

TYTS-2000 脱除工艺气中有机硫的探讨与实践

李正西¹, 秦旭东², 宋洪强², 吴锡章²

(1. 中石化金陵分公司炼油厂, 江苏 南京 210033;

2. 江苏天音化工股份有限公司, 江苏 宜兴 214262)

摘要: TYTS-2000 脱硫剂是一种新型高效脱硫脱碳溶剂, 主要成分是聚乙二醇二甲醚。介绍 TYTS-2000 脱除工艺气中有机硫的理论基础和实验, 对 TYTS-2000 脱除羰基硫及硫醇的规律进行了探讨。

关键词: TYTS-2000; 脱硫; 脱碳; 有机硫; 羰基硫; 硫醇; 气体净化; 聚乙二醇二甲醚

文章编号: 1006-5539(2006)06-0031-04 **文献标识码:** B

1 TYTS-2000 简介

TYTS-2000 化学名称为聚乙二醇二甲醚, 主要成分是聚乙二醇二甲醚的同系物, 国外的商品代号为 Selexol, 国内的商品代号原为 NHD, 现改为 TYTS-2000。它的分子式为 $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-CH}_3$, 式中 $n=3\sim 8$ 。它是一种浅黄色或无色液体, 接近中性, 无味, 无毒性, 无腐蚀性, 化学稳定性和热稳定性较好, 使用时不起泡, 不污染环境。25℃时的主要性质为: 平均相对分子质量 250~270, 密度 1.027 kg/m^3 , 凝固点(或冰点) $-29\text{ }^\circ\text{C}\sim -22\text{ }^\circ\text{C}$, 蒸气压 0.093 Pa , 表面张力 0.034 N/m , 动力粘度 $4.3\times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 传热系数 $0.18\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 比热 $2.10\sim 2.11\text{ kJ/(kg}\cdot\text{k)}$, 闪点 $151\text{ }^\circ\text{C}$, 燃点 $157\text{ }^\circ\text{C}$ 。

近年来, TYTS-2000 脱硫、脱碳技术已得到广泛应用, 不仅应用于合成氨原料气的脱硫及变换气的脱碳, 还逐渐向其他领域扩展。如将 TYTS-2000 用于炼厂气的脱硫脱碳, 目前正在进行大型工业化试验; 再如甲醇生产过程中原料气的脱硫、脱碳, 羰基合成所需 CO 气体中酸性气的脱除等。在上述气体中, 均含有一定量的有机硫气体(如羰基硫、硫醇等)。由于制气原料、制气方法及预处理工艺不同, 其 COS 和硫醇等的含量也不相同。合成反应要求将合成气中总硫脱除到 $0.1\text{ }\mu\text{g/g}$ 以下, 以保

护催化剂, 一般通过干法精脱硫工艺来实现, 也有通过磺化酞菁钴来脱除有机硫, 当然, 也可以在 TYTS-2000 脱硫脱碳的同时, 脱除 COS 和硫醇等。本文讨论 TYTS-2000 脱硫剂脱除有机硫气体的理论与实践问题, 为合理设计精脱硫工艺装置提供依据。

2 TYTS-2000 溶剂脱除有机硫的理论基础

TYTS-2000 脱硫剂具有很好的脱硫脱碳性能, 是一种优良的物理吸收溶剂, 对 H_2S , CO_2 , COS 和硫醇等气体有很强的吸收能力, 并能选择性地吸收 H_2S , 也有一定的脱水、脱油功效。TYTS-2000 脱除酸性气体属物理吸收, 酸性气体在 TYTS-2000 溶剂中的溶解度较大。其溶解特性符合亨利定律, 即提高酸性气体分压, 降低吸收温度, 有利于酸性气体的吸收, 反之, 则有利于气体的解吸。以 CO_2 的溶解度为 100 计, 各种气体在 TYTS-2000 脱硫剂中相对溶解度如表 1。

表 1 各种气体在 TYTS-2000 中相对溶解度

CO_2	COS	H_2S	CH_3SH	CS_2
100	233	893	2 270	2 400

2.1 TYTS-2000 溶剂吸收各种气体的特性

TYTS-2000 溶剂吸收硫化物过程中, 有以下

收稿日期: 2006-10-10

作者简介: 李正西(1938-), 男, 福建宁化人, 高级工程师, 1961年毕业于原北京石油学院炼制系(现改为中国石油大学化学化工学院), 长期从事天然气和炼厂气的脱硫脱碳及硫磺回收等工作。

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

三个方面的特征。

a. H_2S 在 TYTS-2000 溶剂中的溶解度相当于 CO_2 溶解度的 9 倍, 说明 TYTS-2000 溶剂吸收 H_2S 气体能力极强。因而, 脱除 H_2S 气体的溶剂循环量较小, 这正体现了 TYTS-2000 溶剂能够选择性吸收 H_2S 的特性。

b. COS 在 TYTS-2000 溶剂中的溶解度只相当于 CO_2 在 TYTS-2000 溶剂吸收中溶解度的 2 倍多, TYTS-2000 选择性吸收 COS 的性能并不明显。TYTS-2000 溶剂在吸收 H_2S 时, 也能吸收一部分 COS, 但由于受到 TYTS-2000 溶剂循环量的限制, 对 COS 的净化度不会很高。

c. 当气体中含有大量 CO_2 时, 在吸收硫化物的同时, 也能把残余的 COS 脱除得较干净。

d. 甲硫醇和二硫化碳在 TYTS-2000 溶剂中的溶解度分别为 CO_2 在 TYTS-2000 溶剂中溶解度的 22 倍和 24 倍, 说明 TYTS-2000 脱除 CH_3SH 及 CS_2 的能力极强。

2.2 溶解于 TYTS-2000 中各种酸性气解吸时的特性

溶解于 TYTS-2000 溶剂的酸性气体 (H_2S , CO_2 , COS 和硫醇等) 在解吸时的特性也不一样。COS 与 CO_2 从分子结构上看有些相似, CO_2 的一个氧原子被硫原子取代后便生成 COS。硫元素与氧元素在元素周期表中属同一族, 有着相同的化学属性。所以我们认为 COS 与 CO_2 在 TYTS-2000 溶剂中的溶解及解吸过程相似。

2.2.1 COS 和 CO_2 气体的解吸

溶解于 TYTS-2000 溶剂中的 COS 和 CO_2 气体, 在减压过程中逐渐解吸出来, 当减压正常后, 溶解的气体大部分被解吸出来, 残留于 TYTS-2000 溶剂中的 CO_2 , COS 等气体即使在较低的温度下, 用 N_2 或空气进行汽提就能达到满意的分离效果。汽提后的溶剂能将合成气中 CO_2 和 COS 脱除到百万分之几或更低。

2.2.2 H_2S 气体的解吸

由于 H_2S 在 TYTS-2000 溶剂中的溶解度很大, 且 H_2S 与 TYTS-2000 溶剂分子结合力较强, 通过减压闪蒸, 在大量 CO_2 气体闪蒸出来的同时, 也只有少部分 H_2S 被 CO_2 汽提出来, 大部分仍然留在 TYTS-2000 溶剂中。在较低温度下, 用 N_2 或空气进行汽提, 残留在溶剂中的 H_2S 也不能象 CO_2

和 COS 那样达到满意的分离效果。在连续的吸收和再生过程中, H_2S 在溶剂中逐步积累, 最终会影响 TYTS-2000 溶剂吸收 H_2S 气体的能力及净化度。若用含氧气体汽提, 还会使 H_2S 氧化成元素硫, 污染溶剂, 堵塞填料, 影响装置正常运行。

实验证明, 在 $80 \sim 120^\circ C$ 较高温度范围内用无氧气体汽提残留在 TYTS-2000 溶剂中的 H_2S 气体, 可使残留于溶剂中的 H_2S 含量小于 $10 \mu g/g$, 这种贫度的溶剂可以满足吸收工艺要求。但被汽提出来的 H_2S 与汽提气混合后, 因 H_2S 浓度很低, 不易回收利用, 对环境造成污染。为了回收 H_2S , 减少污染, 用水蒸气作为汽提剂, 这样既分离出 H_2S , 保证溶剂的再生度, 又可将汽提出的酸性气与水蒸气通过冷凝进行分离, 获得较高浓度的 H_2S 气体, 以便回收硫磺做为产品出售。

2.2.3 N_2 或空气汽提

若 TYTS-2000 溶剂基本上没有吸收 H_2S 气体, 只吸收了 COS 和 CO_2 气体, 则没有必要采用热再生的办法使 TYTS-2000 溶剂再生, 只需要采用减压闪蒸及用 N_2 (或空气) 进行汽提, 即使在较低温度下 (如 $-5 \sim -10^\circ C$) 也可以使溶剂达到满意的再生效果。当然这要求有相应的汽提气流量和合理的分离设备。

3 TYTS-2000 脱除有机硫的实践

3.1 国外的实践

TYTS-2000 溶剂的组成和性能与 20 世纪 60 年代美国 Alliel Chemical 公司开发的 Selexol 溶剂大体相同。该溶剂最初用于美国许多硫化氢含量较低的自然气净化装置。也可用来分离合成氨原料气中的 CO_2 , 并可选择性地脱除天然气中的 H_2S 。

1973 年 11 月德国 NEAG 二厂第二套装置使用 Selexol, 装置的净化结果见表 2。

表 2 NEAG-II Selexol 装置操作净化结果

组分	原料气	净化气	脱除率
H_2S	9.0%	$< 2 \mu g/g$	$\approx 100\%$
CO_2	9.5%	8.0%	15.8%
COS	$130 \mu g/g$	$70 \mu g/g$	46.2%
RSH	$100 \mu g/g$	无	$\approx 100\%$

1977 年 5 月, 德国 Wintershall 有限公司的 Duste II 型天然气净化装置正式投产, 这是按 Selexol 法处理 H_2S 的典型装置。该装置运行结果表明, Se-

lexol 溶剂对 H_2S 有强较的吸收能力, 而且净化度也很高, 净化气中 H_2S 含量达到 $2 \mu\text{g/g}$, 硫醇脱除率为 100%, 而羰硫从 $118 \mu\text{g/g}$ 降至 $40 \mu\text{g/g}$, 脱除率为 $66.1\%^{[1]}$ 。

20 世纪 80 年代初, 美国政府资助的德士古水煤浆气化制合成氨原料气侧流实验装置在田纳西州 TVA 工厂建成。该装置在耐硫高温变换炉之后串入一个 COS 水解装置, 水解装置操作温度高于合成气的露点温度。经水解后, 合成气进入 Selexol 净化装置脱除酸性气体, 然后并入该厂生产装置的低变炉系统。侧流试验运行结果并不理想, 经净化装置脱除酸性气的合成气中总硫含量仍超过 $10 \mu\text{g/g}$ 。试验时间很短, 由于美国政府终止资助而中断。

通过这一试验, 人们认为, 对于合成气中 COS 含量较高的情况, 要想彻底脱除合成气中的 COS, 最好的办法是通过水解或加 H_2 把 COS 转化为 H_2S , 然后再脱除 H_2S 。

3.2 国内的实践

安徽淮化集团(简称淮化厂)180 kt 合成氨装置, 变换气中的 H_2S 和 CO_2 浓度较高, 其中 H_2S 质量分数为 0.21%, CO_2 质量分数为 44%, 采用天音公司产 TYTS-2000 溶剂脱硫脱碳。脱硫装置设计时进口 H_2S 等总硫浓度为 4.4 g/m^3 , 近年来为降低生产成本, 淮化厂采用部分高硫劣质煤, 此煤进入德士古装置中进行气化, 使进入脱硫装置的 H_2S 等总硫浓度高达 6.8 g/m^3 , 经 TYTS-2000 脱硫后, 脱硫塔出口净化气 H_2S 和 COS 质量分数仍保持在 $5 \mu\text{g/g}$ 以下。COS 的具体数据为: 变换气 $1.6 \mu\text{g/g}$, 脱硫气 $1.0 \mu\text{g/g}$, 高闪气 $3.1 \mu\text{g/g}$, 低闪气 $5.3 \mu\text{g/g}$, 再生气 $1.8 \mu\text{g/g}$ 。

我国第一套水煤浆气化制合成氨原料气装置于 1993 年在山东鲁南化肥厂投入试运行。该装置合成气净化流程如下: 合成气→耐硫全低变→聚乙二醇二甲醚脱硫→COS 水解干法脱硫→聚乙二醇二甲醚脱碳→甲烷化。

上述流程中在聚乙二醇二甲醚脱硫后, 设置了 COS 水解及干法脱硫, 其目的是保护脱碳系统不受硫的污染, 保证脱碳气的净化度, 最终保护甲烷化催化剂。COS 水解催化剂为湖北化学研究所的 EH-1(T504)型催化剂。试车初期发现水解槽进出口 COS 含量没有明显差别, 一般在 $0.5 \sim 3 \mu\text{g/g}$ 之间, 经分析认为原因如下。

a. 低变炉出口温度较低, 只有 $200 \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$, 水蒸气含量较高; 变换催化剂的活性较高, 使 COS 的转化率达 99% 左右, 所以低变炉出口 COS 含量比较低, 一般在 $3 \sim 6 \mu\text{g/g}$ 。

b. 脱硫气中水含量较低(约 $500 \mu\text{g/g}$), CO_2 含量较高(约 35%)。由于试车初期缺乏经验, 脱硫气中 H_2S 含量较高, 一般在 $10 \sim 15 \mu\text{g/g}$, 因此水解反应 $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 受到平衡的限制, 出口 COS 含量为 $0.5 \sim 3 \mu\text{g/g}$ 时, 已接近反应平衡值。

针对微量 COS 气体进入脱碳系统, 会不会在脱碳溶剂中逐渐积累, 对脱碳溶剂是否会造成污染等问题, 该厂技术人员对脱碳系统 COS 进行测定和计算, 测定结果于表 3^[2]。

表 3 山东鲁南化肥厂脱碳系统 COS 含量测试结果

时 间	脱碳入口 $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	高闪气 $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	低闪气 $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	汽提气 $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
1993-06-30	0.58	0.62	1.2	0.76
1993-07-01	0.46	0.38	0.69	
1993-07-02	0.50	0.36	0.86	0.56
1993-07-03	0.74	0.46	0.9	

根据测定数据进行物料衡算, 结果证明, 进入脱碳系统的 COS 与离开脱硫系统的 COS 量是相等的, 脱碳溶剂中 COS 没有积累, 脱碳气中亦测不出 COS。据此, 将装置 COS 水解槽催化剂卸出, 改装脱硫剂, 至今, 这套装置已运行十多年, 随着生产负荷的提高及改烧高硫煤, 系统 COS 含量不断增加。在上述情况下, 脱碳系统运行一直正常, 脱碳塔出口中 COS 含量一般检不出, 有效地保证了甲烷化炉的正常运行。与开车初期相比, 低压闪蒸气中 COS 含量增至 5~6 倍。

黑龙江黑化集团氮肥装置, 采用聚乙二醇二甲醚物理吸收溶剂以脱除变换气中的无机硫、有机硫和二氧化碳。变换工序来的变换气(2.64 MPa, $40 \text{ }^\circ\text{C}$)进入脱硫塔底部, 与从塔顶喷淋而下的 $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱硫溶液逆流接触, 吸收绝大部分 H_2S 气体及部分 COS, CO_2 气体和少量 H_2 , 出脱硫塔气体温度仍为 $24 \text{ }^\circ\text{C}$, 组分的质量分数为 H_2S $1 \sim 5 \mu\text{g/g}$, COS $8.9 \mu\text{g/g}$, CO_2 31.8%。

2000 年 6 月在山东鲁南化肥厂投产的以水煤浆为原料的 $10 \times 10^4 \text{ t/a}$ 甲醇装置, 其合成气净化流程: 合成气→耐硫部分变换→COS 水解→脱硫→脱碳→精脱硫。

聚乙二醇二甲醚脱硫后的合成气中 COS 含量

提高,脱碳气中 COS 含量有所增加,脱碳系统聚乙二醇二甲醚脱碳溶剂对 COS 有较高的净化度。表 4 所列数据为 2001 年 8 月所测一组数据及该厂技术人员的计算数据。

表 4 山东鲁南化肥厂甲醇净化脱碳系统 COS 测定及计算数据

项 目	脱碳入口 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	高闪气 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	低闪气 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	汽提气 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
测定值	22.8	0.86	28.6	91.4
计算值	20.0	0.50	26.0	85.0

表 4 所列数据说明,进入甲醇脱碳系统的 COS 量是进入合成氨脱碳系统 COS 量的 10 倍左右,但甲醇脱碳系统聚乙二醇二甲醚溶剂仍没有发现有 COS 积累的迹象。COS 的净化度也令人满意。

中石化金陵分公司研究院对 TYTS-2000 应用于液化石油气脱除有机硫的评价试验,结果如表 5 所示。从表 5 可知,应用于 TYTS-2000 在对炼厂气脱硫脱碳的同时,也可以一次把炼厂气中的有机硫一起脱除下来,从而使磺化酞菁钴(或聚酞菁钴)脱有机硫装置停运。

表 5 TYTS-2000 脱除有机硫情况一览表

序 号	有机硫 种类	脱前 原料气 / $\text{mgS}\cdot\text{m}^{-3}$	脱后 净化气 / $\text{mgS}\cdot\text{m}^{-3}$	脱除率 /(%)	另一种方 法计算的 脱除率 /(%)
1 #	COS	16.62	1.9	88.57	98.26
1 #—1(1)	COS	17.78	0.09	99.49	99.89
1 #—1(2)	COS	19	0.04	99.79	99.89
2 #	COS	36	1.8	95.0	97.94
2 #—1	COS	25.25	2.85	88.71	90.16
				94.31(平均)	
1 #	甲硫醇	213.25	2.76	98.71	64.17
1 #—1	甲硫醇	273.76	11.14	95.93	52.40
2 #	甲硫醇	254	1.55	99.39	90.71
2 #—1	甲硫醇	248.56	11.15	99.51	45.60
				97.39(平均)	

4 讨论

了解 TYTS-2000 溶剂脱除羰基硫、甲硫醇等有机硫气体的规律,可以合理设计和有效管理合成气、炼厂气等工业气体的净化装置。但是业内专家对于上述问题的看法并不一致。部分技术人员认为, COS 属硫化物,被 TYTS-2000 溶剂吸收后,再

生比较困难,只有通过“热再生”方能再生彻底,否则会造成 COS 在 TYTS-2000 溶剂中的“积累”。这样,既污染了 TYTS-2000 溶剂,也影响其对 COS 的吸收能力及气体净化度。在国内某一 CO 制备装置设计时,基于此考虑,用 TYTS-2000 脱碳后的 CO 气体,又采用经过“热再生”的 TYTS-2000 溶剂再精制一闪,保证 CO 气体的净化度。

尽管技术专家对 TYTS-2000 脱除有机硫(尤其是 COS)的问题有不同的看法,但是:

a. TYTS-2000 可以简化 COS 气体的脱除流程。各种合成气及工业气体中,脱除 H_2S 之后残余的 COS 气体,不必采用水解和加氢的办法将其转化为 H_2S 进行脱除,可直接随同 TYTS-2000 脱硫脱碳过程一起将其脱除达到工艺要求。如合成氨变换气中的 COS 气体,在 TYTS-2000 脱碳过程中就可以达到很高的净化度。

b. 如需采用“夹心饼”式流程对合成气进行精脱硫时,也可把 TYTS-2000 脱碳装置夹在中间。流程如下:

合成气→T101 或 T703→TYTS-2000 脱碳→T504COS 水解→T101 或 T703 精脱硫

或者

合成气→T101 或 T703 脱硫→TYTS-2000 脱碳→T104 精脱硫

采用上述流程,可以减轻精脱硫装置的负荷,延长催化剂及精脱硫剂的寿命。

c. 应用 TYTS-2000 进行炼厂气的脱硫脱碳时,也可以一起将炼厂气中羰基硫和甲硫醇等有机硫一起脱除,使后面的磺化酞菁钴(或聚酞菁钴)脱有机硫装置停运,既可以节能还可以节约人力。

以上是我们对 TYTS-2000 溶剂脱除有机硫的一些初步认识,供大家参考,尚需业内专家进行研究及实践来验证。

参考文献:

- [1] 王开岳. 塞列克索物理溶剂净化法[J]. 石油与天然气化工, 1980, 9(1): 8-19.
- [2] 谢书胜, 叶盛芳, 王奎才. NHD 溶剂脱除合成气中 COS 气体的讨论[J]. 中氮肥, 2002, (3): 32-34.
- [3] 李正西. TYTS-2000 脱硫剂用于炼厂气脱硫可行性的探讨[J]. 金陵科技, 2005, 12(1): 29-35.