



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101143286 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610041585.7

WO 0018492 A1, 2000.04.06, 说明书第 6 页第 31 行至第 8 页第 21 行.

(22) 申请日 2006.09.15

CN 1421264 A, 2003.06.04, 实施例 1.

(73) 专利权人 南化集团研究院

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路 699 号

李新学等. 羰基硫脱除技术. 现代化工 24 8. 2004, 24(8), 第 19-20 页第 1 部分.

审查员 范丽

(72) 发明人 毛松柏 朱道平 丁雅萍 叶宁  
黄晓燕

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

C10K 1/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1307498 A, 2001.08.08, 说明书第 3 页第 2 行至第 4 页第 17 行, 第 6 页第 20-23 行, 第 8 页第 18-25 行、图 1.

CN 1063052 A, 1992.07.29, 说明书第 3 页第 15 行至第 5 页第 25 行, 第 10 页第 16 行至第 11 页第 1 行、图 1.

CN 86107236 A, 1987.10.07, 说明书第 5 页第 7-10 行、第 7 页第 6-7, 23-26 行.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

从酸性气流中除去 COS 的方法

(57) 摘要

本发明属于气体净化技术领域, 提出一种采用复合胺水溶液作吸收剂, 添加适量活化剂, 从气流中完全除去 H<sub>2</sub>S, 并在除去率不高的情况下除去大部分 COS 的方法, 吸收剂可以再生并循环使用。本发明方法比常规胺法有较高的 COS 脱除率。

1. 从酸性气流中除去 COS 的方法,其特征在于它采用一种水溶液吸收剂与气流逆流接触而除去 H<sub>2</sub>S 和 COS,吸收剂含重量比为 15-55%复合胺和重量比为 5-12%的活化剂,复合胺由甲基二乙醇胺 MDEA 和二异丙醇胺 DIPA 组成,活化剂由二氮杂二环 DBU 和哌嗪或二氮杂二环 (DBU) 和吗啉组成。

2. 根据权利要求 1 所述方法,其特征是复合胺的重量比为 30 ~ 50%。

3. 根据权利要求 1 所述方法,其特征是复合胺中 MDEA 与 DIPA 的重量比为 2-3 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述方法,其特征是二氮杂二环和哌嗪的重量比为 1-3 : 1。

5. 根据权利要求 1 所述方法,其特征二氮杂二环和吗啉的重量比为 1-3 : 1。

6. 根据权利要求 1 所述方法,其特征是吸收剂中添加了适量的腐蚀抑制剂、消泡剂和阻垢剂。

## 从酸性气流中除去 COS 的方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属气体净化技术领域，具体涉及从酸性气流中除去 COS 的方法。这种酸性气流包括天然气、合成气、炼厂气、液化石油气等。

### 背景技术：

[0002] 工业气体中通常含有  $H_2S$ 、 $CO_2$  和 COS、各种硫醇、硫醚等有害杂质，在进一步利用前必须将它们脱除干净，到目前为止，应用于气脱硫脱碳的技术已不下上百种。最常见的是酸性气流与有机溶剂（或有机溶剂的水溶液）在气体净化装置中接触。在这些过程中已经有大量专利文献。总的说来，大致有两种不同的气体净化溶剂。

[0003] 第一种是物理溶剂，靠的是物理吸收。典型的物理溶剂有环丁砜和它的衍生物、直链酰胺、NMP（N-甲基吡咯烷酮）、N-烷基吡咯烷酮、相关的吡咯烷酮、甲醇以及聚乙烯醇二烷基醚的混合物。

[0004] 另一种是化学溶剂。基于化学反应，使酸性气生成易移去的化合物。举例来说，工业上最常用的化学溶剂是醇胺，因为生成的盐容易分解或者容易被蒸汽气提，胺因此可以循环使用。从气流中除去酸性成分比较好的胺有一乙醇胺（MEA）、二乙醇胺（DEA）、三乙醇胺（TEA）、二异丙醇胺（DIPA）、胺基乙氧基乙醇（AEE）、甲基二乙醇胺（MDEA）以及添加了各种活化剂的 MDEA。

[0005] 通常，上述溶剂对脱除  $H_2S$  和  $CO_2$  具有较高的效率，但对 COS 则存在许多困难。物理溶剂可以将 COS 完全除去，但是这个过程是不合适的，因为这些物理溶剂会吸收其他的直链烷烃，再生处理起来很昂贵。化学溶剂中，伯胺和仲胺与 COS 直接反应生成相对稳定的化合物而导致有效胺的损耗增加，同时也会造成设备的腐蚀，叔胺则仅靠物理溶解来脱除 COS，其效果显然很差。

[0006] 因此，有很多研究者对脱除 COS 提出了建议，包括：

[0007] 采用 COS 水解催化剂将 COS 水解成  $H_2S$  和  $CO_2$ ，然后再用醇胺溶液将  $H_2S$  和  $CO_2$  脱除；

[0008] 使气流与 MDEA 和 DIPA 的混合溶剂接触，在这里 50%~80% 的 COS 被水解成  $H_2S$  和  $CO_2$ 。剩下的含 COS 的气流通过碱性的胺液洗涤成  $Na_2S$  或  $Na_2CO_3$ 。最后，余下的 COS 通过碱液除去。这个过程包括三段，每段都要再生，因此处理起来较昂贵；

[0009] 使气流与添加了催化剂的醇胺溶剂接触，COS 被水解成  $H_2S$  和  $CO_2$  后被吸收而脱除。但这种方法需要在  $CO_2$  脱除率很高的情况下才能部分脱除 COS。

### 发明内容：

[0010] 本发明采用一种复合胺水溶液作吸收剂，添加适量活化剂，可以从气流中完全除去  $H_2S$ ，除去大部分的 COS；并在  $CO_2$  除去率不高的情况下，除去大部分的 COS，在一些过程中（如天然气净化）保留部分  $CO_2$  是需要的。

[0011] 本发明是这样来实现的：它采用一种水溶液吸收剂与气流逆流接触而除去  $H_2S$  和

COS,吸收剂含重量比为 15-55%复合胺和重量比为 5-12%的活化剂,复合胺由甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二异丙醇胺 (DIPA) 组成,活化剂由二氮杂二环 (DBU) 和哌嗪或二氮杂二环 (DBU) 和吗啉组成。

[0012] 复合胺的重量比最好为 30 ~ 50%,其中, MDEA : DIPA 为 2-3 : 1;

[0013] 活化剂由二氮杂二环 (DBU) 和哌嗪 (PZ) 或二氮杂二环 (DBU) 与吗啉 (MAL) 组成,其中二氮杂二环与哌嗪或二氮杂二环 (DBU) 与吗啉的比例为 1-3 : 1。

[0014] 本发明所使用的复合胺水溶液中,也可以包含如腐蚀抑制剂、消泡剂和类似组分的添加剂。典型地,这些添加剂的浓度范围为 0% ~ 5% (wt),这些添加剂的使用是本技术领域人员所公知的。

[0015] 采用本发明溶剂脱除 COS 所使用的装置可与习惯性使用的相同。即使气流中的 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 以及 COS 通过与本发明的混合胺水溶液接触而被除去。

[0016] 吸收过程可以一次到位,也可以连续多次进行。后者中可以使用多股的溶液从塔底至塔顶按温度依次降低的顺序进行气液接触。

[0017] 吸收了酸气的富液通过减压实现再生,可以通过节流阀来实现。富液含有的能量可以通过透平来回收。

[0018] 除掉酸气时可以采用闪蒸槽,也可以进行多次闪蒸。闪蒸后富液经过进一步再生后然后再循环到吸收步骤。

[0019] 本领域任何公知的设备都可以用于吸收、再生和其它的步骤。

#### 具体实施方式：

[0020] 实施例：

[0021] 以下通过实施实例对本发明作进一步说明,其目的是为了更好地了解本发明的内容,但其并不限制本发明的保护范围。

[0022] 在一试验装置上对具体吸收剂的操作性能进行直接测量。试验用的吸收塔内径 20mm,内装  $\phi 3 \times 3$  不锈钢  $\theta$  环,再生塔内径 50mm,内装  $\phi 6 \times 6 \times 1$  瓷拉西环,再生塔底部装有再沸器。

[0023] 配制好的原料气 (含 H<sub>2</sub>S14%、CO<sub>2</sub>9%、COS $1043 \times 10^{-6}$ ) 进入吸收塔底部与塔顶进入的溶液逆流接触,气体中的酸气被吸收,净化后的气体从塔顶出来进入气液分离器回收所夹带的液滴后放空。

[0024] 吸收了酸气的富液从吸收塔底引出至再生塔顶部,在再生塔中与上升的蒸汽逆流接触而获得再生。再生后的贫液经冷却后送入吸收塔顶进行吸收。从再生塔顶出来的气体进入再生气冷却器将气体中的水蒸汽回收,再生气经分离后放空。

[0025] 在气体流量一定,不同吸收剂的操作性能见表一。

[0026] 表一 :不同混合吸收剂的操作性能

[0027]

吸收剂组成	净化后气体中		
	H <sub>2</sub> S: $\times 10^{-6}$	CO <sub>2</sub> : v%	COS: $10^{-6}$
MDEA50%	26	2.2	531
MDEA10%+DIPA5%+DBU2.5%+MAL2.5%	20	5.0	127
MDEA15%+DIPA8%+DBU8%+PZ3%	15	2.8	90
MDEA25%+DIPA12%+DBU5%+MAL3%	13	3.0	96
MDEA30%+DIPA10%+DBU2.5%+PZ2.5%	10	3.4	82
MDEA40%+DIPA15%+DBU8%+MAL4%	18	2.7	113

[0028] 表一数据表明使用本发明的吸收剂组合物,其对 COS 的脱除率可明显提高。