

# COS 水解剂的硫化技术方案选择

章晨晖<sup>1</sup>, 王正东<sup>2</sup>, 柳迎红<sup>3,4</sup>

(1. 中国石化集团 宁波技术研究院, 浙江 宁波 315103; 2. 辽河石油职业技术学院, 辽宁 盘锦 124103; 3. 北京科技大学 土木环境学院, 北京 100083; 4. 中海油新能源投资有限责任公司, 北京 100016)

**摘要:**结合华能绿色煤电天津 IGCC 电站示范工程中粗合成气净化的特点, 介绍 COS 水解剂在 IGCC 装置中的应用, 并分析、比较 COS 水解剂的硫化技术方案, 最终确定 COS 水解剂的硫化方案。

**关键词:**IGCC; COS 水解剂; 硫化

中图分类号:TQ426; TE6

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)04-0027-04

华能绿色煤电天津 IGCC 电站示范工程的装置系华能集团投资, 采用国内开发的具有自主知识产权的粉煤气化技术建设的 IGCC 示范装置, 装置规模为投煤 2 000 t/d 级, 发电能力 250 MW 级。整个工艺装置分为发电岛和气化岛 2 大块, 其中, 发电岛由空分、粉煤气化、气体净化、硫回收等主工艺单元组成。空分采用开封空分厂的成套技术, 粉煤气化采用西安热工院的两段式干煤粉气化技术, 气体净化采用 MDEA 脱硫工艺, 硫回收采用 Lo-Cat 硫回收工艺。

在气化岛的工艺单元中, 气体净化单元起着串联气化岛和发电岛的作用, 它的作用是脱除来自于粉煤气化单元的粗合成气中的 H<sub>2</sub>S、COS 等毒物, 保证送往发电岛燃机系统的燃料气品质, 确保燃机排放的烟气达到环保要求。

## 1 COS 水解剂的作用和选择

工程中, 气体净化单元的主要目的是脱除粗合成气中的 H<sub>2</sub>S、COS 等有毒硫化物, 而对粗合成气中

的 CO<sub>2</sub> 则没有脱除指标要求。从装置的整体消耗来看, 尽量少脱除 CO<sub>2</sub> 可以减少燃机前的配氮量, 降低能耗, 因此选择了在 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 同时存在的情况下, 可以选择性脱除 H<sub>2</sub>S 的 MDEA 脱硫工艺, 以尽量减少脱硫过程中 CO<sub>2</sub> 的损耗。

但是, 选择 MDEA 脱除粗合成气中的硫化物, 存在 2 个问题:

(1) MDEA 溶液可以选择性地脱除 H<sub>2</sub>S, 保证洗涤后合成气中 H<sub>2</sub>S 的含量达到工艺要求, 但其对 COS 的吸收率比较低, 仅有 60% 的 COS 可以在 MDEA 溶液中水解为 H<sub>2</sub>S 而被吸收, 因此单纯地采用 MDEA 工艺还不能保证气体中硫的净化度要求, 无法满足燃机烟气排放的环保指标。

(2) MDEA 溶液的有效化学成分是 N-甲基乙醇胺, 它是一种叔胺, 也是一种弱碱, 会和粗合成气中的 HCN 发生不可逆的化学反应, 从而使 MDEA 溶液永久失效。

因此, 在粗合成气进入 MDEA 溶液吸收系统之前, 必须对其中的 HCN 和 COS 进行水解催化转化,

收稿日期:2010-03-25

基金项目:中国石油科技创新基金资助项目(2009D-5006-02-04)

作者简介:章晨晖(1970—), 男, 广西防城人, 1992年毕业于天津大学化学工程系。现为中石化集团宁波技术研究院高级工程师, 从事煤化工、合成油、合成氨、甲醇、制氢、IGCC 等化工工艺技术的研发及工艺系统设计工作。

COS 水解为  $\text{H}_2\text{S}$ , HCN 转化为  $\text{NH}_3$ , 以保证粗合成气经过 MDEA 溶液后, 达到工艺指标。

考虑到来自于粉煤气化单元的粗合成气温度仅有  $130\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 结合 MDEA 溶液常温操作的特点, 本着节约能耗的原则, 选择湖北化学研究院的 DJ-1 多功能净化剂和 T-504A 常温水解催化剂, 作为 HCN 和 COS 的水解催化剂。

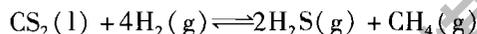
## 2 COS 水解剂的硫化机理和硫化条件

DJ-1 多功能净化剂和 T-504A 常温水解催化剂均属于 Co-Mo 系催化剂, 供货时均为氧化态, 只有经过硫化, 使其中的 Co、Mo 转化为硫化物, 催化剂才具有活性。

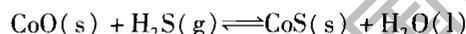
### 2.1 COS 水解剂的硫化机理

催化剂的硫化不论采用何种方法, 最基本的硫化组分均是  $\text{H}_2\text{S}$ , 因此在硫化条件下可以提供  $\text{H}_2\text{S}$  的物质均可作为硫化剂。但若硫化气中的  $\text{H}_2\text{S}$  含量能够满足硫化要求, 则可以直接采用硫化气对催化剂进行硫化, 否则, 需向硫化气中添加  $\text{CS}_2$  等含硫物质作为硫化剂。

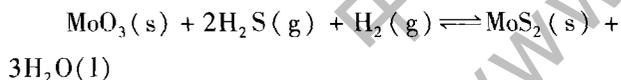
硫化反应机理如下:



$$\Delta H = -240.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -13.4 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -48.1 \text{ kJ/mol}$$

### 2.2 COS 水解剂的硫化条件

催化剂的硫化条件包括硫化温度、硫化压力、硫化气氛、硫化气流量等因素, 这些因素都关系到催化剂的硫化效果, 进而关系到催化剂的使用性能。DJ-1 多功能净化剂和 T-504A 常温水解催化剂的硫化条件完全一致, 各项控制指标阐述如下:

#### (1) 硫化温度

硫化前期催化剂床层温度控制在  $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ , 中期床层温度提高至  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , 后期温度降至  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。其中, 中期床层温度提高至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  并恒温最为关键, 它最终决定了催化剂的硫化深度、使用性能和寿命等指标。

#### (2) 硫化压力

催化剂的硫化对操作压力没有硬性的规定, 只要高于常压, 保证硫化气的正常流动即可, 考虑到硫化时系统的压力降, 硫化压力确定为  $0.3 \text{ MPa}(\text{G})$ 。

#### (3) 硫化气氛

硫化气氛是影响硫化效果的另一项重要指标, 它主要包括硫化氢质量浓度、氢气质量浓度及水蒸汽含量等指标。

硫化氢质量浓度过低, 达不到硫化效果; 硫化氢质量浓度过高, 会增加消耗, 要求硫化气中的  $\text{H}_2\text{S}$  质量浓度不低于  $3 \text{ g/m}^3$ 。

硫化气中  $\text{H}_2$  含量偏低会抑制  $\text{CS}_2$  的氢解, 而硫化气中  $\text{H}_2\text{S}$  质量浓度的降低意味着硫化反应速度的降低和硫化时间的延长; 但硫化气中  $\text{H}_2$  含量过高, 又会增加  $\text{H}_2$  的消耗。硫化过程要求硫化气中氢气含量在 25% 以上。

水蒸汽含量, 从硫化反应机理可以看出, 硫化气中的水蒸汽含量偏高会抑制 CoO 和  $\text{MoO}_3$  的硫化, 因此要求硫化气中的水蒸汽分压低于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时的饱和蒸汽压, 以利于硫化反应的顺利进行。

另一个需特别注意的是, 无论是在正常操作中, 还是在催化剂的硫化过程中, 如果气体中含有 CO 时, 对气体中的水蒸汽含量有更严格的限制, 要求气体中的水蒸汽分压必须低于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时的饱和蒸汽压, 否则在 Co、Mo 金属催化剂存在的情况下,  $\text{H}_2\text{O}$  和 CO 会发生反应, 从而导致催化剂床层飞温, 烧毁催化剂。

#### (4) 硫化气流量

硫化气流量取决于催化剂硫化时要求的空速, 流量偏低, 会增加催化剂的硫化时间; 流量过高, 会增加不必要的消耗。硫化时间与硫化气流量成线性关系。根据催化剂硫化时空速控制在  $200\sim 300 \text{ h}^{-1}$  的要求, 硫化气量控制在  $12\ 000\sim 20\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

## 3 COS 水解剂的硫化技术方案

由于 DJ-1 多功能净化剂和 T-504A 常温水解催化剂的硫化条件完全一致, 且在正常操作中 2 种催化剂又是串联操作的, 因此采用 2 种催化剂同时进行硫化操作的模式, 具体操作步骤见表 1。

表1 催化剂的硫化操作步骤

阶段	执行时间/h	空速/h <sup>-1</sup>	床层热点温度/℃	入炉 H <sub>2</sub> S 质量浓度/(g·m <sup>-3</sup> )	备注
升温	6~8	200~300	常温~200		
硫化	10~15	100~200	200~300	3~10	出口气 H <sub>2</sub> S 质量浓度 ≥3 g/m <sup>3</sup> , 床层穿透
强化	4 8	100~200	300~350 350 恒温	3~10	出口气 H <sub>2</sub> S 质量浓度 ≥(3~10)g/m <sup>3</sup>
降温 转换	6	200~300	~200		出口气 H <sub>2</sub> S 质量浓度 ≤0.15 g/m <sup>3</sup> , 并入系统生产

针对催化剂的硫化条件、操作步骤以及净化单元的流程设置,催化剂的硫化有2种方案可供选择。

### 3.1 工艺气在线串联硫化方案

工艺气在线串联硫化属于开路硫化,利用煤气化单元生产的粗合成气对催化剂进行硫化,粗合成气一次通过催化剂床层,然后排入火炬。

从粗合成气的气质成分看,H<sub>2</sub>摩尔百分比为26.7%(干基)、H<sub>2</sub>S质量浓度3 g/m<sup>3</sup>,均能满足硫化要求,但水蒸汽含量较高,摩尔百分比达到9.60%,需要在进入COS水解器前冷却、分离。另外,催化剂在硫化过程中温度需提至200~350℃,而净化单元现有流程中的水解槽入口加热器采用中压蒸汽加热,仅能将粗合成气加热至200℃,不能满足硫化要求,因此需增设1台电加热器。在线硫化方案应采用高硫化气流量,以缩短硫化时间,减少从煤气化单元排入火炬系统的粗合成气量,降低硫化时的消耗,因此,硫化气流量取 $2 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/h,具体流程如图1所示。

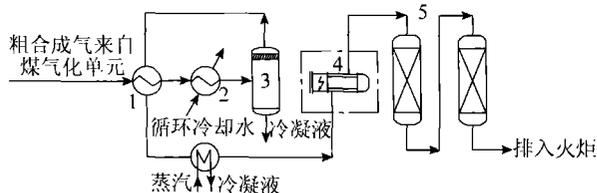


图1 工艺气在线串联硫化流程

1—进料/工艺气换热器;2—工艺冷却器;3—工艺分离器;  
4—电加热器;5—COS水解槽

### 3.2 循环硫化方案

循环硫化属闭路循环的硫化模式。采用循

环硫化方案,需要自己配置硫化气,硫化气中的氢氮比控制在3:7,此外还需在硫化气中注入CS<sub>2</sub>作为硫化剂。循环过程中,氢的损耗与CS<sub>2</sub>的氢解有关,因此为了维持硫化气中氢的含量和H<sub>2</sub>S的质量浓度,需要将离开COS水解器的部分硫化气排入火炬,同时还需向硫化气中补入新鲜的氢气、氮气和CS<sub>2</sub>。

循环硫化具体流程如图2所示。

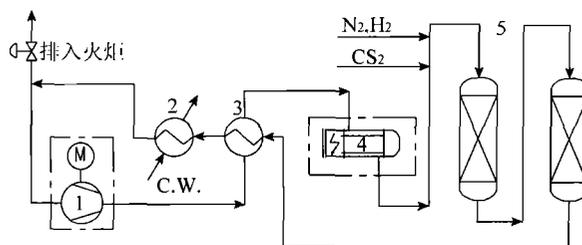


图2 循环硫化流程

1—循环气压缩机;2—水解器冷却器;  
3—水解气燃料气换热器;4—电加热器;5—COS水解槽

## 4 COS 水解剂的硫化技术方案分析与比较

工艺气在线串联硫化方案,由于可以采用高流量硫化气进行硫化,因此硫化时间相对较短,需要近48 h。此外,一次性投资较低,仅需增设1台电加热器。但是,采用该方案进行催化剂的硫化,上游的空分单元和煤气化单元必须先投入运行,考虑到装置运行的最低负荷要求,空分单元需维持75%的负荷运行,煤气化单元也需维持50%的负荷运行。由于催化剂处在硫化阶段,因此,生产出的粗合成气,除少量用于催化剂的硫化外,大部分将直接排入火炬系统,造成大量的浪费,硫化的操作费用较高。

循环硫化方案,一次性投资相对较高,除了设置电加热器外,还需增设1台循环气压缩机及CS<sub>2</sub>注入系统。为了降低循环气压缩机、电加热器和CS<sub>2</sub>注入系统的一次性投资,可采用低硫化气量操作,流量控制在 $1.2 \times 10^4$  m<sup>3</sup>/h,因此硫化时间相对较长,需要近80 h。采用该方案,硫化操作相对灵活,催化剂的硫化可以在整个装置开车前进行,待硫化基本结束后,采用氮气维持催化剂床层的温度,待上游单元开车后,并入生产系统。

2种硫化方案所需设备及操作费用对比见表2、表3。

表2 2种硫化方案需增设的设备投资情况

设备名称	数量	规格	投资/万元
工艺气在线串联硫化方案			
电加热器	1	功率900 kW	60
总计			60
循环硫化方案			
电加热器	1	功率630 kW	40
循环气压缩机	1	气量12 000 m <sup>3</sup> /h 入口压力/出口压力 0.1 MPa/0.3 MPa	240
CS <sub>2</sub> 注入系统	1		30
总计			310

表3 2种硫化方案操作费用对比

项目	消耗	单价/元	操作费用/万元
工艺气在线串联硫化方案(以48 h计)			
煤	1889 t	500	94.45
中压蒸汽	480 t	200	9.60
低压蒸汽	480 t	180	8.64
锅炉给水	4224 t	20	8.45
脱盐水	336 t	18	0.60
循环冷却水	259200 t	0.6	15.55
电	1896 MW	0.62	117.55
总计			254.84
循环硫化方案(以80 h计)			
循环冷却水	12400 t	0.6	0.74
电	62400 kW	0.62	3.87
低压氮气	144000 m <sup>3</sup>	0.6	8.64
氢气	28800 m <sup>3</sup>	1.16	3.34
CS <sub>2</sub>	5 t	20000	10
总计			26.59

## 5 结 论

(1)从操作看,2种方案的流程和操作均比较简单,与工艺气在线串联硫化方案相比,循环硫化方案相对灵活,可不受上游单元开工、运行情况的影响。

(2)从投资看,循环硫化方案的一次性投资需要310万元,远高于工艺气在线串联硫化方案的60万元。

(3)从操作费用看,循环硫化方案需要26.59万元,远低于工艺气在线串联硫化方案的254.84万元。

综合投资和操作费用的催化剂硫化成本分别为:循环硫化方案336.59万元,工艺气在线串联硫化方案314.84万元,两者基本相当,但这仅是催化剂的首次硫化成本,考虑到催化剂的使用寿命,每3 a需更换新的催化剂,那么,催化剂的硫化操作也必须每3 a进行一次。以前2次的硫化成本合计,则循环硫化方案的成本为363万元,远低于工艺气在线串联硫化方案的570万元,依此类推,随着装置操作年限的增加和催化剂更换次数的累计,循环硫化方案的经济性将大大优于工艺气在线串联硫化方案。

从以上的分析可以看出,无论是从催化剂硫化的操作灵活性,还是长期的经济性来看,采用循环硫化方案无疑是最佳方案。

## Selection of sulphuration scheme for COS hydrolysis catalyst

ZHANG Chen-hui<sup>1</sup>, WANG Zheng-dong<sup>2</sup>, LIU Ying-hong<sup>3,4</sup>

(1. Sinopec Ningbo Institute of Technology, Ningbo 315103, China;

2. Liaohe Petroleum Vocational Technology College, Panjin 124103, China;

3. Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

4. CNOOC New Energy Investment Co., Ltd., Beijing 100016, China)

**Abstract:** Based on the characteristics of crude syngas purification unit in Tianjin IGCC power station of Huaneng GreenGen Co., Ltd., explain application of COS hydrolysis catalyst in IGCC device, and analyze sulphuration scheme for COS hydrolysis catalyst, then select the best scheme.

**Key words:** IGCC; COS hydrolysis catalyst; sulphuration