



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104711023 B

(45)授权公告日 2016.07.27

(21)申请号 201510106262.0

(22)申请日 2015.03.11

(73)专利权人 河北精致科技有限公司

地址 061005 河北省沧州市新华区顾官屯村

(72)发明人 郝天臻 宗宏雁 赵素敏 何晓明

(74)专利代理机构 北京万科园知识产权代理有限公司 11230

代理人 刘俊玲 张亚军

(56)对比文件

KR 20020051258 A,2002.06.28,

RU 2218974 C1,2003.12.20,

CN 101371967 A,2009.02.25,

CN 101579603 A,2009.11.18,

审查员 方正

(51)Int.Cl.

C10G 70/00(2006.01)

C10G 70/06(2006.01)

C10G 53/12(2006.01)

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/48(2006.01)

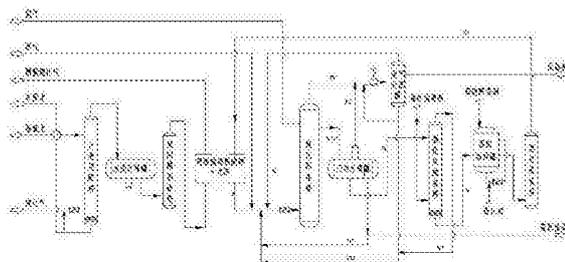
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

液化气脱硫醇尾气及碱渣治理方法及其专用设备

(57)摘要

本发明提供一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法,包括:经常规脱胺处理后的液化气水洗至胺含量在2ppm以下,除去硫化氢后再进行抽提脱硫醇处理,得到精制液化气和富抽提剂I; I与反抽提油、循环尾气、氧气一起进行反抽提氧化再生,得到再生溶剂II、富反抽提油III和尾气IV,所述的循环尾气即尾气IV经升压而得; II与强化抽提剂进行二次反抽提,进一步去除再生溶剂中的二硫化物、有机酸盐和长链乳化剂,得到溶剂V和抽提后强化抽提剂VI; 溶剂V进入溶液缓冲罐脱气脱盐,再经过过滤、吸附脱氧后返回抽提脱硫醇处理步骤循环使用; VI注入到反抽提油中作氧化再生反抽提油使用。本发明所述的方法能够实现液化气脱硫醇尾气和碱渣的零排放,将污染物最大可能地资源化。



1. 一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)经常规脱胺处理后的液化气使用除氧水洗至胺含量在2ppm以下,经预碱洗或固体吸附除去硫化氢,再进行抽提脱硫醇处理,得到精制液化气和富抽提剂I;

2)来自步骤1)的I与反抽提油、循环尾气、氧气一起进行反抽提氧化再生,所述的反抽提油为轻馏分油,得到再生溶剂II、富反抽提油III和尾气IV,所述的循环尾气即尾气IV经升压而得;

3)来自步骤2)的II与强化抽提剂进行二次反抽提,进一步去除再生溶剂中的二硫化物、有机酸盐和长链乳化剂,所述的强化抽提剂选自富含芳烃的汽油馏分,得到溶剂V和抽提后强化抽提剂VI;

4)步骤3)得到的溶剂V进入溶液缓冲罐,一方面通过降压释放出溶解的尾气,一方面通过苛化反应按比例加入沉淀剂使其中的无机盐含量小于2%,脱气脱盐后的脱硫醇溶剂再经过过滤、吸附脱氧后返回步骤1)中的抽提脱硫醇处理步骤循环使用;步骤3)得到的VI注入到步骤2)的反抽提油中作氧化再生反抽提油使用。

2. 权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)所述的预碱洗采用现有的预碱洗脱 $H_2S$ 方法,但对预碱洗碱渣用 $H_2SO_4$ 或盐酸直接酸化,将预碱洗碱渣中的 $Na_2S$ 和 $RSNa$ 还原成 $H_2S$ 和 $RSH$ 气相,产生的酸化气返回胺脱装置或直接去硫磺装置;步骤1)所述的固体吸附除去 $H_2S$ 的方法采用活性氧化锌或氧化铁作为吸附剂,通过低温固体吸附精脱硫方法脱 $H_2S$ ,消除含有生物毒性、恶臭和极难处理的预碱洗碱渣。

3. 权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)所述的抽提脱硫醇中,脱硫醇溶剂采用 $KOH$ 与脱硫醇功能强化剂复配而成,所述的脱硫醇功能强化剂选自乙醇、乙二醇、二乙二醇、环丁砜、二甲基亚砜或蒽醌物质中的一种或几种的混合物。

4. 权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤2)所述的轻馏分油为初馏点不高于 $60^{\circ}C$ 的汽油馏分。

5. 权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤4)所述的苛化剂选自氢氧化钙或氢氧化钡或其水溶液。

6. 一套权利要求1所述处理方法专用的设备,包括:

①设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的水洗脱胺单元;

②设有入口和出口的水洗沉降单元;

③设有下部入口和顶部出口的吸附精脱硫单元;

④设有液化气入口、再生溶剂入口、精制液化气出口和富抽提剂出口的抽提脱硫醇单元;

⑤设有下部入口、上部出口和顶部出口的溶剂氧化再生单元;

⑥设有入口和气相出口、油相出口和溶剂出口的三相分离单元;

⑦设气液相入口、油相入口、气相出口和液相出口的尾气分液单元;

⑧设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的强化反抽提单元;

⑨设有脱硫醇溶剂补充入口、再生溶剂入口、自循环回路和溶剂出口的溶剂缓冲单元;和⑩设有下部的溶剂入口和顶部的溶剂出口的溶剂脱氧单元;

所述的水洗脱胺单元顶部出口连接所述水洗沉降单元的入口,水洗沉降单元的出口连接吸附精脱硫单元的下部入口,吸附精脱硫单元的顶部出口连接抽提脱硫醇单元的液化气

入口,抽提脱硫醇单元的富抽提剂出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口,溶剂氧化再生单元的上部出口连接三相分离单元的入口,溶剂氧化再生单元的顶部出口通过尾气升压机连接尾气分液单元的气液相入口,三相分离单元的气相出口连接尾气分液单元的气液相入口,尾气分液单元的气相出口和液相出口均连接溶剂氧化再生单元的下部入口,三相分离单元的油相出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口,三相分离单元的溶剂出口连接强化反抽提单元的上部入口,强化反抽提单元的顶部出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口,强化反抽提单元的底部出口连接溶剂缓冲单元的再生溶剂入口,溶剂缓冲单元的溶剂出口连接溶剂脱氧单元下部的溶剂入口,溶剂脱氧单元顶部的溶剂出口连接抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口。

7. 权利要求6所述的专用设备,其特征在于,所述的水洗脱胺单元的下部入口前和所述的溶剂氧化再生单元的下部入口前分别设有水洗混合器和再生混合器;所述的尾气升压机为液环压缩机;所述的溶剂氧化再生单元进一步设有上部入口作为氮气补充入口,并在顶部设有氧浓度在线分析仪和压力检测仪,以控制氧气和氮气加入量。

8. 一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法,其特征在于,使用权利要求7所述的专用设备,具体包括以下步骤:

1) 经常规脱胺处理后的液化气进入水洗脱胺单元的水洗混合器,然后进入水洗脱胺单元的下部入口,除氧水进入水洗脱胺单元的上部入口,液化气与除氧水逆流多级接触,水洗至液化气中胺含量在2ppm以下,得到水洗后的脱胺液化气和含胺水,含胺水从水洗脱胺单元底部出口排出,水洗后的脱胺的液化气从水洗脱胺单元的顶部出口排出,经水洗沉降单元的入口进入水洗沉降单元,沉降后经水洗沉降单元出口排出,由泵加压后经吸附精脱硫单元下部入口进入、顶部出口排出,除去残留硫化氢,之后经抽提脱硫醇单元的液化气入口进入,经脱硫醇处理后得到精制液化气和富抽提剂I,精制液化气由抽提脱硫醇单元的精制液化气出口排出,富抽提剂I由富抽提剂出口导出;

2) 反抽提油经尾气分液单元的液相入口进入,从尾气分液单元的液相出口排出,一部分反抽提油返回尾气分液单元气液相入口前的液环压缩机作为工作液,另一部分反抽提油VII与来自抽提脱硫醇单元的富抽提剂I以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口,经反抽提后得到液相混合物VIII和尾气IV,尾气IV经溶剂氧化再生单元顶部出口排出;液相混合物VIII从溶剂氧化再生单元的上部出口排出后进入三相分离单元的入口,分离出再生溶剂II、富反抽提油III和残留气体IX,富反抽提油III从三相分离单元的液相出口排出后,一部分富反抽提油III排出系统外处理,另一部分富反抽提油III与富抽提剂I、一部分反抽提油VII以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口,残留气体IX从三相分离单元的气相出口排出后与尾气IV一起经液环压缩机增压后进入尾气分液单元的气液相入口,尾气分液单元分出的分液后气体从尾气分液单元的气相出口排出后,作为循环尾气X,与富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口;所述的反抽提油为轻馏分油;

3) 再生溶剂II从三相分离单元的溶剂出口排出后经泵增压进入强化反抽提单元的上部入口,与从强化反抽提单元下部入口进入的强化抽提剂逆流多级接触,进一步将再生溶剂中的二硫化物、降解物萃取抽提到油相,所述的强化抽提剂选自富含芳烃的汽油馏分,得

到溶剂V和半贫强化抽提剂VI;所述的半贫强化抽提剂VI从强化反抽提单元顶部出口排出后,与循环尾气X、富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口;

4)步骤3)得到的溶剂V从强化反抽提单元底部出口排出后进入溶剂缓冲单元,在此通过注入苛化剂控制溶剂中的无机盐含量小于2%,然后再从溶剂出口排出,进入溶剂脱氧单元下部的溶剂入口,经吸附脱氧后,清洁溶剂XI从溶剂脱氧单元顶部的溶剂出口排出,进入抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口,循环使用;当系统溶剂藏量不足时,从溶剂缓冲单元的脱硫醇溶剂入口间歇补充加入新脱硫醇溶剂。

9. 权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤2)进一步采用氧气和氮气替代空气;通过在溶剂氧化再生单元顶部设置氧浓度在线分析仪来控制尾气中的氧含量在15~20%之间;用氮气保持系统压力,并通过顶部设有压力检测仪来控制氮气加入量,使系统中溶剂再生操作条件与现有技术中采用空气并排放尾气时的操作条件一致。

10. 权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤4)的溶剂缓冲单元设置两台溶剂缓冲罐,当溶剂中累积了一定浓度的无机盐时,在一台缓冲罐中注入一定量的苛化剂,然后进行自循环完成浅苛化反应,以沉淀过滤的方式除去无机盐;所述的苛化剂选自氢氧化钙或氢氧化钡或其水溶液。

## 液化气脱硫醇尾气及碱渣治理方法及其专用设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业尾气和废渣的治理方法,具体涉及一种液化气脱硫醇尾气及碱渣的治理方法,及其专用设备。

### 背景技术

[0002] 液化气脱硫醇工艺原理主要是依据硫醇的弱酸性和硫醇负离子易被氧化生成二硫化物这两个特性,反应方程式如下:

[0003]  $\text{RSH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$  (从油品中脱除硫醇硫)

[0004]  $2\text{RSNa} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{NaOH}$  (从碱中脱硫醇负离子)

[0005] 首先由抽提剂中强碱(NaOH)与硫醇反应生成硫醇钠,硫醇钠溶于抽提剂中,从液化气中脱除;带有硫醇钠的抽提剂在催化剂作用下通入空气使硫醇钠氧化为二硫化物,抽提剂得以再生,再生后的抽提剂循环使用。由于催化剂活性的不断下降以及碱液中富集有害物(包括有机物和无机盐)的浓度达到一定值后,导致碱液脱硫醇效果下降,必须通过更换剂碱来维持生产,从而形成碱渣排放。脱硫醇碱剂的再生过程需通入空气作为氧化剂,实际再生过程氧气的利用率一般都很低,所以产生了尾气排放。

[0006] 液化气脱硫醇尾气因其中含有过剩氧气、烃蒸汽、硫化物及残余碱等对安全环保有害的组分,其后处理一直是炼油企业的一个难题。最近几年,随着纤维膜脱硫技术的引进,按比例注入瓦斯,然后将尾气引入加热炉燃烧的办法得到了应用,从一定程度上缓解了尾气后处理的问题;但是一段时间后,有的企业发现引入尾气的加热炉,其炉管、炉壁、烟道挡板等部位的腐蚀明显加重,烟气的SO<sub>2</sub>浓度也有升高。另外,因混入瓦斯的尾气组成和压力与燃料气系统差别较大,尾气往往只能在某一个火嘴集中燃烧,导致加热炉偏烧及温度调节困难。市场上比较成熟的另一种尾气处理技术是包括尾气升压、冷冻机组、冷柴油吸收及膜分离等手段的组合,投资高、操作费用大,但即使采用如此复杂的处理措施后,尾气烃含量仍达不到直排指标,仍然需要再焚烧处理。

[0007] 碱渣是炼油过程中油品精制时产生的含有多种有机物的废弃碱液的总称。以前根据精制油品种类的不同,可分为液化气碱渣、汽油碱渣、柴油碱渣和航煤碱渣四种。随着油品质量升级和加工工艺的改进,汽油、柴油和航煤的碱精制已经消失,目前仅剩液化气脱硫醇一种精制碱渣。碱渣中含有生物毒性物质、高浓度COD极难降解物质和高浓度强碱,也是目前环保三废中公认的最难处理的废液之一,处理每吨碱渣的费用相当高,处理后勉强可以作为污水处理的进料,但对污水回用的影响仍很严重。

[0008] 河北精致科技公司在深入分析了原料中硫化物的分布规律后,发现硫醇和二硫化物是导致精制后总硫高的主要原因,由此研发了一种深度脱硫技术(专利号:ZL200910250279.8),解决了炼油液化气总硫高的问题。该项深度脱硫技术主要包括功能强化助剂、三相混合氧化再生、固定床催化剂、溶剂脱氧等工艺措施。功能强化助剂的加入可提高循环剂抽提和再生的综合性能,提高循环剂对硫醇的抽提能力、羰基硫的溶解性和抽提剂再生的活性;三相混合氧化再生及固定床催化剂技术,使再生反应形成的二硫化物能

够及时转移到反抽提油中,强化了再生反应推动力,从而大大提高了再生效果,并且实现了常温再生,使碱渣排放量由传统技术的5.5kg/t左右减少到了1.5kg/t左右,尾气排放量由3Nm<sup>3</sup>/kg左右减少到了2Nm<sup>3</sup>/kg左右。该项液化气深度脱硫技术虽然大大减少了碱渣和尾气的排放量,但并没有彻底解决尾气和碱渣的后处理问题。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的在于:提供一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法,从污染源头开始,预防与治理相结合,将污染物最大可能地资源化,从而实现液化气脱硫醇尾气和碱渣的零排放。

[0010] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0011] 提供一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法,包括以下步骤:

[0012] 1)经常规脱胺处理后的液化气使用除氧水洗至胺含量在2ppm以下,经预碱洗或固体吸附除去硫化氢,再进行抽提脱硫醇处理,得到精制液化气和富抽提剂I;

[0013] 2)来自步骤1)的I与反抽提油、循环尾气、氧气一起进行反抽提氧化再生,所述的反抽提油为轻馏分油,得到再生溶剂II、富反抽提油III和尾气IV,所述的循环尾气即尾气IV经升压而得;

[0014] 3)来自步骤2)的II与强化抽提剂进行二次反抽提,进一步去除再生溶剂中的二硫化物、有机酸盐和长链乳化剂,所述的强化抽提剂选自富含芳烃的汽油馏分,如重整汽油、苯或甲苯等,得到溶剂V和抽提后强化抽提剂VI;

[0015] 4)步骤3)得到的溶剂V进入溶液缓冲罐,一方面通过降压释放出溶解的尾气,一方面按比例加入苛化沉淀剂使其中的无机盐含量小于2%,脱气脱盐后的脱硫醇溶剂再经过过滤、吸附脱氧后返回步骤1)中的抽提脱硫醇处理步骤循环使用;步骤3)得到的VI注入到步骤2)的反抽提油中作氧化再生反抽提油使用。

[0016] 本发明优选的方案中,步骤1)所述的预碱洗大体采用现有的预碱洗脱H<sub>2</sub>S方法,但对预碱洗碱渣用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或盐酸直接酸化,将预碱洗碱渣中的Na<sub>2</sub>S和RSNa还原成H<sub>2</sub>S和RSH气相,产生的酸化气返回胺脱或直接去硫磺装置。然后对酸化液再反中和产生部分富含Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的污水,可以由现有污水处理承接,无需复杂的碱渣处理装置;

[0017] 本发明优选的方案中,步骤1)所述的固体吸附除去H<sub>2</sub>S的方法采用活性氧化锌或氧化铁作为吸附剂,通过低温固体吸附精脱硫方法脱H<sub>2</sub>S,消除含有生物毒性、恶臭和极难处理的预碱洗碱渣。

[0018] 本发明优选的方案中,步骤1)所述的抽提脱硫醇中,脱硫醇溶剂采用高纯KOH与脱硫醇功能强化剂复配而成,所述的脱硫醇功能强化剂选自乙醇、乙二醇、二乙二醇、环丁砜、二甲基亚砜或蒽醌等物质中的一种或几种的混合物。

[0019] 本发明优选的方案中,步骤2)所述的轻馏分油优选初馏点不高于80℃的轻油馏分,更优选初馏点不高于60℃的汽油馏分。

[0020] 本发明优选的方案中,步骤4)所述的苛化剂选自氢氧化钙或氢氧化钡或其水溶液。

[0021] 本发明还提供一套本发明所述处理方法专用的设备,包括:

[0022] ①设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的水洗脱胺单元;

- [0023] ②设有入口和出口的水洗沉降单元；
- [0024] ③设有下部入口和顶部出口的吸附精脱硫单元；
- [0025] ④设有液化气入口、再生溶剂入口、精制液化气出口和富抽提剂出口的抽提脱硫醇单元；
- [0026] ⑤设有下部入口、上部出口和顶部出口的溶剂氧化再生单元；
- [0027] ⑥设有入口和气相出口、油相出口和溶剂出口的三相分离单元；
- [0028] ⑦设气液相入口、油相入口、气相出口和液相出口的尾气分液单元；
- [0029] ⑧设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的强化反抽提单元；
- [0030] ⑨设有脱硫醇溶剂补充入口、再生溶剂入口、自循环回路和溶剂出口的溶剂缓冲单元；

[0031] 和⑩设有下部的溶剂入口和顶部的溶剂出口的溶剂脱氧单元；

[0032] 所述的水洗脱胺单元顶部出口连接所述水洗沉降单元的入口，水洗沉降单元的出口连接吸附精脱硫单元的下部入口，吸附精脱硫单元的顶部出口连接抽提脱硫醇单元的液化气入口，抽提脱硫醇单元的富抽提剂出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口，溶剂氧化再生单元的上部出口连接三相分离单元的入口，溶剂氧化再生单元的顶部出口通过尾气升压机连接尾气分液单元的气液相入口，三相分离单元的气相出口连接尾气分液单元的气液相入口，尾气分液单元的气相出口和液相出口均连接溶剂氧化再生单元的下部入口，三相分离单元的油相出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口，三相分离单元的溶剂出口连接强化反抽提单元的上部入口，强化反抽提单元的顶部出口连接溶剂氧化再生单元的下部入口，强化反抽提单元的底部出口连接溶剂缓冲单元的再生溶剂入口，溶剂缓冲单元的溶剂出口连接溶剂脱氧单元下部的溶剂入口，溶剂脱氧单元顶部的溶剂出口连接抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口。

[0033] 本发明优选的所述专用设备中，所述的水洗脱胺单元的下部入口前和所述的溶剂氧化再生单元的下部入口前分别设有水洗混合器和再生混合器；所述的尾气升压机为液环压缩机；所述的溶剂氧化再生单元进一步设有上部入口作为氮气补充入口，并在顶部设有氧浓度在线分析仪和压力检测仪，以控制氧气和氮气加入量。

[0034] 本发明优选的一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法，使用上述专用设备，具体包括以下步骤：

[0035] 1)经常规脱胺处理后的液化气进入水洗脱胺单元的水洗混合器，然后进入水洗脱胺单元的下部入口，除氧水进入水洗脱胺单元的上部入口，液化气与除氧水逆流多级接触，水洗至液化气中胺含量在2ppm以下，得到水洗后的脱胺液化气和含胺水，含胺水从水洗脱胺单元底部出口排出，水洗后的脱胺的液化气从水洗脱胺单元的顶部出口排出，经水洗沉降单元的入口进入水洗沉降单元，沉降后经水洗沉降单元出口排出，由泵加压后经吸附精脱硫单元下部入口进入、顶部出口排出，除去残留硫化氢，之后经抽提脱硫醇单元的液化气入口进入，经脱硫醇处理后得到精制液化气和富抽提剂I，精制液化气由抽提脱硫醇单元的精制液化气出口排出，富抽提剂I由富抽提剂出口导出；

[0036] 2)反抽提油经尾气分液单元的油相入口进入，从尾气分液单元的液相出口排出，一部分反抽提油返回尾气分液单元气液相入口前的液环压缩机作为工作液，另一部分反抽提油VII与来自抽提脱硫醇单元的富抽提剂I以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂

氧化再生单元的下部入口,经反抽提后得到液相混合物VIII和尾气IV,尾气IV经溶剂氧化再生单元顶部出口排出;液相混合物VIII从溶剂氧化再生单元的上部出口排出后进入三相分离单元的入口,分离出再生溶剂II、富反抽提油III和残留气体IX,富反抽提油III从三相分离单元的油相出口排出后,一部分富反抽提油III排出系统外处理,另一部分富反抽提油III与富抽提剂I、一部分反抽提油VII以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口,残留气体IX从三相分离单元的气相出口排出后与尾气IV一起经液环压缩机增压后进入尾气分液单元的气液相入口,尾气分液单元分出的分液后气体从尾气分液单元的气相出口排出后,作为循环尾气X,与富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口;所述的反抽提油为轻馏分油;

[0037] 3)再生溶剂II从三相分离单元的溶剂出口排出后经泵增压进入强化反抽提单元的上部入口,与从强化反抽提单元下部入口进入的强化抽提剂逆流多级接触,进一步将再生溶剂中的二硫化物、降解物等有机物萃取抽提到油相,所述的强化抽提剂选自富含芳烃的汽油馏分,如重整汽油、苯或甲苯等,得到溶剂V和半贫强化抽提剂VI;所述的半贫强化抽提剂VI从强化反抽提单元顶部出口排出后,与循环尾气X、富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经再生混合器混合后进入溶剂氧化再生单元的下部入口;

[0038] 4)步骤3)得到的溶剂V从强化反抽提单元底部出口排出后进入溶剂缓冲单元,在此通过苛化沉淀控制溶剂中的无机盐含量小于2%,然后再从溶剂出口排出,进入溶剂脱氧单元下部的溶剂入口,经吸附脱氧后,清洁溶剂XI从溶剂脱氧单元顶部的溶剂出口排出,进入抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口,循环使用。当系统溶剂藏量不足时,从溶剂缓冲单元的脱硫醇溶剂入口间歇补充加入新脱硫醇溶剂。

[0039] 上述优选的方法中,步骤1)水洗脱胺单元底部出口排出的含胺水进一步优选经泵一部分循环回注到水洗混合器,另一部分与水洗除氧水来水换热后去胺液再生装置回收利用。

[0040] 上述优选的方法中,为了消除空气中带入CO<sub>2</sub>的因素,步骤2)进一步优选采用氧气和氮气替代空气;通过在溶剂氧化再生单元顶部设置氧浓度在线分析仪来控制尾气中的氧含量在15~20%之间;用氮气保持系统压力,并通过顶部设有压力检测仪来控制氮气加入量,使本发明系统中溶剂再生操作条件与现有技术中采用空气并排放尾气时的操作条件一致。

[0041] 上述优选的方法中,为了更好地保持循环溶剂中无机盐含量小于2%,步骤4)的溶剂缓冲单元进一步优选设置两台溶剂缓冲罐,当溶剂中累积了一定浓度的无机盐时,在一台缓冲罐中注入一定量的苛化剂,然后进行自循环完成浅苛化反应,以沉淀过滤的方式除去无机盐;所述的苛化剂选自氢氧化钙或氢氧化钡或其水溶液。

[0042] 本发明所述的处理方法是对ZL200910250279.8所述液化气深度脱硫方法的完善和升级。在所述液化气深度脱硫技术基础上,主要包括原料液化气水洗脱胺、碱液二级反抽提脱有机杂质、碱液浅苛化沉淀脱无机盐杂质、脱硫醇溶剂升级、尾气循环使用、固体吸附精脱硫化氢等措施,其中,水洗回收有机胺,既回收了胺液又避免了极难处理的有机胺带入碱渣和废水中;尾气的循环使用既避免了油品损失和环境污染又节约了焚烧过程的燃料消

耗;通过脱硫醇溶剂性能升级和消除失效因素等措施,克服了脱硫醇溶剂定期排渣的传统,实现了碱渣零排放。

[0043] 本发明人经过长期研究,对现有技术中液化气脱硫醇使用的碱液失效的因素及碱渣主要成分分析如下:

[0044] 碱液中富集有害物(包括有机物和无机盐)的浓度达到一定值后,导致碱液脱硫醇效果下降失效。有机物的累积会导致溶剂脱硫醇活性下降、发泡及催化剂中毒,脱硫醇溶剂累积的有机物主要包括:RSNa、有机胺、乳化油以及助剂和催化剂的降解物。碱浓度损失和盐析效应也将导致脱硫醇效果下降;盐析还会造成再生固定床堵塞。导致碱浓度损失和盐析效应的无机盐主要包括: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 来源于碱液夹带和氧化空气中的 $\text{CO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 来源于液化气残留的 $\text{H}_2\text{S}$ 。

[0045] 预碱洗碱渣主要成分为:RSNa含量2~4%; $\text{Na}_2\text{S}$ 含量1~3%;有机胺含量0.5~3%;NaOH含量5~10%。

[0046] 而采用ZL200910250279.8的深度脱硫技术处理液化气后,循环剂碱渣的主要成分特点如下:

[0047] 1、因反抽提良好,乳化油含量很少,一般在100~300mg/L;

[0048] 2、因再生良好,RSNa含量很少,硫醇硫含量100mg/L左右;

[0049] 3、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 没有控制是主要杂质之一,占1~2%;另外因 $\text{H}_2\text{S}$ 累积形成的含硫盐类(包括 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )在1~2%;

[0050] 4、NaOH含量较高,浓度在5~8%;

[0051] 5、助溶添加剂主要成分为植物酮醌类及醇类,含量10%左右。

[0052] 基于上述特点,造成脱硫醇碱渣极难处理的主要因素分析如下:碱渣中的RSNa、 $\text{Na}_2\text{S}$ 是造成生化处理微生物中毒的物质;有机胺、助溶添加剂、催化剂和降解物等都是COD极难降解的物质;碱渣中还含有大量的强碱NaOH残余,中和后成为可溶性盐,影响污水处理后中水进一步回用的效率。

[0053] 本发明基于上述研究和分析,从源头开始,预防和治理相结合,将污染物最大可能地资源化,具体的措施及其有益效果说明如下:

[0054] 1、控制有机胺进入碱渣。液化气胺脱后,液化气中溶解的胺液约在300ppm,这些胺是造成碱渣极难处理的主要因素之一。增上液化气水洗设施,控制有机胺进入后续工艺过程,这样既回收了胺液,又减轻了后续工艺碱渣的处理难度。

[0055] 2、控制 $\text{H}_2\text{S}$ 进入脱硫醇溶剂系统,控制脱硫醇溶液中 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的含量。

[0056] 2.1预碱洗碱渣富含 $\text{Na}_2\text{S}$ 和RSNa,不但恶臭而且具有生物毒性。不采用传统的脱臭后再酸化处理方法,改用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或盐酸直接酸化,将 $\text{Na}_2\text{S}$ 和RSNa还原成 $\text{H}_2\text{S}$ 和RSH气相,产生的酸化气返回胺脱或直接去硫磺装置。然后对酸化液再反中和产生部分富含 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的污水,可以由现有污水处理承接,无需复杂的碱渣处理装置。

[0057] 2.2也可将液化气预碱洗工艺改为低温固体吸附精脱硫工艺,采用活性氧化锌或氧化铁作为脱 $\text{H}_2\text{S}$ 吸附剂,消除含有生物毒性、恶臭和极难处理的预碱洗碱渣。因液化气经过了水洗,吸附脱 $\text{H}_2\text{S}$ 的效果可以保证,形成的硫化锌固废可采用直接填埋处理。

[0058] 3、消除NaOH生产、运输和贮存过程中形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的因素。

[0059] 3.1采用高纯KOH取代NaOH做抽提剂,这样既提高脱硫醇能力,又利用钾盐溶解度较高的性质减轻盐析效应。由助剂厂家在氮封环境下实现KOH净化与助剂匹配,直接生产脱硫醇溶剂,并避免脱硫醇溶剂在运输和贮存过程中与空气接触。

[0060] 3.2或者由助剂厂家在氮封环境下实现NaOH净化与助剂匹配,直接生产脱硫醇溶剂,并避免脱硫醇溶剂在运输和贮存过程中与空气接触。

[0061] 4、尾气循环使用,消除尾气排放及空气带CO<sub>2</sub>的因素。

[0062] 脱硫醇过程实际消耗的氧气量是非常小的,原先排放的尾气中的氧含量一般在18~20%之间。增上液环压缩机对再生尾气升压,将尾气循环使用。采用氧气和氮气替代空气,消除空气中带入CO<sub>2</sub>的因素,增上氧含量在线分析仪,用氧气保持尾气中的氧含量在15~20%之间,溶剂氧化再生塔用补氮气的方式保持系统压力,这样可保持脱硫醇溶剂再生操作条件与原来采用空气及排放尾气时的情况完全相同。尾气循环措施在实现了极难处理尾气的零排放的同时,消除了空气带CO<sub>2</sub>的因素,为碱渣零排放创造了较好的条件。

[0063] 采用特制馏分油作为脱硫醇溶剂再生过程的反抽提油及液环增压机的工作液,确保尾气中的烃含量在增压前后均保持在爆炸安全范围内。一般推荐初馏点不高于80℃的轻油馏分,优选推荐初馏点不高于60℃的汽油馏分。

[0064] 5、增上脱硫醇循环溶剂在线净化设施。

[0065] 循环剂中大量积累无机盐和有机胺的因素被控制或消除后,循环剂无需定期置换,脱硫醇溶剂像胺脱溶剂一样,实现零排放。但由于循环剂长期运行,仍然会有少量无机盐的不断积累问题,加上助剂或催化剂变质导致有机酸盐和长链乳化剂的积累,需要采取必要的净化措施,保持循环溶剂中无机盐和有机盐在较低的浓度范围。

[0066] 为了确保尾气中的烃含量在增压前后均保持在爆炸安全范围内,脱硫醇再生过程采用了溶解性较差的轻馏分油作反抽提油。为了弥补反抽提效果的不足,避免有机酸盐和长链乳化剂的积累,对溶剂增设二级反抽提设施,采用对二硫化物、有机酸盐和长链乳化剂等有机物有更高溶解度的强化抽提剂进一步提高溶剂的净化度。二级反抽提后的强化抽提剂注入到再生反抽提油中。

[0067] 增设浅苛化设施。当溶剂中累积的无机盐浓度大于2%时,按比例加入苛化剂进行沉淀反应,控制溶剂中的无机盐含量小于2%。采用氢氧化钙、氢氧化钡及其水溶液作苛化沉淀剂。

[0068] 总之,本发明所述的处理方法能够实现液化气脱硫醇尾气和碱渣的零排放,将污染物最大可能地资源化。

## 附图说明

[0069] 图1是本发明实施例2所述的处理方法的流程示意图,同时能够体现实施例1所述设备的连接关系。

## 具体实施方式

[0070] 实施例1

[0071] 一套用于液化气脱硫醇尾气及碱渣治理的设备,如图1所示,包括:设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的水洗脱胺塔;设有入口和出口的水洗沉降罐;设有下部入

口和顶部出口的吸附精脱硫塔;设有液化气入口、再生溶剂入口、精制液化气出口和富抽提剂出口的抽提脱硫醇单元;设有上部入口、下部入口、上部出口和顶部出口的氧化再生塔;设有入口和气相出口、油相出口和溶剂出口的三相分离罐;设有气相入口、油相入口、气相出口和液相出口的尾气分液罐;设有上部入口、下部入口、顶部出口和底部出口的强化反抽提塔;设有脱硫醇溶剂入口、再生溶剂入口、自循环回路和混合溶剂出口的溶剂缓冲罐;和设有下部的溶剂入口和顶部的溶剂出口的溶剂脱氧塔;

[0072] 所述的水洗脱胺塔顶部出口连接所述水洗沉降罐的入口,水洗沉降罐的出口连接吸附精脱硫塔的下部入口,吸附精脱硫塔的顶部出口连接抽提脱硫醇单元的液化气入口,抽提脱硫醇单元的富抽提剂出口通过三相再生混合器连接氧化再生塔的下部入口,氧化再生塔的上部出口连接三相分离罐的入口,氧化再生塔的顶部出口连接尾气分液罐的气液相入口,三相分离罐的气相出口连接尾气分液罐的气液相入口,尾气分液罐的气相出口和液相出口均连接固定床氧化再生塔的下部入口,三相分离罐的油相出口通过三相再生混合器连接氧化再生塔的下部入口,三相分离罐的溶剂出口连接强化反抽提塔的上部入口,强化反抽提塔的顶部出口连接固定床氧化再生塔的下部入口,强化反抽提塔的底部出口连接溶剂缓冲罐的再生溶剂入口,溶剂缓冲罐的混合溶剂出口连接溶剂脱氧塔下部的溶剂入口,溶剂脱氧塔顶部的溶剂出口连接抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口。

[0073] 所述的水洗脱胺塔的下部入口前设有水洗混合器;所述的尾气分液罐气液相入口前设有液环压缩机;所述的氧化再生塔顶部设有氧浓度在线分析仪,可控制氧气加入量,顶部还设有压力检测仪和氮气补充口,通过控制氮气补入量控制再生压力。

[0074] 实施例2

[0075] 一种液化气脱硫醇尾气和碱渣的治理方法,使用实施例1所述的专用设备,流程如图1所示,具体包括以下步骤:

[0076] 1)经常规脱胺处理后的液化气进入水洗脱胺塔的水洗混合器,然后进入水洗脱胺塔的下部入口,除氧水进入水洗脱胺塔的上部入口,液化气与除氧水逆流多级接触,水洗至液化气中胺含量在2ppm以下,得到水洗后的脱胺液化气和含胺水,含胺水从水洗脱胺塔底部出口排出并经泵一部分循环回注到水洗混合器,另一部分与除氧水换热后去胺液再生装置回收利用,水洗后的脱胺的液化气从水洗脱胺塔的顶部出口排出,经水洗沉降罐的入口进入水洗沉降罐,沉降后经水洗沉降罐出口排出,由泵加压后经吸附精脱硫塔下部入口进入、顶部出口排出,除去残留硫化氢,之后经抽提脱硫醇单元的液化气入口进入,经脱硫醇溶剂抽提脱硫醇,所述的脱硫醇溶剂是高纯KOH与乙二醇、环丁砜、和葱醌的混合物,经脱硫醇处理后得到精制液化气和富抽提剂I,精制液化气由抽提脱硫醇单元的精制液化气出口排出,富抽提剂I由富抽提剂出口导出;

[0077] 2)初馏点不高于60℃的汽油馏分作为反抽提油,经尾气分液罐的油相入口进入,从尾气分液罐的液相出口排出,一部分反抽提油返回尾气分液罐气相入口前的液环压缩机作为工作液,另一部分反抽提油VII与来自抽提脱硫醇单元的富抽提剂I以及氧气一起经三相再生混合器混合后进入氧化再生塔的下部入口,经反抽提后得到液相混合物VIII和尾气IV,尾气IV经氧化再生塔顶部出口排出;液相混合物VIII从氧化再生塔的上部出口排出后进入三相分离罐的入口,分离出再生溶剂II、富反抽提油III和残留气体IX,富反抽提油III从三相分离罐的油相出口排出后,一部分富反抽提油III排出系统外处理,另一部分富反抽

提油III与富抽提剂I、一部分反抽提油VII以及氧气一起经三相再生混合器混合后进入氧化再生塔的下部入口,残留气体IX从三相分离罐的气相出口排出后与尾气IV一起经液环压缩机增压后进入尾气分液罐的气相入口,尾气分液罐分出的分液后气体从尾气分液罐的气相出口排出后,作为循环尾气X,与富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经三相再生混合器混合后进入氧化再生塔的下部入口;所述的反抽提油为轻馏分油;本步骤中所述的抽提体系中采用氧气和氮气替代空气;通过在氧化再生塔顶部设置氧浓度在线分析仪来控制尾气中的氧含量在15~20%之间;通过氧化再生塔的上部入口向系统内补充氮气以保持系统压力,并通过顶部设有压力检测仪来控制氮气加入量,使本发明系统中溶剂再生操作条件与现有技术中采用空气并排放尾气时的压力条件一致;

[0078] 3)再生溶剂II从三相分离罐的溶剂出口排出后经泵增压进入强化反抽提塔的上部入口,与从强化反抽提塔下部入口进入的强化抽提剂逆流多级接触,进一步将再生溶剂中的二硫化物、降解物等有机物萃取抽提到油相,所述的强化抽提剂为重整汽油,得到溶剂V和半贫强化抽提剂VI;所述的半贫强化抽提剂VI从强化反抽提塔顶部出口排出后,与循环尾气X、富抽提剂I、一部分反抽提油VII、一部分富反抽提油III以及氧气一起经三相再生混合器混合后进入氧化再生塔的下部入口;

[0079] 4)步骤3)得到的溶剂V从强化反抽提塔底部出口排出后进入溶剂缓冲罐,通过降压释放出溶解的尾气,另外当系统溶剂藏量不足时,从溶剂缓冲单元的脱硫醇溶剂入口间歇补充加入新脱硫醇溶剂,所述的新脱硫醇溶剂是高纯KOH与乙二醇、环丁砜、和蒽醌的混合物;为了控制混合溶剂中的无机盐含量小于2%,设置两台溶剂缓冲罐,在一台缓冲罐中注入一定量的苛化剂,然后进行自循环完成浅苛化反应,以沉淀过滤的方式除去无机盐;脱气脱盐后的脱硫醇溶剂再经过过滤从溶剂出口排出,进入溶剂脱氧塔下部的溶剂入口,经吸附脱氧后,清洁溶剂XI从溶剂脱氧塔顶部的溶剂出口排出,进入抽提脱硫醇单元的再生溶剂入口,循环使用。

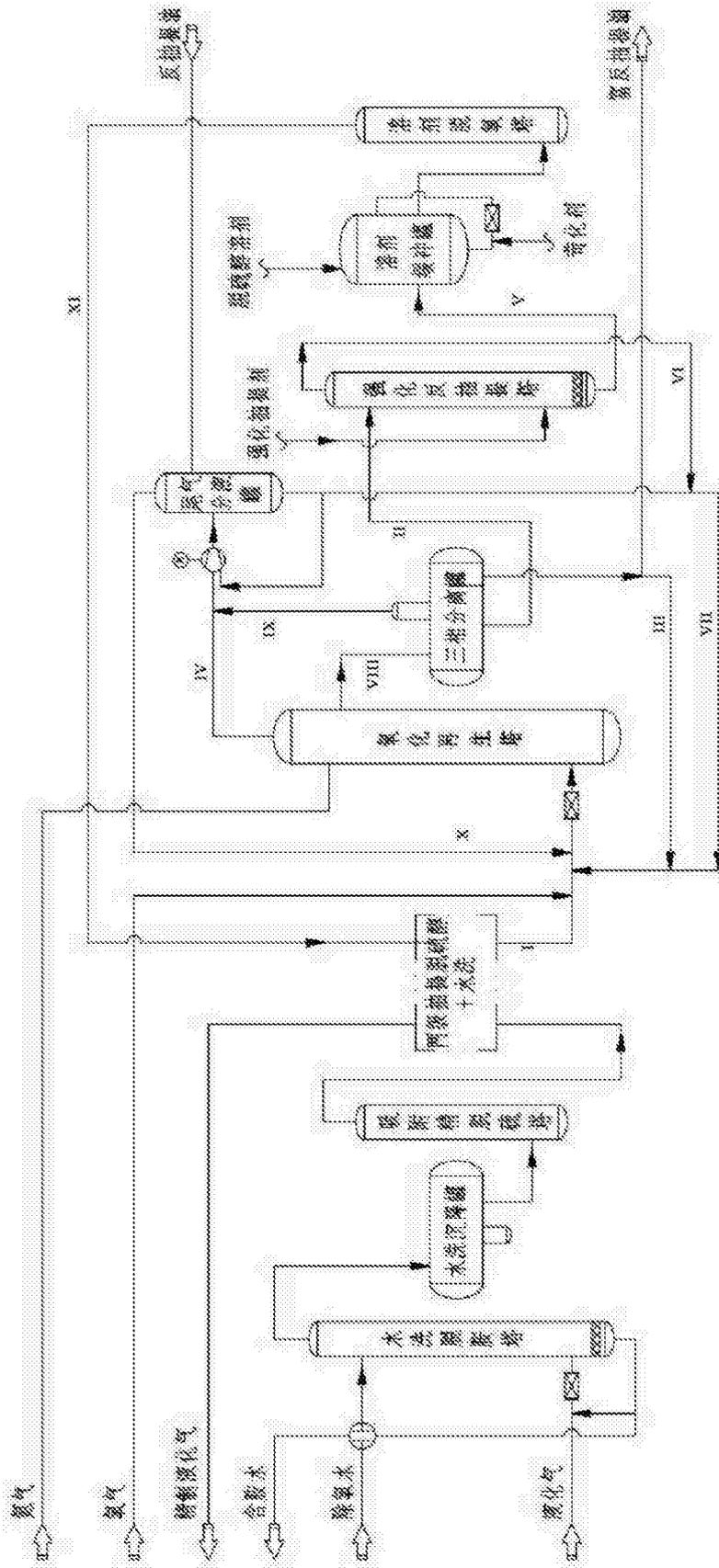


图1