

干法脱硫技术在南山终端的应用

金光智¹

摘要：针对南山终端液化气铜片腐蚀不合格问题，从检验报告入手，分析铜片腐蚀不合格的原因是液化气中含有硫化氢、元素硫、硫醇等杂质。在对比液化气湿法和干法脱硫工艺及特点的基础上，提出干法脱硫是南山终端液化气脱硫的首选技术。实际生产表明，使用W702复合氧化物精脱硫剂+W107多功能吸附剂组合的干法脱硫技术，可有效脱除南山终端液化气中的含硫杂质，使铜片腐蚀试验达标。

关键词：南山终端；液化气；硫化氢；干法脱硫

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.3.021

Application of Dry Desulphurization Technology in Nanshan Terminal

Jin Guangzhi

Abstract: According to the test report, the Liquefied Petroleum Gas (LPG) product contains hydrogen sulfide, elemental sulfur, mercaptan and other impurities, therefore has caused copper strip (corrosion) test is unqualified in Nanshan terminal. Based on LPG wet and dry desulfurization process and characteristics, the dry desulfurization technology is the first choice to LPG desulfurization of this terminal. The production practice indicates that it is effective for using the combination of "W702 composite oxide fine desulfurizer agent and W107 multifunctional adsorption agent" to remove these sulfur impurities from the LPG product of Nanshan terminal.

Key words: Nanshan terminal; liquefied petroleum gas; hydrogen sulfide; dry desulphurization

根据国家标准《液化石油气（GB 11174—2011）》^[1]，液化气在储存、运输和使用过程中经常接触铜质材料，专门设立了铜片腐蚀试验，规定铜片腐蚀≤1级（1a或1b）^[2]。南山终端液化气回收项目投产后，测试产品的铜片腐蚀为4级，不满足铜片腐蚀≤1级的质量要求，必须考虑进一步的脱硫处理。

1 腐蚀原因分析

液化气中含有硫化氢（H₂S）、元素硫、硫醇、硫醚等杂质，当硫化氢含量达到0.3~0.7 mg/m³、元素硫含量达到0.5~1.0 mg/m³时，铜片腐蚀试验不合格^[3]。南山终端送检液化气样品测试结果见表1。

表1 南山终端液化气测试数据

项目	检测结果	质量指标	试验方法
铜片腐蚀	4b	1级	SH/T 0232
总硫含量/(mg·m ⁻³)	19.8	140	SH/T 7508
硫化氢/(mg·m ⁻³)	180.5		
硫醇/(mg·m ⁻³)	5.3		
元素硫/(mg·m ⁻³)	0.6		

从表1可知，南山终端液化气中含有硫化氢180.5 mg/m³、元素硫0.6 mg/m³、硫醇5.3 mg/m³，导致铜片腐蚀而不能满足铜片腐蚀质量要求^[4]。

2 常用液化气脱硫技术及特点

常用液化气脱硫技术主要有湿法和干法两种工艺，一般根据液化气产品中硫的含量多少和净化处理精度要求而定。

(1) 湿法脱硫。首先利用醇胺溶液洗涤、吸收液化气中的大部分硫化氢，然后采用碱液脱除残余的硫化氢，用梅洛克斯（Merox）碱抽提工艺或纤维薄膜（Fiber-Film）接触器碱处理技术脱除硫醇，但元素硫需要加入助溶剂后才可以脱除^[5]。该工艺适合于高硫化氢、液化气处理规模大的炼油装置，缺点是产生大量含碱废液和高含量硫酸性气体，能耗高，投资巨大。

(2) 干法脱硫。干法脱硫技术通常采用固定床工艺，将液化气通过固体精脱硫剂，利用精脱硫剂

¹中海石油（中国）有限公司崖城作业公司

的物理或化学作用,把液化气中的硫化物吸附在催化剂微孔中并发生反应,从而达到脱硫的目的。该工艺一般采用三塔或两塔串并联工艺,流程简单、能耗低、投资少,不产生任何废液和废气^[6]。

3 脱硫工艺的选择

南山终端液化气回收项目设计日产能力为20 m³,处理量小,硫化氢含量控制在200 mg/m³以内^[7];终端地处风景区,不允许有污染物排放;液化气中含有元素硫,不能用碱液脱除,综合分析和比对,干法脱硫技术是首选。

3.1 脱硫剂的选择

(1) 脱除硫化氢。对于脱除硫化氢,选择W702复合氧化物精脱硫剂,主要成分是复合金属氧化物,其特点是:①脱硫精度高,进口H₂S含量>1 000 mg/m³时,出口H₂S含量≤0.1 mg/m³;②反应速度快,液化气脱硫试验表明,在液空速高达20/h的情况下,液化气铜片腐蚀仍可从3~4级降至0~1级。反应原理:MO+H₂S→MS+H₂O。其中MO代表金属氧化物;M代表金属铁、钙、镁。H₂S、元素硫与催化剂中的活性金属氧化物作用生成硫化物,达到脱硫防腐的目的。

(2) 脱除元素硫和硫醇。对于脱除元素硫和硫醇,选择W107多功能吸附剂,主要成分是活性炭(60%),还添加了特种活性剂、促进剂(如高岭土、氧化铜、氧化锌等)。其反应机理是:液化气中的硫醇、硫化氢、羰基硫、元素硫等在催化剂作用下生成硫化物沉积在微孔中,达到脱臭和防止铜片腐蚀的目的。化学反应式为:2RSH+M₂O→2RSM+H₂O, H₂S+M₂O→M₂S+H₂。其中RSH代表硫醇;M₂O代表特种活性剂。

3.2 脱硫剂体积分量的确定和工艺流程

根据2台精脱硫塔的运行要求,每台精脱硫塔运行周期为1年,产品铜片腐蚀试验均达到1级。确认W702和W107的硫容≥10%,堆积密度为0.75 g/mL,硫化氢含量200 mg/m³,单塔在线时间360天,日产液化气20 m³,通过计算可得单塔所需脱硫剂为19.2 m³,取整数为20 m³。

回流罐泵出的部分液化气从底部进入精脱硫塔,塔分为两层,下层装填W702复合氧化物精脱硫剂10 m³,上层装填W107多功能吸附剂10 m³。液化气自下而上通过催化剂床层,首先在W702的作用下脱除硫化氢,使硫化氢含量小于0.1 mg/m³。然后经过W107多功能吸附剂脱除元素硫及硫醇,脱硫合格的液化气从精脱硫塔顶部流出,最后进入液化气球罐。两塔可并联运行,也可任意串联运行,实现不停车更换脱硫剂。

南山终端液化气干法脱硫工艺改造完成后,进入液化气球罐的产品中元素硫、硫化氢含量均低于0.1 mg/m³,满足铜片试验的1级标准,干法脱硫工艺改造达到预期目的。

由于采样钢瓶内表面没有涂敷PTFE,元素硫等微量杂质在采样钢瓶内壁发生吸附,造成送检液化气样品测试数据(见表1)中元素硫和硫醇测试值偏低,使得设计中确定的两种脱硫剂的比例存在误差,单台精脱硫塔实际运行周期不到1年就发生W107多功能吸附剂的穿透,而W702复合氧化物精脱硫剂仍然能将硫化氢含量高达500 mg/m³的液化气脱除至小于0.1 mg/m³,证明两种精脱硫剂的体积数量比例与实际生产不符。目前已经改为脱除硫化氢的W702用4 m³,用于脱除元素硫和硫醇的W107增加至16 m³。

4 结论

(1) 南山终端液化气中含有硫化氢、元素硫和硫醇等杂质,导致了液化气铜片腐蚀试验不合格。

(2) 利用W702复合氧化物精脱硫剂+W107多功能吸附剂组合的干法脱硫技术,可有效脱除液化气中的含硫杂质,确保南山终端液化气铜片腐蚀试验合格。

参考文献

- [1] 陈丽卿,龙化骊,于林,等.液化石油气:GB 11174—2011[S].北京:中国标准出版社,2012:2-3.
- [2] 汪琦,李越明,周立进.液化气精脱硫工艺与铜片腐蚀试验[J].江苏化工,2003,31(6):45-48.
- [3] 刘海燕.液化气铜片腐蚀原因及脱硫技术研究现状[J].内蒙古石油化工,2012,22(5):90-92.
- [4] 王宏民,杨书忠,张清军,等.解决液化石油气铜片腐蚀不合格的新型组合工艺[J].炼油设计,2001,31(10):11-12.
- [5] 朱根权,夏道宏,苏贻勋,等.元素硫与其他硫化物共存时铜片腐蚀性能的考察[J].石油炼制与化工,1995,26(4):57-60.
- [6] 梁建伟,尹琦玲,李桂青,等.干法精脱硫技术在天然气轻烃加工中的应用[J].气体净化,2005,5(4):64-65.
- [7] 王军,崔攀,李云刚.南山终端LPG中H₂S体积分数影响因素与回收率关系分析[J].石油化工设备,2014,43(6):84-88.

作者简介

金光智:工程师,1997年学士毕业于西南石油学院石油天然气地质勘查专业,从事油气开发和管理工.0755-21606026, michael.jin@cnooc.com.cn,广东省深圳市南山区蛇口太子路金融中心18楼,518967。

收稿日期 2015-09-23

(栏目编辑 张秀丽)