运行消耗

NHD 工艺中脱碳溶剂需两级闪蒸及一次氮气汽提再生,脱硫溶剂需要两级闪蒸及热再生,

并且其再生温度较高,需用更高温度的再生蒸汽,较大的溶液循环量使得再生蒸汽消耗量也较高,因此能耗高。再生后的溶液温度较高,为了达到更好的脱硫效果,需要大量的一次水、循环水换热,由于循环溶剂量大,因此冷却水和电的消耗量都很高。变压吸附剂一次装填,没有溶液,所用动力设备少,吸附剂再生需控制压力降再生,不需要蒸汽、冷却水,因此能耗、冷却水、动力电消耗小。表 2 为国泰两种方法的装置消耗对比。

表 2 两种方法的装置消耗情况对比

脱碳方法	耗蒸汽 kg/h	动力消耗 kW·h	耗冷却水 m ³ /h	溶液量 m ³ /h
NHD 法	500	220	10	15
变压吸附法	40	75	1	无

注:每 1 000m³CO 消耗比较。

2.2 运行周期

变压吸附剂运行周期为 7 年。由于气量大,频繁均压,阀头易被冲刷,吸附剂存在粉化现象,一定程度影响使用周期。国泰公司由于吸附剂粉化,PSA-CO₂-I 吸附剂更换周期为 2.5 年,PSA-CO₂ 吸附剂更换周期为 2 年。NHD 溶剂的热稳定性及化学稳定性较好,使用周期长,年损耗在 720kg,损耗低。但实际操作中合成气中微量的 H₂S 还是进入了 NHD 脱碳溶液中,在汽提塔中与空气接触,部分被氧化成单质硫,随着时间的积累,单质硫在 NHD 溶液中逐渐累积,使溶液的颜色逐渐由清亮到浅棕、棕色、深棕直至呈墨色,此时溶液已受到严重的污染。虽然溶液中的

NHD 性质未发生变化,但因单质硫固体颗粒的存在,溶液的整体吸收能力降低,溶液的粘度增大,解析困难,净化度降低;同时因污染物附着在填料表面及堵塞在氨冷器列管上,影响溶液换热,造成系统恶性循环,最后不得不对溶液进行处理,一般在管线上设置旁路过滤器或在溶剂中加入消泡剂。

实际运行中,由于变压吸附程控阀多、油管多、静密封面多,系统漏油或静密封面泄漏引起的停车几率就多。国泰公司变压吸附最长运行周期 81 天,NHD 工艺最长运行 150 天,不考虑别的因素,NHD 工艺运行周期长,运行较稳定。

2.3 产品回收率

产品回收率是指回收原料气中有效组分的程度,它是衡量一套装置的重要指标。PSA 装置的产品回收率直接反映产品的消耗,一般通过产品中有效组分绝对数量和原料气中有效组分绝对数量的百分比值进行计算,如式(1)。

$$\eta = P \times X_p / F \times X_f \quad (1)$$

式(1)中 η 为产品回收率, %;

P 、 F 分别为产品气、原料气流量, Nm³/h;

X_p 、 X_f 分别为有效组分一氧化碳在产品气、原料气和解吸气中的体积分数, %。通过计算,变压吸附一氧化碳回收率为 80.87%(见表 3)。由于 NHD 具有良好的选择吸收性能,以二氧化碳溶解度为 100,各种气体在 NHD 中溶解度见表 4。一氧化碳溶解度小,在运行过程中损失量少,一氧化碳回收率高,可达 95%以上。

表 3 变压吸附法产品回收率

项目	时 间						
	5月1日	5月5日	5月10日	5月15日	5月20日	5月25日	5月30日
P Nm ³ /h	22 000	23 000	22 500	22 300	21 800	22 100	23 500
F Nm ³ /h	60 000	62 000	61 000	60 500	59 500	60 300	62 500
X_p 体积分数 %	97.5	97.8	97.9	98.1	98.1	97.6	98.1
X_f 体积分数 %	46	44	45	46	45	43	45
η %	77.7	82.5	82.2	78.6	79.9	83.2	82.0

表 4 各种气体在 NHD 中的相对溶解度

项目	组 分					
	CO ₂	CO	H ₂ S	COS	CS	H ₂
相对溶解度	100	2.1	893	233	2 400	1.8

通过对回收率对比可看出变压吸附回收率偏低。在实际操作中,在保证产品产量和质量的前提下,

必须尽可能的减少吸附时间,但同时也要避免非有效组分过多穿透。

气体成分变化对合成压缩机的影响及解决措施

孔令鹏 周长旺

(山西天浩化工股份有限公司 山西孝义 032308)

摘要 简要介绍生产中气体成分的变化对合成离心压缩机的影响。提出气体成分发生变化要及时查找原因进行调整,防止机组过载运行,以确保机组的安全运行。

关键词 气体成分 离心压缩机 过载 解决措施

引言

山西天浩化工股份有限公司以焦炉煤气为原料生产甲醇,甲醇合成采用均温低压合成法,其原料气的压缩采用离心式压缩机,用蒸汽透平机驱动,而且将原料气的压缩与合成循环气的压缩合为联合压缩机组。

由于焦化厂煤种的变化引起焦炉煤气成分的变化,转化过程中水蒸汽与焦炉煤气的比例调节引起转化气成分的变化以及合成岗位调整弛放气的排放量引起惰性气成分变化等因素,最终都导致合成气体各成分比例的变化。合成气体成分的变化对合成气压缩机带来什么影响,如何减少对设备的危害,是我们分析研究的目的,对设备长周期安全运行有重要意义。

1 合成气压缩机组概况

1.1 工艺流程简述

合成气压缩机工艺气体流程简图见图1。

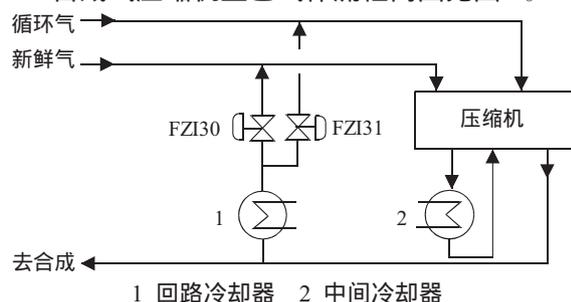


图1 合成气压缩机工艺气体流程简图

来自转化工序温度 40°C 、压力 1.65MPa 的新鲜气进入合成气压缩机一段入口,气体经一段压

缩后出来再经中间冷却器冷却后进入压缩机二段,气体经二段压缩后在机内进入压缩机三段,来自甲醇合成的温度 40°C 、压力 4.75MPa 循环气也进入压缩机,两种气体在机内混合后进入压缩机三段,经三段压缩至压力 5.35MPa 后送往甲醇合成工序。

为易于生产监控和操作,防止压缩机在工艺系统发生变化及开停车时发生喘振,根据生产实际运行情况,在压缩机入口和出口分别设置了体积流量计,并在压缩机出口设有两个防喘振阀(FZI 30、FZI 31),进入压缩机的新鲜气和合成循环气的气量通过这两个防喘振阀进行调节。若压缩机运行工况进入喘振区时,阀门也会自动联锁开启,以防止压缩机喘振。

1.2 压缩机结构

合成气压缩机组由3BCL459压缩机和NK25/28/25汽轮机组组成,压缩机与汽轮机由膜盘联轴器(德国BHS公司供)联接,压缩机和汽轮机安装在同一钢底座上,整个机组采用一个润滑油站供油。

3BCL459型压缩机是一种多级高压离心压缩机,主要由定子(机壳、隔板、密封、平衡盘密封、端盖)、转子(轴、叶轮、隔套、平衡盘、轴套、半联轴器等)及支撑轴承、推力轴承、轴端密封等组成。叶轮为顺排布置、机壳垂直剖分结构,新鲜气体依次进入八级叶轮进行压缩与循环气混合经一级叶轮压缩至出口状态。

1.3 压缩机设计参数

3 结语

(1)变压吸附工艺具有无污染、低能耗、产品气纯度高、操作弹性大、自动化程度高的优点,但回收率低,运行周期短。

(2)NHD工艺稳定性好,运行周期长,回收率高,但能耗高,有污染。

(收稿日期 2011-12-28)