

炼油厂碳四精脱硫工业侧线实验

王为然¹,周广林²,周红军²,张文慧²,王汝兴³

- (1. 中国石油天然气勘探开发公司,北京 100034;
2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249;
3. 中国石油兰州石化分公司,甘肃 兰州 730060)

摘要:设计了工业侧线实验工艺流程及水解-吸附串联脱硫工艺,开发了SQ-108吸附剂,对来自催化裂化装置C₄烃类进行精脱硫工业侧线实验。结果表明,在压力1.6 MPa,温度常温,液空速1.0 h⁻¹的条件下,该固定床吸附工艺能将催化C₄烃类中总硫质量浓度从10~80 mg/m³脱除至1.0 mg/m³以下。所使用的吸附剂可以再生,再生后吸附性能良好,可用于催化C₄烃类中含硫化合物的精制。

关键词:C₄烃类;脱硫;工业侧线;吸附;吸附剂

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)06-0069-05

Side-stream experiment on in-depth desulphurization in C₄ hydrocarbons

WANG Wei-ran¹, ZHOU Guang-lin², ZHOU Hong-jun², ZHANG Wen-hui², WANG Ru-xing³

- (1. China National Oil and Gas Exploration and Development Corporation, Beijing 100034, China;
2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
3. CNPC Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The hydrolyzing-absorbing series desulfurization technology, its side-stream experiment process and the novel desulfurizing absorbent are designed. Side-stream experiment for removing sulfide from C₄ hydrocarbons are conducted. The results show that sulfide in the C₄ hydrocarbons can be reduced from 10-80 mg/m³ to below 1.0 mg/m³ at the atmospheric temperature, under the absorption pressure of 1.6 MPa and space velocity of 1 h⁻¹. Whether the adsorbent is fresh or regenerated, it had good adsorption capability.

Key words: C₄ hydrocarbons; desulphurization; side-stream experiment; absorption; absorbent

随着市场对C₄制成的精细化工产品需求的扩大,C₄烃类成为炼厂一种重要的有机化工原料。在以C₄烃类为原料的下游石油化工产品生产过程中,微量的含硫化合物会导致催化剂中毒^[1],产品质量不合格,严重时还会腐蚀生产设备^[2]。如在丁烯-1齐聚过程中,聚合级丁烯-1中的硫质量浓度大于1 μg/g时,含硫化合物会导致催化剂中毒,当其大于20 μg/g时,催化剂严重中毒,聚合反应不能正常进行^[1]。炼厂C₄主要来源于催化裂化装置,采用湿式脱硫净化后的液化气再经分馏塔分馏得到的C₄烃类仍含有20~60 mg/m³的低分子含硫化合物,不能满足以C₄烃类为原料的下游石油化工生产过程的要求。因此,在以C₄烃类为原料的石油化工生产过程中,对C₄烃类原料进行精脱硫处理是十分必要的^[3]。

经过炼厂湿式脱硫后,C₄烃类中的含硫化合物主要是羰基硫(COS),还伴有一部分二硫化碳(CS₂)、硫醇、硫醚和噻吩等有机硫,所以脱除COS是实现气体精脱硫的关键。从脱除COS现有技术

来看,还原法和氧化法脱除有机硫效率高,但工艺路线复杂、操作条件苛刻、投资费用大,制约了其在工业上的发展^[4-5];吸收法催化剂性能好,但该工艺会产生二次污染,并且净化度低,不能达到精脱硫的效果^[6-7];水解法和吸附法串联工艺因其脱除效率高、操作简单,是目前精脱除COS的主要方法。但是,水解-吸附串联精脱硫工艺过程仍有待进一步完善,一方面精脱硫吸附剂一般只能有效脱除H₂S,不能脱除硫醇、硫醚和噻吩;另一方面精脱硫吸附剂的硫容较小,吸附剂穿透后不能再生,造成气体净化成本偏高。

基于以上问题,中国石油大学(北京)开发了一种具有选择性吸附脱除烃类中硫化物的吸附剂(SQ-108)。本文中采用水解串联精脱硫工艺,即先用水解剂将COS水解,再串联精脱硫吸附剂同时脱除水解得到的H₂S和C₄烃类中的硫醇、硫醚和噻吩,在某炼油厂进行了工业应用侧线实验,考察了SQ-108吸附剂的吸附性能、再生后吸附性能、脱硫精度以及工艺方法的可行性,力求为该工艺方法的

工业设计和工业应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 工业侧线位置确定

来自催化裂化装置的液化气(LPG)首先经过乙醇胺(MDEA)和碱洗脱除液化气中硫化氢和部分硫醇,然后将液化气中的硫醇经抽提、氧化转化为二硫化物脱除,净化后的液化气经气体分馏单元得到C₄烃类,其工艺流程见图1。

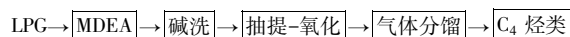
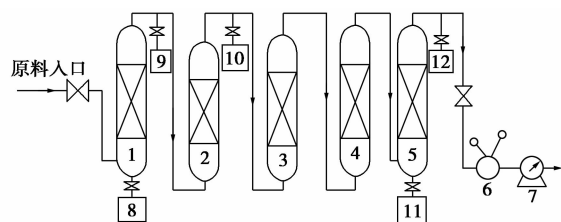


图1 催化裂化装置脱硫工艺流程图

为了脱除炼油厂C₄烃类中有机硫化物,以及全面考察笔者设计的水解-吸附串联脱硫工艺及吸附剂脱硫性能,本文侧线实验原料采用在气体分馏后T105塔(脱戊烷塔)顶处分离得到的C₄烃类。

1.2 工业侧线实验装置及流程

将来自T-105塔顶的C₄烃类引入工业侧线脱硫实验装置,首先进入水分离器,分离出C₄原料中的游离水,再进入装有固体碱的粗脱硫塔,除去C₄原料中的H₂S和CO₂,经粗净化后的C₄烃类进入COS水解塔,将原料中的COS水解成H₂S,最后进入精脱硫吸附塔1和精脱硫吸附塔2,脱除硫醇、硫醚、硫化氢、噻吩等硫化物,经净化后的C₄原料由加热器气化后经过氧气减压器减压,最后由湿式流量计计量后放空。脱硫塔均是内径50 mm、高310 mm的不锈钢反应器,串联使用,工业侧线实验工艺流程见图2。



1—水分离器;2—粗脱硫塔;3—COS水解塔;4—精脱硫塔1;
5—精脱硫塔2;6—氧气减压器;7—湿式流量计;
8、9、10、11、12—采样口

图2 催化裂化装置工业侧线实验工艺流程

1.3 实验原料

实验所用的C₄烃类原料及含硫化合物的组成见表1。

由表1中数据可见,C₄烃类中的硫化物主要以硫醇、硫醚、羰基硫、噻吩等形式存在。

表1 C₄烃类及其硫化物的组成

名称	碳三	异丁烷	正丁烷	丙二烯	
质量分数/%	0.12	31.80	12.18	0.00	
名称	丁烯-1	异丁烯	反丁烯-2	顺丁烯-2	
质量分数/%	11.29	16.73	15.14	10.78	
名称	甲基乙炔	1,3-丁二烯	碳五以上	水含量	
质量分数/%	0.00	0.20	1.75	无游离水	
硫化物组成					
硫化物	COS	CH ₃ -SH	CH ₃ -S-S-CH ₃	噻吩	合计
质量浓度/mg·m ⁻³	12.0	0.6	0.3	0.3	13.2

1.4 吸附剂的装填

先在反应器底部铺一层不锈钢丝网,网上装入约50 mm高的瓷球,瓷球上面再铺一层不锈钢丝网,然后装入吸附剂,其装填高度为210 mm,最后在吸附剂上面再铺一层不锈钢丝网,并装填高约50 mm的瓷球。粗脱硫塔装填300 g固体碱,COS水解塔装填450 mL水解剂(QSJ-02),精脱硫塔设置2个,每个反应器中装填450 mL精脱硫剂(SQ-108)。

1.5 吸附剂物化性质

COS水解剂(QSJ-02)与SQ-108吸附剂物化性质见表2。

表2 COS吸附剂与SQ108吸附剂物化性质

名称	SQ-108 吸附剂	QSJ-02 COS 水解剂
粒度/mm	Φ2 ~ 3	Φ3 ~ 5
堆积密度/kg·m ⁻³	0.6 ~ 0.7	0.7
强度/N·颗粒 ⁻¹	> 30	> 30
组成	载体 + 特殊助剂	载体 + 特殊助剂

1.6 SQ-108 吸附剂吸附实验

首先用N₂进行系统吹扫,置换后先慢慢通入待净化的C₄原料,稳定15 min后,逐渐将压力提高至正常操作压力,调整到正常流量范围,转入正常运行后,每天定时取样分析,分析COS水解塔进口和出口、精脱硫塔1出口和精脱硫塔2出口C₄烃类中总硫含量及每种硫化物的含量。吸附实验在以下反应条件下连续进行:反应压力1.6 MPa,反应温度为室外自然温度,液空速1.0 h⁻¹。当精脱硫塔2出口的硫质量浓度大于1 mg/m³时,认为吸附剂穿透,对吸附后的吸附剂进行再生,并重复进行吸附实验。

1.7 SQ-108 吸附剂的再生

为了考察再生后吸附剂的吸附脱硫性能,当吸附剂穿透后,对其进行再生。再生步骤如下:①用

氮气吹扫置换吸附器中的烃类;②从吸附反应器入口通入压力 1.0 MPa、温度为 180 ~ 220℃ 的过热蒸汽再生 3 h(用于再生的过热蒸汽、氮气均来自车间的生产装置);③停止通入过热蒸汽后,通入氮气吹出吸附剂中的凝结水直至吸附剂温度达室温;④在 250℃ 的条件下对吸附剂干燥 12 h,待吸附剂冷却至室温时,重新引入催化 C₄ 烃类,逐渐将压力提高至正常操作压力,并调节催化 C₄ 烃类流量至正常操作空速,对再生后吸附剂脱硫性能进行考察。

1.8 分析方法

(1) 总硫测定

采用江苏江环分析仪器有限公司生产的 RPA-200A 型微库仑滴定仪对炼厂 C₄ 中的总硫质量浓度进行定量分析。

(2) 硫类型测定

采用美国安捷公司生产的配有硫化学发光检测器(SCD)的 HP-6890 色谱仪对炼厂 C₄ 烃类中的硫化物进行形态鉴定,SCD 对含硫化物的最低检出限为 0.030 mg/m³,可以满足对炼厂轻烃中微量含硫化物的分析鉴定要求^[8],该检测器的分析重复性较好。

色谱条件:分离柱为 VB-1(60 m × 0.5 mm × 5.0 μm);

柱箱温度:初始温度为 35℃,以 10℃/min 的速率升至 200℃,在此温度下直至样品出完峰;

载气:高纯氮气(纯度为 99.99%);

流速:1.0 mL/min;

进样体积:100 μL;

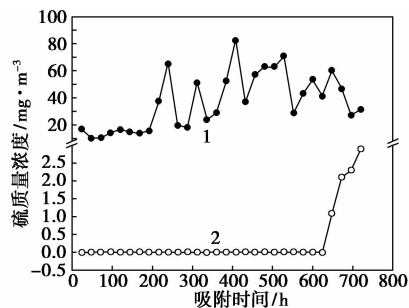
硫检测器条件:燃烧器的温度为 804℃,燃烧压力为 36.3 kPa。

2 结果和讨论

2.1 水解-吸附串联工艺脱硫性能的考察

将 C₄ 烃类原料通入工业侧线实验装置,然后调节 C₄ 烃类流量,在压力为 1.6 MPa,温度为室温,液空速为 1.0 h⁻¹ 的实验条件下,对该工艺的脱硫性能进行考察,工业侧线实验结果见图 3。

由图 3 可以看出,C₄ 烃类原料中的硫质量浓度并不恒定,最小时只有 10 mg/m³,最大时达到 80 mg/m³,变化幅度较大,因此,该吸附过程对吸附剂的吸附性能要求更高。从脱硫效果可以看出,C₄ 烃类原料经过净化后,总硫含量大幅度下降,精脱硫塔 2 维持出口处 624 h 无含硫化物流出,能够达到工业要求(小于 1.0 mg/m³);装置连续运行了 624 h 后,



1—精脱硫塔 2 出口;2—C₄ 原料

图 3 吸附工艺脱硫性能评价结果

精脱硫吸附塔 2 出口处 C₄ 烃类中硫质量浓度上升,当运转到 648 h 后,精脱硫塔 2 出口硫质量浓度大于 1.0 mg/m³,并且随实验时间的延长进一步升高,笔者认为此时的吸附剂已经穿透。以上实验数据说明该吸附剂具有较好的吸附脱硫性能,笔者设计的水解-吸附串联工艺方案达到了工业侧线实验目的,符合工业实验的要求。

2.2 QSJ-02 水解剂的性能测定

为了进一步研究 QSJ-02 水解剂的脱硫性能,本实验采用 GC-SCD 技术定期测定了 C₄ 烃类在 COS 水解塔进出口处不同硫化物的含量,以考察 QSJ-02 水解剂对不同含硫化物的脱除性能。QSJ-02 的脱硫性能的考察结果见表 3。

表 3 QSJ-02 吸附脱硫性能的实验结果

运行 时间/h	入口硫化物质量浓度/ mg·m ⁻³			出口硫化物质量浓度/ mg·m ⁻³		
	COS	MSH	DMDS	COS	MSH	DMDS
24	1.70	13.46	0.91	0.56	0.78	0.16
48	5.66	4.13	0.30	0.52	0.37	0.04
120	7.98	7.67	0.72	0.00	0.00	0.00
192	6.35	4.97	0.28	1.09	2.11	0.10
216	23.04	8.72	5.71	2.75	4.82	0.33
264	2.86	16.03	0.71	0.71	5.59	0.20
288	3.96	12.69	1.34	0.82	4.65	0.43
432	14.10	21.80	1.20	3.07	16.18	0.81
456	6.10	50.30	1.70	2.55	45.17	1.29

表 3 是催化 C₄ 烃类经 COS 水解塔(装填 QSJ-02 水解剂)处理前后各种含硫化物的变化结果。从出口硫化物含量总体来看,QSJ-02 不但具有较好的脱除催化 C₄ 烃类中 COS 的能力,还能脱除一部分 MSH、DMDS。从 COS 的脱除情况来看,当连续运行 423 h 时,QSJ-02 对 COS 仍具有较强的脱除

能力,其脱硫率仍保持在 75% 以上,随着吸附时间的进一步延长,COS 的水解率有所下降,但脱除率仍在 50% 以上;与脱除 COS 的过程类似,从开始运行到 288 h 时,MSH、DMDS 脱除率保持在 50% 以上,随着吸附时间进一步延长,二者的吸附脱除率降低。对比 QSJ-02 对不同硫化物的脱除效果发现, QSJ-02 水解剂脱除 COS 的能力优于脱除 MSH、DMDS 的能力。从 COS 水解塔中取出的 QSJ-02 水解剂散发出硫化物的臭味,并且 COS 水解塔入口处脱硫剂变黑,这也进一步表明该水解剂能够脱除催化 C₄ 中的含硫化合物。

2.3 SQ-108 吸附剂的脱硫性能考察

2.3.1 SQ-108 新鲜剂的吸附性能测定

为了进一步研究 SQ-108 吸附剂的脱硫性能,笔者同样采用 GC-SCD 技术定期测定了 C₄ 烃类在精脱硫塔 1 和精脱硫塔 2 进出口处不同硫化物的含量,以考察 SQ-108 吸附剂对不同含硫化物的吸附性能。实验结果见表 4 和表 5。

表 4 SQ-108 吸附剂的吸附性能考察结果

吸附时间/h	精脱硫塔 1					
	入口硫质量浓度/mg·m ⁻³			出口硫质量浓度/mg·m ⁻³		
	COS	MSH	DMDS	COS	MSH	DMDS
24	0.56	0.78	0.16	0	0	0
48	0.52	0.37	0.04	0	0	0
120	0	0	0	0	0	0
192	1.09	2.11	0.10	0	0	0
216	2.75	4.82	0.33	0	0	0
264	0.71	5.59	0.20	0	0	0
288	0.82	4.65	0.43	0.20	0.28	0.19
432	3.07	16.18	0.81	2.09	7.73	0.28
456	2.55	45.17	1.29	2.32	18.97	0.76

从表 4 中数据可以看出, SQ-108 吸附剂能够将 C₄ 烃类中 50 mg/m³ 左右的含硫化合物全部脱除。从 COS 脱除效果可以看出,实验从开始到连续运行 264 h, COS 的脱除率保持为 100%; 当连续运转 288 h 时, COS 脱除率开始下降; 随着吸附时间进一步延长, COS 脱除率大幅度下降,运行到 456 h 时, COS 的脱除率不到 10%。从 MSH 的脱除过程可以看出,装置连续运转到 288 h 时, MSH 的脱除率仍保持近 100%, 随后 MSH 的脱除率开始下降,但到 456 h 时仍能保持在 50% 以上,说明 SQ-108 对 MSH 具有较好的脱硫性能; SQ-108 在开始阶段可以完全脱

除 C₄ 中的 DMDS, 当运行到 288 h 后 DMDS 的脱除率下降, 当运行到 456 h 时, DMDS 的脱除率仍大于 40%。

表 5 是 C₄ 烃类通过精脱硫塔 2 净化前后的实验结果, 可以看出, SQ-108 在连续运转 624 h 时可以将 C₄ 烃类中的微量硫化物完全脱除, 由此进一步说明 SQ-108 具有较好的吸附脱硫性能。精脱硫塔 1 和精脱硫塔 2 中取出脱硫剂能明显闻到含硫化物的臭味, 并且脱硫剂变成灰黑色, 这表明 SQ-108 吸附剂能够吸附脱除 C₄ 烃类中的 COS、MSH、DMDS, 起到了精脱硫的作用。

表 5 SQ-108 吸附剂的吸附性能考察结果

运行时间/h	精脱硫塔 2					
	入口硫化物质量浓度/mg·m ⁻³			出口硫化物质量浓度/mg·m ⁻³		
	COS	MSH	DMDS	COS	MSH	DMDS
288	0.20	0.28	0.19	0	0	0
384	1.97	18.79	1.01	0	0	0
432	2.09	7.73	0.28	0	0	0
456	2.32	18.97	0.76	0	0	0
528	10.12	13.57	0.55	0	0	0
552	6.44	5.31	0.27	0	0	0
576	11.84	12.37	0.48	0	0	0
600	9.39	14.01	0.70	0	0	0
624	9.83	13.47	0.44	0	0	0
648	7.75	22.70	1.15	0.89	0	0.21

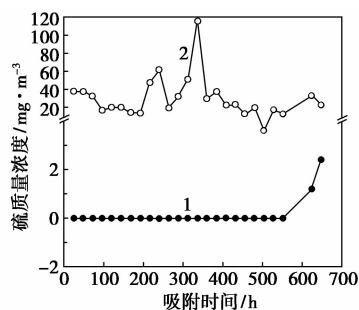
对比以上几种硫化物脱硫率发现, SQ-108 吸附剂脱除硫醇硫和硫醚硫能力较强, 与硫醇和硫醚相比, 该吸附剂对 COS 的吸附能力相对较弱, 即 SQ-108 吸附剂对 3 种有机硫的吸附脱除能力顺序如下: MSH > DMDS > COS。

2.3.2 SQ-108 再生后吸附性能的考察

按照前述再生方法对穿透后的 SQ-108 进行了再生, 再生后的吸附剂仍保持新鲜吸附剂的形状、不粉化、硬度。在液空速为 1.0 h⁻¹, 温度为环境温度, 压力 1.6 MPa 的条件下, 对再生后吸附剂的吸附性能进行了考察, 实验结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 脱硫前催化 C₄ 中总硫质量浓度从 3.5 ~ 116 mg/m³ 不等, 经脱硫后的催化 C₄ 烃类中的总硫含量大幅度下降, 再生后吸附剂在保持精馏塔 2 出口硫质量浓度为 0 的状态下, 工业侧线实验连续运行了 624 h, 该运行时间与新鲜吸附剂

运行时间相当,由此表明,该吸附剂再生后的吸附脱硫性能稳定,可以作为催化 C₄ 烃类深度脱硫的工业吸附剂,与此同时,说明笔者设计的吸附剂再生方法可行。



1—精脱硫塔 2 出口;2—C₄ 原料

图 4 再生后吸附剂脱硫性能评价结果

2.4 吸附剂的稳定性

在近 2 个月的侧线实验过程中,除因吸附剂再生装置临时停车外,侧线实验一直保持连续运行,侧线装置没有发现进出口压差,满足工艺控制要求。实验完成后,吸附剂卸出后颗粒完整,无粉碎现象,表明使用的吸附剂的稳定性较好,能满足工业装置使用要求。在吸附剂吸附硫化物过程中,SQ-108 吸附剂由新制吸附剂的灰绿色变为黑色,这说明吸附过程中活性组分可以与硫化物中硫原子直接作用,并生成新的物质。在吸附剂再生过程中,吸附剂又由吸附后的黑色变为灰绿色,且基本能恢复初始的脱硫效果,这说明吸附剂中的活性组分和硫化物中的硫原子络合吸附,且可通过再生来消除。

3 结论

(1)侧线实验结果表明,笔者设计的水解-吸附串联脱硫工艺能够将催化 C₄ 中 10~80 mg/m³ 的硫

脱除至 1.0 mg/m³ 以下。

(2)固定床吸附脱除 C₄ 烃类中含硫化合物的适宜工艺条件:常温,压力 0.6~2.0 MPa,液空速 0.5~1.0 h⁻¹,入口含硫化物质量浓度最好小于 30 mg/m³。

(3)开发的 SQ-108 吸附剂吸附脱硫稳定性和再生后吸附性能良好,能够作为催化 C₄ 深度脱硫的工业吸附剂。

(4)SQ-108 精脱硫剂对 MSH、COS、DMDS 的吸附脱除能力不同,从易到难顺序为 MSH > DMDS > COS。

(5)利用水解-吸附串联法工艺脱除 C₄ 中的硫化物,工艺简单,能耗低,成本低,可行。

参考文献

- [1] Liu paulk T. Process for removal of carbonyl sulfide from organic liquid by adsorption using alumina adsorbent capable of regeneration: US,4835338[P]. 1989-05-30.
- [2] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营:石油大学出版社,1995:35-41.
- [3] Norman Harris. Process for producing substantially sulphur-free butane-1: US,4391677[P]. 1983-07-05.
- [4] Dalleska N F, Colussia J, Hyldah L A M, et al. Rate and mechanism of carbonyl sulfide oxidation by peroxides in concentrated sulfuric acid[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(6): 10974-10976.
- [5] 汤效平,周广林,孔海燕,等. 液相吸附法脱除液化石油气中有机硫化物[J]. 炼油技术与工程,2004,34(10):52-55.
- [6] 常宏岗,王荫研. 胺法脱硫、硫磺回收工艺现状及发展[J]. 石油与天然气化工,2002,31(S1):33-36.
- [7] 许辉宗. “两气”脱硫装置脱除有机硫的溶剂配方研究[J]. 广州化工,2001,29(3):22-23.
- [8] 高建兵,詹亚力,朱建华. 液化石油气中硫化物的测定方法[J]. 分析仪器,2001,(1):32-36. ■

届赫尔辛基化学品论坛开幕

自从 3 年前欧盟化学品管理局(ECHA)落户芬兰赫尔辛基以来,“赫尔辛基化学品论坛”每年都吸引着全球来自政府、产业界、学术界高层代表,已经成为赫尔辛基重要的行业盛会。5 月 19 日—20 日,第三届赫尔辛基化学品论坛隆重召开,吸引了全球 40 多个国家的近 300 名来自企业、政府、协会,NGO 的高层代表以及 30 多家全球的媒体代表出席。会议围绕欧盟化学品 REACH 法规执行最新进展情况以及如何实现化学工业可持续发展进行了专题讨论。(高燕)