

中国石化“十三五”重点科技图书出版规划项目
炼油工艺技术进展与应用丛书



硫黄回收 技术进展与应用

赵日峰 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

中国石化“十三五”重点科技图书出版规划项目
炼油工艺技术进展与应用丛书

硫黄回收技术进展与应用

赵日峰 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了硫黄回收及尾气处理技术的国内外进展,全面阐述了硫黄回收相关的工艺过程和反应化学,催化剂及脱硫剂的研究进展和反应原理,基础工艺计算、流程模拟及动力学模型,主要工程设备和仪表,工业装置操作技术及分析化验,节能减排与安全环保,原料和产品,以及设计的原则和工程伦理、职业操守等方面的内容。

本书可供从事硫黄回收领域的科研、设计、生产和管理工作的广大人员及高等院校相关专业师生学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

硫黄回收技术进展与应用 / 赵日峰主编. —北京:
中国石化出版社, 2019.9
(炼油工艺技术进展与应用丛书)
ISBN 978-7-5114-5248-1

I. ①硫… II. ①赵… III. ①硫磺回收 IV. ①TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 197167 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)57512500

发行部电话:(010)57512575

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 55.5 印张 1371 千字

2019 年 9 月第 1 版 2019 年 9 月第 1 次印刷

定价:298.00 元

《硫黄回收技术进展与应用》

编 委 会

主编：赵日峰

编委：李 鹏 刘爱华 沈本贤 郭宏昶 朱学军

何智灵 金 洲 余长春 李鑫钢 朱元彪

王军长 王宝增 徐永昌 石 宁 高 娜

撰 稿 人

- 第一章 李 鹏 刘爱华 黄婉利 殷树青
- 第二章 王军长 刘增让 朱学军 裴爱霞
- 第三章 陈上访 朱元彪 李明军 刘忠生
- 第四章 王 帆 郭宏昶 王祁李 刘爱华 刘剑利 殷树青
王萌萌
- 第五章 刘爱华 朱元彪 李铁军 陈卫红 余 江 祁丽昉
杨建平 牛春林 张天震 郭宏昶
- 第六章 刘剑利 刘爱华 徐翠翠 燕 京
- 第七章 沈本贤 毛松柏 陆侨治 任建邦
- 第八章 余长春 王刻文 郭宏昶 肖 颖 胡宇湘 刘增让
- 第九章 何智灵 徐向峰 李伟强 孙继鹏 张 伟
- 第十章 朱元彪 叶信旭 魏剑萍
- 第十一章 王刻文 何智灵 朱元彪 郭宏昶 朱学军
- 第十二章 金 洲 陈上访
- 第十三章 王宝增
- 第十四章 石 宁 李玉明 刘玉法 冯俊杰
- 第十五章 徐永昌
- 第十六章 金 洲 陈上访
- 第十七章 王军长
- 其他撰稿人：雷晓虹 王凯强 袁 强 兰 敏 杜金禹
范 宽 许金山 王 哲 郭绍宗

前 言

炼油和石油化工、天然气化工及煤化工生产过程会产生大量含硫酸性气体。近年来，含硫原油加工量和含硫天然气处理量逐年增加，特别是高硫原油进口的增多，使炼油加工深度不断深化。面对严峻的环境状况，世界各国对含硫物质排放的环保控制标准日趋严格。

2015年我国发布了国际上最严格的环保法规——《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)，该标准规定：一般地区酸性气回收装置二氧化硫排放限值为 $400\text{mg}/\text{m}^3$ ，重点地区酸性气回收装置二氧化硫排放限值为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。该标准是国际上最严格的环保标准，重点地区排放限值远低于美国加州 $143\text{mg}/\text{m}^3$ 指标。实现从生产源头减少直至消除污染的资源化利用和环境治理已成为广泛的共识。

硫黄回收技术是用于治理含硫化氢酸性气的主要工艺技术，能够使有毒的含硫气体以硫单质的形式资源化回收，达到化害为利、降低污染、保护环境的目的。随着环保标准的日趋严格，近年来硫黄回收技术得到了快速发展。统计到2018年年底，我国共建设硫黄回收装置300余套，加工能力达 $10\text{Mt}/\text{a}$ 以上。今后，随着人们对生态环境建设的重视，硫黄回收装置加工能力也将会有较大幅度的增长；而且随着硫黄回收技术的多样化以及操作和管理的精细化，炼油行业十分迫切需要更加深入和多方面掌握硫黄回收和尾气处理技术的理论知识和较新的技术成果。在此背景下，中国石化出版社适时组织国内硫回收领域的专家、教授编写了《硫黄回收技术进展与应用》一书。

本书共17章，系统介绍了硫黄回收及尾气处理技术的国内外进展，全面阐述了硫黄回收相关的工艺过程和反应化学，催化剂及脱硫剂的研究进展和反应原理，基础工艺计算、流程模拟及动力学模型，主要的工程设备和仪表，工业装置操作技术及分析化验，节能减排与安全环保，原料和产品，以及设计的原则和工程伦理、职业操守等方面的内容。本书对从事硫黄回收领域的科研、设计、生产和管理工作的广大人员及高等院校相关专业师生有较大的参考价值，对促进我国硫黄回收及尾气处理技术的发展也将大有裨益。

本书由中国石油化工股份有限公司高级副总裁赵日峰主编，参与本书编写

工作的作者是多年来一直从事硫黄回收领域科研、设计、生产和管理工作的专家以及大学教授，这些同志都具有较高的理论水平和丰富的实践经验，为本书的编写质量提供了基本保证。本书的编写力求做到理论与实践相结合，工艺与工程相结合，技术与经济相结合，安全和环保相结合，国内与国外相结合，以使本书具有科学性、新颖性、系统性和实用性。但由于国内外可供参考的有关硫黄回收的书籍较少，多数撰写者都有繁忙的本职工作，编写时间有限，虽经多次审查、讨论和修改，仍难免有不妥和不足之处，敬请广大读者批评指正。

本书的编写工作得到了中国石油化工股份有限公司炼油事业部、中国石化齐鲁石化公司的大力支持，中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 石油及天然气中的硫分布	(3)
第三节 硫黄回收工艺发展历史、现状及发展方向	(11)
第四节 硫黄回收装置的特点	(23)
第五节 硫的物理化学性质及应用	(25)
第六节 国内外硫黄回收装置的排放标准	(39)
第二章 气体脱硫	(50)
第一节 煤化工气体脱硫	(50)
第二节 炼厂气脱硫	(53)
第三节 天然气脱硫	(68)
第三章 酸性水汽提	(91)
第一节 概述	(91)
第二节 单塔汽提工艺	(98)
第三节 双塔汽提工艺	(100)
第四节 单塔加压汽提工艺	(103)
第五节 氨精制工艺	(106)
第六节 酸性水罐顶气治理技术	(107)
附录 石油化工储运罐区罐顶油气连通安全技术要求(试行)	(121)
第四章 硫黄回收工艺	(133)
第一节 概述	(133)
第二节 硫黄回收工艺类型	(133)
第三节 硫黄回收工艺原理及工艺指标	(152)
第四节 过程气再热方式	(165)
第五节 液硫脱气	(172)
第六节 影响硫回收率的因素	(179)

第五章 尾气处理技术	(195)
第一节 概述	(195)
第二节 还原吸收法尾气处理技术	(195)
第三节 低温尾气处理技术	(242)
第四节 催化氧化尾气处理技术	(248)
第五节 氨法尾气处理技术	(259)
第六节 碱法烟气处理技术	(277)
第七节 有机胺湿法可再生尾气处理技术	(280)
第八节 湿式氧化尾气脱硫技术	(283)
第九节 生物脱硫技术	(284)
第十节 干法尾气脱硫技术	(288)
第十一节 尾气焚烧处理技术	(293)
第十二节 影响烟气 SO ₂ 排放的因素	(299)
第六章 硫黄回收及尾气处理催化剂	(310)
第一节 催化剂种类及特点	(310)
第二节 制硫催化剂及发展趋势	(311)
第三节 克劳斯尾气加氢催化剂及发展趋势	(329)
第四节 硫化氢选择氧化催化剂及发展趋势	(336)
第五节 硫化氢催化焚烧催化剂及发展趋势	(339)
第六节 制酸催化剂及发展趋势	(340)
第七节 催化剂制备工艺及性能指标	(343)
第八节 催化剂活性评价方法	(350)
第九节 催化剂的装填与使用	(360)
第十节 影响催化剂活性的主要因素	(368)
第七章 脱硫剂	(383)
第一节 常用的醇胺及其溶液的理化性质	(383)
第二节 气体吸收脱硫与溶剂再生工艺原理	(406)
第三节 胺液脱硫剂的选择与优化	(428)
第四节 胺法脱硫的主要影响因素	(429)
第五节 胺液净化技术	(445)

第八章 工艺计算及流程模拟	(464)
第一节 硫黄回收及尾气处理过程的化学反应与动力学	(464)
第二节 反应过程工艺计算	(503)
第三节 吸收塔与再生塔工艺计算	(515)
第四节 Aspen HYSYS 流程模拟	(534)
第九章 设备与防腐	(566)
第一节 概述	(566)
第二节 静设备	(566)
第三节 动设备	(633)
第四节 选材与防腐	(642)
第五节 设备使用与维护	(650)
第十章 仪表及自动化控制	(654)
第一节 自动控制	(654)
第二节 常规仪表	(663)
第三节 在线分析仪表	(675)
第十一章 硫黄回收装置设计原则	(688)
第一节 概述	(688)
第二节 工艺设计原则	(688)
第三节 静设备设计原则	(692)
第四节 仪表设计原则	(701)
第五节 安全设计原则	(704)
第十二章 运行管理、能耗分析及节能措施	(715)
第一节 日常运行管理及操作要点	(715)
第二节 长周期运行	(738)
第三节 能耗分析	(741)
第四节 节能措施	(749)
第十三章 化验分析	(759)
第一节 化验分析基础知识	(759)
第二节 常用分析方法	(768)
第三节 硫黄回收化验分析实例	(777)

第十四章	安全环保及职业卫生	(798)
第一节	危险性分析	(798)
第二节	过程安全管理	(810)
第三节	环保管理及要求	(819)
第四节	职业卫生	(820)
第十五章	绿色开停工技术	(822)
第一节	绿色开工技术	(822)
第二节	绿色停工技术	(831)
第三节	开停工期间的数据分析	(842)
第十六章	异常工况分析与典型案例	(846)
第一节	异常工况处理原则	(846)
第二节	异常工况分析与典型案例	(846)
第十七章	工程伦理和职业操守	(865)
第一节	工程师的职业伦理	(865)
第二节	硫黄回收装置工程师职业操守	(871)

第一章 绪论

第一节 概述

一、硫黄回收装置的作用

自然资源是国民经济与社会发展的重要物质基础。环境是人类进行生产和生活的场所，是人类生存与发展的基本条件。随着社会生产力和科学技术突飞猛进，人类对自然资源的需求日益增大，同时对环境的破坏也日趋加剧。如何以最低的环境代价确保经济持续增长，同时还能使自然资源可持续利用，已成为当代所有国家在经济、社会发展过程中所面临的一大难题。

我国经济近年来高速增长，综合国力日益增强，石油加工与天然气工业得到高速发展。与此同时，含硫原油加工量和含硫天然气处理量随之相应增加。特别是高硫原油进口的增多，以及大量的含硫燃料油深加工及煤造气等工艺都涉及含硫化合物的处理。国内多数天然气田也伴生大量的硫化氢。在原油中硫含量不断升高，加工深度不断深化的同时，对含硫物质排放的环保控制标准却日趋严格。面对严峻的环境状况，实现从生产源头减少直至消除污染、严重污染物的资源化处理、环境治理和修复已成为广泛的共识。经济的增长与环保的严格控制使得相关的气体脱硫与硫黄回收技术日益重要。为此，必须在开好现有硫黄回收装置的同时，建设大量硫黄回收装置以满足日益严格的环保要求。

硫黄回收装置在企业中的作用就是将含有硫化氢的酸性气，采用适当的工艺方法回收化工原料硫黄，然后进行尾气处理，达到化害为利，降低污染，保护环境的目的。

我国一直倡导节能减排工作，严格控制大气二氧化硫排放量。《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)和《石油化工工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)，要求硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度限值 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，重点地区排放浓度限值 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。标准规定，新建企业自 2015 年 7 月 1 日起执行，现有企业自 2017 年 7 月 1 日起执行。而且限定，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或大气环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重大气环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染排放行为，在上述地区的企业执行 SO_2 污染物特别排放限值 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

中国石化致力成为生态文明的实践者、美丽中国的建设者，积极实施绿色低碳发展战略，把降低硫黄装置烟气二氧化硫排放浓度作为炼油板块争创世界一流以及建设绿色企业行动计划的重要指标之一，要求所有硫黄回收装置烟气二氧化硫排放浓度限值 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。按此标准，炼油厂和天然气净化厂硫黄回收及尾气处理装置的总硫回收率要达到 $99.97\% \sim 99.99\%$ ，只有采用技术更加先进可靠、尾气处理更彻底的装置才能达标。

硫黄回收装置不仅是重要的环保装置，而且是企业重要的公用工程和标配装置。硫黄回收装置出现问题，上游装置按规定均应停工或降量。随着居民尤其是城镇居民环保意识的增强和国家环保执法力度的加大，硫黄回收装置的地位越来越重要。硫黄回收装置的运行水平必然影响企业的经济效益和可持续发展。

二、硫黄回收的历史、现状及发展方向

目前炼油厂回收硫的主要技术是克劳斯 (Claus) 法。此法通常处理含硫化氢为 15% ~ 100% 的酸性气。原始的 Claus 法专门用于回收吕布兰法生产碳酸钠时所消耗的硫黄，此过程由英国化学家克劳斯于 1883 年发明。原始的 Claus 法工艺分为两步：

第一步是把二氧化碳导入由水和硫化钙组成的淤浆中，产生硫化氢：



第二步是把硫化氢和空气混合后导入一个装有催化剂的容器，发生式(1-1-2)的反应获取硫黄。



该工艺只能在空速很低的条件下进行，而且反应热无法回收。1938 年德国法本公司对 Claus 法工艺做了重大改革，使硫化氢的氧化分为两个阶段完成。第一阶段称为热反应阶段，有三分之一体积的硫化氢在反应炉内被氧化为二氧化硫并放出大量的反应热；第二阶段称为催化反应阶段，在催化剂床层上剩余的三分之二体积的硫化氢与生成的二氧化硫继续反应生成硫。经过改进，反应热的大部分被吸收利用。催化转化反应器的进口温度也比较容易调节，大大提高了装置的处理能力。这种经过改革的 Claus 工艺习惯上称为“改良 Claus 工艺”。改良 Claus 工艺成为世界上为数众多的硫黄回收装置的基础。以后该工艺虽然又经历了多次变革，并且增加了尾气处理设施，但操作原理未变。现在使用的硫黄回收方法基本都是改良 Claus 法。从第一套较现代化的改良型 Claus 工业装置于 1944 年投产以来，无论在基础理论、工艺流程、催化剂研制、设备结构及材质、自控方案及仪表选择等方面都有了很大发展与改进。

国内第一套从天然气中回收硫黄的装置于 1965 年在四川东溪天然气田建成投产，第一套从炼油厂酸性气中回收硫黄的装置于 1971 年在山东胜利炼油厂建成投产。目前国内的硫黄回收装置已超过 300 套，其中炼油厂硫黄回收装置回收能力约占 70%。2000 年以后，国内硫黄回收装置迅猛发展。

各国对清洁燃料的需求及来自日益严格的环保法规的压力对硫黄回收装置的总硫回收率提出了越来越高的要求。由于炼油厂加工能力的增加、炼油深度的提高，副产的硫化氢越来越多，而政府部门要求装置污染物排放量却越来越低、排放浓度也越来越低，这就要求增加硫黄回收装置处理能力的同时提高装置的总硫回收率以满足双重要求，从而使得硫黄回收装置正日益向大型化、高度自动化发展，大型装置一般都配有尾气处理装置。

随着高硫进口原油加工量的不断增加，加工过程中必然副产大量的酸性气，需要建设大量硫黄回收装置以满足日益严格的环保要求。近几年硫黄回收装置迅速发展，一大批新建装置陆续建成。硫黄回收装置一般呈现以下特点：

1) 装置规模大，一般为年产 20kt/a 以上的装置，单套最大规模的装置为中原油田普光净化厂 12 套单套规模为 260kt/a 的硫黄装置；

2) 硫黄装置环保要求日趋严格。新建装置更注重环保,绝大多数装置配有尾气处理单元,总硫回收率可达 99.0%~99.9%,硫的去除率可以达到 99.8%~99.99%。为了满足环保法规要求,技术得到迅猛发展,技术的需求呈现出多样性。

3) 自动化程度高,控制更为准确。绝大多数装置都使用 H_2S/SO_2 在线比例分析调节仪,氧分析仪、氢分析仪及尾气二氧化硫在线分析仪等,大大提高了装置操作精度,为硫黄回收装置尾气达标排放奠定了基础。

4) 新工艺及新催化剂迅速发展, Claus 催化剂及尾气处理催化剂形成系列化。新建装置一般都使用多种催化剂来满足不同的需求,从而为硫黄回收装置大幅提高转化率创造了条件。

硫黄回收及尾气处理技术已经由单纯的环保技术发展成为兼具环保效益和经济效益的重要工艺技术。随着人们环保意识的提高、国家环保法规的日益严格,近年来各炼油厂、天然气净化厂、焦化厂、化肥厂、电厂、煤造气工厂等都在新建或扩建原有硫黄回收装置。对于新建硫回收装置,大多选择以斯科特为代表的还原吸收工艺。此类工艺虽投资及消耗指标较高,但它对 Claus 硫黄回收装置的适应性强,净化度高,硫回收率高达 99.8%~99.99%,是目前世界上装置建设数量最多、发展速度最快的尾气净化工艺。就目前来说,斯科特工艺又进行了诸多的改进,如低温斯科特工艺、超级斯科特工艺、低硫斯科特工艺、生物斯科特工艺等。

然而,对于为数不少的小型炼油厂、焦化厂、化肥厂等,硫化氢含量低,建大型硫回收装置不合适也不现实,还有一些硫黄回收装置由于装置规模小,没有设尾气处理单元或尾气处理不达标的工艺,其原有工艺都有了改进型工艺。如 Sulfreen 工艺、Clauspol 工艺、Super Claus 工艺等,总硫回收率均达到或超过了 99.5%。若要新增尾气处理装置,可考虑多用途的 RAR 工艺及组合式 RAR 工艺,其脱除效率高达 99.7%~99.9%,投资和运行成本低,是一种很有发展前途的硫黄回收及尾气处理工艺。

另外,一些炼油厂的硫黄回收装置因受到场地、资金以及酸性气含量等多方面的限制,往往只能采取装置扩能的措施来解决掺炼高硫原油的问题。富氧硫回收工艺是装置扩能的有效工艺之一,发展势头迅猛。

第二节 石油及天然气中的硫分布

硫是石油中除碳、氢外的第三个主要组分。随着我国进口石油数量的增加及原油的重质化,加工高硫原油已成为我国炼油行业发展的必然趋势。常见的原油硫含量在 0.05%~4%,也有极个别硫含量高达 10%以上。原油按硫含量可分为低硫原油(硫含量小于 0.5%)、含硫原油(硫含量为 0.5%~2%)和高硫原油(硫含量大于 2%)。目前世界上低硫原油仅占 17%,含硫原油占 30.8%,高硫原油比例高达 58%,并且这种趋势还将进一步扩大。

一、石油及其加工过程中的硫分布

硫在原油中的存在形态主要有单质硫、硫醇、硫化氢、脂肪族硫化物、二硫化物、芳香族化合物、杂环硫化物,已确定结构的含硫烃就有 200 余种。由于各种原油的硫含量和硫组成不同,各厂的加工工艺不同,致使硫在各个馏分中的分布也不同。一般的规律是:馏分越

轻, 硫含量越低; 馏分越重, 硫含量越高, 硫化物的结构也越复杂。

石油加工过程中, 原油的硫分布于炼油厂各主要装置和各产品中, 影响产品质量, 引起催化剂中毒, 对设备、环境和安全生产构成一定的威胁。

(一) 典型的原油总硫及其类型硫分布

1. 典型的原油总硫分布

原油中的硫含量变化范围为 0.05%~14%, 但大部分原油的硫含量都低于 4%, 在原油所有的馏分中, 石脑油的硫含量最低。随着沸点的增加, 石油馏分的硫含量呈倍数递增的趋势, 而随着相对分子质量的增大, 石油馏分每个分子中硫原子的平均数随沸点的升高而迅速增大。表 1-2-1 列出了 11 种含硫原油的总硫分布情况。由表 1-2-1 看出, 原油中的含硫化物主要分布在重质馏分中, 常压渣油的硫占原油硫的 90%左右, 其中减压瓦斯油(VGO)中的硫占原油硫的 20%~40%, 减压渣油中的硫占原油硫的 50%以上。可见原油中的绝大部分含硫化物都将进入二次加工的各工艺装置中。

表 1-2-1 典型含硫原油的硫分布

%(质)

原油名称	原油硫含量	汽油		煤油		柴油		减压瓦斯油		减压渣油	
		硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布	硫含量	硫分布
胜利	1.00	0.008	0.02	0.0117	0.05	0.343	6.0	0.68	17.9	1.54	76.0
伊朗轻质	1.35	0.06	0.6	0.17	2.1	1.18	15.0	1.62	16.9	3.0	65.4
伊朗重质	1.78	0.09	0.7	0.32	3.1	1.44	8.8	1.87	13.5	3.51	73.9
阿曼	1.16	0.03	0.3	0.108	1.4	0.48	8.7	1.10	20.1	2.55	69.5
伊拉克轻质	1.95	0.018	0.2	0.407	4.4	1.12	7.6	2.42	38.2	4.56	49.6
北海混合	1.23	0.034	0.7	0.414	5.2	1.14	10.2	1.62	34.4	3.21	49.5
卡塔尔	1.42	0.046	0.8	0.31	3.7	1.24	10.3	2.09	33.8	3.09	51.4
沙特轻质	1.75	0.036	0.4	0.43	3.9	1.21	7.6	2.48	44.5	4.10	43.6
沙特中质	2.48	0.034	0.3	0.63	3.6	1.51	6.2	3.01	36.6	5.51	53.3
沙特重质	2.83	0.033	0.2	0.54	2.4	1.48	4.9	2.85	32.1	6.00	60.4
科威特	2.52	0.057	0.4	0.81	4.3	1.93	8.1	3.27	41.5	5.24	45.7

2. 不同原油类型的硫分布

原油中的含硫化物主要由硫醚硫和噻吩硫组成, 对大部分原油来说, 单质硫、硫化氢、硫醇和二硫化物等对加工设备具有较强腐蚀作用的活性硫的含量较低。不同原油类型硫分布见表 1-2-2。

表 1-2-2 不同原油类型硫分布

%(质)

原油产地与名称	总硫	S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR(I)	RSR(II)	残余硫
美国得克萨斯州 威逊	1.85	0.1	0	15.3	7.4	11.6	13.0	52.6
美国密执安州 得波利法	0.58	0.0	0	45.9	22.5	0.0	3.0	28.6
美国俄克拉荷马州 瓦尔玛	1.36	0.4	0	1.1	0.7	12.4	41.5	43.9
伊朗 阿卡加里	1.36	0.0	0	8.5	3.4	12.8	9.6	65.7
伊拉克 克利考克	1.93	0.0	0	7.9	3.5	20.9	24.6	41.0

续表

原油产地与名称	总硫	S	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR(I)	RSR(II)	残余硫
美国加利福尼亚州 萨塔玛利亚	4.99	0.0	0	0.2	0.0	6.1	35.5	58.2
美国怀俄明州 阿来哥巴斯	3.25	0.3	0	1.7	1.3	15.0	13.5	68.2
美国得克萨斯州 斯洛塔	2.01	1.2	0	10.8	9.2	7.5	22.5	48.8
美国科罗拉多州 拉古来君	0.76	0.0	0	0.0	0.0	7.7	20.3	72.0
美国密西西比州 哈依得巴克	3.75	0.0	0	0.0	0.2	7.8	11.7	80.3

(二) 原油加工过程中的硫分布

油品中的硫化合物是多种多样的,对于汽油馏分而言,含硫烃类以硫醇、硫化物和单环噻吩为主,其主要来源于催化裂化(简称 FCC)汽油。而柴油馏分中的含硫烃类有硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩等,其中二苯并噻吩的4,6位烷基存在时,由于烷基的位阻作用而使脱硫非常困难,而且随着石油馏分沸点的升高,含硫化合物的结构也越来越复杂。石油中也有游离态的硫存在,但大多以硫化物和硫化氢、硫酸、硫醚、二硫化物及环状硫化物等形式存在。原油经加工后,硫的分布随馏分的沸点而递增,因此轻质馏分含硫少,原油中70%~80%的硫均集中到较重馏分如柴油特别是残渣燃料油中。轻质馏分中硫多以硫醇、硫醚等存在,因此如航空燃料等产品的规格中除对总硫量有限制外还规定了硫醇性硫的允许含量。各加工装置硫分布的规律如下。

1. 常减压装置

原油经过常压蒸馏后,约90%的硫转移到常压渣油中,而常压渣油经减压蒸馏后,约70%的硫转移到减压渣油中,20%的硫转移到减压蜡油中,10%的硫转移到其他馏分油中。

2. 催化裂化装置

催化裂化原料中的硫有45%~55%以硫化氢的形式进入气体产品中;35%~45%的硫进入液体产品中;5%~10%的硫进入焦炭中。

3. 渣油加氢裂化装置

原料中的硫几乎全部以H₂S的形式进入气相物流中,生成的汽、柴油馏分硫含量很低。

4. 延迟焦化装置

原料中的硫有20%~27%以硫化氢的形式进入气体产品中,而原料硫进入焦炭的硫分率不仅与原料的生焦率、焦化原料的物化性质密切相关,还与焦化反应的操作条件和循环比密切相关。

表1-2-3为国内主要原油各馏分中硫的分布,表1-2-4为国外主要原油各馏分中硫的分布。

表 1-2-3 国内主要原油各馏分中硫的分布

馏分(沸程)/℃	硫含量/(μg/g)						
	大庆	胜利	孤岛	辽河	中原	江汉	吐哈
原油	1000	8000	20900	2400	5200	18300	300
<200	108	200	1600	60	200	600	20

续表

馏分(沸程)/℃	硫含量/(μg/g)						
	大庆	胜利	孤岛	辽河	中原	江汉	吐哈
200~250	142	1900	5200	130	1300	4400	110
250~300	208	3900	8800	460	2200	5900	200
300~350	457	4600	12300	880	2800	6300	300
350~400	537	4600	14200	1190	3400	10400	350
400~450	627	6300	11020	1100	3400	15400	440
450~500	802	5700	13300	1460	4300	1600	680
>500(渣油)	1700	13500	29300	3600	9400	23500	940
$\frac{\text{渣油中硫}}{\text{原油中硫}}/\%$	74.7	73.3	75.0	70.0	68.0	72.2	30.1

注：江汉原油的馏分切割温度稍有差异。

表 1-2-4 国外主要原油各馏分中硫的分布

馏分(沸程)/℃	硫含量/(μg/g)						
	伊朗轻质	沙特中质	沙特重质	沙特轻质	阿联酋	阿曼	安哥拉
原油	14000	24200	28500	18000	8300	9500	2170
<200	800	700	790	410	270	300	80
200~250	4300	2640	3230	1730	1030	1400	250
250~300	9300	8120	10960	10310	5600	2900	540
300~350	14400	14230	20400	16110	9300	6200	730
350~400	17000	19390	25200	22100	11600	7400	1090
400~450	17000	22420	27100	23400	12500	9200	1100
450~500	20000	25400	30100	25700	13500	11600	1250
>500(渣油)	34000	38100	55000	39300	16000	21700	2400
$\frac{\text{渣油中硫}}{\text{原油中硫}}/\%$	88.9	48.2	57.3	43.4	30.6	66.1	38.8

(三) 天然气中的硫分布

1. 天然气中硫的形成

天然气中硫的形成有这几种情况：一是在地下高温高压环境下， H_2S 经 FeS_2 催化热降解产生硫；二是在地下高温高压环境中， H_2S 和 CO_2 生成硫；三是在高含硫气田开采过程中，储层压力降低导致硫溶解度降低而析出、沉积，导致储层的渗透率降低甚至发生硫堵。硫的沉积主要有物理沉积和化学沉积。

(1) 化学沉积

在酸性天然气中，化学平衡是控制硫溶解和沉积的主要因素，硫与 H_2S 生成多硫化氢的过程：



该化学平衡过程是可逆的，从左到右为吸热反应。当温度或压力升高时，在地层中的单体硫含量减少，在天然气中的硫含量增加。天然气中硫化氢含量越高，气体对硫的溶解能力