

# 提高干法脱硫工艺精脱硫剂 硫容的探讨

朱冬梅 聂成元 董金国  
(山东兖矿鲁南化肥厂, 滕州 277527)

**摘要:**介绍了 EF-2 型精脱硫剂在甲醇净化工序干法脱硫工序中的使用情况, 通过总硫指标变化情况以及加水加氧的效果对照, 对其原因进行了探讨, 提出了相应的对策。

**关键词:**甲醇; 净化; 脱硫剂; 脱硫

中图分类号: TQ113.264.1

文献标识码: A

## Discussion on improving S-capacity of fine desulfurizing agent in dry desulfurization process

ZHU Dong-mei, NIE Cheng-yuan, DONG Jin-guo

(Shandong Yankuang Lunan Chemical Fertilizer Factory, Tengzhou 277527, China)

**Abstract:** The use of EF-2 fine desulfurizing agent in dry desulfurization of methanol purification is introduced. Causes are discussed based on the change of total sulfur and the comparison of water and oxygen addition. Countermeasures are also proposed.

**Key words:** methanol; purification; desulfurizing agent; desulfurization

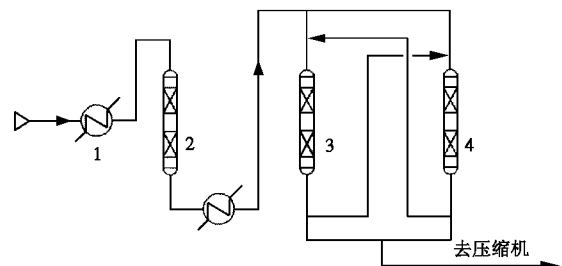
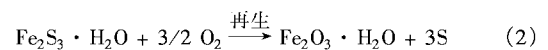
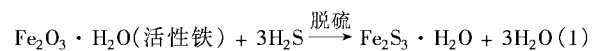
山东兖矿鲁南化肥厂运行的低压合成甲醇系统是以德士古水煤浆加压气化生产的煤气为原料, 甲醇年产量可达 10 万 t。其净化部分采用了冷凝法全气量变换、NHD 脱硫、NHD 脱碳以及常温有机硫水解后接 2 台精脱硫槽的精脱硫工艺。该装置 2000 年 5 月达到满负荷生产, 运行一年多来, 其中净化精脱硫工序暴露了不少的问题, 为此, 笔者对其进行了改造, 改造后运行效果良好。

### 1 概述

来自 NHD 脱碳塔的原料气中, COS 的含量大约为  $0.85 \text{ mg/m}^3$ , 基本上没有  $\text{H}_2\text{S}$ 。原料气经预热器提高到  $65^\circ\text{C}$  后进入 2 台精脱硫槽中, 将气体中的总硫 ( $\text{COS} + \text{H}_2\text{S}$ ) 脱除至质量分数为  $0.1 \times 10^{-6}$  以下, 去合成压缩机压缩, 其流程简图见图 1。

2 台精脱硫槽内装有湖北省化学研究所提供的

EF-2 精脱硫剂各 1.2 t, 其中有效成分是  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 常规操作再生时, 只在停车状态下, 采用加入空气法还原出活性铁, 其脱硫、再生机理如下:



1—水解气预热器; 2—常温水解槽; 3、4—精脱硫槽 A、B

图 1 精脱硫流程简图

## 2 存在的问题及原因分析

### 2.1 存在的问题

2台精脱硫槽自2000年6月份投入运行,2001年6月中旬,硫含量指标开始恶化。当时的操作压力为2.2 MPa,气量约33 000 m<sup>3</sup>/h左右,入口气体中H<sub>2</sub>S的含量大约为0.5 mg/m<sup>3</sup>,COS的含量约为20 mg/m<sup>3</sup>,经过2台精脱硫槽脱硫后,出口气体中的H<sub>2</sub>S含量达到0.13 mg/m<sup>3</sup>,COS的含量达到约0.05 mg/m<sup>3</sup>,总硫含量约为0.2 mg/m<sup>3</sup>,直接威胁到甲醇系统的正常生产。

### 2.2 原因分析

#### (1)入口气体含水量少

不论是活性炭还是氧化铁脱硫,在国内外技术界均认为存在着“水膜理论”,即入口气体含湿量(H<sub>2</sub>O质量分数)在60%~80%的范围内有利于H<sub>2</sub>S的表面吸附,能最大限度地发挥其脱硫性能。含湿量在饱和、过饱和状态时,容易出现冷凝物理水,对脱硫过程不利,但含湿量较低则对脱硫的硫容有影响,使硫容水平下降。而此工艺中入口气体水的质量分数仅为1×10<sup>-4</sup>。

#### (2)入口气体含氧量低

过去国内公认为利用活性炭脱除H<sub>2</sub>S需有微量的O<sub>2</sub>存在;而氧化铁不需O<sub>2</sub>的存在(因为容易生成FeS或Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>等),其实从实际结果来看,这一传统观点值得我们重新研究与探讨。生产厂家与国外厂家进行技术交流时,曾经把EF-2精脱硫剂送到国外进行检测,得出的结论是有O<sub>2</sub>存在时,EF-2精脱硫剂优于国外同类产品;无O<sub>2</sub>存在时,EF-2精脱硫剂则低于国外同类产品。从上述反应方程式(2)可以看出,有O<sub>2</sub>存在时,可以提高活性铁的活性。

## 3 采取的对策

### (1)补湿

在常温水解槽前加配2.5 MPa的饱和蒸汽管线,在管线上采用Dg 10的分析取样阀,并在两阀之

间加配限流孔板。这样一方面可以促进COS的水解,另一方面也可以提供脱除H<sub>2</sub>S所需要的湿度,并且减少了蒸汽冷凝后淹泡触媒的危险,可以避免此类事故的发生。

### (2)间断加入空气

笔者在原有基础上新上了一台空气压缩机,其出口管线配接在水解槽的出口管线上。这样空气随着原料气进入2台精脱硫槽中。系统的气量按约33 000 m<sup>3</sup>/h计算,加入的空气量以O<sub>2</sub>计算,其质量分数约为30×10<sup>-6</sup>,那么每小时加入的空气量为4.71 m<sup>3</sup>。因而每天定时开启空气压缩机,补入空气,定时关机,每天累计运行8 h。当系统气量减到15 000 m<sup>3</sup>/h以下的时候,必须停下空气压缩机,不能再补入空气。

## 4 改造效果检验

系统自2001年7月1日实施加水加氧的技术改造以后,总硫含量指标很快降至0.15 mg/m<sup>3</sup>以下,自从7月14日至今,总硫含量指标一直在0~0.05 mg/m<sup>3</sup>之间,以较小的幅度波动,达到了预期的改造效果。

## 5 结论

(1)干法脱硫中加蒸汽补湿,可以提高EF-2型精脱硫剂的活性,但是需要注意的是,加蒸汽的量不可过量,以防止冷凝水淹泡催化剂,造成事故。

(2)干法脱硫中定时间歇加入空气,用以提高EF-2型精脱硫剂的硫容水平,在实际的生产运行中是切实可行的。但是在应用过程中需要严格控制加入的空气量,还应随时监控脱硫剂床层温度的变化,稳定床层温度。另外还须保证空气压力高于系统压力约0.2 MPa左右。

(3)加水加氧提高精脱硫剂的硫容水平,不仅优化了气体的净化指标,创造出巨大的经济效益,而且拓宽了净化脱硫技术水平,值得大力推广。■

## 《现代化工》增刊征稿启事

《现代化工》为中国化工信息中心主办的综合性化工工程类期刊,为中文核心期刊,其文章被EI和CA大比例收录。自1980年创刊以来,经过20多年的发展,在化工领域已享有很高的声誉,已先后获得国家科委和新闻出版署举办的首届和第二届“全国科技期刊评比”一等奖、首届“国家期刊奖”,2001年底又在“期刊方阵”评比中被评为“双奖期刊”。目前,《现代化工》的投稿量很大,但由于容量所限,许多优秀的文章无法刊出,为此编辑部决定在2002年6月份出版1期增刊。所设的主要栏目有“专论与评述”“技术进展”“科研与开发”“工艺与设备”“管理之窗”“企业精英”“知识介绍”等。稿件除一部分从投稿中选用外,其余部分将在全国范围内征集。如想了解入选稿件的具体要求,请与编辑部联系,联系电话:010-64444090,64444095,联系人:赵秀云 胡世明 罗亚敏。