

炼厂气体脱硫操作与设计问题

一揽子讨论

丁波 淄博康业环保科技有限公司（山东 淄博 255400）

1、前言

随着国内含硫原油加工量的增加,渣油掺炼比的增大,炼油厂生产装置(催化裂化、加氢、焦化、重整以及催化裂解等)产生的干气及液化石油气(炼厂气)的流量和硫含量也随之增大。因加工原油种类的不同,炼厂气中的无机硫(硫化氢)和有机硫的含量差别较大,含硫范围大致在 $200 \sim 100000$ PPm之间。这些含硫炼厂气如果脱除效果不好,将对下游加工、环境保护和设备腐蚀等方面造成非常不利的影响。由于炼厂气中含硫的不同和脱后含硫量要求不同,各炼厂所采用的流程也不尽一致,当炼厂含硫量低时,采用简单地碱洗是十分有效和经济的,然而随着硫含量增高,碱的供应和处理费用就会使得这种方法变得不可行。因此,绝大多数组分采用胺法脱硫化氢(H_2S),催化氧化法抽提脱硫醇(RSH)工艺,还有一部分炼厂,采用了脱有机硫的措施。本文就炼厂气脱硫设计与操作中有关溶剂的选择,溶剂的跑损,设备设计、液化石油气(LPG)脱有机硫等方面,提出了应采取的必要措施。

2、溶剂的选择

目前国内炼厂气脱 H_2S 所用的脱硫溶剂主要有单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、二乙丙醇胺(DIPA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)和以MDEA为主体的脱硫剂。随着人们对各种脱硫剂认识的逐渐加深和实际生产经验的

积累,以及环保、节能和降低工程投资要求的日益提高,脱硫剂使用的广泛程度由最初的MEA经历了以下发展历程:MEA→DEA(D1PA, DGA)→MDEA→复合MDEA溶剂。因复合型MDEA溶剂具有净化炼厂气HS脱除率高、选择性好、性质稳定、不易降解、不易发泡、硫容量大、能耗低、使用方便、对设备腐蚀性小、适用范围广等特点,得到了广泛的使用。

目前,国内外复合型MDEA的种类很多,这些复合型MDEA一般是在MDEA的基础上加入少量的添加剂,如阻泡剂、防腐剂、抗氧化剂、活化剂等,应根据不同的净化度要求和操作工况,选择合适的复合型MDEA脱硫剂。在选择脱硫剂时,除其有关的质量指标外,尤其应注意其发泡高度和消泡时间。据我们了解,国内的复合型MDEA脱硫剂,质量参差不齐,发泡高度最低为1cm,个别最高为20cm,相差20倍。发泡高度大,消泡时间长,就意味着使用过程中带胺量增加,胺液跑损严重,尤其对于LPG带胺,严重带出的胺液还影响下游脱工序的操作,引起生产成本增加,所以,在选择脱硫剂时,必须重视发泡高度和消泡时间这一重要指标,应将其列入溶剂的产品指标中:在生产操作中,应定期或不定期分析贫富液的发泡高度和消泡时间,以采取措施,改善操作。

2.2使用浓度

由于MDEA粘度小,不会影响输送,另外腐蚀性也较小,从理论上讲,MDEA的使用浓度可达到50%,但国内炼厂使用复合型MDEA的浓度都不高,一般为10~35%之间,是由于溶剂的种类选择不合适、流程及设备设计等原因,高浓度时发泡严重,胺液损失较大。但是只要溶剂的种类选择合适,在流程及设备设计中充分采取了减轻发泡的措施,应尽量提高溶剂的使用浓度,可大大降低溶剂循环量,达到降低工程投资和节省

操作费用的目的。

3、减轻胺液跑损的措施

3.1 目前国内操作情况

有关胺液跑损问题,各炼厂都不同程度存在,始终是设计、生产操作中急需解决的问题。关于胺液跑损,各炼厂相差悬殊,最低的为0.05kg/t干气,0.1kg/t液化石油气,最高的为1.0kg/t干气,10kg/t液化石油气。据不完全统计,国内炼厂每年的脱硫剂消耗量为大约5000t,新建装置消耗占20%,生产消耗占80%,在生产消耗的4000t中,属于生产过程中热降解的,仅占很小比例,大部分为净化炼厂气所带走,这不仅加大了生产操作成本,而且净化气带出的胺液,也给下游装置的正常生产带来了很大的危害,因此,在设计与生产操作中,采取必要的措施降低胺液消耗,具有很大的现实意义。

3.2 为尽量减轻胺液的跑损,在工程设计与操作中宜采取以下措施:

3.2.1 原料的预处理

炼厂气在进入胺法净化系统之前,必须通过一个预处理系统以脱除其中的杂质,因为这些杂质进入吸收塔后可能引起溶剂发泡或堵塞设备与管道。这些杂质包括重组分烃类、硫化铁以及生成的热稳定胺盐等。对于干气,最关键的预处理设备是冷却器和带有破沫装置的分离器,它可以脱除入口气体中的重烃类,过滤器和分离器联合使用可以提高液体和固体的分离效果。如果原料气中除H₂S和CO₂外,还含有SO₂、羧酸、HCN、HCL、氨等物质,比如天然气、焦化干气等,在吸收塔前设置一个水洗塔,则可以减少这些物质进入主系统所产生的问题。

对于液化石油气, 设置较大的沉降罐, 可以有效地分离重组分烃类, 以防止因重烃进入吸收系统, 而引起溶剂发泡的现象。

3.2.2 操作温度对胺液跑损的影响

胺吸收 H_2S 或 CO_2 的反应为放热反应, 溶剂温度低对吸收有利, 但是溶剂温度的确定还需要考虑到防止气体中重烃的冷凝而加重吸收塔溶剂发泡, 破坏正常生产操作。长期以来国内生产操作较少考虑这一问题, 而且不论何种炼厂气多采用相同温度的贫溶剂。

近几年来, 与美国联碳亚太有限公司、荷兰Cornprimo公司、英国Parson公司、加拿大Delta公司进行了大量技术交流, 国外公司非常重视控制贫液进入吸收塔的温度。对于干气吸收塔, 为防止贫液温度太低, 导致干气中重烃冷凝使脱硫溶剂发泡, 荷兰COmprimo公司推荐贫液入塔温度高于干气温度 $5\sim 10^\circ C$, 对于含 C_3 以上组分较多的加氢裂化、加氢精制、焦化富气等脱硫尤为重要。改进的措施是在贫溶剂冷却器出口设温度控制。

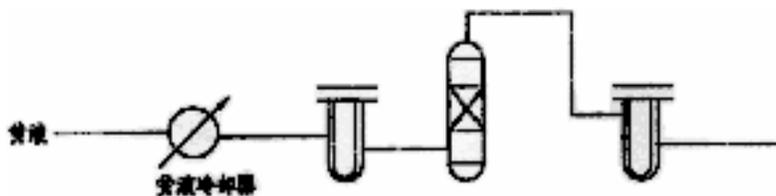
对于液化石油气, 操作温度也比较关键, 适宜的温度以确保胺和LPG的分离效果达到最优, 以减小净化LPG夹带的胺量。贫液的温度控制在使胺与LPG界面的粘度为2厘泊左右, 以保证分离有效地进行。这就是为什么一些炼厂在过冷天气或贫液温度过低时就会容易出现LPG产品中夹带大量胺液的问题, 在这种情况下, 提高胺和LPG的入口温度就可减少胺的损失。

3.2.3 溶剂有效的过滤措施

溶剂过滤系统是胺法净化系统中最重要的单元操作之一, 溶剂系统的发泡趋势可通过正常的过滤来减至最小。过滤器有两种: 机械构型(袋

式或滤芯)和活性炭型,两种过滤器在胺法系统中都有应用,但其目的不同。机械过滤器用于脱除导致发泡、腐蚀和不合格产品的颗粒物(污物、残渣、腐蚀产物、硫化铁和金属碎屑等)。活性炭过滤器用于吸附夹带的烃类、胺降解产物、游离铁和阻泡剂,也能脱除腐蚀剂、发泡剂和色素。

这些过滤措施,在国外已是非常成熟的,但在国内近几年才开始重视这一措施,目前国内炼厂通常对溶剂过滤系统不太重视,并且仅在贫液一侧,按贫液量的15~20%设置最简单的机械过滤器进行过滤,而且许多过滤器实际不起作用(溶剂走旁路),活性炭过滤器要么不投用,要么不慎重选择活性炭的类型,或长期运行,但不定期进行更换等,并且通常忽视了溶液的过滤。合理的工艺流程设计为,富液全过滤,设置机械过滤器,过滤精度为 50μ ,这样可以避免因富液中含有的大量杂质,而在解吸塔内高温下引起溶剂的热降解和吸收塔内的发泡。尤其在开工初期管线和设备中的灰渣等杂质和开工末期大量的腐蚀产物、硫化铁、热降解盐等带入系统,从而引起发泡。贫液全过滤,第一级机械过滤器的过滤精度为 50μ ,二级机械过滤器的精度为 $5-10\mu$,具体流程设置见上图。



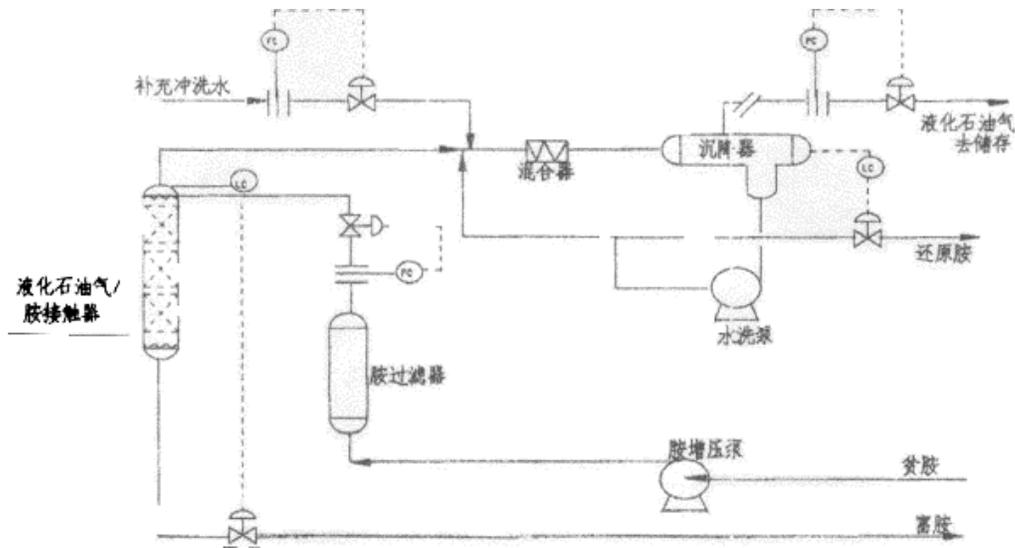
贫溶液全过滤,会增加投资,但对维持脱硫系统的正常运行,减少胺液的跑损,是必要的。

活性炭种类的选择和定期更换也很重要。过去,对活性炭种类的选择不够重视,普通煤质、果壳或椰子壳活性炭各个炼厂均有采用,不同的活性炭,其吸附性能相差较大,高碘值的活性炭尤其适合脱硫

溶剂过滤, 因此, 脱硫溶剂过滤用活性炭宜采用褐煤或烟煤基炭, 并根据具体生产情况, 应定期更换活性炭, 以改善其过滤效率。

3.2.4 减少净化炼厂气带胺的措施

胺液跑损主要是在吸收塔顶净化炼厂气夹带走的, 因此, 设置有效的分离设备, 是减少胺损的重要措施之一。长期以来, 国内炼厂并没有过多地考虑这方面的措施, 一般净化LPG没有胺液分离设备, 净化干气仅有简单破沫及分离设备, 一般来说, LPG夹带胺液的情况比干气严重得多, 因此要加强LPG夹带胺液的回收措施。可以采用的常规方法是稀胺水溶液循环洗涤, 并设置足够大的沉降罐进行沉降分离, 可有效地减少溶解的胺损失(流程见图2), 但此种方法的缺点是运行费用高, 占地面积大: 据我们了解, 国内有关单位已开发出新型高效炼厂气夹带胺液的分离设备, 以解决吸收搭的胺液损失问题



常见重力沉降器及水洗液化石油气胺处理系统

3.2.5 富液的闪蒸及系统撇油

富液中因原料性质不同, 往往吸收了不同数量的烃类, 如果这些烃

类不被闪蒸和分离,将导致胺的降解、发泡,并影响下游的硫回收装置的正常操作,在硫回收装置中,这些烃类导致积炭并降低催化剂的活性,降低了硫回收率,因此,为分离烃类气体应设置闪蒸罐,闪蒸有冷、热及中温低压等方式,一般采用热闪蒸,闪蒸罐中富胺液的停留时间通常在20~30min以上。闪蒸压力尽可能的低,因此在平面布置上,需将其布置在框架上,以尽量降低闪蒸罐的压力,提高烃类闪蒸效率。闪蒸罐液位调节阀应尽量接近再生塔入口以防止低压下H₂S溢出,对管道腐蚀。

尽管原料气已设置了完善的重烃分离措施,但胺系统经长期运行,在闪蒸罐内就会沉积一定量的油,由于这些油为重烃,仅靠闪蒸是很难除去的,如果闪蒸罐内部结构设计不合理,很难定期排出,势必带入再生系统,影响系统的正常运行,因此,合理内部结构设计,合适聚结材料,以达到聚结除油的目的,是闪蒸罐设计的关键。

3.2.6 LPG脱硫吸收塔的设计

对于LPG脱硫塔,主要采用板式筛板塔和填料塔。由于LPG脱硫是一个液液抽提过程,LPG要想达到LPG的质量要求,两相要有充分的接触面积。在筛板塔内,液滴是通过筛孔自由上升,不会象液滴穿过填料塔时那样混合得充分,另外还会增大胺的夹带和造成返塔的可能,这就意味着使用筛板塔其效率相对来说都是低的,LPG脱硫塔采用填料塔较为适宜。根据与美国联碳公司交流,为满足LPG的质量要求,降低胺液的夹带量,对于填料塔,按LPG在塔截面向上流速7-10GPM/FT²来确定LPG脱硫塔直径是比较适宜的,另外,LPG与贫液分布器喷孔速度的选取也是很关键的参数,一般溶剂的喷孔速度取1-2Ft/s,LPG取2~5Ft/s。

3.2.7胺液系统消泡剂的注入量

吸收塔和再生塔出现发泡导致从塔顶和塔出口因夹带而损失大量的胺。发泡通常是由于原料之中含有重烃,以及溶液中聚集的颗粒物造成的,但也可能是因吸收塔和再生塔内的流速过高引起的。若贫胺液的温度与原料气的温度相同或比之更低,也会引起发泡。

许多炼厂通过简单地注入消泡剂来解决发泡问题,这只能是短期补救措施,而不能根治;发泡现象会反映出系统中的其它问题。事实上,若消泡剂注入过量,也会引起发泡。一般硅酮基消泡剂和聚乙二醇基消泡剂的注入量分别为25PPm和100PPm,注入方式可采取间歇式或连续式,并且应准确记录消泡剂的注入量,以备日后参考。所以消泡剂只能短期用来应急,不宜长期使用,通过提高过滤效果和完善的工艺过程、设备结构设计才是解决发泡的根本措施。

4、关于胺液脱硫系统设计中防腐和换热器型式的选择问题

4.1胺液脱硫系统选材方面应注意的问题

国内炼厂气脱硫系统设计中,因受投资限制及其我国的国情,无论设备还是管线,一般采用碳钢加厚热处理的措施,经各炼厂实际生产运行发现,设备和管线腐蚀严重,更换比较频繁,尤其在再生塔、溶液管线、贫富液换热器及塔底再沸器。MDEA胺液本身产生的腐蚀很小,但是部分会形成降解产物而引起腐蚀,所有胺液降解后都会形成热稳定盐,这类稳定性盐有甲酸盐、乙酸盐、SO₂、氰化物、硫酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐等,这些热稳定盐如果不被及时滤掉,长期积累,形成高浓度的沉积物,不仅其本身有较强腐蚀性,同时会加剧设备与管线的腐蚀。一般可通过观察胺液的颜色和气味就可以判断可能出现的问题,若溶液呈绿色,一般表明含有大量的硫化铁,说明设备腐蚀严重;若有氨味说明可能发

生氧化降解或热降解;若有悬浮固体,可能是硫化铁、污物或锈皮。另外,腐蚀除与溶剂过滤系统、溶剂缓冲罐氮封不理想、溶剂本身质量不太好等原因外,选材也是主要原因之一。因此,在完善溶剂过滤系统,对溶剂系统进行惰性气体保护,保持良好的水质,选用适当的加有防腐剂的复合溶剂的前提下,选择合适的材料来处理具有较大腐蚀性的富液具有明显的技术经济效益。对于富液管线、再生塔、再沸器、贫富液换热器等接触富液的地方采用不锈钢或复合钢板,同时贫富液管线的管内流速要减至最小,以减少浸蚀或腐蚀的可能性。这样一次投资增加了,但大大延长了设备的使用寿命,提高了装置的运行可靠性,还是很有必要的。

4.2. 脱硫系统换热设备的选择

目前国内炼厂胺液脱硫系统的换热器基本上均为管壳式换热器,较之板式换热器,具有传热系数低,单位换热面积金属耗量高,占地面积大等缺点。对于脱硫系统,只要工艺流程设计合理,由于物流比较干净,温度、压力也不是太高,完全可以采用板式换热器。与管壳式换热器相比,板式换热器传热系数要高出1~2倍,单位换热面积的金属耗量低,外形尺寸小,可大大减小装置的占地,减少管线的长度,可进一步降低工程投资。国外同类装置,使用板式换热器的场合很多,国内也有成功的经验,如上海金山芳烃厂加氢裂化胺处理单元,所有换热器均采用板式换热器,装置平面布置紧凑,生产操作情况良好。使用板式换热器的最大缺点是容易泄露,经过几十年的发展,国内板式换热器的制造水平有了长足的提高,通过提高制造水平基本上解决了板式换热器的泄漏问题。因此,在今后的新设计和改造工程中,应根据具体情况,慎重大胆采用板式换热器,以减少投资与占地,提高我国脱硫系统的设计水平。

5. 有关LPG脱总硫(有机)的问题

液化石油气中的有机硫通常包括硫醇、硫醚、二硫化物、碳基硫(COS)、二硫化碳和噻吩等。在LPG中主要的有机硫为硫醇(含量最高的是甲硫醇和乙硫醇)和碳基硫,有些液化气中也含有二硫化碳、硫吩和噻吩。

采用溶剂法脱硫,以脱除硫化氢和部分有机硫,脱除有机硫的方法主要有碱洗和催化氧化法抽提脱硫工艺,随着我国加工原油含硫量的大量增加,以及原油品种的多样化,许多炼厂产品LPG质量存在问题,铜片腐蚀不合格,不能满足产品出厂要求,总硫含量较高,不能满足下游装置的进料要求。如兰炼、格尔木、镇海、石油一厂等炼厂,因脱硫醇后总硫含量较高,总硫含量超标,引起铜片腐蚀不合格,影响下游装置的正常生产,均设置了脱总硫措施。

铜片腐蚀是检验LPG腐蚀性能的一种测试方法,铜片腐蚀级别过高,表明该产品对容器、管道、设备、阀门等腐蚀严重,对生产、运输、使用带来安全隐患。导致铜片腐蚀的原因很多,但据镇海炼化研究中心和湖北化学研究所的研究,主要是 H_2S 、元素S、硫醇类、氯化物,含氧化合物、含氮化物等无机硫化物如 H_2S ;元素硫(以 S_2 、 S_4 等主要形式存在),一般认为, H_2S 达到1~2PPm,或元素硫达0.5PPm,就可导致铜片腐蚀不合格。

5.1. 加氢型液化石油气

一般加氢型LPG经胺法脱 H_2S 后,即可做为成品,引起铜片腐蚀不合格的原因主要是由于 H_2S 脱除效果不好或者LPG夹带胺液严重引起的。根据镇海炼化研究中心的研究报告,在经过胺法脱 H_2S 的LPG铜片腐蚀不合

格原因中, LPG中夹带的胺液(含大量的H₂S)是很重要的一個因素, 并且此类胺液导致的腐蚀是快速腐蚀, 一般在20秒内就会显示出来。因此, 对于加氢型LPG, 稳定胺液系统操作、减少胺液夹带量, 是解决铜片腐蚀不合格的关键因素。

5.2. 催化、焦化液化石油气

催化、焦化LPG大多经过胺法脱H₂S, 采用碱法或催化氧化法抽提脱RSH工艺。经过胺法脱H₂S, 再经磺化铁菁钴碱液抽提脱RSH后, 仍残存在LPG中的硫化物, 主要为多硫化物和元素硫, 常规工艺很难脱除, 而采用适宜的工艺流程及精脱硫设施, 是解决LPG有机硫含量高的途径。

5.2.1 预碱洗罐设置的必要性

LPG经胺法脱H₂S后, 因受脱硫效率和LPG夹带胺液的影响, LPG中或多或少带有H₂S, 为避免在后续脱硫醇中H₂S被氧化成元素S而引起LPG腐蚀不合格, 设置LPG 预碱洗罐是必要的。许多炼厂并没有意识到其必要性, 为减少碱渣的生成量, 预碱洗不开或碱性效果不理想, 从而引起产品质量问题。

5.2.2. 重视二硫化物分离罐的结构设计

LPG脱RSH的目的, 就是将RSH氧化成二硫化物, 并在二硫化物分离罐进行有效的分离。许多炼厂由于设备设计或操作的原因, 很少能分离出二硫化物, 经由RSH氧化而成的二硫化物, ;又重新进入LPG中, 从而引起LPG总硫不合格。因此, 足够大的二硫化物分离罐容积、停留时间40~60min、良好的二硫化物聚结材料、特殊的设备结构设计, 使得二硫化物能有效地从碱液分离出来, 是十分重要的。考虑到二硫化物与碱液难于分离, 选择适宜的反抽提溶剂, 也是可行的。

5.2.3. 碱液中加入乙醇胺可提高LPG脱RSH效果

根据xx石化总厂的试验,在LPG脱RSH催化剂碱液中加入一乙醇胺(MEA),可明显提高总硫脱除效率。通过试验发现,向7%—8%(W)的NaOH溶液中加入0.56~0.81W%的MEA,在原料中总硫含量、硫醇性硫含量及碱液浓度基本相同的条件下,脱后LPG中硫醇性硫和总硫含量比不加MEA时均分别降低了50%,其原因是,加入MEA后,不论碱液运行时间长短,表面张力都比不加MEA时大约下降50%,从而提高总硫脱除率。

5.2.4. 精脱硫设施的设置

目前工业上使用的脱除微量硫的主要方法有活性炭、氧化锌、氧化铁、分子筛、氧化锰等。活性炭与氧化铁易形成元素硫,元素硫溶于LPG中,导致铜片腐蚀;氧化锌需在高温下才能脱除H₂S及简单有机硫,分子筛脱硫原理是物理吸附与高温再生,一次性硫容仅0.5-1%,吸附再生频繁,能耗高,原料损失大,故在LPG中很少应用。目前,国内几个研究所,已开发出新型高硫容常温、液相一次性脱硫剂,设置固定床化学吸附精脱硫设施,在兰州、格尔木等厂已实际投入运行,效果不错。在具体设计过程中,应根据原料有机硫的含量以及产品质量要求,选择合适的精脱硫剂以及固定床吸附罐的大小。