



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108310918 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201810391930.2

(22)申请日 2018.04.27

(71)申请人 北京石油化工工程有限公司
地址 100107 北京市朝阳区奥运媒体村天
居园7号楼

(72)发明人 蒋晓伟 汪旭 刘莎 张钊
潘海敏 段文杰

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限
公司 11127
代理人 闫加贺 姚亮

(51)Int.Cl.
B01D 53/14(2006.01)

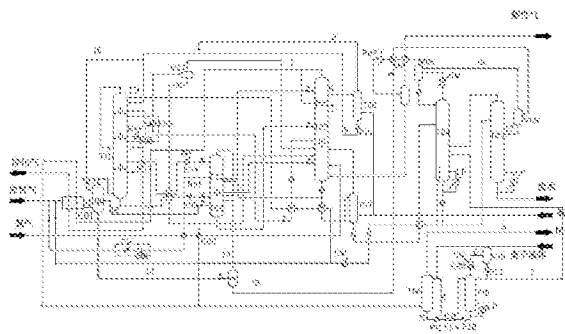
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

一种半贫液吸收低温甲醇洗系统与方法

(57)摘要

本发明提供了一种半贫液吸收低温甲醇洗系统与方法,该方法利用离子液体高选择性地吸收尾气中的甲醇,实现尾气的达标排放,吸收甲醇后的离子液体经解析再生后循环利用,极大地减少了系统废水排放量,回收的甲醇返回系统再利用;采用氮气气提无硫甲醇半贫液,可进一步获得低温、低CO₂半贫液,该半贫液大部分送至主洗塔助洗脱碳,另一部分用于洗涤原料气将其脱水干燥,降低系统含水率;对原料气喷淋甲醇及洗涤半贫液后产生的含水甲醇液进行减压后闪蒸,闪蒸气送入中压闪蒸塔,闪蒸凝液经复热后送入甲醇水分离塔,充分利用了含水甲醇液的冷量,并回收部分闪蒸气,提高了酸性气中H₂S的浓度。



1. 一种半贫液吸收低温甲醇洗系统,其包括原料气冷却器(E01)、原料主洗塔(T01)、闪蒸及贫甲醇气提系统、甲醇再生系统、尾气洗涤系统以及换热网络,其中,闪蒸及贫甲醇气提系统主要包括中压闪蒸塔(T02)和浓缩塔(T03)及其塔顶的闪蒸罐;甲醇再生系统主要包括热再生塔(T104)、设置于其塔顶的H₂S气体分离罐(V06)、甲醇水分离塔(T05)以及甲醇/CO₂闪蒸罐(V08);所述尾气洗涤系统主要包括尾气洗涤塔(T06),

其特征在于,所述低温甲醇洗系统还包括解吸塔(T10),所述尾气洗涤塔(T06)的富离子液体溶液出口经由富离子液泵(P11)、解吸塔进料加热器(E24)通过管路与所述解吸塔(T10)的富离子液体溶液入口相连,该解吸塔(T10)的再生离子液体出口经由再生离子液泵(P12)、解吸塔进料加热器(E24)通过管路与该尾气洗涤塔(T06)的离子液体入口相连;该解吸塔(T10)顶部的甲醇气体出口经由甲醇冷却器(E25)、甲醇回流罐(V10)、甲醇回流泵(P13)分别与解吸塔(T10)的甲醇入口、热再生塔(T104)的甲醇入口通过管路相连。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述系统还包括半贫液气提塔(T08)、脱水塔(T09)及凝液闪蒸罐(V09);

所述原料气冷却器(E01)的原料气出口通过管路与所述脱水塔(T09)的气体入口相连,该脱水塔(T09)的气体出口与原料主洗塔(T01)相连;所述半贫液气提塔(T08)的液体出口通过管路与该脱水塔(T09)的液态入口相连,该脱水塔(T09)的脱水塔溶液出口经由减压阀通过管路与所述中压闪蒸塔(T02)相连;该脱水塔(T09)的含水甲醇液出口经由减压阀通过管路与凝液闪蒸罐(V09)的液体入口相连,该凝液闪蒸罐(V09)的气体出口通过管路与所述中压闪蒸塔(T02)相连,该凝液闪蒸罐(V09)的液体出口经由减压阀、含水甲醇/酸性气换热器(E23)与甲醇/CO₂闪蒸罐(V08)的液体入口相连,该甲醇/CO₂闪蒸罐(V08)的气体入口通过管路与H₂S气体分离罐(V06)相连;该甲醇/CO₂闪蒸罐(V08)的液体出口通过管路与甲醇水分离塔(T05)相连;

所述半贫液气提塔(T08)的液体入口通过管路与浓缩塔(T03)塔顶闪蒸罐底部的无硫甲醇半贫液出口相连,其液体出口经由增压泵(P10)通过管路分别与原料主洗塔(T01)上段的甲醇半贫液入口及脱水塔(T09)的液态入口相连;其气体入口连接氮气管线;其气体出口经由氮气/尾气换热器(E22)通过管路与尾气洗涤塔(T06)的尾气入口相连。

3. 根据权利要求1或2所述的系统,其特征在于,所述尾气洗涤塔(T06)、解吸塔(T10)分别包括喷淋塔、填料塔、板式塔或组合型吸收塔。

4. 一种半贫液吸收低温甲醇洗方法,其包括原料气脱水处理、原料气洗涤、闪蒸及贫甲醇气提、甲醇再生过程、尾气洗涤及换热过程,其中,所述甲醇再生过程包括甲醇热再生过程、甲醇水分离过程及含水甲醇液处理过程,其特征在于,该方法是采用权利要求1-3任一项所述的半贫液吸收低温甲醇洗系统实现的,所述尾气洗涤为采用离子液体对尾气进行洗涤,其包括以下步骤:

(1) 使离子液体溶液与低温甲醇洗尾气在尾气洗涤塔(T06)中相接触,以吸收尾气中的甲醇;

(2) 将步骤(1)中吸收甲醇之后的离子液体溶液送入解吸塔(T10)中,以解吸除去其中的甲醇,得到再生离子液体,解析塔(T10)顶部的甲醇经甲醇冷却器(E25)冷凝部分回流,部分经甲醇回流泵(P13)送至热再生塔(T04);

(3) 将步骤(2)中得到的再生离子液体配制成离子液体溶液,使其重新与低温甲醇洗尾

气相接触,以再吸收尾气中的甲醇。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述原料气脱水处理包括采用半贫液气提塔(T08)气提后的低温半贫液在脱水塔(T09)内对原料气进行洗涤,以使原料气脱水干燥,脱水塔(T09)底部分离出的含水甲醇液经减压后送至中压闪蒸塔(T02)进行闪蒸。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,所述闪蒸及贫甲醇气提包括:对浓缩塔(T03)塔顶闪蒸罐底部的一部分无硫甲醇半贫液进行 N_2 气提,气提后所得的低温、低 CO_2 的半贫液用增压泵(P10)增压后大部分送到原料主洗塔(T01)上段作为甲醇半贫液助洗脱碳,另一部分送到脱水塔(T09)顶部用以洗涤脱除原料气中的水分;气提尾气与气提所用氮气经氮气/尾气换热器(E22)换热,回收冷量后与浓缩塔(T03)塔顶出来的尾气汇合后进入尾气洗涤塔(T06)进行尾气洗涤。

7. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,所述含水甲醇液处理过程包括:所述含水甲醇液经过闪蒸罐(V09)闪蒸,所得闪蒸气送入中压闪蒸塔(T02)进行洗涤,闪蒸罐(V09)底部所得的含水甲醇液经减压后与酸性气在含水甲醇/酸性气换热器(E23)换热,回收冷量后的含水甲醇液送入甲醇/ CO_2 闪蒸罐(V08),闪蒸后所得闪蒸气直接送至 H_2S 气体分离罐(V06),所得液相进入甲醇水分离塔(T05)进行分离回收甲醇。

8. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,以所述离子液体溶液的总重量为100%计,离子液体的含量范围为70wt%-95wt%;

优选地,所述离子液体溶液为离子液体的水溶液。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述离子液体包括咪唑类离子液体、季铵盐类离子液体、季磷盐类离子液体、吡咯啉类离子液体、吡啶类离子液体、噻唑类离子液体、三氮唑类离子液体、噻唑啉类离子液体、胍盐类离子液体、醇胺类离子液体或苯并三氮唑类离子液体;

优选地,所述离子液体包括1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体、1-甲基-3-甲基咪唑二甲基磷酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑二乙基磷酸盐离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑二丁基磷酸盐离子液体或1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体。

10. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,所述吸收的温度为30-50 $^{\circ}C$,压力为0.02-0.05MPaG;

优选地,所述解吸的温度为60-250 $^{\circ}C$,压力为0.0001-0.1MPaG。

一种半贫液吸收低温甲醇洗系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半贫液吸收低温甲醇洗系统及方法,属于气体净化技术领域。

背景技术

[0002] 在我国由于经济发展和能源安全的需求,以及富煤、缺油、少气的资源禀赋特点,决定了发展煤化工是必然趋势。而面对当前国内日益严峻的环境污染问题,实现节能减排,环保达标排放更是煤化工行业未来发展的重中之重。近年来,国家环保部门指定了一系列更为严格的环保政策和标准,比如石油化学工业污染物排放标准(GB31571-2015)中要求排放大气的尾气中甲醇排放限值为 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$,今后新的《环保税法》和《排污许可目录》等制度的相继实施对煤化工废水、废气等污染物的排放量提出了更为严格的要求。

[0003] 低温甲醇洗技术是煤化工领域应用最广泛的一种酸性气净化工艺,目前低温甲醇洗工艺技术分为全贫液吸收流程和半贫液吸收流程,流程中水洗尾气造成了大量的废水排放,如35万吨/年的煤制甲醇配套低温甲醇洗装置排放废水达2.5万吨/年。同时流程尽管设置有水洗塔洗涤排放大气中的尾气,但尾气中的甲醇含量经常为 $200\text{--}400\text{mg}/\text{Nm}^3$,远达不到环保要求。国内常用的半贫液吸收低温甲醇洗工艺流程及设备,如图1所示,可分为原料主洗塔T01、闪蒸系统、甲醇再生系统以及换热网络。其中,闪蒸系统主要包括中压闪蒸塔T02和浓缩塔T03及其塔顶的闪蒸罐,浓缩塔T03用以处理含硫甲醇富液,浓缩塔T03塔顶的闪蒸罐用以处理无硫甲醇富液,工艺还增设了氮气气提塔T07;甲醇再生系统主要包括热再生塔T04、甲醇水分离塔T05以及尾气洗涤塔T06。

[0004] 但是上述常用的低温甲醇洗工艺存在如下不足:

[0005] (1) 废水排放量大。采用脱盐水洗涤尾气中的甲醇,为了降低其甲醇含量,脱盐水用量较大,同时为了降低下游配套硫回收装置原料酸性气中的甲醇含量,通常另设置有甲醇洗涤塔,这两处水洗塔直接导致产生大量含甲醇废水,大幅提高了污水处理单元负荷。

[0006] (2) 冷量损耗较大。尾气水洗塔顶出口直接排放大气的尾气温度通常较低,一般在 16°C 左右,尾气中的低温冷量没有得到利用,浪费了系统部分冷量;较低温度的喷淋甲醇凝液与甲醇水分离塔的回流液换热,不但没有回收凝液的冷量,反而增加了甲醇水分离塔的热负荷。

[0007] (3) 系统循环甲醇中水含量较高。上述流程中,系统循环甲醇中水含量一般控制在 $0.5\%\text{--}0.6\text{wt}\%$,当操作不稳定时,当系统水含量较高的情况下,不仅会降低甲醇脱硫效果,还易造成碳钢设备的腐蚀。

[0008] (4) 系统甲醇损失量较大。上述流程中,带出系统的尾气和酸性气中甲醇浓度易偏高,不仅造成甲醇补充量增大,还对环境造成了一定污染。

[0009] (5) 尾气中甲醇易超标。上述流程中,仅在降低尾气洗涤塔入口气体温度和增大脱盐水洗涤量的前提下才能勉强使尾气中的甲醇指标环保达标,当尾气中的甲醇含量有波动时,排放尾气中的甲醇易超标,造成环境污染和甲醇损失。

[0010] (6) 酸性气体浓度低。由于喷淋甲醇水凝液中溶解有少量 H_2 、 CO 及 CO_2 气体,该凝液

直接进入甲醇水分离塔,解析出的CO₂降低了酸性气中H₂S浓度,增加了硫回收处理量,同时降低了有效气的回收率。

[0011] 离子液体是由阴、阳离子组成的在常压室温下呈液体状态的盐类物质。离子液体具有诸多优点包括良好的热稳定性和化学稳定性;有效蒸汽压为零;离子液体的结构可调,性质可控;对很多有机和无机物质都表现出较强的溶解能力。相比于传统的有机溶剂,离子液体被认为是一种特性可调的绿色溶剂。离子液体的诸多性质使得其在合成、分离、电化学等许多领域得以应用,并逐步成为新工业领域关注的焦点。随着技术的进步,由于离子液体良好的吸收效果,并且吸收后很容易脱附再生,越来越多的用于分离领域,特别是气体的分离。目前文献多是报道咪唑类离子液体对甲醇的吸收特性,而对于离子液体脱除低温甲醇洗尾气中甲醇的工艺未见报道。

[0012] 因此,提供一种新型的低温甲醇洗系统及方法已经成为本领域亟需解决的技术问题。

发明内容

[0013] 为了解决上述的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种半贫液吸收低温甲醇洗系统。

[0014] 本发明的目的还在于提供半贫液吸收低温甲醇洗方法。本发明所提供的该半贫液吸收低温甲醇洗系统及方法能够在实现节能降耗的同时使系统产生的废水量最小,尾气清洁,尾气中的甲醇排放量达到小于50mg/Nm³,并具有降低系统循环甲醇水含量和系统甲醇消耗等诸多优点,因此其为一种经济(节能)、环保的低温甲醇洗系统及方法。

[0015] 本发明的技术构思是采用离子液体高选择性地吸收低温甲醇洗尾气中的少量甲醇气体以使尾气达标排放,富液再送入解吸塔中,以解吸除去其中的甲醇,得到循环吸收用的再生离子液体,同时回收的甲醇还可以返回系统再利用;对于半贫液吸收低温甲醇洗工艺流程中的无硫甲醇半贫液首先进行氮气气提,气提后的低温、低CO₂的半贫液增压后大部分送到主洗塔上段助洗脱碳,另一部分用于洗涤脱除原料气中的水分,降低系统含水率;在原料气喷淋甲醇及半贫液后的含水甲醇液的再生过程中,含水甲醇液减压闪蒸出的气体送入中压闪蒸塔回收其溶解的有效气体,闪蒸液经复热回收冷量后送入甲醇水分离塔进行分离回收甲醇,充分利用了含水甲醇液的冷量,并回收部分闪蒸气,提高了酸性气中H₂S的浓度。

[0016] 为达到上述目的,一方面,本发明提供一种半贫液吸收低温甲醇洗系统,其主要包括原料气冷却器、原料主洗塔、闪蒸及贫甲醇气提系统、甲醇再生系统、尾气洗涤系统以及换热网络,闪蒸及贫甲醇气提系统主要包括中压闪蒸塔和浓缩塔及其塔顶的闪蒸罐;甲醇再生系统主要包括热再生塔、设置于其塔顶的H₂S气体分离罐、甲醇水分离塔以及甲醇/CO₂闪蒸罐;所述尾气洗涤系统主要包括尾气洗涤塔,

[0017] 其中,所述低温甲醇洗系统还包括解吸塔,所述尾气洗涤塔的富离子液体溶液出口经由富离子液泵、解吸塔进料加热器通过管路与所述解吸塔的富离子液体溶液入口相连,该解吸塔的再生离子液体出口经由再生离子液泵、解吸塔进料加热器通过管路与该尾气洗涤塔的离子液体入口相连;该解吸塔顶部的甲醇气体出口经由甲醇冷却器、甲醇回流罐、甲醇回流泵分别与解吸塔的甲醇入口、热再生塔的甲醇入口通过管路相连。

[0018] 在本发明所提供的系统中,优选地,所述系统还包括半贫液气提塔、脱水塔及凝液闪蒸罐;

[0019] 所述原料气冷却器的原料气出口通过管路与所述脱水塔的气体入口相连,该脱水塔的气体出口与原料主洗塔相连;所述半贫液气提塔的液体出口通过管路与该脱水塔的液态入口相连,该脱水塔的脱水塔溶液出口经由减压阀通过管路与所述中压闪蒸塔相连;该脱水塔的含水甲醇液出口经由减压阀通过管路与凝液闪蒸罐的液体入口相连,该凝液闪蒸罐的气体出口通过管路与所述中压闪蒸塔相连,该凝液闪蒸罐的液体出口经由减压阀、含水甲醇/酸性气换热器与甲醇/CO₂闪蒸罐的液体入口相连,该甲醇/CO₂闪蒸罐的气体入口通过管路与H₂S气体分离罐相连;该甲醇/CO₂闪蒸罐的液体出口通过管路与甲醇水分离塔相连;

[0020] 所述半贫液气提塔的液体入口通过管路与浓缩塔塔顶闪蒸罐底部的无硫甲醇半贫液出口相连,其液体出口经由增压泵通过管路分别与原料主洗塔上段的甲醇半贫液入口及脱水塔的液态入口相连;其气体入口连接氮气管线;其气体出口经由氮气/尾气换热器通过管路与尾气洗涤塔的尾气入口相连。

[0021] 在本发明所提供的系统中,优选地,所述尾气洗涤塔、解吸塔分别包括喷淋塔、填料塔、板式塔或组合型吸收塔。

[0022] 在本发明所提供的系统中,所用各个设备及部件,如原料主洗塔、浓缩塔、解吸塔等塔器,甲醇冷却器等冷却器,二中换热器等换热器,无硫甲醇深冷器等深冷器,原料缓冲罐、甲醇回流罐等罐器,半贫甲醇液泵、增压泵等泵均为本领域使用的常规设备或部件。

[0023] 另一方面,本发明还提供了一种半贫液吸收低温甲醇洗方法,其包括原料气脱水处理、原料气洗涤、闪蒸及贫甲醇气提、甲醇再生过程、尾气洗涤及换热过程,其中,所述甲醇再生过程包括甲醇热再生过程、甲醇水分离过程及含水甲醇液处理过程,其中,该方法是采用所述的半贫液吸收低温甲醇洗系统实现的,所述尾气洗涤为采用离子液体对尾气进行洗涤,其包括以下步骤:

[0024] (1) 使离子液体溶液与低温甲醇洗尾气在尾气洗涤塔中相接触,以吸收尾气中的甲醇;

[0025] (2) 将步骤(1)中吸收甲醇之后的离子液体溶液送入解吸塔中,以解吸除去其中的甲醇,得到再生离子液体,解析塔顶部的甲醇经甲醇冷却器冷凝部分回流,部分经甲醇回流泵送至热再生塔;

[0026] (3) 将步骤(2)中得到的再生离子液体配制成离子液体溶液,使其重新与低温甲醇洗尾气相接触,以再吸收尾气中的甲醇。

[0027] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述原料气脱水处理包括采用半贫液气提塔气提后的低温半贫液在脱水塔内对原料气进行洗涤,以使原料气脱水干燥,脱水塔底部分离出的含水甲醇液经减压后送至中压闪蒸塔进行闪蒸。

[0028] 在本发明所提供的方法中,所述原料气在进行脱水处理前还需要对其进行喷淋少量甲醇,再预冷的操作,其中,喷淋少量甲醇及预冷操作均为本领域常规技术手段,如在管道中设置混合器以对原料气进行喷淋甲醇。

[0029] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述闪蒸及贫甲醇气提包括:对浓缩塔塔顶闪蒸罐底部的一部分无硫甲醇半贫液进行N₂气提,气提后所得的低温、低CO₂的半贫液用增压

泵增压后大部分送到原料主洗塔上段作为甲醇半贫液助洗脱碳,另一部分送到脱水塔顶部用以洗涤脱除原料气中的水分;气提尾气与气提所用氮气经氮气/尾气换热器换热,回收冷量后与浓缩塔塔顶出来的尾气汇合后进入尾气洗涤塔进行尾气洗涤。

[0030] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述含水甲醇液处理过程包括:所述含水甲醇液(原料气喷淋甲醇及低温半贫液后产生的含水甲醇液)经过闪蒸罐闪蒸,所得闪蒸气送入中压闪蒸塔进行洗涤,闪蒸罐底部所得的含水甲醇液经减压后与酸性气在含水甲醇/酸性气换热器换热,回收冷量后的含水甲醇液送入甲醇/CO₂闪蒸罐,闪蒸后所得闪蒸气直接送至H₂S气体分离罐,所得液相进入甲醇水分离塔进行分离回收甲醇。

[0031] 在本发明所提供的方法中,回收含水甲醇液的操作中:原料气喷淋甲醇及低温半贫液后产生的含水甲醇液经过闪蒸罐闪蒸,闪蒸后温度降低,将所得低温闪蒸气送入中压闪蒸塔进行洗涤,最终中压闪蒸塔塔顶气相物流温度较低,回收含水甲醇液的冷量和有效气后经循环气压缩机组加压最终进入主洗塔中。在本领域现有的操作方法中,含水甲醇都是与甲醇水分离塔进料换热,冷量没有利用,并且含水甲醇中溶解的有效气也没有回收;而采用本发明提供的该回收含水甲醇液的操作可以回收其溶解的有效气体、甲醇及其冷量。

[0032] 在本发明所提供的方法中,优选地,以所述离子液体溶液的总重量为100%计,离子液体的含量范围为70wt%-95wt%;

[0033] 更优选地,所述离子液体溶液为离子液体的水溶液。

[0034] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述离子液体包括咪唑类离子液体、季铵盐类离子液体、季磷盐类离子液体、吡咯啉类离子液体、吡啶类离子液体、噻唑类离子液体、三氮唑类离子液体、噻唑啉类离子液体、胍盐类离子液体、醇胺类离子液体或苯并三氮唑类离子液体。

[0035] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述离子液体包括1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐(EMIMSE)离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF₄])离子液体、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([OMIM][BF₄])离子液体、1-甲基-3-甲基咪唑二甲基磷酸盐([MMIM][DMP])离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑二乙基磷酸盐([EMIM][DEP])离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑二丁基磷酸盐([BMIM][DBP])离子液体或1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([BMIM][OAc])离子液体。

[0036] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述吸收(吸收尾气中甲醇)的温度为30-50℃,压力为0.02-0.05MPaG。

[0037] 在本发明所提供的方法中,优选地,所述解吸(解吸除去甲醇)的温度为60-250℃,压力为0.0001-0.1MPaG。

[0038] 本发明所提供的半贫液吸收低温甲醇洗系统及方法的有益效果是:

[0039] 本发明利用离子液体高选择性地吸收尾气中的甲醇,使尾气中的甲醇指标环保达标,吸收甲醇后的离子液体解析出甲醇后循环利用,回收的甲醇返回系统再利用,同时尾气经复热至常温以上进入尾气吸收塔,可有效回收其冷量;而在现有方法中,采用脱盐水洗涤尾气,洗涤过程中会产生大量废水,并且尾气中的甲醇也无法达标排放,而采用本发明所提供的方法对尾气进行洗涤不产生废水,且离子液体可以再生循环使用,尾气中的甲醇也很容易达标排放。

[0040] 采用氮气气提无硫甲醇半贫液,可进一步获得低温、低CO₂半贫液,该半贫液送至

主洗塔助洗脱碳,可显著减少甲醇贫液循环量,再生系统负荷也随之降低;为降低系统含水率,采用气提后的部分低温、低CO₂半贫液洗涤原料气,使其脱水干燥,系统含水率的降低有利于装置稳定运行,减小再生系统能耗,提高甲醇吸收酸性气效率;

[0041] 对于原料气喷淋甲醇及半贫液后产生的含水甲醇液,减压后的含H₂、CO和CO₂等的闪蒸气送入中压闪蒸塔,闪蒸凝液经复热后送入甲醇水分离塔,充分利用了含水甲醇液的冷量,包括其闪蒸解析CO₂时产生的冷量,同时减少了甲醇水分离塔能耗,降低了换热设备投资,另外闪蒸气至中压闪蒸塔回收了部分气体,从而增加了酸性气中H₂S的浓度,相应降低了下游装置的能耗。而在本领域现有的工艺中通常是直接将含水甲醇液送至甲醇水分离塔,这样操作增加了分离塔能耗,解析出的CO₂降低了酸性气中H₂S浓度,增加了硫回收处理量,同时也降低了有效气的回收率。

[0042] 因此,与现有技术相比,在本发明所提供的系统及方法中,尾气中甲醇回收率高,在减小排放尾气中甲醇浓度的同时,极大地减少了系统废水排放量和系统含水率;系统冷量回收利用充分,甲醇贫液循环量低,再生系统能耗小。

附图说明

[0043] 图1为本领域常用的半贫液吸收低温甲醇洗系统的工艺流程图;

[0044] 图2为本发明实施例1所提供的半贫液吸收低温甲醇洗系统的工艺流程图。

[0045] 主要附图标号说明:

[0046] T01.原料主洗塔,T02.中压闪蒸塔,T03.浓缩塔,T04.热再生塔,T05.甲醇水分离塔,T06.尾气洗涤塔,T07.氮气气提塔,T08.半贫液气提塔,T09.脱水塔,T10.解析塔;

[0047] E01.原料气冷却器,E03.含硫甲醇深冷器,E04.无硫甲醇深冷器,E05.段间冷却器,E06.段间冷却器,E16.甲醇水分离塔进料加热器,E17.二中换热器,E22.氮气/尾气换热器,E23.含水甲醇/酸性气换热器,E24.解吸塔进料加热器,E25.甲醇冷却器;

[0048] V01.原料缓冲罐,V06.H₂S气体分离罐,V07.甲醇闪蒸罐,V08.甲醇/CO₂闪蒸罐,V09.凝液闪蒸罐,V10.甲醇回流罐;

[0049] C01.循环气压缩机组;

[0050] P09.半贫甲醇液泵,P10.增压泵,P11.富离子液泵,P12.再生离子液泵,P13.甲醇回流泵;

[0051] 1.尾气,2.气提尾气,3.排空尾气,4.再生离子液体溶液,5.富离子液体溶液,6.甲醇,7.回收甲醇,8.无硫甲醇半贫液,9.低温、低CO₂半贫液,10.低温、低CO₂半贫液,11.原料气,12.脱水塔溶液,13.含水甲醇液,14.凝液闪蒸罐闪蒸气,15.凝液闪蒸罐闪蒸液,16.甲醇/CO₂闪蒸罐闪蒸气,17.甲醇/CO₂闪蒸罐闪蒸液,19.循环甲醇。

具体实施方式

[0052] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现结合以下具体实施例对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0053] 对比例1

[0054] 本对比例提供了一种本领域常用的半贫液吸收低温甲醇洗方法,该方法采用半贫

液吸收低温甲醇洗系统实现,该系统的流程如图1所示。

[0055] 原料气与出压缩机C01后的循环闪蒸气混合并喷射少量防结冰甲醇,经原料气冷却器E01,依次被净化气和尾气换热冷却后进入原料缓冲罐V01分离出水分,脱水后的原料气从原料缓冲罐V01顶部进入原料主洗塔T01塔底进行洗涤。原料主洗塔T01下段为脱硫段,上段为脱碳段。在脱硫段,原料气先被来自脱碳段的部分富含CO₂的甲醇富液脱硫,再进入脱碳段脱碳。脱碳段先对来自脱硫段的原料气,用来自热再生塔T04的甲醇贫液洗涤脱碳,同时用来自浓缩塔T03塔顶闪蒸罐的甲醇半贫液助洗脱除CO₂,塔顶得到净化气,分别经二中换热器E17和原料气冷却器E01与富甲醇和原料气换热回收冷量后送出系统。主洗塔T01脱碳段间设有两个段间冷却器E05和E06,以降低吸收富液温度,提高吸收能力。

[0056] 主洗塔T01塔底的含硫甲醇富液,经一系列换热、降温(如经过含硫甲醇深冷器E03)和减压后进入闪蒸塔T02下段闪蒸。从主洗塔T01脱碳段无硫甲醇富液,一部分自流进入脱硫段,另一部分同样也经一系列换热、降温(如经过无硫甲醇深冷器E04)和减压后进入闪蒸塔T02顶部的闪蒸罐中进行闪蒸。这两部分闪蒸气体在闪蒸塔T02内汇合,被来自浓缩塔T03底部的部分含硫甲醇富液洗涤,洗涤后的循环气经循环气压缩机组C01增压冷却,与原料气混合后返回主洗塔T01以回收原料气有效组分。闪蒸塔T02中段的富甲醇返回浓缩塔T03塔下段进行气提。闪蒸塔T02塔底的含硫甲醇富液去浓缩塔T03上段下部闪蒸。

[0057] 闪蒸塔T02塔顶闪蒸罐底部无硫甲醇富液,经减压后进入浓缩塔T03顶部闪蒸罐,从闪蒸罐顶部闪蒸出CO₂闪蒸气,与浓缩塔T03塔顶出来的尾气汇合,经过一系列换热后,进入尾气洗涤塔T06,依次用甲醇水分离塔T05塔底的少量废水和脱盐水洗涤后作为尾气高空排放。

[0058] 浓缩塔T03塔顶闪蒸罐底部的无硫甲醇半贫液,一部分自流进入浓缩塔T03塔顶进一步解吸CO₂;另一部分用半贫甲醇液泵P09增压后送到原料主洗塔T01上段作为甲醇半贫液助洗脱碳;尾气洗涤塔T06塔底含有少量甲醇的洗涤水增压换热后进入甲醇水分离塔T05,回收甲醇。

[0059] 浓缩塔T03中下段出来的含硫甲醇富液经过增压换热升温后进入甲醇闪蒸罐V07闪蒸,罐顶闪蒸气返回浓缩塔T03下段;罐底液相先后经增压、换热升温后也进入浓缩塔T03下段,为充分解吸富甲醇液中溶解的CO₂,浓缩塔T03底部需通入低压氮气进行气提。H₂S浓缩塔T03塔底的含硫甲醇富液经增压后,少部分去到闪蒸塔T02中段洗涤中压循环气,大部分通过换热升温进入氮气气提塔T07塔顶部,塔底用少量低压氮气在较高的温度下进一步气提,解析出的气相返回浓缩塔T03下段,塔底含硫甲醇富液增压换热后进入热再生塔T04。

[0060] 热再生塔T04塔底再生甲醇贫液,经过增压和一系列换热冷却后,少量喷进原料气管道防结冰;大部分返回主洗塔T01顶部循环使用;热再生塔T04塔顶富含H₂S的气体,先冷却分离出含硫甲醇富液,再经过两次换热冷却进入H₂S气体分离罐V06,进一步分离出含硫甲醇富液,H₂S气体分离罐V06顶部气相作为酸性气送出系统。两次分出的含硫甲醇富液先后分别返回到热再生塔T04顶部和浓缩塔T03塔底。

[0061] 从原料缓冲罐V01分离出来的含水甲醇经甲醇水分离塔进料加热器E16换热升温后进入甲醇/CO₂闪蒸罐V08,闪蒸出的气相返回循环气压缩机入口,液相送入甲醇水分离塔T05中部。从尾气水洗涤塔T06塔底出来的含有少量甲醇的水溶液也进入T05塔中部;热再生塔T04塔底少量甲醇贫液增压后进入甲醇水分离塔T05塔顶作为该塔回流。甲醇水分离塔T05

塔顶的甲醇蒸汽则返回热再生塔T04中部回收甲醇,塔底废水换热降温后,一部分去尾气洗涤塔T06洗涤尾气,另一部分作为废水排出装置。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例提供了一种半贫液吸收低温甲醇洗系统,其工艺流程图如图2所述,从图2中可以看出,所述系统包括:

[0064] 原料气冷却器E01、原料主洗塔T01、闪蒸及贫甲醇气提系统、甲醇再生系统、尾气洗涤系统以及换热网络,其中,闪蒸及贫甲醇气提系统主要包括中压闪蒸塔T02和浓缩塔T03及其塔顶的闪蒸罐;甲醇再生系统主要包括热再生塔T104、设置于其塔顶的H₂S气体分离罐V06、甲醇水分离塔T05以及甲醇/CO₂闪蒸罐V08;所述尾气洗涤系统主要包括尾气洗涤塔T06;

[0065] 本实施例所提供的该半贫液吸收低温甲醇洗系统与对比例1提供的系统主要区别在于(未详尽阐述的部件与对比例1提供的系统大致相同),所述低温甲醇洗系统还包括解吸塔T10,

[0066] 所述尾气洗涤塔T06的富离子液体溶液出口经由富离子液泵P11、解吸塔进料加热器E24通过管路与所述解吸塔T10的富离子液体溶液入口相连,该解吸塔T10的再生离子液体出口经由再生离子液泵P12、解吸塔进料加热器(图2中所示该结构为板式换热器结构,物料走向分板内和板间)E24通过管路与该尾气洗涤塔T06的离子液体入口相连;该解吸塔T10顶部的甲醇气体出口经由甲醇冷却器E25、甲醇回流罐V10、甲醇回流泵P13分别与解吸塔T10的甲醇入口、热再生塔T104的甲醇入口通过管路相连;

[0067] 所述系统还包括半贫液气提塔T08、脱水塔T09(可以理解为其在位置上替代对比例1中的原料缓冲罐)及凝液闪蒸罐V09;

[0068] 所述原料气冷却器E01的原料气出口通过管路与所述脱水塔T09的气体入口相连,该脱水塔T09的气体出口与原料主洗塔T01相连;所述半贫液气提塔T08的液体出口通过管路与该脱水塔T09的液态入口相连,该脱水塔T09的脱水塔溶液出口经由减压阀通过管路与所述中压闪蒸塔T02相连;该脱水塔T09的含水甲醇液出口经由减压阀通过管路与凝液闪蒸罐V09的液体入口相连,该凝液闪蒸罐V09的气体出口通过管路与所述中压闪蒸塔T02相连,该凝液闪蒸罐V09的液体出口经由减压阀、含水甲醇/酸性气换热器E23与甲醇/CO₂闪蒸罐V08的液体入口相连,该甲醇/CO₂闪蒸罐V08的气体入口通过管路与H₂S气体分离罐V06相连;该甲醇/CO₂闪蒸罐V08的液体出口通过管路与甲醇水分离塔T05相连;

[0069] 所述半贫液气提塔T08的液体入口通过管路与浓缩塔T03塔顶闪蒸罐底部的无硫甲醇半贫液出口相连,其液体出口经由增压泵P10通过管路分别与原料主洗塔T01上段的甲醇半贫液入口及脱水塔T09的液态入口相连;其气体入口连接氮气管线;其气体出口经由氮气/尾气换热器E22通过管路与尾气洗涤塔T06的尾气入口相连;

[0070] 该系统所述尾气洗涤塔T06、解吸塔T10可以分别选自喷淋塔、填料塔、板式塔或组合型吸收塔。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例提供了一种半贫液吸收低温甲醇洗方法,其是采用实施例1提供的系统实现的,所述方法包括以下步骤:

[0073] 本实施例中的物流数据均为35万吨/年煤气化制甲醇规模的流程模拟计算结果。

[0074] 将1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM][BF₄])离子液体配制质量分数为95%的水溶液。从浓缩塔T03顶及其顶部闪蒸罐出来的尾气1和半贫液气提塔T08的气提尾气2合并后的尾气(34730Nm³/h, 30℃, 0.07MPaG), 甲醇含量为304mg/Nm³, 进入尾气吸收塔T06底部, 塔内压力为0.03MPaG。尾气吸收塔为喷淋塔。尾气从底部进气口进入吸收塔内与从解析塔T10得到的再生离子液体溶液4在塔内接触传质。尾气中的甲醇被离子液体溶液吸收。净化后的尾气从顶部排出, 排空尾气3中甲醇含量为40mg/Nm³。吸收甲醇后的富离子液体溶液5经富离子液泵P11增压后再与解析塔T10底部来的再生离子液体溶液4经解吸塔进料加热器E24换热后送至解析塔T10, 在温度为230℃, 常压下解析, 顶部的甲醇6经甲醇冷却器E25冷凝经甲醇回流泵P13部分回流, 部分回收甲醇7送至热再生塔T04, 解析塔T10底部脱附后的再生离子液体经再生离子液泵P12加压后送至尾气吸收塔T06进行重复利用。

[0075] 对浓缩塔T03塔顶闪蒸罐底部的一部分无硫甲醇半贫液8(温度-62.4℃, CO₂含量17mol%)送入半贫液气提塔T08顶部, 塔底通入气提N₂, 气提后的低温、低CO₂半贫液9(温度-79.5℃, CO₂含量10mol%)用增压泵P10增压后大部分送到原料主洗塔T01上段作为甲醇半贫液助洗脱碳, 另一部分低温、低CO₂半贫液10送至脱水塔T09。气提尾气2与气提所用N₂经氮气/尾气换热器E22换热, 回收冷量后与浓缩塔T03塔顶出来的尾气1汇合进入尾气洗涤塔T06。

[0076] 原料气11先经原料气冷却器E01预冷至-14℃, 进入脱水塔T09的底部, 塔顶部用自半贫液气提塔T08来的低温、低CO₂半贫液10(温度-79.5℃, CO₂含量10mol%) 在脱水塔T09内洗涤原料气, 使其脱水干燥后进入原料主洗塔T01。原料气在预冷前先喷淋少量甲醇, 预冷后在脱水塔T09底部分离出含水甲醇液14(温度-14.2℃, 压力5.46MPaG, CO₂含量20.5mol%、H₂S含量1.2mol%、甲醇含量58.3mol%、H₂O含量20mol%)。含水甲醇液13经过凝液闪蒸罐V09减压至0.8MPaG闪蒸, 凝液闪蒸罐闪蒸气14送入中压闪蒸塔T02, 凝液闪蒸罐V09底部的液相凝液闪蒸罐闪蒸气15经减压至0.3MPaG后与酸性气在含水甲醇/酸性气换热器E23换热至23℃进入甲醇/CO₂闪蒸罐V08, 甲醇/CO₂闪蒸罐闪蒸气16直接送入热再生塔顶H₂S气体分离罐V06, 甲醇/CO₂闪蒸罐闪蒸气17进入甲醇水分离塔进行分离回收甲醇; 脱水塔T09出来的脱水塔溶液12(温度-14.3℃, 压力5.44MPaG, CO₂含量28.4mol%、H₂S含量1.46mol%、甲醇含量68.7mol%、H₂O含量1.44mol%)经减压至0.8MPaG送入中压闪蒸塔T02。

[0077] 与对比例1提供的国内常用的半贫液吸收低温甲醇洗流程相比, 本发明实施例2可达到如下效果:(数据均为35万吨/年煤气化制甲醇规模的流程模拟计算结果, 年操作时间8000小时)。

[0078] 1. 尾气中甲醇排放浓度低

[0079] 对比例1提供的国内常用的半贫液吸收低温甲醇洗流程采用脱盐水作吸收剂洗涤尾气甲醇, 本发明实施例2提供的方法采用离子液体作吸收剂, 降低了甲醇的排放浓度和排放量, 并对甲醇进行了回收。模拟计算数据如下表1所示:

[0080] 表1

[0081]

	进尾气吸收塔甲醇浓度	排放尾气甲醇浓度
对比例1	304mg/Nm ³	≥200mg/Nm ³

实施例2	304mg/Nm ³	40mg/Nm ³
------	-----------------------	----------------------

[0082] 2. 废水排放量小

[0083] 对比例1提供的国内常用的半贫液吸收低温甲醇洗流程采用大量的脱盐水洗涤尾气中甲醇,在此过程中放空尾气中也含有一定脱盐水,洗涤后的废水至甲醇水分离塔回收甲醇,能耗大,并产生大量外排废水。本发明实施例2所提供的工艺不消耗脱盐水,减少了污水排放。模拟计算数据如下表2所示:

[0084] 表2

[0085]

	脱盐水用量kg/h	废水排放kg/h	放空尾气排水kg/h
对比例1	3000	2420	805
实施例2	0	221	0

[0086] 3. 系统含水率和能耗低

[0087] 本发明通过设置半贫液气提塔T08,采用N₂气提可得到低温、低CO₂半贫液9(温度-79.5℃,CO₂含量10mol%),较传统流程中的半贫液(温度-60℃,CO₂含量16.2mol%),具有更低的温度,更低的CO₂含量,能提高原料主洗塔的吸收效果,降低系统甲醇贫液循环量。

[0088] 另外,通过设置脱水塔T09,从源头上极大地降低了带入系统的水量,并对含水甲醇液的冷量进行了回收。模拟计算结果表明本发明实施例2所提供的方法比对比例1提供的典型流程冷量降低8.3%,模拟计算数据如下表3所示:

[0089] 表3

[0090]

	冷量kW	循环甲醇19含水量kg/h
对比例1	2900	390
实施例2	2660	77

[0091] 4. 酸性气中H₂S浓度高

[0092] 国内常用的半贫液吸收低温甲醇洗流程中洗涤原料气产生的含水甲醇液一般直接进入精馏再生系统,其溶解的部分CO₂进入酸性气体中,降低了酸性气中H₂S的浓度。本发明将含水甲醇液减压闪蒸后的闪蒸气进入中压闪蒸塔使CO₂最终进入尾气中排放。

[0093] 模拟计算结果表明对比例1提供的典型流程酸性气中H₂S的浓度为47.5mol%,而本发明实施例2提供的工艺酸性气中H₂S的浓度为51.1mol%。

[0094] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

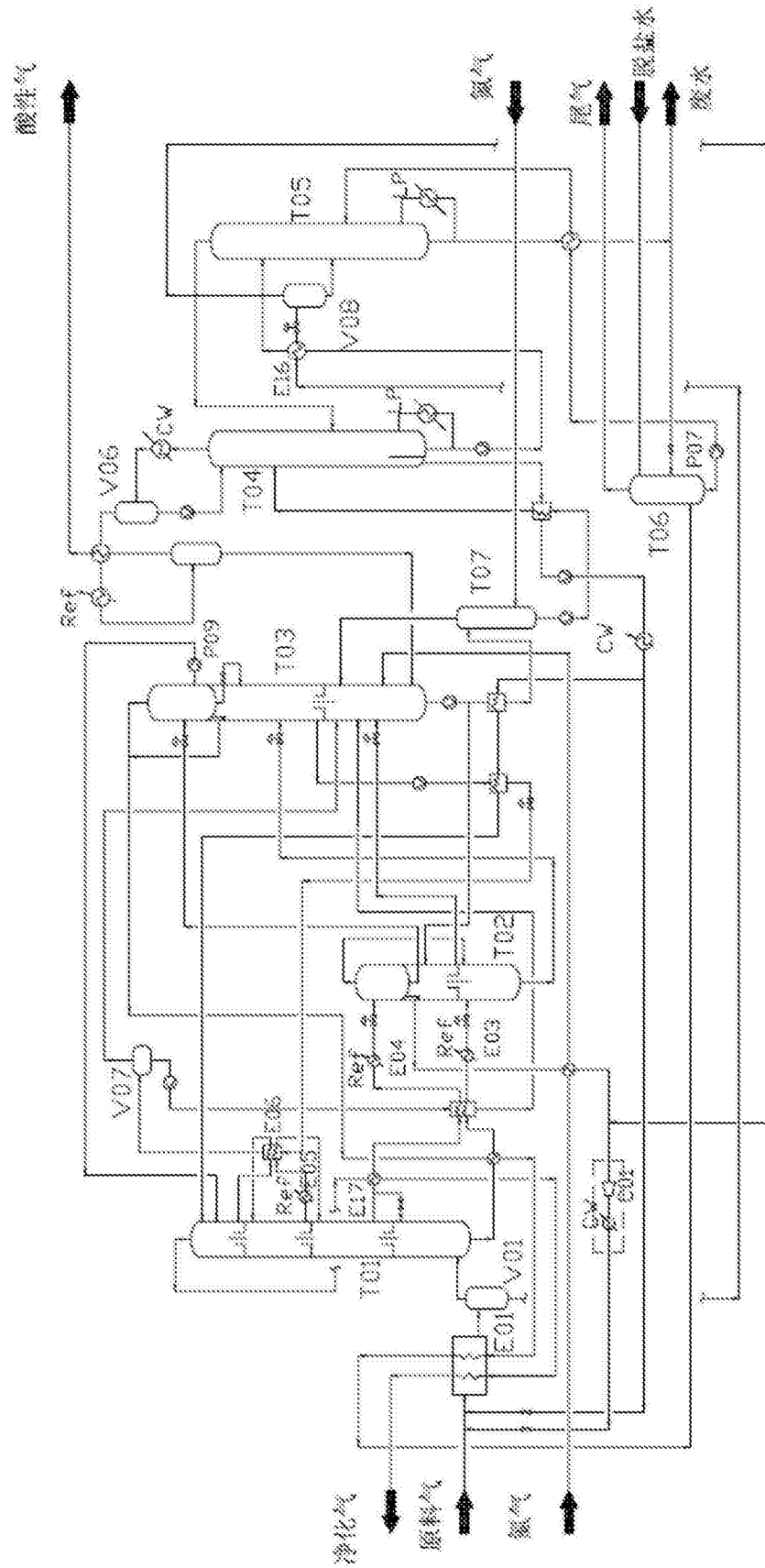


图1

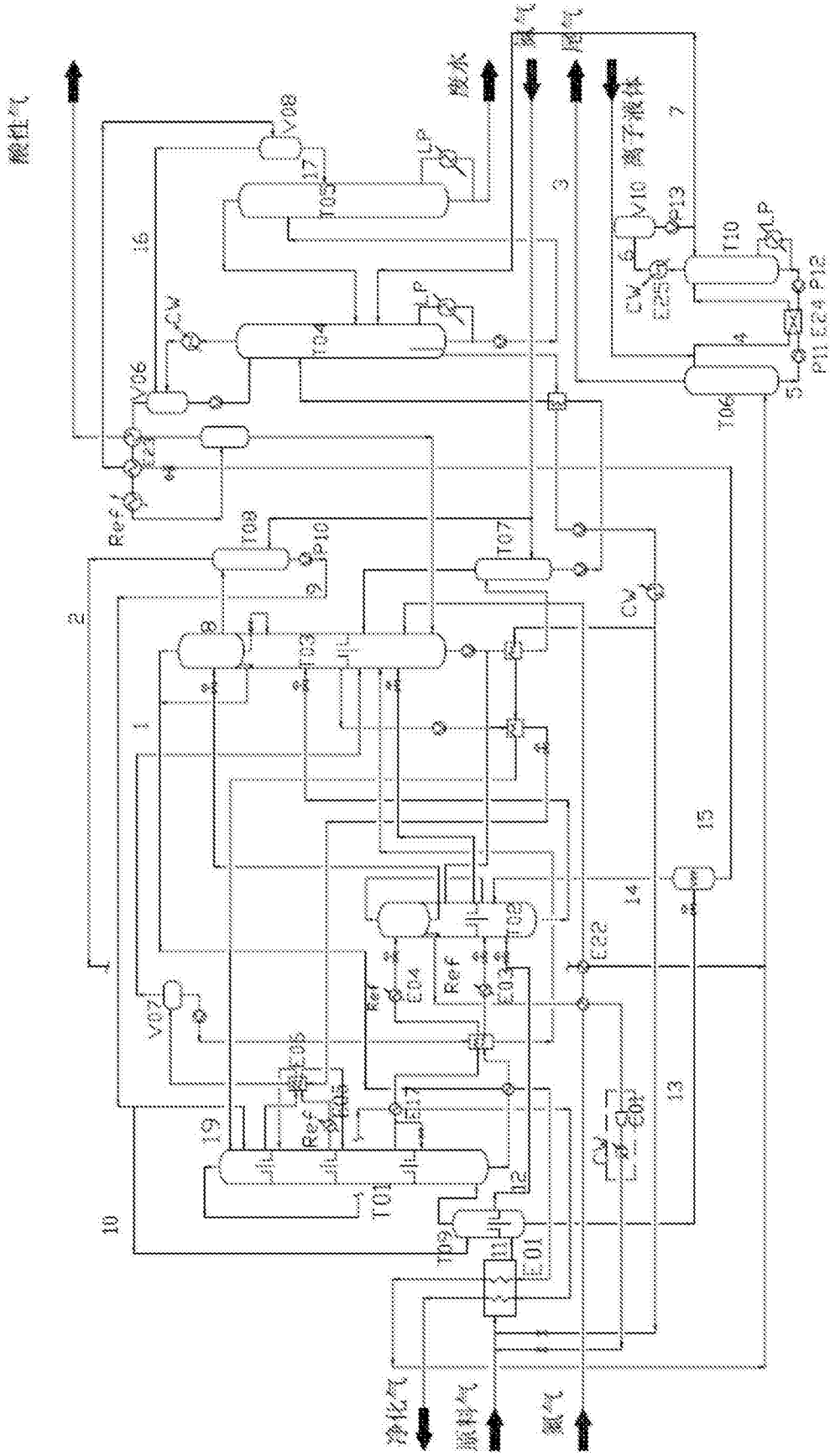


图2