

国外气体净化技术

科学技术文献出版社重庆分社

国外气体净化技术

中国科学技术情报研究所重庆分所	编	辑
科学技术文献出版社重庆分社	出	版
重庆市市中区胜利路 91 号		
四川省新华书店重庆发行所	发	行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂	印	刷

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 15.125 字数: 39万

1981年1月第一版 1981年1月第一次印刷

科技新书目: 185—136 印数: 2900册

书号: 15176·443 定价: 1.55元

15230/117

目 录

论七十年代的气体脱硫技术.....	(1)
氧原子与硫化氢的反应机理及其动力学.....	(12)
Stretford法的发展.....	(21)
用混合溶剂 吸收净化酸性 天然气:	(31)
乙烷、二氧化碳和硫化氢在物理溶剂和 化学溶剂混合物中的溶解度	
吸收和吸收塔.....	(42)
气体加工过程的吸收装置的改进途径.....	(54)
利用固定液膜从气化煤选择脱除硫化氢的进展.....	(72)
酸性气体加工厂提高了科罗拉多州际气体公司的供气能力.....	(78)
含硫化氢气体的处理方法.....	(83)
水溶液中硫化氢和硫醇的螯合铁(Ⅲ)络合物.....	(88)
硫化氢的脱除方法.....	(91)
含硫化氢系化合物的气体的处理方法.....	(95)
由气流中脱除硫化氢和二氧化碳的方法	(101)
高压气脱硫用的 SNPA-DEA 法	(103)
利用甲基二乙醇胺脱除硫化氢	(107)
工业气体的脱硫方法	(114)
N-甲基 -ε- 己内酰胺.....	(116)
Wintershall有限公司Düste II 型 Selexol 天然气洗涤装置的结构和运转	(117)
由混合气体分离酸气组份的方法	(124)
由混合气体脱除酸性气体用的Selexol溶剂的组成	(129)

聚烷撑二醇二烷基醚和含氧气体	(134)
新物理溶剂大大提高气体的脱硫效率	(136)
二氧化碳和含硫气体在磷酸三丁酯中的溶解度	(140)
二氧化碳和硫化氢在磷酸三丁酯中的溶解度	(143)
天然气的再净化脱除硫醇	(144)
低硫气体脱除硫化氢	(146)
天然气的直接氧化法脱除硫化氢	(148)
用混合有机吸收剂吸收二氧化碳的研究	(151)
浮选剂-T66用作为气体脱二氧化碳的吸收剂	(152)
气体脱二氧化碳	(154)
二氧化碳在饱和后分层的混合吸收剂中的溶解度	(156)
关于脱硫用的氧化锌催化剂	(157)
活性炭上的吸附和氧化	(163)
用铵或碱金属的碘化物或碘酸盐浸渍的多孔活性炭	(165)
用分子筛脱除硫化氢和羰基硫	(167)
气体中有机硫化物的脱除方法	(168)
离子交换树脂的利用	(170)
铈-钒 腐蚀 抑制剂	(170)
在天然气胺洗过程中防止起泡	(173)
添加氨抑制硫代氰酸盐的生成	(190)
由酸性气体回收硫磺	(191)
—最近的技术动向和应用—	
含硫气体处理的环境保护	(198)
煤加入石灰石燃烧时的脱硫	(213)
用白云石和添加金属氧化物的白云石流动 床进行高温气体脱硫	(220)

工业气体高温脱除二氧化硫的镁石法 (226)

燃料气化制得的气体的热脱硫 (230)

沸腾层在固体燃料加压气化过程中的应用 (230)

SO_x和NO_x 的最近各种问题 (231)

燃烧气中NO_x和SO_x 的静电降低法 (234)

湿式同时脱硫、脱氮的吸收方法和吸收塔的构造 (234)

废气脱硫脱氮溶液的处理方法 (237)

含乙硫醇废碱液的氧化再生 (239)

论七十年代的气体脱硫技术

■ 治 诚

一、绪 言

近代工业例如基础化学工业、石油化学工业和制药工业等的发展,对原料的净化度提出了更高的要求。天然气、石油气、水煤气和半水煤气等都是近代化工产品的重要原料,但是这些气体中一般都含有不同程度的硫化物等有害杂质,因此在用作原料前必须将这些杂质尽可能地脱除。由于用作原料的气体种类不同,其组成各异以及含硫化物的形态(无机硫化物或有机硫化物)和量亦有差别,所以世界各国开发了各种各样脱硫方法。本文主要论述七十年代的脱硫技术。

二、七十年代以前的气体脱硫法

从气体脱硫法的发展史来看,六十年代以来发展很快,新方法不断出现,科学研究亦很活跃,这是近二十年来气体脱硫技术发展的特点。在六十年代以前,气体脱硫技术的发展并不是很快的,有的脱硫方法虽然在五十年代已发现和工业化,但真正获得应用是在六十和七十年代,例如ADA法、EDTA法等。概括地说,七十年代以前气体的主要脱硫法如表1所示:

表1 七十年代以前的气体脱硫法

方 法	备 注
I、化学吸收法	
烷醇胺法(一乙醇胺、二乙醇胺法) ^(1,2)	六十年代以前的方法
碳酸盐法 ^(1,2) 热碳酸钾法	"
Catacab法	"
Benfield法	"

Seaboard法	"
真空碳酸盐法	"
Alkacid法 ^(1,2)	六十年代以前的方法
磷酸三钾法 ^(1,2)	"
酚钠法 ^(1,2)	"
SNPA-DEA法 ^(2,3)	六十年代的方法
DGA法 ^(2,4)	"
Adip法 ^(6,7)	"
II、吸收氧化法 ^(8,9,10)	六十年代以前的方法
Ferrox法	"
Manchester法	"
Thylox法	"
G-V法 ⁽¹¹⁾	"
Fischer法	"
Perox法	"
Staatamijnen-Otto and Autopurification法	"
Burkheiser法	"
三菱化成法 ⁽¹²⁾	"
Fumax法 ⁽¹²⁾	"
ADA法 ⁽¹²⁾	六十年代的方法
Takahax法 ^(12,13)	"
Lacy-Keller法 ⁽¹²⁾	"
III、物理吸收法	
水 ^(1,2)	六十年代以前的方法
Fluor法 ⁽¹⁴⁾	六十年代的方法
Rectisol法 ⁽¹⁵⁾	"
Purisol法 ^(16,17)	"
磷酸三丁酯法 ^(8,18)	"
Selexol法 ^(19,20)	"
IV、物理化学吸收法	
环丁砜法 ^(21,22)	"
V、吸附法 ^(1,2)	
活性炭法	六十年代以前的方法
氧化铁法	"
分子筛法	"
VI、其它	
催化加氢 ⁽⁵⁾ (将有机硫化物转化为H ₂ S,而后脱除H ₂ S)	"

三、某些气体脱硫法在七十年代的改进

七十年代以来,那些在六十年代甚至在五十年代开发的脱硫技术,有的继续发展和改进,尤以ADA法和Sulfinol法为明显。但是,某些采用有机溶剂的物理吸收法,到七十年代却没有大量地应用于工业上的生产,这可能与溶剂本身的昂贵价格有关。下面简要地叙述一下某些方法在七十年代的改进情况:

1. ADA法

ADA法是五十年代后期开发的,到六十年代获得迅速发展,成为技术上比较成熟的一种方法。近年来,这种方法国外已有50多个装置在运转,而且仍不断在继续改进,主要是:

(1) 溶液配方的改进

ADA溶液的配方最初是由钒酸盐、酒石酸钾钠、蒽醌二磺酸(或盐)和碳酸钠的溶液组成,以后Nicklin^[23]在1964年报导了往ADA溶液中添加Fe-螯合剂(EDTA)的试验。1972年,该作者^[24]又报导了一种改进的ADA溶液,这种溶液主要是由ADA溶液、硼酸钠和Fe盐-多价螯合剂组成,并认为最好的多价螯合剂是反-环己烷-二氨基-N,N,N',N'-四乙酸。此外,往ADA溶液中添加Fe离子的试验最近亦有报导^[25]。采用这种溶液脱硫,其反应机理十分复杂,远远超出原ADA溶液与H₂S的反应机理。ADA-Fe-EDTA溶液实质上是原ADA溶液与螯合铁法(EDTA-Fe法)溶液的混合物。

1975年,Krofchak^[26]报导,由碳酸钠、2,7-蒽醌二磺酸、偏钒酸钠和乙醇组成的ADA溶液,可用于脱除焦炉煤气中的H₂S和HCN,生成的NaSCN则萃取入上层的醇中,可用再结晶法分离。

(2) 工艺过程的改进

Moyes等^[27,28,29]1973年报导了Holmes-ADA法(常压槽式ADA法)。这种方法可使H₂S的脱除率达到99.99%,硫纯度超过99.8%,净化气中H₂S的含量可降至1ppm。这种方法工艺流程的不同点在于,Holmes开发了一个转化硫代硫酸盐为H₂S和碳酸钠的装置,碳酸钠可循环使用。Holmes-ADA法具有独特能力可以完全脱除气体中的H₂S,甚至在高浓度CO₂存在下亦如此。

(3) 吸收废液的回收

Nicklin^[30]提出了回收ADA废液的方法,其法是将废液蒸发,而后与富含水的氢一起燃烧。蒸发时可结晶回收~78%洗液中的蒽醌二磺酸钠。日本川铁化学株式会社^[31]也提出了用闭合系统通氧燃烧的方法处理废液的技术。Singleton^[32]亦报导了除去ADA废液中硫代硫酸盐的方法,其原理是使吸收剂在中性或还原性介质中于500—800℃水解,硫代硫酸盐则还原为硫化物,硫化物可循环回吸收液中。此外,也可将ADA废液送至热压釜首先与氨和CO₂接触进行处理,而后分离出碳酸氢钠,再将生成的硫代硫酸铵在热压釜中处理使其分解^[33]。

(4) 堵塞的防止

ADA的木格子吸收塔有时发生堵塞,Nicklin^[34]叙述了往含酸气的气流中加入少量氨防止堵塞的方法。这种方法在我国宜阳化肥厂、北京焦化厂等单位试用情况良好。

2. Takahax法和Fumaks法

这两种方法都是五十和六十年代发展起来的脱流技术。Takahax法现在日本已建设了80多家工厂。这种方法原来是采用碳酸钠碱液,七十年代以来则改用稀氨水溶液^[35,36,37],脱硫效率可达99%以上,与原来的方法比较各种费用大为减少。最近,研究了含有螯合试剂的蒽醌磺酸钠(或铵)碱液作脱硫液^[38,39],以及由蒽醌磺酸、蒽氢醌磺酸铵、K₄Fe(CN)₆、KMnO₄和稀氨水配制的

脱硫液^[40]，后者可同时脱除 H_2S 和 HCN 。此外，往蒽醌碱液中添加 Fe^{+2} 或 Fe^{+3} 的研究近来亦有报导^[41,42]。

Fumaks(氨)法七十年代内亦有所发展，最近日本建立了一座用该法处理焦炉煤气的大厂^[43]，处理能力达到80000米³气/小时，可脱除焦炉煤气中 H_2S 和 HCN 99.5%以上。这种方法可与Rodax法组合一起，脱除气体中的 H_2S 和 HCN ^[44]。据报导^[45]，采用由苦味酸、铁盐和络合剂(EDTA或葡萄糖酸钠等)组成的新Fumaks溶液，适于净化废气和烃质燃料，生成的硫纯度高。近年来，亦有用Takahax法和Fumeks法串联的流程，以同时脱除焦炉煤气中的 H_2S 、 HCN 和 NH_3 ^[46]。

3. G-V法

这是六十年代以前开发的方法，目前苏联还在应用，我国有个别工厂也在使用这种方法。G-V法的主要问题是砷化物污染环境的缺点。七十年代以来，这种方法改进之处在于往脱硫液中添加硫酸烷酯类的表面活性剂，以稳定脱硫过程。试验结果表明，含有表面活性剂的脱硫液其效果更好^[47]。

4. Sulfinol法

这种方法发展很快，到1974年已有109个装置投产，其中每天处理原料气400万标米³以上的就有11个工厂。我国也有几个单位采用这种方法净化气体。最近，这种方法的工艺过程明显的改进是，在吸收塔富液出口至闪蒸罐之前采用能量回收的水力透平装置，以回收能量供贫液泵用^[48]。此外，关于Sulfinol溶液对设备腐蚀的研究最近亦取得进展^[49]。

5. 其它方面

近年来，研究了利用超声波技术抑制吸收氧化脱硫过程中硫泡沫的生成^[50]。其原理是利用含 H_2S 的气体通过超声波发生器造

成的超声频率的振动，连续作用于洗涤器中的液面，从而达到抑制硫泡沫形成的目的。由含硫淤浆中分离出元素硫，最近亦提出了一种新的方法^[51]，即将淤浆与有机试剂混合，混合后形成一种非永久性的乳浊液。而后破坏生成的乳浊液，即分三层，上层为基本上无硫的水相，中层为硫饱和的有机相，下层为硫相。用作有机试剂的有：邻二氯苯、对称三溴苯、 α -氯苯、二甲二硫醚等。此外，Fenton^[52]认为，为了氧化废液中的硫代硫酸盐，可以利用醛类化合物。

四、七十年代新的 气体脱硫法

在七十年代，最为显著的特征是吸收氧化脱硫法发展很快，出现了一些新的方法，十分引人注目，现简介于下：

1. 螯合铁法

螯合铁脱硫法，虽然在五十年代就有试验数据发表，但研究进展缓慢，直到七十年代初期才有新的发展。1972年，美国Rhodia公司已通过中间试验阶段。接着，日本三菱人造丝工业公司在其大竹工厂，于1973年11月建成了6万标米³/小时的装置，并开始运转。日本富士纺织工业公司也于1974年12月建成了9.7万标米³/小时的同样工业装置，并顺利运转^[53]。我国于1978年初先后在宜山化肥厂和荥阳化肥厂用 Fe -EDTA法净化半水煤气成功。

螯合铁法是一步法， H_2S 在螯合铁盐溶液催化下能连续氧化成硫。被 H_2S 还原了的催化剂可用空气连续再生，将 Fe^{+2} 氧化为 Fe^{+3} 。这种方法对低浓度(在ppm范围内) H_2S 的气体有效，对高浓度的也有效。它的明显优点是，净化度高，硫容量大，生成的颗粒硫易于回收。

关于螯合铁溶液的配方，国外开发的公司都未公布。但是，Nichol^[54]、Pomot^[55]、

Roberts^[56]、Ruff^[57]等指出,适于作螯合剂的有:乙二胺四乙酸、1,2-二氨基环己烷-N, N, N', N'-四乙酸、二-乙三胺五乙酸、N-羟乙基乙撑二胺三乙酸等。溶液配制用的多价金属一般多应用铁,以铁盐的形式加入溶液。此外,再加入一些添加剂,如DMF^[58]、磷酸盐^[58]、 H_3BO_3 ^[59]、甲酰替二甲胺和二甲亚砷^[60]、镁盐^[61]、甲酸钠^[62]、萘醌或萘氢醌^[63]以及碳酸丙烯酯或环丁砜^[64]等。

溶液的pH值一般保持7.5—10。pH值在7以上, Fe^{+++} 氧化 H_2S 反应快速,而且 Fe^{++} 以 O_2 氧化为 Fe^{+++} 亦快速。反之,pH在7以下(如pH4), H_2S 的氧化则在50%以下。然而,在pH7以上,硫的氧化物 SO_x 、 S_2O_2 (在碱性溶液中以亚硫酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐的形式存在)增加,因而溶液中的含盐量增加。同时,pH大于7时, H_2S 可以完全脱除,但不能完全转化为硫。试验证明,添加甲酸钠可抑制 SO_2 的生成,并使 H_2S 的脱硫率经常在99%以上。

关于螯合铁溶液中铁的含里,一般地说,对于具有200—5000ppm Fe (按重量计算)的螯合铁溶液,已发现其氧化还原电位分别不应低于~25—250毫伏,当处理含有高达7% H_2S 的气体时,以保持 H_2S 的硫除率在85%以上^[65]。

最近,提出了对溶液新的改进方法^[66],为了减少在运转过程中因螯合剂降解而产生的不溶性游离铁,对于在循环使用中分解了的螯合剂,不是补充原来的催化剂溶液,而是补加不含Fe的新螯合剂,补加螯合剂的含里与溶液中的Fe量之比为15当量以上。因而可以提高脱硫效率,回收色泽很好的硫。

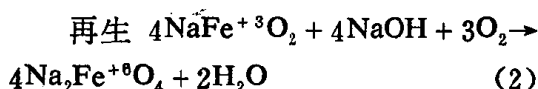
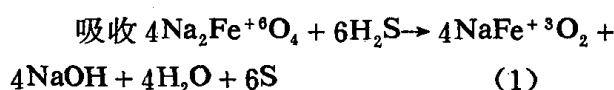
据Rhodia公司介绍,螯合铁法可用于处理锅炉的烟道气、粘胶丝厂的废气以及克劳斯工厂的尾气等。我国曾用这种方法处理半水煤气,获得良好结果。

螯合铁法的操作费用低于ADA法,这取决于被处理气中是否存在氧。如果不存在

氧,则ADA法须分两段操作,而螯合铁法的操作费约为ADA的75%。如果气流中有氧存在,螯合铁法的费用为ADA的50%。此外,螯合铁法处理气体的基本费用亦较ADA法为低。

2. Konox法^[67,68,69,70]

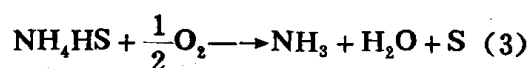
这是一种新的脱硫法,其原理是,用含六价铁酸盐强氧化剂的溶液吸收 H_2S ,将 H_2S 氧化为硫。这时六价铁酸盐被还原为三价铁酸盐,而后再将反应过的溶液用空气吹洗,使 Fe^{+3} 氧化为 Fe^{+6} 。其化学反应为:



这种方法的特点是净化率较高, H_2S 脱除率可达98.1—99.8%,耗电量和耗碱量小,处理每公斤 H_2S 约耗电0.63度,耗碱0.1公斤,比Perox、Ferrox和ADA法都小。同时吸收溶液不含挥发性毒物。

3. Sulfox法

这是七十年代初美国环球石油产品公司研究成功的方法^[71],它可以用来最大限度地净化含 H_2S 的炼厂气和煤气。其原理是,用氨水吸收 H_2S ,随后将硫化铵催化氧化为元素硫。氧化过程可表示为:



在吸收过程中也生成多硫化铵,多硫化铵在氧化过程中亦被破坏生成元素硫^[72,73]。所采用的催化剂没有直接公布,但是根据一些专利文献^[74,75,76,77,78]来分析,催化剂可采用酞花菁铁或铁、镍、钴的硫化物,或附载于载体上的这些催化剂(载体可用活性炭、氧化铝、氧化硅、氧化锆)。这种方法与胺克劳斯法比较,投资费和总操作费都要低一些。

4. Nalco法^[17]

这是1970年开发的一种新的直接转化法,采用一种未公布的化学药品溶液与气体中的 H_2S 反应,将其直接转化为硫。溶液的再生以吹氧或空气进行,其脱硫率在99%以上。

5. 硝基腐植酸法*

七十年代以来,外山昭^[79,80,81,82]研究了硝基腐植酸脱硫法,其原理是将含 H_2S 的气体与0.2—0.3%硝基腐植酸溶液接触,即脱除 H_2S ,并回收得硫,脱硫效率可达95—97%甚至100%。硝基腐植酸是用硝酸处理褐煤或泥煤制备的。我国浙江化工研究所研究的氧化煤法^[83]也是用硝酸处理煤来配制脱硫液的。该所将硝酸氧化煤的产物分为水萃取液(即用酸性水萃取氧化煤)、胡敏酸和富里酸三部分,并在同样条件下进行脱硫试验,效果都不太好。但加入一定量的 $NaVO_3$ 后,溶液脱硫性能大有改善,其中以水萃取液的脱硫性能为最好。实验室数据表明,脱硫效率超过ADA,最高可达99.5%。中间工厂运转证明,这种方法效果良好,而且比较经济,处理每公斤 H_2S 约消耗 $NaVO_3$ 2.5克、 Na_2CO_3 0.082公斤、氧化煤第一馏分**9.25克、酒石酸钾钠25克(按钒消耗比计算)。它为我国脱硫工艺开辟了一个新的途径。

由于氧化煤水萃取液的成分是复杂的,所以它与 H_2S 的反应机理也很复杂,目前还不清楚,尚须进一步探索。

6. 栲胶法

日本1960年公布的专利公报^[84]指出,往碱性溶液中加入丹宁或鞣酸的盐,将其作为脱硫液可使 H_2S 转化为硫。但是,以后国外就未见有关于这方面的研究报导。1978年,我国广西化工研究所和柳州化肥厂分别用富含丹宁的橡碗栲胶配制的脱硫液,在小

化肥厂和中型化肥厂进行脱除半水煤气中 H_2S 的试验,取得良好的成绩^[85,86]。试验表明,这种方法可以用于脱除高含硫(8—15克 H_2S /米³半水煤气)和低含硫(~1.0克 H_2S /米³半水煤气)的半水煤气,脱硫效率分别在99%(小化肥厂)和98%(中型化肥厂)以上。小化肥厂运转的结果,净化每公斤 H_2S 消耗 Na_2CO_3 0.22公斤,栲胶0.0166公斤,偏钒酸钠0.00094公斤。这个结果优于三菱化成法和Perox法,可与ADA法媲美。由于栲胶价格便宜,原料易得,从催化剂的角度来看,栲胶法则比ADA法好得多。它为我国提供了一个净化气体的新手段。

广西化工研究所用的栲胶是橡碗栲胶,橡碗栲胶中的丹宁实际上是一种芳族多羟基化合物的混合物,其结构十分复杂。Marger^[87]指出,橡碗丹宁主要含有栗木精、栗碗灵酸、甜栗精、橡碗精酸、异橡碗精酸和甜栗灵。所以栲胶脱硫的化学反应机理非常复杂,目前尚不清楚。

此外,丹宁在碱液中的存在可以提高碱液对硫醇的溶解度,因此栲胶脱硫液有可能在脱除气体中 H_2S 的同时脱除其中的硫醇。

7. 其它方法

除上述方法外,七十年代中还研究了木质素吸收氧化脱硫法^[88],采用这种方法可以经济地从含有 H_2S 的气体中脱除 H_2S ,并将其直接转化为硫而回收。目前,在这方面的研究只有小试验报导。

五、七十年代气体脱硫的科学研究动向

1. 有机硫化物脱除方法的研究

一般工业气体中含有的有机硫化物的形态有硫醇、羟基硫、硫醚、噻吩等化合物,

* 国内称氧化煤法。

** 从每100克原煤获得第一馏分仅4—5克。

近年来对这些化合物的脱除越来越引人注目，其脱除方法归纳起来有：化学吸收法、物理吸收法、物理化学吸收法、选择氧化法、氢化-化学吸收法以及吸附法等，现叙述如下。

(1) 化学吸收法

除上述醇胺溶液、ADA溶液、G-V溶液等能脱除气体中部分有机硫化物（硫醇或COS）而外，最近Klaus^[89]研究了由烷醇胺和哌嗪配制的脱硫液的脱硫能力。烷醇胺是三乙醇胺或二甲基乙醇胺，其浓度为1.5—4.5克分子/升。哌嗪的使用量为0.2—0.4克分子/升。这种溶液能脱除焦炉煤气中的CO₂、H₂S和COS。此外，其它溶液如：胺—硼酸—碳酸盐^[90]、多烷醇胺^[91]、N-甲基乙醇胺^[92]和含仲胺的烃油^[93]都具有吸收H₂S和COS的能力。

(2) 物理吸收法

七十年代内最引人注目的物理吸收剂是N-甲基-ε-己内酰胺(NMC)^[94]，这是一种新型溶剂，特别是它对甲硫醇具有极大溶解能力，而且也能溶解H₂S、C₂H₅SH和CO₂。气体在NMC及其它溶剂中的溶解度(20℃，标准毫升/克、大气压)如下表2所示：

表2 气体在NMC及其它溶剂中的溶解度

气 体	溶 剂				
	NMC	N-甲基 吡咯烷酮	碳酸 丙烯酯	磷酸 三丁酯	
H ₂ S	37.8	42.5	9.8	20.9	
CH ₃ SH	1480				
C ₂ H ₅ SH	290	260	108.5	246	
CO ₂	2.9	3.75	3.1	2.6	

(3) 物理化学吸收法

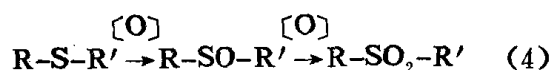
除上述Sulfinol溶液而外，近年来的试验表明，二乙醇胺—甲醇—磷酸酯^[95]、二乙醇胺—甲醇^[96]、二异丙醇胺—N-甲基吡咯烷酮^[97]、二乙醇胺—N-甲基吡咯烷酮^[98]、甲醇—苛性钾(Amisol溶液)^[99]和烷醇胺—磷酸烷酯^[100, 101]等溶液都能吸收

H₂S和COS等有机硫化物。

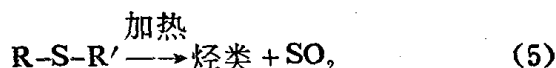
(4) 选择氧化法

最近，提出了一个值得注意的研究课题，就是用选择性氧化法脱除有机硫化物^[102]。采用这种方法有可能从气体中将硫醚类化合物脱除。其原理是：

(a) 将有机硫化物氧化为亚砷和砷，最好是砷

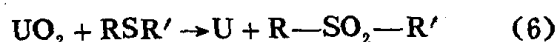


(b) 使砷热解



在有碱存在下，SO₂则转变为亚硫酸盐。

随着硫氧化为砷，碳-硫之间的键能降低，脂族化合物平均降低5.2千卡/克分子，芳族化合物和噻吩平均降低11.8千卡/克分子。因此，碳-硫键分解的选择性增大。根据这些原理，可将RSH，RSR'和噻吩等硫化物脱除。目前，采用氧作氧化剂有两种方法：(i) 用氧或空气直接氧化，这种方法适用于RSH，一般溶液是碱性的；(ii) 用载氧体间接氧化，载氧体必须对硫化物有选择性，而且还能利用空气再生。UO₂可用作载氧体氧化剂



上面都是理论性的分析，采用这种方法由气体中脱除有机硫化物还未见试验报告发表*。

(5) 氢化-化学吸收法

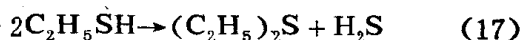
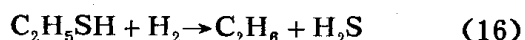
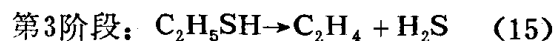
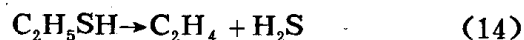
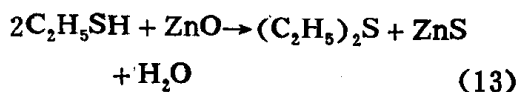
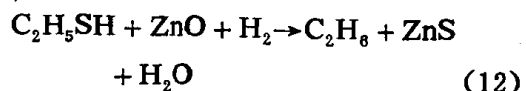
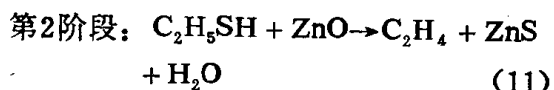
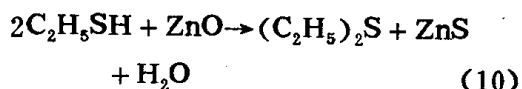
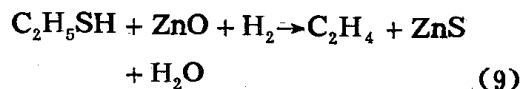
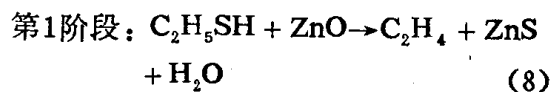
Mackles^[103]报导了吸收氧化-氢化-吸收氧化的方法，其法是将含有COS、CS₂和噻吩的焦炉煤气用ADA溶液洗涤，然后在热交换器中压缩至氢分压3.9公斤/厘米²(在343℃)，在钨酸钴/Al₂O₃催化剂上通过，自行加热到371℃，经热交换器冷却再次洗涤即得含6ppmH₂S的净化气。

* 参考文献102，据作者报导，试验数据即将发表。

(6) 吸附法

这种方法主要用来脱除气体中的少量硫化物, 目前改进之点在于提高吸附剂对 H_2S 的吸着能力, 以及往吸附剂中加入其它添加剂使其具有能脱除有机硫化物的效力, 例如载有 CuO 、 CdO 和 Fe_2O_3 的活性炭对硫醇的吸着能力比未载有这些氧化物的活性炭可提高 2-4 倍^[104]。又如, 由废氧化铁(主要成分为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 和碱(碳酸钠、碳酸铵或碳酸氢钠)制得的吸着剂^[105], 可脱除天然气、石油精炼气等中的 RSH 、 CS_2 、 COS 等。据报导^[106], 以 FeOOH 为原料的固体制剂可用于脱除气体中的 H_2S 和有机硫。苏联国立氮素工业研究所研制了 ГИ-АП-10 、 ГИАП-10-2 、 ГИАП-34H 、 ГИАП-943H 等催化剂^[10], 其中 ГИАП-943H 是由在有扩展表面的载体上涂复 20—40% 活性氧化锌而制得的。这种催化剂的硫容量比铝-钴钼催化剂高 2—4 倍, 而且价格便宜得多。

Данциг 等^[107] 认为, 以化学吸着剂或催化剂脱除 RSH 时, 在其上合成硫醚是其重要特点, 硫醚的生成大大地减小了化学催化剂的选择性。动力学数据研究* 表明, 在氧化锌脱硫剂上脱除 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 的化学吸着-催化过程, 可以分为三个阶段: 第一阶段是硫化, 第三阶段是催化, 第二阶段的特点是在气相中存在第一阶段和第三阶段的化学产物。其化学反应如下:



2. H_2S 和有机硫化物同时脱除并回收硫磺的研究

采用吸收氧化法由气体中同时脱除 H_2S 和有机硫化物的研究, 是七十年代脱硫研究动向之一。1967 年, Gogolin^[108] 研究 Fe-EDTA 脱硫法时指出, 往螯合铁溶液中加入异丙醇或丙二醇, 加入量按溶液体积计算醇含量约为 30%, 可将合成气和加氢过程中产生的气体中的 H_2S 、 CS_2 、 COS 和 RSH 同时脱除, 获得较满意的结果。1973 年, Chemengineering Ltd 公司报导^[109], 将含硫化物的气体与有机化合物(例如二-(β -羟乙基)-甘氨酸、二乙三胺五乙酸和 β -氢甲基亚氨基二乙酸)溶液和铁或铜同时接触, 可将气体中的 H_2S 和有机硫化物同时脱除, 并生成元素硫而回收。Voigt 等^[110] 指出, 每立方米含 0.8 克 HCN 和 0.36 克有机硫(CS_2 、 COS 、噻吩和 RSH) 的焦炉煤气, 在 30°C 下用含 As 和氢醌或萘醌的溶液洗涤, 可脱除 90—99% 的 HCN 和 30—60% 的有机硫化物。随后溶液在氧化还原电位 10—300 毫伏下电化氧化, 生成的硫可用浮选法除去。1975 年, 英国的一项专利试验^[111] 表明, 用含水溶性醌衍生物(如氢醌或萘醌)和氧化砷的氢氧化铵溶液处理含硫化物气体, 可由其中脱除 H_2S 、 NH_3 、有机硫化物或 HCN 。同年, 西泽均等^[112] 报导, 用含三乙醇胺和螯合铁的碱性溶液 ($\text{pH} 9.0\text{—}9.2$), 净化粘胶丝厂废气 (H_2S 4.55 克/米³、 CS_2 17 克/米³), 脱硫率在 99.9% 以上, 所得硫纯度在 99% 以上。

3. 辐射脱硫技术的研究

Rainer^[113] 报导了用 500 千电子伏特电

*原料气: 99% H_2 , 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$; 温度: 400°C ; 空速: 5000 小时⁻¹; 催化剂粒度: 0.08—0.2 毫米。

子流照射粘胶丝厂废空气分解 H_2S 和 CS_2 的研究。为了评定辐射脱硫技术的实用性,研究了净化每小时产生50000米³废空气流的粘胶丝厂的废空气,此废空气中含 H_2S 和 CS_2 各为1克/米³。试验表明,用1兆拉德(Mrad)电子流照射废空气,可使其中 H_2S 浓度降到10毫克/米³, CS_2 浓度降低到300毫克/米³。这符合排放废空气允许的上限的残余量。采用的辐射源是两台125千瓦电子加速器。

辐射净化除破坏 H_2S 和 CS_2 外,还特别有利于破坏其它有害物质,而其降解产物是无毒的。甲醛即是一例。

试验表明,每1000米³废空气的照射费用为10奥地利先令。这低于习用吸附设备的费用。如果在污染物含量较高的情况下,显示不出这一低费用的优点,因为照射费用大致正比于废空气中 H_2S 和 CS_2 的含量。

现在,初步试验尚未提供全面的试验数据,来说明照射是否能减少废空气的恶臭气味。

Drame^[114] 报导,用辐射法亦可脱除大气中的 NO_x 和 SO_2 。

4. 超声波脱硫技术的研究

利用超声波净化废气的技术是在七十年代初开发的。1973年完成了用超音波净化废气的研究,1974年近藤正寿叙述了用超声波能同时脱除 NO_x 、 SO_x 的技术,1975年该作者^[115]又报导了利用超声波能脱除废气中的 NO_x 。

超声波脱硫技术的原理是,将被净化的气体在超声波声场内通过吸着剂,从而达到净化的目的。用超声波照射粒状吸着剂或催化剂可以使其活化,其表面积和细孔容积比未照射前有较大增加。活性炭等吸着剂在高压超声波场内,其吸着作用和脱着作用将发生变化。关于高压超声波照射与物质极性的关系,近藤正寿的见解是:活性炭从其分子构造上来看是无极性的,而且有极性的物质在分子内有不对称电子(Unsym metric ele-

ctrone),这种有极性的化合物有很强的亲合力性质。例如水,由于是极性化合物,如果对有极性的吸着剂,则产生很强的亲合力的吸着,而使吸着剂对其它成分的吸着力减弱。因为废气中含有一些水份,用这样的吸着剂有效地捕集其它有害成份则是困难的。由于活性炭是无极性的,对无极性或弱极性化合物都可以有效地吸着。此外,它对某些成份的吸着亦具有一定的亲合力和选择性。

根据上面的论述,我们认为,在高压超声波声场内以活性炭脱除干燥气体中的 COS 、 CS_2 等化合物应当较习用活性炭脱硫法获得一些改善。不过,目前在这方面还没有试验报告发表。

5. 离子交换树脂脱硫法的研究

用离子交换树脂脱除工业气体中的污染物(如 H_2S 、 SO_2 等),六十年代以来已经进行了一些研究,到七十年代研究工作取得进一步的进展。1972年,Thompson等^[117]对固定床吸着的研究指出,大网状离子交换树脂对 H_2S 和 SO_2 有很大的吸着能力。大网状阴离子交换树脂 Amberlyst XN-1007 和 A-27 可由气体混合物(含 CH_4 和 CO_2)中选择吸着 H_2S ,其吸着容量为0.6—0.7毫克分子 H_2S /克。这种吸着容量可以在增压下进一步改进,用 Amberlyst XN-1007 在7.3大气压吸着 H_2S 的量为其大气压下吸着量的两倍以上。

H_2S 最好的吸着剂是OH型聚胺阴离子交换树脂ЭДЭ-10П,其容量与气体中 H_2S 的浓度有关,如气体中 H_2S 含量为30-40%(体积)时,ЭДЭ-10П的容量可达到10毫克分子/克^[118]。Rutkouski^[119]指出,用阴离子交换树脂可吸附硫醇蒸气。

近来,在实验室和半工业装置上利用各种阴离子交换剂研究了 CS_2 的吸附,用阴离子交换剂脱除气体中的 CS_2 获得最好效果,吸着率为62.3%。

据报导^[120],利用装有阴离子交换树脂

膜的电解槽，将含 H_2S 的气体通入盛于槽中的碱液 (pH10-13)，进行电解，可脱除气体中的 H_2S ，并获得硫。

6. 其它方面的研究

关于七十年代脱硫技术的科研动向，另一个值得注意的方面是，美国、英国、西德等国家现在正在研究开发节约能量的燃料气高温脱硫技术，美国政府将高温脱硫技术作为主要的研究课题。森田义郎等^[121]报导了用白云石和金属氧化物-白云石流化床高温脱除燃料气中 H_2S 的研究结果。

此外，Шимко 等^[122]还进行了用小球藻悬浮液脱除煤气-空气中 H_2S 的试验，从其初步的结果来看，这种方法目前尚无经济价值。

再有，用热分解法分解 H_2S 回收硫和氢的研究最近亦受到重视^[123, 124]。

六、结束语

七十年代以来，气体脱硫技术发展很快，主要表现在以下三个方面：(1)对旧的方法作了一些改进，如对 ADA法、Takahax法、Fumaks法、G-V法、Sulfinol法等改进；(2)开发了新的脱硫方法，如螯合铁法，Konox法，Sulfox法，Nalco法，硝基腐植酸法（氧化煤法）和栲胶法等；(3)开展新的脱硫法的研究，如脱除有机硫化物的方法，同时脱除 H_2S 和有机硫化物的方法、辐射脱硫法，超声波脱硫技术、离子交换树脂脱硫法以及高温脱硫技术等。

在七十年代，吸收氧化脱硫法发展很快。特别引人注目的，是对脱除工业气体中的有机硫化物及同时脱除硫化氢和有机硫化物的研究。初步看来，选择氧化法有希望脱除气体中一般难于清除掉的硫醚和噻吩。利用天然物质（如栲胶）配制脱硫液，由于其成本低廉和脱硫效率高，值得提倡和发展。特别是栲胶中的丹宁物质，具有促硫醇溶解

的作用（溶于丹宁碱液），所以用栲胶法净化天然气，有可能将天然气中的 H_2S 和硫醇同时脱除。

为了开发新的气体脱硫技术，开展一些基础理论研究是十分必要的，如 H_2S 和 CO_2 在脱硫溶液中的吸收反应动力学（特别是在 CO_2 含量高的情况下）、天然物质的脱硫机理，有机硫化物的辐射降解机理、有机硫化物（如硫醇和COS）在碱液中的化学行为、脱硫溶液的降解机理、腐蚀机理以及伴有化学反应的吸收过程等等。

七十年代，刚出现苗头的新脱硫技术，如辐射脱硫法、超声波脱硫法以及节约能量的高温脱硫技术，最近非常引人注目，预计八十年代可能有更大的发展。

参 考 文 献

1. Fred. C. Riesenfeld, et al., Gas Purification, Sec. Edition, Chapter 2, 14.
2. Maddox R.N., Gas Liquid Sweetening, Sec. Edition, Chapter 3, 4, 5, 6.
3. Wendt C. J. Jr., et al., Hydrocarbon Processing, 1969, 48, №10, 155.
4. Dingman J. C., et al., Proceeding of Gas Conditioning Conference, Norman, Okla, April 1968.
5. Sherwood P. W., Petroleum, 1961, 24, №7, 267—270.
6. Bally A. P., Erdoel und Kohle, 1961, 14, 921—923.
7. Klein J. P., Oil & Gas J., 1970, Sept10, 109. 112.
8. Gunterman W., et al., Suphur, 1964, №50, 49—59.
9. Swaim Donald, Jr., Hydrocarbon Processing, 1970, 49, №3, 127—130.
10. 仓贺野武利, 化学工学, 1963, 27, №11, 393—399.
11. Morlock G., Dechema-Monographien, 1962, 40, №616—641, 313—323.

12. 国外化工, 1977年第2期, (湿法氧化脱硫法综述)。
13. 长安贤治, 燃料及燃烧, 1971, 38, №1, 12—15.
14. Kohl A. L., et al., Oil & Gas J., 1960, 58, May 9, 146.
15. Knapp H., Proceedings Gas Conditioning Conference, Norman, Okla, 1968, pc-1.
16. Hochgesand G., Ind. Eng. Chem., 1970, 62, №7, 37—43.
17. Hydrocarbon Processing, 1971, NG/SNG, Handbook.
18. Franckowiak S., et al., Hydrocarbon Processing, 1970, 49, №3, 145.
19. Sweny J. w., et al., Chem Eng., 1970, Sept. 7, 54.
20. Michaeli W., et al., Erdoel-Erdgas-Z., 1975, 91, №11, 341—347.
21. Dunn C. L., et al., Hydrocarbon Processing, 1964, 43, №3, 150—154.
22. Shell Development Co., Ibid, 1973, 52, №4, 102.
23. Nicklin T., et al., 英国专利, 948270, 64.1.29.
24. Ibid., 南非专利, 72 01885, 72. 10. 31.
25. Ibid., 美国专利, 4049776, 77.9.20.
26. Krofchak D., 西德公开专利, 2443155, 75.3.13.
27. Moyes A. J., et al., Process Eng., 1973, Sept 11, 103, 105.
28. Ibid., Oil & Gas J., 1974, 72, №35, 56—58.
29. Pap. Trade J., 1974, 158, №12, 26.
30. Nicklin T., et al., 西德公开专利, 2355839, 74.1.2.
31. Kazuo Mitachi, Chem. Eng., 1973. 80. №24, 78—79.
32. Singleton F. H., et al., 英国专利, 1434029, 76.4.28.
33. Nicklin T., 英国专利, 1483582, 77. 8.24.
34. Ibid., 美国专利, 3975508, 76.8.17.
35. アロマテイクス, 1976, 28, №4, 5—14.
36. 日本瓦斯协会志, 1976, 29, №8, 28—35.
37. Satoyoshi Ozaki, et al., CEER, 1976, 8, №3, 22—26, 36.
38. 日本公开专利, 昭50—92295, 75.7.23.
39. Ibid., 昭50—78592, 75.6.26
40. Takezo Sonoda, 西德公开专利, 2459897, 75.6.28.
41. 日本公开专利, 昭51—50294, 76.5.1.
42. Ibid., 昭52—36520, 77.9.16.
43. 上阪 彰, et al, アロマテイクス, 1975, 47, №4, 174—176.
44. 日化协月报, 1972, 25, №11, 565—571.
45. Мурамото хидэака, 日本专利, 昭52—10661, 77.3.25.
46. 日本公开专利, 昭53—57203, 78.5.24.
47. Нижегородцев В. И., Тр. Моск. хим-технол, ин-та им. Д. И. Менделеева, 1974, Вып., 79, 52—54.
48. 引进天然气净化装置的问题, (四川石油管理局技术引进办公室)编, 1977.6.
49. Schmeal W. R., et al., Chem, Eng, Progr., 1978, 74, №3, 37—42.
50. 日本公开专利, 昭52—148479, 77.12.9.
51. Nicklin T., 英国专利, 1485954, 77. 9.4.
52. Fendon D. M., 美国专利, 4083945, 78.4.11.
53. 石油と石油化学, 1976, 20, №10., 65.
54. Nichol R. J., et al., 英国专利, 999799, 65.7.28.
55. Pomot J. L. E., et al., 法国专利, 1480338, 67.4.3.
56. Roberts M. L., et al., 西德公开专利, 2104250, 71.8.19.
57. Ruff C. D., et al., Ibid, 2237179, 73.2.8.
58. Kučera J., et al., 捷克专利, 119661, 66.8.15.
59. 日本公开专利, 昭49—101290, 74.9.25.
60. Roberts M. L., et al., 美国专利,

- 3622273, 71.11.23.
61. 日本公开专利, 昭49—105776, 74.10.7.
62. Thomas E. C., 美国专利, 4009251, 77.2.22.
63. 日本公开专利, 昭50—112297, 75.8.3.
64. Winkler H. J. S., 美国专利, 4091073, 78.5.23.
65. Rhodia Inc., 美国专利, 4011304, 77.3.8.
66. 日本公开专利, 昭53—51178, 78.5.10.
67. Kasai Takeshi, Hydrocarbon Processing, 1975, 54, №2, Sec 1, 93—95
68. 日本公开专利, 昭49—37895, 74.4.8.
69. 小林康弘, 化学工场, 1972, 16, №11, 77—82.
70. Ibid., 1974, 18, №11, 85—87.
71. 国外化工新工艺(1970.5.—1972.10.), 中国科技情报所重庆分所编, 第1页.
72. Sulfur, 1975, №117, 40—43.
73. Conser R. E., Oil & Gas J., 1974, 72, №13, 67—68.
74. Hamblin R. J. J., 美国专利, 3594125, 71.7.20.
75. Ibid., 3709983, 73.1.9.
76. Ibid., 3715426, 73.2.6
77. Ibid., 3728441, 73.4.17.
78. Ibid., 3728440, 73.4.17.
79. Toyama Akira, 法国专利, 2030473, 70.11.13.
80. Ibid., 苏联专利, 305636, 71.7.20.
81. Ibid., 西德专利, 1904298, 71.12.30.
82. Ibid., 美国专利, 3931394, 76.1.6.
83. 脱硫、硫磺回收资料汇编(四), 山东化肥情报站、化工设计院编, 1976年10月, 第13—3、13—14、14—15、14—16页.
84. 田中荣一, 日本专利, 昭35—10135, 60.7.20.
85. 广西化工技术, 1978年3月
86. 国外气体脱硫新技术(1978年), 42页.
87. Mayer W., Das Leder, 1977, 26, №2, 17—24.
88. 国外气体脱硫新技术(1978), 33页.
89. Klaus K., 西德公开专利, 2551717, 77.6.2.
90. Leder F., et al., 美国专利, 3848057, 74.11.12.
91. James A. S., et al., Ibid., 3965244, 76.6.22.
92. Honsberg W., et al., Ibid., 3660017, 72.5.1.
93. 日本公开专利, 昭50—15782, 75.2.19.
94. Wehner K., et al, Chemische Technik, 1977, 29, №8, 445—448.
95. Bratzler K., et al., 西德公开专利, 2022826, 71.11.25.
96. Ibid., 西德专利, 1815137, 76.7.29.
97. Haas. D., Ibid., 1544123, 73.4.19.
98. 日本公开专利, 昭52—62307, 77.5.23.
99. Mick M. B., Hydrocarbon Processing, 1976, 55, №7, 137—142.
100. Institut Francais du Petrole Combustants et Lubrifiants, 英国专利, 1223732, 71.3.3.
101. Renault Philippe, et al., 美国专利, 3658477, 72.4.25.
102. Altar A., et al., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 1978, 17, №2, 102.
103. Mackles M., 西德公开专利, 2647690, 77.7.14; 美国申请专利, 644759, 75.12.29
104. 国外天然气、轻石油馏份脱有机硫技术资料选编(第二部分), 20页.
105. 鸟田则喜, et al., 日本专利, 昭50—10840, 75.4.24.
106. 中冈敏雄 et al., Ibid., 昭48—2117, 73.1.22.
107. Данциг Г. А., и др., Каталитическая конверсия углеводородов, вып. 1, 1974, 129—133, 133—138.
108. Gogolin O., 西德专利, 1253858, 67.11.9.
109. Chemengineering Ltd., 奥地利专利, 309660, 73.8.27.
110. Voigt G., et al., 西德公开专利, 2205796, 73.8.16.
111. Brit. Gas Corp., 英国专利, 1379624, 75.1.2.

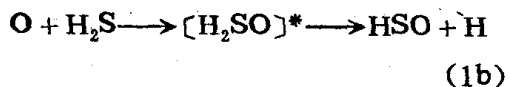
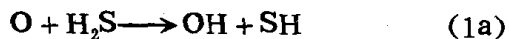
112. 西泽 均, et al., 日本公开专利, 昭50—72872, 75.6.16.
113. Rainer W., et al., Kerntechnik, 1975, 18, №8—9, 390—393.
114. Drame H., Chem.-Ztg, 1977, 101, №3, 425—431.
115. 近藤正寿, 燃料及燃烧, 1975, 42, №12, 5.
116. Ibid, 1977, 44, №5, 1.
117. Vaidyanathan A. S., et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1973, 12, №4, 288—293.
118. Вулих А. И., Журнал-Всес. Хим. Общ. им. Д. И. Мен. Делеева, 1970, №1, 425—429
119. Rutkouski J. D., Environ Prot. Eng., 1976, 2, №1, 51—66.
120. 国外气体脱硫新技术(1978), 99页.
121. 森田义郎, et al., 燃料协会志, 1978, 57, №11, 912.
122. Шимко И. Г., 苏联专利, 552103, 77.4.22.
123. 日本公开专利, 昭52—52173, 77.4.26.
124. 龜山哲也, 硫酸と工业, 1978, 31, №5, 7.

氧原子与硫化氢的反应机理及其动力学

导 论

关于稳定基态氧原子与硫化氢和有机硫化合的反应机理及其动力学研究, 是最近已经取得可喜的几项科研成就之一。根据由氧原子与有机硫化合物的相交光束结果所形成的产物的质谱鉴定, 提出了一种加合反应机理^[1]。在该机理中初始加合物分解或稳定化, 类似于著名的 $O(^3P)$ 对烯烃的加成那样^[2]。按这种加合机理, 可以提出有关有机硫的反应速度常数及其阿累尼乌斯活化能的负值是相当大的。

曾经设想, 氧原子与 H_2S 的反应也是能够按加合反应(方程式1b)进行的。



而并非完全按(1a)直接地除去。虽然作了这样的强调, 但尚无足够的证据以能得出明确的结论^[3]。关于加合反应机理可能产生, 至少在很特殊的条件下可能产生的这种论据, 来源于一个密闭容器中的研究。在该研究中特殊化合物 $HSOH$, 它是在含氧的密闭容器中作为 O_3 和 H_2S 的混合物被光分解所得

的一种产物而被鉴定出来^[4]。推测起来, 由于直接除去的反应1a, 活化能太高, 以致于它不能在密闭容器的温度为8K时进行。并已设想, $HSOH$ 是在一个密闭容器中由加合物 H_2SO 分解和第二反应生成的, 即 $O + H_2S \longrightarrow [H_2SO]^* \longrightarrow HSO + H \longrightarrow HSOH$ 。继后有关这个系统的化学发光的研究与这种反应机理是相一致的^[5,6]。

在已有的报导中反应1的室温反应速度常数差别在4倍以上^[3,7-11], 即使是最近所报导的两个数值^[3,7]其差别也在20%之内。不过, 两个相同的研究却也得到相当不同的温度依赖性, 以致于使所报导的500K时反应速度常数的差别几近100%。两个结果也与报导的仅有的另一阿累尼乌斯参数极为不同^[8]。

本研究采用完全不同的实验方法, 从而提供了补充报导, 有助于解决有关反应式1的动力学及其机理的某些问题。我们采用了相转移技术来测定反应速度常数, 并为测定产物完成了几个独立的试验。

实验部分

氧原子系借助于感光后的调制汞分解氧