

国外燃料油脱硫和硫黄回收

上海科学技术情报研究所

25.9.67

前 言

随着我国石油化工、电力、冶金等工业的迅速发展,燃料结构也正发生变化,从以煤为主逐步转向以油为主。我国是社会主义国家,我们的工作“一切从人民的利益出发”,我们发展工业的根本目的是为人民谋福利,在发展工业的同时,还必须注意环境保护,避免“三废”危害人民,这是我们发展工业的一个重要原则。为了配合我国工业生产的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”的教导,我们编译了《国外燃料油脱硫和硫黄回收》一书。本书重点阐述了燃料油气化脱硫、加氢脱硫和硫黄回收的各种方法,工艺路线比较和脱硫和硫黄回收催化剂的简况等,以供从事石油化工、电力、冶金等行业的同志们参考。

鉴于我们水平有限,错误之处,请批评指正。

上海科学技术情报研究所

21.2.6/07

国外燃料油脱硫和硫黄回收

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 3.75 字数: 93,000

1975年1月第1版 1975年1月第1次印刷

印数: 1—3,100

代号: 151634·219 定价: 0.50 元

(只限国内发行)

目 录

绪 言	(1)
一、燃料油的气化脱硫	(4)
1. 宇部式重质油气化脱硫法	(4)
2. ERE 重油裂解弹性焦化脱硫法	(5)
3. 燃料油化学活性流化床脱硫法	(9)
二、燃料油的加氢脱硫	(10)
1. 埃索马克斯法的燃料油加氢脱硫	(10)
(1) RCD-埃索马克斯法	(10)
(2) CRC RDS-埃索马克斯法	(12)
2. Gulf HDS 法残油加氢脱硫	(15)
3. H-Oil 法残油加氢脱硫	(18)
4. ESSO/Union 法重油加氢脱硫	(20)
5. I.F.P. 法残油加氢脱硫	(23)
6. BP 法残油加氢脱硫	(26)
7. 残油直接加氢脱硫催化剂	(28)
三、硫黄的回收	(39)
1. 回收技术的进展	(39)
(1) 气相氧化法	(39)
(2) 液相氧化法	(40)
(3) 分子筛吸附法	(42)
2. 现代克劳斯制硫法的技术和装置	(44)
(1) 工艺路线	(44)
(2) 主要流程的对比	(45)
(3) 装置问题	(49)
3. 提高硫黄收率的重要因素	(50)
(1) 催化剂	(50)
(2) 反应温度	(53)
(3) 硫化氢与二氧化硫比例控制	(54)
(4) 硫蒸气的脱除	(54)
4. 尾气处理	(54)

绪 言

石油是多种碳氢化合物的混合物,含有少量硫、氮、氧和金属等元素,这些微量成分都以有机化合物形式存在,原油精炼加工以后,则大部分转移到重油组分中去,且与重油中较大、较复杂的分子更牢固地结合着,所以随着脱硫的范围或深度的加深,则硫和这些微量成分就越难以除去,而且金属含量越高,硫亦越难除去,脱硫费用亦就越高。

在工业生产日益发展的今天,对于作为燃料油使用的重油的需用量也愈益增长,而经燃烧重油所产生的 SO_2 尾气既腐蚀了设备,而更主要的是造成了大气污染, SO_2 正是空气污染的主要原因。

由于二氧化硫(SO_2)较空气为重,聚积于大气的下层,易于造成严重的危害^[1]。在高浓度时,会刺激呼吸道粘膜,在高于 1ppm 时,会引起支气管痉挛和支气管发炎;当 SO_2 在潮湿空气中凝成酸雾的情况下,其刺激作用更为明显,这时会使眼睛、牙齿和消化功能引起紊乱。同样的作用也造成对各种动物的危害。

超越限度的二氧化硫对植物亦有严重影响,如造成植物叶子萎黄、叶绿素功能受到干扰、植物细胞受到侵蚀等。

二氧化硫对各种材料会造成严重的腐蚀,会使建筑材料如石灰石、大理石受到侵蚀。当建筑物的接缝受到二氧化硫侵蚀后,会使整个结构逐步遭受破坏。

二氧化硫还造成钢铁材料和设备的锈蚀,如高硫原油在精炼过程中放出的二氧化硫严重地腐蚀了设备,以含硫 1.5% 的原油为例,它对碳钢和铬钼合金钢的腐蚀速率如下:

腐蚀速率,微米/年	碳 钢	铬 5%、钼 0.5% 合金钢
260°C	28	24
315°C	100	52
371°C	128	73
426°C	112	52
482°C	18	5

使用含硫 3%、钒 0.01~0.05% 的重油时,燃烧过程中产生的二氧化硫,在 500~650°C 时有 1~5% 的 SO_2 转化成 SO_3 (三氧化硫),它在 150°C 以下与尾气中的水分化合成硫酸,腐蚀设备的钢铁表面,而在露点以下 30°C 时其腐蚀最为强烈。重油锅炉还会产生高温腐蚀,这取决于管子金属的温度、气体温度及燃料中夹杂物的性能。试验表明,气化重油锅炉的腐蚀情况与粉煤锅炉相似,运转 15000 小时后腐蚀深度为 10.0 微米,运转 10000 小时后,在中间过热器中的奥氏体不锈钢管中发现有许多裂缝,近金属表面处发现有硫化物存在^[2]。

仅有很少几个国家对整个国家的二氧化硫的危害情况作了系统估计或建立科学数据。

在美国,全国空气污染控制管理的经济影响研究组(The Division of Economic Effects Research of the National Air Pollution Control Administration)按下列项目,针对二氧化硫造成的危害进行全国性的研究: 1) 住宅情况; 2) 在工业、商业和公共建筑物中所用材料; 3) 植物生长。

虽然, 现有的一些数据仅是美国三分之一的城市地区的污染情况, 但是, 可作出下列最低的估计:

住宅方面损失	34 亿美元/年
农业损失	1 亿美元/年
商业和工业损失	5 亿美元/年
合计	40 亿美元/年

在荷兰的鹿特丹, 1962 年 12 月的长时间的灰雾期中(100 微克/米^3 二氧化硫), 死亡率增加 15%, 住院率和缺勤率也同样增长。

在捷克斯洛伐克, 在二氧化硫严重污染的各地区, 预计寿命缩短 4 年, 医疗部门耗费很大, 工时损失较高, 退职退休常常不得不提早; 从全国来说, 每年损失约 10 亿克朗(1.42 亿美元)。

在英国, 据估计, 每年所需更换的钢轨中, 约三分之一是由于空气污染所造成, 而大气污染中, 二氧化硫无疑起着显著的作用。

瑞典防腐协会估计, 对金属材料和非金属材料所造成的损失, 大致是相等的, 两者在 10 年中损失约 1 亿美元。

近年来大气污染问题已引起人们高度重视, 各国都制定了相应的防止大气污染的规定, 以日本为例, 由于日本是世界最大的石油输入国, 其消耗的大量石油, 90% 以上是来自中东的高硫原油, 硫分在燃烧之后形成二氧化硫进入大气造成严重的空气污染, 针对空气污染问题, 对排放入空气中的二氧化硫的浓度作了一些限制, 在 1969 年 4 月日本对八个指定区域(也称过密地带)规定重油的硫含量要在 1.7% (重量) 以下, 其后还制定了大气污染防治法, 指定区域扩大到日本 27 个地区(见表 1)^[3]。

表 1 大气污染防治法的指定地区

排出基准的地区区分	地 区
A 地区(地表浓度 0.03ppm)	东京, 横滨, 川崎, 四日市, 大阪、堺, 神户、尼崎五个地区。
B 地区(地表浓度 0.045ppm)	千叶, 富士, 名古屋, 大阪、岸和田, 仓敷, 北九州六个地区。
C 地区(地表浓度 0.05ppm)	室兰, 釜石, 日立, 川口, 新潟, 富山, 京都, 和歌山, 吴, 大竹, 宇部, 德山, 岩国, 新居滨, 大牟田, 延冈十六个地区。

根据环境基准确定防止大气污染的长期目标, 对于已处于高的污染状态的地区, 要一举改善是有困难的, 基本上是立足于低硫燃料的供给, 这就需要发展相应的脱硫技术。图 1 所示的比例是一大致的目标, 例如目前的污染浓度超过 0.20ppm 的企业, 经过努力要求三年内首先达到第一次目标, 先下降到 0.100ppm , 其后是 0.060ppm , 第三次目标值为 0.044ppm 。

为了达成长期目标, 必须继续给予指导, 根据环境基准, 积极进行燃料低硫化技术的开发, 确保低硫燃料的供给, 而排烟脱硫技术也是行之有效的技术, 是达成长期目标的前提。

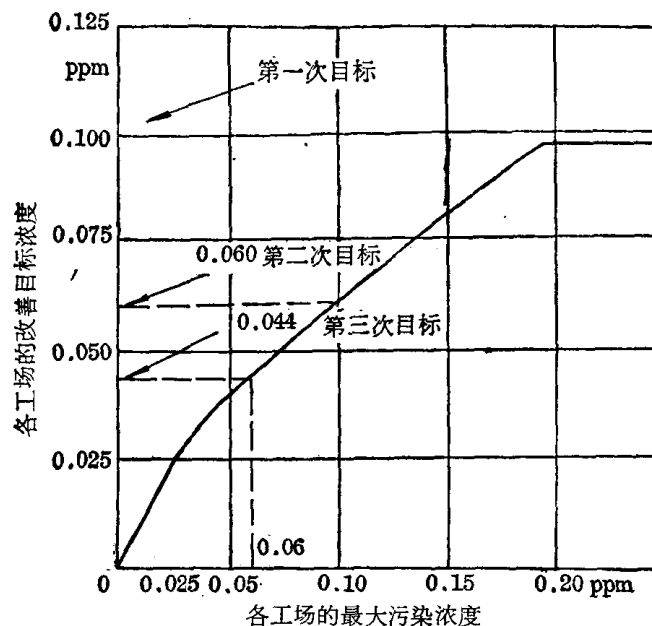


图1 改善目标浓度图

随着石油消费的增长,为了达到大气的清洁化,相应发展了一些脱硫技术,其一是从燃料油中脱硫;二是从燃烧尾气中脱硫即排烟脱硫;三是将燃料油气化成燃料气,再从气体中脱硫,此即是气化脱硫,大致上分成上述三类方法,对于不同的脱硫情况研究发展了各种方法。针对这些方法,就其实用化方面研究了(1)脱硫率(2)经济性(3)可靠性(4)副产物处理。

在上述脱硫过程中,一项重要的副产——即回收硫黄,它是基本化学工业的重要原料,广泛应用于国防、农药、化肥、化纤、橡胶、医药、硫化染料、以及其他化学工业生产上,随着这些工业的发展,硫黄的需要量亦不断增加。近年来,世界各国都十分重视从石油和天然气中回收硫黄,据统计1972年资本主义国家的硫黄总产量为3180万吨,其中1223万吨是回收硫黄,回收的最大来源即是油气工业^[4]。以日本为例,过去是以矿山硫为主,但自1967年10月出光兴产千叶炼油厂的重油脱硫装置建立以后,目前的元素硫,90%都是从重油中回收,矿山硫仅占10%。而且从石油中回收硫的潜力很大,回收的纯度也很高,达到99.5%以上,深受使用单位欢迎。

本文将侧重于重油加氢脱硫,气化脱硫和硫黄回收方面进行介绍,排烟脱硫则另有专辑介绍。

一、燃料油的气化脱硫

1. 宇部式重质油气化脱硫法^[5]

宇部兴产公司发展的高硫残油气化脱硫法起初是以制备低硫燃料气为目的工艺，其后进一步发展了联产轻质油工艺。

应用宇部工艺能使含硫3~4%的原料油脱硫至含硫0.02%的燃料气，其热值达6000~8000千卡/标米³。

宇部气化法的原理，将重油、沥青等高硫重质油用蒸汽、氧经部分燃烧而来气化，产生的气体，将内含的硫化氢和微量SO₂吸收以硫的形式加以回收，同时供给无硫的燃料气。图2为宇部法气化脱硫示意图。

图3是宇部法的简明流程图，气化炉的上部是用来冷却裂解气的急冷器，中部是裂解原料残油的普通裂解炉，下部是经洗涤塔分离的裂解副产重质油的高温裂解炉，气化炉由此三部分组成，各部皆采用固体粒子作流动介质的流动床。经洗涤塔分离的副产重质油与由旋风分离器供给的副产碳混合，再与蒸汽、氧同时供给强制循环流动床型的高温裂解炉，在1100~1200℃完全气化。裂解气与部分粒子同时进入上部普通裂解炉，使固体粒子流动

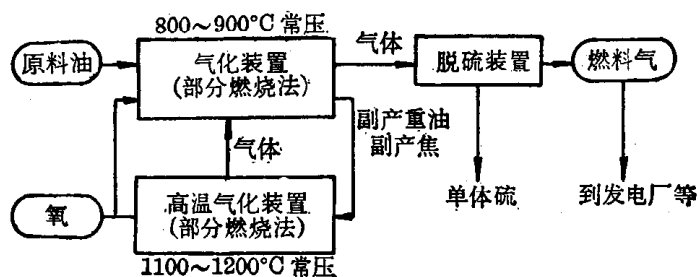


图2 宇部气化脱硫示意图

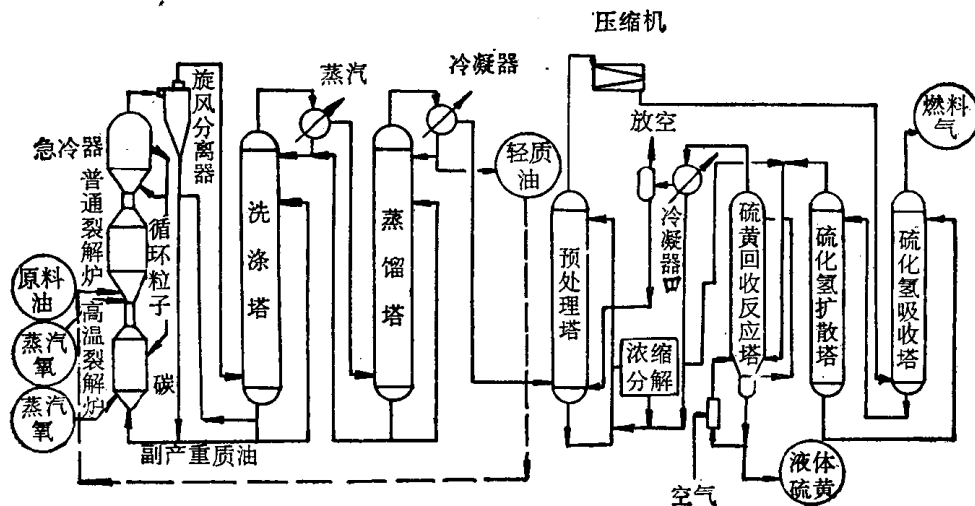


图3 宇部法简明流程图

化。原料油与蒸汽及氧同时进入普通裂解炉,在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 裂解。裂解气与部分粒子同时导入急冷器,从急冷器的底部侧面喷雾副产重质油而急冷,整个气化炉采用的流动介质是相同的无机氧化物的球形粒子。在急冷器中粒子表面的附着碳和重质物,与旋风分离器分出的碳和洗涤塔分出的重质油一起再循环进入高温裂解炉而气化。

经急冷的气体进入洗涤塔,脱除碳及固体粒子,再导入蒸馏塔,分离成气体、轻质油及重质油。轻质油可在裂解炉中循环,也能气化;如经加氢脱硫则易于脱硫而成低硫燃料油。

从蒸馏塔出来的气体含有 H_2S 气体和少量 SO_2 , 导入预处理塔,用氨脱除 SO_2 气体,然后加压送入 H_2S 吸收塔,用碳酸钾系水溶液除去 H_2S ,精制后作燃料气。其热值为 $6000\sim 8000$ 千卡/标米³。由 SO_2 气体吸收液解吸的 SO_2 和在 H_2S 扩散塔中扩散的 H_2S 气体导入硫黄回收反应塔,通过克劳斯反应回收硫黄。

如以含硫 3.5%, 350°C 馏出分达 20% (体积) 的卡夫奇常压残油为原料油,经过宇部法气化脱硫,脱硫率达 70~80%,生成的精制燃料气组分如表 2 所示。

表 2 精制燃料气的组成 (注: S 200ppm)

成 分	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_6	C_4H_8	C_5^+	CO	CO_2	O_2	N_2	H_2O
组成(体积%)	26.1	15.0	1.0	15.5	1.3	3.3	0.1	0.1	0.7	1.8	24.0	6.4	0.1	1.9	1.8

使用宇部气化法,对于 50 万瓩的发电厂中供给的燃料气其单价为 10 日元/ 10^4 千卡,在经济上足以与其他低硫燃料相比。其他超低硫燃料价格如下:

液化天然气	12 日元/ 10^4 千卡
液化石油气	10.5 日元/ 10^4 千卡
石脑油	11.5 日元/ 10^4 千卡。

由于宇部气化脱硫法的开发,还可带来如下经济效果:

(i) 能使高硫残油、高硫沥青等重质油作原料制备低硫无公害气体燃料,使资源充分利用。

(ii) 对于联合企业来说,如供给低硫燃料气体,对各分企业则可以不设置 SO_2 的处理装置,使整个联合企业有效地防止大气污染。

2. ERE 重油裂解弹性焦化脱硫法

ERE 公司发展的重油弹性焦化脱硫 (flexicoking) 工艺由流化床焦化、焦炭气化、GO-finishing 粗柴油加氢脱硫和焦炉气湿式脱硫组合起来的能使用减压残油制备低硫燃料油的方法。

使用弹性焦化脱硫法,以减压残油作进料的情况下,能使^[6]:

- (i) 进料的 98% 转换为气体和液体产品;
- (ii) 进料中所含的 99% 的金属分被浓缩于占进料重量的 2% 的排出焦中;
- (iii) 进料中 95% 的硫分被脱除并予以回收;
- (iv) 脱氮率高,在制备含硫 0.3% (重量) 的燃料油时,脱氮率达 80%,而制备含硫 0.1% (重量) 的燃料油时,脱氮率达 90%;特别是 50% 的减压残油的氮转化为元素氮进入焦炉气而除去。

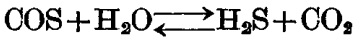
流化床焦化工序一方面是将难以脱硫的减压残油轻质化，另一方面则将减压残油中所含的会使脱硫催化剂失活的多量的钒、镍等金属浓集于排出焦中而使下一步的脱硫工艺易于进行。在焦化工序中产生的轻质化的粗柴油馏分与减压粗柴油混合进入 GO-fining 粗柴油加氢脱硫装置，制得含硫 0.1% 以下的超低硫燃料油。

焦化过程中产生的焦炭则送入气化炉，图 4 即为气化炉的反应机构^[7]。

还原层	(5) $C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	水煤气反应
	(4) $C + CO_2 \longrightarrow 2CO$	CO_2 还原反应
	(3) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	水煤气可逆反应
氧化层	(2) $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$	} 燃烧反应
	(1) $2C + O_2 \longrightarrow 2CO$	

图 4 气化炉的反应机构

在气化炉中焦炭通过上述五个反应，90% 的焦炭得以气化，焦炭中的硫分 95% 转化成 H_2S ，残余的转化成 COS， H_2S 与 COS 有如下平衡关系



H_2S 采用湿式氧化法脱除，而此法无法脱除 COS，由于流程中采用了加热器，加热器的运转温度较气化炉低，使上述平衡关系在加热器中明显偏向右方，加热器因而促进了焦炭的脱硫。

图 5 系科威特常压残油的弹性焦化脱硫过程的物料平衡的一个例子。这时焦炭气化率为 90%，轻油收率相当于常压残油的 74.4% (重量) 或 80.2% (体积)，脱硫燃料油含硫 0.1% (重量)，脱硫率达到 98%。从整个硫黄分布来看，GO-fining 粗柴油加氢脱硫脱除了常压残油中 65% 的硫；焦炉气脱硫则脱除了 17% 左右，从反应器出来的硫化氢及焦化石脑

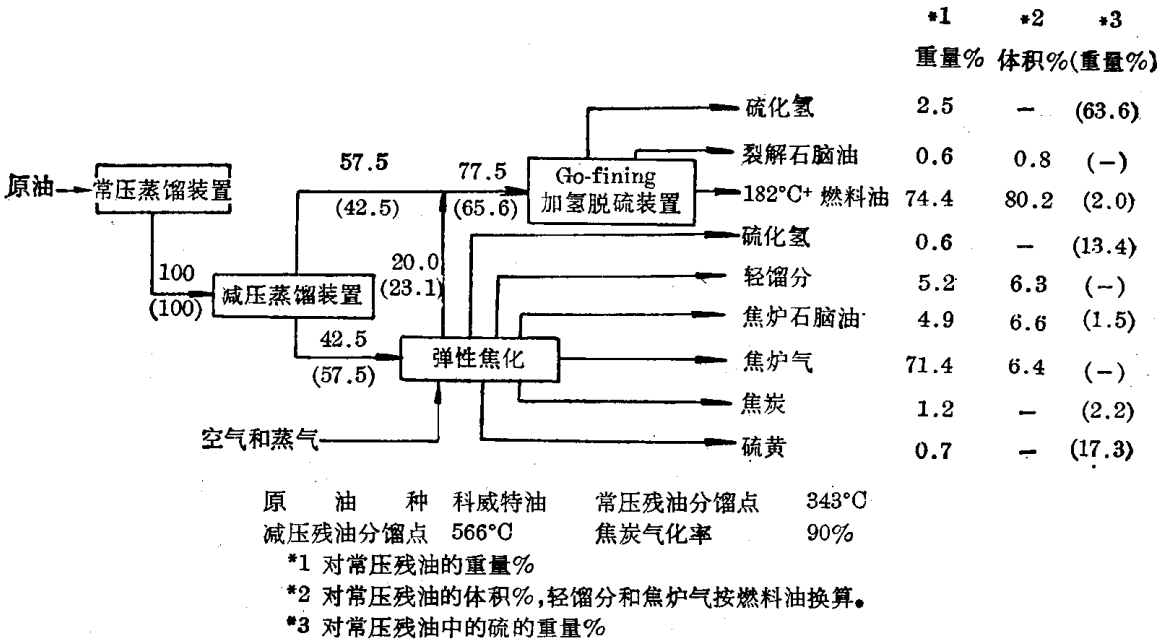


图 5 弹性焦化的物料平衡

表 3 弹性焦化生成物性状

原 料 油	科 威 特 减 压 残 油 (566°C 以上)	原 料 油	科 威 特 减 压 残 油 (566°C 以上)
焦炉馏出石脑油		氮, %(重量)	0.41
沸点范围, °C	C ₆ /182	粘度, SSU@98.9°C	80
比重, 15°/4°C	0.739	焦炉气	
硫 黄, %(重量)	1.09	组 成, 克分子%	
氮, %(重量)	0.004	CO	22
溴 值	130	CO ₂	8
焦炉馏出轻质粗柴油		H ₂	8
沸点范围, °C	182/343	C ₁	3
比重, 15°/4°C	0.881	N ₂	59
硫 黄, %(重量)	3.35	真发热量, 千卡/标米 ³	1010
氮, %(重量)	0.10	硫黄, 按燃料油换算, %(重量)	<0.2
粘 度, SSU@37.8°C	40	焦炭	
焦炉馏出重质粗柴油		硫 黄, %(重量)	1~3
沸点范围, °C	343/510-	镍, %(重量)	0.1
比重, 15°/4°C	0.988	钒, %(重量)	0.4
硫 黄, %(重量)	5.63		

减压残油在高温下进入反应器，在形成流化床的高温焦炭表面上裂解生成从气体到重质油和焦炭等种种物质，新生的焦炭在反应器顶部的旋风分离器中回收，而油蒸气则进入洗涤器，950°F 以上的高沸馏分则凝聚分离作循环油返回反应器，轻馏分则送到精馏塔，精馏塔则根据需要将其分馏成气体、石脑油和轻油等。



反应器内的焦炭从反应器下部取出送到加热器, 与从气化炉出来的气体和焦炭进行热交换, 一部分再循环到反应器, 补给反应器中的吸热的裂解反应的反应热。另一部分则送到气化炉, 吹入空气和水蒸汽经空气燃烧反应和水煤气反应, 在高温下气化, 生成的高温气体进入加热器底部, 加热其中的焦炭。气化炉的高温焦炭也在加热器中循环, 使加热器中焦炭温度升高。在气化炉中使反应器生成的焦炭的 90~95% 气化, 残余的未能气化的焦炭则排出系统之外。从加热器顶部出来的焦炉气经过热交换器回收热量, 再经过文丘里洗涤器脱除焦炭粉粒, 焦炉气紧接着进入 COS 转化炉, 使硫化羰基(COS)转化成 H_2S , 再送到气体脱硫装置。

焦炉气由于含有多量的 CO_2 , 所以它的脱硫宜于采用湿式氧化脱硫法。东京瓦斯的 TAKAHAX 法, 大阪瓦斯的 Fumaks 法, 英国的 North Western Gas Board 公司的 Stretford 法都是有良好的工业化运转经验的稳定的方法。通过吸收液吸收 H_2S , 加热再生取得高纯 H_2S , 再催化氧化 H_2S 而直接得到硫黄。

ERE 弹性焦化脱硫至今尚未工业化生产, 但本方法是具有长期工业化经验的流化床焦化与煤、焦气化方法的综合, 流化床焦化最初是在 1954 年工业化的, 目前有 4000~42000 桶/天的工业装置十座, 合计生产能力 15 万桶/天, 如表 4 所示; 而焦炭气化则已有四十年以上的工业化经验。所以 ERE flexicoking 弹性焦化脱硫工艺是可信赖的工艺方法, 其使用率平均为 91%, 且有两年以上的连续运转的实际经验。ERE 弹性焦化脱硫工艺第一座装置已在东亚石油的川崎制油所建造, 设计能力为 21000 桶/天, 预定 1975 年 1 月开车。而第二座装置则在名古屋制油所建设, 设计能力为 46000 桶/天。

表 4 流化床焦化的工业装置

石油精制公司	炼油厂	设计能力, 桶/天	起始运转时间
Exxon Co. U. S. A.	Billings, Mont.	3800	1954.12.
Petrofina Canada Ltd.	Montreal, Quebec	3800	1955.12.
Marathon Oil Co.	Detroit, Mich.	4000	1956.10.
Toscopetro Corp.	Bakersfield, Calif.	5000	1957. 4.
Phillips Petroleum Co.	Martinez, Calif.	42000	1957. 6.
Getty Oil Co.	Delaware City, Del.	42000	1957. 8.
Gulf Oil Corp.	Purvis, Miss.	4800	1957.12.
Pemex	Madero, Tamps	10000	1968. 2.
Imperial Oil Ltd.	Sarnia, Ontario	14000	1968. 4.
Exxon Co. U. S. A.	Benicia, Calif.	16000	1969. 4.

由于弹性焦化工艺中能降低有害金属量, 所以脱硫工艺不易受高金属含量的原料油的影响, 而且与常压残油直接脱硫相比, 脱硫要求越是苛刻则愈是利。

与重油气化脱硫相比, 弹性焦化的气化率小, 对常压残油而言, 约得到 85% (体积) 的液体生成物, 焦炉气可供工艺本身的燃料使用, 所以对高成本的重油气化比例低时, 其相对成本也较低。

对于建设一以中东科威特、卡夫奇等减压残油作进料的 10000~50000 桶/天的弹性焦化装置的建设费用在 1973 年为 2 亿~3 亿日元。其中不包括辅助设备费用。

而建设一套包括 GO-fining 装置, flexicoking 装置规模 680 万吨/年联合装置, 据估计, 需要投资为 9500 万美元。

3. 燃料油化学活性流化床脱硫法^[8]

美国埃索石油公司发展的一种燃料油气化脱硫方法，称为化学活性流化床 (CAFB) 脱硫法。

化学活性流化床反应器，其床层材料系直径为 1 毫米的石灰颗粒，图 7 系 CAFB 的简明流程图。

当高硫残油注入流化床，空气从气化室底部吹入，鼓泡通过流化床，燃料油经由高温石灰床的裂解、气化，并与空气反应，使温度保持在 850°C 。反应后，燃料油中所含的硫成硫化钙固定在石灰床上，脱硫燃料气通入燃烧器，在空气中完全燃烧。

为了保持流化床材料的脱硫效率，使连续流动的床层材料进入再生器，仅需简单地吹入空气，石灰粒子即可再生；再生器中产生的气体，二氧化硫浓度较高，可采用各种方法予以脱除。再生后的石灰仍循环回入气化器。

CAFB 法气化器的结构见图 8 所示，它采用一种新型结构，以使气化器、再生器和除尘器各流化床以及它们之间所有气体导管和固体导管的热损耗保持最小，它可按整块耐火砖的孔眼那样铸造而成。

到目前为止，此气化器运转已达 450 小时以上，结果极好。易于脱除全部的硫分，并能脱除燃料油中造成锅炉过热管道腐蚀的金属钒。在适宜条件下，包括石灰石消耗最低的情况下，可达到 90% 的脱硫率。CAFB 气化装置的中试装置于 1971 年建成，目前仍在试验阶段。

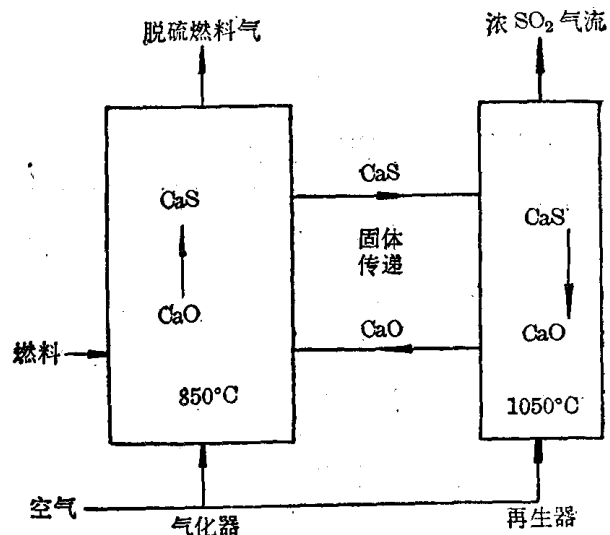


图 7 CAFB 法简略流程图

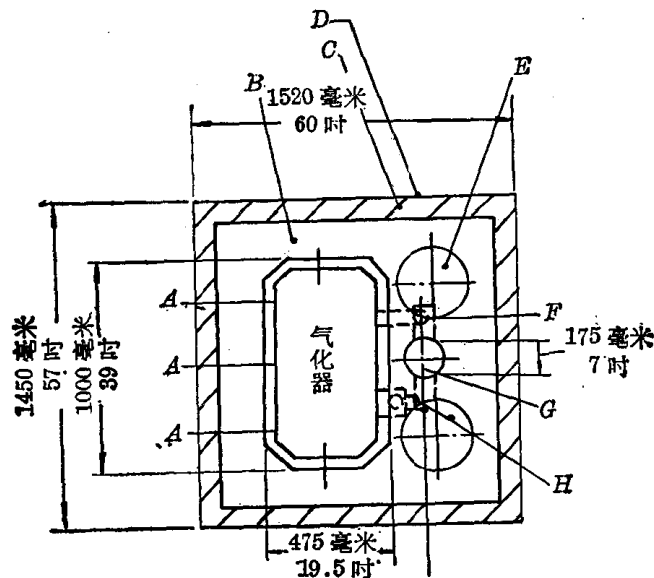


图 8 CAFB 气化器正视图

图注：A—燃料补充点 B—能铸造的耐火材料 C—绝热耐火材料 D—金属浇铸外壳
E—气化器的除尘器 F—气体脉冲 G—再生器 H—除尘器粉尘进入床输送管

二、燃料油的加氢脱硫

1. 埃索马克斯法的燃料油加氢脱硫

(1) RCD-埃索马克斯法

RCD-埃索马克斯法系环球油品公司发展的常压残油直接加氢脱硫技术，其第一套工业装置是1967年10月在日本出光兴产公司投入运转，其规模为40000桶/天，以含硫3.9~4.1%的科威特常压残油作为进料，主要产品为650°F以上的含硫1%（重量）的重质燃料油，工艺过程中产生的 H_2S 进一步转化成S予以回收，进料中的0.2%的氮则在工艺过程中转化为氨，以硫酸铵形式回收。工艺耗用的氢则由石脑油制氢装置供给，图9为RCD联合装置的示意流程图。

图10为出光兴产的RCD-埃索马克斯装置简略流程图^[9]，从该装置运转情况来看，证

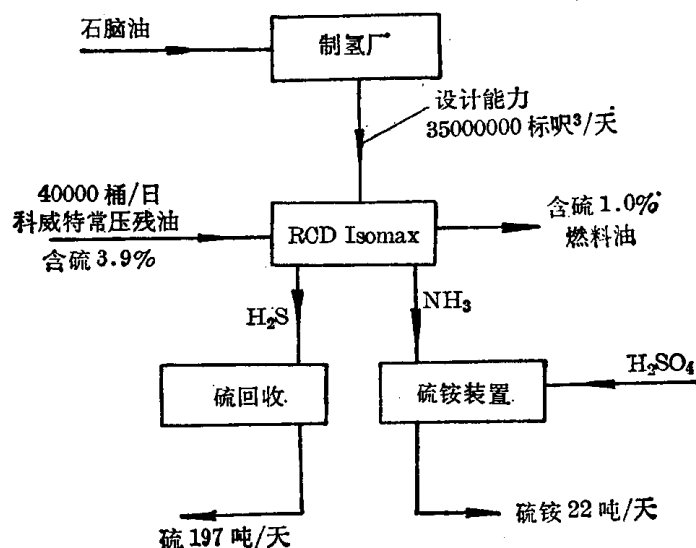


图9 RCD联合装置示意流程图^[10]

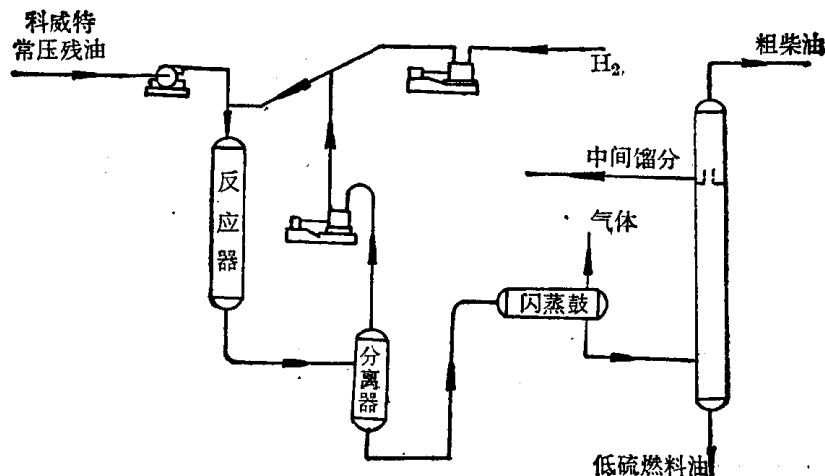


图10 出光兴产RCD-埃索马克斯简略流程图^[9]

表5 从出光兴产 RCD Isomax 装置上观察的数据

流动速度	桶/天	进料,液体体积%		
新鲜进料	40,095	100.0		
产 品				
重质燃料油(釜底)	37,700	94.1		
中间馏分(侧线馏分)	2,460	6.1		
未稳定化汽油	431	1.1		
	40,591	101.3		
耗 氢 量	830 标呎 ³ /桶*			
实 验 室 检 测	新 鲜 进 料	重 质 燃 料 油	中 间 馏 分	未 稳 定 化 汽 油
API 比重	16.2	22.1	36.8	57.0
馏 程, °F				
初馏点	493	537	365	124
5%		604	402	191
10%	639	639	413	205
50%	—	—	475	244
90%	—	—	527	285
终馏点			545	321
闪蒸点(Pensky Marten), °F		345	176	—
S, 重 量%	3.90	1.02	0.30	
总含 N 量, ppm	2020			
康氏残碳, %	9.0			
庚烷不溶物, %	2.24			
盐,磅/1000 桶	2.51			
总金属量, ppm	63			
钒	43			
镍	15			

* 包括排出气, 化学耗氢量约 600 标呎³/桶

表6 科威特常压残油的性能

(通常是在出光兴产 RCD Isomax 装置和 UOP 中试装置上加工的)

60°F 时的 API 值	15.5	康氏残碳, 重量%	8.18
60°F 时的比重	0.9626	Micor C, 重量%	84.41
恩氏馏分, °F		Micro H, 重量%	11.29
初馏点	560	Micro O, 重量%	1.83
5%	650	122°F 时的运动粘度, 厘沲	320
10%	740	210°F 时的运动粘度, 厘沲	34
30%	891	倾点, °F	40
50%	987	湿灰中的金属量	
70%	1048	Fe, 重量 ppm	11
%以上	70	V, 重量 ppm	52
总含 N 量, 重量%	0.22	原子形式存在的金属量	
庚烷不溶物, 重量%	2.44	吸附镍, 重量 ppm	13
S, 重量%	4.1		

实能达到预定的设计指标, 在 RCD-A 型催化剂上能连续运转达 6 个月以上, 在改进了的 RCD-B 型、RCD-C 型催化剂上能达到更长时期的运转。

表 5 和表 6 分别列示了出光兴产 RCD-埃索马克斯装置上的运转数据和科威特常压残油的性能数据。

随着脱硫技术的发展和燃料油的脱硫要求日益提高, 环球油品公司的 RCD-埃索马克斯技术又有新的进展, 提出一种修正的 RCD-埃索马克斯流程^[11], 它使常压残油深度脱硫时催化剂的积焦造成的失活降至非常低的水平, 而使金属淀积成为催化剂失活的主要因素。同时环球油品公司还发展了一系列的新的催化剂, 耐金属沉积性和耐积炭性能更为优良, RCD-5A 型催化剂即是一种具有很高的保留金属的能力、对金属淀积造成的失活有极高抵抗力的催化剂。这样采用 RCD-5A 型催化剂和修正的 RCD-埃索马克斯流程, 从科威特常压残油能生产含硫 0.3% (重量) 的燃料油, 而且从中间试验的运转数据预测运转寿命在一年以上。

RCD-埃索马克斯装置的建设费用, 按图 9 所示的联合装置的建设费用, 对于生产含硫 1.0% (重量) 的燃料油, 日产 50000 桶的装置, 需投资 2100 万美元; 如生产含硫 0.3% (重量) 的燃料油则需投资 3100 万美元。如按图 10 所示的典型的 RCD-埃索马克斯装置, 按美国海湾地区建设费用基准, 估计投资 970 万美元^[10]。

(2) CRC RDS 埃索马克斯法(契夫隆公司残油脱硫 Isomax 法)

馏出燃料油相对地容易在催化加氢情况下脱硫至含硫 1.0% (重量) 或更低的水平, 而非馏出油却相对地难于催化氢化脱硫, 这是因为硫与残油组分中较大、较复杂的分子更牢固的结合着, 并且是脱硫的范围或深度越深, 则硫变得越难以除去。

随着对改进空气质量的要求日益提高, 燃料油脱硫及从工厂和发电设备减少 SO_2 烟气和避免设备的腐蚀, 契夫隆研究公司对减少重油含硫量, 在研究有效的催化剂上取得了进展, 针对残油中微量金属和沥青烯的存在造成了脱硫的困难等问题进行了研究, 契夫隆的 RDS 埃索马克斯残油加氢脱硫法应用一个选择性催化剂, 能在中温中压下使重质燃料油脱硫, 此催化剂有良好的耐金属失活的能力且能长时期使用, 同时使用了分级催化床, 下图即为其简略流程图^[13]。

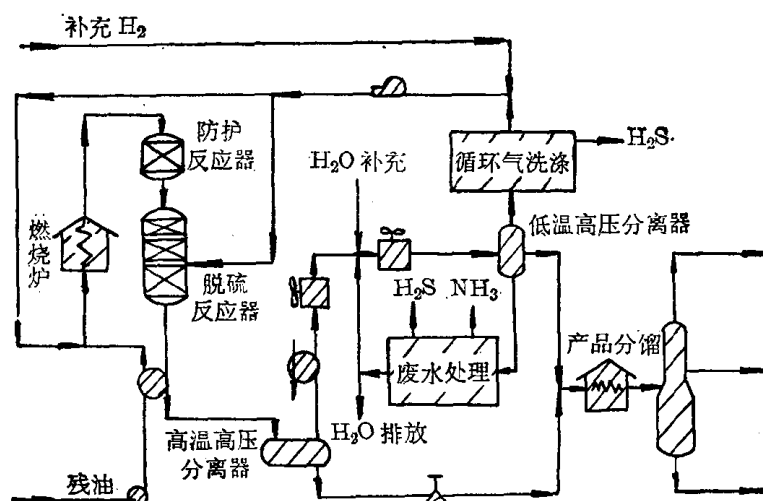


图 11 CRC RDS Isomax 法流程图^[13]

本流程,在主脱硫反应器前设置有防护反应器,可以除去大量的铁和其他杂质且不发生大的压力降,此设计平衡了脱金属反应和脱硫反应从而保证催化剂在主脱硫反应器可以正常操作的寿命,主反应器采用分级催化床反应器,把不同性能、活性的催化剂配置在催化反应器的不同高度上,以适应反应器中不同部位的不同的催化剂负荷和便于更换部分失活或沾污的催化剂。同时,由于铁和盐在催化剂的最初几呎沉积很快(见图 12)^[14],为此提出了改进的脱盐工艺和防腐方法,进料必须预先脱盐。图 13 是经过一年的中试装置的运转数据,运转进料是含硫 3% 的阿拉伯轻质残油,最终得到含硫 1.0% 的脱硫油。

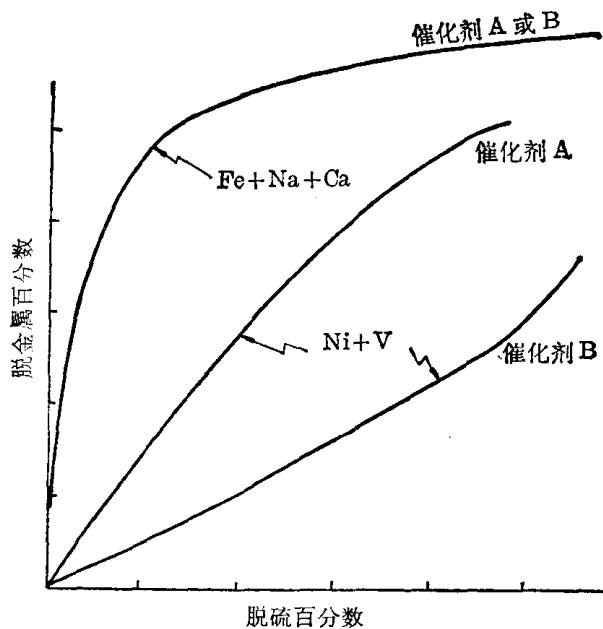


图 12 阿拉伯轻质残油脱硫作用中选择的脱金属作用^[14]

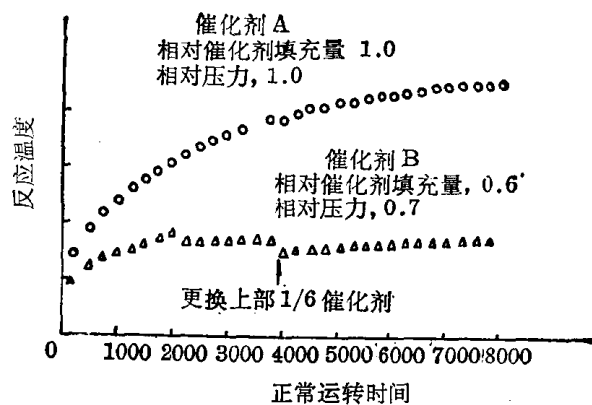


图 13 CRC 中试装置运转数据(阿拉伯轻质残油,脱硫油含硫 1.0%)^[13]

表 7、表 8 分别列示了典型的中东残油的性状和在 Richmond RDS 埃索马克斯装置上运转所得的数据。

CRC RDS 埃索马克斯流程的另一特点是氢耗量较低,运转中将阿拉伯轻质残油脱硫至含硫 1% 时,其耗氢量一般为 50 标呎³/磅硫,与轻油脱硫没有明显差别^[13]。(见图 14)。这表明采用高性能催化剂使脱硫反应能在较低温度进行,从而避免了重组分的氢化分解而降低了氢耗量。

图 15 表示 35000 桶/天的常压残油脱硫装置的成本曲线。表明 CRC RDS 埃索马克斯方法完全可比得上间接脱硫,并且能适用于广泛范围的低硫水平^[13]。能制造含硫 1.0% 以

表 7 典型的中东原油的残油性状

原 油	阿拉伯轻质油	科威特	阿拉伯中质油	阿拉伯重质油 (卡夫奇)	拉塔威	加什萨兰
比 重, °API	17.5	16.2	14.8	12.8	11.7	16.6
含 硫, %	2.9	3.8	4.0	4.3	4.9	2.5
沥青烯, %	3.7	5.9	7.5	11.4	13.4	7.0
镍+钒, ppm	38	60	51	102	98	203
沥青烯硫, %	0.3	0.4	0.6	1.0	1.0	