

# 1,4-丁二醇装置放空氢气回收工业化应用技术研究

## Research on Industrial Application Technology of Venting Hydrogen Recovery in 1,4-Butanediol Plant

张宇 杨益

Yu Zhang Yi Yang

重庆建峰新材料有限责任公司 中国 · 重庆 408601

Chongqing Jianfeng New Material Co., Ltd., Chongqing, 408601, China

**摘要:** 炔醛法制 1,4-丁二醇 (BDO) 工艺中有两股含氢气废气排放, 一股是 BDO 加氢反应器闪蒸氢气, 另一股是循环氢气压缩机驰放气。英威达 (Invista) 工艺技术中对这两股废气的处理方式是送至火炬焚烧后排大气放空, 因这两股废气含氢量较大, 直接焚烧排放未得到有效利用。论文主要基于重庆建峰新材料有限责任公司已建成并投产运行的含氢废气回收利用装置实际运行情况, 结合本回收利用装置参数分析及经济效益分析, 开展对 1,4-丁二醇装置放空氢气回收利用技术研究。

**Abstract:** In the process of producing 1,4-butanediol (BDO) from alkynaldehyde, two streams of hydrogen containing waste gas are discharged, one is flash hydrogen from BDO hydrogenation reactor, the other is purge gas from recycle hydrogen compressor. In INVISTA process technology, the treatment method of these two waste gases is to send them to the atmosphere after the torch incineration. Because of the large hydrogen content of these two waste gases, the direct incineration emissions have not been effectively utilized. This paper is mainly based on the actual operation of the hydrogen containing waste gas recovery and utilization device which has been built and put into operation by Chongqing Jianfeng New Material Co., Ltd., combined with the parameter analysis and economic benefit analysis of the recovery and utilization unit, the research on the recovery and utilization technology of vent hydrogen in 1,4-butanediol unit was carried out.

**关键词:** 1,4-丁二醇; BDO; 放空氢气; 含氢废气; 回收利用

**Keywords:** 1,4-butanediol; BDO; venting hydrogen; hydrogen-containing waste gas; recycling

**DOI:** 10.12346/etr.v3i5.3612

## 1 引言

1,4-丁二醇 (1,4-butanediol,  $C_4H_{10}O_2$ , 简称: BDO) 是一种重要的精细化工原料, 用途广泛, 主要用于生产四氢呋喃 (THF) / 聚四氢呋喃 (PTMEG)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯 (PBAT)、聚氨酯 (PU) 等, 同时还用于生产涂料、医药中间体及溶剂等。国内制 1,4-丁二醇的主流工艺为炔醛法, 也称 Reppe 法, 它是以乙炔和甲醛为原料, 在乙炔铜络合催化剂的作用下生成 1,4-丁炔二醇 (BYD), BYD 在镍基催化剂的作用下加氢生成 BDO<sup>[1]</sup>。该方法具有

技术先进、成熟可靠、产率高、生产成本低、生产安全性高等特点。其具体工艺流程为: 天然气在乙炔装置通过部分氧化反应生成乙炔并联产乙炔尾气 (原料气); 原料气中富含一氧化碳和氢气, 送到甲醇制氢装置, 用于生产甲醇和生产高纯氢气; 生产的甲醇再送至甲醛装置联产甲醛; 乙炔合甲醛送至 BDO 装置合成 BYD, BYD 与升压后的氢气加氢反应制备 BDO。如此完整的天然气下游产业链, 中国已有多套已建成投产或拟建的大型综合化工企业。

炔醛法制 1,4-丁二醇装置工艺中, 有两股含氢气废气直接排向火炬焚烧, 未得到充分利用。其中一股氢气是在 1,4-

【作者简介】张宇 (1988-), 男, 中国四川巴中人, 工程师, 从事科技创新、研发、项目建设等工作, 负责将小试技术进行中试放大及工业化建设, 曾担任多个项目的总负责人, 并多次获得重庆市级、集团公司级优秀科技成果及优秀科技工作者称号。

丁炔二醇加氢制 1,4-丁二醇过程中,加氢反应器后的含氢废气经过闪蒸槽闪蒸后排放至装置火炬焚烧;另一股氢气排放是在氢气压缩机组,氢气在升压过程中为保证循环氢气的浓度在规定值以上,循环氢气压缩机有一股氢气浓度较高的弛放气持续排放,该股氢气弛放气原设计是通过管线输送至全厂火炬焚烧。这两股废气含氢气浓度较高,流量较大,长期焚烧不仅没有产生任何经济效益,而且增加了全厂废气排放量及全厂火炬运行负荷。随着 BDO/PTMEG 行业的快速崛起,放空氢气的回收利用引起了各大生产厂家的广泛关注。目前已有少量单位对其进行了研究改造,并成功运用到实际生产中,降低了生产运行成本。中国陕西化工放空氢气回收装置已经建成投用并成功将放空氢气回收,但因为他们的末端用的是电石法制乙炔工艺,故将此股废气回收至合成氨系统生产合成氨。中国新疆南山屯河能源有限公司将 BDO 装置循环氢气回收至变压吸附装置,但未对闪蒸氢气进行回收。

论文主要基于中国重庆建峰新材料有限责任公司已建成并投产运行的含氢废气回收利用装置,综合前期理论研究、过程研究及实际运行情况,再结合本回收利用装置运行工艺参数、检测结果分析及经济效益分析,开展对 1,4-丁二醇装置放空氢气回收利用技术研究,并得出了将 BDO 装置两股放空氢气得到有效回收利用的研究的相对最佳结论。

## 2 工艺方案研究

### 2.1 理论研究

实用新型专利 CN206996207U(中国成达工程有限公司):一种从 1,4-丁二醇装置加氢合成放空尾气中回收氢气的装置<sup>[2]</sup>中介绍道,放空氢气经过新增冷凝器的冷凝和洗涤塔的净化洗涤后,通过管道输送至乙炔裂解气压缩机入口,经过乙炔精制单元后得到纯净的氢气再次返回 BDO 装置作为加氢反应原料,从而得到有效利用。

实用新型专利 CN207418294U(新疆蓝山屯河化工股份有限公司):合成 BDO 装置中循环氢气回收装置<sup>[3]</sup>中介绍道,将 BDO 装置循环氢气经过管道输送至制氢装置变压吸附系统进行回收,提高经济效益,同时减少尾气排放,保护了环境,避免了资源浪费。

有报道称中国陕西煤业化工集团有限责任公司采用将 BDO 装置加氢合成放空尾气和 BDO 装置氢气压缩机弛放气混合送入压缩机送至化肥厂进行氢气回收利用。避免了氢气燃烧的极大浪费,创造了较大的经济效益。

### 2.2 技术方案

重庆建峰新材料有限责任公司针对中国已有厂家及科研院所在 BDO 装置放空氢气回收利用上的类似先例,再结合本单位主装置实际运行情况及存在的问题,特成立研发攻关组,经过长达三年的理论研究、软件模拟、方案设计、初步设计、施工建设、试运行等攻关工作,最终开发出能够对氢气压缩工序含氢气弛放气中的氢气、甲烷等有价值组分进行

有效的回收利用,降低甲醇制氢装置生产运行成本,提高经济效益,并同时减少含氢气弛放气焚烧处理带来的废气排放,降低环境污染,降低全厂火炬的运行负荷及运行成本,还能延长全厂火炬使用寿命的 1,4-丁二醇装置氢气压缩工序含氢气弛放气回收利用技术,通过对放空氢气回收系统的详细研究,最终将两股废气全部得以有效利用,取得了重大技术突破。

该技术主要路线为将循环氢气压缩机弛放氢气经过减压后与 BDO 合成闪蒸氢气混合,混合含氢废气经低温冷凝器冷却后进入分离罐,经过气液分离,液相为高浓度含醇及其他杂质废水排放至焚烧炉焚烧,气相部分送入氢气洗涤塔,经过循环洗涤液逆向洗涤后送入分离器,经过气液分离后气相送入氢气压缩机,经压缩机多级升压分离后送入变压吸附系统,进而得到有效回收利用。该技术路线全程经过 6 次分离提纯,将氢气中的醇含量、杂质及水含量降至变压吸附装置可接受的范围,实现节能减排的同时还提升了主装置经济效益。工艺流程简图及工艺流程说明如图 1 所示。

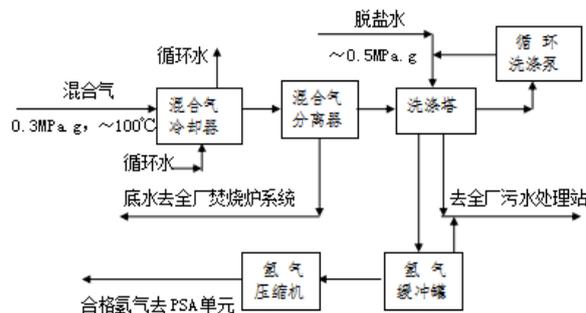


图 1 BDO 装置放空氢气回收工艺流程方框图

工艺流程说明: BDO 装置加氢合成工段, BDO 闪蒸出料槽(T8201)气相目前是采用管道送至乙炔装置焚烧炉副产蒸汽,现在闪蒸出料槽气相管道上新增三通开口; BDO 装置氢气压缩机循环气分离器(BS-D8202)氢气弛放气目前是通过管道输送至全场火炬进行直接焚烧,现在该弛放气管道上新增三通开口,经过新增调节阀减压至与 BDO 合成闪蒸氢气压力一致,并将该股氢气与 BDO 合成闪蒸氢气混合,利用已有氢气焚烧输送管线,并在氢气分离器(T8201)前增加三通,先通过冷凝器除去大部分水和杂质,然后经过新增洗涤塔进行净化洗涤,洗掉残余醇类物质及不饱和烃,再经过已有管道将混合氢气输送至甲醇装置新增氢气缓冲罐中,再通过新增氢气压缩机升压后送至变压吸附系统入口分离器(07V0201),以此实现两股放空氢气的综合回收利用。放空氢气冷凝后端分离器排出的废水进入不含盐焚烧炉系统焚烧处理,净化洗涤塔的洗涤废水及缓冲罐底部废水进入主装置污水处理系统。

## 3 工业化技术研究

### 3.1 冷凝分离研究

冷凝分离为常规换热器冷却后通过气液分离罐进行分

离,较为简单,但此处换热器的选择至关重要,选大会造成投资及运行成本增加,选小了又会造成分离效果不好的情况,因此攻关组成员先是通过 Aspen 动态模拟出最佳换热面积及冷媒的选择,再交由设计院进行详细设计,最终选择的换热器为全不锈钢卧式换热器,换热面积仅 15m<sup>2</sup>,冷媒温度选择主装置富余量较充足的 5℃水,最终实际运行中出口氢气浓度达到 97.8%,高于设计值 97.5%,分离率达到 94%。

### 3.2 洗涤分离研究

氢气洗涤塔的洗涤水采用顶部喷淋,经过填料塔下流至塔底,并有循环洗涤水泵进行不断循环,底部氢气向上逆向混合接触的形式,通过不断补充新鲜脱盐水并不断排除循环洗涤液的形式实现平衡,排液采用塔底液位联动的自动控制形式。新鲜脱盐水的补充量是洗涤塔洗涤效果的直接影响因素,课题组先通过 Aspen 软件模拟了洗涤过程并作为数据参考进行了专业设计,后期经过试运行期间的调节,得到洗涤氢气参数及洗涤液分析结果如表 1 所示。

表 1 洗涤塔洗涤效果研究数据表

序号	脱盐水补充量 (m <sup>3</sup> /h)	出口氢气浓度 (%)	出口氢气甲醇含量 (uL/L)
1	0.1	97.4	66
2	0.2	97.7	57
3	0.4	97.8	54
4	0.8	97.1	47
5	1.2	97.1	46

注:每次调节的运行时间为24h,取样次数为3次,表中数值为平均值。

由上表可知,氢气洗涤塔循环洗涤液新鲜补充水控制在 0.2m<sup>3</sup>/h 最佳,这样既保证了洗涤后的氢气浓度在 97.5% (设计值)以上,又保证了杂质含量,甲醇含量在 60uL/L 以下(设计值为 100uL/L),同时还减少了污水排放量,在节约生产运行成本的同时还保证了环保受控。

### 3.3 升压工序研究

本工艺技术最初模拟时将洗涤分离后的氢气采用两级压缩升压至 2.0MPa,再回收至变压吸附(PSA)系统,机组转速、各级压力、温度等指标基本满足要求。但在项目设备招标采购过程中,吸取了各个设备厂家的经验及建议,最终将氢气压缩机改为三级压缩,这样不仅可以降低各级出口氢气温度,由两级的 137℃降至三级 111℃;还保障了升压比在较好的空间内,由两级压比 3.2 降至三级压比 2.1。由此可以确保氢气压缩机组远离各超负荷指标,长期稳定运行。

### 3.4 对主装置的影响研究

放空氢气回收至 PSA 系统后,PSA 负荷较原来降低,导致整个制氢系统负荷较原来降低,前段中低变的蒸汽消耗也随之降低,同时退出的合成气将增加到甲醇合成系统,在重庆建峰新材料有限责任公司氢气用户无变化的情况下,本

项目回收氢气将多生产甲醇,且甲醇合成原料合成气组分不变,更不存在 CO 不足的情况。

氢气压缩机组出口的最终氢气中含水量平均值为 1711ppm,含醇总量均值为 116ppm,回收气平均流量约为 540Nm<sup>3</sup>,而回收至 PSA 入口分离器前端与本身低变气混合后,混合气含水量仅 1.8%,低于设计值及回收前的实际运行值,混合气中含醇量之和在 10ppm 以下,远低于 PSA 厂家要求的 50ppm 以下。

### 3.5 三废排放研究

本回收装置需要排放的废气量仅在开停车过程中有少量废气排空,正常运行过程中废气排放为零;同时本装置运行无任何固废产生。

本回收装置所排废水主要为洗涤塔废水和气液分离器所排废水,因气液分离器所排废水醇含量较高,直接采取焚烧炉焚烧复产蒸汽的形式处理;而洗涤塔废水 COD 含量直接与排放总量有关,因此在前面新鲜脱盐水补充量最佳值的情况下,洗涤废水 COD 为 4000~10000mg/L,因排量较小,故该废水送入公司主装置污水处理站处理。

## 4 社会经济效益分析

本项目中回收装置与主装置联运,运行时间按 7632h 计、回收率按 85% 计,每年可回收氢气 480.08t,多生产甲醇 4455t,去除甲醇合成、精馏消耗 182.89 万元,再去掉本项目生产运行成本 216.36 万元,每年可为公司带来利润 491.75 万元,而本项目投资约 527.32 万元,效益非常可观。

## 5 结语

新时代产品的生命周期越来越短,企业得以生存和发展的关键在于不断创造新产品、改造旧产品和原装置技改技革。BDO 装置合成工段闪蒸氢气及氢气压缩机驰放气的回收利用,继续为公司开发新的节能降耗措施,不仅能给企业带来利润,还能巩固企业在市场上的良好形象,提高企业的市场竞争力。该项目的实施既节约了生产成本,又对资源进行回收利用,还降低了废气排放量,具有较好的社会环保经济效益。

### 参考文献

- [1] 王翔宇,罗平,李耀会,等.1,4-丁二醇生产工艺技术评价[J].化工设计通讯,2017(11):14.
- [2] 徐伟,范亦,李健,等.一种从1,4-丁二醇装置加氢合成放空空气中回收氢气的装置:中国,CN206996207U[P].2018-02-13.
- [3] 李科武,何文清,张子龙,等.合成BDO装置中循环氢气回收装置:中国,CN207418294U[P].2018-05-29.