

合成气深度净化技术及其工业应用

张清建、雷军、魏华、罗毅、陈健、孟坚、王先厚、孔渝华

(华烁科技股份有限公司, 国家气体净化剂重点工业基地, 湖北武汉 430074)

摘要：通过测定十几个大型煤化工装置低温甲醇洗出口合成气中的硫含量有时超标 $> 0.1 \times 10^{-6}$ (V/V), 提出对低温甲醇洗出口合成气进行深度净化的必要性; 通过测定失活甲醇催化剂的吸硫量, 进行合成气中总硫含量、甲醇催化剂使用时间与吸硫量的计算, 提出了合成气深度净化的指标为总硫 $< 0.01 \times 10^{-6}$ (V/V); 本文还着重介绍了三种合成气的深度净化工艺及其工业应用情况, 工业应用表明: 三种深度净化工艺均可将合成气中总硫脱除至 0.01×10^{-6} (V/V), 确保了甲醇合成催化剂的长周期稳定运行。

关键词：合成气; 硫含量; 深度净化; 工业应用

1 合成气深度净化工艺的提出

以煤、焦炭、重油、天然气等为原来制取的合成气中含有一定量的硫化物, 硫化物超标是造成合成氨、甲醇等合成催化剂及脱氢、脱氧、甲烷化等净化催化剂中毒失活的主要原因, 同时会腐蚀设备, 影响产品质量, 甚至污染环境。华烁科技股份有限公司(湖北省化学研究院) 开发的常温精脱硫剂将合成气中总硫体积含量脱除至低于 0.1×10^{-6} , 自 20 世纪 90 年代投入工业应用以来, 已在合甲氨、甲醇、醋酸、尿素、食品二氧化碳、煤制油 TDI、DMF 等多个行业中使用, 使甲醇催化剂的寿命由 2~3 个月延长到 3a 左右, 催化剂生产强度由 500~800t 甲醇提高到 8000t 甲醇, 甲醇催化剂寿命和生产强度均提高了 10 倍以上, 但对大型甲醇厂还需将合成气中总硫含量脱除至低于 0.01×10^{-6} , 使甲醇合成催化剂使用寿命达

到 5~6a，保证甲醇装置在两个大修周期（每 2a 大修一次）内，少更换一次甲醇催化剂。

通过课题研究，详细分析了应用常温精脱硫技术后失活甲醇催化剂的吸硫量，测定了采用低温甲醇洗工艺的大型煤化工合成气中的硫含量。从分析测定结果来看，开发合成深度净化气技术非常必要。

2 失活甲醇催化剂的吸硫量

2.1 吸硫量的测定

南化集团公司研究院测定了兖矿集团鲁南化肥厂两炉使用寿命不同的失活甲醇催化剂和山东久泰化工有限公司（简称山东久泰公司）一炉失活甲醇催化剂的吸硫量，三炉失活甲醇催化剂使用情况如表 1 所示。

表 1 失活甲醇催化剂的使用情况

装置	鲁南化肥厂第一炉	鲁南化肥厂第二炉	山东久泰公司
使用时间	2000-06—2003-07	2003-07—2005-01	2005-05—2007-05
使用寿命/月	37	18	24
甲醇年产量/t	100000	100000	170000
催化剂生产强度/($t \cdot m^{-3}$)	14000	7000	8500

兖矿集团鲁南化肥厂第一炉甲醇催化剂于 2003 年 7 月失活，第二炉催化剂于 2005 年 1 月失活。在甲醇合成反应器绝热层（高度 100mm）分别取上、下甲醇催化剂样品，在均温层（高度 7000mm）分别取上、中、下部甲醇催化剂样品，测定了各个部位甲醇催化剂的吸硫量。根据其绝热层、均温层催化剂的实测吸硫量，推算得到第一炉和第二炉甲醇催化剂的吸硫量，数据如表 2 所示。

表 2 鲁南化肥厂失活甲醇催化剂实测吸硫量，%

装置	绝热层		均温层			吸硫量
	上	下	上	中	下	
第一炉	1.10	1.03	0.30	0.16	0.036	0.18
第二炉	2.28	2.14	0.481	0.26	0.054	0.30

注：甲醇催化剂的吸硫量由南化集团公司研究院采用戴安 ICS-90 型离子色谱仪测定。

山东久泰公司甲醇催化剂于 2007 年 5 月失活，甲醇合成反应器分三段，在第一段分别取上、中、下部甲醇催化剂样品，第二、三分别取上、下部甲醇催化剂样品，测定各个部位甲醇催化剂吸硫量。根据其各段甲醇催化剂的装填量和实测吸硫量，推算得到甲醇催化剂的吸硫量，数据如表 3 所示。

表 3 山东久泰公司失活甲醇催化剂实测吸硫量，%

项目	第一段			第二段		第三段		吸硫量
	上	中	下	上	下	上	下	
装填量/t	0.736	26.3	0.736	0.736	22.75	0.736	23.49	0.21
吸硫量，%	3.27	0.49	0.14	0.095	0.08	0.024	0.046	

注：甲醇催化剂的吸硫量由南化集团公司研究院采用戴安 ICS-90 型离子色谱仪测定。

从表 1~3 可以看出，失活甲醇催化剂的吸硫量为 0.18%~0.30%，使用了 37 个月的鲁南化肥厂第一炉失活甲醇催化剂吸硫量为 0.18%，其他两炉失活甲醇催化剂吸硫量均超过 0.18%，且使用寿命不多于 24 个月。因此得出推论：长寿命甲醇催化剂的吸硫量应低于 0.18%，若甲醇催化剂吸硫量超过 0.18%，则已失去活性，定义吸硫量 0.18%为甲醇催化剂的临界吸硫量。

2.2 合成气总硫含量的计算

对上述三炉失活甲醇催化剂的使用参数进行核对,由失活甲醇催化剂的吸硫量、催化剂使用空速和运行时间,计算出精脱硫后合成气中的总硫含量,计算结果如表 4 所示。

表 4 精脱硫后合成气中平均硫含量

装置	鲁南化肥厂第一炉	鲁南化肥厂第二炉	山东久泰公司
催化剂使用时间/月	37	18	24
空速/h ⁻¹	1525	1933	1500
催化剂吸硫量, %	0.18	0.3	0.21
合成气中总硫体积含量, ×10 ⁻⁶	0.04	0.11	0.11

从表 4 可以看出,鲁南化肥厂第一炉甲醇合成催化剂使用寿命为 37 个月,常温精脱硫后合成气中总硫体积含量仅为 0.04×10^{-6} ,第二炉甲醇合成催化剂使用寿命为 18 个月,计算出常温精脱硫后合成气中总硫体积含量为 0.11×10^{-6} ,这与平时测定合成气中总硫体积含量为 $(0.09 \sim 0.12) \times 10^{-6}$,数据基本吻合。合成气中总硫含量直接影响到甲醇催化剂的使用寿命,要使甲醇合成催化剂使用寿命延长至 5~6a,合成气中总硫体积含量必须低于 0.04×10^{-6} 。甲醇催化剂的使用空速新鲜期一般在 2000h^{-1} 左右,合成气总硫含量、甲醇催化剂的使用时间与催化剂的吸硫量的关系如表 5 所示。

表 5 合成气总硫含量、甲醇催化剂使用时间与吸硫量的关系

合成气总硫体积含量 ×10 ⁻⁶	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
催化剂使用时间/a	2	4	4	5	6	4	5	6
催化剂吸硫量, %	0.160	0.320	0.128	0.160	0.192	0.064	0.080	0.096

从表 5 可以看出,如果将合成气中总硫脱除至低于 0.01×10^{-6} ,甲醇催化剂使用 5a 时

吸硫量为 0.080%，使用 6a 时吸硫量仅为 0.096%，远远小于临界吸硫量。因此将合成气深度净化指标定为硫含量低于 0.01×10^{-6} 是合理的。

3 合成气硫含量的测定

在过去 10a 利用 HC-15 型微量硫分析仪（经中国计量研究院检定， H_2S ，COS 和 CS_2 等硫化物的最小测出量均低于 5×10^{-9} ）对 10 多个大型煤化工装置低温甲醇洗合成气的硫含量进行测定，数据如表 6 所示。

表 6 低温甲醇洗后的合成气硫含量

厂家	装置规模	测定时间	硫体积含量， $\times 10^{-9}$	
			H_2S	COS
镇海炼化	年产 30 万吨氨	2007-01-04	< 50	155
内蒙 A	年产 40 万吨甲醇	2012-02-28	61	21
江苏 B	年产 50 万吨氨	2012-07-03	170	23
内蒙 C	年产 100 万吨甲醇	2012-07-22	74	38
内蒙 D	年产 60 万吨甲醇	2012-07-25	46	16
陕西 E	年产 60 万吨甲醇	2012-07-28	48	19
河南 F	年产 60 万吨甲醇	2012-07-31	347	60
山西 G	年产 16 万吨油	2012-08-05	310	283
贵州 H	年产 20 万吨甲醇	2014-08-26	49	98
贵州 I	年产 30 万吨甲醇	2014-08-29	20	11
宁夏 J	年产 150 万吨甲醇	2016-09-09	489	86

从表 6 可以看出，现场测定的 11 个低温甲醇洗净化后的合成气中总硫（ $H_2S + COS$ ）

体积含量存在高于 100×10^{-9} 的情况, 甚至达到 593×10^{-9} , 不能够满足大型甲醇、合成氨、煤制油、煤制气及煤制其他化学品合成催化剂的要求, 深度净化技术的开发尤为重要。

4 深度净化工艺

4.1 特点

深度水解催化剂串深度精脱硫剂组成的深度净化工艺开发了 EH-5 型深度水解催化剂和 HTS-2 型深度精脱硫剂, 其中 EH-5 型深度水解催化剂可在 $8000 \sim 14000 \text{ h}^{-1}$ 的高空速下将合成气中 COS 水解转化为 H_2S , 出口 COS 体积含量低于 5×10^{-9} ; HTS-2 型深度精脱硫剂可在 $4000 \sim 6000 \text{ h}^{-1}$ 的空速下, 将 H_2S 体积含量脱除至低于 5×10^{-9} 。EH-5 串 HTS-2 工艺可将总硫 ($\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$) 体积含量脱除至低于 10×10^{-9} , 达到深度净化的目的, 解决了普通水解催化剂和普通精脱硫剂无法达到的净化度以及不能在高空速下使用的问题。

4.2 中试与鉴定

该深度净化工艺于 2008 年首次在陕西金巢投资有限公司煤制油万吨级工业试验装置应用, 原料气条件来自湿法栲胶脱硫后的粗合成气, 合成气流量为 $1200 \text{ m}^3/\text{h}$, 操作压力为 $0.7 \sim 1.0 \text{ MPa}$ (A), 常温条件, H_2S 体积含量不高于 150×10^{-6} , O_2 体积含量为 $(2000 \sim 4000) \times 10^{-6}$ 。首先采用常温精脱硫, 将总硫体积含量脱除至 $(0.1 \sim 0.2) \times 10^{-6}$, 再采用该深度净化工艺将总硫 ($\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$) 体积含量脱除至低于 10×10^{-9} , O_2 体积含量低于 2×10^{-6} 。该装置投入生产后稳定运行周期超过半年, 合成气深度净化后 H_2S 体积含量低于 3×10^{-9} , COS 体积含量低于 3×10^{-9} , O_2 体积含量低于 2×10^{-6} , 达到了深度净化的目的。由于粗合成气来自固定床造气, 合成气中含有 $(2000 \sim 4000) \times 10^{-6}$ 的 O_2 , 因此增设了脱氧剂, 而大型煤气化合成气一般 O_2 体积含量低于 10×10^{-6} , 不需要脱氧。

4.3 转化吸收型深度净化工艺

在深度水解催化剂串深度精脱硫剂的工艺基础上开发了转化吸收型深度净化工艺,该工艺只采用一种转化吸收型深度净化精脱硫剂,可在 $4000\sim 6000\text{h}^{-1}$ 空速条件下将合成气中总硫 ($\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$) 体积含量脱除至低于 10×10^{-9} ,同时解决 COS 和 H_2S 深度脱除问题,具有流程简单,床层阻力小的特点。该工艺已在宁夏、贵州、河北等地大型甲醇装置上应用。

针对含有微量硫醇的工况,成功开发了 EZX-4 型加氢转化吸收型深度净化精脱硫剂,可同时脱除 H_2S 、COS 和硫醇等硫化物,该深度净化精脱硫剂即将在大型甲醇装置应用。

5 工业应用

5.1 深度水解催化剂串深度精脱硫剂组成的深度净化工艺

EH-5 串 HTS-2 工艺目前已在内蒙、青海等地大型煤制甲醇、煤制乙二醇、煤制油、己内酰胺等装置应用。2016 年在青海盐湖工业股份有限公司化工分公司新上一套年产 100 万吨甲醇装置,采用了该深度净化工艺。从低温甲醇洗来的合成气压缩升压至 8.90MPa ,进入深度净化反应器,内装 EH-5 型深度水解催化剂和 HTS-2 型深度精脱硫剂,然后进入甲醇合成反应器。该装置 2016 年 10 月开始运行,深度净化出口合成气中总硫 ($\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$) 体积含量始终低于 10×10^{-9} ,满足大型甲醇装置合成气深度净化的要求。合成气工艺条件如表 7 所示。

表 7 青海盐湖年产 100 万吨甲醇合成气工艺条件

合成气组分	压缩机出口	深度净化入口	深度净化出口
CO ₂ 含量, %	1.96	1.95	1.95
CO 含量, %	30.14	30.07	30.07
H ₂ 含量, %	67.35	67.20	67.20
CH ₄ 含量, %	0.060	0.059	0.059
N ₂ 含量, %	0.35	0.35	0.35
H ₂ O 含量, %	0	0.22	0.22
(H ₂ S+COS) 含量, ×10 ⁻⁶	0.10	0.10	< 0.03
Ar 含量, %	0.13	0.13	0.13
操作温度/℃	94	95	95
操作压力/MPa	8.99	8.95	8.90
合成气流量/(m ³ ·h ⁻¹)	280873	281478	281478

5.2 转化吸收型深度净化工艺

转化吸收型深度净化工艺采用 EZX-3 转化吸收型深度净化精脱硫剂，将合成气中总硫 (H₂S+COS) 体积含量脱除至低于 10×10⁻⁹。该工艺已在宁夏、贵州、河北等地大型甲醇、乙二醇等装置应用，2016 年神华宁煤年产 400 万吨煤炭间接液化项目年产 100 万吨甲醇装置采用该深度净化工艺。从低温甲醇洗来的合成气为 3.05MPa，送至甲醇合成界区。合成气进入压缩机一段压缩，在压缩机一段出口与 CO₂ (经过二氧化碳脱硫反应器后的流量约为 5000m³/h) 混合后进入压缩机段间冷却器冷却，进入压缩机二段继续升压至 9.01MPa，进入深度净化反应器，净化后合成气进入甲醇合成反应器。甲醇装置自 2016 年 10 月开车

运行至今，深度净化反应器出口合成气中总硫（ $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ ）体积含量低于 10×10^{-9} ，完全满足甲醇合成催化剂的运行要求。合成气工艺条件如表 8 所示。

表 8 宁夏年产 100 万吨甲醇合成气工艺条件

工况		设计工况	校核工况 1	校核工况 2
合成气流量/（ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ）		280646	285107	301311.4
操作温度/ $^{\circ}\text{C}$		132	132	132
操作压力/MPa		9.01	9.01	8.91
组分	H_2 含量，%	67.10	67.12	62.40
	CO 含量，%	29.68	29.69	27.18
	CO_2 含量，%	2.24	2.20	0.48
	CH_4 含量，%	0	0	0.88
	N_2 含量，%	0.98	0.98	9.84
	（ $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ ）含量， $\times 10^{-6}$	≤ 0.45	≤ 0.45	≤ 0.10
	H_2O 含量，%	0	0	0
	MEOH 含量，%	0	0	0.007

6 小结

- 1 详细测定了两个甲醇厂共三炉失活甲醇合成催化剂的吸硫量，结果表明长寿命甲醇合成催化剂的临界吸硫量为 0.18%。
- 2 合成气中总硫（ $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ ）体积含量脱除至低于 10×10^{-9} ，甲醇催化剂使用 5~6a 的吸硫量仍远远小于临界吸硫量。
- 3 测定多套低温甲醇洗装置合成气中的硫含量，总硫（ $\text{H}_2\text{S}+\text{COS}$ ）体积含量为

$(31 \sim 593) \times 10^{-9}$ ，需深度净化。

4 开发了三种合成气深度净化工艺，均可将合成气中总硫体积含量脱除至低于 10×10^{-9} 。

5 工业应用表明合成气深度净化工艺可将合成气中总硫体积脱除至低于 10×10^{-9} ，可以有效保护合成催化剂的长周期稳定运行。



作者简介：

张清建，男，1975年6月生，汉族，高级工程师，武汉化工学院化学工程与工艺专业本科毕业，现任华烁科技股份有限公司（湖北省化学研究院）气体净化事业部副总经理，长期从事气体净化催化剂的研究开发与推广应用工作。联系电话：13971020362；E-mail：123228853@qq.com。

山东瞬腾资讯有限公司

电话 Tel：400-0533-321

电子邮箱 E-Mail：teqi123@163.com

邮编：255400

网站 Web Site：Http://www.teqi123.com