

化肥催化剂译文集

HUAFEI CUIHUAJI YIWEN JI

脱 硫 专 辑

陕西省化学肥料工业研究所译

石油化学工业出版社

化肥催化剂译文集

——脱 硫 专 辑——

陕西省化学肥料工业研究所 译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书收集了国外期刊、专利上有关天然气、炼厂气、石油伴生气、石脑油、石油原油、馏分油、渣油等的脱硫催化剂的文献共十篇。书中介绍了上述用作合成氨原料的气体烃和液体烃的脱硫催化剂的催化作用原理、生产工艺过程以及各种脱硫催化剂的制造方法等。全书由陕西省化学肥料工业研究所编译。其中《加氢脱硫》一文系西北大学有机催化教研室译。

本书可供合成氨厂、炼油厂、油田、天然气井等单位从事设计、科研、生产的技术人员阅读和高、中等院校师生参考。

化 肥 催 化 剂 译 文 集

——脱 硫 专 辑——

陕西省化学肥料工业研究所 译

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$

印张 $5 \frac{3}{4}$

字数 140 千字

印数 1—7,900

1976 年 4 月第 1 版

1976 年 4 月第 1 次印刷

书号 15063·化 55

定价 0.53 元

毛主席语录

凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

目 录

合成原料气的预处理	J. Y. Linvingston	(1)
加氢脱硫	S. G. Schuman, H. Shalit	(8)
催化加氢脱硫反应及催化剂	栗田 学	(76)
渣油直接加氢脱硫催化剂	井口 允生	(108)
氧化铝催化剂载体的制造	J. D. Colgan 等	(124)
氧化锌-氧化铜脱硫剂低温脱除天然气中的 硫化合物	E. H. Харьковская 等	(136)
在氢参与下用氧化锌脱硫剂脱除天然气中的 硫化合物	E. H. Харьковская 等	(143)
工业气体的脱硫	Haldor F. A. Topsøe	(148)
合成混合气的脱硫	Michel Senes	(156)
脱除气体中硫化合物的方法	William R. Gutmann 等	(162)

合成原料气的预处理

J. Y. Linvingston

几乎所有适宜蒸汽转化过程的原料的硫都可以脱除至所要求的水平。一个合适的脱硫系统的复杂程度和费用往往随原料的种类、工厂的规模和类型以及原料所含硫化化合物的种类和浓度而异。在某一已知条件下，最适宜的脱硫系统的类型则由后工段所需要保护的催化剂来决定。

天 然 气

美国管道输送的天然气（简称管道天然气）的主要组分为甲烷和5~10克分子（%）的乙烷，另有低于1%的 C_3 以上烃；硫含量通常低于10 ppm（体积），且不含硫化氢。活性炭用于这种天然气的脱硫是很合适的。在只有痕迹量的、会降低活性炭的吸附能力的重烃时，活性炭比较容易吸附硫化化合物。

活性炭系统的设计，是以单位体积能处理的气体体积为计算基础。活性炭通常的设计吸附能力小于100,000呎³气体/呎³活性炭；用铁处理的为100,000呎³气体/呎³活性炭；用铜处理过的可高达200,000呎³气体/呎³活性炭。这些设计的最大值仅适用于含硫醇小于12 ppm（体积）、硫化氢小于3 ppm（体积）和 C_5 以上烃小于0.5克分子（%）的天然气。当气体中所含杂质超过这些设计极限时，只要减低设计能力，仍然可以采用活性炭，但其效果和总效率会降低。硫化氢只能看作气体而不能看作蒸气，它在活性炭上的吸附量是极其有限的。有机硫（除硫醇外）诸如硫醚、二硫化物和噻吩也能用活性炭除去，但吸附能力较小。在一个工厂中，用铜处理过的高能活性炭脱除高达3 ppm的二甲基硫化合物时，吸附能力为100,000；在另一个工厂里，用

同样的活性炭脱除大于 1 ppm 的噻吩时，吸附能力大致相同。

活性炭系统通常由二个相同而又分开的床层组成。每个床层的尺寸由循环周期的长短（对每个床层言可以从 3 天到 14 天）决

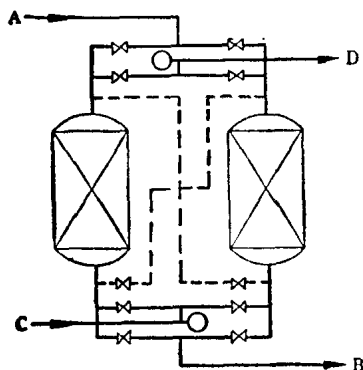


图 1 用两个床层的活性炭脱硫
A—原料气； B—净化气； C—再生介质
(如过热蒸汽等)； D—气体，去放空阀、
燃烧管或洗涤塔

定，如图 1 所示。有些操作者使用并-串联操作，这就需要增添二条管线，如图 1 上的虚线所示。串联操作因为两个床层同时操作，有效吸附能力也可加倍计算。温度以 $60\sim 120^{\circ}\text{F}$ 最为有效。每个组分的吸附量同该组分的分压成正比，总系统的压力对吸附效率影响甚少。高压会使重组分部分液化，而为活性炭选择吸附。

所有的活性炭系统均可在高温下，用过热蒸汽或热的脱硫气吹洗床层解吸再生。床层温度应大于 325°F ，但不应超过 750°F ，时间亦以 4 小时为限。若 C_4 和 C_5 的烃浓度较高，温度就需要高些，时间也需要长些。低压对解吸有利，大部分再生均在近于常压下进行。在因其它限制使再生无法完全时，最近的改进是添加适量的空气以增加再生气的氧化态。但这个方法有可能发生炭燃烧的危险，因而强调只有遵循安全可靠的操作步骤时才推荐使用。

炼厂尾气

常见的炼厂尾气有蒸馏气、催化裂解气、焦化气、热裂解气、催化重整气和乙烯厂尾气。对这些气体需要有足够的评价和适用的分析数据。

这些气体中主要组分是甲烷。其中有一些还含有烯烃、二烯烃、乙炔、氢、碳的氧化物和包括 C_6 以上的烃在内的各种重烃，大多数硫化物都可能存在。尽管分析数据中并不包括氧硫化

碳，但它却经常存在。氧硫化碳可看作为一种气体，不能为活性炭吸附，在操作所需的低温下也不与金属氧化物反应。因此，单用活性炭不足以脱除炼厂尾气中的硫。

由于炼厂尾气中存在有不饱和烃，这也是不能采用活性炭的原因。因为二烯烃和乙炔在再生时会聚合，使活性炭永久性失活。

不含烯烃的炼厂尾气 要脱除不含烯烃的气体中的硫，至少需用金属浸渍过的活性炭，后面再设置热的氧化锌床层。大部分有机硫和 H_2S 可被活性炭除去，余者为氧化锌除去。氧化锌不能再生，用活性炭可以减少氧化锌的消耗量。

图 2 为一个双系统，气体先在活性炭上部分脱硫，然后加热至 $650\sim 850^{\circ}F$ 进入氧化锌床层，空速与压力成正比。

最初的氧化锌脱硫剂是由纯氧化锌制成的片剂，但不久即为具有高孔隙率和更多的暴露表面的物质所取代。目前，用 80% 的氧化锌所获得的脱硫能力已可达早先纯氧化锌的二倍。

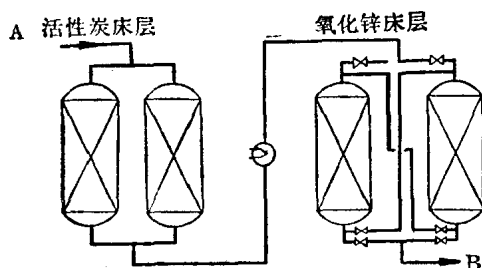


图 2 用活性炭和氧化锌的脱硫

A—原料气；B—净化气

要使氧化锌获得最大的效果，操作温度必须高达 $650\sim 850^{\circ}F$ 。氧化锌的脱硫能力是以单位重量脱硫剂脱除硫的重量来计算的。商品氧化锌的脱硫能力可大于 25%。

不饱和烃使活性炭不能使用，必须在加氢催化剂上进行预处理，使所有的硫化合物转化为 H_2S ，再用氧化锌除去。图 3 表明一个用加氢催化剂和氧化锌的简化流程。若硫含量较高，在氧化锌床层前需设置一中间洗涤塔将 H_2S 除去。活性炭不能用于 H_2S

的脱除。

加氢 若炼厂尾气缺少为加氢反应所需的氢，则必须从外面供应氢。最常用的氢源是循环至加氢车间的产品气，这经常需采用一台压缩机，并增添费用。同时，工厂也必须扩大规模，以提供加氢处理用的氢气。在生产合成气的工厂中，可以利用放空气作为循环氢源。

钼酸钴加氢催化剂设计时温度限制为 $500\sim 750^{\circ}\text{F}$ ，并且所能处理的最大烯烃浓度也受最大允许温升 250°F 所限。对大部分炼厂尾气来说，该限制相当于约 15%（体积计）的烯烃含量。处理较高浓度的烯烃，可用惰性气体，即用加氢反应器尾气来稀释原料气，但需一专门的压缩机循环气体。

就所能可靠脱除的硫化物及杂质的范围而言，活性炭加上氧化锌的脱硫系统是很有限的，不过对某些炼厂尾气仍然合适。在杂质的组成、类型和浓度均可能有大幅度变动的场合下，为使各种类型的炼厂尾气脱硫到使随后反应所用的催化剂得到最大程度的保护，还是需要用加氢和氧化锌联合处理的脱硫系统。

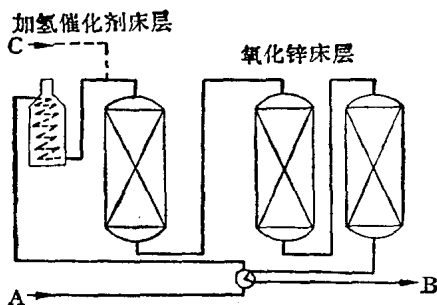


图 3 加氢脱硫和氧化锌脱硫系统

A—原料气；B—净化气；C—氢

油田伴生气

油田伴生气含有高达 15%（体积）的 H_2S ，10%（体积）的碳氧化物，以及各种硫化物——氧硫化碳、二硫化碳、二氧化硫

和噻吩，还含有 C_7 和 C_8 芳烃这类重烃和大于 1%（体积）的 C_6 以上烃。

这些气体通常需预先洗涤除去 H_2S 、 CO_2 和一些硫化物。油田伴生气和炼厂尾气相似，只要它们不含烯烃，就可以采用活性炭。但单独用活性炭也不合适，活性炭加上热氧化锌是最低要求，而加氢脱硫加上热氧化锌是比较好的系统。这类系统示于图 4。加氢可以减少氧化锌的耗用量，这类系统和图 3 所示的相似，仅在预热器前多使用一预洗涤塔而已。在加氢处理后再设置第二洗涤塔常常是合适的，因为可以减少氧化锌的耗用量。

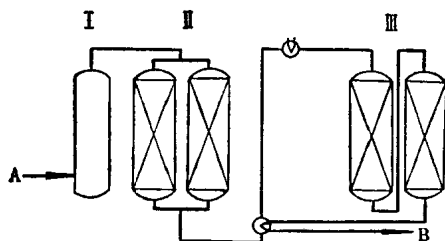


图 4 用酸性气体洗涤塔、活性炭和氧化锌的脱硫
I—酸性气体洗涤塔；II—活性炭脱硫塔；III—氧化锌脱硫塔
A—原料气；B—净化气

油田伴生气中的重烃会引起活性炭再生时的困难，因为会使再生温度较高和再生时间较长，完全的再生并不是经常能达到的，因而所需操作周期便会渐渐缩短，并不得不较早地更换活性炭。因为油田伴生气的组成变动很大，用活性炭又有限制，还是采用加氢脱硫和氧化锌脱硫，并设置一个或两个洗涤塔比较有利。

液化石油气

液化石油气的馏分比上述讨论的各种气体都重，主要含有 C_3 和 C_4 烃，以及少量其他较轻和较重的组分。液化石油气中的硫主要是有机硫，一些非燃料气也可能含有 H_2S 和氧硫化碳。 C_3 和 C_4 烃在活性炭上的吸附速度和有机硫化合物几乎相等，因而发生竞争，致使活性炭在能脱除足够量硫以前便已经饱和。因此，一

一般在脱除液化石油气中硫时不考虑采用活性炭。

大部分这类气体需用加氢脱硫和氧化锌脱硫。根据总硫含量,可能还需设置洗涤塔,以清除一部分酸性气体,从而降低氧化锌耗用量。若硫化物不能有效地为预洗涤塔除去,则再洗涤加氢脱硫尾气亦可减少氧化锌耗用量。图5表示一个典型的流程。这类流程需冷却和再加热气体,故要增加操作费用。这类系统的经济程度,常随着原料气中硫化物的种类和浓度以及工厂的规模而改变。对小厂而言,即使总硫含量达100~200 ppm,不用洗涤塔在经济上仍是合理的;但是对大厂而言,处理含硫小于50 ppm的气体时,可能就需用洗涤塔。

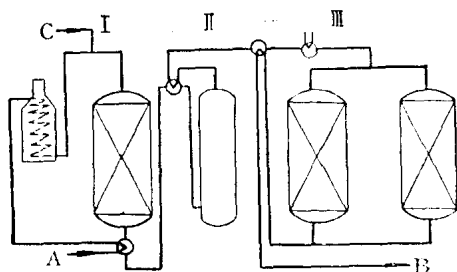


图5 加氢脱硫、酸性气体洗涤塔和氧化锌脱硫
I—加氢催化剂脱硫塔；II—酸性气体洗涤塔；III—氧化锌脱硫塔
A—原料气；B—净化气；C—氢

石 脑 油

预处理用于蒸汽转化的石脑油要求最复杂和最昂贵的系统。它需要一个气提塔,而不是简单的洗涤塔;通常需要两个加氢脱硫反应器:一个在气提塔前,一个在气提塔后。根据存在于石脑油中硫的数量和种类,通常需要设置一个两段系统,整个净化系统才最经济而又最可靠。这种脱硫方法和炼油厂用来处理催化重整原料时所用的方法大致相同。图6是这一复杂系统的示意图。

在两段系统中,原料先加氢脱硫,使未转化硫降低至5~10 ppm(重量计),出口气体经冷却、气提和氢混合,再加热,

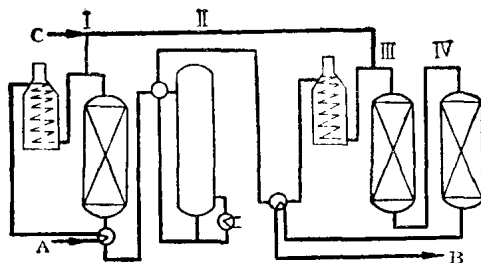


图 6 用两个加氢脱硫塔，其间设有气提塔，后面又设有氧化锌脱硫塔

I—第一加氢催化剂脱硫塔；II—气提塔；III—第二加氢催化剂脱硫塔；IV—氧化锌脱硫塔；A—原料石脑油；B—净化石脑油；C—氢

然后再进行加氢脱硫，使残留有机硫转化为 H_2S ，后者用氧化锌除去。经第二次加氢脱硫后，只需小的氧化锌保护箱便可。

当石脑油含硫小于 500 ppm 时，也可采用比较简单的系统，即加氢脱硫后面设一低温气提塔，气体再加热后进入最终氧化锌脱硫塔。在这类系统中，来自加氢脱硫塔的未转化的硫通常应小于 0.5 ppm，这是蒸汽转化所许可的范围，此时氧化锌仅用作保护剂。

译自 *Hydrocarbon Processing*, 50, No.1, 126~128 (1971)

加 氢 脱 硫

S. C. Schuman, H. Shalit

一、引 言

现已普遍公认,不能再容许二氧化硫污染大气。因此关于脱除目前所用燃料中的硫的问题已引起注意。解决天然气脱硫问题比较简单,但对于煤来说,这个问题仍尚未解决。本文介绍对石油产品脱硫所做的努力,这些努力虽已获得很大的成果,但尚未最后达到预期的目的。可以看到,要取得这种成功就有一个催化问题。这决不是一个简单问题,而且至今还仅仅处于演变发展阶段。因此,在某种意义上说,利用过去对于催化理论方面的研究是很有意义的。

石油与石油馏分的脱硫,几乎都是通过使原料中的硫化合物与氢起催化反应来实现的,生成的硫化氢很容易从油中分离出来。这样的加氢脱硫操作已广泛应用于石油精制工业中。如以1969年全世界的石油原料产量约为每天1000~1500万桶计,或相当于每年生产 $1\sim 1.5\times 10^{12}$ 磅,则加氢脱硫可说是现今实际应用中最重要的一個化学反应。加氢脱硫的重要性,还可以从每年用于此目的的催化剂消耗量反映出来。据估计^[1],1967年有15,000吨催化剂消耗于脱硫装置中。

加氢脱硫工艺已相当成熟。现在对各种分子量的石油原料都可进行脱硫处理。

从各方面来说,这都是很令人奇怪的。因为参与反应的氢是一种昂贵的化学品,并且这个反应是在较高温度和较高压力下并在作用机理尚未十分了解的催化剂上发生的。不同结构和不同分子量的各种类型的硫化合物以大小不同的速率进行反应,同时附

带的还有其它不含硫的分子或基团也可能发生氢化或裂化。不过即使反应物包含复杂的混合物，化学工艺操作费用仍可能较低。现在大家都知道，我们可以采用一种工艺过程，而不必了解催化剂的实际作用，从加氢脱硫过程更可说明：我们可以得到迄今研究成功的最便宜的过程之一，甚至可以不必知道这当中发生的化学反应。

麦金莱(McKinley)对液体石油馏分的加氢脱硫曾在1957年作过综合述评^[2]。这个课题在其它的评论^[3]和涉及催化加氢的文献^[4,5]中也有广泛讨论。最近对现代加氢脱硫实践作过一些评述，如多克歇(Docksey)等关于各种馏分脱硫的报导^[6]，以及艾里(Arey)等关于各种渣油脱硫的报导^[7]。本文系以本文作者之一于1968年所写的稿件^[8]为基础予以重新整理、修订并充实而成，俾能提供一些最近发表的理论资料。本文虽然对气相和液相加氢脱硫两方面以及石油馏分和渣油的加氢脱硫都作了讨论，但着重于渣油的加氢脱硫。这是出于当前迫切的经济需要，同时由于它的化学催化与工程问题也比较复杂。

二、基本情况

石油原料由于很多种原因要脱硫。在石脑油预处理中，脱硫的目的是防止重整中对硫敏感的贵金属催化剂发生中毒。在中间馏分处理中，脱硫原先是为了要避免家用燃烧炉加热设备的腐蚀。润滑油脱硫的目的之一是除臭。渣油原料脱硫是为防止燃烧时污染空气。

对最终用作化学品的烃类也要脱硫，例如，苯、甲苯以及C₈芳烃含硫应小于1ppm。

有关制氢工艺的文献资料很多^[9]，此处不予讨论。氢是没有“价格”的，主要是因为它不能很容易地输送。由石脑油催化重整所提供的氢可用作廉价氢源，因为在其它场合它也只当作燃料用。由天然气蒸汽转化所产生的氢则较贵。在这一情况下，氢的成本首先取决于原料的成本以及装置规模。其它影响氢成本的一

些重要因素，还有利润、氢纯度和压力等。由于生产氢的工艺已有改进，而且生产规模扩大，因而氢成本也急剧降低。十年前，氢成本通常约为0.5美元/千标准呎³。现在则为0.3美元/千标准呎³，有时甚至接近0.2美元/千标准呎³。表1列出关于氢的一些统计数据。从这些数据可以看出与其它基本化学品氧和硫酸相比，氢有其独特的重要性。

表 1 氢、氧和硫酸的一些统计数据

	H ₂	O ₂	H ₂ SO ₄
近似产量, 百万吨/年	5	12	30
近似产量, 百万吨分子/年	2.5	0.4	0.3
价格	0.3美元/千标准呎 ³	7美元/吨	30美元/吨
价格, 美元/磅分子	0.11	0.11	1.5

分子氢与有机化合物的任何反应一般都可以称为氢化。可是氢所参与的反应是多种多样的，所以又采用了其它的术语来表示更具体的反应。当氢加至芳烃结构中或加至双键或三键上但不断键时，则此过程一般称为加成或饱和。当氢与之反应，同时又发生键的断裂，则称此过程为破坏加氢或氢解。严格地讲，涉及碳—硫键分裂时，加氢脱硫作用可以用后一个术语来表示。可是，用“加氢脱硫”这个术语更能说明问题。而且可允许用较新的术语“加氢裂化”来描述涉及碳—碳键分裂的氢解作用。由于加氢裂化的发生显然既可通过自由基机理亦可通过正碳离子机理，又由于原来是以加氢脱硫为目的的过程同样会引起加氢裂化，反过来加氢裂化也可以引起加氢脱硫，因而发生一些混乱。当进行加氢脱硫时，可能还会由于碳—硫键或硫—硫键发生非氢化裂解，使分子量减小（即裂化），就如热裂过程或在石油工业中通常称为减粘裂化的过程一样。此外，象氢同煤这类物质中的氧发生的反应，显然很难用这些术语来归类。最近已尝试用加氢过程、加氢裂化、加氢处理以及加氢精制这样一些术语来命名^[11]，但这样做

并不能消除现有的混乱, 并且可以想像得到还会使混乱加剧。

石脑油或低沸点芳烃的加氢脱硫在气相中进行, 可使硫从 100~1000 ppm 降到 1~10 ppm, 但大多数其他加氢脱硫过程在液相中进行。液相脱硫从原料中脱除的总硫要比气相脱硫多得多, 其原料和生成物一般的含硫量也比气相脱硫多得多。

加氢脱硫一般的反应温度范围为 500~825 °F, 氢压力为 150~3000 磅/吋²(表压), 氢流量为 250~10,000 标准呎³/桶, 进料空速为 0.5~5.0 体积液体/体积催化剂·小时, 其高限和低限各为 0.25 和 20, 所用催化剂几乎都是金属硫化物, 以氧化铝或二氧化硅-氧化铝为载体。在这些条件下, 硫醇、硫化物、多硫化物、噻吩烷和噻吩类都能起反应生成硫化氢和烃。

在需脱硫的石油馏分中所存在的硫化合物类型的测定比较复杂。海恩斯(Haines)等对 1946 年以前的文献资料已做过评论^[12], 麦金莱对 1956 年以前的文献资料也有过总结^[2]。近期发表的文献^[13]一般是证实早期的发现。可是不少工作可能不可靠, 因为当蒸馏原油时, 同样也存在于原油中的元素硫可能与烃起反应。蒸馏还可以引起多硫化物的分解, 以及几种硫化合物的环化。

对一种原油进行最全面的分析后^[14], 发现沸点直到 160°C 的馏分中含有硫醇、脂族硫化物和脂环硫化物。在沸点更高的馏分中发现含有复杂的噻吩类。其它工作表明还存在有复杂的双环硫化物^[15]。分析渣油的结果表明, 在直馏馏分中约有 50% 噻吩硫和 50% 的非噻吩硫^[16]。已发现不同原油中有不同硫化合物类型分布。从已知芳香度的不同, 这是很可能预料得到的。同样还可预料, 裂解石油馏分同对应的直馏原料相比, 含有较少的硫醚以及较多的硫醇和噻吩。重裂解馏分的硫几乎全是噻吩, 而相应的直馏馏分可能含有相当数量的非噻吩硫。

低沸点硫化合物的热力学已由美国石油研究所(API)的第 48 专题小组综合研究过。麦金莱对于在加氢脱硫条件下所发生的反应的数据已作了整理。反应: 硫化合物 + H₂ → 饱和烃 + H₂S 的热力学数据表明, 在很宽的温度范围内和较低氢分压下, 各种

硫化化合物的反应实质上是完全的。可是噻吩的热力学推动力随温度的上升而迅速降低，在接近 1000°F 时，其 $\log_{10}K$ 趋近于零（但这个因素对多数加氢脱硫工艺影响很小，因为温度一般都远远低于此值）。

对饱和硫化化合物而言，温度较高显然对生成不饱和烃和硫化氢的热分解竞争反应有利。在加氢脱硫所采用的温度范围的高限，这样的分解反应大概是会发生的。对于脂族硫化物，这些反应同样也会产生分子量较小的硫醇和烯烃。二硫化物则极不稳定，会热分解产生较低分子量的硫醇。

在加氢脱硫所采用的温度范围内，从热力学观点看也可能发生某些缩合反应，如像两份硫醇起反应产生一分子开链硫醚与硫化氢： $2\text{RSH} \rightarrow \text{RSR} + \text{H}_2\text{S}$ ，反应式： $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 3\text{H}_2$ 描述了 1-丁硫醇脱氢环化为噻吩的反应。该反应的 $\log_{10}K$ 值在 440°F 时约为 -6 ，在 800°F 时增至 $+0.6$ 。因此，这种脱氢环化反应在加氢脱硫的温度高限时无疑是能够发生的，特别是在低的氢分压下。当没有氢存在时，这个反应已为众所周知；裂化馏分中噻吩硫的百分含量比从同一原油所获沸点相同的直馏馏分的噻吩含量要高得多，可能也是这个反应造成的。

以上讨论表明，对于氢与硫醇、硫化物、二硫化物及噻吩生成饱和烃和硫化氢的反应，实质上没有热力学限制。因此，困难大概是来自反应速率方面。当氢化势不足时（例如氢分压较低或所用催化剂活性较差）脱氢环化-缩合反应可能使这些困难加重，因为该反应生成较高分子量的化合物。其中硫原子相当稳定，或者说空间因素已不易利用。

上述迹象已普遍被各种纯硫化化合物的反应所证实。例如曾在研究^[17]中发现 1-庚硫醇、1-辛硫醇、各种叔辛硫醇的混合物以及环己硫醇很容易在各种不同催化剂上转变为相应的饱和烃，研究中所用氢压力为 $1800 \sim 3100$ 磅/吋²，温度为 260°C (500°F)。在氢压力为 750 磅/吋²，温度为 375°C (约 700°F) 时可使 1-辛硫醇在钼酸钴催化剂上完全转化^[18]。苯硫醇在 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ($300 \sim$