

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710071004.9

[43] 公开日 2009年2月25日

[11] 公开号 CN 101371967A

[22] 申请日 2007.8.24

[21] 申请号 200710071004.9

[71] 申请人 宁波中一石化科技有限公司

地址 315040 浙江省宁波市高新技术产业开发区江南路1558号9018室

[72] 发明人 聂通元 王 铭

[74] 专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公司
代理人 袁忠卫

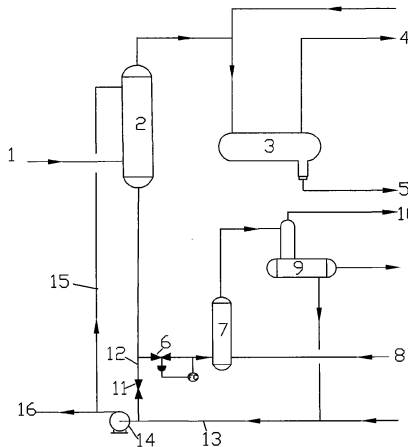
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

[54] 发明名称

液化气脱硫醇碱液氧化再生方法及装置

[57] 摘要

一种液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，脱硫醇后的碱液，其中硫醇钠采用催化剂，在空气或富氧空气作用下转化成氢氧化钠和二硫化物，分离后，从而得到再生的碱液，进行循环利用，其特征在于所述的脱硫醇后的碱液小部分去氧化再生，得到再生的碱液，然后与大部分脱硫醇后的碱液合并掺混，循环去脱硫醇反应器。本发明还公开了相关的装置。该工艺方法和结构更加合理，对传统的线路改造十分简单容易，且容易操作，实施容易，成本低，效果好，经济效益突出。



1、一种液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，脱硫醇后的碱液，其中硫醇钠采用催化剂，在空气或富氧空气作用下转化成氢氧化钠和二硫化物，分离后，从而得到再生的碱液，进行循环利用，其特征在于所述的脱硫醇后的碱液小部分去氧化再生，得到再生的碱液，然后与大部分脱硫醇后的碱液合并掺混，循环去脱硫醇反应器。

2、根据权利要求1所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的脱硫醇后的碱液大部分与小部分之间比例在1~50。

3、根据权利要求1所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的氧化碱液从氧化塔的中上部进入，从氧化塔的底部出，与空气或富氧空气逆流接触。

4、根据权利要求2所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的富氧空气，氧气浓度为23-99%（体积）。

5、根据权利要求3所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的富氧空气，优选的氧气浓度为25-45%（体积）。

6、根据权利要求3所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的富氧空气通过位于氧化塔底部的气体分布器分散成0.1-8mm的气泡，与脱硫醇后的碱液进行气液相接触反应。

7、根据权利要求5所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的脱硫醇后的碱液小部分去氧化再生时候，采用增大氧化塔设计，比现行常规氧化塔大0.5~5倍的塔体积，延长平均停留时间。

8、根据权利要求6所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的氧化再生其氧化温度在25~45℃，待再生的碱液不需要加热，再生后也不需要冷却。

9、根据权利要求7所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，其特征在于所述的氧化后产生的二硫化物以液体形式浮于碱液液面之上，通过倾滗分离；分离出的二硫化物通过吸附精制和双氧水氧化方法转化为甲基磺酸。

10、一种液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，原料液化气输送到抽提塔的原料进口，抽提塔的上部气相出口连接到水洗罐的进口，水洗罐的上部气相出口引出精制液化气，水洗罐的下部液相出口引出碱性污水，抽提塔下部的液相出口至少需要连接到氧化塔的原料进口，氧化塔的下部氧化气进口引入富氧空气或空气，氧化塔的上部出口将经过氧化反应后的碱液输送连接到二硫化物分离罐，二硫化物分离罐上部为氧化气体的出口，其特征在于所述的抽提塔下部的液相出口还需要通过管道和循环碱液压力控制调节阀与另一管道从二硫化物分

离罐下部出口过来的脱硫后碱液或者补充的新鲜碱液汇合，再通过碱液循环泵和循环管道连接到抽提塔上部的碱液进口，循环管道上设置有排放碱渣的排渣口。

11、根据权利要求 10 所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，其特征在于所述的抽提塔下部的液相出口通过碱液流量控制阀再连接到氧化塔的原料进口。

12、根据权利要求 10 所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，其特征在于所述氧化塔为空塔结构。

13、根据权利要求 10 所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，其特征在于所述氧化塔内具有有助于分散液体和气体的填料如规整填料、塔板、导流板其它任意形状的塔内件。

14、根据权利要求 11 所述的液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，其特征在于所述气体分布器采用气体分布板或分布管或气体分布半球型头，气体分布孔直径在 0.1um-3mm。

液化气脱硫醇碱液氧化再生方法及装置

技术领域

本发明专利涉及一种液化气脱硫醇碱液氧化再生新工艺。该脱硫醇碱液氧化再生工艺属于石油、天然气加工领域产品精制工艺。

背景技术

液化气精制过程中，通常通过碱洗工艺脱除其中的硫醇，以达到液化气总硫含量达到国家标准或企业内控标准要求。碱洗以后，液化气中的硫醇与氢氧化钠反应生成了硫醇钠，有效浓度下降，需要再生。通常采用碱洗工艺所产生的碱渣（工业上对富含硫醇钠的氢氧化钠水溶液的俗称）通常通过氧化实现再生，在催化剂磺化酞氰钴等作用下，硫醇钠与氧气反应，产生氢氧化钠和二硫化物。将二硫化物从氢氧化钠水溶液中分离，再生碱液可循环用于液化气脱硫醇。

但常规碱液氧化装置实际运行时，再生碱液中氢氧化钠和二硫化物无法得到完全或较完全的分离。其中仍含有 3000-12000ppm 的二硫化物。再生碱液中二硫化物会进入到液化气中，导致脱硫后的液化气总硫超标。由于二硫化物浓度是逐步累积的，需要经常更换碱液才能得到控制。因此碱渣的排放量较大。

为了提高氧化速率，常规碱液氧化再生通常在 55-65℃ 下进行。在这种温度下，产生的二硫化物基本上随着尾气挥发，通常很难成液相与碱液分离。挥发的二硫化物是污染性恶臭气体，需要进入瓦斯炉焚烧处理。

目前工业上普遍应用的工艺是如下流程：（包括脱硫醇和碱液氧化再生，见附图 1）液化气从抽提塔底进入到填料抽提塔，与再生后循环使用的碱液逆向接触，完成脱硫醇。液化气从塔顶出，进入水洗罐，经过水洗脱除微量的夹带碱液后，以精制液化气出装置。脱硫醇后的碱液从填料抽提塔底出，经过加热升温到 55℃ 以上后，全部去氧化再生塔，从氧化塔底部进入。空气也从侧底部进入到氧化塔，通过一根气体分布管，将空气分散成多股气流，在塔中借助填料进行气液相混合，完成硫醇钠的部分氧化转化。碱液、尾气从塔顶出，进入到二硫化物分离罐，完成气-液分离。大部分二硫化物随尾气挥发，进入到尾气焚烧系统。少量的二硫化物混在碱液中，经过二硫化物罐 1-5 小时的沉降后碱液从罐底部出，经过换冷和碱液循环泵升压后，去抽提塔继续脱硫醇。

再生碱液中采用催化剂磺化酞氰钴。浓度一般在 100-200ppm 左右。

由于二硫化物的微乳化，经过沉降后仍无法得到明显分离。碱液中的二硫化物随着

循环周期的延长,逐步累积,增加到 5000-12000ppm。此时,这部分碱液的二硫化物已经足以使得脱硫醇后的液化气中,二硫化物浓度也升高 100-400ppm,导致产品总硫超标。需要更换部分或全部碱液。这一周期一般在 30-100 天之间,严重时在 30 天以内。

由于碱液中二硫化物升高的原因,脱硫效果呈现出周期性的升高波动趋势,并且碱渣的排放量也较大。在产品质量指标和环保性方面存在一时难以排解的矛盾。

对如何去除或降低再生碱液中的二硫化物含量,也有一些相关的研究。

如美国环球油品公司在专利 CN87101298 提出,使再生碱液中二硫化物还原成硫醇的两种方法: 1) 用带载体的金属催化剂的氢化; 2) 电化学还原。该工艺技术复杂,工业应用实用性差。

美国梅里切姆公司在 CN85103113 中,叙述了含有硫醇盐的碱液再生的改进工艺。使需要再生的、含有适当氧化催化剂的碱液在反应区与含氧溶剂接触。反应区是由在管道内纵向排列的许多纤维所构成,含氧溶剂与所述碱液是互不混溶的。当这两个互不混溶的液体同时流过反应区时,它们互相接触,碱液中的硫醇盐氧化为二硫化物,并且二硫化物同时被萃取到溶剂中。但该方法由于需要空气与萃取溶剂烃类物质直接接触,存在安全上的风险。未见工业实际应用的例子。

工业上有将氧化过程与再生后的碱液反萃取过程分离应用的实例。但反萃取只能将碱液中 30%左右二硫化物萃取出来,效果有限。并且需要处理含硫烃类溶剂,流程延长,操作成本增加。因此,此类工业装置不多。

专利 CN1632072 中,提出一种采用液-液剂碱抽提和固定床催化氧化相结合进行轻质油品脱硫醇的技术。它主要采用液-液剂碱抽提和固定床催化氧化再生工艺相结合的方式,达到对液化气和其它轻烃类精制的目的。但事实上二硫化物产生于氧化过程,微乳化溶解于碱液中的状态与催化剂关系不大。因此,也不能从根本上解决问题。

发明内容

本发明所要解决的首要技术问题是针对上述现有技术现状而提供一种液化气脱硫醇碱液氧化再生方法,其工艺方法更加合理,使碱液中二硫化物浓度能够得到有效控制,碱液的使用周期大大延长,碱渣排放量有较大幅度的降低,而方法容易实施。

本发明所要解决的另一个技术问题是针对上述现有技术现状而提供一种液化气脱硫醇碱液氧化再生装置,其工艺结构方法更加合理,使碱液中二硫化物浓度能够得到有效控制,碱液的使用周期大大延长,碱渣排放量有较大幅度的降低,对传统的线路改造十分简单容易,且容易操作实施。

本发明解决上述首要技术问题所采用的技术方案为：一种液化气脱硫醇碱液氧化再生方法，脱硫醇后的碱液，其中硫醇钠采用催化剂，在空气或富氧空气作用下转化成氢氧化钠和二硫化物，分离后，从而得到再生的碱液，进行循环利用，其特征在于所述的脱硫醇后的碱液小部分去氧化再生，得到再生的碱液，然后与大部分脱硫醇后的碱液合并掺混，循环去脱硫醇反应器。

所述的脱硫醇后的碱液大部分与小部分之间比例在 1~50。

进一步改进，所述的富氧空气，氧气浓度为 23-99%（体积）。这样能使碱液中的硫醇得到充分氧化，并使硫组分容易分离出来，提高脱硫效果。所述的富氧空气，优选氧气浓度为 25-45%（体积），便于实际在生产上应用。

进一步改进，所述的富氧空气通过位于氧化塔底部的气体分布板分散成 0.1-8mm 的气泡，与脱硫醇后的碱液进行气液相接触反应。与填料分散相比，气-液相接触面积大大扩大，氧化转化速率提高约 5 倍以上。

再改进，所述的脱硫醇后的碱液小部分去氧化再生时候，采用增大氧化塔设计，比现行常规氧化塔大 0.5~5 倍的塔体积，延长平均停留时间。可进一步增加碱液和空气的停留时间，加大氧化深度，使得硫醇钠的转化效率提高。

再改进，所述的氧化再生其氧化温度在 25~45℃，待再生的碱液不需要加热，再生后也不需要冷却，节省能源，降低操作费用。

最后，所述的氧化后产生的二硫化物以液体形式浮于碱液液面之上，通过倾滗分离；极少量的二硫化物混在碱液中，经过二硫化物分离罐罐 1.5~20 小时的沉降后，完成进一步的分离。碱液从底部出，与来自抽提塔底部的碱液混合后，经过碱液循环泵升压后，去抽提塔继续脱硫醇。

分离出的二硫化物通过吸附精制和双氧水氧化方法转化为甲基磺酸。可作为化工原料使用，用于电镀行业，达到综合利用的效果。见申请专利号 96115789.5 的文献，分离出的二硫化物，加入 20% 的双氧水，加热到 50-60℃，在催化剂的作用下，进行氧化反应，经提纯、蒸发浓缩，得到 65% 左右的甲基磺酸水溶液。

再生碱液中采用催化剂磺化酞氰钴或者双核酞菁钴磺酸铵，其浓度一般在 100-200ppm 左右。

本发明解决上述另一个技术问题所采用的技术方案为：一种液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，原料液化气输送到抽提塔的原料进口，抽提塔的上部气相出口连接到水洗罐的进口，水洗罐的上部气相出口引出精制液化气，水洗罐的下部液相出口引出碱性污水，抽提塔下部的液相出口至少需要连接到氧化塔的原料进口，氧化塔的下部氧化气进口引入富氧空气或空气，氧化塔的上部出口将经过氧化反应后的碱液输送连接到二硫化物分离罐，二硫化

物分离罐上部为氧化气体的出口,其特征在于所述的抽提塔下部的液相出口还需要通过管道和循环碱液压力控制调节阀与另一管道从二硫化物分离罐下部出口过来的脱硫后碱液或者补充的新鲜碱液汇合,再通过碱液循环泵和循环管道连接到抽提塔上部的碱液进口,循环管道上设置有排放碱渣的排渣口。

作为改进,所述的抽提塔下部的液相出口通过碱液流量控制阀再连接到氧化塔的原料进口。

非常有益的改进是,所述氧化塔为空塔结构;也可以在氧化塔内加入规整填料、塔板或其它任意形状有助于改善空气或碱液分布的塔内件。

有益的改进是,所述气体分布器采用气体分布板或分布管或气体分布半球型头,气体分布孔直径在 0.1um-3mm。

与现有技术相比,本发明的优点在于:液化气脱硫醇碱液氧化再生方法和装置,其工艺方法和结构更加合理科学,具体体现如下

(1) 通过采用富氧空气、提高气体分散度、减少氧化碱液的流量、扩大氧化塔容积,实现深度氧化,使得硫醇钠一次通过氧化塔后的转化率提高。在减少进入氧化塔碱液量的前提下,仍能够保证循环碱液中硫醇钠浓度不升高。

(2) 由于仅仅需要少量的碱液氧化再生就能够保证碱液的硫平衡。大部分碱液可以直接自循环去脱硫醇。再生碱液中二硫化物不可避免要升高,但自循环碱液中没有二硫化物的升高。二者掺混后,其中的二硫化物浓度较低,并显著低于常规工艺的全流量氧化工艺。由于碱液中二硫化物浓度能够得到有效控制,碱液的使用周期大大延长。碱渣排放量有较大幅度的降低。

(3) 特别是在氧化塔和碱液循环泵之间增加一条跨线,并在此跨线上增加碱液流量控制阀。使得大部分碱液不经过氧化再生而直接循环用作脱硫醇,其中的二硫化物浓度不再增加,但硫醇钠浓度随着每次循环有所提高。脱硫醇碱液只有部分进入氧化塔再生,但由于硫醇钠单程转化率提高,氧化塔硫醇钠转化总能力大于或等于脱硫醇后碱液中硫增加总量,保证碱液中硫平衡,碱液中硫化钠与二硫化物均维持较低水平,可实现长周期使用。自循环碱液与氧化再生后的碱液合并混合后,其中的二硫化物浓度比再生碱液中低;硫醇钠浓度比自循环碱液低。碱液中二硫化物和硫醇钠浓度的累积趋势得到有效控制,达到合格碱液的使用标准。

总之,该工艺方法和结构更加合理,对传统的线路改造十分简单容易,且容易操作,实施容易,成本低,效果好,经济效益突出。

附图说明

图 1 是传统液化气脱硫醇及碱液常规全流量氧化再生工艺图；

图 2 是本发明的液化气脱硫醇及碱液部分氧化再生工艺图；

图 3 是图 2 的局部放大图。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明作进一步详细描述。

如图 2-3 所示意，一种液化气脱硫醇碱液氧化再生装置，原料液化气 1 输送到抽提塔 2 的原料进口，抽提塔 2 的上部气相出口连接到水洗罐 3 的进口，水洗罐的上部气相出口引出精制液化气 4，水洗罐 3 的下部液相出口引出碱性污水 5，抽提塔 2 下部的液相出口至少需要通过碱液流量控制阀 6 连接到氧化塔 7 的原料进口，氧化塔 7 的下部氧化气进口引入富氧空气或空气 8，氧化塔 7 的上部出口将经过氧化反应后的碱液输送连接到二硫化物分离罐 9，二硫化物分离罐 9 上部为氧化气体的出口 10，其关键之处在于抽提塔 2 下部的液相出口还需要通过管道 12 和循环碱液压力控制调节阀 11 与另一管道 13 从二硫化物分离罐下部出口过来的脱硫后碱液或者补充的新鲜碱液汇合，再通过碱液循环泵 14 和循环管道 15 连接到抽提塔 2 上部的碱液进口，循环管道上设置有排放碱渣的排渣口 16。氧化塔 7 比现行常规氧化塔大 0.5~5 倍以上的塔体积，延长平均停留时间。而且在氧化塔安装了一个微孔分布板，气体分布孔直径在 0.1 μ m-3mm，富氧空气从底部进入到氧化塔，通过该分布板分散成为直径 1-8mm 的均匀气泡，氧化塔为拆除了填料的空塔结构。与填料分散相比，气-液相接触面积大大扩大，氧化转化速率提高约 5 倍以上。也可以在氧化塔内加入规整填料、塔板或其它任意形状有助于改善空气或碱液分布的塔内件，以进一步提高传质效果。富氧空气优选氧气浓度为 25-45%（体积）。

实施例 1：

进料量为 35t/h 的液化气，从抽提塔下部进；液化气中总硫含量为 730mg/m³，其中硫醇硫为 700 mg/m³。

进料量为 8t/h 的碱液，从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为 13%wt，硫醇钠浓度为 1.8%（以硫计算），二硫化物浓度为 820ppm（以硫计算），催化剂磺化酞氰钴浓度 160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后，液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为 87 mg/m³，其中硫醇硫为 9 mg/m³。

碱液从抽提塔底部出，经过循环跨线及压力控制调节阀，其中的 6t/h 经过碱液循环泵加压，直接去抽提塔。

另外 2t/h 经过流量控制阀后，再经过换热器升温到 55—60℃，从下部进入到氧化塔。

约40NM³/h的空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为40 M³,塔底部装有气体分布板,分布板的孔径为0.2mm。塔内装有不锈钢规整填料。碱液在塔中氧化后,与尾气从塔顶出。进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中,氢氧化钠浓度为13.8%wt,硫醇钠浓度为1.3%,二硫化物浓度为3300ppm,催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

该部分碱液经过换冷降温到35℃后,与自循环碱液混合,经过循环泵升压后去抽提塔。进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.67%,二硫化物浓度为1440ppm。

按照上述流程连续运行40天后,进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.85%,二硫化物浓度为1560ppm。精制液化气中的总硫基本保持在70-130 mg/m³之间,满足产品质量要求。

二硫化物分离罐中没有液体二硫化物出现。氧化塔尾气中二硫化物浓度9.2—9.9%v,环保污染较重。

实施例2:

进料量为35t/h的液化气,从抽提塔下部进;液化气中总硫含量为750mg/m³,其中硫醇硫为720 mg/m³。

进料量为8t/h的碱液,从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为13%wt,硫醇钠浓度为1.8% (以硫计算),二硫化物浓度为800ppm (以硫计算),催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后,液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为83mg/m³,其中硫醇硫为12 mg/m³。

碱液从抽提塔底部出,经过循环跨线及压力控制调节阀,其中的6t/h经过碱液循环泵增压,直接去抽提塔。

其余2t/h碱液经过流量控制阀后,从下部进入到氧化塔。约13.5NM³/h的30%富氧空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为20 M³,塔内没有填料,塔底部装有气体分布板,分布板的孔径为0.2mm。碱液在塔中氧化后,与尾气从塔顶出。进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中,氢氧化钠浓度为13.6%wt,硫醇钠浓度为1.2%,二硫化物浓度为2700ppm,催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

该部分碱液不需要换冷,与自循环碱液混合,经过循环泵升压后去抽提塔。进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.65%,二硫化物浓度为1275ppm

按照上述流程连续运行40天后,进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.55-1.70%,二硫化物浓度为1100-1300ppm。精制液化气中的总硫基本保持在60-100 mg/m³之间,满足产品质量要求。二硫化物分离罐中有液体二硫化物积聚;氧化塔尾气中二硫化物浓度0.5—0.8%v,环保污染大大减轻。

按照上述流程连续运行40天后,从二硫化物分离罐分离出液相二硫化物,回收速率

平均11kg/h.

与实施例1比较,气体分布器替代填料分散、富氧空气、氧化温度常温;效果液体二硫化物可以回收,尾气中二硫化物浓度大大降低。

实施例3:

进料量为35t/h的液化气,从抽提塔下部进;液化气中总硫含量为710mg/m³,其中硫醇硫为685 mg/m³。

进料量为8t/h的碱液,从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为13.1%wt,硫醇钠浓度为1.8% (以硫计算),二硫化物浓度为780ppm (以硫计算),催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后,液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为71mg/m³,其中硫醇硫为11 mg/m³。

碱液从抽提塔底部出,经过循环跨线及压力控制调节阀,其中的6t/h经过碱液循环泵增压,直接去抽提塔。

另外2t/h经过流量控制阀后,从中上部进入到氧化塔。约10.4NM³/h的30%富氧空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为20 M³,塔底部装有气体分布板,分布板的孔径为0.2mm。碱液在塔中氧化后,从塔底部出,进入到二硫化物分离罐。尾气与二硫化物从塔顶出,进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中,氢氧化钠浓度为14%wt,硫醇钠浓度为1.3%,二硫化物浓度为2500ppm,催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

该部分碱液不需要换冷,与自循环碱液混合,经过循环泵升压后去抽提塔。进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.67%,二硫化物浓度为1210ppm

按照上述流程连续运行40天后,进入抽提塔前的碱液,硫醇钠浓度为1.55-1.70%,二硫化物浓度为1050-1250ppm。精制液化气中的总硫基本保持在60-100 mg/m³之间,满足产品质量要求。二硫化物分离罐中没有液体二硫化物出现。氧化塔尾气中二硫化物浓度0.5—0.8%v,环保污染很轻。

按照上述流程连续运行40天后,从二硫化物分离罐分离出液相二硫化物,回收速率平均10.5kg/h.

与实施例2比较,碱液与空气逆流,效果基本相同。

实施例4:

进料量为35t/h的液化气,从抽提塔下部进;液化气中总硫含量为670mg/m³,其中硫醇硫为648 mg/m³。

进料量为8t/h的碱液,从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为13.5%wt,硫醇钠浓度为1.8% (以硫计算),二硫化物浓度为780ppm (以硫计算),催化剂磺化酞氰钴浓

度160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后，液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为 $89\text{mg}/\text{m}^3$ ，其中硫醇硫为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

碱液从抽提塔底部出，经过循环跨线及压力控制调节阀，其中的6t/h经过碱液循环泵增压，直接去抽提塔。

其余2t/h碱液经过流量控制阀后，从下部进入到氧化塔。18 NM^3/h 的30%富氧空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为20 M^3 ，塔底部装有气体分布板，分布板的孔径为6.0mm。碱液在塔中氧化后，与尾气从塔顶出。进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中，氢氧化钠浓度为13.9%wt，硫醇钠浓度为1.4%，二硫化物浓度为2970ppm。

该部分碱液不需要换冷，与自循环碱液混合，经过循环泵升压后去抽提塔。进入抽提塔前的碱液，硫醇钠浓度为1.7%，二硫化物浓度为1380ppm

按照上述流程连续运行25天后，进入抽提塔前的碱液，硫醇钠浓度为1.7-1.9%，二硫化物浓度为1500-1600ppm。精制液化气中的总硫上升到110-150 mg/m^3 之间，产品质量开始卡边。

二硫化物分离罐中有液体二硫化物出现。氧化塔尾气中二硫化物浓度0.8—1.2%v，环保污染较轻。

按照上述流程连续运行25天后，从二硫化物分离罐分离出液相二硫化物，回收速率平均8.3kg/h。

与实施例2比较，气体分布器孔径大；效果再生碱液使用周期缩短。

实施例5：

进料量为35t/h的液化气，从抽提塔下部进；液化气中总硫含量为 $690\text{mg}/\text{m}^3$ ，其中硫醇硫为 $673\text{mg}/\text{m}^3$ 。

进料量为8t/h的碱液，从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为13.4%wt，硫醇钠浓度为1.8%（以硫计算），二硫化物浓度为790ppm（以硫计算），催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后，液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为 $63\text{mg}/\text{m}^3$ ，其中硫醇硫为 $8\text{mg}/\text{m}^3$ 。

碱液从抽提塔底部出，经过循环跨线及压力控制调节阀，其中的6t/h经过碱液循环泵增压，直接去抽提塔。

其余2t/h碱液经过流量控制阀后，从下部进入到氧化塔。约5.3 NM^3/h 的95%富氧空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为20 M^3 ，塔底部装有气体分布板，分布板的孔径为0.2mm。碱液在塔中氧化后，与尾气从塔顶出。进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中，氢氧化钠浓度为13.9%wt，硫醇钠浓度为0.8%，二硫化物浓度为1017ppm，

催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

该部分碱液不需要换冷，与自循环碱液混合，经过循环泵升压后去抽提塔。进入抽提塔前的碱液，硫醇钠浓度为1.55%，二硫化物浓度为1010ppm

按照上述流程连续运行4天后，进入抽提塔前的碱液，硫醇钠浓度为1.55-1.70%，二硫化物浓度为800-1200ppm。精制液化气中的总硫基本保持在60-100 mg/m³之间，满足产品质量要求。氧化塔尾气中二硫化物浓度0.5—0.7%v。

按照上述流程连续运行4天后，从二硫化物分离罐分离出液相二硫化物，回收速率平均12kg/h。

与实施例2比较,氧气浓度提高到95%,效果:再生碱液中的二硫化物浓度进一步降低,脱硫效果更好。

对照例:

进料量为35t/h的液化气，从抽提塔下部进；液化气中总硫含量为700mg/m³,其中硫醇硫为655 mg/m³。

进料量为8t/h的碱液，从抽提塔上部进。碱液中氢氧化钠浓度为13%wt，硫醇钠浓度为1.8%（以硫计算），二硫化物浓度为800ppm（以硫计算），催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。

在抽提塔中完成大部分硫醇的脱除后，液化气经过水洗出装置。液化气中总硫为80 mg/m³,其中硫醇硫为8 mg/m³。

碱液从抽提塔底部出，经过换热器升温到55—60℃，以8t/h的全流量从下部进入到氧化塔。约40NM³/h的空气也从氧化塔底部进入。氧化塔的体积为40 M³，塔内装有不锈钢规整填料。塔底部装有气体分布管，气体分布孔的孔径为12mm。碱液在塔中氧化后，与尾气从塔顶出。进入到二硫化物分离罐。从分离罐底部出的碱液中，氢氧化钠浓度为13.3%wt，硫醇钠浓度为1.6%，二硫化物浓度为3840ppm，催化剂磺化酞氰钴浓度160ppm。氧化塔尾气中二硫化物浓度6—11%v

该部分碱液经过换冷降温到35℃后，与自循环碱液混合，经过循环泵升压后去抽提塔。按照上述流程连续运行7天后，进入抽提塔前的碱液，硫醇钠浓度升高到1.96%，二硫化物浓度升高到3980ppm。精制液化气中的总硫基本上升到150-170 mg/m³之间，不能满足产品质量要求。需要用新碱液更换这部分再生碱液。

可见常规氧化工艺与实施例1对照,特征是采用空气加热和全氧化填料塔,但是再生碱液使用周期短。

实施例6:

在一个带桨叶式搅拌的500升反应釜中,加入实例3中分离出的二硫化物100公斤,在缓慢加入180公斤 20%的双氧水,搅拌下30分钟加热到55-60℃,反应2小时,得到41%左右的甲基磺酸水溶液。可作为初级化工原料使用。

使二硫化物生产甲基磺酸。

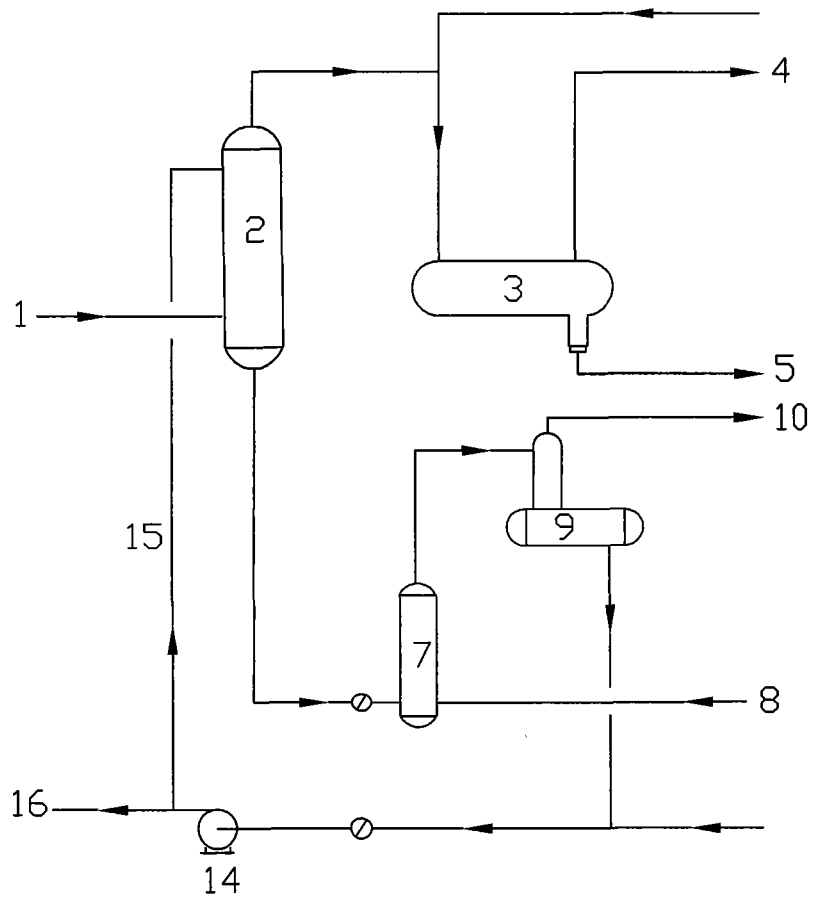


图1

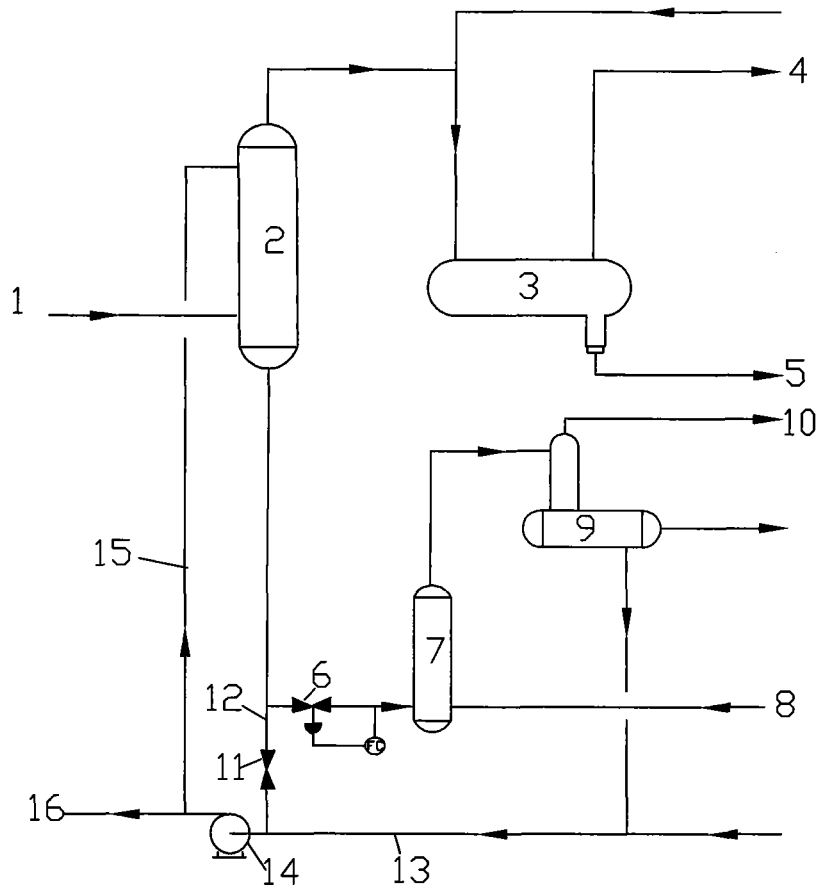


图2

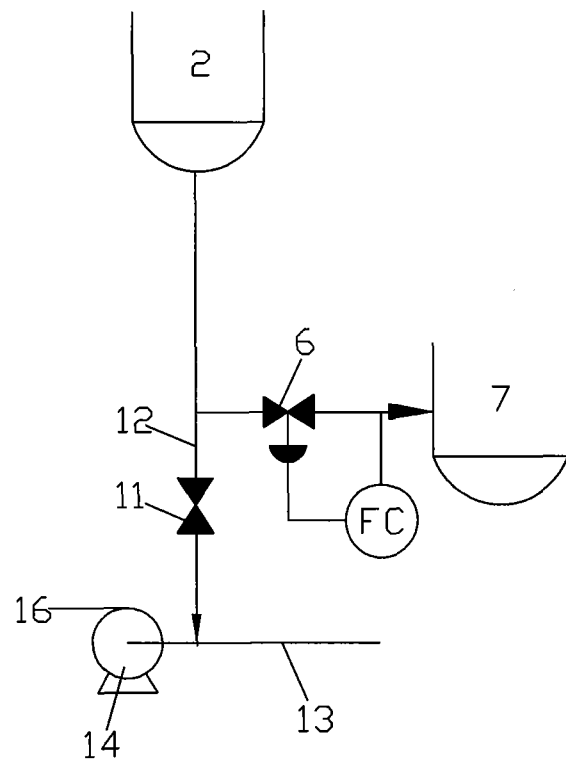


图3