

耐硫变换技术及其在煤化工中的应用

王永成（国家能源集团包头化工有限责任公司，内蒙古 包头 014060）

摘要：耐硫变化技术指的是将原料气中的一氧化碳，在耐硫变换催化剂的作用下，通过变换反应逐渐的转化为氢气，目的是为了满足不同后续制作工艺中对输入气体中氢气和一氧化碳比例上的要求。耐硫变换技术是一种新型的变换技术，与传统方式相比，其的优点突出，主要有流程简单、节约能源等优点，所以在化学工业中受到广泛欢迎。随着我国工业的发展，煤化工逐步进入精细化发展阶段。所呈现出的特点就有，操作简单化及技术多样化、输出产品类型多元化等。因此在煤化工中使用的耐硫变换技术要与煤化工发展程度相匹配，适应其所使用的不同气化技术，达到适宜生产及多样化产品的相关要求。本文主要对耐硫变换技术进行阐述，并总结深度耐硫变换技术在煤化工中的主要作用，以供相关从业人员参考。

关键词：耐硫变换；煤化工；催化剂

1 耐硫变换反应技术特点

变换反应指的是将输入的一氧化碳与水蒸气在一定催化剂以及固定条件的作用下，使其发生反应，产出氢气与二氧化碳，其全称为一氧化碳变换反应。这一技术最早应用于19世纪，当时被用在合成氨工业之中，在逐步发展之后，用于制造原料气氢气。变换反应是一种气固相催化反应，这一技术的发展历程与在反应过程中所使用的催化剂发展历程一致。是历史上最早的变换反应。而所使用的催化剂是一种高温变换催化剂，在使用时的温度最低需要达到300℃，范围在300℃-530℃之间。由于变换反应的发生过程中会产生热量，会导致温度增高，当使用高温转换催化剂的时候，就会导致温度快速增高，使得变换反应的转化率低下，严重影响了原料气的产出。针对于此，科学家发明了较为低温的变换催化剂，新型催化剂在使用时所需的温度，在200℃左右即可，这样无疑大大的降低了反应发生时的温度。通过使用高温变换串联低温变换的方式，将输入气体中的一氧化碳含量，降低至0.5%以下，在极大程度上，提高了原料气的纯度以及产出效率。由于上述两种催化剂对硫、氯等物质十分敏感。因此，不适用于煤化工当中，主要用于以天然气为输入原料，以及用于制造氨或氢的工艺当中。随着煤炭作为原料产出合成物质的工业越来越成熟，在上世纪60年代开发出了新型的催化剂，这种催化剂主要针对于煤化工，由于其本身所具有的耐硫性以及活性温区宽的特点，所以，被广泛应用到以煤为原料制成氨或氢的工艺之中。

由于我国是能源大国，煤炭储量丰厚，同时国内每日，需要消耗大量的能源，因此，在我国大力的发展煤化工，就变得非常有必要的，而随着化学工艺不断发展，煤化工的精细程度，便得到了显著提升，以煤为原料合成氨、制备甲醇、制备乙二醇等工艺，都有了长足发展，我国的煤化工，也逐步向规模化、成熟化方向进行发展。煤化工工艺在某种程度上，其实是离不开变换工序，由于该步骤处于以煤为原料的制备多种化学制品

的中间环节，因此要求变换技术既能够与煤气化采用的不同技术相匹配，又能够满足不同合成化工制品的需求，在煤化工中做好承上启下的作用。耐硫变换技术目前已成为煤化工工艺中，必不可少的一项关键技术。

2 耐硫变换催化剂的特点

通过上述阐述可知，无论是较为早期的高温变换催化剂还是后期转化率较高的低温变换催化剂，由于其对流的敏感性，以及使用温区的限制，都不适用于煤化工工艺当中。因此发展出了一种新型的变换催化剂，有较高的耐硫特性就变得十分有必要了。与上述两种催化剂不同，新型的耐硫变换催化剂活性组大致上，可分为钴-钼，并且在催化剂中存在载体，将活性组分负载在载体之上，同时为了有效的提高变换的效率，在催化剂中，可以适当的加入了稀土元素或碱金属。煤化工工艺中采用的耐硫变换催化剂主要有以下几个特点：

①由于该种催化剂中的活性组分在硫化态下较为活泼，催化作用较好，因此该种催化剂耐硫性能极佳，对输入气体中的硫含量没有上限要求；②该种催化剂与之前的两种催化剂不同，其适用范围较广，使用时温度范围可在320℃之间变换，因此也被称作为宽温变换催化剂；③压力方面要求较小，适应能力强，在进行变换操作时其可接受压力可高达8.0MPa；④是有显著的抗毒能力，煤原料中存在的毒性物质卤素等不会对变换反应产生明显影响；⑤新型的催化剂能够将煤原料中的有机硫有效转化，有利于生产之后的酸性气体脱除工序，以进一步的减少供需；⑥耐硫催化剂机械强度较高，与其他催化剂相比不易粉化，有更长的使用寿命。

3 耐硫变换技术在煤化工中的应用

在煤化工产业工序当中，耐硫变换属于中间环节，因此在选择变换工艺时，要考虑到上游原材料输入的气化技术，以及最终产出的产品对变换结果的需求。在目前煤化工中，使用较为广泛的气化技术，已经较为成熟的气流床工艺，这一生产工艺根据原料的形态不同，主要可以分为两类，一类是水煤浆气化，一类是干煤粉

气化。第二类工艺中根据制备出的粗煤气冷却方式的不同可以分为两类，分别是废锅流程和激冷流程。

煤化工工艺产出的产品，随着科技的进步以及市场需求的不同，逐渐衍生出了许多门类，较为普遍的是利用煤原料制备氢气，人工合成氨以及合成天然气等。根据工艺最终产出的产品不同，对于变换深度的要求也有所不同，大致可以分为两类。本文主要探讨在不大幅度增加工艺中设备投资成本，对煤原料中的一氧化碳有尽可能高的转化率，这类通常被称为是深度变换，产出的产品主要有制备氢气以及合成氨等。

3.1 水煤浆气化

水煤浆气化工工艺产出的粗煤气当中的一氧化碳含量，在 50% 以下约为 42%~47%，成品中的水气比约为 1.3~1.5，由于这一工艺产出后的粗煤气当中含水量比较高，即使在变换反应中使用深度技术，那么水蒸气比例同样也比较的高。再加之粗煤气当中一氧化碳含量较低，即使不调整输入气体的水气比例，在使用催化剂之后的温度也不会影响催化剂效果。因此首先将粗煤气进行分液过滤，将其中夹带的过多水分以及煤灰除去。利用煤气预热器，对其进行温度上升的预热之后，便可直接输入到变换炉当中进行反应，在变换时可以配置两段或三段反应，来对输入气体中的一氧化碳浓度进行充分下降，使其降至 1.5% 以下。反应段间可以采用间接换热降温的方式，以达到充分利用余热的效果。

3.2 干煤粉气化废锅流程

废锅流程中产出粗煤气的一氧化碳浓度，可以高达 70%，其中水气含量较低。在使用高水气比耐硫变换工艺时，需要在输入气体中补入充分的水蒸气，因此有较高的能耗，同时如果工作人员的操作不当，那么会影响变换反应催化剂的使用寿命。从节约能源的角度来看，这一流程中使用低水气比工艺更加经济，在此工艺中，一般设置四段变换过程。在第一变换阶段时，粗煤气中不添加蒸汽，利用其中自带的水分进行反应，通过反应平衡对发生反应时的温度进行控制。在之后的变换阶段中，根据反应情况适当加入水蒸气以及冷凝液，对反应所需的水气比以及温度环境进行调整，在四段变换完成后达到所需的要求。

3.3 干煤粉气化激冷流程

激冷流程产出的粗煤气与废锅流程产出物有所不同，气体中的一氧化碳含量以及水分含量都较高，如果将产出物，直接进入变换炉中，则会导致变换温度过高，影响催化剂的催化效果，甚至会超过催化剂耐受温度。由于深度变换需要较高的水气比，故不能直接降低输入气体中的水分含量，因此需要采用高水气比的独特工艺。在流程当中设置三段或四段变换工艺，在部分输入气体中添加加压过后的蒸汽，使输入气体的水汽比达到 1.4 以上，之后进入第 1 段反应之当中。在第 1 段反应结束后将产出气体与剩余的粗煤气进行混合，之后进行

后续的变化反应，在各段反应之间，可以通过多种方式来对输出气体温度进行降低，经过多段变换之后，最终输出气体中的一氧化碳含量可达要求。

4 耐硫变换技术的最新进展

4.1 等温变换工艺

干煤粉气化及冷流程所产生的粗煤气含有大量的一氧化碳、水分，如果粗煤气没有净化而进入到变换炉进行转换，那么就会引起 500℃ 高温，此时必然就会对催化剂使用寿命带来影响，甚至导致催化剂因此失去活性。

为了控制高温出现，可采用注入蒸汽方式等降低炉内温度，减少过高温对炉内所带来的影响，然而，如果采取这种方式会降低催化剂使用寿命，以及导致变换炉使用寿命减短等，为了解决这个问题，大致上可以采用副产温度，来解决这一问题，降低变换炉内温度，解决变换炉内温度过高等问题。

4.2 吸附强化变换工艺

吸附强化变换工艺是一种截然不同的转换工艺，该工艺最大特色变化能解决吸附、催化转换问题，如：将二氧化碳吸附于变换反应集中到一个反应期内来增强吸附能力，提高一氧化碳转换效率，如：当二氧化碳吸附保护之后，在经过减压后，便可以获得浓度较高的二氧化碳，而由此解决二氧化碳吸附问题，提高释放效率。

4.3 膜催化变化工艺

膜催化变化工艺是一种具有较强催化能力的转换工艺，具有双重分离能力与催化作用，采用该工艺可解决氢气反应问题，提高一氧化碳的转换效率，当然，这种技术目前还处于研究阶段，距离正式的广泛应用还需等待时日。

5 结语

目前在我国煤化工已经得到了广泛应用，其产出物进入到了生活中的方方面面。由于煤化工产出的产品多种多样，因此对煤化工工艺中的关键环节变换技术提出了更高的要求。在选择煤化工工艺当中耐硫变换的工艺时，要根据输入气体的气化技术以及最终产品的要求，来选择合适的变化深度以及变换工艺。本文主要对耐硫变换工艺进行了简单的介绍，并且分析了在煤化工工艺当中一些应用，而当需要深度变换时，可根据耐硫变换不同需要来输入不同气体，这样可采用的不同方式，因而加强这一方面研究，还是具有较高的实际应用价值。

参考文献：

- [1] 刘刚, 王宁, 高宝宝. 探索新型煤化工技术及其应用 [J]. 智能城市, 2020, 6(11): 126-127.
- [2] 惠晓鹏, 乔艳. 煤化工中氨法脱硫技术的应用研究 [J]. 化工管理, 2020(14): 108-109.
- [3] 王照成, 严义刚, 李繁荣. 耐硫变换技术及其在煤化工中的应用 [J]. 化肥设计, 2017, 55(03): 22-26.