

JIACHUN ZHUANGZHI
CAOZUOGONG

甲醇装置操作工

彭德厚 编著



化学工业出版社

甲醇装置操作工

彭德厚 编著



化学工业出版社
北京

本书以天然气为原料合成甲醇的生产过程为主线，主要包括：第1章生产合成气；第2章甲醇合成；第3章粗甲醇精馏；第4章变压吸附；第5章联醇生产装置。本书强化基础理论知识，侧重于生产岗位操作技能，可提高培训人员的分析问题和解决问题的能力。

本书适合从事甲醇生产的工程技术人员和甲醇装置操作工阅读参考，也可供职业院校相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醇装置操作工/彭德厚编著. —北京：化学工业出版社，2013.10
ISBN 978-7-122-18311-8

I. ①甲… II. ①彭… III. ①甲醇-生产工艺
IV. ①TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 205941 号

责任编辑：李玉晖

文字编辑：孙凤英

责任校对：宋 玮

装帧设计：张 辉

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京市振南印刷有限责任公司

装订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数364千字 2013年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：39.00 元

版权所有 违者必究

前言

《甲醇装置操作工》是为从事甲醇生产的工程技术人员和甲醇装置操作工学习和培训编著的，也可以作为高校师生教学用的参考资料。

本书具有以下特点。

一、本书首先考虑满足甲醇装置各生产岗位对不同等级技术工人培训的要求，其次也考虑作为甲醇装置工程技术人员参考资料；不仅要满足在岗的工程技术人员和操作工人对甲醇生产理论和技术的需求，而且也考虑了在校的化工专业的学生学习的要求。所以该书具有一定的理论要求，又有较强的可操作性，适用性较广。

二、本书具有自己的鲜明特色，每一章开头都列出了本章的知识目标、能力目标、学习重点和难点；教材可满足不同学历层次和不同技术等级的工人集中培训和平时自学的要求；教材内容由浅入深、层层递进、逐步提高，既有一定深度的理论分析与探讨，又有具体的操作方法与步骤；既可以系统地学习，也可以根据需要从中选学。

三、本书编著过程中，虽然以气态烃生产甲醇为主线，但也考虑到以其他原料合成甲醇的生产技术。如原料气净化技术，不仅考虑催化加氢干法脱硫技术，也介绍了广泛应用的湿法脱硫技术；甲醇合成技术，不仅详细介绍 Lurgi 水冷式合成塔技术，而且也介绍了 I. C. I. 冷激多段合成技术，同时还介绍了联醇法合成甲醇的冷管式换热技术；粗甲醇分离技术，虽然重点介绍了双塔常压精馏技术，但对双效三塔加压精馏技术也进行了详细的讨论。对原料气的净化、合成甲醇、粗甲醇的精馏分离、变压吸附等操作技术所涉及的理论问题都进行了深入的分析与探讨，并注重理论联系实际，强调理论与技术并重，特别关注分析问题和解决问题的能力培养。

全书的主要内容有：第 1 章生产合成气；第 2 章甲醇合成；第 3 章粗甲醇精馏；第 4 章变压吸附；第 5 章联醇生产装置。

笔者在编著过程中，得到了相关工厂领导和工程技术人员的有力帮助，化学工业出版社的编辑也给予了编写方面的详细指导，书中的大部分插图由扬州环境与资源职业技术学院彭飞老师绘制，对以上提供帮助的人员、书中所列参考资料的作者和其他提供相关信息的人员，以及在编著过程中提供方便的徐州工业职业技术学院，在此一并致以感谢！

笔者虽然在国家大中型化工企业工作数年，具有工程开发、设计、施工、开停车的工作经验，但由于水平有限，书中的疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

彭德厚

2013 年 2 月于徐州

目 录

第1章 生产合成气	001
1.1 原料气脱硫净化	001
1.1.1 合成甲醇原料气	001
1.1.2 原料气的脱硫技术	003
1.1.3 影响脱硫的因素	010
1.1.4 脱硫工艺过程	012
1.1.5 原料气净化	014
1.2 各种原料制合成气	016
1.2.1 各种原料生产合成气的原理	016
1.2.2 天然气制合成气的影响因素	020
1.2.3 天然气制合成气的工艺过程	021
1.2.4 工艺、锅炉给水和蒸汽	024
1.3 催化剂	031
1.3.1 催化剂的基本特征	031
1.3.2 催化剂的组成及性能指标	034
1.3.3 催化剂的使用	036
1.3.4 固体催化剂制备方法简介	039
1.3.5 加氢催化剂和脱硫剂的使用实例	039
1.4 物料衡算和热量衡算	043
1.4.1 物料衡算	043
1.4.2 能量衡算	050
1.5 天然气蒸汽转化炉的烟气废热回收系统	052
1.5.1 天然气系统	053
1.5.2 烟道气废热回收系统及主要设备	054
1.5.3 转化气废热回收系统	055
1.6 蒸汽转化装置的原始开车	056
1.6.1 原始开车和正常开车概述	056
1.6.2 原始开车前的必要准备工作	059
1.6.3 原始开车时使用燃料天然气系统的开车步骤	060
1.6.4 转化炉的原始开车——烘炉和煮炉	061
1.6.5 燃料气到天然气蒸汽转化单元投用	061
1.6.6 来自粗甲醇精馏单元的物料投用	063
1.6.7 提高负荷和最后调整	064
1.6.8 快速升温开车程序	064
1.6.9 短期停车后的开车	065
1.6.10 长期停车后的开车	065
1.7 蒸汽转化装置的正常操作	065

1.7.1	蒸汽转化部分	065
1.7.2	转化气废热回收系统	067
1.7.3	烟道气废热系统	067
1.7.4	锅炉给水和蒸汽系统	068
1.7.5	喷射器操作	069
1.7.6	正常检查与操作	071
1.8	蒸汽转化装置正常停车与事故停车	071
1.8.1	正常停车	071
1.8.2	事故紧急停车	072
1.8.3	催化剂卸出和处理方法	074
第2章	甲醇合成	076
2.1	甲醇合成工艺过程	076
2.1.1	概述	076
2.1.2	甲醇合成原理	084
2.1.3	甲醇合成工艺条件	087
2.1.4	甲醇合成工艺流程	092
2.2	甲醇合成单元主要设备与辅助设备	094
2.2.1	合成气压缩机和循环气压缩机	094
2.2.2	蒸汽透平	096
2.2.3	甲醇合成塔	097
2.2.4	合成塔壳程水和开工系统	099
2.2.5	辅助设备	100
2.2.6	与其他单元的关联	102
2.3	甲醇合成塔原始开车前的准备	103
2.3.1	甲醇合成塔壳程沸水系统的水压试验	103
2.3.2	加热合成塔壳程水系统	104
2.3.3	清洗(煮炉)合成塔壳程水系统	104
2.3.4	甲醇合成催化剂和瓷球的装卸	105
2.3.5	合成回路氮气置换	106
2.3.6	甲醇合成催化剂的干燥	107
2.3.7	催化剂的还原活化	107
2.3.8	待卸出催化剂的氧化程序	109
2.3.9	合成催化剂的瓷球的卸出	109
2.4	甲醇合成系统原始开车	110
2.4.1	合成单元原始开车的具备条件	110
2.4.2	催化剂还原后的第一次开车	111
2.4.3	短期停车后的开车	111
2.4.4	长期停车后的开车	112
2.5	甲醇合成系统正常运行	112
2.5.1	概述	112
2.5.2	正常工艺运行	113
2.5.3	催化剂老化时的工艺运行	113

2.5.4	事故处理, 透平/压缩机事故处理	113
2.5.5	正常运行中的事故处理	113
2.5.6	异常工况的处理	113
2.6	甲醇合成系统停车	114
2.6.1	短期停车	114
2.6.2	长期停车	114
2.6.3	紧急停车	115
第3章	粗甲醇精馏	117
3.1	蒸馏基本原理	117
3.1.1	蒸馏作用与蒸馏原理	117
3.1.2	蒸馏操作的基本概念	122
3.1.3	蒸馏操作的影响因素	132
3.1.4	精馏塔操作调节技术	134
3.2	蒸馏塔设备	136
3.2.1	板式塔	136
3.2.2	填料塔	144
3.2.3	塔体的进、出料管与塔的裙座	145
3.2.4	塔器设备的应用	152
3.2.5	塔器设备的拆装与维护	152
3.3	甲醇蒸馏过程	154
3.3.1	双塔甲醇精馏工艺过程	154
3.3.2	双效法三塔甲醇精馏工艺过程	158
3.3.3	双塔精馏与三塔精馏比较	159
3.4	精馏单元的原始开车	160
3.4.1	精馏单元的检查	160
3.4.2	管道冲洗	161
3.4.3	泄漏试验	161
3.4.4	水循环(水联动)	161
3.4.5	系统置换与最后准备	162
3.4.6	精馏系统原始开车(水联动试车)	162
3.4.7	精馏塔的水联动停车	163
3.4.8	排污系统的原始开车	163
3.4.9	安全阀的设置	164
3.4.10	化学药品的准备(NaOH)	164
3.5	甲醇精馏的正常开车	165
3.5.1	概述	165
3.5.2	从合成单元来的甲醇的原始开车	165
3.5.3	闪蒸槽的开车	166
3.5.4	回流槽的开车	166
3.5.5	NaOH溶液加药系统的开车	167
3.5.6	预精馏塔的开车	167
3.5.7	精甲醇塔的开车	167

3.5.8	精甲醇塔的侧线采出系统的开车	168
3.5.9	用精甲醇开车	168
3.6	甲醇精馏单元正常运行	169
3.6.1	概述	169
3.6.2	预精馏塔	169
3.6.3	精甲醇塔	169
3.6.4	气体冷却/再沸器的调整	170
3.6.5	塔底液位控制	170
3.6.6	精甲醇塔的平衡控制	170
3.6.7	部分负荷运行	170
3.6.8	粗甲醇/不合格甲醇的操作	170
3.6.9	事故处理	170
3.6.10	特殊情况下的问题处理	171
3.6.11	事故处理程序与步骤	172
3.6.12	不平衡的原因	172
3.6.13	性能检测	172
3.7	甲醇精馏单元停车	173
3.7.1	预精馏塔的停车	174
3.7.2	精甲醇塔的停车	174
3.7.3	正常停车后的开车	175
3.8	事故停车和重新开车	175
3.8.1	电力中断	175
3.8.2	仪表空气中断	176
3.8.3	冷却水中断	177
3.8.4	加热蒸汽中断	177
3.8.5	火灾	178
3.8.6	跳车联锁	178
3.9	精甲醇产品质量问题	179
3.9.1	精甲醇产品常见的质量问题	179
3.9.2	水溶性不合格的原因及测定方法	179
3.9.3	氧化性不合格的原因及测定方法	180
3.9.4	水分超标的原因及测定方法	180
第4章	变压吸附	182
4.1	变压吸附的工艺	182
4.1.1	变压吸附原理	182
4.1.2	变压吸附单元的主要设备及其附件	185
4.1.3	工艺过程	186
4.2	变压吸附单元的开车	187
4.2.1	变压吸附单元吹扫	187
4.2.2	变压吸附单元开车	188
4.3	变压吸附单元的停车	189
4.3.1	重新开车	189

4.3.2	正常操作	189
4.3.3	计划停车	189
4.3.4	紧急停车	189
4.3.5	吸附罐的维护与管理	189
第5章	联醇生产装置	190
5.1	联醇生产工艺过程简介	190
5.1.1	概述	190
5.1.2	联醇法的工艺特点	191
5.2	联醇生产中有效气体的控制与调节	195
5.2.1	联醇生产中造气组分的控制与调节	195
5.2.2	醇氨比对造气组成的影响	195
5.2.3	联醇生产中变换过程的控制与调节	196
5.3	联醇生产中对合成气中硫化物的净化要求	198
5.3.1	精脱硫	198
5.3.2	JTL 系列新工艺操作条件及工艺指标	200
5.3.3	JTL 系列常温精脱硫新工艺操作的注意事项	201
5.4	联醇生产中氯化物的脱除	203
5.4.1	微量氯对铜基催化剂的破坏作用	203
5.4.2	脱除微量氯的反应原理	203
5.4.3	脱除微量氯的工艺过程	204
5.4.4	脱除微量氯应注意事项	205
5.4.5	脱除微量氯反应器的结构要求	206
5.4.6	脱氯剂的装卸	207
5.4.7	正确储运和保管脱氯剂	207
5.4.8	选用脱氯剂的原则	207
5.4.9	脱氯剂的氯容性能指标	208
5.5	脱碳过程	208
5.5.1	碳酸丙烯酯法	208
5.5.2	热碳酸钾法	209
5.6	联醇法合成甲醇工艺过程	211
5.6.1	合成甲醇催化剂的活化	211
5.6.2	联醇法的工艺过程及合成塔	212
	参考文献	217

第 1 章

生产合成气

【知识目标】

1. 了解天然气蒸汽转化制合成气和煤制合成气的净化方法及理论基础；了解各种湿法和干法脱硫的优缺点；了解加氢催化剂和脱硫剂的性能。
2. 理解镍-钼催化加氢法脱硫原理和过程；理解氧化锌脱硫原理和过程；理解天然气蒸汽转化制合成气的原理、热力学和动力学；看懂并熟悉天然气蒸汽转化工段工艺流程图 PFD（识图）；熟悉天然气蒸汽转化工段各主要设备的结构特性和在工艺过程中所起的主要作用。
3. 掌握催化加氢脱硫和天然气蒸汽转化的工艺影响因素；掌握催化剂使用技术；掌握正常开停车技术、事故停车技术。
4. 掌握物料衡算和热量衡算方法与步骤。

【能力目标】

1. 能够针对不同的原料气确定不同的净化方案。
2. 能够正确地使用加氢催化剂和脱硫剂。
3. 能够掌握天然气蒸汽转化制合成气过程的正常开停车技术。
4. 能够具有判断和分析一般事故发生的原因和处理一般事故的能力。
5. 能够对所在工段进行简单的物料衡算和热量衡算，确定物料消耗和能量消耗。

【重点与难点】

1. 镍-钼催化加氢法脱硫原理和过程。
2. 氧化锌脱硫原理和过程。
3. 天然气蒸汽转化制合成气的原理、热力学和动力学。
4. 读懂天然气蒸汽转化工段工艺流程图 PFD（识图）。
5. 天然气蒸汽转化工段各主要设备的结构特性和在工艺过程中所起的主要作用。
6. 催化剂和脱硫剂使用技术、装置的正常开停车技术。
7. 物料衡算和热量衡算。

1.1 原料气脱硫净化

1.1.1 合成甲醇原料气

1.1.1.1 原料气

天然气、石脑油、重油、煤以及煤加工产品（焦炭、焦炉煤气）、乙炔尾气等均可作为生产甲醇所需合成气的原料。

选择何种原料作为生产甲醇的合成气原料，主要是根据生产技术来源是否可靠，原料的开采和运输是否方便、充足，经济是否合理，安全与环保是否满足要求，并结合国情、省情、市情或地区情况，同时应考虑是否符合国家的产业或能源政策。

目前我国主要以煤和天然气或重油作为生产甲醇合成气的主要原料，山西、陕西、内蒙古以及山东等省、自治区主要是以煤为原料生产甲醇合成气，而中石化、中海油则是以天然气、轻质油或重质油为原料生产甲醇合成气。根据我国实际情况，天然气是主要的清洁能源，西气东输的一期和二期工程均是了解决我国的能源问题，改善能源结构，减轻环境污染。一般来说不是天然气或原油的产地不要考虑以天然气或重油为原料合成甲醇，更不要考虑轻质油作为合成甲醇的原料。因为在目前国内油品消耗越来越大，石油资源越来越紧张，50%以上的原油靠进口的情况下，石油经常、减压蒸馏所得到的轻质油主要用于生产汽油、煤油、柴油和不能通过其他原料得到的化工产品，而不适用于生产在目前技术条件下可通过其他起始原料得到的化工产品。

由于原料气的来源不同，它所含的毒物或杂质的量或性质也不同，其净化方式也不同。使用煤、重油或渣油等固体或液体作为生产甲醇合成气的原料，其合成气的净化过程是在制气之后，因为用煤或重油、渣油作为原料的制气过程是一个无催化过程，也就是说该过程不需要催化剂，而且在制气后气体的净化比在制气前固体或液体的净化来得方便、容易；而选用天然气、石脑油等气体或轻质油作为生产甲醇合成气的原料时，一般是采用催化蒸汽转化过程的气固相反应，其原料气的净化是在制气之前，因为催化蒸汽转化制合成气过程需要在催化剂存在的条件下完成。在制气过程中，天然气或轻质油中的硫化物易于使催化剂中毒，所以必须将其脱除以达到催化剂对进料组成的要求。其余的杂质如水分、盐分等也应事先脱除，否则易于造成催化剂的结构粉化或设备与管道的腐蚀，影响催化剂或装置的使用寿命。

一般地，以天然气为合成气的原料时界外来的天然气先经脱水、脱盐后一分为二：一部分作为合成气的原料天然气送去脱硫；另一部分作为燃料的天然气无需脱硫直接送去蒸汽转化炉或辅助锅炉作为燃料使用。当然对于不使用天然气作为燃料的界外来天然气应当全部作为合成气的原料使用，即全部经脱盐、脱水后送去脱硫。

1.1.1.2 原料天然气中杂质的危害性

如上所述，利用天然气蒸汽转化生产合成气，天然气进入转化装置前必须进行脱水、脱盐、脱硫等处理后才能进行天然气的蒸汽转化，否则，天然气中的盐分、水分和硫化物的存在对其生产过程存在着严重的危害，其主要危害有以下两点。

(1) 毒害催化剂，使催化剂中毒、失活。

天然气蒸汽转化过程和甲醇合成过程所使用的催化剂都能与硫化物反应生成不具备活性的金属硫化物覆盖在催化剂的表面上，减少催化剂的活性中心，从而使催化剂活性下降；有的易于使其强度降低，严重地影响催化剂的使用寿命。另外，在联醇法生产甲醇的过程中，盐分、水分和硫化物同样对合成氨的催化剂有毒害作用。

(2) 腐蚀设备。

含有硫化氢的气体在有水分存在的情况下，硫化氢溶于水形成氢硫酸，能与金属设备、管道生成相应的金属硫化物，如硫化亚铁，从而造成设备的严重腐蚀。其腐蚀程度随气体中硫化氢的分压增高而加剧。同时，腐蚀产物硫化亚铁在水中与氧可进一步反应生成硫酸或多硫酸，而多硫酸是造成不锈钢设备焊缝腐蚀应力集中而产生局部腐蚀破裂的重要因素（一般地，设备的腐蚀首先是焊缝处腐蚀，即先发生的是局部腐蚀）。

所以使用天然气作为合成甲醇原料时，脱硫必须在蒸汽转化之前进行，即在生产合成气之前，也就是说在天然气进入装置区经脱盐、脱水后就要进行脱硫；而若以重油或固体燃料煤作为合成甲醇原料制气时，脱硫一般是在制气之后进行的，因为一方面制气过程本身是不需要使用催化剂的，脱硫过程的好坏并不影响制气过程；另一方面气体脱硫比固体脱硫易于进行，而且脱硫较为彻底与干净。

进入装置的天然气中的硫化物主要是以有机硫化物，如 COS、CS₂、RSH、硫醚、噻吩等和无机硫化物，如 H₂S 的形式存在。脱硫过程有的是直接脱除有机硫化物，但大多数是先将有机硫化物转变成无机硫化物，而后再脱除无机硫化物。有的不单纯是脱除硫化物而且还要回收硫，变废为宝、变害为利。

脱盐、脱水必须在天然气脱硫之前进行。因为脱硫是使用干法脱硫的催化剂，如不先脱盐、脱水，则会使脱硫催化剂受潮粉化，使催化剂无法正常使用，缩短催化剂的使用寿命。所以原料天然气进入装置后首先脱盐和脱水，然后才是催化加氢脱硫。

1.1.2 原料气的脱硫技术

脱硫技术按照脱硫剂的物理状态分为干法脱硫技术和湿法脱硫技术。

干法脱硫技术是原料气通过装有固体脱硫剂的床层或通过固体催化加氢转化的方法脱除硫化物的技术。该法的特点是原料气净化度高，但由于脱硫剂的硫容量小，所以一般适用于原料气的精制脱硫，而不适用于脱除大量的硫化物，像天然气、炼厂气、乙炔气、石脑油作为合成甲醇的起始原料，采用蒸汽催化转化生产合成气的脱硫可以采用干法脱硫；还有像由烟煤或白煤、焦炭制备的半水煤气可以先经过湿法脱硫、变换后再进行二次干法脱硫达到合成氨或合成甲醇的工艺要求。在变换前采用湿法脱硫也叫做粗脱，变换后的二次脱硫也称为精脱。

湿法脱硫技术分为物理吸收法、化学吸收法和物理化学吸收法，是用液体脱硫剂吸收气体中的硫化物，该法的特点是气体净化度不高，但硫容量较大，而且有的湿法又能回收硫黄，降低生产成本，减轻环境负担，所以一般适用于气体含硫量高而对净化度要求不高的粗脱硫场合，如以煤、重油等为原料生产的半水煤气的脱硫。

干、湿法脱硫情况见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 干法脱硫

脱硫方法	脱硫剂	温度/℃	脱除的硫化物	脱硫效果	再生情况
氧化铁法	氧化铁	300~400	H ₂ S、有机硫化物	脱硫后的原料气中硫含量 ＜1×10 ⁻⁶	可在空气中氧化再生
活性炭法	活性炭	常温	H ₂ S、有机硫化物	脱硫后的原料气中硫含量 ＜1×10 ⁻⁶	可用水蒸气再生
氧化锌法	氧化锌	350~400	H ₂ S、有机硫化物	脱硫后的原料气中硫含量 ＜0.1×10 ⁻⁶	不可再生
加氢转化法	钴-钼系(镍-钼系)+氧化锌	350~400	H ₂ S、有机硫化物	先催化加氢后再氧化锌脱硫,脱硫后的原料气中硫含量 ＜0.1×10 ⁻⁶	钴-钼或镍-钼催化剂可再生,而硫化锌不可再生

表 1-2 湿法脱硫

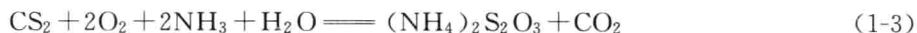
脱硫方法		脱硫剂	脱除的硫化物	使用和再生情况
物理吸收法	低温甲醇洗涤法	甲醇	H ₂ S、有机硫及 CO ₂	在-10~40℃下吸收,净化度较高,但动力消耗大。脱硫剂可循环使用
	聚乙二醇二甲醚法(NHD 法)	n=3~9 的聚乙二醇二甲醚混合物	H ₂ S、有机硫及 CO ₂	稳定、不腐蚀,能选择性脱除 H ₂ S。脱硫剂可循环使用
化学吸收法	改良 ADA 法	稀碳酸钠溶液中添加蒽醌二磺酸、偏钒酸钠等	H ₂ S	性能稳定,能选择性脱除 H ₂ S。脱硫剂可再生
	烷基醇胺法	一乙醇胺或二乙醇胺或二异丙醇胺	H ₂ S、有机硫及 CO ₂	在 0.1~0.7MPa 下操作,活性强。脱硫剂可再生
物理化学法	常温甲醇洗涤法	甲醇与乙醇胺的混合溶液	H ₂ S、有机硫及 CO ₂	净化度高、溶液稳定性好、无腐蚀、副反应少。脱硫剂可再生
	环丁砜法	烷基醇胺、环丁砜和水混合而成	H ₂ S、有机硫及 CO ₂	净化度高、吸收速度快,处理酸性气体范围宽。脱硫剂可再生

1.1.2.1 干法脱硫技术

(1) 活性炭脱硫法 脱硫原理：含有硫化物的原料气流经活性炭表面，利用活性炭的吸附作用、表面上的催化氧化和催化转化作用，直接吸附其中的有机硫和无机硫或经催化转化以单质硫的形式沉积在活性炭微孔上，使其达到净化除硫的目的。

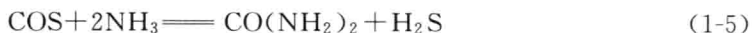
活性炭的吸附作用是由其物质结构决定的。活性炭属于无定形碳的一种，按孔径大小分为微孔（孔半径在 1~10nm）、中孔（孔半径在 10~200nm）和大孔（孔半径在 200~1000nm）。吸附时大孔提供被吸附物质分子进入吸附部位的通道，是支配吸附速度的因素。中孔在许多情况下与大孔相同，在特殊情况下起吸附作用。活性炭的吸附作用大部分是在微孔中进行的，微孔是吸附量的支配因素。活性炭的吸附作用使原料气中的硫化物（如 H_2S ）被吸附到其内部而使浓度降低，但针对有机硫时，吸附噻吩最有效，而对 CS_2 和 COS 较差。总之，活性炭对硫化物的吸附量很小，吸附不是活性炭脱硫的主要方式。

活性炭表面上的催化氧化反应是使 H_2S 、部分有机硫和 O_2 在活性炭表面活性基团的催化作用下反应生成元素硫，也就是所说的单质硫，随后单质硫被活性炭吸附。为了使反应过程在一般温度下具有足够的反应速度，在待净化的气体中加入一些氨气，它可以使活性炭表面始终保持必要的碱度，以提高反应速度（为非催化反应的 400 倍）、脱硫效率和硫容量。该反应是活性炭脱除 H_2S 的主要方式，发生的反应有：



活性炭作为催化转化的催化剂是以活性炭为载体，浸渍在铁、铜、镍、钴等盐类后，经干燥而成。表面上的催化转化反应实际上是在铁、铜、镍、钴等过渡金属为活性组分的催化剂作用下，有机硫分别被水蒸气和氨转化为 H_2S 的反应。

主要转化反应：



活性炭吸附法可使原料气中的硫含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$ ，脱除效率不是太高。

活性炭的再生是指当活性炭使用一定时间后，空隙中聚集了硫及硫的含氧酸盐而失去了脱硫能力，需要将其从活性炭中除去，以恢复活性炭的脱硫性能。优质的活性炭可再生循环使用 20~30 次。

活性炭再生的方法主要有两种，一是用加热的氨气或净化后的高温天然气通入活性炭脱硫槽，从活性炭脱硫槽再生出来的硫在 120~150℃ 变为液态硫放出，氨气可再循环使用。二是用过热蒸汽通入活性炭脱硫槽，把再生出来的硫经冷凝后与水分离。

在相应压力下，对应于露点下的蒸汽称之为饱和蒸汽；假如该蒸汽的温度高于其露点，则称之为过热蒸汽。在工业生产中，饱和蒸汽用途并不是很大，而用途很大的恰恰是过热蒸汽。

(2) 氧化锌法 脱硫原理：氧化锌是一种高效接触型干法脱硫剂，既可单独作用，也可以与湿法联合使用，但该法主要是脱除无机硫化物。当原料气与氧化锌接触时主要发生以下反应：





以上氧化锌法脱硫的反应中，式(1-7)是主反应，也就是说氧化锌脱硫主要是脱除无机硫，对于有机硫脱除效率并不太高。在 H_2 存在的情况下，也可以脱除二硫化碳和硫氧化碳。在一般的烃类转化流程中，常将氧化锌法与钴-钼或镍-钼催化加氢转化法联合起来使用，即先用钴-钼或镍-钼催化加氢将原料气中的有机硫转化成无机硫，然后再用氧化锌接触法将原料气中的无机硫脱掉，其硫含量可以降到 0.1×10^{-6} 以下。单独使用氧化锌脱硫远不如先钴-钼或镍-钼催化加氢，后氧化锌的联合脱硫效率高，因为单独使用氧化锌脱硫对有机硫的脱除效果并不太好。催化加氢脱硫和氧化锌脱硫的操作温度均在 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 。因为氧化锌脱硫剂脱硫后无法再生使用，所以为了保证脱硫过程的连续性，使用氧化锌脱硫必须采用双罐、串联、交替的脱硫操作过程。

综上所述，活性炭吸附法和钴-钼或镍-钼-氧化锌法等两种干法脱硫只适应于含硫量较低的原料气，而其中钴-钼或镍-钼-氧化锌法脱除效率较高，活性炭脱硫效率并不太高，所以对于以天然气为原料制合成气的脱硫以钴-钼或镍-钼+氧化锌脱硫的方法为主。对于含硫量较高的原料气，应采用下面介绍的湿法脱硫。

1.1.2.2 湿法脱硫技术

湿法脱硫按其吸收和再生的性质分物理吸收法、化学吸收法和物理化学吸收法。

常用的物理吸收法有水洗法和甲醇法。甲醇法又分为低温甲醇洗涤法和常温甲醇洗涤法。

(1) 低温甲醇洗涤法 (Rectisol 法) 低温甲醇洗涤法是由德国鲁奇公司和林德公司联合开发的湿法物理吸收法，该法是利用 CO_2 、 H_2S 、有机硫化物和不饱和烃等气体在高压、低温条件下易溶于甲醇，形成吸收富液；但当压力降低、温度升高时，被吸收的酸性气体又能从甲醇溶液中析出，使吸收富液得以再生成为贫液，恢复其吸收能力的一种物理吸收-解吸脱硫法。该法首先是经过低温甲醇液吸收原料气中酸性气体，从而使原料气得到净化；然后再经解吸使其吸收剂得到再生利用。

该法在实际生产过程中，脱硫塔内分上下两部分实现 H_2S 、 CO_2 和有机硫化物的脱除，并进行两次再生，也称两段脱硫脱碳法，上部分共三段，下部分一段，总共四段。上部分主要用于脱除 CO_2 ，下部分主要用于脱除硫化物。低温甲醇洗涤法的操作温度就单脱除硫化物来说一般控制在 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间。

某厂合成氨的原料气采用低温甲醇洗涤过程脱除其中的酸性气体。经一氧化碳变换后的变换气进入吸收塔的底段，经过甲醇洗涤后，原料气中的 H_2S 、 COS 的浓度可以脱至 0.1×10^{-6} 以下。脱除硫化物后的原料气通过升气管上升到吸收塔的上部分。由于 CO_2 比 H_2S 、 COS 等硫化物在甲醇溶液中的溶解度小得多，而原料气中的 CO_2 的浓度比 H_2S 、 COS 等硫化物浓度又大得多，因此上部分吸收剂甲醇的流量要比下部分大得多。但为了减少因吸收放热而造成温升过大，提高甲醇的吸收能力，减小甲醇吸收剂的流量，因此在吸收塔的设计上采取分段冷却的方法。如甲醇溶液进入上塔顶段吸收二氧化碳后温度由 -62.6°C 上升到 -21.0°C ，经段间冷却由 -21.0°C 下降到 -42.8°C 后进入第二段，温度又由 -42.8°C 上升到 -14.4°C ，经第二段间冷却，温度又由 -14.4°C 下降到 -42.8°C 后进入第三段，经第三段吸收温度由 -42.8°C 上升到 -8.64°C 后出上塔。出上塔的甲醇流量只有 50% 流入下塔，其余部分引出经换热和制冷到 -32.95°C ，经减压到 1.65MPa 进入无硫闪蒸罐进行富液再生。由塔上部分入塔下部分的甲醇溶液温度为 -8.64°C ，经吸收出底塔的甲醇富液温度为 -7.77°C ，经冷却和制冷温度达到 -32.95°C ，然后经减压至 1.65MPa 进入含硫闪蒸罐进行富液的再生。两股经过再生的富液成贫液，可以循环使用。

低温甲醇洗可一次性地脱除酸性气体，使其达到工艺要求，简化了工艺过程，但是由于低温操作，冷量消耗大，能量消耗高，低温材质要求高，需要大量的低温设备、低温管道、阀门、管件，需要大量地冷保温，所以投资费用高，操作费用也高。因此在低温甲醇洗的基础上，鲁奇公司开发了常温甲醇洗涤法。

(2) 常温甲醇洗涤法 常温甲醇法是由德国鲁奇 (Lurgi) 公司于 1968 年开发的，1973 年实现工业化。该法是一个物理溶解和化学吸收相结合的方法，在酸性气体分压较高的情况下，以物理吸收的扩散过程为主；在酸性气体分压较低的情况下，以吸收后的化学反应为主。脱硫液组成由 60% 甲醇、38% 二乙醇胺和 2% 水并配以少量的缓蚀剂构成低沸点洗涤液。在加压和常温情况下酸性气体在甲醇溶液中有较高的溶解度，二乙醇胺又可与溶解的 H_2S 、 CO_2 和 COS 等酸性气体组分发生化学反应，这就增强了溶液的脱硫能力。常温甲醇洗涤法实际上是一种物理-化学吸收法。该法特别适用于一次脱除硫化物和中低浓度的一氧化碳和二氧化碳。经过常温甲醇洗涤，硫化物的浓度可降到 0.1×10^{-6} 以下，二氧化碳可以降到 5×10^{-6} 左右。该法吸收能力大、净化度高、运行费用低，适用于重油部分氧化制备合成气的净化过程。我国齐鲁石化第二化肥厂进口了一套该法的装置，用于渣油部分氧化制合成气的净化。原化工部化肥工业研究所对常温甲醇洗涤剂进行了若干次的改进，并对半水煤气一次脱硫过程进行了模拟试验，并取得了满意的效果。常温甲醇洗涤法目前主要用于粗脱过程。

低温甲醇洗和常温甲醇洗都只是脱除酸性硫化物或碳化物，本身并不具备回收硫化物或碳化物的功能。如脱除硫化氢时需要回收硫黄就要单独建回收装置，所以对于高含硫的合成气需要回收硫黄时工艺过程较长，装置的投资费用就要相应地增加、生产成本就要上升。所以对于高含硫的合成气的净化一般建议采用以下的湿法氧化法脱硫技术。

(3) 改良 ADA 法 常用的化学吸收法有中和法和氧化法。中和法常用的碱性吸收剂有碳酸钠溶液、氨水和各种烷基醇胺溶液；氧化法主要有氨水液相催化法、改良的 ADA 法以及目前中小型合成氨厂普遍采用的栲胶法。氧化法首先是利用碱性溶液吸收硫化氢，然后借溶液中的载氧体的催化作用把被吸收的硫化氢转化为元素硫，使溶液得以再生，如改良 ADA 法、栲胶法和氨水催化法等均属于氧化法。

改良 ADA 法 (亦称蒽醌二磺酸钠法) 是化学氧化吸收法。该法起初是在稀碱液中添加 ADA (2,6-蒽醌二磺酸钠和 2,7-蒽醌二磺酸钠) 作为载体。但 ADA 法反应时间较长，所需反应设备容积较大，硫容量较低，副反应也较多，所以应用范围受到了很大的限制。后来，在 ADA 的稀碱溶液中添加 0.12%~0.28% 的偏钒酸钠 (NaVO_3) 作为催化剂及适量的酒石酸钾钠 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_8$) 作络合剂，称之为改良 ADA 法并取得了良好效果，后来该法开始得到广泛推广和使用。

改良 ADA 法可使出口无机硫含量低于 20×10^{-6} 。此法虽然脱硫效率不如干法或甲醇洗涤法，但该法可以副产硫黄，所以对含硫量较高并需要回收硫黄的原料气特别适应。但该法并不能脱除有机硫化物，这是它的缺点。所以在联醇法生产甲醇工艺过程中，需要进行两次脱硫，即一次脱硫→变换→二次脱硫。一次脱硫一是脱除占原料气中总硫含量 90%~95% 的无机硫化物 (H_2S)，二是保护变换所使用的催化剂；对于合成甲醇来说，变换的主要目的是调整 H/C ，同时也有部分的有机硫化物转换成无机硫化物；二次脱硫一般是采用 JTL 系列的精脱工艺技术，即水解催化串脱硫剂脱硫技术，将残余的有机和无机硫化物脱除达到要求。

ADA 法反应过程如下。

① 在脱硫塔中反应如下。

用稀的纯碱液在吸收塔中吸收硫化氢生成硫氢化钠：



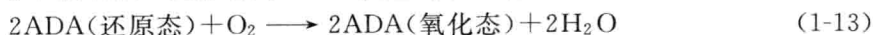
硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成焦性偏钒酸钠和元素硫：



氧化态的 ADA 反复氧化焦性偏钒酸钠，本身变成还原态。



② ADA 在再生塔中被氧化 还原态的 ADA 被空气中的氧氧化，恢复氧化态：



稀碱液的 pH 值应保持在 8.5~9.2 之间，ADA 的含量与偏钒酸钠的当量^①比为 2 左右。

改良 ADA 法可用于常压和加压条件下的煤气、焦炉煤气及天然气等工业原料气的脱硫。该法具有工艺技术成熟、吸收溶液性能稳定、能选择性脱除 H_2S 、净化度高、对设备腐蚀作用较小等优点。国内改良 ADA 法脱硫遇到的问题主要是析出的硫黄容易堵塞脱硫塔填料。

注：当量比是表示元素或化合物相互作用的质量比的数值。元素的当量，是该元素与 8 个质量单位的氧或 1.008 个质量单位的氢相化合（或从化合物中置换出这些质量单位的氧或氢）的质量单位（用旧原子量）。例如 40.08 个质量单位的钙和 16 个质量单位的氧化合成 56.08 个质量单位的氧化钙，在氧化钙中，钙的当量是 $40.08 \times 8/16 = 20.04$ 。按照物质的类型不同，它们的当量可以按照下列公式求出。

元素或单质的当量 = 元素的相对原子质量 / 元素的化合价

例如：钙的当量 = $40.08/2 = 20.04$ 。元素的当量往往称化合量（combining weight）。

酸的当量 = 酸的相对分子质量 / 酸分子中所含可被置换的氢原子数

例如：硫酸 H_2SO_4 的当量 = $98.08/2 = 49.04$ 。

碱的当量 = 碱的相对分子质量 / 碱分子中所含的氢氧基数

例如：氢氧化钠 NaOH 的当量 = $40.01/1 = 40.01$ 。

盐的当量 = 盐的相对分子质量 / (盐分子中的金属原子数 × 金属的化合价)

例如：硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 当量 = $342.14/(2 \times 3) = 342.14/6 = 57.02$

氧化剂的当量 = 氧化剂的相对分子质量 / 氧化剂分子在反应中得到的电子数

例如：高锰酸钾在酸性溶液中(得到 5 个电子)的当量 = $158.03/5 = 31.61$

还原剂的当量 = 还原剂的相对分子质量 / 还原剂分子在反应中失去的电子数

例如：亚硫酸钠(失去 2 个电子)的当量 = $126.05/2 = 63.03$

氧化剂和还原剂的当量，往往总称为氧化还原当量（redox equivalent）。一种物质在不同的反应中，可以有不同的当量。例如铁在 2 价铁化合物中的当量是 $55.847/2 = 27.93$ ，在 3 价铁化合物中的当量是 $55.847/3 = 18.62$ 。又如铬酸钾 K_2CrO_4 作为氧化剂时，当量是 $194.20/3 = 64.73$ ；但作为盐时，当量是 $194.20/2 = 97.10$ 。物质相互作用时的质量，同它们的当量成正比。知道了物质的当量，可以算出它们在反应中的质量比值。任何发生反应的两种或多种物质的当量数一定相等。

(4) 栲胶脱硫法 虽然栲胶脱硫法早在 1960 年日本就进行了研究，并用单宁及其盐类从气体中脱除 H_2S 并同时回收硫黄的实验室实验，但一直未有突破工业化技术。我国广西化工研究所、百色栲胶厂、广西林业科学研究所等单位合作于 1977 年 8 月完成栲胶法脱硫小试验后直接在都安氮肥厂、柳州化肥厂和上林氮肥厂进行了工业化生产试验，并于 1978

① 当量的概念是旧时所用的物质的量的单位，由于它使用方便，所以目前在实际工作中仍有当量数和当量浓度的概念。由于它不是国际单位制，所以现在教科书上已经不出现当量的概念了，但工厂里常用。

年7月通过自治区技术鉴定。根据鉴定会的建议,由原化工部有关部门委托北京化工试验厂补做了中间试验并于1979年9月通过了中间试验鉴定,并实现了工业化生产。

① 基本原理 栲胶及其水溶液的性质:栲胶是由植物的皮,如栲树、落叶松等的水萃取液熬制而成。栲胶的主要成分是单宁,单宁是化学结构十分复杂的化合物组成的混合物。随着来源的不同,如采用叶、根、皮等,单宁的组分也不一样,大体上可分为水解型和缩合型两种,它们都是由多羟基芳族化合物组成。虽然单宁各组分的分子结构相当悬殊,但它们都是具有酚式结构的多羟基化合物,有的还含有醌式结构,这就是栲胶能用于脱硫过程的主要原因。栲胶可以无限制地溶于水中。虽然随着栲胶浓度的提高可以发现沉淀的形成,若再加入栲胶仍能继续溶解而使溶液逐渐变为浓稠状的浆,最后成为糊状,放置时间长变为坚硬的固体。温度升高,溶解度增大。栲胶水溶液在空气中易被氧化。单宁中较活泼的羟基易被空气中的氧氧化生成醌态结构物。单宁的吸氧能力因溶液的pH值和温度的升高而大大加强,pH值大于9时,单宁的氧化特别显著。铁盐和铜盐能提高单宁的吸氧能力,而草酸盐能使单宁的吸氧能力下降。单宁能与多种金属离子,如钒、铬、铝等,形成水溶性络合物。在碱性溶液中,单宁能与铜、铁反应并在材料表面上形成单宁酸盐的薄膜,从而具有防腐作用。栲胶水溶液特别是高浓度的栲胶水溶液是典型的胶体溶液。在水中单宁物质分子中众多的羟基能形成典型的氢键,使单宁分子互相缔合成大分子群分散在水中,这种大分子群称为胶核。由于胶核的吸附作用或因表面粒子的电离作用使其表面带有负电荷。紧靠胶核有一层不动的水膜,其间存在着的一部分正电荷,该水膜称为吸附层。吸附层外面还有一层带有正电的不流动的水层,称为扩散层。胶核加吸附层称胶粒,带负电。胶粒加扩散层叫胶胞,呈电中性。胶胞分散在水中形成栲胶的胶体溶液。栲胶组分中含有相当数量的表面活性物质,导致溶液表面张力下降使溶液发泡性增强。当栲胶水溶液中含有 NaVO_3 、 NaHCO_3 等弱酸性盐时易生成沉淀。

② 反应过程 反应过程如同式(1-10)~式(1-13) ADA过程一样,只不过将ADA换成了栲胶TQ。

③ 胶液预处理 栲胶法脱硫与ADA相比较,原料来源丰富,价格便宜,脱硫效率都能达到要求,都能回收元素硫。其不足之处,栲胶水溶液是典型的胶体溶液,使用前必须预处理,即其碱性溶液加热、加空气搅拌,只有经过以上处理栲胶碱性溶液才能泵入系统使用。若预处理不充分或不彻底,如只加热不充氧,或只充氧不加热,都会形成胶体,这样会给整个脱硫系统带来灾难性困难。由于栲胶液中含有大量的胶体,影响吸收脱硫的效率,悬浮硫升高,产生大量的泡沫,使总碱度下降,同时会产生钒泥沉淀,影响溶液再生,使脱硫过程无法进行。但总体与ADA法相比较优点略大于不足,而且栲胶本身具有络合作用,不像ADA法那样额外加入络合剂。该法目前仍然是以煤,特别是烟煤为原料生产半水煤气粗脱硫(一次脱硫)的主要方法。

栲胶液预处理条件如下。

栲胶浓度:10~30g/L;

碱度(Na_2CO_3):10~25g/L;

氧化温度:70~90℃。

空气量以溶液不翻出制备容器外为准。

判断溶液预处理是否达到要求,可用检测溶液消光值的方法,以稳定在0.45左右为终点。

④ 栲胶脱硫的工艺特点 栲胶法具有改良ADA法的几乎所有优点:

a. 栲胶既是氧化剂又是钒的络合剂,脱硫剂组成比改良ADA法简单;