

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98114464.0

[45]授权公告日 2002年5月22日

[11]授权公告号 CN 1085103C

[22]申请日 1998.11.13

[21]申请号 98114464.0

[73]专利权人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院

[72]发明人 齐慧敏 南宇广

[56]参考文献

CN1095963A 1994.12.7 B01D53/34

昭 1095963A 1981.4.3 B01D53/36

审查员 赵明

[74]专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公司

代理人 李微 洪恩山

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 一种气体精制用脱硫剂及其制备方法

[57]摘要

一种气体精制用脱硫剂及其制备方法。现有的脱硫剂一般只能脱除硫化氢,而不能同时脱除气体中存在的其他有机硫化物,而且其容硫的能力也较低。为了解决上述问题,本发明脱硫剂以活性炭为载体,担载一定量的过渡金属和有机胺,使本发明的脱硫剂在脱除硫化氢的同时,也能有效脱除有机硫。更为突出的是使其硫容量大幅度提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种用于含硫气体精制的脱硫剂，以活性炭为载体，担载一种或多种选自过渡金属 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、W 的可溶性化合物，其特征在于还担载一种或多种选自乙二胺、丁二胺、二异丁胺、己二胺、二乙醇胺、二苯胺的有机胺，以及一种或多种选自碱金属及碱土金属的化合物，其组成以载体重量计为：

过渡金属	金属重量计 0.20~8.00% ；
有机胺	有机胺重量计 1.00~25.00%；
碱金属及碱土金属	按金属氧化物计 0.00~15.00 % 。

2、按照权利要求 1 的脱硫剂，其特征在于担载有以载体重量计 0.20~7.00 % 的过渡金属、5.00~10.00wt% 的碱及碱土金属、2.00~10.00wt% 的有机胺。

3、按照权利要求 1 的脱硫剂，其特征在于载体活性炭的比表面积 1000 m²/g，孔体积为 150~600cm³/升脱硫剂。

4、一种权利要求 1 所述脱硫剂的制备方法，其特征在于活性物质的加入采用分浸或共浸的方法，浸渍时间为 6~24 小时，并在 70~120℃ 的炉中干燥 14~20 小时，再于氮气中在 250~350℃ 下焙烧 1~3 小时。

5、一种权利要求 1 所述脱硫剂的应用，其特征在于该脱硫剂用于 $H_2S \leq 400 \mu\text{g/g}$ ，总有机硫($CH_3SH + CH_3SCH_3 + COS + C_2S$) $\leq 120 \mu\text{g/g}$ 的石油化工原料气和产品气的脱硫精制。

6、按照权利要求 5 所述的应用，其特征在于该脱硫剂用于炼油厂酸性水汽提所产氨的脱硫精制。

说明书

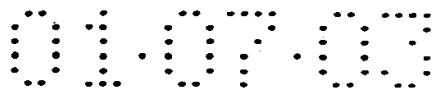
一种气体精制用脱硫剂及其制备方法

本发明涉及一种常温脱除硫化氢和有机硫的脱硫剂。

气固相间的吸附是石油化工原料气及产品气的脱硫精制的一种重要的途径。炼油厂常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化和加氢精制等装置产生的酸性水可用汽提工艺净化，并回收硫和氨。汽提出的富氨汽精制压缩后得到液氨。但是由于现在各炼厂所炼的高硫原油量大为增加，结晶吸附后的氨气中除含有过量的 H_2S 外，还含有甲、乙硫醚，甲、乙硫醇，二硫化碳等低沸点有机硫。为了保证液氨质量，要求液氨中 H_2S 含量要低于 $5\mu g/g$ (最好低于 $1\mu g/g$)，有机硫含量低于 $0.1\mu g/g$ 。

在《石油炼制与化工》第 27 卷第 10 期 (1996 年) 的《KC-2 和 KT310 脱硫剂在含硫污水汽提粗氨精制脱硫工艺中的应用》一文中提到昆山精细化工研究所的活性炭脱硫剂和 ZnO 脱硫剂在一些炼油厂的氨精制中已得到应用。活性炭脱硫剂设置在氨压机前，是特种优质活性炭经改性浸金属而成。 ZnO 脱硫剂设置在氨压机后，需设除润滑油设施，管线和设备需要保温，增加了投资。中国专利 CN1105174A 中提出了一种脱除低浓度 H_2S 的氧化型脱硫剂，要在 $60-180^\circ C$ 下使用，但不能转化有机硫。中国专利 CN1123713A 中提出了一种通过克劳斯反应或水解反应处理含硫化合物的气体的催化剂，但需在 $320^\circ C$ 下使用。以上两种方法均存在反应温度过高、不能同时有效脱除 H_2S 和有机硫等问题。中国专利 CN1095963A 中提出了一种常温转化型脱硫剂，可在 $20-40^\circ C$ 下转化吸收 H_2S 、 COS 、 CS_2 ，但对硫醇、硫醚的脱除效果不佳，且 H_2S 、 COS 、 CS_2 的吸附容量低。

本发明的目的是解决以往技术的不足，提供一种能同时转化吸收 H_2S 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 、 CS_2 、 COS 的脱硫剂，且在常温常压下单独使用即可达



到精脱硫的目的，并提高 H_2S 、 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 、 CS_2 、 COS 转化吸收容量。

本发明的脱硫剂以柱形或球形活性炭为载体，采用分浸或共浸法加入一种或几种选自过渡金属 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、W 的可溶性化合物(可溶于水或乙醇、丙酮)，一种选自碱及碱土金属 K、Ca、Na、Mg 的氢氧化物或盐和一种选自乙二胺、丁二胺、二异丁胺、己二胺、二乙醇胺、二苯基胺等的有机胺。过渡金属的加入量以金属重量计为载体重量的 0.2—8%，碱及碱土金属加入量以金属氧化物重量计为载体重量的 0—15%，有机胺的加入量为载体重量的 1—25%。本发明脱硫剂的 BET 比表面积为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，用汞渗透法测定的孔容积为 $150-600\text{cm}^3/\text{升}$ 脱硫剂。

本发明脱硫剂通过下述方法制备。即活性炭与硫酸钒、 H_2WO_4 、 NiCl_2 、 $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{MoO}_3)_4$ 、 Fe_2Cl_3 等中的一种或多种可溶性过渡金属化合物，及乙二胺、丁二胺、二异丁胺、己二胺、二乙醇胺、二苯胺中的一种或多种有机胺分浸或共浸 6—24 小时，在 $70-120^\circ\text{C}$ 的炉中干燥 14~20 小时，再于氮气中在 $250-350^\circ\text{C}$ 下焙烧 1—3 小时。

本发明的脱硫剂中还可以担载一种或多种碱金属或碱土金属化合物。其中的碱金属化合物可以选自 KAC 、 NaAC 、 HCOOK 、 HCOONa 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaOH 、 KOH 等中的一种或多种。

本发明的脱硫剂采用的载体为活性炭。活性炭表面是疏水亲油的非极性表面。按上述方法制备的脱硫剂的表面有许多由过渡金属和(或)碱土金属与有机胺结合成的有机金属活性中心。这种活性中心具有双功能，对 H_2S 的氧化和有机硫的水解都具有催化活性。其中的有机胺基团对气相中的 H_2S 有一定的吸引作用，对过渡金属催化 H_2S 氧化有利；而过渡金属的存在，降低了活性炭表面的疏水性，对有机胺基团催化有机硫水解有利。因此，这种活性中心的两种功能相互促进，使本发明的脱硫剂对 H_2S 和有机硫都具有较高的吸附容量。

本发明的脱硫剂是利用常温下 H_2S 的氧化和有机硫的水解反应及脱硫剂表面的化学吸附作用实现对含硫气体的净化。用来将气体中 H_2S 氧化成为硫的含游离氧的气体一般是空气(也可以采用纯氧、富氧空气)。在待处理气体与脱硫剂接触前, 应先与含游离氧的气体混合均匀, 并使混合气中 O_2 : H_2S 的摩尔比为 0.5—3, 特别是 0.5—1.5。参与有机硫水解的微量水不需另加, 一般气体中含有的微量水汽就已足够。

本发明脱硫剂用于处理石油化工原料气和产品气中的 H_2S 和有机硫, 当其中 $\text{H}_2\text{S} \leq 400 \mu\text{g/g}$, 总有机硫($\text{CH}_3\text{SH} + \text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{COS} + \text{C}_2\text{S}$) $\leq 120 \mu\text{g/g}$ 时, 待处理气体与脱硫剂在常温常压下接触后, H_2S 浓度可降低到 $5 \mu\text{g/g}$ 以下, 总有机硫($\text{CH}_3\text{SH} + \text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{COS} + \text{C}_2\text{S}$) $\leq 0.1 \mu\text{g/g}$ 。采用本发明脱硫剂对石油化工原料气和产品气进行脱硫精制, 具有硫容高, 流程简单, 操作稳定方便, 处理效果好等特点, 特别适用于炼油厂酸性水汽提氨的脱硫精制。

下面通过实施例来说明本脱硫剂的组成、制备及效果。

在微型装置 (10ml) 上进行脱硫剂的评价, 床层的高径比为 3:1。待处理气体是在 0—0.08MPa、 25°C 恒温下与脱硫剂接触的, STP 接触时间为 3 秒。待处理气体中含硫组分的浓度如下: H_2S $100 \mu\text{g/g}$; CH_3SH $20 \mu\text{g/g}$; CH_3SCH_3 $20 \mu\text{g/g}$; CS_2 $20 \mu\text{g/g}$; COS $20 \mu\text{g/g}$ 。另外, 待处理气体中 O_2 含量为 $80 \mu\text{g/g}$ 左右。用气相色谱分析离开反应器的气体中的各形态的硫含量。脱硫剂的硫容以吸附的 H_2S 及有机硫重量占载体重量的百分比计 (wt%)。

实施例 1

用 260 重量份水、x 重量份($x=1,5,8,12,15,20$) NiCl_2 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭, 然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分, 在 100°C 的炉中干燥 12 小时, 再于氮气中在 300°C 下焙烧 3 小时之后, 用 100 重量份水和 5 重量份丁二胺制成的水溶液在 40°C 恒温下浸渍 100 重量份的第一步产品 12 小时, 然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分, 在 80°C 的炉中干燥 12 小时, 再于氮气中在 300°C 下焙烧 1 小时, 得到脱硫剂 A、B、C、D、E 和

F。其镍金属的含量分别为 0.4wt%、2.4wt%、3.8wt%、5.7wt%、7.2wt%和 9.6wt%。

脱硫剂 A、B、C、D、E 和 F 的硫容见下表：

表 1 脱硫剂 A—F 的硫容

脱 硫 剂	硫 容, wt%				
	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CS ₂	COS
A	19.6	5.7	4.6	2.4	6.0
B	22.4	5.3	4.8	2.3	5.8
C	20.5	5.7	4.4	2.5	6.4
D	20.3	5.8	4.9	2.4	6.2
E	16.4	5.6	5.0	2.6	6.4
F	12.3	5.4	4.8	2.3	6.3

由上表可知，本发明脱硫剂对各种含硫化物均有较高的吸附容量。

实施例 2

用 260 重量份水、5 重量份 NiCl₂ 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭，然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分，在 100℃的炉中干燥 12 小时，再于氮气中在 300℃下焙烧 3 小时之后，用 100 重量份水、x 重量份 KAC(x=1,5,8,10,14 和 20)和 5 重量份丁二胺制成的水溶液在 40℃恒温下浸渍 100 重量份的第一步产品 12 小时，然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分，在 80℃的炉中干燥 12 小时，再于氮气中在 300℃下焙烧 1 小时，得到脱硫剂 G、H、I、J、K 和 L。其 KAC 的含量分别为 1wt%、5wt%、8wt%、10wt%、14wt%和 20wt%。

脱硫剂 G、H、I、J、K 和 L 的硫容见下表：

表 2 脱硫剂 G-L 的硫容

脱 硫 剂	硫 容, wt%				
	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CS ₂	COS
G	23.0	4.9	4.4	1.9	5.6
H	24.4	5.2	4.6	2.2	5.8
I	25.0	5.5	4.9	2.3	6.2
J	23.3	5.4	5.0	2.1	6.1
K	23.8	5.2	4.7	2.0	6.0
L	22.3	4.7	4.5	1.9	5.8

由上表可知, 加入碱金属化合物可进一步提高本发明脱硫剂对 H₂S 的吸附容量。

实施例 3

用 260 重量份水、5 重量份 NiCl₂ 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭, 然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分, 在 100℃ 的炉中干燥 12 小时, 再于氮气中在 300℃ 下焙烧 3 小时之后, 用 100 重量份水、5 重量份 KAC 和 x 重量份丁二胺(x=1,4,8,10,14 和 18)制成的水溶液在 40℃ 恒温下浸渍 100 重量份的第一步产品 12 小时, 然后用旋转蒸发器蒸发掉所得混合物的水分, 在 80℃ 的炉中干燥 12 小时, 再于氮气中在 300℃ 下焙烧 1 小时, 得到脱硫剂 M、N、O、P、Q 和 R。其丁二胺的含量分别为 1wt%、4wt%、8wt%、10wt%、14wt%和 18wt%。

脱硫剂 M、N、O、P、Q 和 R 的硫容见下表:

表 3 脱硫剂 M-R 的硫容

脱 硫 剂	硫 容, wt%				
	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CS ₂	COS
M	23.5	5.0	4.8	2.2	5.9
N	22.9	5.2	4.9	2.3	6.2
O	24.0	5.4	4.8	2.3	6.1
P	24.2	5.3	4.7	2.0	5.9
Q	24.0	4.9	4.4	1.9	5.7
R	23.9	4.6	4.2	1.8	5.5

实施例 4

按实施例 1 所述的方法, 用 220 重量份水、5 重量份硫酸钒和 8 重量份 NaOH 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭; 再以 5 重量份 HCOOK、5 重量份二异丁胺浸渍, 得到脱硫剂 A'。

脱硫剂 A' 分别在 20、30、40、50、60 和 70℃ 下(其他条件不变)与待处理气体接触, 测得的硫容如下表:

表 4 脱硫剂 A' 在不同温度下的硫容

温 度, °C	硫 容, wt%				
	H ₂ S	CH ₃ SH	CH ₃ SCH ₃	CS ₂	COS
20	23.2	5.0	4.8	2.1	5.4
30	24.1	5.2	4.9	2.2	6.2
40	24.0	5.6	4.6	2.1	6.7
50	24.2	6.2	4.2	1.9	7.8
60	24.0	7.1	3.6	1.7	8.9
70	23.8	7.3	2.9	1.3	7.2

从表中可以看出，温度的变化对 H_2S 的硫容影响不大，提高温度对增加 CH_3SH 和 COS 的硫容有利，而较低的温度对提高 CH_3SCH_3 和 COS 的硫容有利。

实施例 5

按实施例 1 所述的方法，用 200 重量份水、10 重量份 H_2WO_4 和 1 重量份 NaOH 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭再以 5 重量份 HCOONa 、5 重量份二苯基胺浸渍，得到脱硫剂 B'。

脱硫剂 B' 在 O_2 含量分别为 50、100、150、200、250 和 $300\mu\text{g/g}$ (其他条件不变) 时，测得的硫容如下表：

表 5 脱硫剂 B' 在不同 O_2 含量下的硫容

O_2 浓度, $\mu\text{g/g}$	硫 容, wt%				
	H_2S	CH_3SH	CH_3SCH_3	CS_2	COS
50	24.6	5.0	5.0	1.9	6.2
100	25.4	5.2	4.9	2.2	5.8
150	25.0	5.1	4.7	2.3	4.8
200	23.8	5.0	4.2	2.1	4.8
250	21.8	4.9	4.1	2.0	4.6
300	18.9	4.6	4.1	1.9	4.3

由上表可看出， O_2 浓度最好在 $50-150\mu\text{g/g}$ ，即 O_2 : H_2S 的摩尔比为 0.5—1.5。

实施例 6

按实施例 1 所述的方法，用 150 重量份水、10 重量份磷钼酸 $\text{H}_3\text{PO}_3(\text{MoO}_3)_4$ 和 0.5 重量份 NaOH 制成的水溶液浸渍 100 重量份的活性炭，再以 5 重量份 NaAC 、5 重量份二乙醇胺浸渍，得到脱硫剂 C'。

在前述的试验条件下，脱硫剂 C' 在 30 天的连续运行周期内出口 H₂S 始终未检出，总有机硫(CH₃SH+CH₃SCH₃+CS₂+COS)≤0.1μg/g。

实施例 7

按实施例 1 所述的方法，用 100 重量份水、6 重量份的 FeCl₃ 浸渍 100 重量份的活性炭，再以 5 重量份 NaHCO₃、5 重量份己二胺浸渍，得到脱硫剂 D'。

在前述的试验条件下，脱硫剂 D' 在 30 天的连续运行周期内出口 H₂S 始终未检出，总有机硫(CH₃SH+CH₃SCH₃+CS₂+COS)≤0.1μg/g。

实施例 8

按实施例 1 所述的方法，用 200 重量份水、5 重量份的 AgNO₃ 浸渍 100 重量份的活性炭，再以 5 重量份 KHCO₃、5 重量份二苯基胺浸渍，得到脱硫剂 E'。

在前述的试验条件下，脱硫剂 E' 在 30 天的连续运行周期内出口 H₂S 始终未检出，总有机硫(CH₃SH+CH₃SCH₃+CS₂+COS)≤0.1μg/g。