

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01128500.1

[43] 公开日 2002 年 9 月 4 日

[11] 公开号 CN 1367134A

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01128500.1
 [71] 申请人 湖北省化学研究所
 地址 430074 湖北省武汉市洪山区关山路 30 号
 [72] 发明人 孔渝华 段长生 王先厚 李 炜
 王应席 李木林 张清建

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
 代理人 张安国 彭友华

Abstract
 A dehydrogenation method of CO₂ charge gas for synthesizing urea includes the following steps: firstly, using active carbon or iron oxide normal-temp. desulfurizer to remove H₂S from CO₂ charge gas, then using the normal-temp. hydrolyst to hydrolyze organic sulfur at 40-100 deg.C, then using active carbon or iron oxide refined desulfurizer to make desulfurization up to total sulfur content in the gas be less than 0.5 ppm, then using dehydrogenation catalyst containing Pt-Pd dual noble metals or TH-3 type rare earth metal element-contained Pt-Pd dual noble metals dehydrogenation catalyst to make dehydrogenation, removing H₂ from CO₂ charge gas and making H₂ content be less than 300 ppm under the conditions of that its inlet temp. is 120-250 deg.C and pressure is less than 20 MPa. The said method is applicable to urea plant using coal or heavy oil to produce gas, can eliminate the hazard due to accumulation of H₂, and can prolong catalyst life to about 5 years.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

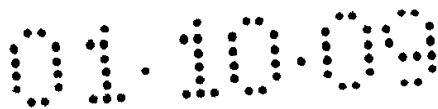
[54] 发明名称 尿素合成用二氧化碳原料气的脱氢方法

[57] 摘要

一种尿素合成用二氧化碳原料气的脱氢方法。该方法将含 H₂S + 有机硫 总硫量 10 - 500ppm 的 CO₂ 原料气先经活性炭或氧化铁常温脱硫剂脱去 H₂S, 再经常温水解催化剂在 40 - 100℃ 下水解有机硫, 再用活性炭或氧化铁精脱硫剂脱硫至气体中总硫量 < 0.5ppm, 精脱硫后的气体用含 Pt、Pd 贵金属脱氢催化剂或 TH - 3 型含有稀土金属元素的 Pt - Pd 双贵金属脱氢催化剂脱氢, 在入口温度 120 - 250℃, 压力 < 20MPa 条件下使 CO₂ 原料气中 H₂ 脱至 < 300ppm。该法适用于以煤或重油制气特别是以煤制气的尿素厂, 可彻底消除 H₂ 积累引起爆炸的危险, 解决了尿素生产中长期存在的一重大安全隐患, 而且可使铂 - 钯贵金属脱氢催化剂、TH - 3 型催化剂寿命延长到 5 年左右。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种尿素合成用二氧化碳原料气的脱氢方法，其特征是步骤为：

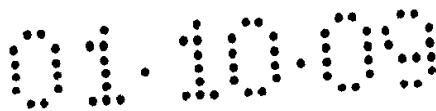
(1) 将含 H_2S + 有机硫总硫量 T_s 10—500ppm 的 CO_2 原料气先经活性炭或氧化铁常温脱硫剂脱去 H_2S ，再经常温水解催化剂水解有机硫，再用活性炭或氧化铁精脱硫剂脱硫至气体中总硫量 $T_s < 0.5ppm$ ，系统压力常压—10MPa、水解温度 40—100℃，

(2) 上述精脱硫后的气体用含 Pt、Pd 贵金属脱氢催化剂或 TH—3 型含有稀土金属元素的 Pt—Pd 双贵金属脱氢催化剂脱氢，在入口温度 120—250℃，压力 < 20MPa 条件下，使 CO_2 原料气中 H_2 脱至 < 300ppm。

2、如权利要求 1 所述的脱氢方法，其特征是活性炭常温精脱硫剂是 T102 型或 T103 型活性炭常温脱硫剂。

3、如权利要求 1 所述的脱氢方法，其特征是氧化铁常温精脱硫剂是 T703 型或者 SN—1 型、TG—1 型氧化铁脱硫剂。

4、如权利要求 1 所述的脱氢方法，其特征是有机硫常温水解催化剂为 T504 型或 852，SN-4，TGH 型活性 $\gamma - Al_2O_3$ 负载金属化合物的水解催化剂。



说明书

尿素合成用二氧化碳原料气的脱氢方法

技术领域

本发明涉及尿素合成用原料气的脱氢技术。

背景技术

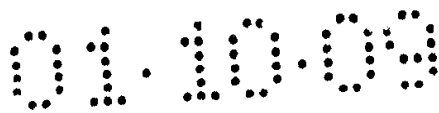
为防止尿素合成系统的腐蚀，必须在 CO_2 原料气中加 O_2 ，这样就会造成尿素生产中合成高压或中压尾气 H_2 含量积累过高时引起爆炸，特别是在 CO_2 汽提法与水溶液全循环法工艺中容易产生，国内外的尿素厂均出现过爆炸事故。曾有人调查，我国中型氮肥厂的尿素各工段几乎每一部位都发生过爆炸，这是尿素生产中长期存在的重大安全隐患。目前，为避免尾气中氢含量落在爆炸区内，中国多数尿素厂均采取提高尾气的氨浓度来降低，而不是彻底消除爆炸的危险，且同时增加了氨的消耗。国际上公认根本的防止办法是使用脱氢催化剂将 H_2 脱除至爆炸极限 300ppm 以下。



尿素脱氢催化剂是以铂 (Pt) 或钯 (Pd) 或铂—钯双组份贵金属为活性组份浸渍于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上组成的，很容易受原料气中的硫化物中毒失活。要求原料气中的总硫 ($\text{H}_2\text{S} + \text{有机硫}$) 应 $< 0.5\text{ppm}$ 。在天然气制气的尿素厂中，因前工段已有精脱硫，因此在 CO_2 原料气中总硫 $< 0.1\text{ppm}$ ，尿素脱氢催化剂的应用寿命长，可达 5 年或者更长时间。但我国大多数中小型尿素厂均以煤为原料， CO_2 原料中硫含量很高， H_2S 为 3—500ppm，COS 为 3—15ppm，总硫 Ts 达 10—500ppm，此时脱氢催化剂尽管有一定的抗硫性能也无法使用，寿命仅一个月左右，因此开发适用于以煤为原料的尿素合成脱氢新技术有重要经济意义。

发明内容

本发明的目的在于解决上述问题，提供一种适于以煤为原料的尿素合



成用 CO₂ 原料气的脱氢方法。该方法适于尿素合成用 CO₂ 原料气中总硫量达 10—500ppm 的脱氢。使脱氢催化剂的寿命在 3 年以上。

达到本发明目的的尿素合成用 CO₂ 原料气的脱氢方法是 (1) 将含 H₂S + 有机硫总硫量 Ts 10—500ppm 的 CO₂ 原料气先经活性炭或氧化铁常温脱硫剂脱去 H₂S, 再经常温水解催化剂水解有机硫, 再用活性炭或氧化铁精脱硫剂脱硫至气体中总硫量 Ts < 0.5ppm, 系统压力常压—10MPa、水解温度 40—100℃。

(2) 上述精脱硫后的气体用含 Pt、Pd 贵金属脱氢催化剂或 TH-3 型含有稀土金属元素的 Pt—Pd 双贵金属脱氢催化剂脱氢, 在入口温度 120—250℃, 压力 < 20MPa 条件下, 使 CO₂ 原料气中 H₂ 脱至 < 300ppm。

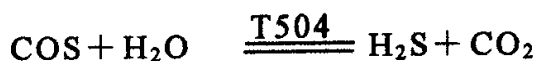
所用的活性炭常温精脱硫剂是湖北省化学研究所生产的 T102 (原 EAC—2) 型或 T103 (原 EAC—3) 型活性炭常温脱硫剂。

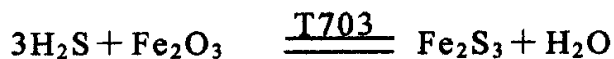
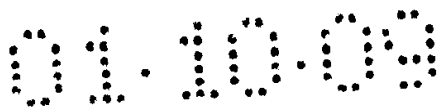
所用的氧化铁常温精脱硫剂选用湖北省化学研究所生产的 T703 型或者上海化工研究院研制的 SN—1 型、太原工业大学研制的 TG—1 型氧化铁脱硫剂。

所用的有机硫常温水解催化剂选用湖北省研究所生产的 T504 型、昆山精细化工研究所产的 852 型、上海化工研究院研制的 SN-4 型、太原工业大学研制的 TGH 型活性 γ -Al₂O₃ 负载金属化合物的水解催化剂。

TH-3 型含有稀土金属元素的合成尿素用 CO₂ 原料气脱氢催化剂, 专利申请号 01114383.5, 该催化剂以 Al₂O₃—TiO₂ 或 Al₂O₃—ZrO 为载体, 用 Pt 和 Pd 作活性组份, La、Ce、Pr、Sm 中至少一种元素 M₁ 和 Nd、Eu、Er、Yb、Lu 中至少一种元素 M₂ 作助剂组成, 其 Pt, Pd : Al、Ti 或 Zr 原子比 = 1.7×10^{-4} , 更好为 $1.7 \times 10^{-3} - 1.7 \times 10^{-2}$; Pt : Pd 原子比为 1.0—30.0, 更好为 1.0—10.0; Pt、Pd : M₁ 原子比 = 0.03—0.6, 更好为 0.1—0.3; Pt、Pd : M₂ 原子比 = 0.05—3.0, 更好为 0.15—1.0。

本发明的方法可将原料气中的总硫 Ts (H₂S + COS) 由 10—500ppm 脱至 < 0.5ppm, 从而使脱氢催化剂的寿命延长到 3 年左右, 脱硫反应原料为:





在以重油制气的 CO_2 原料气中， COS 含量不高，小于 0.5ppm ，精脱硫工艺可简化，省去价格较贵的 T504 COS 水解催化剂，仅使用 T703 或 T102 H_2S 精脱硫剂，即可将 H_2S 脱至小于 0.1ppm ，从而使总硫 $\text{Ts} (\text{H}_2\text{S} + \text{COS}) < 0.5\text{ppm}$ ，脱氢催化剂寿命可延长到 3 年左右。

采用本脱氢方法后，以煤或重油制气特别是以煤制气的尿素厂，可使 CO_2 原料气中的 H_2 含量降至 $50-300\text{ppm}$ ，文献认为降至小于 300ppm ，可以消除 H_2 引起的爆炸，因此本法可彻底消除爆炸危险，解决了尿素生产中长期存在的一重大安全隐患，而且可使 TH-3 等铂钯贵金属脱氢催化剂寿命延长到 3 年左右或更长的时间。

附图说明

图 1 是本尿素合成用 CO_2 原料气脱氢工艺流程示意图。

图中 1 脱硫工艺，2 压缩机，3 加热器，4 脱 H_2 塔，5 微量硫分析仪。

图中含 $\text{Ts} (\text{H}_2\text{S} + \text{COS}) 10-500\text{ppm}$ 的 CO_2 原料气，先经过氧化铁脱硫剂+T504 有机硫水解催化剂+T703 氧化铁精脱硫剂的常温精脱硫工艺 I，将 $\text{Ts} (\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2\text{S})$ 脱至 $< 0.5\text{ppm}$ ，采用微量硫分析仪 5 进行分析，检测（如采用湖北省化学研究所研制生产的 HC-2 硫微量分析仪检测 H_2S 、 COS 、 CS_2 等硫化物、最低检测量 $0.01-0.02\text{ppm}$ ），气体经压缩机 2、加热器 3 加热到 $120-250^\circ\text{C}$ ，入填装有贵金属（含 Pt、Pd）脱氢催化剂或 TH-3 型脱氢催化剂的脱氢塔 4 脱氢，将 CO_2 原料气中的 H_2 从 $0.5-2.0\%$ 脱除到 $< 50\text{ppm}$ 后，去尿素合成工段。

具体实施方式

实施例 1

某氮肥厂以煤为原料，扩产改造尿素生产能力达 20 万吨/年时，采用了本发明的尿素合成用 CO_2 原料气脱氢方法，其工艺流程如附图 1 所示，当 TH-2 脱氢催化剂的进口温度在 $140-160^\circ\text{C}$ 时，可将 H_2 含量从 $0.3-0.6$

%脱至 50—300ppm，取得了满意的效果，表 1 中列出了运行 5 个月与 10 个月后的数据。

表 1 2000 年尿素脱氢新技术运行 5 和 10 个月的数据

(山东省某化肥厂，生产能力 20 万吨尿素/年，以煤为原料)

日期(第5月)	入口温度℃	出口温度℃	日期(第10月)	入口温度℃	出口温度℃
1	140—143	160—165	1	150—155	170—175
3	140—149	160—167	3	150—153	170—174
5	140—150	160—170	5	148—155	168—172
7	140—150	152—170	7	150—154	170—175
9	140—145	152—163	9	152—157	172—176
11	140	160	11	148—154	168—175
13	140—143	160—167	13	150	170
15	140—145	159—167	15	152	171
17	140	157—160	17	150—155	171—175
19	140	158—160	19	152—156	172—175
23	140—145	160—167	23	155	175
26	140—143	157—165	26	153—158	172—177

注：1、CO₂ 原料气中的 H₂S 含量为 60—150×10⁻⁶，COS 含量为 5—14×10⁻⁶，经常温精脱硫工艺后，可将总硫 H₂S+ COS 脱至 <0.5×10⁻⁶。

2、CO₂ 原料气中的 H₂ 含量为 0.3-0.6%，脱氢催化剂后可降至 <60—300×10⁻⁶，脱氢反应塔压力为 1.45—1.50MPa，空速为 30000h⁻¹。

01.10.09

说明书附图

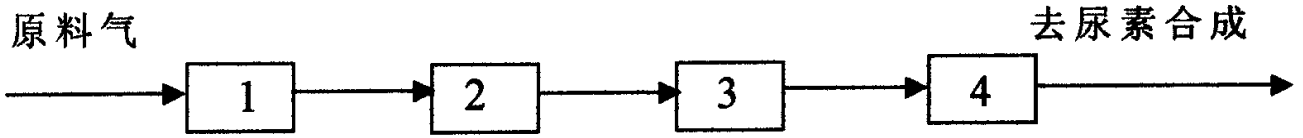


图 1