

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10L 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510072349.7

[45] 授权公告日 2008年1月23日

[11] 授权公告号 CN 100363473C

[22] 申请日 2005.5.30

[21] 申请号 200510072349.7

[73] 专利权人 北京三聚环保新材料有限公司

地址 100080 北京市海淀区人大北路33号大行基业大厦17层

[72] 发明人 刘振义 李瑞秋 苏立鹏 汪祥胜

[56] 参考文献

CN1418937A 2003.5.21

CN1324689A 2001.12.5

JP3186317 A 1991.8.4

固定床脱除液化石油气中的硫醇. 徐国床. 工业催化, 第5期. 2002

审查员 李秀珍

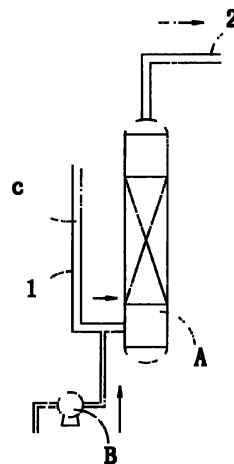
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

[54] 发明名称

转化液化石油气所含硫醇的方法

[57] 摘要

本发明属于液化石油气的精制加工领域, 涉及一种将液化石油气所含硫醇转化为二硫化物的方法。 该方法是向经过脱除硫化氢处理后的处于流动状态的液化石油气中泵入空气或氧气, 在流动中空气或氧气溶解于液化石油气中, 当该溶解有空气或氧气的液化石油气通过设置在固定床反应器中的具有硫醇转化催化性能的催化剂床层时, 在催化剂的作用下, 液化石油气中的氧将液化石油气所含硫醇氧化成二硫化物。 本发明的优点是安全、有效、成本低。



1、一种转化液化石油气所含硫醇的方法，具有固定床反应器和与固定床反应器相连的输送液化石油气的管路；其特征在于：向输送管路中的经过脱除硫化氢处理后的处于流动状态的液化石油气中泵入空气或氧气，加入的空气或氧气的有效氧与液化石油气所含硫醇硫的摩尔比为 0.25~1:1；在流动中空气或氧气溶解于液化石油气中，当该溶解有空气或氧气的液化石油气通过设置在固定床反应器中的具有硫醇转化催化性能的催化剂床层时，在催化剂的作用下，液化石油气中的溶解氧将液化石油气所含硫醇氧化成二硫化物。

2、根据权利要求 1 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：催化剂的活性组分为锰的化合物。

3、根据权利要求 2 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：催化剂全部由活性组分锰的化合物组成，且该催化剂是压制成圆柱形或条形的锰的化合物；催化剂的比表面积为 $40 \text{ m}^2/\text{g} \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.3 \text{ ml/g}$ ，堆积密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ，侧压强度为 $100 \text{ N/cm} \sim 170 \text{ N/cm}$ 。

4、根据权利要求 2 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：催化剂的成分还具有作为活性组分的支撑体的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，锰化合物在催化剂中的重量百分比是 5%~90%；催化剂为条形或圆柱形，其比表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.35 \text{ ml/g}$ ，堆积密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，侧压强度为 $90 \text{ N/cm} \sim 150 \text{ N/cm}$ 。

5、根据权利要求 4 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：催化剂的成分还具有羟基氧化铁，羟基氧化铁与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1。

6、根据权利要求 2 至 5 之一所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：锰的化合物为二氧化锰、四氧化三锰或碳酸锰。

7、根据权利要求 6 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：锰的化合物为二氧化锰。

8、根据权利要求 1 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：加入的氧气或空气的有效氧与液化石油气所含硫醇硫的摩尔比为 0.4~0.75:1。

9、根据权利要求 1 所述的转化液化石油气所含硫醇的方法，其特征在于：溶解有氧气或空气的液化石油气通过催化剂床层时的温度为 $0^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.8 \text{ MPa} \sim 1.4 \text{ MPa}$ ，液化石油气通过催化剂床层的体积空速为 $1 \text{ h}^{-1} \sim 4 \text{ h}^{-1}$ ；催化剂的装填高径比为 3~6:1。

转化液化石油气所含硫醇的方法

技术领域

本发明属于液化石油气的精制加工领域，具体涉及一种将液化石油气所含硫醇转化为二硫化物的方法。

背景技术

在对含硫石油炼制中，催化裂化得到的液化石油气中含有硫化氢、羰基硫和硫醇等硫化物，因此需对液化石油气进行脱除和转化硫化物的精制。在进行液化石油气的精制时，先采用醇胺法脱除其中的硫化氢，再进行脱臭处理以除去或转化其中所含的硫醇和部分羰基硫。醇胺法脱硫化氢所采用的醇胺类溶剂为单乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺或二异丙醇胺，在操作条件、溶剂性能较好时，可以将硫化氢脱至微量。在进行脱臭处理时，对上述脱硫化氢后的液化石油气，一般先用预碱洗方法（将氢氧化钠溶液与液化石油气混合）进一步脱除硫化氢和羰基硫（也称作精脱硫，其中氢氧化钠与硫化氢反应生成硫化钠和水，羰基硫在氢氧化钠催化下发生水解反应生成硫化氢和二氧化碳，二氧化碳溶解在氢氧化钠溶液中则成为碳酸钠，溶解有硫化钠和碳酸钠的氢氧化钠溶液与液化石油气在预碱洗罐中分离），然后一方面将预碱洗后的液化石油气进行脱硫醇处理，另一方面将溶解有硫化钠和碳酸钠的氢氧化钠溶液送回预碱洗设备使用，当这种氢氧化钠溶液的浓度降低到一定程度不能回用时，则作为废碱液（俗称碱渣）向外排放，所以预碱洗的氢氧化钠溶液必须经常更换，有时数天就要更换一次；因此预碱洗虽然可以脱除催化液化石油气残留的硫化氢和部分羰基硫，但是要产生大量的废碱液，同时也很难彻底脱除羰基硫。

液化石油气脱硫醇的方法最早是美国环球油品公司（UOP）1958年提出的，发展至今形成了成熟的液液抽提、氧化再生工艺。该工艺最基本的过程是在氢氧化钠溶液中溶解聚酞菁钴或磺化酞菁钴催化剂后，同液化石油气在塔内或容器内充分混合、反应，液化石油气中的硫醇同氢氧化钠反应生成硫醇钠进入碱液中。携带了硫醇钠的碱溶液同空气混合后进入再生塔反应、沉降、分离，生成二硫化物，二硫化物不溶于碱液，将二者分离，可使碱液得到再生。采用预碱洗的方法可以脱除部分羰基硫和液化石油气残留的硫化氢，但是预碱洗要产生大量的废碱液。

另外，在脱硫醇处理中，液化石油气产品质量受硫醇在碱液中的溶解情况以及再生塔内硫醇盐的催化氧化反应程度、二硫化物与催化剂碱液的分离效率的影响很大，实际生产中经常发现液化石油气产品中的总硫超标而导致产品不合格，为此，不得不回炼或频繁地更换碱液和/或催化剂碱液，既浪费化工原料又产生更多的碱渣。该工艺中碱液及催化剂消耗量大，而对废碱液的排放处理不仅工艺复杂、成本高，而且会造成二次污染，是炼油厂恶臭的主要污染源。

作为其改进，中国专利申请 00109633.8 公开了一种对液化石油气所含硫醇进行转化的方法。该方法是使液化石油气通过设置在固定床反应器中的转化硫醇催化剂床层，在催化剂的作用下，液化石油气中的溶解氧与液化石油气所含的硫醇发生氧化反应生成二硫化物；所用脱硫醇催化剂的活性组分是纳米级过渡金属元素氧化物、钙钛矿型稀土复合氧化物或尖晶石型氧化物或铁钙氧化物 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。中国专利申请 00129724.4 公开了一种在完全无碱条件下，对液化石油气进行精制的方法。该方法采用铁钙氧化物为活性组分的脱硫剂对液化石油进行精脱硫化氢；接着采用以纳米级过渡金属元素氧化物或钙钛矿型稀土复合氧化物或尖晶石型氧化物为活性组分的催化剂对液化石油气进行脱臭处理，利用液化石油气中存在的溶解氧将硫醇转化成二硫化物。中国专利申请 01134688.4 公开了一种在无碱条件下的工业化精制液化石油气的方法。该方法采用设置在固定床反应器中的脱硫剂和脱硫醇催化剂对经过醇胺处理后的液化石油气依次进行精脱硫化氢处理和转化硫醇处理，硫化氢与脱硫剂反应生成的产物附着在脱硫剂上，硫醇在脱硫醇催化剂作用下被液化石油气中的溶解氧氧化成二硫化物，其中脱硫剂和脱硫醇催化剂的活性成分均为铁钙氧化物或水合铁钙氧化物；接着对液化石油气进行精馏处理，从塔底得到富集二硫化物的混合物，从塔顶得到液化石油气成品。

上述专利申请公开的技术中，都是在设置于固定床反应器中的脱硫醇催化剂的作用下，由液化石油气中的溶解氧将硫醇氧化成中性的二硫化物从而实现硫醇的转化，如果液化石油气中的溶解氧足够多，能满足转化硫醇所需氧量，上述转化硫醇的方法是可行的。但是实际上，本专利申请的发明人发现：液化石油气中的氧含量极其微小，一般都小于 50ppm，有的甚至在 0.2ppm 以下，而硫醇硫的含量一般在几十至几百 ppm，所以在上述脱硫醇方法的实施中，仅靠液化石油气自身残留的溶解氧不能满足转化硫醇的所需氧量，所以无法彻底转化液化石油气中的硫醇，甚至不能转化。

发明内容

本发明的目的在于提供一种当液化石油气中溶解氧不足或硫醇含量过高时，仍能有

效转化液化石油气所含硫醇的方法。

本发明总的技术构思是：采取向液化石油气中通入经过计量的空气或氧气的方法向液化石油气中补氧，既能解决现有技术中因忽视了液化石油气中溶解氧不足而使硫醇不能被完全转化成二硫化物的缺点，又能符合安全性的要求。

实现本发明目的的技术方案是：具有固定床反应器和与固定床反应器相连的输送液化石油气的管路；其技术特点是：向输送管路中的经过脱除硫化氢处理后的处于流动状态的液化石油气中泵入与液化石油气中的硫醇硫成一定摩尔比的空气或氧气，在流动中空气或氧气溶解于液化石油气中，当该溶解有空气或氧气的液化石油气通过设置在固定床反应器中的具有硫醇转化催化性能的催化剂床层时，在催化剂的作用下，液化石油气中的氧将液化石油气所含硫醇氧化成二硫化物。

上述催化剂的活性组分可以为锰的化合物。锰的化合物为二氧化锰、四氧化三锰或碳酸锰，优选二氧化锰。

上述的催化剂可以全部由活性组分锰的化合物组成，且该催化剂是压制成圆柱形或条形的锰的化合物。该种催化剂的有关参数是：比表面积为 $40 \text{ m}^2/\text{g} \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.3 \text{ ml/g}$ ，堆积密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ ，侧压强度为 $100 \text{ N/cm} \sim 170 \text{ N/cm}$ 。需要强调的是：该种催化剂是用打片机或压片机压制成型而得到的固体成型物，从而使之具有上述良好的物理性质，从而能够用作催化剂。该种催化剂的制造方法是将粉状的锰的化合物直接用打片机或压片机压制成型而得到成品催化剂。

上述催化剂的成分还可以具有作为活性组分的支撑体的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，锰化合物在催化剂中的重量百分比是 $5\% \sim 90\%$ 。该种催化剂的形状为条形或圆柱形，其比表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.35 \text{ ml/g}$ ，堆积密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，侧压强度为 $90 \text{ N/cm} \sim 150 \text{ N/cm}$ 。该种催化剂的制造方法是称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵和 9~1548 重量份的粉状锰的化合物加入捏合机中，再向捏合机中加入所称取氢氧化钙、硫酸铵和锰的化合物总重量的 $3\% \sim 10\%$ 的水，将物料在捏合机中捏合均匀，然后在挤条机中挤压成型，最后将所得固体成型物放在空气中晾干而得到成品催化剂。

上述的催化剂的成分除活性组分和支撑体外，还可以具有羟基氧化铁，羟基氧化铁的分子式为 FeOOH ，即该催化剂是锰的化合物、羟基氧化铁与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物，其中羟基氧化铁与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $1:1$ 。该催化剂为条形或圆柱形，其比表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g} \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.2 \text{ ml/g} \sim 0.35 \text{ ml/g}$ ，堆积密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，侧压强度为 $90 \text{ N/cm} \sim 150 \text{ N/cm}$ 。当制造组分为碳酸锰、羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催

化剂时,其制造方法可以是:称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙和 14~2349 重量份的粉状碳酸锰作为原料,将这三种原料在捏合机中捏合均匀,然后在挤条机中挤压成型,再将所得固体成型物放在空气中晾干而得到成品催化剂。其中当原料在捏合机中捏合时,还可再加入上述三种原料总重量 5%~20%的水,捏合均匀后,再接着进行后续的成型和晾干操作。当制造组分为二氧化锰、羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂时,其制造方法可以是:取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙和 14~2349 重量份粉状二氧化锰作为原料,然后将这三种原料在捏合机中捏合均匀,接着在挤条机中挤压成型,再将所得固体成型物放在空气中晾干而得到催化剂成品。其中当原料在捏合机中捏合时,还可再加入上述三种原料总重量 5%~20%的水,捏合均匀后,再接着进行后续的成型和晾干操作。当制造组分为四氧化三锰、羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂时,其制造方法可以是:称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙和 21~3554 重量份粉状碳酸锰作为原料,然后将这三种原料在捏合机中捏合均匀,接着在挤条机中挤压成型,再将所得固体成型物放在空气中晾干后,在 $300^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 和贫氧的条件下焙烧约 1 小时,即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂成品。其中当原料在捏合机中捏合时,还可再加入上述三种原料总重量 5%~20%的水,捏合均匀后,再接着进行后续的成型、晾干和焙烧操作。

上述的催化剂的制造方法中,在具体成型的时候,可以通过调节压片机、打片机或挤条机的压力来得到具有适当物理参数的催化剂成品。一般压力越大侧压强度越高;而催化剂的堆积密度主要与催化剂成型物的长度、堆放时的紧密程度以及自身的密度有关;催化剂的比表面积和孔容则与物体自身的特性以及测量工具的精确度有关。对于具有一种组分以上的双效催化剂,其侧压强度主要与压片机、打片机或挤条机的压力有关,也与支撑体的含量有关,通常支撑体含量较高时,在其它条件相同的情况下侧压强度较高。

此外在装填催化剂床层的时候,对所用催化剂大小的选择标准是:催化剂床层的直径与所用催化剂直径之比要大于等于 40,以使液化石油气经过催化剂床层时与催化剂充分接触。

上述转化液化石油气所含硫醇的方法中,当向液化石油气中泵入氧气或空气时,使加入的氧气或空气的有效氧与液化石油气所含硫醇硫的摩尔比为 $0.25 \sim 1:1$,优选 $0.4 \sim 0.75:1$;溶解有氧气或空气的液化石油气通过催化剂床层时的温度为 $0^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,压力为 $0.8\text{MPa} \sim 1.4\text{MPa}$,液化石油气通过催化剂床层的体积空速为 $1\text{h}^{-1} \sim 4\text{h}^{-1}$;催化剂的装填高径比为 $3 \sim 6:1$ 。

上述液化石油气中硫醇硫的含量(ppm)可以用WDL-94型微机多功能硫分析仪(化工部西南化工研究院生产)之类的仪器测出,从而计算出液化石油气所含硫醇硫的摩尔数。所以可以通过控制空气或氧气的加入量,而使加入液化石油气中的氧气与液化石油气所含硫醇硫的摩尔比为某一个具体数值。

本发明在具体实施中,与固定床反应器直接相连的输送液化石油气的管路可以是单一的输送管道,也可以是在输送管道上串联混合装置的输送管路,混合装置可以是炼油工业中常用的混合罐(例如内部全是空腔的混合罐或是内部设有折流板的混合罐),也可以是设置搅拌器的混合装置;当采用具有混合装置的输送管路时,空气或氧气的泵入口可以直接设置在混合装置上,也可以设置在位于混合装置前的输送管道上,从而使空气或氧气与液化石油气达到更好的混合效果。

与现有技术相比,本发明具有如下积极的效果:(1)现有的利用液化石油气中的溶解氧将硫醇氧化成二硫化物的方法中,因未考虑到溶解氧的不足而导致实际生产中不能将液化石油气中的硫醇完全转化、甚至不能转化,本发明则充分考虑到这一点,采取向液化石油气中通入空气或氧气的方法而使液化石油气中溶解氧的量满足将硫醇完全转化成二硫化物的需要量,真正实现完全转化液化石油气所含硫醇的目的。(2)长期以来,本领域技术人员存在一种偏见,认为向液化石油气中通入空气或氧气是极不安全的,因而极力反对采取向液化石油气中通入空气或氧气的方法而向液化石油气中补氧,但是本发明申请人经过大量的试验数据证明:采用通入空气或氧气的方法向液化石油气补氧是完全可行的;因为可以精确控制加入到液化石油气中的空气或氧气的量,且由于加入到液化石油气中的空气或氧气较少,以其中有效氧的含量仅为几十到300ppm计算,所加入的空气或氧气可以完全溶解到液化石油气中,不会在固定床反应器中积蓄而产生安全性问题,因而本发明是安全可行的。(3)本发明方法工艺简单,操作方便。只需在炼油厂原有设备物质基础上增加空气计量泵等很少设备即可实施,而且革除许多对于实施本发明来说是多余的设备,不仅本发明的实施具有方便、成本较低、环保性好的优点,而且因为使用的设备数量较少,大大降低了运行成本。(4)当本发明选用以二水合硫酸钙、羟基氧化铁和锰的化合物的混合成型物作为硫醇转化催化剂时,由于其生产所用原料7水合硫酸亚铁和氢氧化钙的价格十分低廉,两者反应后所得到的生成物都进入成品因而成本较低,且该催化剂的效果较好,可将硫醇完全转化(硫醇转化后液化石油气中的硫醇硫可降至0.1ppm以下),因而本发明将这种固体成型物作为优选的催化剂。

附图说明

图 1 为本发明方法的工艺流程图。

具体实施方式

1、制造催化剂。

(制造例 1 至制造例 3)

活性组分为二氧化锰的圆柱形的催化剂 A1，催化剂 A1 全部由二氧化锰组成。其制造方法是：各制造例分别称取一定重量的粉状二氧化锰，分别用打片机或压片机将粉状二氧化锰在相应的压力下压制成具有一定侧压强度的圆柱形的固体成型物而分别得到制造例 1 的催化剂成品 A11、制造例 2 的催化剂成品 A12 和制造例 3 的催化剂成品 A13。这些催化剂成品的直径均为 6.5mm，高度均为 6.2mm~6.5mm。各制造例的催化剂的规格性能的有关参数见表 1。制造例 1 至制造例 3 中，不同制造例所取的粉状二氧化锰的生产厂家不同，或者虽然厂家相同但是生产的批次不同。

表 1

制造例序号	代号	活性组分	活性组分含量 wt%	比表面积 m ² /g	孔容 ml/g	堆积密度 g/cm ³	侧压强度 N/cm
1	A11	MnO ₂	100	50	0.25	0.85	175
2	A12	MnO ₂	100	40	0.2	1.0	200
3	A13	MnO ₂	100	60	0.3	0.8	100
4	A21	MnCO ₃	100	50	0.25	0.95	130
5	A22	MnCO ₃	100	40	0.2	1.0	170
6	A23	MnCO ₃	100	60	0.3	0.8	100
7	A31	Mn ₃ O ₄	100	50	0.25	0.9	140
8	A32	Mn ₃ O ₄	100	40	0.2	1.0	170
9	A33	Mn ₃ O ₄	100	60	0.3	0.8	100

(制造例 4 至制造例 6)

活性组分为碳酸锰的圆柱形的催化剂 A2，催化剂 A2 全部由碳酸锰组成。其制造方法是：各制造例分别称取一定重量的粉状碳酸锰，分别用打片机或压片机将粉状碳酸锰在相应的压力下压制成具有一定侧压强度的圆柱形的固体成型物而分别得到制造例 4 的催化剂成品 A21、制造例 5 的催化剂成品 A22 和制造例 6 的催化剂成品 A23。这些催化剂成品的直径均为 6.5mm，高度均为 6.2mm~6.5mm。各制造例的催化剂的规格性能的有

关参数见表 1。制造例 4 至制造例 6 中，不同制造例所取的粉状碳酸锰的生产厂家不同，或者虽然厂家相同但是生产的批次不同。

(制造例 7 至制造例 9)

活性组分为四氧化三锰的圆柱形的催化剂 A3，催化剂 A3 全部由四氧化三锰组成。其制造方法是：各制造例分别称取一定重量的粉状四氧化三锰，分别用打片机或压片机将粉状四氧化三锰在相应的压力下压制成具有一定侧压强度的圆柱形的固体成型物而分别得到制造例 7 的催化剂成品 A31、制造例 8 的催化剂成品 A32 和制造例 9 的催化剂成品 A33。这些催化剂成品的直径均为 6.5mm，高度均为 6.2mm~6.5mm。各制造例的催化剂的规格性能的有关参数见表 1。制造例 7 至制造例 9 中，不同制造例所取的粉状四氧化三锰的生产厂家不同，或者虽然厂家相同但是生产的批次不同。

(制造例 10 至制造例 12)

活性组分为碳酸锰，支撑体为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂 B1。各制造例中的粉状碳酸锰的生产厂家不同。

其中制造例 10 中碳酸锰在催化剂中的重量百分比是 50%，其形状为圆柱形，催化剂成品的直径为 6.5mm，高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1）、172 重量份的粉状碳酸锰和 30 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和碳酸锰总重量 3%~10%的水），在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B11，该催化剂 B11 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 2。

制造例 11 中的碳酸锰在催化剂中的重量百分比是 5%，其形状为条形，催化剂成品的直径为 3mm，长度为 15 mm~20mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1）、9 重量份的粉状碳酸锰和 20 重量份的去离子水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和碳酸锰总重量 3%~10%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B12，该催化剂 B12 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 2。

制造例 12 中的碳酸锰在催化剂中的重量百分比是 90%，其形状为条形，催化剂成品的直径为 5mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1）、1548 重量份的粉状碳酸锰和 150 重量份的去离子水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和碳酸锰总重量

3%~10%的水),在捏合机中直接捏合均匀,然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型,再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B13,该催化剂 B13 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定,其规格性能中的有关参数见表 2。

(制造例 13 至制造例 15)

活性组分为二氧化锰,支撑体为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂 B2。各制造例中的粉状二氧化锰的生产厂家不同。

其中制造例 13 中二氧化锰在催化剂中的重量百分比是 50%,其形状为圆柱形,催化剂成品的直径为 6.5mm,高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是:称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵(即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1)、172 重量份的粉状二氧化锰和 25 重量份的去离子水(在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和二氧化锰总重量 3%~10%的水),在捏合机中直接捏合均匀,然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型,再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B21,该催化剂 B21 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定,其规格性能中的有关参数见表 2。

制造例 14 中的二氧化锰在催化剂中的重量百分比是 5%,其形状为条形,催化剂成品的直径为 3mm,长度为 15~20mm。其制造方法是:称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵(即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1)、9 重量份的粉状二氧化锰和 20 重量份的去离子水(在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和二氧化锰总重量 3%~10%的水),在捏合机中捏合均匀,然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型,再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B22,该催化剂 B22 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定,其规格性能中的有关参数见表 2。

制造例 15 中的二氧化锰在催化剂中的重量百分比是 90%,其形状为条形,催化剂成品的直径为 5mm,长度为 15~20mm。其制造方法是:称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵(即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1:1)、1548 重量份的粉状二氧化锰和 150 重量份的去离子水(在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和二氧化锰总重量 3%~10%的水),在捏合机中直接捏合均匀,然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型,再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B23,该催化剂 B23 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定,其规格性能中的有关参数见表 2。

(制造例 16 至制造例 18)

活性组分为四氧化三锰,支撑体为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂 B3。各制造例中的粉状四氧化三锰的生产厂家不同。

其中制造例 16 中四氧化三锰在催化剂中的重量百分比是 50%，形状为圆柱形，催化剂成品的直径为 6.5mm，高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1：1）、172 重量份的粉状四氧化三锰和 30 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和四氧化三锰总重量 3%~10%的水），在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B31，该催化剂 B31 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 2。

制造例 17 中的四氧化三锰在催化剂中的重量百分比是 5%，其形状为条形，催化剂成品的直径为 3mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1：1）、9 重量份的粉状四氧化三锰和 20 重量份的去离子水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和四氧化三锰总重量 3%~10%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B32，该催化剂 B32 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 2。

表 2

制造例 序号	代号	活性 组分	非活性组分	活性组分 含量 wt%	比表面 积 m ² /g	孔容 ml/g	堆积密度 g/cm ³	侧压强度 N/cm
10	B11	MnCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	50	200	0.25	0.85	120
11	B12	MnCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	5	150	0.2	0.8	150
12	B13	MnCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	90	250	0.35	0.9	90
13	B21	MnO ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	50	200	0.30	0.85	120
14	B22	MnO ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	5	150	0.2	0.8	150
15	B23	MnO ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	90	250	0.35	0.9	90
16	B31	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	50	200	0.25	0.85	120
17	B32	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	5	150	0.2	0.8	150
18	B33	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ ·2H ₂ O	90	250	0.35	0.9	90

制造例 18 中的四氧化三锰在催化剂中的重量百分比是 90%，其形状为条形，催化剂成品的直径为 5mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 74 重量份粉状氢氧化钙、132 重量份粉状硫酸铵（即使氢氧化钙和硫酸铵的摩尔比为 1：1）、1548 重量份的粉状

四氧化三锰和 150 重量份的去离子水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、硫酸铵和四氧化三锰总重量 3%~10%的水），在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 B33，该催化剂 B33 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 2。

（制造例 19 至制造例 21）

活性组分是碳酸锰，支撑体是羟基氧化铁（其分子式为 FeOOH ）和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂 C1。各制造例中的粉状碳酸锰的生产厂家不同。

其中制造例 19 中羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1，碳酸锰在催化剂中的重量百分比为 50%，其形状为圆柱形，催化剂成品的直径为 6.5mm，高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）和 261 重量份粉状碳酸锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C11，该催化剂 C11 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）、261 重量份粉状碳酸锰和 100 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C11，该催化剂 C11 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

制造例 20 中的碳酸锰在催化剂中的重量百分比是 5%，其形状为条形，催化剂成品的直径为 3mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）和 14 重量份粉状碳酸锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C12，该催化剂 C12 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）、14 重量份粉状碳酸锰和 50 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C12，该催化剂 C12 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

制造例 21 中的碳酸锰在催化剂中的重量百分比是 90%，其形状为条形，催化剂成

品的直径为 5mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1：1）和 2349 重量份的粉状碳酸锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C13，该催化剂 C13 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1：1）、2349 重量份粉状碳酸锰和 300 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C13，该催化剂 C13 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

（制造例 22 至制造例 24）

活性组分是二氧化锰，支撑体是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和羟基氧化铁的催化剂 C2。各制造例中的粉状二氧化锰的生产厂家不同。

其中制造例 19 中羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1：1，二氧化锰在催化剂中的重量百分比为 50%，其形状为圆柱形，催化剂成品的直径为 6.5mm，高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁和 74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1：1）和 261 重量份粉状二氧化锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干而得到催化剂 C21 成品，该催化剂 C21 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1：1）、261 重量份粉状二氧化锰和 100 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和二氧化锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C21，该催化剂 C21 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

制造例 23 中的二氧化锰在催化剂中的重量百分比是 5%，羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1：1，其形状为条形，催化剂成品的直径为 3mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1：1）和 14 重量份粉状二氧化锰，在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干而得到催化剂 C22 成品，该催化剂 C22 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定；或者称取 278 重量

份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）、14 重量份粉状二氧化锰和 50 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和二氧化锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C22，该催化剂 C22 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

制造例 24 中的二氧化锰在催化剂中的重量百分比是 90%，羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1，其形状为条形，催化剂成品的直径为 5mm，长度为 15~20mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）和 2349 重量份粉状二氧化锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干而得到催化剂 C23 成品，该催化剂 C23 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）、2349 重量份粉状二氧化锰和 300 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和二氧化锰总重量 5%~20%的水），在捏合机中捏合均匀，然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型，再将所得成型物放在空气中晾干即可作为成品催化剂 C23，该催化剂 C23 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

（制造例 25 至制造例 27）

活性组分是四氧化三锰，支撑体是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和羟基氧化铁的催化剂 C3。各制造例中制造催化剂 C3 所用原料粉状碳酸锰的生产厂家不同。

其中制造例 25 中羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1，四氧化三锰在催化剂中的重量百分比为 50%，其形状为圆柱形，催化剂成品的直径为 6.5mm，高度为 6.2mm~6.5mm。其制造方法是：称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁和 74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）和 395 重量份粉状碳酸锰，在捏合机中直接捏合均匀，然后在具有相应压力的压片机或打片机中压制成型，再将所得成型物放在空气中晾干后，在 300℃~310℃、贫氧（例如在封闭炉中或惰性气体气氛中）的条件下焙烧约 1 小时，即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C31 成品，该催化剂 C31 的侧压强度主要由压片机或打片机的压力所决定；或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙（即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1）、395 重量份粉状碳酸锰和 100 重量份的水（在本制造例中可以称取氢氧化钙、7

水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水), 在捏合机中捏合均匀, 然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型, 再将所得成型物放在空气中晾干后, 在 300℃~310℃、贫氧 (例如在封闭炉中或惰性气体气氛中) 的条件下焙烧约 1 小时, 即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C31 成品, 该催化剂 C31 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定。其规格性能的有关参数见表 3。

制造例 26 中的四氧化三锰在催化剂中的重量百分比是 5%, 羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1, 其形状为条形, 催化剂成品的直径为 3mm, 长度为 15~20mm。其制造方法是: 称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙 (即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1) 和 21 重量份粉状碳酸锰, 在捏合机中直接捏合均匀, 然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型, 再将所得成型物放在空气中晾干后, 在约 310℃~320℃、贫氧的条件下焙烧约 1 小时, 即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C32 成品, 该催化剂 C32 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定; 或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙 (即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1)、21 重量份粉状碳酸锰和 50 重量份的水 (在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水), 在捏合机中捏合均匀, 然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型, 再将所得成型物放在空气中晾干后, 在 300℃~310℃、贫氧 (例如在封闭炉中或惰性气体气氛中) 的条件下焙烧约 1 小时, 即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C32 成品, 该催化剂 C32 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定, 其规格性能中的有关参数见表 3。

制造例 27 中的四氧化三锰在催化剂中的重量百分比是 90%, 羟基氧化铁和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1:1, 其形状为条形, 催化剂成品的直径为 5mm, 长度为 15~20mm。其制造方法是: 称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙 (即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1) 和 3554 重量份粉状碳酸锰, 在捏合机中直接捏合均匀, 然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型, 再将所得成型物放在空气中晾干后, 在约 300℃、氧气不足的条件下焙烧约 1 小时, 即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C33 成品, 该催化剂 C33 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定; 或者称取 278 重量份粉状 7 水合硫酸亚铁、74 重量份粉状氢氧化钙 (即使 7 水合硫酸亚铁和氢氧化钙的摩尔比为 1:1)、3554 重量份粉状碳酸锰和 300 重量份的水 (在本制造例中可以称取氢氧化钙、7 水合硫酸亚铁和碳酸锰总重量 5%~20%的水), 在捏合机中捏合均匀, 然后在具有相应压力的挤条机中挤压成型, 再将所得成型物放在空气中晾干后, 在 300℃~310℃、贫氧 (例如在封闭炉中或惰性气体气氛中) 的条件下焙烧约 1

小时，即使碳酸锰分解生成四氧化三锰后即可作为催化剂 C33 成品，该催化剂 C33 的侧压强度主要由挤条机的压力所决定，其规格性能中的有关参数见表 3。

表 3

制造例序号	代号	活性组分	非活性组分	活性组分含量 wt%	比表面积 m ² /g	孔容 ml/g	堆积密度 g/cm ³	侧压强度 N/cm
19	C11	MnCO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	50	200	0.25	0.85	120
20	C12	MnCO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	5	150	0.2	0.8	150
21	C13	MnCO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	90	250	0.35	0.9	90
22	C21	MnO ₂	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	50	200	0.4	0.85	120
23	C22	MnO ₂	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	5	150	0.3	0.8	150
24	C23	MnO ₂	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	90	250	0.5	0.9	90
25	C31	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	50	200	0.4	0.85	120
26	C32	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	5	150	0.3	0.8	150
27	C33	Mn ₃ O ₄	CaSO ₄ · 2H ₂ O、 FeOOH	90	250	0.5	0.9	90

2、转化液化石油气所含硫醇的方法。下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

(实施例 1)

见图 1，本实施例采用向炼油设备的输送管道中的经过脱除硫化氢处理后的处于流动状态的液化石油气中泵入空气以实现补氧的目的，然后使溶解有空气的液化石油气通过具有硫醇转化催化性能的催化剂床层，在催化剂的作用下，液化石油气中的溶解氧将液化石油气所含硫醇转化成二硫化物。

图 1 中 A 为固定床反应器（塔），B 为柱塞计量泵（产于德国普罗名特流体控制（中国）有限公司），C 为向固定床反应器（塔）输入液化石油气的管道。另外图 1 中 1、2 两处为液化石油气的取样处。

在图 1 所示的 1 处对液化石油气取样检测，硫醇硫含量用 WDL-94 型微机多功能硫分析仪检测（化工部西南化工研究院生产，该仪器的最低检测线为 0.02ppm）为 400ppm，液化石油气中的溶解氧经 CW-2000 燃料电池氧分析仪（北京精微恒测氧技术开发中心生产）检测为 5ppm。

固定床反应器（塔）A 内设 1~2 层孔眼小于 $\phi 2\text{mm}$ 不锈钢丝网，不锈钢丝网置于固定在塔中的挡板上，网上面铺设厚度为 200~300mm、粒度为 $\phi 5\sim 20\text{mm}$ 的瓷球，在瓷球层上方装填催化剂，再在催化剂上方铺设 1~2 层厚度为 200~300mm、粒度为 $\phi 5\sim 20$

mm 的上层瓷球，再在上层瓷球上设置不锈钢丝网，而构成催化剂床层。其中所用的催化剂为制造例 1 所得的催化剂 A11，催化剂 A11 的直径为 6.5mm，高度为 6.5~6.7mm。比表面积为 50 m²/g，孔容为 0.25ml/g，堆积密度为 0.85g/cm³，侧压强度为 175 N/cm。催化剂 A11 装填高度为 7 米，高径比 5：1。经过预碱洗脱硫化氢后的液化石油气由下向上流过催化剂 A11 床层，其操作条件是：温度控制为 20℃，压力为 1.1MPa，体积空速为 2.5h⁻¹。根据催化剂的装填高度、高径比以及液化石油气的液体体积空速的技术指标可以对液化石油气的流量进行控制。液化石油气的流量应等于催化剂所占空间的体积与液化石油气的体积空速以及液化石油气的密度之积，其值为 14.8 吨/小时。

因为该液化石油气中硫醇硫的含量为 400ppm，而液化石油气中溶解氧只有 5ppm，无法满足彻底转化液化石油气所含硫醇所需氧量，所以为了将液化石油气中所含硫醇彻底转化，必须对液化石油气进行补氧处理。在实践中也发现，如果仅让含有 400ppm 硫醇硫的液化石油气通过催化剂 A11 的床层，则在图 1 所示的 2 处对液化石油气取样检测，检测结果表明通过催化剂 A11 床层的液化石油气中的硫醇硫含量开始可以小于 10ppm，但是很快上升到 380ppm 左右，导致铜片腐蚀不合格。硫醇硫的含量之所以没有立即上升到 380ppm，是因为该催化剂床层是新装的，催化剂中还残留有空气造成的。

本实施例是采用具有防爆电机的计量泵 B 向输送管道 C 中的经过预碱洗脱除硫化氢处理后的处于流动状态的液化石油气中泵入空气，每立方米该空气含氧气 255 g（标况）。在流动中空气溶解于液化石油气中，当该溶解有空气的液化石油气通过设置在固定床反应器 A 中的催化剂 A11 床层时，在催化剂 A11 的作用下，溶解在液化石油气中的氧将液化石油气所含硫醇氧化成二硫化物。

为使加入的空气所含氧气于液化石油气所含硫醇硫的摩尔比达到 0.3：1，则使计量泵向液化石油气中加入空气的速度为 7m³/h（标况）。

液化石油气通过催化剂床层 A11 后，在 2 处对液化石油气取样检测，硫醇硫含量用 WDL-94 型微机多功能硫分析仪检测（化工部西南化工研究院生产）检测为小于 0.1ppm，液化石油气中的氧含量经 CW-2000 燃料电池氧分析仪（北京精微恒测氧技术开发中心生产）检测为 15ppm。

在本实施例中，当液化石油气通过催化剂床层 A11 后，液化石油气所含硫醇硫基本被完全转化，但是氧含量不仅没有降低，反而从 5ppm 上升至 10ppm。这充分说明本发明的向液化石油气中加入空气以实现补氧用来完全转化硫醇的方法是有效、可行的。本实施例的相关数据见表 4。本文所称 ppm 均是指质量比。

（实施例 2~6）

实施例 2~6 与实施例 1 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 4。

表 4

实施例序号			1	2	3	4	5	6
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550
		氧含量 ppm	5	5	5	5	5	5
	催化剂	代号	A11	A12	A13	A21	A22	A23
	操作工艺条件	温度℃	20	20	60	30	10	50
		体积空速 h ⁻¹	2.5	1	4	3	2	1.5
		装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
	空气	氧气含量 g/m ³	255	255	255	255	255	255
		空气所含氧气/液化石油气所含硫醇硫(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1
	样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
		氧含量 ppm	15	35	12	10	30	20
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过	通过

表 5

实施例序号			7	8	9	10	11	12
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550
		氧含量 ppm	5	5	5	5	5	5
	催化剂	代号	A31	A32	A33	B11	B12	B13
	操作工艺条件	温度℃	20	20	60	30	10	50
		压力 MPa	0.95	0.8	1.4	1.2	0.8	1.4
		体积空速 h ⁻¹	2.5	1	4	3	2	1.5
		装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
	空气	氧气含量 g/m ³	250	250	250	260	260	260
		空气所含氧气/液化石油气所含硫醇硫(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1
	样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm		30	40	20	10	20	10	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过	通过

(实施例 7~12)

实施例 7~12 与实施例 1 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 5。

(实施例 13~18)

实施例 13~18 与实施例 1 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 6。

(实施例 19~24)

实施例 19~24 与实施例 1 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 7。

(实施例 25~27)

实施例 25~27 与实施例 1 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 8。

从实施例 1~27 中可以看出, 当加入空气后的液化石油气通过催化剂的床层后, 液化石油气所含硫醇基本被完全转化, 但是氧含量不仅没有降低, 反而有所上升。这充分说明本发明的转化液化石油气所含硫醇的方法是有效、可行的。

表 6

实施例序号			13	14	15	16	17	18
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550
		氧含量 ppm	10	10	10	5	5	5
	催化剂	代号	B21	B22	B23	B31	B32	B33
	操作工艺条件	温度℃	25	15	60	25	20	60
		压力 MPa	0.95	0.8	1.4	1.2	0.8	1.4
		体积空速 h ⁻¹	2.5	1	4	2.5	1	4
		装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
	空气	氧气含量 g/m ³	250	250	250	260	260	260
		空气所含氧气/液化石油气所含硫醇硫(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.25:1	0.3:1	0.8:1
	样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm		20	20	20	15	10	20	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过	

表 7

实施例序号			19	20	21	22	23	24
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550
		氧含量 ppm	10	10	10	5	5	5
	催化剂	代号	C11	C12	C13	C21	C22	C23
	操作工艺条件	温度℃	25	15	60	25	20	60
		压力 MPa	0.9	0.8	1.5	1.1	0.8	1.5
		体积空速 h ⁻¹	2.5	1	4	2.5	1	4
		装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
	空气	氧气含量 g/m ³	250	250	250	260	260	260
		空气所含氧气/液化石油气所含硫醇硫(摩尔比)	0.9:1	1:1	0.4:1	0.75:1	0.75:1	0.25:1
	样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm		30	5	25	25	10	30	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过	

表 8

实施例序号		25	26	27		
转化 液化 石油气 所含 硫醇 的 方法	样品 1 中 相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	
		氧含量 ppm	15	15	15	
	催化剂	代号	C31	C32	C33	
		操作工艺 条件	温度℃	30	20	60
			压力 MPa	0.8	0.9	1.4
			体积空速 h ⁻¹	3	2	1.5
	空气	装填高径比	5 : 1	4 : 1	6 : 1	
		氧气含量 g/m ³	250	250	250	
	样品 2 中 相关数据	空气所含氧气/液 化石油气所含硫醇 硫 (摩尔比)	0.3 : 1	1 : 1	0.4 : 1	
		硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	
铜片腐蚀试验	氧含量 ppm	10	20	25		
		通过	通过	通过		

(实施例 28)

见图 1, 本实施例采用向液化石油气中泵入氧气以实现补氧的目的, 然后使溶解有氧气的液化石油气通过具有硫醇转化催化性能的催化剂床层, 在催化剂的作用下, 液化石油气中的溶解氧将液化石油气所含硫醇转化成二硫化物。

本实施例的操作步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处在于: 为了使加入的氧气与液化石油气所含硫醇硫的摩尔比为 0.3 : 1, 氧气的加入速度为 1.24 m³/h (标况)。具体的相关数据见表 9。

(实施例 29~33)

实施例 29~33 与实施例 28 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和操作工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 9。

(实施例 34~39)

实施例 34~39 与实施例 28 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和操作工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 10。

(实施例 40~45)

实施例 40~45 与实施例 28 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和操作工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 11。

(实施例 46~51)

实施例 46~51 与实施例 28 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和操作工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 12。

(实施例 52~54)

实施例 52~54 与实施例 28 操作步骤基本相同, 不同之处在于: 所用催化剂和操作

工艺条件不同。各实施例中的相关数据见表 13。

表 9

实施例序号			28	29	30	31	32	33	
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550	
		氧含量 ppm	5	5	5	5	5	5	
	催化剂	代号	A11	A12	A13	A21	A22	A23	
		操作工艺条件	温度℃	20	20	60	30	10	50
			体积空速 h ⁻¹	2.0	1	4	3	2	1.5
	装填高径比		5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1	
	氧气	单位重量 kg/m ³	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	
		氧气加入量/液化石油气所含硫醇硫量(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1	
	样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
		氧含量 ppm	20	35	12	10	30	20	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过		

表 10

实施例序号			34	35	36	37	38	39	
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550	
		氧含量 ppm	5	5	5	5	5	5	
	催化剂	代号	A31	A32	A33	B11	B12	B13	
		操作工艺条件	温度℃	20	20	60	30	10	50
			压力 MPa	0.95	0.8	1.4	1.2	0.8	1.4
	体积空速 h ⁻¹		2.5	1	4	3	2	1.5	
	氧气	装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1	
		单位重量 kg/m ³	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	
	氧气	氧气加入量/液化石油气所含硫醇硫量(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1	
		样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm	30		40	20	10	20	10		
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过		

表 11

实施例序号			40	41	42	43	44	45	
转化液化石油气所含硫醇的方法	样品 1 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550	
		氧含量 ppm	10	10	10	5	5	5	
	催化剂	代号	B21	B22	B23	B31	B32	B33	
		操作工艺条件	温度℃	25	15	60	25	20	60
			压力 MPa	0.95	0.8	1.4	1.2	0.8	1.4
	体积空速 h ⁻¹		2.5	1	4	2.5	1	4	
	氧气	装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1	
		单位重量 kg/m ³	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	
	氧气	氧气加入量/液化石油气所含硫醇硫量(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1	
		样品 2 中相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm	20		20	20	15	10	20		
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过		

表 12

实施例序号			46	47	48	49	50	51
转化 液化 石油气 所含 硫醇 的方法	样品 1 中 相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400	550	550	550
		氧含量 ppm	10	10	10	5	5	5
	催化剂	代号	C11	C12	C13	C21	C22	C23
	操作工艺 条件	温度℃	25	15	60	25	20	60
		压力 MPa	0.9	0.8	1.5	1.1	0.8	1.5
		体积空速 h ⁻¹	2.5	1	4	2.5	1	4
		装填高径比	5:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
	氧气	单位重量 kg/m ³	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
		氧气加入量/液化 石油气所含硫醇硫 量(摩尔比)	0.3:1	0.5:1	0.4:1	0.2:1	0.3:1	0.25:1
	样品 2 中 相关数据	硫醇硫含量 ppm						
氧含量 ppm		30	5	25	25	10	30	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过	通过	通过	

表 13

实施例序号			52	53	54
转化 液化 石油气 所含 硫醇 的方法	样品 1 中 相关数据	硫醇硫含量 ppm	400	400	400
		氧含量 ppm	15	15	15
	催化剂	代号	C31	C32	C33
	操作工艺 条件	温度℃	30	20	60
		压力 MPa	0.8	0.9	1.4
		体积空速 h ⁻¹	3	2	1.5
		装填高径比	5:1	4:1	6:1
	空气	氧气含量 g/m ³	250	250	250
		氧气加入量/液化 石油气所含硫醇硫 量(摩尔比)	0.3:1	1:1	0.4:1
	样品 2 中 相关数据	硫醇硫含量 ppm	<0.1	<0.1	<0.1
氧含量 ppm		10	20	25	
铜片腐蚀试验			通过	通过	通过

从实施例 28~54 中可以看出, 当加入氧气后的液化石油气通过催化剂的床层后, 液化石油气所含硫醇基本被完全转化, 但是氧含量不仅没有降低, 反而有所上升。这充分说明本发明的转化液化石油气所含硫醇的方法是有效、可行的。

本发明的上述各实施例中, 与固定床反应器直接相连的输送液化石油气的管路也可以是在输送管道上串联混合装置的输送管路, 混合装置可以是炼油工业中常用的混合罐(例如内部全是空腔的混合罐或是内部设有折流板的混合罐), 也可以是设置搅拌器的混合装置; 氧气或空气的泵入口可以直接设置在混合装置上, 也可以设置在位于混合装置前的输送管道上, 从而使氧气或空气与液化石油气达到更好的混合效果。

显然, 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例, 而非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而这些属于本发明的精神所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。

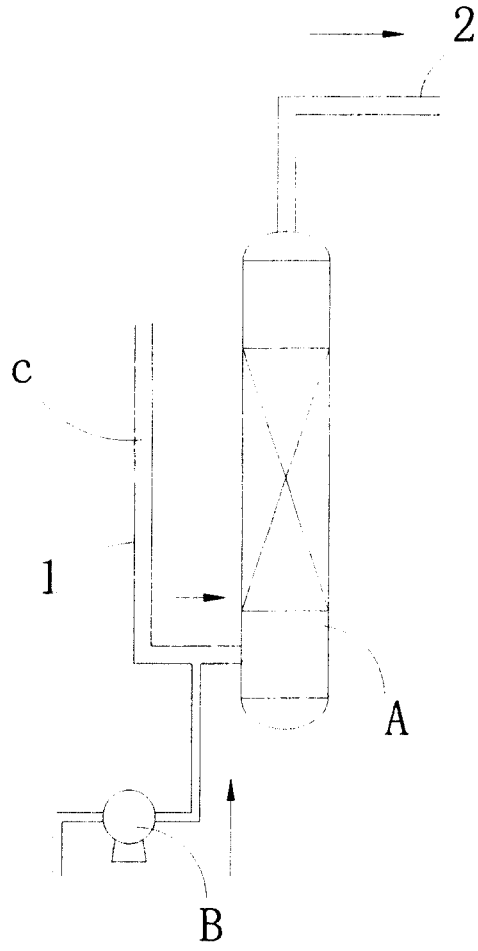


图 1