

合成石油技工讀本之二

七一五

常压鋇剂合成

石油六厂培訓办公室編



石油工业出版社



統一書号：T15037·502

合成石油技工讀本之二

常压鉍剂合成

石油六厂培訓办公室編

*

石油工业出版社出版（社址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第085號

石油工业出版社印刷厂印刷 内部發行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張2 1/4 * 43千字 * 印1—4,000册

1958年9月北京第1版第1次印刷

定价（10）0.32元

編者的話

在党的鼓足干劲，力爭上游，多快好省地建設社会主义总路綫的光輝照耀下，和天然石油和人造石油并举，中央工業与地方工業并举，大中小企業并举，土洋并举，全民办石油，石油工業遍地开花的方針指导下，在全国各地揭开了石油工業发展史上新的一頁，年輕的石油工業象雨后春笋一样佈滿了全国各个角落。

为了满足石油工業遍地开花的需要，我厂將在短時間內給新建兄弟厂矿培訓出一批技工，因此石油六厂培訓办公室全体同志在党的領導、支持与关怀下，編制了六本小冊子，作为培訓教材。这六本書包括：水煤气制造、常压鈷剂合成、中压鉄剂合成、鈷催化劑、鈷剂还原及合成油品加工。本書內容淺显，除介紹有关工業知識外，着重操作。凡具初中文化水平的工人都可閱讀本書。

由于我們水平限制和經驗不足，再加上時間的仓促錯誤与不全面的地方是难免的。因此，希望讀者提出宝貴意見，以便修改。

最后向帮助我們审查的全体同志致謝。

石油六厂培訓办公室

58年8月15日

目 录

編者的話

第一章 緒 論	1
一、石油的来源和用途	1
二、合成石油概況	2
三、常压鈷剂合成簡述	2
第二章 煤气的脫硫	4
第一节 一般敘述	4
一、为什么要脫硫	4
二、煤气中硫化物的来源和脫硫方法的分类	5
第二节 无机脫硫	6
一、脫硫剂	7
二、脫硫、再生原理及影响因素	8
三、流程、設備和操作条件	13
四、操作敘述	16
第三节 活性炭脫凝縮物	18
第四节 有机脫硫	21
一、脫硫原理及影响脫硫的因素	22
二、有机脫硫流程、設備及操作条件	24
三、操作敘述	28
四、有机脫硫剂的制造	29
第五节 碑碱法脫硫介紹	30
第三章 合 成	34
一、合成反应的簡單理論	35
二、流程、設備及操作指标	41

三、操作敘述	44
四、再生原理及操作	47
第四章 凝 吸	51
第一节 凝 縮	51
一、凝縮原理	51
二、流程、設備和操作条件	52
三、操作敘述	55
第二节 吸 着	56
一、吸着机理和影响吸着因素	56
二、流程、設備和操作条件	59
三、操作敘述	63
第五章 有关的几項計算方法	67

第一章 緒 論

一、石油的来源和用途

石油分天然油和人造油二种，天然油是直接由地下开采出来的，它只需經過予处理(脫鹽、脫水……)，就可送往煉油厂进行物理及化学加工，制取各种产品如汽油、煤油、柴油、燃料油和各种潤滑油等。人造石油是將煤或油母頁岩經過化学加工取得原油，再进行提煉制取各种产品。人造石油按加工方法的不同可分为：

1) 干餾：煤和頁岩的低溫干餾，將其中含有的油提出来。

2) 合成：將煤經過造气裝置造成煤气，除去其中有害物質，然后进入合成反应器，在反应器內，煤气中的 CO 和 H_2 在催化剂的作用下生成碳氫化合物，再送往回收工段將产品收回。

除此以外，高溫煉焦所得焦油副产品，松脂也可提煉石油。

石油的用途非常广，目前广泛被提煉成汽油、煤油、柴油、潤滑油、溶剂油、臘……做为发动机燃料、机器的潤滑剂、化学工業用的溶剂……随着工業的发展，石油除用做燃料外还将大量地为化学工業提供原料。石油可用来生产各种各样的化学产品，如苯、甲苯、萘、吡啶、醇、醚、絕緣材料、人造橡膠、人造纖維、塑料、染料……，这些化学产

品广泛的用于化学工业、国防工业、电器工业和医药上。

二、合成石油概况

合成石油工业在党的领导和关怀下很快的恢复和发展起来，特别是在建设时期总路线提出后，合成石油得到更快的发展，到目前为止已兴建的合成厂达 20 多个。从已兴建的合成厂来看，有下列二种类型。

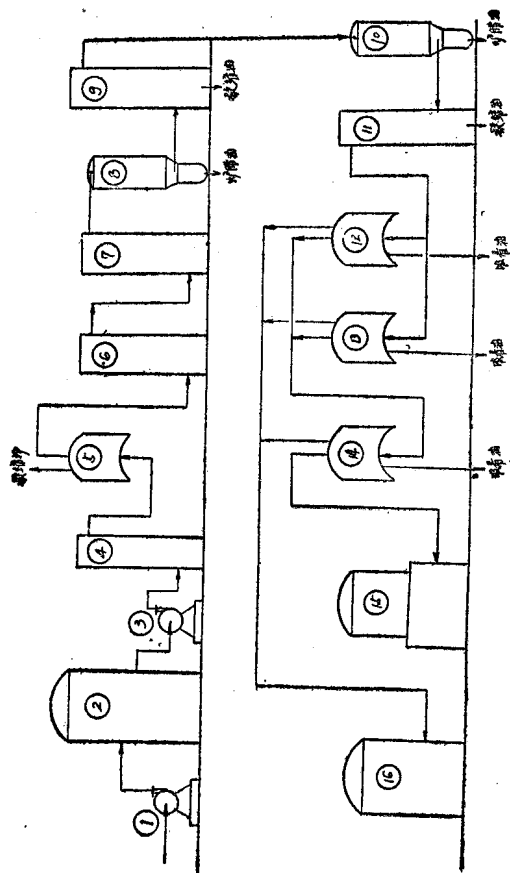
1. 常压钴剂：在常压下原料煤气经过钴触媒进行合成反应，生成的碳氢化合物经回收装置取得合成油，此法所制取的油成本较高、投资费用大，且钴原料要进口，故发展受着一定限制。

2. 中压铁剂：是新型的合成法之一。在中压下采用经过处理的铁粉做触媒，煤气在悬浮状的触媒床层内反应，生成的碳氢化合物送往回收工段。此法所得的油成本低，投资费用小，且我国铁矿蕴藏丰富，因此铁剂的发展前途是很大的。目前还处于中型厂试验阶段，技术还未完全掌握，等试车成功后，发展前途将更远大。

三、常压钴剂合成简述

常压钴剂合成厂的心脏是合成车间。煤气车间、钴剂车间为合成车间生产质量合乎要求的煤气和钴剂。煤气在合成炉内借助钴触媒的作用生成合成油。所得合成油送往精油车间加工成各种产品。还原车间生产 H_2 和 CO_2 作为钴剂再生及装取合成炉保护钴剂之用，并把钴剂车间生产的钴剂还原后再送往合成车间使用。

合成车间分为三个工段。从煤气车间来的煤气先经脱硫



1. 一段发动机 2. 二段变速器 3. 二段车架 4. 二段车轮
 5. 二段车架 6. 二段变速器 7. 二段车架 8. 二段车轮
 9. 二段车架 10. 二段变速器 11. 二段车架 12. 二段车轮
 13. 二段车架 14. 二段变速器 15. 二段车架 16. 二段车轮

图1 合成车间示意图

工段除去无机硫、有机硫和凝縮物后，送至合成工段。在合成工段煤气在鈷触煤的作用下生成碳氢化合物，送往凝吸工段，在这儿煤气中的碳氢化合物一部分被水直接凝下来，一部分被活性炭吸附下来。被凝和吸附的油分离出来后就是合成車間的产品，送精油車間去加工。未被凝和吸附的煤气还含有相当量的有效成分(CO 和 H_2)，为了充分利用原料，工業上將它再送至合成爐內进行反应，称之为二段合成，二段合成煤气中的碳氢化合物，經過凝縮和吸附也被回收下来，做为合成車間产品的一部分。仍未被凝和吸附的煤气有效成分含量已不太多，再度返回合成的經濟价值不大，所以直接送至殘气罐，做燃料煤气使用。

第二章 煤气的脫硫

第一节 一般敘述

一、为什么要脫硫

在我国社会主义工業化的同时，造气工業迅速的发展起来，煤气的使用被提到相当重要的地位。

煤气在工業和民用上有着广泛的用途，它是化学工業有價值的原料和燃料，合成石油就是采用它做原料。但是在煤气中含有一定量的硫化物，硫化物对設備有腐蝕作用，更严重的是对合成反应的接触剂有影响，它使接触剂中毒，活性降低，严重时能使反应完全停止。因此在煤气进行合成反应

以前必須除去其中的硫化物。

二、煤气中硫化物的来源和脫硫方法的分类

造气的原料是煤，煤中含有一定数量的硫化鉄、硫化亞鉄及有机硫化物。在造气过程中这些硫化物发生不同的分解作用，逸散到煤气中。

根据資料，煤中的硫有 42—60% 留存于焦炭中，其余的硫則轉入揮发产品中。煤气中含硫化合物的多少和煤中含硫量的多少有关，下面是发生爐煤气的組成：

名称	H ₂ S	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
体积%	0.3	0.2	37.0	59.0	0.5	5.5

即相当于煤气中含 H₂S 3.9克/米³ 料氣

煤气中的硫化物分：

1. 无机硫：以 H₂S 状态存在，它佔整个含硫量的 94—97%。

2. 有机硫：有机硫的种类繁多一般以下列各形式存在：二硫化碳(CS₂)、硫氧化碳(COS)、硫醇(RSH)、硫醚(RSR)、硫氰化烴(RCNS)、和噻吩(C₄H₄S)。它們总量佔整个含硫量的 3—6%，其中 86% 为 CS₂。

脫硫是用物理及化学方法除去煤气中的硫化物，使煤气中含硫量达到工業上的标准(合成液体燃料要求脫硫后的煤气含硫量在 0.2克/100 标米³ 原料爐氣以下)。被脫除的硫化物可用来回收硫磺、生产硫铵、硫酸等化学产品。

目前世界上采用的脫硫方法很多，他們大体可以按以下方法分类：

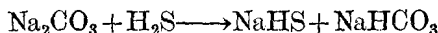
1. 按脫硫剂的形态分：

1) 干法脫硫: 用固体物質与硫化物进行反应脫硫, 如活性炭法、氫氧化鉄法。

2) 湿法脫硫: 用某种物質的溶液吸收硫化物进行脫硫, 如砷碱法、酚鈉法、甲醇法。

2. 按脫硫的反应种类分:

1) 化学反应



2) 物理吸收: 有吸收过程的脫硫方法如甲醇吸收。

3. 按硫的析出形式分:

1) 析出 H_2S : 如碱液脫硫。

2) 析出硫磺: 如氫氧化鉄法。

3) 硫化氫在脫硫过程中氧化成 SO_2 及 SO_3 。

我厂脫硫工段可分为三部分:

1. 无机脫硫: 是氫氧化鉄法脫硫, 除去煤气中的硫化氫。

2. 吸附法除凝縮物: 用活性炭吸附凝縮物, 以提高有机脫硫效率, 在吸附凝縮物的同时还吸附一部分有机硫化物。

3. 有机脫硫: 用氫氧化鉄——碳酸鈉法除去煤气中的有机硫化物, 使煤气中的含硫量达到要求。

下面分別对每部分加以敘述:

第二节 无机脫硫

本厂无机脫硫方法是干法脫硫之一种——氫氧化鉄法, 此法已流行很久, 直到現在仍广泛被采用着, 它的特点是:

1. 除取換脫硫劑外(取換時間很長),其操作方法要算是所有脫硫方法中最簡單的。

2. 脫硫效率高達 99% 以上。

3. 回收硫磺後脫硫劑不能再使用。

4. 耗費鋼材多,裝置佔據面積大。

5. 不適用於含 H_2S 在 0.5% 以上的煤氣

一、脫硫劑

氫氧化鐵法實際上是利用含有 $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ 的鐵礦及工業上煉鋁殘渣進行脫硫的,如赤鐵礦(Fe_2O_3)、褐鐵礦($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$)、沼鐵礦($Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$)等,經一定的加工後就可成為無機脫硫劑。

本廠所用的脫硫劑是來自朝鮮的黃土,經混合製備即成。目前脫硫劑的組成是:

含 Fe_2O_3 不小於 55%

黃土: $CaO:Na_2CO_3$:鋸末 = 100:3:5:10

其中前三者是重量比例,鋸末是體積比例。

含水量: 25—28%

脫硫劑性能的好壞和下列因素有關:

1. 活性氧化鐵含量: 含量越高越好。氧化鐵量增加可提高效率,處理硫磺量高,降低了廢脫硫劑硫磺回收的成本,同時還使生產時間延長,減少了換塔次數。在規格上規定脫硫劑的氧化鐵含量大於 55%。

2. 松度越高越好: 氣體與固體的接觸反應主要是在固體表面(以內表面為主)松度高則反應過程的接觸面增大,從而使反應速度加快,提高了脫硫效率。

為了達到這一目的,一般在黃土內加入一定量的鋸末,

鋸末的加入可使脫硫剂的疏松性增加，同时还增加了脫硫剂对水的浸透力，减少局部过湿和干固现象，从而避免了煤气在塔内短路，增强了脫硫效率。鋸末的加入量应控制在 10% (体积) 左右，根据資料和試驗，过多的鋸末会降低脫硫剂的使用期限。

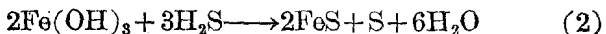
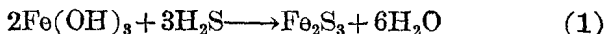
3. 脫硫剂中应含有一定量的水分，水分的多少对脫硫反应有很大影响，一般脫硫剂水分含量控制在 25—28%。

4. 不含比較松軟的顆粒：它的好处是增加了接触面和保持了脫硫剂的湿度均匀，无机脫硫剂要求是粉狀的。

5. 脫硫剂的 pH 值：应維持在 8—9 的弱碱性状态，脫硫剂呈弱碱性对脫硫反应的进行有很大关系。加入碱性物質可保持脫硫剂呈碱性，加入的碱性物質有碳酸鈉和石灰。

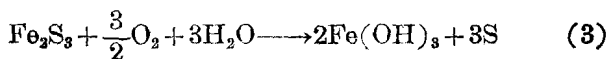
二、脫硫、再生原理及影响因素

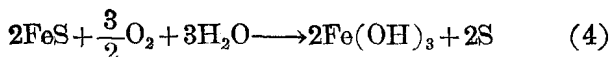
无机脫硫是脫除煤气中的 H_2S 。煤气中的 H_2S 与脫硫剂中的氫氧化鉄的反应为：



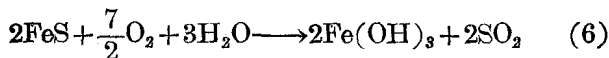
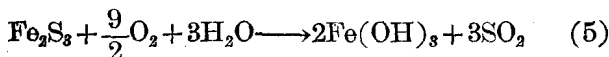
第(1)式在碱性中进行，第(2)式在中性或弱酸性中进行。第(1)式在再生后容易生成氫氧化鉄，而第(2)中的硫化鉄在温度不高时与游离硫結合成二硫化鉄(FeS_2)，不能被再生成氫氧化鉄，使脫硫剂失去作用。

脫硫剂的再生按下列反应进行：





当反应剧烈时則生成二氧化硫(SO_2)。



脫硫及再生反应主要是(1)和(3)式，兩式都是放热反应，放出的热各为 5 和 48 千卡/公斤原子硫。

影响脫硫的因素：

从上面的敘述結果中知道，脫硫結果的好坏和很多因素有关，为了使脫硫操作控制的好，首先需要了解这些因素。

1. 温度：上面提到脫硫是一放热反应，在脫硫反应进行时所放出的热量必然使塔温升高，温度升高使脫硫結果恶化。实验发现吸收硫化氢已达饱和的脫硫剂，脫硫时温度稍有提高馬上就出現出口 H_2S 大于入口 H_2S 的“放硫”现象，例如：

温度为 43°C 时：入口 H_2S 0 克/100 米³

出口 H_2S 1.4 克/100 米³

温度升至 95°C 时：入口 H_2S 0 克/100 米³

出口 H_2S 288 克/100 米³

在脫硫塔內，由于湿度、阻力等方面的影响，必然会造成某些部分的脫硫剂接近于饱和，而另外的部分吸收硫量极低。因此为了保证前一部分不“放硫”，就应維持較低温度，据資料介紹 $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ 的反应在 45°C 以上的温度下进行，是符合上述試驗的結果的(对吸硫

接近于饱和的无机脱硫剂而言)。因此在操作中应控制脱硫温度在 $20-35^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 温度的控制可采用塔内和煤气总管路喷水的办法, 水的喷入有下列几点作用:

- 1) 降低塔温对脱硫结果有利;
- 2) 保持脱硫剂的温度。

水的作用很大, 但要使它起上述作用, 水分必须喷的均匀, 最好是喷成雾状, 这样可保持各处脱硫剂的湿度相同。这和喷水的设备、方法和技术有关。

2. 硫化氢的浓度: 在脱硫过程中随着硫化氢含量的增加脱硫效率也上升, 这是因为反应速度和 H_2S 浓度成正比关系。 H_2S 含量越高, 愈对反应进行有利, 所以表现的效率也高, 从下列结果也可以看出二者的关系:

以直径 12 毫米的球状脱硫剂, 在 25°C 时通入气流为 0.5 立升/分的不同浓度的硫化氢, 经 5 分钟后结果如表所示:

H_2S 浓度克/米 ³	0.47	3.46	4.58	7.25	18.95	32.24
吸收 H_2S 量毫克	0.544	3.92	5.27	8.45	21.5	37.2

从表上可以看出, H_2S 浓度越高吸收 H_2S 量也越高。

3. 流速: 流体流速的大小说明气体和脱硫剂接触时间的长短, 在设备和脱硫剂量一定的情况下流速大就表示气体和脱硫剂接触时间短, 不利于反应的进行, 使脱硫效率下降, 流速小虽脱硫效率好, 但需要庞大的设备, 在经济上不合理。流量的大小对脱硫剂所吸收的硫量是不变的, 从以下试验可以看出。

以直径 12 毫米的球状脱硫剂, 通以 3.58 克/米³ 浓度的硫化氢, 在不同的流速下饱和二分钟, 其结果如表所示。从

結果上說明以氫氧化鐵吸收硫化氫的量和氣流速度沒有關係，但通入的总量是不等的，因此出口氣體中硫化氫量也不等，流速大的出口含有的硫化氫多，效率下降。

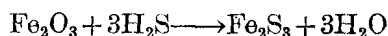
氣流速度	立升/分	吸收 H_2S 量 (毫克)	出口含 H_2S 量 毫克/立升
	0.5	1.63	1.95
	1.0	1.64	2.76
	1.5	1.61	3.04
	2.0	1.63	3.17
	2.5	1.62	3.26
	3.0	1.62	3.31

在實際操作中改變氣體流速的辦法較少，因為設備尺寸固定，原料煤氣量也固定，所以通過單個塔的气流速度也固定。但它還是可用改變塔的組合方法來改變，二個塔并聯比二個塔串聯流速就降低一半。在操作時比較合適的流程是二個塔并聯再和一個塔串聯。合適的流速是在設計時確定，設計時所用的空速為 $20 \text{ 米}^3/\text{小時}/\text{米}^3$ 脫硫劑。

4. 水的作用：水是脫硫劑的濕度，它對脫硫的效率有着很大的影響，例如：

(1) 對脫硫效率的影響：由於黃土的化學組成和物理性質的不同，脫硫效率和濕度關係不可能完全一樣。但對脫硫效率來說總會有一最適當的範圍，在這個範圍內脫硫效率是最高的，因此水分的維持要根據所採用的黃土進行試驗，以求得合理的濕度。從濕度的二個極端情況看。

1) 無水脫硫劑：對完全乾燥的黃土，其反應：



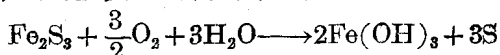
是在 60—70°C 进行的，而操作的气流温度为 20—35°C 所以不起脱硫作用。

2) 湿度过高：据用黄土的悬濁体进行脱硫的结果未发现有硫化铁生成(也就是不起脱硫反应)仅通純硫化氢后才有脱硫反应出现，这说明湿度高于一定程度后，反应便停止了，因此維持最高效率下的湿度是很重要的。高于或低于这个湿度，則会使效率下降，甚至使反应停止，一般維持的湿度范围在 25—30% 之間。

根据我厂操作經驗，在現在采用的脱硫剂中維持 25—28% 的水分。

2) 維持脱硫剂的碱性：当无水时黄土与碱性物質(CaO 和 Na_2CO_3) 仅为混合状态，不可能接触的很紧密，而且一般在脱硫剂混合时也不能保証碱性物与黄土混合的绝对均匀。因此必須通过水將碱性物質溶解后帶至黄土周圍，而使碱性均匀，否則將由于有非碱性脱硫剂的存在，产生不可再生的二硫化铁(FeS_2)，这将使脱硫剂的活性被破坏使用率下降。

3) 补足再生反应所需的水量：



水的加入可保証再生过程中生成氢氧化铁，这样相应的提高了脱硫效率。

4) 散热作用：在再生阶段，由于大量的放热，在无水的情况下使脱硫剂温度升高，并使再生反应猛烈的进行，甚至引起二氧化硫的生成，二氧化硫呈酸性，將中和脱硫剂中的碱，而縮短了脱硫剂的寿命。更严重的是脱硫剂在此高温下，一旦投入生产就会造成严重的“放硫”現象。水分的加入可降低脱硫剂的温度。