

# 煤高压气化制合成氨工艺中 脱硫技术的展望及其选择方法

化 工 系 方文骥

## 提 要

本文第一部分讨论了为适应今后煤的高压气化生产合成氨的工艺中有关脱硫技术发展动向,并对若干脱硫方法优缺点,基本参数及性能,适宜范围作出详细表解。第二部分介绍了有关脱硫方案的几种选择方法——HSAB理论、规准线法以及氧化还原电位法,并对电位图作法作了详细阐述,作者还就国内现行脱硫方法性能改进,提出了建议。

## (I) 发展趋向及展望

自70年代起,许多工业大国开始面临日益严重的能源危机。据估计世界石油尚可开采三十年,天然气仅十年,而煤还可延续近千年。目前国际市场油气价格猛涨,以致使得60年代以来以油气为主的合成氨生产路线发生动摇。因而,近年来,国外对以煤为主生产合成氨的原料路线,重新引起注意,预料今后煤的化学工业将必东山再起。

然而,今后从煤生产化肥不可能回到二十年前的技术水平。其中一个明显的不同特点,就是煤的高压气化将成为今后的主要发展的技术,特别是西德、美、英等国家,目前都在投以雄厚的技术力量,积极从事煤气化工艺的研究和开发。

合成氨的加压气化,最突出的优点,可以节省气体压缩的电耗。据估算,气化压力为20公斤/厘米<sup>2</sup>,可节省压缩的电耗为45~50%。若气化压力提高到30公斤/厘米<sup>2</sup>时,可节省该项电耗为70~75%。目前国外正朝向70~80公斤/厘米<sup>2</sup>的气化压力方向前进,不过还须作出相当大的技术努力。一旦此项技术得以突破,那末等压合成的合成氨新工艺将是有望实现,而使得目前以煤为原料的合成氨工业大为改观,使其技术经济更为可取。但无论是常压或高压的煤气化,气体净化过程均为不可缺少的环节。而高压气化对净化条件要求更高,这就使得一些传统的脱硫方法,不尽都能适应。因而,本文拟就对煤高压气化制氨工艺中今后湿法脱硫技术的一些发展趋向作出评述和展望。但并非对所有脱硫方法作全面评述。

### (一) 评述

一种脱硫方法能否被工业上所采用,诚然是取决于一系列因素的复杂的工程技术问题,其中必须考虑的主要因素有:

- (1) 不同气体加工目的和工艺过程对其净化度的规定要求。
- (2) 原料气体中总酸性气体分压大小,其中含硫量的高低及其最大的波动幅度。
- (3) 是否要求同时脱除无机硫及有机硫。
- (4) 是否要求同时脱除 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ ,或仅选择性脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 。
- (5) 直接影响循环液量及其能耗大小的该溶液硫容。
- (6) 再生难易程度及其功能的消耗。由于贫液的再生程度对气体的极限净化度有着决定影响,此一因素,必须引起人们重视。

综合上述诸因素,主要可归结于净化度和能耗大小两点,而两者又统一在是否具有技术经济可行性的结论中。

根据上列各因素,即可对现行两大类湿法脱硫,即化学吸收和物理溶剂法作出简要评估。

一般而言,化学吸收法比物理吸收法具有较低的 $\text{H}_2\text{S}$ 净化极限,因而,比较容易满足环保要求和消除公害。至于两者对 $\text{H}_2\text{S}$ 的净化极限量,请参见表1。在酸性气体较低的分压情况下,化学吸收法将能良好地显示化学结合力性能,胜于物理吸收法。另外,化学吸收的氧化脱硫,可以直接获得高纯度的单体硫。

然而,物理吸收法也具有系列优异性能。首先是具有特别吸引人的高硫容量,众所周知,一般化学法的硫容,例如氨水液相催化法,ADA和EDTA络合铁法,其硫容仅在 $0.1\sim 0.5$ 公斤 $\text{H}_2\text{S}/\text{米}^3$ (液),而物理溶剂法的一般硫容却要高得多,几乎要比化学法大几十倍。例如环丁砜法的硫容量可达 $83$ 公斤/ $\text{米}^3$ ,低温甲醇法可达 $197$ 公斤/ $\text{米}^3$ ,塞莱索尔法可达 $37.9$ 公斤/ $\text{米}^3$ 。因而溶剂循环量小,可以大大节省动力,特别有利于大型生产中大规模气量的处理。

又由于物理吸收法的吸收量,根据亨利定律可知,其吸收量是随着系统的总压增加而增加,因总压增加吸收质的分压也必增加,因而物理吸收法的硫容,并不象化学吸收法那样受到限止。由此可见,对于脱除高分压的酸性气体,采用物理吸收法是最为适宜的。这就预示着,将来对于煤的高压气化和等压合成氨的工艺过程中的气体净化,物理溶剂法脱硫是很有前景的。

物理溶剂法之所以具有强大生命力,由于它能实现高压吸收,常压解吸(再生)的工艺合理性,而且其再生简易,节省动力是十分吸引人的。再者,大部分物理吸收法所用的有机溶剂,均有良好地选择性吸收 $\text{H}_2\text{S}$ 的作用。并可用以同时脱除 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 。尤其是多数有机溶剂能将无机硫和有机硫同时脱除,此点化学吸收法却望尘莫及,一因其本身脱有机硫性能差,二因有些化学吸收法虽可脱有机硫,但往往因生成不可再生物,造成明显降解,这个致命弱点又很难克服。基于这些原因,无可置疑,在今后的气体净化工程中物理吸收法将有强大的竞争力。

虽然如此,化学吸收法也决不可能在净化工程中消失,因它一般要比有机物理溶剂便

宜得多。而且物理溶剂法的硫回收,通常需要具备复杂的克劳斯流程和装置,其所处理的尾气也往往难以达到环境保护的严格要求,因而对于含低硫原料气,或代之以克劳斯流程,或作为克劳斯流程尾气最后的净化处理。化学吸收法仍是主要的方法。

现今国际上改进脱硫方法的另一趋向,即在化学吸收剂中加入物理吸收溶剂,或者在物理吸收溶剂中加入化学吸收剂,互相取长补短。在这方面,也就出现了广阔的研究领域。而从长远的发展观点来看,将来煤高压气化的合成氨工艺势必成为主流,因而,今后我国对于物理溶剂法的脱硫和脱碳的研究是亟待进行了。

## (二) 某些典型的化学吸收法及物理吸收法的简介。

本文不拟对各种脱硫方法加以叙述,现今已有不少文献和参考书发表。但是为了便于大家对某些主要的脱硫方法基本性能、操作条件、运用范围、国外现状等,作者已作了详细的归纳和表解,参见表1。

这里仅对至今国外尚在广泛应用、或正在发展和开发的主要脱硫方面作了一些介绍。

在化学吸收法方面,国外仍以ADA,一乙醇胺(MEA)法为主。关于ADA脱硫,作者曾有详细报导<sup>[1]</sup>,不再赘述。而一乙醇胺法,国外已广泛用于天然气和炼厂气脱硫,且有半个世纪的运行经验。1970年以前苏联几乎全部应用此法脱硫和脱碳。我国引进的30万吨合成氨厂其中就有数套装置采用此法脱硫的。本法的脱硫活性在醇胺法类居于前列。其硫容可达 $18\sim 25$ 标米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>(12)。在化学吸收法中,除了碳酸钾系列的碱法脱硫(G, V, catacarb Bentfield等)以外,其硫容非其它化学吸收法所能及,但此法对H<sub>2</sub>S的选择性吸收性能较差。其净化度可以达到国外的管输标准(5毫克~20毫克/标米<sup>3</sup>)。此法可应用高压脱除低硫含量的大型装置脱硫,但其致命弱点是它能与COS、CS<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及HCN形成不可再生物而降解,且贫液中CO<sub>2</sub>含量高时将大大影响脱硫效率。不过作为物理溶剂的添加剂,将可使此种混合溶剂的脱硫性能大为改善,目前醇胺法中二异丙醇胺(ADIP)和二甘醇胺法(DGA)是值得注意的<sup>[2,3]</sup>,后者溶液的冰点为-43℃,特别适用于寒冷地带的气体净化。国外也常用作物理溶剂的添加剂脱硫。

在物理吸收法中,目前国外广为应用的,首推环丁砜法,由于加入了醇胺类添加剂,使本法具有高硫容和高净化度,且能有效的脱除有机硫,适应于酸性气体分压高的条件下脱硫,但此法吸收重烃,特别是芳香烃,且不能在常压下再生<sup>[4]</sup>。

据印度的资料报导<sup>[5]</sup>,印度是一个贫油贫气国,合成氨生产主要是以煤和焦炭为主,该文作者根据印度国情,认为对于化肥由煤得原料气中最为完善地脱除H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>的方法,首推低温甲醇法(RECTISOL法),其主要优点是:

(I) 可将系统中总硫(H<sub>2</sub>S + COS)脱到0.1ppm,而用任何化学吸收法很难一次做到这点。

(II) 本法可完全脱除CO<sub>2</sub>。

(III) 能选择性吸收H<sub>2</sub>S和COS,且再生尾气中含硫高,回收硫磺殊为经济。

(Ⅳ) 溶剂在脱硫过程中不降解。

(Ⅴ) 本法用于单一脱硫, 经济上并不怎样可取, 但用于脱硫兼脱变换后 $\text{CO}_2$ , 其经济性却比其它方法优越。

(Ⅵ) 溶液循环量和热量用得少。

日本来华的日字部兴产公司在合成氨技术座谈的报告资料中, 对于以减压渣油为原料日产1000吨氨的德士古气化压力为85公斤/米<sup>2</sup>的流程也推荐了采用RECTISOL法脱硫脱碳。

商品名为塞莱克索尔 (SelexoL) 的这种物理溶剂, 是一种聚乙二醇和二甲醚的混合物, 此法首由美国Ailied Chemical公司开发 (1965年) 现已工业化。据德国文献报导, 直至1977年5月, 西德已经开始投入此法的第四套净化装置<sup>[6]</sup>, 目前不少文献对此法表示关注。其优点是:

(1) 能在大量 $\text{CO}_2$ 气流中选择性脱除 $\text{H}_2\text{S}$ , 并可同时脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ , 净化后的气体中 $\text{H}_2\text{S}$ 能保证达到管输标准。

(2) 硫容高, 循环量小, 仅为MEA的70%, 且可高压 (70公斤/厘米<sup>2</sup>) 吸收, 减压再生、水、电、汽用量小, 生产费用, 设备投资比MEA法低。

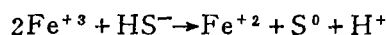
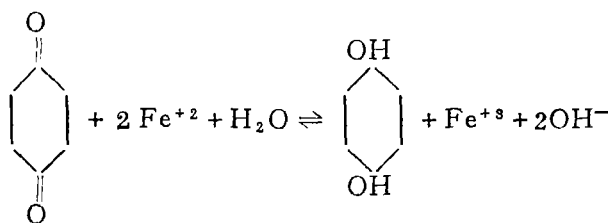
(3) 具有优良的化学性及热稳定性, 能有效脱除COS,  $\text{CS}_2$ 和RSH, 且不降解, 试剂消耗量小。

(4) 溶剂无腐蚀性, 无毒。

其缺点吸收重烃, 溶剂昂贵约2800元/米<sup>3</sup>。从发展上看来, 此法是有前景的。

另外还应提到的N-甲基吡咯烷酮法 (purisol), 磷酸三丁酯法 (TBP), 前者在西德已有工业装置, 后者对于处理4000000米<sup>3</sup>/日净化负荷, 比较适用脱硫。因篇幅本文不再对其它物理溶剂法一一叙述。

最后结合我国国情, 在化学吸收法方面, 值得我们参考的国外经验, 据报导在英国将EDTA络合铁掺入ADA溶液中, 在日本将EDTA络合铁加入对苯二酚氨水中<sup>[7]</sup>, 可以大大提高催化剂的活性, 并加速苯醌型脱硫剂的反应速度, 其主反应是:



根据作者对EDTA络合铁法脱硫研究, 也曾河南荥阳化肥二次脱硫进行过此项试验, 认为此法是实有效果, 工业是可行的。

## (II) 脱硫方法的选择

### (一) 脱硫方法的选择依据

已如上述,工业上要正确地选择一种适宜的脱硫方法,涉及许多复杂因素,实非易事。诸如原料气的种类、成分、温度、净化目的和要求,以及能量消耗……都必须综合考虑。

下面介绍一些选择脱硫方法依据,也许是可借鉴的。

#### (1) 从吸收平衡和推动力考虑:

任何化学吸收过程的净化极限值,只受吸收溶剂的化学计量的平衡所限。而物理吸收,气体溶解度系与气体分压成正比,理论上其吸收能力是无限的,故知压力对物理吸收的敏感性甚大,而对化学吸收影响较小。

图1 示明,化学吸收呈现一条曲线,当液相中吸收质含量增至某一范围后,其所对应的气相分压骤然上升,即该图形点的斜率陡然增大,说明化学吸收法当其吸收质含量增至一定值后,就难以保证气相净化度。

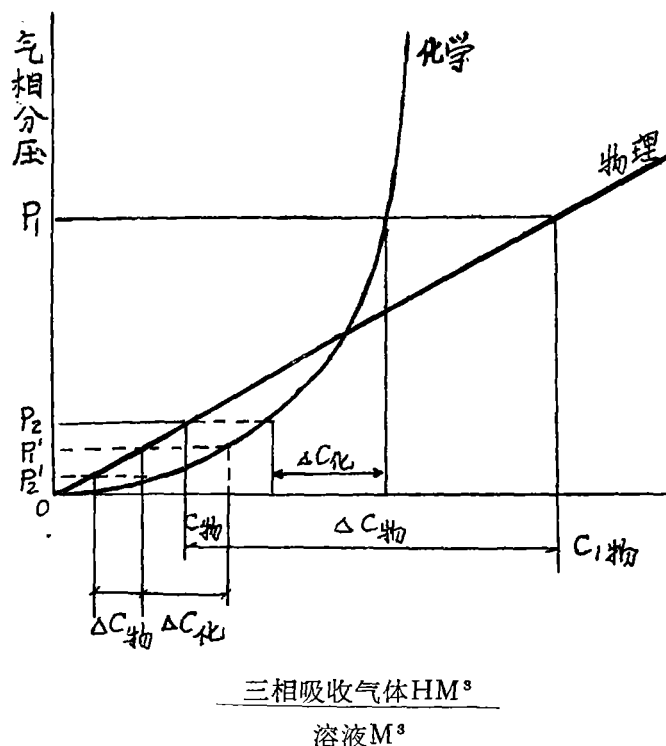


图1. 化学吸收及物理吸收曲线

而物理吸收却呈现为一条直线,说明符合亨利定律,即吸收质的气相分压越高,其在液相中的溶解度越大。图中还示出,当脱硫塔进口  $\text{H}_2\text{S}$  分压 ( $P_1$ ) 和出口的分压 ( $P_2$ ) 为一定时,此时物理吸收的推动力  $\Delta C_{\text{物}}$  将大于化学吸收推动力  $\Delta C_{\text{化}}$ 。相反地当吸收质的分压较低时,假若脱硫塔的进口分压 ( $P_1'$ ) 和出口分压 ( $P_2'$ ) 为一定时,则此时  $\Delta C'_{\text{化}} > \Delta C'_{\text{物}}$ 。所以,从吸收推动力来看,对于高分压酸性气体的脱除,

表 3

试 样 材 料	处 理 情 况 与 编 号	在 下 列 条 件 下 腐 蚀												腐蚀时间 (小时)	腐蚀温度 (℃)
		10% $H_2SO_4$		20% $H_2SO_4$		30% $H_2SO_4$		40% $H_2SO_4$		50% $H_2SO_4$		50% $HCl$			
		原重	失重	原重	失重	原重	失重	原重	失重	原重	失重	原重	失重		
铸 铁	未 处 理	45.9	5.3			45.7	7.3							24	20—30
	渗 硼(A)	45.1	0			45	0							24	20—30
	渗 硼(B)	45.5	0			44.95	0							24	20—30
铸 铁	未 处 理	44.2	13.5	44.3	14.4	43.3	17.7							128	20—30
	渗 硼(C)	45.98	0.78	45.6	1.64	45.2	0.4							128	20—30
	渗 硼(D)	44.7	1.5	45.3	1.8	45.7	6.67							128	20—30
铸 铁	未 处 理	45.2	7.8	43.9	1.9	44.5	32.7							285.5	"
	渗 硼(E)	43.9	0	43	0	43	0							285.5	"
	渗 硼(F)	45	15	43.6	0.9	43.6	27.4							285.5	"
铸 铁	未 处 理	44.2	17.7			42.5	30.3	42.5	0	42	0			335	20—30
	渗 硼(K)	43.25	8.85			43.3	0.5	45.4	0	42.8	0			335	20—30
	渗 硼(L)	43.05	14.55			44	0	44	0	43.6	0			335	20—30
铸 铁	未 处 理	43.2	20			44	38.9	44.5	0	43.5	0			353	"
	硼氮共渗(M)	43	0.5			43.7	0	43.5	0	44.4	0			353	"
	渗 硼(N)	42.25	18.4			44.1	0	43.5	0	44.4	0			353	"
铸 铁	未 处 理	42.6	16.1			42.5	40.2							552	"
	硼氮共渗(1M)	44.3	0			44.45	0							552	"
	渗 硼(2N)	43	1.2			43.7	0							552	"
铸 铁	未 处 理	44	11.5			43.8	41.3							474	15—25
	渗 硼(O)	52.5	0			54	0.3							474	"
	渗 硼(P)	54.3	0			54	0.2							474	"
铸 铁	未 处 理	39.8	28.6	39.8	36.4	40.2	36.65					40.3	31.5	569	15—25
	硼氮共渗(2A)	44.9	0	45.1	11.4	46	0					46.3	0	569	"
碳 钢 <sup>(45°)</sup>	未 处 理	48.9	48.9	49.7	49.7	48.9	41.2					46.3	46.3	569	"
	硼氮共渗(2A)	51.2	0	50.7	0	51	0					50	0	569	"
1Cr18Ni9Ti	未 处 理	39	0.25	39.7	3.1	40.3	18.3					39.3	10.8	569	"
铸 铁	未 处 理	40.2	28.95	40.1	39.1	39.9	36.5					52.2	28.35	545	"
	硼氮共渗(3B)	45.5	7.3	47	0	46.7	0					46.2	0	545	"
碳 钢 <sup>(45°)</sup>	未 处 理	48.7	48.7	49.4	49.4	49.9	46					51	51	545	"
	硼氮共渗(3.B)	51.7	0	51.2	0	45.6	0					49.7	0	545	"
铸 铁	未 处 理	45.8	7.8	45.2	10.2	45.9	7.9					45.1	14.9	64.5	20—30
	硼氮共渗(3A)	46.3	0	45.4	0	45.9	0					46.25	0	64.5	20—30
碳 钢	硼氮共渗(3.A)	50.2	0	50.4	0	43.5	0					49.2	0	64.5	20—30
1Cr18Ni14MO2	未 处 理			17.2	2.7	17.25	9.45					17	0.1	64.5	20—30
铸 铁	未 处 理	45.8	20	45.2	36	45.9	13.2					45.1	27.3	382	20—30
	硼氮共渗(3A)	46.1	0	45.4	0	45.9	0					46.25	0	382	"
碳 钢 <sup>(45°)</sup>	硼氮共渗(3.A)	50.2	0	50.4	0	43.5	0					49.2	0	382	20—30
1Cr18Ni14MO2	未 处 理			17.2	8.5	17.25	17.25					17	0.1	382	"
00Cr18Ni14MO2Cu2	未 处 理					14.2	14.2							384	20—30
铸 铁	未 处 理					47.5	39.6							791	"
	硼氮共渗(3B)					48.7	0							791	"
碳 钢	硼氮共渗(3.B)					49.7	0							791	"
1Cr18Mi9Ti	未 处 理					39.1	31.8							791	"

表1 几种脱硫方法性能, 技术经济, 适用范围的表解

(1)

方法	一 乙醇胺 (MeA)	二 乙醇胺 (DEA), 及 SNPA-DEA	三 异丙醇胺 (ACIP)
溶液组成	$(\text{CH}_3, \text{CH}_3 \cdot \text{OH}) \text{NH}_2$ 15~20% (重) 用量: MeA/酸性气体=2.5~3.5 (分子比)	$\text{HO}-\text{HC}-\text{H}_2-\text{NH}_2$ 20~30% $\text{HO}-\text{HC}-\text{H}_2-\text{NH}_2$ 用量: DEA/酸性气体=1~3 (分子比)	$[\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2]_2\text{NH}$ 15~30% (重)
性能及优缺点	优点: 1. 反应速度快, 性能稳定。 2. 方法可靠。 3. 可脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ , 吸收 $\text{CO}_2$ 可达几个 ppm。 4. 比较便宜, 约 160 元/米 <sup>3</sup> 。 缺点: 1. 在 $\text{CO}_2$ 气流中对 $\text{H}_2\text{S}$ 脱除无选择性。 2. 与 $\text{COS}$ , $\text{CS}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{HCN}$ 形成不可再生物而产生降解。 3. 易发泡, 再生消耗热量较大。	优点: 1. 不与 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 形成降解产物。 2. 投资及生产费用比 MeA 法低。 缺点: 1. 反应速度较慢。 2. 硫容较小, 循环量大。 3. 对 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ 无选择性吸收。 4. 易发泡。 5. 有一些腐蚀性。	优点: 1. 对 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ 吸收的选择性较 MeA, DEA 好。 2. 可大量脱除 $\text{COS}$ , 可再生, 不因气降解。 3. 需要热量小, 仅 MeA 法的一半。 4. 为醇类中较好的脱硫剂。 缺点: 1. 反应速度比 MeA 慢。 2. 气体中有 $\text{O}_2$ , $\text{HCN}$ 会引起降解。 3. 溶剂较贵。
硫容	吸收负荷 18~28 标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液)	38 米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液)	0.6~1.3 分子 $\text{H}_2\text{S}$ /分子 (液)
操作条件	温度 $^{\circ}\text{C}$ 27~60 压力 (ata) 1~18~27 再生温度 $^{\circ}\text{C}$ 100~138 再生压力 (ata) 2.8~3.16 $\text{H}_2\text{S}$ COS RSH RS R' 38 (标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> ) 能脱除不能脱除不能脱除 再生 不能再生	温度 $^{\circ}\text{C}$ 20~40 压力 (ata) 75.8 再生温度 $^{\circ}\text{C}$ 105 再生压力 (ata) 减压 $\text{H}_2\text{S}$ COS RSH RS R' 5% 可脱除 A: 4.28 B: 1710 C: 15.6% A: 214~257 B: 350~500 C: (mg/HM <sup>3</sup> )	温度 $^{\circ}\text{C}$ 40 压力 (ata) 5~25 再生温度 $^{\circ}\text{C}$ 再生压力 (ata) $\text{H}_2\text{S}$ COS RSH RS R' A, 0.5% B, 10% C, 15.6% A, <2 ppm B, <10 ppm C, <100
脱除各种硫化物进口	入口 出口 吸收能力 29~34% 1.8~2.5% 18~25 0.2%~0.5% <50ppm (标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> )	入口 出口 吸收能力 10% 3.6 (克/标米 <sup>3</sup> ) (—— 标米 <sup>3</sup> $\text{CO}_2$ ——) (—— 米 <sup>3</sup> 液 ——)	入口 出口 吸收能力 2.5~5.5% 0.1% 0.79 (MOL $\text{CO}_2$ / MOL ADI:P) (在 $\text{P}_{\text{CO}_2} = 5 \text{atm}$ )
消耗指标	水 电 汽 溶剂 1.0 220 1.0 1~4.5 吨 度 吨 公斤 (干标米 <sup>3</sup> $\text{CO}_2$ ) (干标米 <sup>3</sup> $\text{CO}_2$ ) (干标米 <sup>3</sup> 原料气) (公斤/标米 <sup>3</sup> 酸气)	水 电 汽 溶剂 3~5 0.2~0.4 2.38~3.2 吨 度 吨 公斤 (干标米 <sup>3</sup> 原料气) (干标米 <sup>3</sup> 原料气) (干标米 <sup>3</sup> 酸气)	水 电 汽 溶剂 14 1.8 0.2~0.5 (吨/吨酸气) (吨/吨酸气) (公斤/标米 <sup>3</sup> 酸气)
适用范围	多用于天然气, 炼厂气脱硫, 适用于低酸气气体分压 (7 公斤/厘米 <sup>2</sup> 以下), 及有机硫含量少的气体净化脱除百万标米 <sup>3</sup> 酸气需 250~950 美元	此法应用于酸性气体分压 3~4 (ata) 时较有利能脱除 MEA 两倍以上生产负荷, 此法应用仅次于 MEA, 在美国用于炼厂气脱硫, 加拿大已广泛用于净化天然气脱除百万标米 <sup>3</sup> 酸气需 100~200 美元	用于净化 $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$ 的炼厂气, 欧洲广泛用于合成气或液体中脱除硫化氢
经济性及开发与应用现状	1929 年由 A. R. Bottoms 开发。 1970 年以前苏联几乎全用此法脱硫脱砷。 我国四川泸天化, 威远, 东溪等厂均采用。	SNPA-DEA 由 Ber thier 开发。 法国拉克气田全改用此法代替 MEA。本厂在 KELLLOG 合成氨厂中多用于脱 $\text{CO}_2$ , 日处理量 0.4~0.8 亿米 <sup>3</sup> 天然气净化装置。近年正在欧洲、加拿大、中采、苏联建立工厂。	壳牌国际石油公司拥有专利权。主要在欧洲用于处理含 $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{COS}$ 的炼厂气和被烃。 我国四川中坝, 卧龙用于参入环丁烷中处理天然气。

2023

表 1 (2)

名称	二甲胺 (DGA) 或(FLOUrf, Economine)	环丁醇 (SuHinol)	低 温 甲 醇 法 (Rectisol)
溶液组成	B. B 一点氨基乙醇 65~79% (重)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2/\text{O} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2/\text{O} \end{array}$ 配方 1: 环丁醇: MeA: H <sub>2</sub> O = 30:50%: 20:25% 配方 2: 环丁醇: AD: P: H <sub>2</sub> O = 40:40:20	CH <sub>3</sub> OH
性能及优缺点	优点: 1. 冰点 -43℃, 可用于寒带地区脱硫。 2. 硫容大, 循环液少, 节省动力。 3. 挥发损失较 MeA 少。 4. 不与 COS 和 CS <sub>2</sub> 形成不可再生物而降解。 5. 水、电、燃料消耗比 MeA、DEA 均少。 6. 无严重腐蚀。 缺点: 1. 原料来源较紧张, 过去英国仅有一家生产。 2. 有降解作用, 生成 N <sub>2</sub> 及 (羟乙氧基) 脱除 COS, CS <sub>2</sub> 是不可逆反应。	优点: 1. 适温性大, 胺液分体压力低时, 化学吸收高时物理吸收。 2. 硫容高, 节省动力。 3. 能脱除 H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , COS, RSH, CS <sub>2</sub> 至管输标准。 4. 加 A: P 比加 MeA 降解少, 再生消耗蒸汽低。 缺点: 1. 吸收重烃。 2. 沸点高, 不能在常压下降压。 3. 添加剂会产生降解。	优点: 1. 能脱除 H <sub>2</sub> S 和 CO <sub>2</sub> , 并能脱水, 对 H <sub>2</sub> S 选择性吸收性能较好。 2. 在 CO <sub>2</sub> 比低时, 仍能获得高浓度 H <sub>2</sub> S, 以供受硫磺法回收硫。 3. 丙酮再生 CO <sub>2</sub> 可供要素生产。 4. 硫容大, 循环液少。 5. N <sub>2</sub> 及 H <sub>2</sub> 溶解度小。 6. 腐蚀性小, 可用碳钢设备。 7. 并能脱除 COS, CS <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> 在甲醇中溶解度大于 COS, H <sub>2</sub> S 和 CO <sub>2</sub> 的溶解度。 缺点: 1. 吸收重烃。 2. 流程复杂, 需与 1 液 N <sub>2</sub> 液 CO 配合, 方为经济。 3. 单独用以脱除 H <sub>2</sub> S 并不经济。
操作条件	37~70.5 (酸性气体标米 <sup>3</sup> ) DGA 米 <sup>3</sup> 吸 温度 ℃ 压力 (ata) 再生 温度 ℃ 压力 (ata) 44~48 61.6 114℃ 0.5	29.0~112.2 (酸性气体标米 <sup>3</sup> ) 米 <sup>3</sup> 吸 温度 ℃ 压力 (ata) 再生 温度 ℃ 压力 (ata) 28~60 常压 60~70 130~135 再生塔底 0.7	130~150 (酸性气体标米 <sup>3</sup> ) 米 <sup>3</sup> (液) 吸 温度 ℃ 压力 (ata) 再生 温度 ℃ 压力 (ata) -30~-60℃ 10~50 50~70 5 (丙酮汽提) 1.1 (对尾气)
脱除各种有机物出口	H <sub>2</sub> S COS RSH RSR' 5% (体) 可将 CO <sub>2</sub> 全部脱除 可将 RSH 脱除 96%	H <sub>2</sub> S COS RSH RSR' A. 1.0% B. 0.0001% C. 26.4% 0.02% 可脱 RSH 79% 为 MeA 净后 的 1/19	H <sub>2</sub> S COS RSH RSR' 0.52% 有效脱除 1.19 (标准米 <sup>3</sup> ) 1~50℃ 时 度为: 50~60 (标准米 <sup>3</sup> ) 对 CS <sub>2</sub> 的溶解
性能	入口 出口 入口 出口 吸收能力 5% CO <sub>2</sub> <0.01% CO <sub>2</sub> >38 (米 <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> / 米 <sup>3</sup> 液)	入口 出口 吸收能力 A. 32% B. 21.9% C. 0.02% A. 0.01% B. 0.02% C. 0.02% (A 在 31ata) (B 在 20.5ata) (C 在 19ata) CO <sub>2</sub> 标米 <sup>3</sup> 55 溶液米 <sup>3</sup>	入口 出口 吸收能力 <0.1PPM 10PPM 70~90℃ 液米 <sup>3</sup> (-40℃)
消耗	水 电 气 溶剂	水 电 气 溶剂	水 电 气 溶剂
指标	暂 缺	83 (千标米 <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> ) 43 (千标米 <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> ) 1.57~3.14 (千标米 <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> ) 0.01 环丁醇 0.02~0.04 ADIP (公斤/千标米 <sup>3</sup> 原料气)	0.1 (千标米 <sup>3</sup> 原料气) 20 (千标米 <sup>3</sup> 原料气) 0.1~0.33 (千标米 <sup>3</sup> 原料气) 0.45 (公斤/千标米 <sup>3</sup> 原料气)
适用范围及经济性	适用于净化高压气体, 但胺性气体不应太大, 近年来有代替向 MEA 趋向, 建厂费用 MEA 小得多	在国内外广泛用于天然气重油部分氧化, 轻油蒸汽转化系统中净化。脱除百万标米 <sup>3</sup> 天然气需 282~706.21 美元。	适用于合成氨, 甲醇汽化, 在低温液氨洗 CO 以前净化, 可净化粗天然气, 转化气, 重油制气的净化, 对重油转化 32~56ata 时, 变换气后含 25% CO <sub>2</sub> 的净化最为有利, -45℃ 时 CO <sub>2</sub> 溶解度比水大 70 倍, 比液氨法大 10 倍。
开发与现状	由 Fluor 公司提出, 1964 年投产, 在美国已有 15 个厂运转, 近年来有更多新厂投产, 估计世界上有百余个工厂应用此法。	1964 年提出, 1970 年投产 70 个厂, 73 年有 103 个厂, 其中用于天然气有 59 套, 同时脱除天然气中 H <sub>2</sub> S, RSH, COS 的有 45 套。	本法在日本 3300 吨 NH <sub>3</sub> 厂使用较经济, 1958 年西德开发, 1971 年有 13 个厂在欧洲, 南非, 英国三个厂用于合成氨, 10 个大型鲁奇式装置成功用于煤气处理。

名称	霍 莱 克 索 尔 (Selexol)	碳 酸 丙 烯 醇 酯 (Flour)	N-甲基吡咯烷酮 (NMP) (Parisol)
溶液组成	1. 聚乙二醇二甲醚CH <sub>3</sub> (O) (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) X·CH <sub>3</sub> 2. 聚乙二醇二甲醚 + ADIP (Seleyn A)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C} \diagup \text{N}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
性能及优缺点	优点: 1. 能在大量CO <sub>2</sub> 下选择性地吸收H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S溶解度比CO <sub>2</sub> 大10倍。 2. 能有效吸收CO <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , RSH, 溶液不降解。 3. 液密度、循环量小, 仅为MEA的70%。 4. 蒸气压力损失小。 5. 腐蚀性小, 可用碳钢设备。 缺点: 1. 吸收速率低, 特别是芳香烃。 2. 价格比环丁酮贵约2800元/米 <sup>3</sup> 。	优点: 1. 优先吸收H <sub>2</sub> S, 可脱有机硫。 2. 吸收CO <sub>2</sub> 能力比水大3~4倍, 适于大量脱除CO <sub>2</sub> 。 3. 化学性能稳定, 不降解, 不变质。 4. 蒸气压力低, 损失小。 5. 无毒, 无腐蚀性, 全设备可用碳钢。 6. 可脱除COS, CS <sub>2</sub> , RSH, 不会引起明显降解。 缺点: 吸收速率低。	优点: 1. 选择性吸收性特别好, 可在H <sub>2</sub> S: CO <sub>2</sub> = 10:1时脱除。 2. 当H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> 低比值时仍可为克劳斯回收提供合格气。 3. 适用于高压煤气脱硫。 4. 不降解, 不超压。 5. 无腐蚀性。 6. 可为克劳斯厂提供合格原料气。
操作条件	29.2~89.8米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液) 吸 收 再 生 温度℃ 压力 (ata) 温度℃ 压力 (ata) 0~49℃, 27~50~70或0℃以下 38~88℃ 高压丙烷 1.7~4.1 循环丙烷0.8~2.4	21.2升/充分降解丙酮 (在PCO <sub>2</sub> 31.4, 4大气压40℃时) 吸 收 再 生 温度℃ 压力 (ata) 温度℃ 压力 (ata) 低于室温 56.4~76 减压至常压	150 (酸气标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液)) 吸 收 再 生 温度℃ 压力 (ata) 温度℃ 压力 (ata) 25~40 40~70 减压10 (ata)
脱除各种硫化物出口	H <sub>2</sub> S 25% COS 200 (mg/HM <sup>3</sup> ) RSH 100 (mg/HM <sup>3</sup> ) RHR' 1 ppm 3 (mg/HM <sup>3</sup> ) 3 (mg/HM <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> S 5~11% COS 108溶解度 19 (mg/米 <sup>3</sup> ) 19 (mg/米 <sup>3</sup> ) RSH 108溶解度 RSR' (25℃)	H <sub>2</sub> S 5% CO <sub>2</sub> 有效脱除 几个ppm 文截报导以 脱乙硫醇为好
脱碳性能	入口 出口 吸收能力 20% 0.3~0.5% 25 (CO <sub>2</sub> 标米 <sup>3</sup> /溶液米 <sup>3</sup> ) (43℃) 18% 0.01%	入口 出口 吸收能力 50% CO <sub>2</sub> 1~2% CO <sub>2</sub> 20~22% CO <sub>2</sub> 标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液) 最低为0.1% 视压力不同	入口 出口 吸收能力 35% CO <sub>2</sub> 35ppm 43.2 (CO <sub>2</sub> 标米 <sup>3</sup> /溶液米 <sup>3</sup> ) (25℃)
消耗指标	水 25 电 33 (千瓦/小时) 710 (千瓦) 溶剂 (米 <sup>3</sup> /吨NH <sub>3</sub> ) (—吨NH <sub>3</sub> ) (—吨NH <sub>3</sub> )	水 50 (米 <sup>3</sup> /吨) 10 (千瓦/小时) 0.03 (吨/吨) 0.6 (公斤/吨) 溶剂 (—吨) (—吨) (—吨) (—吨)	水 1.5~2 (千标米 <sup>3</sup> /原料气) 4.5~6.0 (千标米 <sup>3</sup> /原料气) 4.0~6.0 (千标米 <sup>3</sup> /原料气) 0.1 (公斤/千标米 <sup>3</sup> 原料气) (—千标米 <sup>3</sup> 原料气) (—千标米 <sup>3</sup> 原料气) (—千标米 <sup>3</sup> 原料气)
适用范围及经济性	适用于高压净化, 含大量H <sub>2</sub> S天然气净化, 配克劳斯回收流程, 冰点-29℃可应用于硫磺脱除, 投资费用、生产费用、蒸汽消耗分别为MEA的70%, 50%, 12.5%。	适用于高压天然气中脱除大量CO <sub>2</sub> 和低H <sub>2</sub> S, 用于酸性气体分离高于5 (ata) 时有利在投资上比热裂解法。G.V法低, 操作费用比其他方法低得多。	净化粗天然气, 主要用于煤高压气化系统中脱除, 可用于70公斤/厘米 <sup>2</sup> 的重油气化制氨厂脱CO <sub>2</sub> 。
开发与现状	1965年由美国Allied chemical公司开发, 国外已有9个厂, 西德有5个厂, 美国艾梅塔厂, 吸收压力70 (ata), 可处理183mg/HM <sup>3</sup> 净化到5mg/标米 <sup>3</sup> , 处理量710万米 <sup>3</sup> /日, 美国卡尔斯拜斯厂吸收压力为0 (ata), H <sub>2</sub> S可由183mg/HM <sup>3</sup> 净化到257 HM <sup>3</sup> ·CO <sub>2</sub> 由18%到2.5% (1970年)。	外理已使用10多年, 1960年, 由El Paso天然气公司首先应用。	欧洲已有几个厂, 美国一个厂, 西德二个厂投产。西德奥登堡258~334mg/HM <sup>3</sup> 的H <sub>2</sub> S净化剂<5mg/HM <sup>3</sup> 5.8~6.9% CO <sub>2</sub> 净化到1.8%处理量500万米 <sup>3</sup> /天 (1971)。

表 1

(4)

名 称	磷酸三丁酯 (ES+asolvan) (TBP)				EDTA络合铁+丙二醇或异丙醇			
溶 液 组 成	$(\text{CH}_3\text{H}_7)_3\text{PO}_4$				$\begin{array}{c} \text{HCOOCH}_2 \\ \text{HCOOCH}_2 \\ \text{HCOOCH}_2 \end{array} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} + \text{ADIP} + \text{Fe}^{+++}$			
性 能 及 优 缺 点	优点: 1. 用于处理酸性气体分压在 $\sim 70\text{ata}$ 下净化。 2. 对 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ 有良好选择性吸收。 3. 可将无机硫和有机硫同时脱除, 对 $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{COS}$ , $\text{RSH}$ 任何硫化物有很大溶解度 (溶解度 $\text{RSH} > \text{COS} > \text{H}_2\text{S}$ )。 4. 吸收 $\text{CO}_2$ 能力强。 5. 蒸气压低, 不发泡, 无毒。 6. 在 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 系统中其选择性吸收大于碳酸丙烯酯。 缺点: 价格昂贵 2600元/米 <sup>3</sup> 。				优点: 1. 净化率高。 2. 容易再生。 3. 可以直接获得元素硫。 4. 试剂容易自制。 缺点: 有一定程度降解			
硫 容	117 (酸气标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液) )				随配方不同硫容可达0.4~10 (公斤/米 <sup>3</sup> (液) )			
操 作 条 件	吸 收		再 生		吸 收		再 生	
	温 度 <sup>o</sup> C	压 力 (ata)	温 度 <sup>o</sup> C	压 力 (ata)	温 度 <sup>o</sup> C	压 力 (ata)	温 度 <sup>o</sup> C	压 力 (ata)
	常 温	20~70		减压内蒸	常 温	1~40	常温 $\sim 80^{\circ}\text{C}$	常 压
脱 除 各 种 硫 化 物	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{COS}$	$\text{RSH}$	$\text{RSR}'$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{COS}$	$\text{RSH}$	$\text{RSR}'$
	10% (体)	500 (mg/HM <sup>3</sup> )	1500 (mg/HM <sup>3</sup> )	有效脱除	A 1800ppm B 3300ppm	800ppm 500ppm	300ppm 300ppm	100ppm 100ppm
	<3.5mg/HM <sup>3</sup>	6 (mg/HM <sup>3</sup> )	54 (mg/HM <sup>3</sup> )		A <1ppm B <1ppm	6ppm 12ppm	10ppm 10ppm	4ppm 4ppm
脱 硫 能 性	入 口	出 口	吸 收	能 力	入 口	出 口	吸 收	能 力
	7.0% (体)	6.4 (ppm)	117 (酸气标米 <sup>3</sup> /米 <sup>3</sup> (液) )					
消 耗 指 标	水	电	汽	溶 液	水	电	汽	溶 剂
	270 $\frac{\text{米}^3/\text{小时}}{(\text{干标米}^3\text{CO}_2)}$	2100 $\frac{\text{千瓦小时}}{(\text{干标米}^3\text{CO}_2)}$	5 $\frac{\text{吨/小时}}{(\text{干标米}^3\text{CO}_2)}$		0.1 $\frac{\text{吨}}{(\text{方米}^3)}$	4.3 $\frac{\text{度} \cdot \text{时}}{(\text{方米}^3)}$	—	EDTA 0.736 $\frac{\text{公斤}}{(\text{方米}^3)}$
适用范围及经济性	用于气体脱硫及回收烃, 净化天然气很有希望				可用于化肥厂脱硫, 处理环境污染, 对气源中有氧时采用此法甚至不须再生。本法可与ADA法竞争。			
开 发 与 现 状	皆由西德Friedrich unde公司提出1968—1971由西德和法国联合建厂处理气量4百万米 <sup>3</sup> /日时较适用于脱硫。				本法皆由英国提出, 近有美国Rhodia公司和日本三菱人造丝工业公司的工业装置投产, 我国兰化、荣阳、宜山、烟台、淄川等化肥厂应用。			

宜用物理吸收法。

(2) 根据溶液循环量:

不管任何脱硫方法, 其溶液循环量, 决定于下式:

$$L \text{ (循环量, 米}^3\text{/时)} = \frac{G \times (g_{\text{进}} - g_{\text{出}})}{\Delta C \times 1000}$$

式中:  $G$  ——每小时处理气量, 米<sup>3</sup>/小时

$g_{\text{进}}$  ——塔硫塔进口  $\text{H}_2\text{S}$  含量 克/米<sup>3</sup>

$g_{\text{出}}$  ——塔硫塔出口  $\text{H}_2\text{S}$  含量 克/米<sup>3</sup>

$\Delta C$  ——脱硫液硫容 克/升

当  $G$ 、 $g_{\text{进}}$ 、 $g_{\text{出}}$  一定时, 脱硫液循环量则决定其硫容。而化学吸收法的硫容, 与液相中吸收剂以及气相中  $\text{H}_2\text{S}$  含量密切相关。假若液相试剂被完全反应掉, 则不吸收气体。此时, 只能增加化学试剂, 才能按化学当量来增加吸收容量。显然, 对于高分压酸性气体, 将因试剂消耗过大而不利。另外, 液相中试剂的含量还受到本身的溶解度限制, 为此必须增大循环量来保证操作, 这就导致动力剧增。而一般物理溶剂法的硫容可比化学法高几十倍, 故在脱除高分压的酸性气体时, 应优先考虑采用物理吸收法。

(3) 根据选择性吸收

由于生产化肥的品种不同, 对于  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  的脱除要求也不一致, 碳铵和尿素厂要求除净  $\text{H}_2\text{S}$ , 不希望将  $\text{CO}_2$  除去, 而硝酸厂却要求两者都应除净, 故应根据选择性吸收的要求不同, 选择适宜的方法, 下面列出几种溶液的选择性以供参考 (表 2)。

几种溶液的选择性<sup>[5]</sup> 表 2

溶 剂	温度  ℃	平衡时		酸性气体, 米 <sup>3</sup> 溶剂体积, 米 <sup>3</sup>	选 择 性
		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S	$\frac{\alpha\text{H}_2\text{S}}{\alpha\text{CO}_2}$
		P = 10 ( <sub>1</sub> t <sub>1</sub> )	P = 1 ( <sub>1</sub> t <sub>1</sub> )	P <sub>1</sub> = 1 ( <sub>1</sub> t <sub>2</sub> )	
物理溶剂水	+ 35	5.5	0.6	1.8	3.0
N — 甲基吡咯 烷 酮	+ 35	32	3	25	8.3
ReCtiSO1 (低温甲醇)	- 10 — 30	100 270	8 15	41 92	5.1 6.1
化学溶剂 MeA (2.5克分子/升)	+ 40	50	39	54	1.384
热 碳 酸 钾 (1.9克分子/升)	110	40	20	39	1.95

表中示明, N—甲基吡咯烷酮和 ReCTISO1 法这类物理溶剂比化学吸收法具有良好的选择性。

## (二) 几种选择方法

溶液循环量决定净化装置大小及其运行的总费用, 所以正确选择脱硫方法十分重要。选择方法很多, 本文只就较为新近和富有实用意义的几种方法略加介绍, 也许有助于工厂或科研工作中的参考。

### (1) 规准线法[5]

1977年国外发表了利用规准线来选择脱硫方法。它是综合了原料气成分, 净化目的及净化限度, 气体温度压力, 以及能耗等因素, 通过技术经济评比而得出的图线, 参见图 2—5。这些图分别说明了在四种不同脱硫条件下适宜采用的脱硫方法。在未作具体讨论前, 作者首先应将各图中所绘的进出口等分压线的意义加以说明。由图中可以看出, 任何落于进出口等分压线上的图形点, 表明此时原料气中和净化气中的  $H_2S$  具有相同的分压数值, 也就是说, 此时该溶液已经完全不能脱硫, 所以凡在等分压线以下的区域内各点是毫无意义的。在等分压线以上的区域, 代表有效脱硫区。而在此区域内用粗线标出的方筐所限的横座标区间, 代表在一定的原料气的硫含量(见纵座标)下, 经净化后气体中  $H_2S$  所可达到的极限。

图 2 表明从不含  $H_2S$  的气体中脱除  $CO_2$  的情况, 当处理  $CO_2$  分压低的气体时 (10—15 磅/吋<sup>2</sup>) 相应于 0.68~1.02 大气压, 可优先考虑醇胺法可使  $CO_2$  分压降至 15 ppm, 当  $CO_2$  分压较高时, 可按不同条件采用碳酸钾或物理溶剂法。

图 3 表明从不含  $CO_2$  的气体中脱除  $H_2S$  的情况, 它与图 4 的明显不同是, 由于气源中没有  $CO_2$ , 所以在脱除低浓度  $H_2S$  时可用 ADA 法, 同时也无须再用碳酸盐法。而物理溶剂仍宜脱除高分压酸性气体。但图中示明, 常规物理溶剂不能将净化后  $H_2S$  浓度降到 0.25 格令/100 标 pR<sup>3</sup> (约含 6.7 毫克/标米<sup>3</sup>) 的规定标准, 故在克劳斯回收硫装置后,

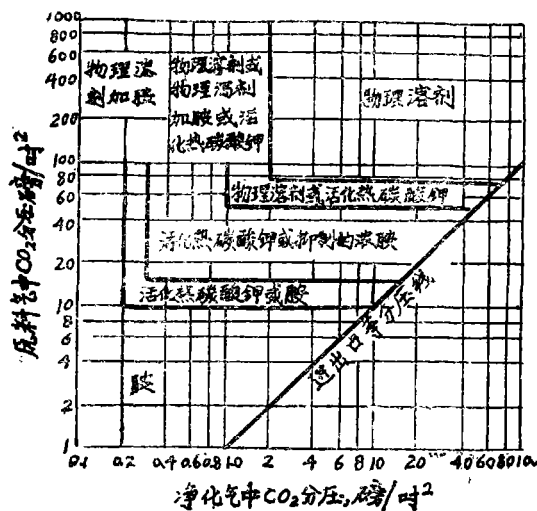


图 2 从气体中脱除  $CO_2$  (无  $H_2S$  或其它杂质)。

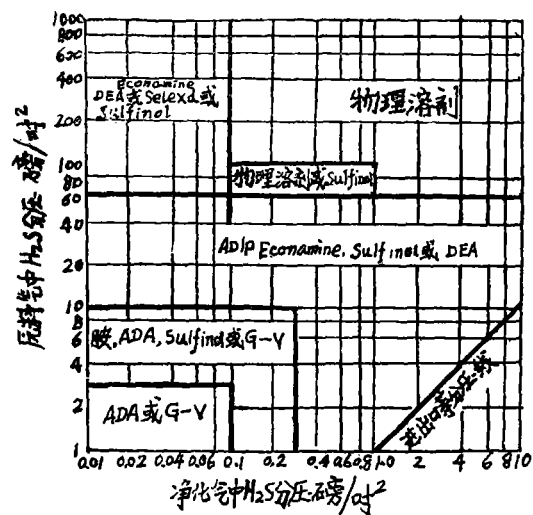


图3 脱除 $H_2S$  (无 $CO_2$ 和其它杂质)。

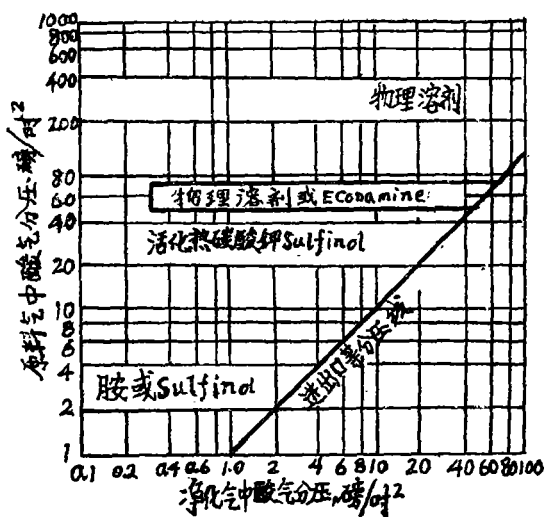


图4 同时脱除 $H_2S$ 和 $CO_2$  (无其它杂质)。

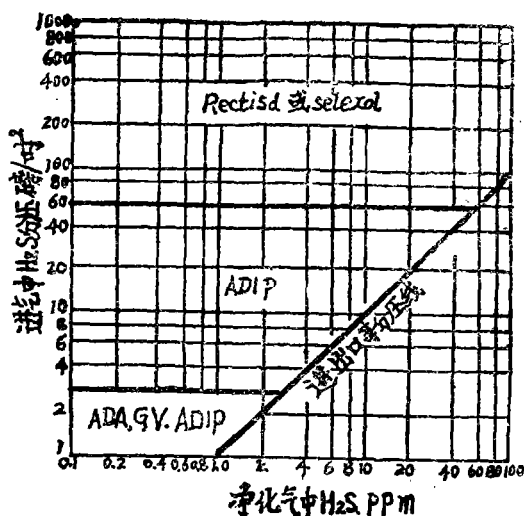


图5 从含 $\text{CO}_2$ 气中选择脱除 $\text{H}_2\text{S}$ 。

宜配以ADA等化学氧化法，不仅可直接回收硫，且可消除公害。然而 SeLexol 法具有较高的净化度，因而例外。

图4和图5，分别表示 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 同时脱除以及 $\text{H}_2\text{S}$ 选择性脱除的情况。因而在图4中碳酸盐类法又重现了。至于其它试剂所示亦均有两者兼脱的作用。图5表明在高酸性气体分压下，低温甲醇法和Selexol 法具有较好选择性，其余可按本文介绍的读图法自行分析，不再多述了。

#### (2) 用HSAB理论探索新脱硫方法<sup>[9,10]</sup>

近年来，大家都对同时脱除无机硫和有机硫的方法表示极大关注。也有不少人员在进行探索，但是在筛选工作中却带有很大盲目性，花费了大量人力和时间，主要是大家感到缺少正确的理论指导。

HSAB理论已经为这类的探索工作提供可能，至少说可以指出研究的方向。

HSAB理论即硬软酸碱理论。在60年代由G. Pearson基于Lewis的经典酸碱理论而发展起来的。Pearson将外层价电子容易极化或失去的碱统称为软碱，而将极化性低，电负荷高外层价电子不易失去的碱统称硬碱。又把具有大电子接受体、正电荷小或为零，或易被极化的价电子的酸称为软酸，反之为硬酸；而介于软硬之间者，命名为交界酸碱。

HSAB理论的主要功绩在于明确地总结出了“软亲软，硬亲硬，软硬结合不稳定”的简便的判别规则。所谓“软亲软，硬亲硬”表示软酸对软碱，硬酸对硬碱之间的结合，均可形成稳定的化合物。而软硬酸碱之间虽能反应但化合物是不稳定的。

据此可知，由于 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ 都属硬酸之列，故它们的脱除需要硬碱，例如 $\text{OH}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 等。

至于有机硫： $\text{RSH}$ 是具有软碱性的，而一般化学吸收剂只有硬碱性，故不能将其

很有效脱除,当硫醇分子量越大时,则因其碱性越软,则越难脱除。

对COS是有二重性的,它是软酸碱的结合体较不稳定,分子中的氧具有硬碱性,而硫具有软碱性的。因而对于这类具有二重性的硫化物,显然,宜以具有软硬酸碱基因的有机物才能良好的脱除。例如新兴的Selexol法,其中聚乙二醇二甲醚中的 $[\text{CH}_3-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{O}]]\text{CH}_3$ 醚基即为硬碱中心,而 $\text{CH}_3^-$ 与 $-\text{CH}_2^-$ 是软酸。又如 $\text{CH}_3\text{OH}$ 其中 $\text{CH}_3^+$ 为软酸,而 $\text{OH}^-$ 为硬碱,因而,它们对无机硫和有机硫的脱除具有良效。

下面列出某些金属离子、分子与基团的软硬分类表,以供参考。

	硬	交	软
酸	$\text{H}^+.\text{Li}^+.\text{Na}^+.\text{K}^+.\text{Be}^{+2}$ $\text{Mg}^{+2}.\text{Ca}^{+2}.\text{Mn}^{+2}.\text{Al}^{+3}$ $\text{N}^{+3}.\text{Fe}^{+3}.\text{As}^{+3}.\text{VO}^{+2}$ $\text{RSO}_2^+.\text{ROSO}^+.\text{RCO}^+$ $\text{SO}_3.\text{HX}$ (成氢键分子)	$\text{SO}_2.\text{Fe}^{+2}.\text{Ca}^{+2}$ $\text{Zn}^{+2}.\text{Pb}^{+2}.\text{Sn}^{+2}$ $\text{NO}^+.\text{C}_6\text{H}_5^+$	$\text{O}.\text{Cl}.\text{Br}.\text{I}_2.\text{N}_2$ $\text{Cu}^+.\text{Cd}^+.\text{Hg}^{+2}$ $\text{CH}_3^+.\text{CH}_2$ (碳烯) 醌类等
	$\text{H}_2\text{O}.\text{OH}^-.\text{SO}_4^{-2}.\text{CO}_3^{-2}$ $\text{NO}_3^{-1}.\text{ROH}^-.\text{RO}^-.\text{R}_2\text{O}$ $\text{RNH}_2.\text{CH}_3\text{COO}^-.\text{NH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$ $\text{SO}_3^{-2}.\text{NO}_2^-$	$\text{R}_2\text{S}.\text{RSH}.\text{R}_5.\text{H}^-$ $\text{R}^-.\text{S}_2\text{O}_3^{-2}.\text{SO}_2^{-2}.$ $\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_6$

诚然,软硬酸碱理论对个别物质尚有例外,该理论尚待发展和完善,但仍不失为一种指导性工具。关于这方面可以参考新近发表的文献。

### (3) 氧化还原电位选择法

由于采用物理和化学混合溶剂脱硫,亦为重要的发展趋向,因而,采用电位研究以来筛选脱硫方法,因其快速简便而被重视。当然本法仅对氧化性反应有效。

电位图即将各种脱硫方法的实际溶液氧化还原电位汇集于一个图中,而后根据它们的电位高低作出评估。

由于气相中的 $\text{H}_2\text{S}$ 的净化极限取决于贫液的再生程度,而再生的程度和其再生速度,与空气氧的氧化还原电位相关。而再生溶液的脱硫又与溶液中所含 $\text{H}_2\text{S}$ 大小与之相应的氧化还原电位相关。所以,在作该图时,首先应将 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的实际电位作出。不言而喻, $\text{O}_2$ 的电位必然要高于所有氧化剂电位,且必居于图中最上,否则任何高于氧电位的该溶液便无法脱硫。同理 $\text{H}_2\text{S}$ 的电位应居于图中最下,方能被该氧化剂所脱除。

$\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的电位曲线可按下列方法作出:

#### (1) 液相中 $\text{H}_2\text{S}$ 的氧化还原电位:

该电位与净化后 $\text{H}_2\text{S}$ 分压有关,今设净化后 $\text{H}_2\text{S} < 1 \text{ ppm}$ ,气相总压为1大气压,则 $P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-6}$ 大气压:

由脱硫反应:  $\text{HS}^- + \text{OH}^- = \text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2e$

$$\text{可得: } E = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{HS}^-][\text{OH}]}$$

$$E_0 = -0.478 \text{ 伏 (25}^\circ\text{C)}$$

$$\text{即: } E = -0.478 - \frac{0.059}{2} \log[\text{HS}^-][\text{OH}] \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{又: } K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5.7 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0.108 P_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots (3)$$

式中: 0.108——亨利系数克分子/升(水), 大气压(25°C)

$$[\text{OH}] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \dots\dots\dots (4)$$

由式(2)和式(4)得:

$$[\text{HS}^-][\text{OH}^-] = 5.8 \times 10^{-23} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2}$$

代入式(1)得

$$E = -0.478 - \frac{0.059}{2} \log 5.8 \times 10^{-23} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\text{简化后: } E = 0.1779 - 0.0592 P_{\text{H}} - 0.296 \log P_{\text{H}_2\text{S}}$$

此即为液相 $\text{H}_2\text{S}$ 的氧化还原电位方程式。

将  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-6}$  大气压代入, 则得:

$$E = 0.358 - 0.592 P_{\text{H}} \dots\dots\dots (6)$$

可见, 此式为一直线方程, 电位是随 $\text{HP}$ 增大而减少。由此所求得的 $\text{PH}$ 和电位关系如下:

PH	6	7	8	9	10
E (伏)	0.0028	-0.0564	-0.1156	-0.175	-0.234

将此数据作于图2即得曲线A。

(ii) 空气氧再生中电位

若再生空气压力为1大气压, 因再生空量大为过量, 则剩余 $\text{O}_2$ 若为空气氧的3/4,

$$\text{故 } P_{\text{O}_2} = 0.21 \times \frac{3}{4} = 0.157 \text{ 大气压}$$

$$\text{由反应式: } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^- \quad E_{\text{O}'} = 0.401 \text{ 伏}$$

$$\text{则 } E = E_{\text{O}'} + \frac{0.059}{4} \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$$

$$= E_{\text{O}'} + 0.0148 \log P_{\text{O}_2} - 0.059 \log [\text{OH}] \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{又 } [\text{OH}] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad \text{并将 } P_{\text{O}_2} = 0.157$$

共同代入式(7)得

$$E = 0.401 + 0.0148 \log 0.157 - 0.059 \log \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$= 1.216 - 0.0592P_H \dots\dots\dots (8)$$

此即为O<sub>2</sub>的再生电位方程式，亦为直线方程，且电位亦随HP增大而下降。由式(8)得：

PH	6	7	8	9	10
E	0.8620	0.8018	0.7426	0.6834	0.6244

由此数据可作得图2中曲线B。

然后，将各种氧化法电位曲线绘于图2中，以资比较。

图中脱硫液的氧化电位曲线作法有二：

- (1) 按实际测定的脱硫液的PH和电位；
- (2) 按各种方法特定的渥伦斯特方程所求出的PH和E。


下面介绍几种脱硫方法氧化电位计算的公式，推导从略。

(A) 氨水对苯二酚法：

公式：  $E = 0.699 - 0.059PH$  (当  $C_6H_4O_2 = C_6H_4(OH)_2$  时)

PH	6	7	8	9	10
E	0.345	0.286	0.227	0.168	0.109

(B) EDTA络合铁法电位<sup>[11.12.16.]</sup>

该体系随介质PH不同形成几种不同络合物，其电位曲线呈  字形，折点代表新络化物形成，两端为直线，中间为平台，其相应公式为：

$$PH < 3.5 \text{ 时, } E = (E_o + P') + a \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} - aPH$$

$$PH < 6.5 \text{ 时, } E = (E_o + b') - a \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} - aPH$$

其实测电极电位：

PH	6	7	8	测 定 单 位
E	0.136	0.108	0.051	由四川大学所测电动势核算 郑 州 工 学 院 广 西 大 学
E	0.110	0.110	0.061	
E	0.112	0.105	0.060	

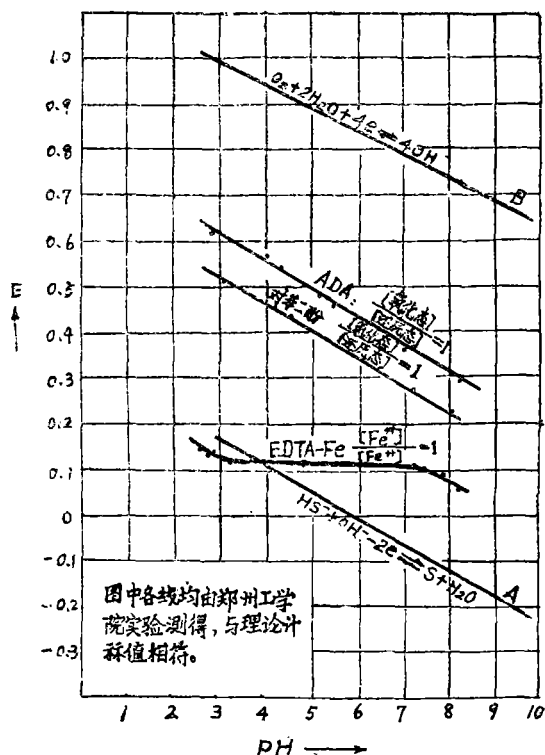
此公式来源及说明请参考文献。

(C) ADA的氧化还原电位：

公式  $E = 0.754 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} - 0.059PH (25^\circ C)$

PH	6	7	8	9	备 注
E	0.40	0.341	0.282	0.223	在 $\frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} = 1$ 时

将以上计算值或实测值绘图，即可得图 2 类型图。



由图 2 可见，EDTA 络合铁法电位，位居于所有方法之下，而比  $\text{H}_2\text{S}$  的电位曲线为高，说明它能脱硫。该曲线又距氧的电位曲线最远，表明该法更易比其它方法所氧化。此一结论，已在兰化、荣阳、烟台等化肥厂的生产实践所证明，从而可知该法具有极易再生优点，不失为一种良好的脱硫方法。

相反地，若某一脱硫方法，其电位距  $\text{H}_2\text{S}$  电位（曲线 A）甚远，距氧电位（曲线 B）甚近，例如单纯的铁盐法其氧化电位  $E_o = 0.77$  伏（图中未绘出），则其虽有脱硫作用，但却无法被空气再生，以致使该溶液无法循环使用，而失去其工业应用价值。

由此可得结论，凡电位图中位居氧电位附近的此类方法，都未宜采用。

但应强调指出，根据络合物理论，由络合离子组成的氧化还原电位常低于简单离子系统的电位<sup>〔13〕</sup>。为此，只要加入适当的络合剂，一般都能降低原溶液电位，使其更易再生，改善脱硫性能。例如对苯二酚——水杨酸铁或锰法，即为一例。这一理论为我们提供了广阔的研究领域。

最后,顺便说明;研究脱硫液的PH和电位的重要意义,还在于现实自动化控制脱硫操作,即在系统中装设PH和电位连续测定仪并与自控系统联动,以自动调节化学剂量,与再生空气量和用以调节PH的碱介质量,据日本、美国资料报导,这种操作十分稳定可靠〔14.15〕。

## 结 语

(1) 对于煤高压气化所得高分压酸性气体的净化,从技术经济和节能来看,宜用物理溶剂法。对于低分压酸性气体的净化,宜用化学吸收法。

(2) 对于煤的富氧加压气化生产合成氨工艺,因有液氮,故采用低温甲醇法,或Sliexol. NMp等较为有利。

(3) 物理——化学溶剂法是今后脱硫技术发展的一个重要方向。对于改进我国现有脱硫方法,无机硫和有机硫的同时脱除,或代替克劳斯回收硫或增设其后以净化尾气,消除公害、均有现实意义。应在正确理论指导下,积极开展研究。

(4) 对于同时脱硫和脱碳的气体净化的一些物理溶剂法应重视研究。

(5) 对于煤气的高温净化技术应予以重视,这对缩短今后合成氨生产过程具有重要作用。

(6) 对于不同原料气,不同酸气组份和加工目的和工艺要求不尽相同的气体净化方法,应采用正确的理论方法予以选择和研究开发。

## 参 考 文 献

(1) 改良ADA法脱硫工艺条件的分析 方文骥

河南化工 1980. №3。

(2) 《can·J·chem·eng·》1977.55. №2, 210—213。

(3) Oil and Gas journal Vol.73. №28 P.38.1975。

(4) 合成氨工学第二卷姜圣阶石油化工业出版 1978。

(5) Chemical Age OF India Vol. №6 333—337 1971。

(6) 《Erdoel—Erdgas—Zeischrift》1977.93. №12 421—427。

中译文见国外气体净化技术, 1951年, 重庆科学文献出版社, P 117。

(7) 《アロマテイツケ工》1960. №1. 2P10~P16。

(8) 《Oil and Gas·J·》1977.75. №2 78—86。

(9) 化肥工业 №2 1980. P54。

(10) 化肥与催化 №2 1980. P62。

(11) 四川大学学报 自然科学版〔3〕23。1976。

(12) 郑州工学院“科技” 1977. №1。

(13) 络合物概要P364 高教出版社 1956。

(14) 《公开特许公报》(日) 昭 48—6233。

(15) 美国专利 №4011304, 77. 3. 8。

(16) VoxxxIV Fasciculu II VonGSchwarzenbach (1951) № 65。