

# 常温液态丙烯精脱硫技术的工业应用

张秀娟

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂, 山东淄博 255040)

摘要: 简述常温液态丙烯精脱硫原理及工艺流程, 介绍 T-907 型 COS 水解剂和 Tc-22 型常温脱硫剂在丙烯腈装置丙烯原料净化过程中的工业应用情况。应用结果表明, 脱后丙烯总硫含量可降到  $1 \mu\text{g/g}$  以下, 脱硫效果良好。

关键词: 液态丙烯 常温液相精脱硫剂 丙烯腈

中图分类号: TQ221.21 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)04-0314-04

丙烯腈是合成纤维、合成树脂、合成橡胶及有机合成工业的主要原料之一。目前全世界 90% 的生产厂家均采用丙烯氨氧化法生产丙烯腈, 即以丙烯、氨和空气为原料, 在钼、铋酸盐催化剂作用下, 于流化床反应器内生产丙烯腈, 而钼、铋酸盐催化剂对原料丙烯质量要求高, 一般总硫含量小于  $1 \mu\text{g/g}$  才能满足催化剂的要求。丙烯原料中的硫、氯等杂质容易使钼、铋酸盐催化剂中毒, 降低催化剂活性, 减少催化剂使用寿命, 同时也对设备造成腐蚀、对环境造成污染, 对产品质量和产量造成影响。

中国石化齐鲁分公司腈纶厂(简称腈纶厂)目前有 1 套 80 kt/a 丙烯腈生产装置, 原料丙烯由中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂的气体分离装置分离得到, 其中硫化物主要以 COS、 $\text{H}_2\text{S}$  为主, 还含有少量硫醇、硫醚等硫化物。随着进口高硫原油加工量的不断增加, 丙烯中的硫化物含量随之增加, 影响了丙烯腈装置正常运行。为确保丙烯质量满足丙烯腈装置的生产需求, 须对原料丙烯进行脱硫净化处理。为此, 腈纶厂采用中国石油大学(北京)开发的精脱硫工艺技术, 建设 1 套丙烯精脱硫装置。该装置于 2010 年 8 月份开始建设, 12 月份建成后投用。采用的脱硫剂为 T-907 型 COS 水解剂和 Tc-22 型常温脱硫剂, 在常温下前者对丙烯中 COS 具有理想的转化性能, 后者对  $\text{H}_2\text{S}$  有良好的脱除性能, 同时对 COS 也有一定的吸收能力。经过精脱硫后的液态丙烯, 其 COS +  $\text{H}_2\text{S}$  可从  $10 \sim 100 \mu\text{g/g}$  降至  $0.1 \mu\text{g/g}$  以下<sup>[1]</sup>。精制后丙烯质量能够达到技术指标要求, 催化剂

消耗低, 活性稳定, 使用寿命长, 达到预期效果。

## 1 常温液态丙烯精脱硫工艺及设备概况

### 1.1 丙烯精脱硫原理

原料丙烯中水、硫等杂质会对钼、铋酸盐催化剂体系造成毒害。因此, 为了得到较好的催化效果, 必须深度脱除丙烯中的硫化物。其精制原理如下:

(1) 脱水。经中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂气体分离装置得到的丙烯中水的体积分数一般为  $500 \sim 700 \mu\text{g/g}$ , 为了保护 COS 水解催化剂的活性和寿命, 在常温、一定压力的条件下, 采用固体碱脱出丙烯中的水, 同时也可吸收部分硫化氢、硫醇和  $\text{CO}_2$  形成的硫化钠等物质进入水层随水排出。固体碱可使丙烯中水含量降至  $100 \mu\text{g/g}$  以下, 满足了 COS 水解催化剂的使用要求。

(2) 水解。COS 水解反应主要在水解催化剂上进行, 此催化剂为氧化铝基或氧化铝-氧化钛基经浸渍碱金属等组分改性而成, 使用过程中应注意入口硫和空速不能过高, 原料丙烯中水含量要适当。水分含量与 COS 之比以  $2 \sim 10$  为佳, 太低会降低 COS 转化率, 水分过高将占据氧化铝表面的活性位, 甚至引起毛细管冷凝, 使水解催化剂失活<sup>[2]</sup>。

### (3) 脱硫。精脱硫塔内使用氧化锌高效脱硫

收稿日期: 2011-08-23; 修回日期: 2011-11-28。

作者简介: 张秀娟(1977—), 女, 工程师。2001年毕业于辽宁石油化工大学化学工程与工艺专业, 现在中国石化齐鲁分公司腈纶厂原料车间从事原料成品储运工作。电话: 0533-3576834; E-mail: zxjmxh@126.com。

剂脱除丙烯中无机硫( $H_2S$ ),常温氧化锌脱硫剂是以活性氧化锌为主,添加助催化成分和特种粘结剂制成。因此,它有很大的比表面积和丰富的孔结构,在常温下即有很高的活性,除了脱除丙烯中的 $H_2S$ 以外,也可将 $COS$ 转化吸收。脱硫后丙烯中总硫含量不大于 $1\mu g/g$ 。

水解剂和脱硫剂都具有一定的硫容量,如果硫容量(质量分数)达到2%左右,则脱硫效果开始下降,此时应更换水解剂和脱硫剂。

### 1.2 常温液态丙烯精脱硫工艺流程

丙烯精脱硫工艺流程见图1。

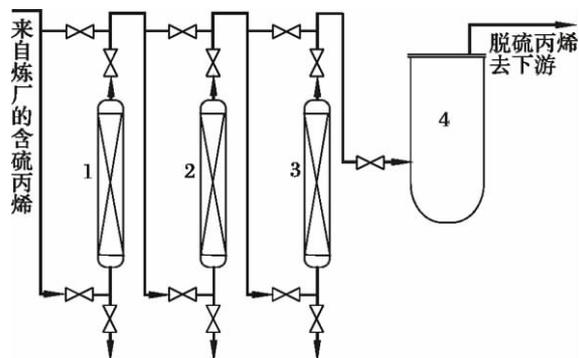


图1 常温液态丙烯精脱硫工艺流程示意

1—固碱塔;2— $COS$ 水解塔;3—精脱硫塔;4—过滤器

来自上游的液态丙烯自下部侧面进入固碱塔,固碱塔内设有粒碱组成床层。丙烯中含有的微量水分被床层吸收,丙烯自塔顶排出进入 $COS$ 水解塔。固碱床层不断吸收水分后形成液体,并

在塔底部积累。塔底部设有液面计,当碱水液面超过液面计量程一半时需排放废水,通过手动阀并观察界面变动情况,将塔底部形成的含碱水层排放至桶外送。

固碱塔内固体碱也可吸收部分硫化氢和二氧化碳,形成的硫化钠等物质进入水层随水排出。但要注意的是氢氧化钠会溶于水,有废碱液排出,脱水效果将降低。根据固碱塔下游丙烯中水分的定期分析结果,并根据固碱床层消耗情况补充固碱。

来自固碱塔顶部的液态丙烯自底部进入水解塔,水解塔内装有T-907型水解催化剂。丙烯中的羰基硫经过该床层后被转化为 $H_2S$ 。丙烯自塔顶部排出,送入氧化锌脱硫塔。

来自 $COS$ 水解塔的丙烯自塔底部进入精脱硫塔,脱除其中的 $H_2S$ 等杂质。净化后丙烯自塔顶部排出,送入过滤器。

液态丙烯经过过滤器脱除微量催化剂固体颗粒,防止带入下游。设置2台过滤器,一开一备。

脱硫净化后的丙烯输送至下游装置。

### 1.3 催化剂的性质、装填及使用条件

#### 1.3.1 催化剂的物理性质

精脱硫装置采用的脱硫剂为西北化工研究院催化剂公司研制开发的T-907型 $COS$ 水解剂和Tc-22型常温脱硫剂,固碱为普通化工品。固碱、T-907型水解剂、Tc-22型脱硫剂的物理性能见表1。

表1 丙烯精制催化剂物化性能

项目	固碱	T-907型水解剂	Tc-22型脱硫剂
外观	块状	白色球状	蓝灰色条状
粒径/mm	$\phi 25$	$\phi 3 \sim 5$	$\phi(4 \pm 0.5)$
堆密度/( $kg \cdot L^{-1}$ )	$\sim 2.05$	$0.7 \sim 1.0$	$0.9 \sim 1.1$
比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	—	120	50
孔体积/( $mL \cdot g^{-1}$ )	—	0.40	0.32
破碎强度/( $N \cdot 粒^{-1}$ )	—	$\geq 50$	$\geq 40$
磨损率,%	—	$\leq 3$	$\leq 6$
$COS$ 转化率,%	—	$\geq 98$	—
穿透硫容,%	—	—	$\geq 10$
NaOH含量,%	$\geq 99$	—	—
使用寿命/a	—	$\geq 1$	$\geq 1$

#### 1.3.2 主要设备及 $COS$ 水解剂、脱硫剂装填量

根据腈纶厂丙烯腈装置的生产要求,其主要

设备需装填 $COS$ 水解剂、脱硫剂,其具体装填情况见表2。

表2 主要设备及COS水解剂、脱硫剂装填量

名称	规格/mm	容量/m <sup>3</sup>	台数	催化剂装填量/m <sup>3</sup>
固碱塔	φ1 800 × 11 265	21.8	1	15
水解塔	φ2 200 × 13 150	38.9	1	28
精脱硫塔	φ2 000 × 11 900	28.2	1	20
过滤器	φ500 × 1 952	0.308	2	—

### 1.3.3 COS水解催化剂、脱硫剂装填方法

(1) 装填催化剂前,脱硫塔应清扫干净,脱硫塔底部用固体隔栅支撑,同时在栅板上面铺上一层孔眼为2 mm左右的不锈钢丝网,以防止催化剂堵塞支撑板上的孔。然后再铺上30 cm厚的φ10 mm左右的瓷球,瓷球上面再铺上一层孔眼在2 mm左右的不锈钢丝网,然后再装填催化剂。

(2) 催化剂装填时,先装入布袋中,再吊入塔内,催化剂的下落高度不大于50 cm。

(3) 催化剂装填至预定高度后,用木质工具将催化剂推平,铺上一层孔眼为2 mm左右的不锈钢丝网及栅板。

## 1.4 常温液态丙烯精脱硫原料规格及工艺操作参数

### 1.4.1 丙烯规格

腈纶厂原料丙烯组成见表3,硫含量通常为5~20 μg/g,有时达50 μg/g以上。

表3 丙烯组成

项目	数值
φ(丙烯),%	≥95
φ(丙烷),%	≥0.5
总硫含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤60
COS含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤58
H <sub>2</sub> S含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤2
甲硫醇含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤1
乙硫醇含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤1
甲硫醚含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤1
乙硫醚含量/(μg·g <sup>-1</sup> )	≤1

### 1.4.2 工艺操作参数

处理液相丙烯12 000 kg/h,压力(G)1.0~1.5 MPa,温度0~30℃,年操作时间8 000 h,操作弹性60%~120%,连续操作。

## 2 工业应用效果

### 2.1 精脱硫工艺考核结果

精脱硫装置于2010年12月16日投入运行,经检测其出口的硫化物含量均小于1 μg/g,达到工业应用试验的技术指标。标定结果列于表4。

表4 2011年1—4月份精脱硫装置标定结果

时间	硫化物含量		时间	硫化物含量	
	脱硫前	脱硫后		脱硫前	脱硫后
01-20	2.1	0.0	02-10	1.7	0.0
01-24	2.0	0.0	02-12	0.8	0.0
01-25	1.1	0.0	02-13	1.2	0.0
01-29	1.4	0.0	02-15—27	0.5	0.0
01-30	1.0	0.0	02-28	1.3	0.0
01-31	1.5	0.0	03-01—26	0.5	0.0
02-02	0.5	0.0	04-01—05	0.5	0.0
02-03	2.1	0.0	04-07	2.0	0.0
02-09	1.0	0.0	04-08	0.9	0.0

从表4可看出,丙烯中总硫含量为0.5 μg/g到2.1 μg/g,精脱硫后丙烯中的总硫含量均未检出,低于设计值(1 μg/g)。工业试验结果达到技术指标要求。

在实际生产过程中,精脱硫装置前后没有明

显压差,出口没有发现有COS水解剂和氧化锌脱硫剂的粉末。这说明所使用的催化剂物化性能良好,满足了生产要求。

### 2.2 间接效益

增设丙烯精制系统后,丙烯质量较好地满足

了生产需要,保证了丙烯腈装置平稳运行,保证了催化剂的活性,能延长催化剂的使用寿命。因此,改造后装置将会产生可观的间接效益。

### 3 结论

(1) 采用石油大学研发的常温液态丙烯精脱硫技术建成的工业装置,一次开车成功,运行正常。

(2) 工业应用结果表明,精脱硫后可以使丙

烯总硫降至  $1 \mu\text{g/g}$  以下,完全能够满足丙烯腈生产对原料丙烯的要求。

### 参考文献

- [1] 李速延. 丙烯常温液相精脱硫剂的性能及应用[J]. 工业催化, 1996(1): 42-46.
- [2] 黄劲, 李小定, 孔渝华. 羰基硫水解催化剂失活研究的现状与进展[J]. 氮肥设计, 1995, 33(6): 11-15.

## APPLICATION OF AMBIENT TEMPERATURE LIQUID - PHASE PROPYLENE DESULFURIZATION TECHNOLOGY IN ACRYLONITRILE UNIT

Zhang Xiujuan

(Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong 255040)

**Abstract:** This paper briefly introduced the process flow and the principle of ambient temperature liquid - phase propylene desulfurization technology, which included the commercial application of T-907 COS hydrolytic reagent and Tc-22 ambient - temperature desulfurization agent in acrylonitrile unit. Operation results showed that the total sulfur content of the desulfurized propylene could be less than  $1 \mu\text{g/g}$ , which was a very good desulfurization outcome.

**Key words:** liquid propylene; ambient temperature liquid - phase desulfurization agent; acrylonitrile

### 非洲双向拉伸聚丙烯薄膜市场商机巨大

国际质量与生产力中心(IQPC)塑料和包装大会约翰内斯堡会议轮值主席帕特里克·慕贝特(Patrick Munyembate)近日表示,非洲双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜市场存在巨大的商业机会,但需克服诸多挑战。目前非洲BOPP薄膜的生产能力为70 kt/a,而需求量达180 kt/a。据预测,非洲人口2050年将达到25亿,而目前人口数量为12亿。其间非洲大陆的人口年增长率将高达26%,而且越来越多的人口正从农村迁移至城市,将促进食品包装需求增长。另外,南非的中产阶级正快速成长,从而要求不断提高食品包装质量。

### 阿克苏诺贝尔4500万欧元宁波建新厂

11月18日,阿克苏诺贝尔在宁波化工区正式宣布,计划向宁波多元化基地投资4500万欧元建立1家过氧化二异丙苯(DCP)新厂,以满足本地乃至全球日益增长的市场需求。这是阿克苏诺贝尔在中国的第30家工厂,计划于2012年开工,2014年中期建成投产。

DCP作为交联剂广泛用于多种聚合物,如鞋底、电缆绝缘层、建筑隔层等。此次宣布投建的新厂将使阿克苏诺贝尔功能化学品DCP的年产能提升30%,至25 kt,并可随着市场需求的增加扩产至35 kt/a。

阿克苏诺贝尔在宁波多元化基地的总投资额已达3.7亿欧元,主要生产螯合物、乙烯胺和环氧乙烷产品。

(吴翠红摘编)