

# SQ105 精脱硫剂的工业侧线试验

周广林<sup>1</sup>, 张文慧<sup>1</sup>, 王萍<sup>2</sup>, 陈光旭<sup>2</sup>, 高金森<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石化齐鲁石化公司研究院, 山东 淄博 255400)

**摘要:**介绍了 SQ105 型精脱硫剂在淄博第一化肥厂尿素装置上进行的工业侧线试验, 试验结果表明, SQ105 精脱硫剂是一种能在常温条件下同时脱除 H<sub>2</sub>S、羰基硫的精脱硫剂, 适用于各种工艺气中硫化物的脱除, 具有脱硫精度高、操作温度低、硫容大、操作费用低等特点。SQ105 精脱硫剂性能优于工业装置上的水解-脱硫剂的性能。

**关键词:** SQ105 精脱硫剂; 侧线试验; 羰基硫 (COS); 硫容

中图分类号: TQ113.264.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)08-0052-03

## Industrial side-stream experiment of a fine SQ105 desulfurizer

ZHOU Guang-lin<sup>1</sup>, ZHANG Wen-hui<sup>1</sup>, WANG Ping<sup>2</sup>, CHEN Guang-xun<sup>2</sup>, GAO Jin-sen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Research Institute of Qilu Petrochemical Corp., SINOPEC, Zibo 255400, China)

**Abstract:** The industrial side-stream experiment of a fine SQ105 desulfurizer in the First Fertilizer Plant of Zibo is introduced. The results indicate that the fine SQ105 desulfurizer is able to remove H<sub>2</sub>S and COS at ambient temperature from a wide variety of processing gases. It features excellent ability of sulfur removal, low operating temperature, high sulfur absorbing capacity and low operating cost. As compared to the hydrolysis-desulfurizers, which are now being used in industrial plants, SQ105 has superior performance.

**Key words:** fine SQ105 desulfurizer; side-stream experiment; carbonyl sulfide; sulfur absorbing capacity

目前脱除羰基硫的方法主要有 2 种: Co-Mo 加氢串精脱硫和水解串精脱硫。Co-Mo 加氢催化剂的使用温度高 (350 ~ 400℃), 系统能耗大; 另外, 加氢催化剂价格高, 需要预硫化。在有 CO 存在的情况下, 催化剂易结炭而失活, 且过程中存在甲烷化副反应。

近年来, 由于羰基硫 (COS) 水解催化剂的开发, 水解串精脱硫的工艺得到了广泛的应用, 但该过程存在许多问题<sup>[1]</sup>: ① COS 水解催化剂的低温活性低, 一般在 95% 以上。在 100℃ 以下使用时, 原料气中 COS 的质量浓度一般不能大于 20 mg/m<sup>3</sup>, 当 COS 质量浓度大于 20 mg/m<sup>3</sup> 时, 需要多步水解串脱硫工艺, 过程极为复杂。② 水解催化剂对原料气中的 O<sub>2</sub> 极为敏感, 当氧体积分数大于 0.5% 或在 100℃ 以上使用时, 极易因硫酸盐化作用而失活。③ 原料气中的 H<sub>2</sub>S 需要预脱除, 催化剂上单质硫的沉积以及硫酸盐化的形成是常温水解催化剂失活的主要原因。

由于以上诸多原因, 整个脱硫过程需要降温, 设备多、工艺复杂、能耗大。因而生产成本也较高。为此中国石油大学 (北京) 和中国石化齐鲁石化分公司研究院共同开发出一种功能性强的精脱硫剂

SQ105。SQ105 精脱硫剂为黑色条状固体, 规格为  $\Phi 4 \text{ mm} \times (5 \sim 10) \text{ mm}$ , 堆密度为 0.6 ~ 0.8 kg/L, 侧压强度  $\geq 40 \text{ N/cm}$ 。SQ105 精脱硫剂使原料气中的 H<sub>2</sub>S、COS 一次性脱除, 既简化了生产工艺和操作过程, 又降低了设备和气体生产净化成本。

为确保工业应用试验和淄博齐鲁第一化肥有限公司合作, 先进行了工业应用侧线试验, 并与主反应器中的水解-脱硫剂对比。结果表明, SQ105 精脱硫剂脱除 H<sub>2</sub>S 和 COS 的性能优于主反应器中的水解-脱硫剂, 工艺操作简单, 可在工业装置上进行应用。

## 1 试验部分

### 1.1 工业装置 CO<sub>2</sub> 脱硫工艺流程

淄博齐鲁第一化肥厂以煤为原料来合成尿素, 变压吸附脱碳工段来的 CO<sub>2</sub>, 经脱硫后合成尿素。CO<sub>2</sub> 原料气经二段压缩后进入 2 个串联的脱硫槽, 脱除 CO<sub>2</sub> 气中的 H<sub>2</sub>S, 然后经预热器预热到 90 ~ 150℃ 后进入水解槽, 把 CO<sub>2</sub> 气中的 COS 转化为 H<sub>2</sub>S, 经冷却后进入 2 个串联的脱硫槽, 脱除 CO<sub>2</sub> 中的 H<sub>2</sub>S。控制出口总硫质量浓度不大于 2 mg/m<sup>3</sup>, 其工艺流程如图 1 所示。

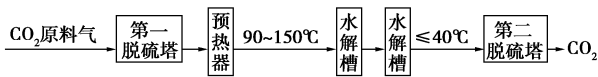


图1 CO<sub>2</sub>气脱硫工艺流程

工艺条件:CO<sub>2</sub>气量为8 000~10 000 m<sup>3</sup>/h,体积分数大于98%,O<sub>2</sub>体积分数为0.5%,H<sub>2</sub>S质量浓度为100~800 mg/m<sup>3</sup>,COS质量浓度为1~20 mg/m<sup>3</sup>,压力1.0 MPa,温度≤45℃。

1.2 侧线试验位置选择

为简化工艺流程,降低脱硫成本,以及更全面地考察SQ105的脱COS性能,经与齐鲁第一化肥厂协商,SQ105精脱硫剂侧线试验进口位置选在第一脱硫槽出口处,侧线试验位置示意图见图2。

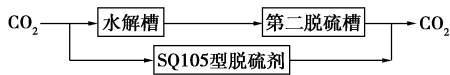


图2 CO<sub>2</sub>侧线试验位置示意图

SQ105的操作条件:温度35~70℃,压力1.0 MPa,气流量0.4 m<sup>3</sup>/h,空速为800 h<sup>-1</sup>,催化剂装量为500 mL。工业水解催化剂的操作条件:温度90~150℃,压力1.0 MPa,气量10 000 m<sup>3</sup>/h,空速为720 h<sup>-1</sup>。脱硫剂的操作条件:温度40℃,压力1.0 MPa,气流量10 000 m<sup>3</sup>/h,空速为208 h<sup>-1</sup>;经第一脱硫槽后CO<sub>2</sub>气中的硫主要为COS,于2006年4月28日取样分析,H<sub>2</sub>S含量为零,COS质量浓度为180 mg/m<sup>3</sup>。

1.3 工业侧线试验

工业侧线试验在淄博第一化肥厂尿素车间进行的同时,与主反应器中水解-脱硫剂做对比。由脱硫槽出口引出原料气,首先进入水分离器,然后进入脱硫反应器。脱硫后原料气由减压器减压,经湿式流量计计量后放空。

反应器采用热水预热,内径为Φ50 mm的不锈钢管,脱硫剂(原粒度)装填量为500 mL,床层高度为255 mm。工业侧线试验工艺流程图如图3所示。

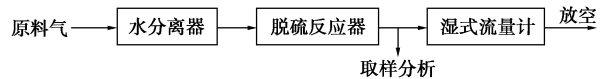


图3 工业侧线试验工艺流程图

分析方法:CO<sub>2</sub>气中COS、H<sub>2</sub>S和脱硫后气体中COS、H<sub>2</sub>S采用WLSP-852微量硫分析仪测定。卸出的废脱硫剂硫容采用燃烧-中和法测定<sup>[2]</sup>。

2 试验结果与讨论

2.1 稳定性试验

脱硫剂的稳定性关系到它能否用于工业生产。稳定性好,则脱硫效果好,脱硫剂硫容大,则可以延长催化剂的使用周期及寿命,同时将大大降低操作费用。在压力为1.0 MPa、温度33~72℃、空速800~2 000 h<sup>-1</sup>的条件下,考察了SQ105的稳定性,并与同期运行的水解-脱硫剂的性能进行对比,试验结果见表1。

表1 SQ105脱硫试验结果

累计时间/h	温度/℃	各成分质量浓度/mg·m <sup>-3</sup>					
		入口		侧线出口		工业水解-脱硫剂工艺出口	
		COS	H <sub>2</sub> S	COS	H <sub>2</sub> S	COS	H <sub>2</sub> S
24	53	7.40	0.00	0	0	0.00	0
72	33	2.00	0.00	0	0	0.18	0
144	38	18.70	0.00	0	0	0.08	0
192	48	8.50	0.00	0	0	0.03	0
288	56	4.75	0.00	0	0	0.00	0
384	40	6.55	1.60	0	0	0.00	0
408	52	18.40	111.90	0	0	0.84	0
504	47	13.90	207.50	0	0	1.79	0
528	44	9.60	445.00	0	0	1.43	0
576	50	11.63	750.00	0	0	1.05	0
744	38	1.53	1.90	0	0	0.11	0
840	58	4.79	0.00	0	0	0.05	0
912	34	1.43	0.00	0	0	0.03	0
1080	34	0.48	0.10	0	0	0.03	0
1152	67	0.70	0.48	0	0	0.03	0

注:工业水解-脱硫剂出口温度为90℃。

(上接第51页)

外壳要有一定的间隙,以便空气能大量吸入,以稀释可能泄漏的CO气体,混合气排入高空,在抽气管上装有在线分析仪,监控气体中易燃、易爆组分的浓度。

3 结语

采用这种生产方法,与生产水煤气及半水煤气

类似,不同的只是用CO<sub>2</sub>代替水蒸气,所以方法成熟、可靠,且生产规模灵活;由于生产中设有H<sub>2</sub>等其他气体产生,净化过程简单,也不需要建造其他装置来平衡联产的气体,而且不用O<sub>2</sub>,也就不需要空分装置,因此相比之下综合投资明显减少,CO生产成本也低;另外,吹风气的能量可通过低投资的锅炉来回收,显然CO的综合能耗不高,可见这种生产CO的方法,在很多特定的条件下具有其独特的优点。■

从表 1 可以看出,在 1 152 h 试验中, SQ105 精脱硫剂的脱硫精度高,  $H_2S$ 、 $COS$  含量基本为零, 而主反应器出口中  $COS$  质量浓度为  $0.03 \sim 1.79 \text{ mg/m}^3$ , 脱硫  $COS$  的性能强。需要说明的是, 在整个侧线试验过程中, 工业装置共停车 3 次, 侧线试验也被迫中断, 用原料气保压, 但没有对催化剂造成损失, 这进一步证明 SQ105 精脱硫剂的性能稳定及抗工艺条件波动能力较强。试验运行到 384 h 时, 由于第一脱硫装置穿透, 原料气中含有的  $H_2S$  进入侧线装置, 原料气中  $H_2S$  质量浓度最高为  $750 \text{ mg/m}^3$ , 而出口  $H_2S$ 、 $COS$  含量均为零, 没有影响到 SQ105 精脱硫剂的性能。这期间大约运行了 360 h, 而大装置中水解-脱硫出口  $COS$  浓度逐渐上升, 质量浓度最高时达  $1.79 \text{ mg/m}^3$ , 对工业水解催化剂的影响较大。试验证明 SQ105 脱硫性能好, 稳定性强。

## 2.2 脱硫精度考察

脱硫精度考察与主反应器水解-脱硫出口结果进行对比, 试验结果见表 2。

表 2 脱硫精度试验结果

取样时间	压力/ MPa	空速/ $\text{h}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	各成分质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$					
				入口		侧线出口		工业水解-脱硫剂工艺出口	
				$COS$	$H_2S$	$COS$	$H_2S$	$COS$	$H_2S$
2006-05-10	1.01	800	20	8.0	0	2.0	0	0.03	0
2006-05-12	1.03	800	33	2.0	0	0	0	0.18	0
2006-05-15	1.03	800	38	18.7	0	0	0	0.08	0
2006-05-16	1.03	800	36	12.0	0	0	0	0.05	
2006-05-19	1.03	800	53	9.0	0	0	0	0.08	0

由表 2 可知, SQ105 精脱硫剂脱除  $COS$  能力较强, 能完全脱除  $COS$ , 性能优于经过 1 个水解槽和 2 个脱硫槽所达到的精度。同时温度对脱硫剂性能影响较大, 温度低于  $30^{\circ}\text{C}$  时, 脱硫精度降低, 所以在 SQ105 精脱硫剂使用过程中需稍微提升温度, 使用温度大于  $30^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.3 同时脱除 $H_2S$ 、 $COS$ 的能力

在实际操作中, 由于工业装置第一脱硫槽  $H_2S$  穿透, 导致  $CO_2$  气中  $H_2S$  含量很高, 检验了 SQ105 精脱硫剂脱除  $H_2S$ 、 $COS$  的能力。试验结果见表 3。

由表 3 可知, SQ105 脱硫剂同时脱除  $COS$ 、 $H_2S$  的能力强, 入口  $CO_2$  气中  $H_2S$  质量浓度高达  $750 \text{ mg/m}^3$  时, 出口  $H_2S$  浓度也为 0。性能优于经过水解-脱硫槽的脱硫能力, 同时  $CO_2$  气中高浓度  $H_2S$  的存在不影响 SQ105 精脱硫剂脱除  $COS$  的能力。

表 3 脱除  $H_2S$ 、 $COS$  的试验结果

取样时间	空速/ $\text{h}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	各成分质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$					
			入口		侧线出口		工业水解-脱硫剂工艺出口	
			$COS$	$H_2S$	$COS$	$H_2S$	$COS$	$H_2S$
2006-05-26	800	52	18.36	112	0	0	0.84	0
2006-05-31	800	44	9.60	445	0	0	1.45	0
2006-05-29	800	48	10.60	170	0	0	1.93	0
2006-06-02	800	50	11.63	750	0	0	1.05	0

## 2.4 空速对 SQ105 精脱硫剂性能的影响

采取提高空速和增加负荷等较为苛刻的条件进行试验, 不仅能在较短的时间内进一步考察出脱硫剂的脱硫性能, 而且可以反映出脱硫剂的操作弹性及寿命。试验结果见表 4。

表 4 空速对 SQ105 精脱硫剂性能的影响

运行时间/h	空速/ $\text{h}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	入口处质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$		出口处质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
			$COS$	$H_2S$	$COS$	$H_2S$
			12	800	33	20.0
48	1000	38	18.7	0.0	0	0
100	1200	36	12.3	0.0	0	0
200	1600	48	8.6	17.3	0	0
500	2000	48	4.3	9.5	0	0

由表 4 可知, 脱硫剂在  $33 \sim 48^{\circ}\text{C}$  时, 空速由  $800 \text{ h}^{-1}$  增加至  $2000 \text{ h}^{-1}$ , 对脱除  $COS$ 、 $H_2S$  效果无明显影响, 仍能够将  $CO_2$  气体中的  $COS$ 、 $H_2S$  脱除至零, 因此 SQ105 表现出了良好的性能。

## 2.5 卸出脱硫剂的外观

SQ105 精脱硫剂在侧线试验装置运行 1 152 h 后, 将侧线反应器中脱硫剂卸出, 运转后的脱硫剂颗粒完整, 无破碎现象, 颜色呈黑色, 无结块现象。分析反应器各部位脱硫剂的硫容, 试验装置上部脱硫剂硫容为 12.4%, 装置中部硫容为 11.8%, 装置下部硫容为 0.63%。SQ105 精脱硫剂上部具有较高的硫容, 下部硫容远未饱和, 证明侧线试验装置中 SQ105 精脱硫剂还可继续使用。

对运转后脱硫剂上吸附的硫的分布采用 PV-9900X 射线能谱仪进行了分析, 其结果见表 5。

表 5 硫元素在脱硫剂上的径向

距离/ $\mu\text{m}$	0	141	283	424	566	707
硫容/%	28.94	21.68	14.68	11.59	6.29	7.60
距离/ $\mu\text{m}$	849	990	1131	1273	1414	1556
硫容/%	8.48	5.48	5.90	4.82	5.85	7.26

(下转第 56 页)

料床层上部形成的滤饼层来截留污水中的悬浮物和胶体。大庆油田早期在水驱污水的处理中,石英砂过滤器的效果很明显,但随着聚合物驱油技术的推广,石英砂在处理聚驱污水或含聚合物污水时,出现了滤料清洗不干净、跑料、出水水质不合格等问题。造成这种现象的原因是水中残留的聚合物在滤床上层形成黏附于滤料上的胶冻状滤饼,在正常反冲洗条件下,不能有效地将胶冻状滤饼破碎并冲洗出去。为将这种胶冻状滤饼冲洗出去,需加大反冲洗强度,而增大反冲洗强度容易造成滤料膨化率升高而出现跑料现象,使后续过滤效果变差,出水水质不达标。

经过长期考察和研究,借鉴搅拌桨式核桃壳过滤器的反冲洗技术,笔者采用耐磨搅拌齿对石英砂过滤器进行改造。改造的最主要部分是在原过滤器基础上增设搅拌系统,如此可实现在较低膨化率下,利用上部搅拌桨增加滤料之间的摩擦,破坏滤料的板结层,使滤料上的油污及悬浮物与滤料剥离。它对即使在低温下形成的板结层的破坏力也很强,克服了低温下石英砂过滤器反冲洗难的问题。安装了集油器来收集过滤器顶端的油。对布水系统也进行了改造,其目的是使装置布水更加均匀,有利于反冲洗出水,对于反冲洗水量大时,用变频调节反冲洗水

量来提高反冲洗速度,这样一来,不需要很大的反冲洗强度,即可将滤料清洗干净,来提高滤后水水质。

## 2 石英砂过滤器改造后运行参数的优化

为了能够充分发挥石英砂过滤器的潜力,进一步改善反冲洗效果,对改造后的过滤器反冲洗工艺参数进行了优化。滤料膨化率 $\leq 160\%$ ;反洗压力 $\leq 0.20$  MPa;反洗强度控制在 $15 \sim 17$  L/(s·m<sup>2</sup>);反冲洗瞬时流量为 $680 \sim 700$  m<sup>3</sup>/h;反冲洗时间为 $16$  min;反冲洗周期 $\geq 24$  h。经过现场测试,发现在试验参数范围内反冲洗效果良好,滤料再生效果好,为过滤提供了可靠保证。

### 2.1 石英砂过滤器反冲洗效果

为了进一步研究改造后石英砂过滤器的过滤效果,进行了现场试验。正式运转后对反冲洗压力、水量进行了测试,并对改造前后的参数变化进行对比,试验结果如图 1 所示。从图中可以看出,改造后滤罐反冲洗压力稳定,基本维持在 $0.17 \sim 0.20$  MPa,水流量保持在 $680 \sim 700$  m<sup>3</sup>/h。相比改造前反冲洗压力 $0.27 \sim 0.39$  MPa有了很大改善,可降低能耗。改造前出现的反冲洗随着压力升高流量急剧降低的问题得到有效解决,同时也解决了跑滤料的问题。

(上接第 54 页)

从表 5 可知,硫在脱硫剂的表面与内部均有吸附,硫在脱硫剂的表面和近表层的吸附量明显高于脱硫剂内部。

## 3 SQ105 精脱硫过程与水解-精脱硫过程对比

有试验成本核算可知 SQ105 一步精脱硫成为水解(串精脱)脱硫的 $1/2$ 。将侧线试验脱硫工艺与当前的脱硫工艺数据进行了对比,结果见表 6。

表 6 脱硫工艺的效益对比

项目	水解(串精脱)脱硫	SQ105 一步精脱硫
COS 转化率/%	85~95	可达 100
功能	单一水解	H <sub>2</sub> S、COS 同时精脱除
耐氧性	小于 0.5%	O <sub>2</sub> 体积分数可达 1%
工艺流程	精脱硫—水解—精脱硫	一步法
操作温度/℃	低—高一低 <sup>①</sup>	35~70
能耗	高	低

注:①操作温度“低—高一低”指第一精脱操作温度较低( $< 40^\circ\text{C}$ ),水解塔操作温度较高( $90 \sim 150^\circ\text{C}$ ),第二精脱操作温度较低( $< 40^\circ\text{C}$ )。

## 4 结语

(1)侧线试验表明,所开发的 SQ105 脱硫剂能有效地脱除 CO<sub>2</sub> 气中 H<sub>2</sub>S、COS,且脱硫精度高,性能优于主反应气中水解-脱硫剂性能,具有使用温度低( $35 \sim 70^\circ\text{C}$ ),脱硫工艺简单,无需后续的精脱 H<sub>2</sub>S 的手段和降温措施,并且硫容高。

(2)可以用于较高浓度 COS 的原料气精脱硫,亦可用于 H<sub>2</sub>S 和 COS 的同时脱除。

(3)开发的 SQ105 精脱硫剂能满足工业生产装置长周期稳定运行的要求,运行费用比现在使用的工艺低。

(4)脱硫剂在生产、使用和处理过程中由于无有机溶剂、其他有机物及有害物质的引进,反应产物主要为单质硫,对环境无害,符合环保要求。

## 参考文献

- [1] 李新学,刘迎新,魏雄辉.巯基硫脱除技术[J].现代化工,2004,24(8):19-22.
- [2] 周广林,房德仁,尹长学,等.QTS-01 常温氧化锌脱硫剂[J].大氮肥,1994,17(4):309-311. ■