

低温甲醇洗净化气总硫超标的原因分析及解决办法

陈治君

国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400

DOI:10.61369/ETQM.2025090005

摘 要 : 低温甲醇洗工艺是在低温高压条件下, 以甲醇作为吸收剂, 脱除原料气中 H_2S 、 CO_2 等成分, 从而为下游工段供给合格净化气的工艺。此工艺具备气体净化程度高、选择性良好的特点, 气体的脱硫与脱碳能够在同一台塔内分阶段、有选择性地开展。低温甲醇洗工艺在合成氨、合成甲醇、其他羰基合成、城市煤气、工业制氢以及天然气脱硫等气体净化装置中有着广泛应用。目前国内主要的煤化工装置均采用这一技术。

关 键 词 : 低温甲醇洗; 净化气硫含量; 解决办法

Analysis of the Causes and Solutions for Excessive Total Sulfur in Purified Gas from Low-Temperature Methanol Washing

Chen Zhijun

CHN Energy Xinjiang Chemical Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang 831400

Abstract : The low-temperature methanol washing process is a technology that uses methanol as an absorbent under low-temperature and high-pressure conditions to remove H_2S , CO_2 , and other components from raw gas, thereby supplying qualified purified gas to downstream processes. This process features high gas purification efficiency and excellent selectivity, enabling desulphurisation and decarbonisation to be conducted in stages and selectively within the same tower. The low-temperature methanol washing process is widely applied in gas purification units for synthetic ammonia, synthetic methanol, other carbonyl synthesis processes, city gas, industrial hydrogen production, and natural gas desulphurisation. Currently, most major coal chemical plants in China adopt this technology.

Keywords : low-temperature methanol washing; sulphur content in purified gas; solutions

一、鲁奇低温甲醇洗工艺简介

(一) 工艺原理

低温甲醇洗是指在低温条件下, 利用其对 H_2S 、 COS 、 CO_2 等气体的高效溶解和吸附, 而对 CO 、 H_2 等气体的溶解和吸附性能差的特点, 实现对变换气中的酸性气体的高效净化。该工艺为物理吸附法, 在吸附酸性气体后, 经减压、脱碳、加热再生等工序, 将甲醇溶液中 CO_2 、 H_2S 、 COS 等酸性气体解析出来, 并实现甲醇的回收利用。

(二) 工艺流程简介

低温甲醇洗工序的主要任务是脱除变换气中的酸性气体成份, 即二氧化碳、硫化氢、有机硫等。来自变换工序的变换气经过原料气遇冷后进入吸收塔 (2320C1002), 通过预洗段除去原料气中少量的 NH_3 和 HCN 然后进入吸收塔的硫化氢洗涤段, 除去 H_2S 和 COS 再经过 CO_2 脱除段除去大部分二氧化碳, 得到合格的净化气送往甲醇合成装置。预洗甲醇经精洗甲醇 / 预洗甲醇换热器 2320E1022 加热后被送到预洗闪蒸罐 2320V1004 闪蒸, 闪蒸后的预洗甲醇被送到热再生塔 2320C1006 再生。富硫甲醇通过硫化氢闪蒸塔 2320C1004 二段闪蒸, 一段闪蒸, 再经过氢气气提回收 CO 和 H_2 后进入硫化氢浓缩塔 2320C1005。富碳甲醇通过 CO_2 闪

蒸塔 2320C1003 四段闪蒸, 三段闪蒸加氢气气提, 回收 CO 和 H_2 后进入硫化氢浓缩塔 2320C1005 一段继续减压闪蒸后再经过 CO_2 闪蒸塔 2320C1003 一段, 二段闪蒸, 产生的尾气送往尾气系统, 得到的半贫甲醇通过泵 2320P1001 送往吸收塔作为洗涤甲醇用。富硫甲醇在硫化氢浓缩塔 2320C1005 通过氮气气提除去大部分的二氧化碳后, 富硫甲醇进入热再生塔 2320C1006 进行热再生, 除去甲醇中的 H_2S 、 COS 、 CO_2 得到合格的再生甲醇, 产生的酸性气送往硫磺回收装置进行硫磺生产。为维持甲醇溶液对酸性气体的吸收能力, 需降低其中的水含量。具体操作是从热再生塔底部抽出部分甲醇溶液, 输送至甲醇 / 水分离塔进行脱水处理。甲醇 / 水分离塔塔顶产生的甲醇蒸汽会返回热再生塔, 实现系统内的循环利用, 而分离出的废水则排至界区外。

二、净化气中总硫超标的影响因素

(一) 洗涤甲醇的温度

吸附温度对甲醇中酸性气体溶解度的影响很大, 低温条件下, 吸附酸性气体的能力增强。如果温度提高, 则会使甲醇吸附氢硫的能力减弱, 从而使合成的气体指标达不到要求。因此, 准确的控制洗涤甲醇溶液的温度是保证净化气质量达标的关键

因素。

低温甲醇洗冷量来源主要有：丙烯压缩提供冷量，水冷器，二氧化碳闪蒸。其中二氧化碳闪蒸是系统最大的冷量来源。当丙烯压缩运行异常，二氧化碳闪蒸不充分，这样就会造成洗涤甲醇温度偏高，从而使净化气中的总硫超标。

（二）洗涤甲醇的循环量

主洗甲醇，精洗甲醇循环量如果和进入系统的变换气量不匹配的话，势必会造成净化气质量不合格。循环量过大，对洗涤酸性气有力，但是过大的循环量会使二氧化碳在甲醇中的饱和度下降，二氧化碳闪蒸不充分，也会使系统冷量损失，洗涤甲醇温度升高，从而造成净化气中硫含量超标。所以，系统甲醇的循环量要综合考虑，在保证产品气净化度的同时合理控制液气比。

（三）原料气负荷大幅波动与系统压力不稳定

对于上游煤气化厂而言，当负荷发生波动时，其粗煤气流量将会发生明显的变化。在这种情况下，如果不能按照实际情况进行相应的调节，则可能导致净化气中的总硫含量超标。在低温甲醇清洗过程中，一部分甲醇是靠压差来完成的，所以在进入气体的剧烈变化时，会引起压力的脉动，从而引起液面的波动。这种现象特别容易出现在设备启动、停机和切断过程中。在甲醇液面剧烈波动时，液面自动调节阀频繁开闭，很难保证甲醇的持续稳定供给，造成精制气硫值超标。当系统压力波动较大，也不利于甲醇的对酸性气的吸收，同时甲醇洗涤量也随着压力的波动在波动，从而造成净化气质量不合格。

（四）CO₂闪蒸塔和H₂S闪蒸塔气提氢过量

气提氢过量，势必会使回收的氢气、一氧化碳气体中硫化氢超标，在洗涤量还是没变的情况下，就会造成净化气中硫含量超标。

（五）甲醇再生不合格

本装置对再生甲醇合格的标准是再生甲醇中硫化氢含量小于0.1ppm,实际生产中，通过分析可知，再生甲醇中硫化氢含量都在10—30ppm以内，远远超过我们的合格标准，再生甲醇不合格也会造成净化气中总硫超标。

（六）再生甲醇中水含量超标

水含量超标大大影响甲醇对酸性气的吸收能力，在正常运行中，对循环甲醇中的水含量要求不超过0.5%,通过研究证明，当系统中的水含量增加1%,洗涤甲醇对酸性气的吸收能力大大降低，所以，再生甲醇中水含量偏高也会造成净化气中总硫不合格^[1]。

（七）系统中氨含量高

甲醇系统中氨含量高，氨在热再生塔与硫化氢反应生成硫胺，硫胺溶解在贫甲醇中，再进入吸收塔时减压分解成硫化氢和氨，从而造成净化气中总硫超标。氨的来源主要是来自变换工序，氨洗涤塔的运行是否正常，直接影响着低温甲醇洗系统中氨含量的多少。

（八）循环甲醇中杂质太多

由于设备长期运行，存在不同程度的腐蚀，系统中的机械杂质也会增多，循环甲醇中杂质增多也影响甲醇的吸收能力，从而造成净化气质量不合格。

三、影响国能新疆化工有限公司净化装置净化气总硫超标的原因分析

本装置在开车运行初期，净化气中硫含量一直小于0.1ppm,符合设计要求。但在试车结束后，停车检修完后，开车以来净化气中的总硫经常超标。净化气中硫含量长期超标，会对下游合成装置催化剂造成毒害，势必会影响合成催化剂的使用寿命，为了解决净化气中总硫超标的问题，我们分析了一下几个原因。

（一）净化气中总硫超标原因分析

净化装置开车初期，低温甲醇洗系统吸收塔的压力控制在5.27~5.3MPa,贫甲醇温度在-50~-52℃,贫甲醇中的流量大于实际变换气负荷，主洗甲醇量小于相对应变换气量的设计负荷，在试车期间，净化气中的总硫在0.1ppm以下。在检修之后，开车后净化气中的总硫就开始超标了。根据这一情况，我们做了以下详细分析。

1. 系统负荷波动大及压力波动大

在试车初期，系统负荷波动大的时候的，净化气中的二氧化碳波动较大，但是硫化氢也在波动，但是没造成净化气中的总硫超标。停车检修后开车以来，变换气负荷波动大，压力波动大的时候会造成净化气中二氧化碳指标波动，硫化氢指标随着二氧化碳的升高而升高，会出现系统负荷、压力波动的时候净化气中的总硫超标，可以看出，系统负荷，压力波动是影响净化气中总硫超标的原因之一。

2. 洗涤甲醇温度高

试车阶段，贫甲醇的温度在-50~-52℃,净化气中的硫含量在指标范围内。停车检修后开车，贫甲醇温度最低控制在-53~-55℃,净化气中的硫含量还是超标，由此可见，贫甲醇温度不是影响净化气中总硫超标的原因。

3. 洗涤甲醇循环量小

试车阶段，贫甲醇的洗涤量一直大于实际变换气负荷，主洗甲醇洗涤量小于实际变换气负荷，净化气中的总硫在指标范围内；停车检修后开车，起初，工艺操作人员按试车操作方法操作，净化气中硫含量开始超标，后来改变操作方法，将主洗甲醇量大于贫甲醇量，贫甲醇的温度开始降低，系统整体冷量较好，各工艺指标接近设计指标，净化气中的总硫有所控制，但是还是偶尔超标。由此可见，洗涤甲醇循环量也影响净化气中总硫指标的原因之一。

4. 再生甲醇不合格

试车阶段，我们对再生贫甲醇中的水做过分析，水含量在1%—1.5%之间，净化气合格；停车检修后，再生贫甲醇中的水含在1%以下，说明，水含量高不是影响净化气中硫含量超标的因素。

再生甲醇中的硫化氢含量，试车阶段没做分析，无从考证。停车检修后，对贫甲醇的硫化氢含量做了分析，发现当贫甲醇中的硫化氢含量小于10ppm以下时，净化气中的硫含量在正常范围内，可见，再生甲醇中硫化氢含量高是影响净化气中总硫超标的因素之一。

5.循环甲醇中氨含量高

高浓度 NH₃进入甲醇清洗装置后，将不断累积，并与甲醇吸附产生的硫化氢进行化学反应。该过程中产生的硫胺会使贫油中的硫含量超标；同时，由于硫胺再循环到吸附塔，在吸附塔中又会发生氢硫、氮氧等物质的分解，也会使纯化气体中的总硫含量超标。通过对贫甲醇中氨含量分析，贫甲醇中的氨含量远远超标，但是变换气中与吸收塔预洗段都未分析出氨，通过排氨操作，贫甲醇中的硫含量下降了，净化气中的总硫也在下降，由此证明，循环甲醇中氨含量超标是影响净化气指标不合格的因素^[2]。

6.循环甲醇机械杂质多

试车初期，我们对贫甲醇精密过滤器未做过清洗，停车检修后，当发现精密过滤器压差高于50KPa,就对其清洗，净化气指标不受影响，证明机械杂质对净化气中的总硫指标影响不明显。

（二）净化气中总硫超标的解决办法

经过对净化气中总硫超标的原因作了详细分析后，针对这些问题，采取了如下措施。

1.控制系统压力稳定

加强上下游装置的沟通，联系气化装置，在加減负荷时，提前告知净化装置，对工艺情况进行及时调整；联系合成装置，确保压力在5.27-5.3MPa内，有偏差及时告知合成装置，同时控制氢碳比在指标范围内。

2.调整甲醇循环量靠近设计指标

严格按照设计操作，主洗甲醇量不能小于精洗甲醇量，循环

量跟设计量偏差10吨以内，跟据气化负荷波动，对洗涤甲醇循环量及时调整。

3.控制系统中的氨含量

氨含量对系统的影响颇大，为了解决这一问题，当贫甲醇中的硫含量超过20ppm时，就开始系统排氨操作，每次排10个小时；加强变换系统的操作，变换工序洗氨塔的洗涤水大于设计量。

当发现净化气中的硫含量超标时，及时联系分析检测中心加样，及时对工况进行调整。

通过以上努力，净化气中的硫含量控制在指标范围内，如图所示：

年月	贫甲醇中的硫含量	净化气中的总硫	合格率
2016年6月	12ppm	<0.1ppm	98%
2016年7月	15ppm	<0.1ppm	90%
2016年8月	20ppm	0.1-0.2ppm	50%
2016年9月	25ppm	0.1-0.2ppm	45%
2016年11月	10ppm	<0.1ppm	98%
2016年12月	7ppm	<0.1ppm	99%

四、总结

造成低温甲醇洗单元净化气硫含量超标原因较多，发现问题及时处理，找到原因及时调整，精心操作，严格按照操作法操作，遵从设计理念，不要盲目操作。

参考文献

[1]唐宏青.低温甲醇洗技术 [J].中氮肥, 2008.[1].2013.[9].
[2]付长亮.张爱民.现代煤化工生产技术,北京:化学工业出版社, 2009.7.