

国外气体脱硫新技术

(续集)

科学技术文献出版社重庆分社

目 录

关于脱除工业气中硫化氢和有机硫的方法综述 (1)

一、吸收法 (1)

(一) 化学吸收法 (1)

1. 一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺法 (1)

2. 二异丙醇胺法 (4)

3. 二甘醇胺法 (4)

4. 热碳酸钾法 (4)

5. 改良醇胺法 (6)

6. N-甲基乙醇胺法 (6)

7. 碱-乙二醇法 (7)

(二) 物理吸收法 (7)

1. 冷甲醇法 (7)

2. N-甲基吡咯烷酮法 (9)

3. 聚乙二醇二甲醚法 (9)

4. 碳酸丙烯酯法 (10)

5. 磷酸三丁酯法 (10)

6. N-甲基 ϵ -己内酰胺法 (10)

7. 其它物理溶剂 (11)

(三) 化学-物理吸收法 (12)

环丁砜脱硫法 (12)

二、吸收氧化法 (13)

三、吸收氧化法串加氢处理 (15)

四、干式脱硫法 (15)

(一) 氧化铁法 (16)

1. 脱 H_2S 用的氧化铁 (16)

2. 脱有机硫用的氧化铁 (16)

(二) 活性炭法 (17)

(三) 分子筛法 (17)

(四) 离子交换树脂法 (18)

五、将来的发展 (19)

有机硫化物的选择性氧化脱除

1. 可再生和不可再生的载氧体 (21)

硫化氢和二氧化碳在氢氧化物水溶液中的同时吸收 (31)

H_2S 选择吸收的设计 (35)

规准线有助于选择适当的气体净化方法	(42)
有机硫化物在低温甲醇中的溶解度	(47)
H ₂ S 和CO ₂ 在碳酸丙烯酯中的溶解度	(51)
再论栲胶法脱硫技术	(54)
催化氧化硫化氢为硫并抑制硫氧化物生成而由气流中脱除 硫化氢的方法	(59)
硫化氢的脱除方法	(67)
气体净化液的改进	(72)
含硫悬浮液的处理	(75)
脱除硫化物的苛性洗涤碱液的再生	(75)
含硫化氢气体的脱除方法	(76)
气体的精制方法	(86)
由气体和液体中脱除硫化氢和有机硫的方法	(87)
由含较大量羰基硫的混合气体中选择脱除硫化物	(91)
胺/酸性气体接触塔的腐蚀	(96)
硫化氢为主要成分的混合气体的热分解法	(102)
用500千电子伏电子照射分解废空气中的H ₂ S 和CS ₂	(105)
气体的净化方法	(109)
气体脱臭装置	(112)
由气体脱除含硫化合物的方法	(115)
由天然气脱除硫化氢用的分子筛	(116)
烃类气体精脱硫用的化学吸着剂和催化剂的研制和应用 报 导 I、化学吸着剂和催化剂的制备工艺; 利用研制的脱 硫剂进行精脱硫过程的研究和应用	(122)
烃类气体精脱硫用的化学吸着剂和催化剂的研制和应用 报 导 II、脱硫剂的形成、化学吸着性能和催化性能的研究	(125)
气体中有机硫化物的除去法	(129)
吸附脱硫剂的制法	(131)
关于由含硫碱液回收碱的问题	(134)

关于脱除工业气中硫化氢和有机硫的方法综述

天然气、焦炉煤气和半水煤气等工业气体中往往含有硫化氢、羰基硫、硫醇等杂质，这些杂质的存在，大大地妨碍了它们在工业上的应用。近代工业的发展，对上述气体用作工业原料气提出了严格的要求，即必须将有害的硫化物脱除至最低极限。关于硫化氢气体的脱除，曾开发了种种的处理方法。近年来，脱除硫化氢的方法正向着湿式脱硫法转变。一般说来，脱除硫化氢还是比较容易的，更为麻烦的是脱除有机硫。工业气体中，由于有机硫的存在，常常使脱硫工艺过程复杂化，不仅设备增加，投资增高，而且在生产管理上带来一系列的麻烦，严重影响产品成本。因此，探讨一种较为合理的脱硫工艺路线，在脱除硫化氢的同时，将羰基硫、硫醇等有机硫除去，或在不太增加设备的情况下，将硫化氢和有机硫脱除，乃是当务之急，是改造现有气体净化工艺的关键性措施。

本文主要探讨采用较简单的工艺设备，同时或分段脱除工业气体中硫化氢和有机硫的可能性。

一、吸收法

吸收法分化学吸收法、物理吸收法和化学物理吸收法，现将同时吸收硫化氢和有机硫的比较有希望的方法分述于后：

(一) 化学吸收法

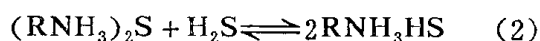
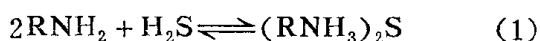
1. 一乙醇胺、二乙醇和三乙醇胺^(1,2)

Bottoms 1930年用醇胺溶液脱除天然气中硫化物成功，取得了专利权。

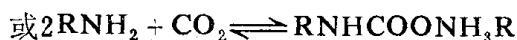
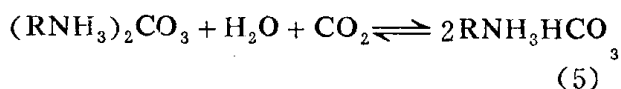
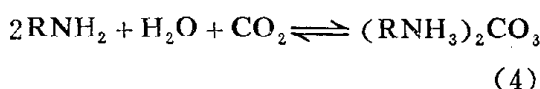
醇胺溶液能吸收硫化氢和羰基硫、二硫化碳等有机硫化物，但不能脱除硫醇。用于天然气脱硫的醇胺类化合物有：一乙醇胺、

二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、二甘醇胺等，其基本的化学反应如下：

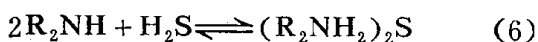
一乙醇胺：与 H_2S 的反应：



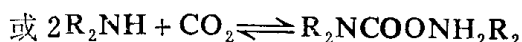
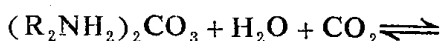
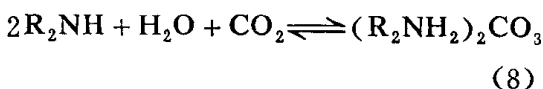
与 CO_2 的反应：



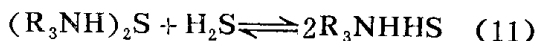
二乙醇胺：与 H_2S 的反应：



与 CO_2 的反应：



三乙醇胺：与硫化氢的反应



(式中 $R = C_2H_4OH$)

由上式可见，在与 CO_2 的反应式中，水参加了反应，这无疑说明：用水蒸汽从醇胺溶液中解吸 CO_2 要比 H_2S 困难得多。上述反应在低温时向右进行，而在高温时则向左进行。所以，在低温吸收，在高温解吸。

在醇胺中，一般说来，随其分子量增大，蒸气压则降低，而其对酸气相对吸收容量亦减少，如表1所示。

由表1来看，十分明显，一乙醇胺的蒸气压大，所以它的损耗也大，但是它的酸气负荷大。

工业上一乙醇胺多用于天然气脱硫化氢，二乙醇胺一般用于炼厂气、煤气和天然气脱硫化氢，三乙醇胺已被一乙醇胺或二乙醇胺所取代，甲基二乙醇胺在使用上无工业价值。此外，工业上亦有用甘醇-胺(一乙醇胺或二乙醇胺)于气体的脱硫和脱水。

一乙醇胺是各种胺类中最强的碱，与酸性气体反应最快，它可以用于从工业气中脱除硫化氢和二氧化碳，其脱硫液的浓度一般为10—20% (大多用15%)。一乙醇胺与COS、CS₂形成不可逆反应，在溶液中产生固体残渣。工业试验表明，一乙醇胺很容易使硫化氢降到管输标准 (H₂S<0.25 格令/100呎³，即5.73毫克/米³)。

二乙醇胺与一乙醇胺的主要区别在于与COS、CS₂的反应。在这方面有不同的见解，但总的认为二乙醇胺与COS和CS₂的反应太慢或根本不反应。二乙醇胺脱硫液的浓度一般为10—20%，有时用30%。用二乙醇胺法脱硫化氢，将气体降到管输标准有时有困难。

法国阿奎坦国家石油公司 (SNPA) 二

表 1 醇胺的分子量与其蒸气压和对酸气相对吸收容量的关系

	一乙醇胺	二乙醇胺	三乙醇胺	甲基二乙醇胺
分子量	61	105	149	119
蒸气压 (100°F) 磅/时 ² (绝对)	0.03	0.0001	<0.0001	0.0004
酸气相对 吸收容量	100	57	39	49

乙醇胺法 (SNPA-DEA Process)，是一般的醇胺装置流程，但采用20—30%的二乙醇胺溶液。所得净化气中硫化氢含量为0.15—0.05格令/100标呎³，符合管输要求 (管输标准通常为0.25格令/100标呎³)，二氧化碳被大量除去，二乙醇胺不降解。这种方法的水、电消耗比一乙醇胺法低，二乙醇胺的损耗仅一乙醇胺的 $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ 。

SNPA-DEA 法的明显优点是，如设计合理，操作重视，运转是理想的。

三乙醇胺现在已被前两种胺取代，没有广泛用作工业脱硫剂。

工业装置

用乙醇胺法由工业气体中脱除硫化氢的工艺流程有一般流程和分流流程两种。加拿大典型气体处理工厂的一乙醇胺和二乙醇胺系统的比较操作数据如表 2 所示。表 3 示出了净化高压天然气时二乙醇胺水溶液装置的操作数据。

在工业装置中，进料气中的全部羰基硫并不都与一乙醇胺反应。据报导，大部分COS发生水解，生成H₂S和CO₂，而只有15—20%的COS与一乙醇胺发生不可逆的反应。添加强碱如碳酸钠或氢氧化钠于一乙醇胺溶液中，从本质上来说或许由于增高COS水解速率所致，可减少由于与COS反应而带来的损失。虽然一乙醇胺的损失可以用这种方法减少，但是，如果被处理的气体含有明显量的COS，一般宁愿采用二乙醇胺溶液。

表 2 一乙醇胺和二乙醇胺系统的比较操作数据

气 体 工 厂		A	B	B	C	D
进料气组成	克分子%H ₂ S	2.1	7.1	7.1	2.4	16.5
	克分子%CO ₂	0.7	5.9	5.9	4.9	8.0
溶剂(水溶液中活性试剂%)		18% MEA	15% MEA	24% SNPA-DEA	22.5% DEA	27.5% SNPA-DEA
溶剂循环	克分子胺/克分子酸性气	1.8	2.5	1.3	1.5	1.0
	加仑溶剂/克分子酸性气	74	123	68	84	44
再沸器蒸汽	磅蒸汽/加仑溶剂	1.0	1.2	1.5	1.2	1.0
	磅蒸汽/克分子酸性气	74	148	72	101	44

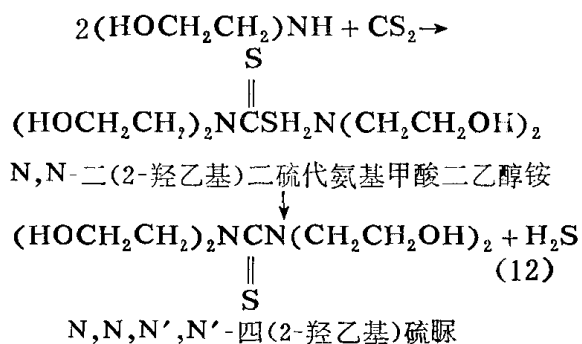
表3 净化高压天然气时二乙醇胺
水溶液装置的操作数据

进料气, 百万标呎 ³ /天	35.5
进料气分析: H ₂ S, %	15.0
CO ₂ , %	10.0
COS, ppm	300
CS ₂ , ppm	600
出口气分析: H ₂ S, 格令/标呎 ³	0.28
CO ₂ , 格令/标呎 ³	1.6
COS	0
DEA—20%, 加仑/分	1540
蒸汽, 磅/小时	92000
吸收塔, 塔板数	30
压力, 磅/时 ² (表压)	1000
解吸塔, 塔板数	20
压力, 磅/时 ² (表压)	25
再煮器温度, °F	272

与有机硫的反应

叔胺如三乙醇胺和甲基二乙醇胺并不与羰基硫反应。

羰基硫与伯胺和仲胺反应, 首先生成取代的二硫代氨基甲酸盐, 而后生成硫脲^(2,3)。



Osenton 等已经报导了羰基硫与一乙醇胺、二乙醇胺和二异丙醇胺反应的实验室研究。研究表明, 这三种胺生成二硫代氨基甲酸盐十分快速。而由二乙醇胺和二异丙醇胺形成的盐类表现出热稳定性, 一乙醇胺盐则不太稳定, 每克分子一乙醇胺生成一克分子噻唑烷酮2-硫酮。

试验表明, 在所研究的操作条件下, 半数以上的羰基硫可以在溶液解吸塔中随着水解成H₂S和CO₂达到平衡被再生。这表明, 一乙醇胺与羰基硫的反应速率很慢, 由于这

个反应而产生的胺损失并不严重。此外, 二硫化碳在典型的气体净化操作条件下与伯和仲乙醇胺溶液接触时, 亦发生化学变换。硫醇不是足够强的酸, 以生成类似于H₂S和CO₂与乙醇胺形成的热再生化合物。所以, 硫醇只能除去至其在溶液中的物理溶解度的程度(非常小)。

操作中的问题

气体中如有氨存在时, 则氨的大部分溶于乙醇胺溶液中, 并在再生阶段排出。

一乙醇胺和二乙醇胺法工业操作上的问题, 主要是腐蚀、溶液降解与发泡。设备腐蚀最严重的, 主要是胺-胺换热器、解吸塔及再沸器^(1,4)。应力腐蚀普遍存在, 这与残余应力有联系。胺液暴露于空气的氧化产物亦具有腐蚀性, 所以胺需要用惰性气体保护。为防止设备的腐蚀, 首先应消除在设备加工过程中由于局部加热而引起的残余应力。其次, 在设计时须避免装置中留有集液坑, 再沸器尽量设计在低的温度操作, 系统须避免湍动和过分搅拌。

胺的化学降解造成了其严重的损失。在一般采用的乙醇胺中, 一乙醇胺最稳定, 而二乙醇胺对于热降解稳定性最小。据报导, 乙醇胺有时还有氧化降解。此外, 溶剂最一般的损失则是一乙醇胺和二乙醇胺与气体中存在的CO₂产生不可逆反应而引起的。

溶液发泡主要是由于其中存在悬浮的固体物质、冷凝的烃类、胺降解产物和其它杂质如缓蚀剂、补给水中的杂质等而引起的。采用胺液回收器和过滤装置(如活性炭过滤器)有可能减少发泡。在某些情况下, 可用消泡剂消除泡沫, 但未经实验室验证的消泡剂, 不能在大装置上应用。

吸收机理

溶液吸收的反应机理是十分复杂的, 许多人的看法不尽一致, 但总的说来有两种见解, 一是认为在胺水溶液中, 胺与酸气直接反应; 另一种意见则认为, 酸气组分在反应之前, 必须先被胺溶液吸收。对一乙醇胺吸

表 4

Adip 工厂的操作数据

工 厂		1	2	3
进料厂,	呎 ³ /小时	700000	85000	1200000
	H ₂ S, %	0.5	10.4	15.6
	CO ₂ , %	5.5	2.5	—
	COS, ppm	200	—	—
吸收塔压力,	磅/吋 ² (表压)	350	280	59
吸收塔温度,	°F	104	95	104
吸收塔塔板数		25	20	15
出口气,	H ₂ S, ppm	2	10	100
	COS, ppm	100	—	—
蒸汽, 磅/磅脱除酸气		1.3	1.8	2.3
动力, 仟瓦小时/吨脱除酸气		14	15	6

工厂1: 来自油气化装置的合成气

工厂2: 来自催化裂化装置的气体

工厂3: 瓦斯油加氢脱硫器的废气

收纯CO₂的过程, 过去已提供过一些数据, 关于一乙醇胺中吸收纯H₂S的数据却是有限的, 而在一乙醇胺或二乙醇胺中同时吸收H₂S和CO₂的动力学方面, 不存在有用的数据, 也未报导过有效的实验结果。

许多学者认为, 对吸收塔所需理论塔板数的计算是徒劳的, 在单纯的物理吸收过程中, 传质速度及板效的计算已经够复杂了, 而在伴有化学反应的吸收过程中, 这种计算就变得极其困难。根据实际经验来看, 吸收塔一般设计20块实际塔板。

2. 二异丙醇胺法^(2,5,6,7,8)

采用二异丙醇胺的Adip法, 为壳牌国际石油公司获得专利权。这种方法采用相当浓的二异丙醇胺水溶液, 约30—40%。它主要在欧洲用于处理含H₂S、CO₂和COS的炼厂气和液烃。据报导, 二异丙醇胺溶液需要的再生蒸汽量小, 而且不腐蚀设备。Adip工厂的操作数据如表4所示。

3. 二甘醇胺法(Diglycolamine Process)^(1,2)

本法简称DGA法, 由Fluor公司研究成功, 它的设计与一乙醇胺净化工艺的设计非常相似。试验表明, 用DGA法时, 天然气

中所含酸气量必须极小(酸气总量约为1%), 否则, 体现不出它比一乙醇胺法在经济上的明显优越性。

DGA法每加仑溶液吸收酸气量大约为一乙醇胺溶液的两倍。一乙醇胺溶液的浓度应用范围为15—20% (重量), 而二甘醇胺溶液的浓度为60% (重量)。由于DGA法溶液浓度较高, 吸收的酸气量较多, 所以溶液循环量成比例地减小, 因而再沸器所需蒸汽量减少。很明显, DGA法与一乙醇胺法相比的优点是, 吸收塔和再生塔的尺寸减小, 再生塔再沸器的尺寸减小。DGA法的另一优点是, 无严重的腐蚀现象。

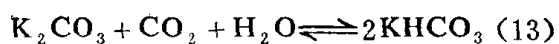
二甘醇胺与一乙醇胺一样, 可与COS和(或)CS₂反应。该反应是不可逆的。为了回收反应后的二甘醇胺, 现在在技术上已有发展。

二甘醇胺在运转的过程中也发生降解, 其主要降解产物是N, N'双(羟乙氧基乙基)脒。

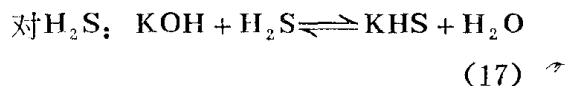
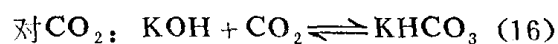
表5示出了二甘醇胺法的设计数据。

4. 热碳酸钾法^(2,9)

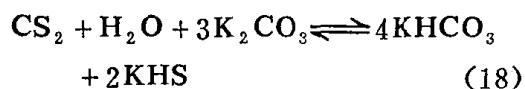
本法脱除酸性气体的基本原理, 如下列化学反应式所示;



反应(13)、(14)实际上是分两步进行的:



在二硫化碳存在下,将进行如下反应:



反应(13)、(14)表明高温操作的依据——此二反应产生了比原碳酸钾溶液中更高浓度的钾盐。

热碳酸钾法已成功地用于从气体中脱除大量 CO_2 ,也已用来脱除含 CO_2 和 H_2S 的天然气中的酸性气体。由于 KHS 单独再生困难,所以热碳酸钾法不适于用来脱除不含 CO_2 或含少量 CO_2 的混合气的酸性组分。

热碳酸钾法的优点是,可用来脱除 COS 和 CS_2 。据报导, COS 的脱除可以认为是, COS 溶于热碳酸钾溶液,或在溶液中发生水解生成 CO_2 和 H_2S ,这些生成物随即被吸收。但有的文献报导,在某些条件下 COS 并



不完全水解,显然这是由于 CO_2 、 H_2S 对

表 5 DGA 法的设计数据

进料气,	百万标呎 ³ /天	100
	H_2S , %	5
	CO_2 , %	5
出口气分析:	H_2S , 格令/100标呎 ³	0.25
	CO_2 , %	0.01
溶液循环(60%(重量)DGA), 加仑/分		1,405
解吸蒸汽,	磅/小时	127,000
吸收塔:	塔板数	20
	进入温度, °F	110
	出口温度, °F	180
	压力, 磅/时 ² (表压)	900
解吸塔:	塔板数	
	解吸	18
	回流	4
	压力, 磅/时 ² (表压)	8
塔顶温度, °F		220
再沸器温度, °F		250

表 6 同时脱除 CO_2 和 H_2S 的数据
(吸收压力——300磅/时²(表压))

运	转	115A	126A	131C	136A
流动类型		分流	两段	常用	两段
进料气:	流速, 呎 ³ /小时*	1,262	1,214	1,185	583
	CO_2 , % (体积)	11.5	11.35	11.0	11.9
	H_2S , % (体积)	2.65	0.51	0.88	10.0
处理过的气:	CO_2 , % (体积)	0.6	0.3	0.8	0.07
	H_2S , % (体积)	0.111	0.002	0.035	0.056
溶液: 速率, 加仑/小时, 主流		34	33	42	40.5
	分流	17	9	—	12
	K_2CO_3 , %	34	38	35	20
	温度, °C, 主流	114	109	109	102
	分流	95	91	—	74
容量呎 ³ /加仑:	CO_2	2.6	3.2	2.9	1.3
	H_2S	0.565	0.152	0.24	1.15
再生效率:	呎 ³ 酸性气/磅蒸汽	6.8	5.7	4.7	5.0
脱除率: %, CO_2		94.6	97.4	93.7	99.6
	H_2S	95.5	99.7	96.4	99.6

* 在0°C和760毫米汞柱(干基)

(19)的平衡有影响。

热碳酸钾法的工艺流程,有常用流程、分流流程和两段流程三种。常用单段流程一般净化后的气体中 CO_2 可降至1.5%左右。

热碳酸钾法工艺上的问题,主要是腐蚀、侵蚀和塔操作不稳定等。现在已发展了一些改进的方法,如 Catacarb 法、二乙醇胺-热碳酸钾联合法, G-V 法等。

热碳酸钾法同时脱除 CO_2 和 H_2S 的数据如表6所示。

5. 改良醇胺法

近年来,对烷醇胺脱硫法作了许多改进,尤为明显的是改进了烷醇胺脱硫液,往烷醇胺溶液中添加醇、硼酸或 N-甲基吡咯烷酮或 N-甲基-3-吗啉酮,以提高同时脱除 H_2S 、 CO_2 、COS 等酸性气的效力。这些技术的发展很引人注意,现简介于下:

(1) 乙醇胺 + 甲醇 + 硼酸法⁽¹⁰⁻¹¹⁾

工业用吸收液的组成为: 3M 二乙醇胺/1升甲醇、~10% 水和 0.03M 硼酸或钼酸。最好向吸收剂中添加少量酚、氧化砷或其混合物。采用上述洗涤液(二乙醇胺40.0%, H_2O 10.0%, 甲醇49.9%和0.03克分子硼酸/升), 可将含 CO_2 4.8%、CO 45.0%、 H_2 48.2%、 CH_4 0.2%、 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 1.0%、 H_2S 0.8% 和 COS 100ppm 的气体净化至含 5ppm CO_2 和 0.1ppm $\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$ 的无硫气体。工业操作: 将干燥天然气(CH_4 73.14%、 C_2H_6 0.5%、 C_3H_8 0.04%、 CO_2 22.1%、 H_2S 4.2% 和 COS 0.02%) 以 50000 标米³/小时的速度, 在 23℃、56 工程大气压下送入吸收塔, 用上述溶液洗涤。流出吸收塔的饱和吸收液(255 米³/小时), 经中间罐流入再生塔。由再生塔上部放出 10909 标米³/小时 CO_2 、2110 标米³/小时 H_2S 、920 标米³/小时 CH_4 和甲醇。为了回收甲醇, 再生的气态产物用水洗涤, 然后将水-甲醇混合物在精馏塔中蒸馏。甲醇返回再生塔中, 含 15% (体积) H_2S 的气体送去进一步处理以制取元素硫。由吸收塔放出的净化气为 36070 标米³/小时, 含有 CO_2

0.39%、 H_2S 1.5 毫克/标米³ 和 COS 0.05%。

为了洗去甲醇, 往净化气中喷入 2 米³/小时双甘醇。

(2) 二异丙醇胺 + N-甲基吡咯烷酮法⁽¹²⁾

本法的洗涤液由 10—50% (重量) 二异丙醇胺和 50—90% (重量) N-甲基吡咯烷酮组成, 洗液也可以含有水。工业用的脱硫洗涤液为: 二异丙醇胺 45% (重量)、N-甲基吡咯烷酮 40% (重量) 和水 15% (重量)。试验表明, 将炼厂气(含 H_2S 8.65%、 CO_2 2.52%、硫醇 S 0.0033% 和羰基硫 S 0.01%) 以 13400 米³/小时的速度在 40℃ 和 20 大气压下送入吸收塔, 用上述溶液洗涤(溶液流速 37000 公斤/小时), 获得的净化气含 H_2S 0.0002%、 CO_2 0.02%、硫醇 S 0.0001% 和羰基硫 S 0.0005%。

(3) 烷醇胺 + N-甲基-3-吗啉酮法⁽¹³⁾

据报导, 采用一乙醇胺或二异丙醇胺与 N-甲基-3-吗啉酮的混合液(其重量比为 1:1—20:1), 在吸收温度 15—60℃、压力 1 工程大气压下, 可由混合气体(例如天然气)中脱除酸性气体(例如 H_2S 、 CO_2 、RSH、COS 等)。

(4) 哌嗪 + 烷醇胺法⁽¹⁴⁾

采用至少含有一种杂原子(例如 N、O 或 S) 的有机化合物和与酸性气体能起化学反应的有机物质配制成水溶液, 能由工业废气例如焦炉煤气中脱除 CO_2 和(或) H_2S 和(或) COS。作为杂环组分可使用哌嗪, 其浓度为 0.2—0.4 克分子/升; 作为能与酸性气体起化学反应的物质, 可使用叔烷醇胺(例如三乙醇胺)或一烷基烷醇胺(例如二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺等), 如使用三乙醇胺, 其浓度为 1.5—4.5 克分子/升。吸收过程的操作温度为 60—80℃, 压力为 1.01—1.3 公斤/厘米², 获得的净化气由吸收塔上部放出。

6. N-甲基乙醇胺法⁽¹⁴⁾

COS 与大多数胺类的反应速率约为在

25℃CO₂相应速率的1%。表7列出了某些胺类与COS之间的二级反应速率常数。

表7 COS与胺之间反应的二级速率常数，
温度 = 25℃

胺	速率常数 (升/克分子·秒)
一乙醇胺	16
二乙醇胺	11
二异丙醇胺	6
吗啉	220
2,6-二甲基吗啉	400
哌啶	750
六甲亚胺	1800
2-甲氨基乙醇(N-甲基乙醇胺)	220
2-乙氨基乙醇	250

从工业观点来看，需要使用一种胺，它不仅显示出相当高的反应速度常数，而且还具有低的分子量，并且是不挥发的，易于使用 and 便宜的。最有可能的物质是N-甲基乙醇胺。据报导*，将含COS的气体在50—100℃和50—200磅/吋²（表压）下，用N-甲基乙醇胺处理，可由气体中脱除COS。

7. 碱-乙二醇法⁽¹⁸⁾

本法是使用碱的乙二醇溶液（10—15% KOH的乙二醇溶液）脱除气体中的有机硫化物（如COS，CS₂），其特点是可提高气体的净化度和保持气体的干燥度。据报导，用10%KOH的乙二醇溶液作洗涤剂，在60—80°于实验室条件下，可由烯烃中脱除有机硫化物(COS，CS₂)，净化气中不含COS和CS₂。

除上述方法外，还有Amisol法（甲醇+一乙醇胺）、苛性钠碱液洗涤法⁽¹⁷⁾以及甲醇加苛性碱法⁽¹⁸⁾等，这里就不一一叙述了。

(二) 物理吸收法

1. 冷甲醇法 (Rectisol法)^(2 19 20)

本法以低温甲醇为溶剂，主要用于氨厂或甲醇厂，在液氮洗涤前净化合成气以及在

液化天然气深冷前进行净化，目前美国已建成三个厂，其中只有一个厂用于天然气，是在液化天然气工厂液化前。

据报导，冷甲醇法可由煤气化而生产的原料气中脱除CO₂、H₂S、NH₃、HCN、胶态物质、高级烃和其它杂质，也可由转化气，特别是由烃部分氧化而生产的气体脱除H₂S、COS和CO₂。冷甲醇法的优点也是溶剂法所共有的，即在气体分压高的条件下，可取得高溶剂负荷。甲醇如用外加的脱水蒸馏釜，气体就可以脱水到低露点。即使在H₂S与CO₂比例小的情况下，H₂S的选择性也可使H₂S浓缩并供给克劳斯硫回收厂成为可能。

脱除酸性气体的效率与吸收液的温度密切相关，表8列出了H₂S和CO₂在甲醇中的

表8 H₂S和CO₂在甲醇中的平衡溶解度

温度, °C	溶解度, 体积/体积 H ₂ S	溶解度, 体积/体积 CO ₂	选择性 H ₂ S/CO ₂
-10	41	8	5.1
-30	92	15	6.1

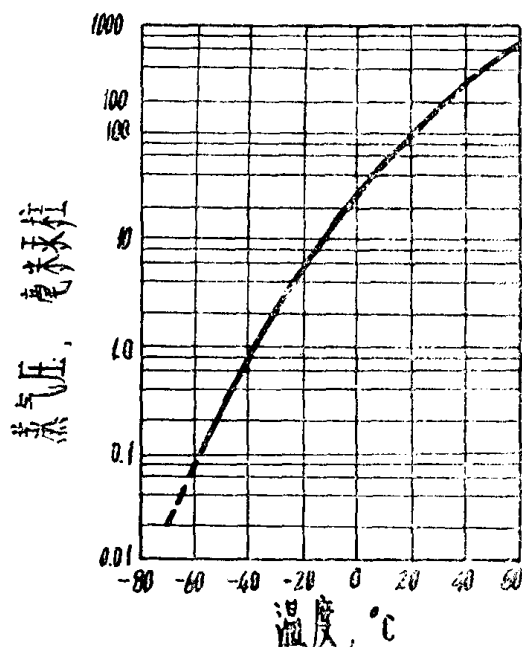


图1 甲醇的蒸汽压

* 参见美国专利№3660017, 72. 5. 1。

平衡溶解度。甲醇的损失可由图1来估计。

现将操作条件、脱除效率和经济指标列出于下:

操作条件: 进料气体 108×100万标呎³/天 (100×100万标呎³/天H₂和CO)

压力 685磅/吋² (表压)

脱除效率: 硫化物的脱除:

	进料气	净化气	含H ₂ S的放空气
CO ₂ (体积%)	5.3	5.3	57.3
H ₂ S+ COS (体积%)	0.7	<0.1ppm	40.1
H ₂ (体积%)	44.6	45.0	—
CO(体积%)	48.6	48.7	—

N₂ + Ar (体积%) 1.0 1.0 1.6

CO₂的脱除:

	进料气	净化气
CO ₂ (体积%)	36.1	0.1(可能达1ppm)
H ₂ S+ COS (体积%)	—	—
H ₂ (体积%)	62.8	98.2
CO(体积%)	0.5	0.8
N ₂ + Ar(体积%)	0.6	0.9

经济指标:

动力 2500仟瓦
蒸汽, 70磅/吋², 表压(饱和) 5.2吨/小时

表 9

Purisol 溶剂脱除酸性气体的典型操作条件

	1	2	3
进料气: 容量, 百万标呎 ³ /天	100	100	100
压力, 磅/吋 ² , 表压	1070	510	1070
温度, °F	110	80	80
N ₂ % (体积)	64.53	—	—
CO ₂	33.15	1.0	15.0
H ₂ S	—	34.0	6.0
CO	1.5	—	—
CH ₄	0.44	63.7	75.0
C ₂ H ₆ -C ₄ H ₁₀	—	1.1	—
C ₆ H ₁₂ ⁺	—	0.2	—
N ₂	0.38	—	4.0
净化气: H ₂	96.44	—	—
CO ₂	0.10	1.2	13.6
H ₂ S	—	2.0	2ppm
CO	2.24	—	—
CH ₄	0.59	95.4	82.0
C ₂ H ₆ -C ₄ H ₁₀	—	1.4	—
C ₆ H ₁₂ ⁺	—	—	—
N ₂	0.63	—	4.4
公用事业费:			
动力, 仟瓦*	2100	1600	1100
蒸汽, (45磅/吋 ² , 表压), 磅/小时	3750	1500	13000(60磅/吋 ² , 表压)
冷却水 (75°F), 加仑/分	1300	750	820
冷凝物, 磅/小时	2850	2000	2200
NMP损失, 磅/小时	6.5	11	9

*无动力回收

废热(致冷设备) 50×10^6 英热/小时
 冷却水, 750F, $18^\circ\Delta T$ 2,060米³/小时
 冷甲醇法的主要缺点, 是吸收重烃类。

2. N-甲基吡咯烷酮法(Purisol 法) (2, 20, 21)

本法是采用一种物理溶剂——N-甲基吡咯烷酮, 旨在除去酸性气体的大部分(粗脱)。据称, H_2S 量可降至符合管输标准。由于 H_2S 在溶液中的溶解度较 CO_2 大, 因此, 即使 H_2S 与 CO_2 的比例相对小的情况下, 也可用这种方法选择地除去 H_2S , 以提供克劳斯厂用的合格原料气。

Purisol溶剂可溶解低级硫醇、 H_2S 、COS和 CO_2 。酸性气体不会使溶剂降解, 在全部使用的碳钢设备中, 未发现腐蚀现象。

用Purisol法脱除酸性气体的典型操作条件如表9所示。

3. 聚乙二醇二甲醚法(Selexol process) (2, 20, 22, 23, 24)

本法是用聚乙二醇二甲醚作溶剂, 旨在脱除气体中的 CO_2 和 H_2S 。这种溶剂对 H_2S 的溶解度远远大于 CO_2 , 它亦可溶解甲硫醇和COS, 如图2所示。

天然气Selexol脱硫法在工业上的应用至今限于相对低的 H_2S 负荷气(100格令/100标呎³)。在一定温度和压力下, H_2S 在溶剂中的溶解度约为 CO_2 的10倍, 因此可以设计, 一种实际上以浓缩物形式除去事实上全部的 H_2S 的工厂, 而在净化气体中留有相当数量

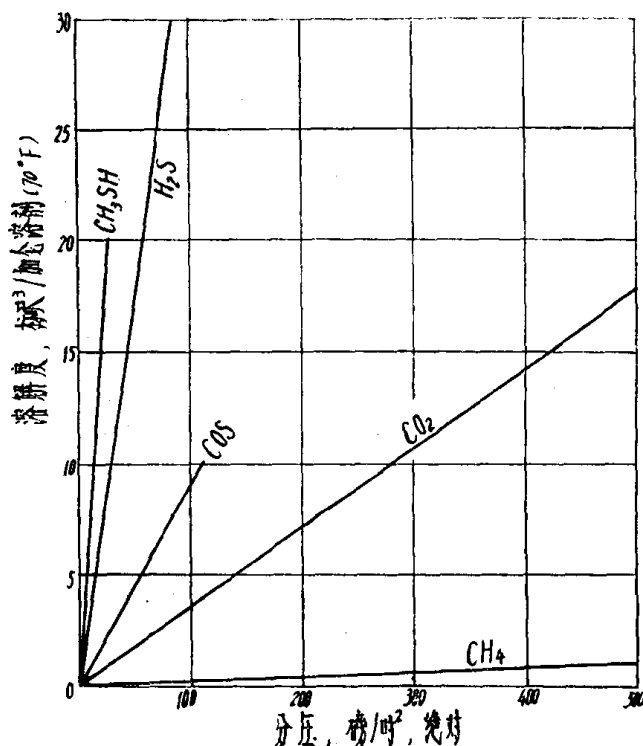


图2 气体在Selexol溶剂中的溶解度。

的 CO_2 , 在 H_2S 浓度高达25%的情况下, 中间工厂的试验证明, H_2S 可降至百万分之一, 因此, Allied Chemical Corp.相信, 在未来的工业装置中, 可以做到符合管输标准。

Selexol法的优点, 是溶剂无腐蚀, 损耗小, 全部设备可以用碳钢制造, 但其缺点是溶剂吸收重烃。

Selexol法中间工厂和加工天然气工厂的操作数据分别如表10、11所示。

表10

Selexol 中间工厂的操作数据

进料气(体积%): H_2S	25	
CO_2	10	
COS	0.110	
CH_3SH	0.020	
压力, 磅/吋 ² , 表压	500	
溶剂负荷(标呎 ³ 酸性气/加仑溶剂)	选择性脱除	全部脱除
净化气(体积%): H_2S	10.40	4.50
$COS + CH_3SH$	0.0001	0.0001
CO_2	0.00015	0.00015
	7.5	0.3
回收酸性气中的烃(体积%)	<2.0	<2.0

4. 碳酸丙烯酯法 (Flour Solvent 法)

(2-20)

本法使用的吸收介质是碳酸丙烯酯, 这是1960年El Paso天然气公司Terrel 工厂在工业上使用的溶剂中的第一种。这种溶剂主

表11 Selexol 工厂的操作数据

工厂	A	B	C
进料气: 容量, 百万标呎 ³ /天	275	250	130
压力, 1000磅/吋 ² , 表压	1000	1000	1000
CO ₂ , %	43	3.5	18
H ₂ S, 格令/100标呎 ³	1	8	8
净化气: CO ₂ %	3.5	3.0	2.5
H ₂ S, 格令/100标呎 ³	0.25	0.25	0.25

表12 CO₂ 在碳酸丙烯酯中的溶解度

	CO ₂ 分压, 磅/吋 ² , 表压			
	60	200	400	600
标呎 ³ CO ₂ /呎 ³ 溶液, 80°F	17.0	52.5	107	223
标呎 ³ CO ₂ /呎 ³ 溶液, 40°F	26.5	90.0	327	∞

表13 各种气体在碳酸丙烯酯中的溶解度
(温度25℃, 压力760毫米Hg)

气体	Busen系数
C ₂ H ₂	8.6
CO	0.5
H ₂	0.03
CH ₄	0.3
N ₂	0.0
COS	5.0

表14 碳酸丙烯酯法工厂操作数据

工厂	设计进气速度 百万标呎 ³ /天	进料气组成 CO ₂	H ₂ S	吸收压力 磅/吋 ² , 表压	进料气中酸性气 分压, 磅/吋 ²	净化气规格 CO ₂	H ₂ S
A	220	53%	3格令/100标呎 ³	850	CO ₂ -432	2%	0.25格令/100标呎 ³
B	10	17%	—	450	CO ₂ -75	5%	—
C	20	22.8%	—	800	CO ₂ -180	1%	—
D	28	10—13%	5—5%	1,000	CO ₂ + H ₂ S-250-300	0.1%	0.8格令/100标呎 ³

要用于脱除高压气流中的 CO₂, 在一定条件下可用于优先脱除酸性气流中的 H₂S。

处理含大量 CO₂、极少量 H₂S 的天然气表明, 碳酸丙烯酯法在投资上比热碳酸钾法、水洗法都低, 比G-V法略低一点; 在操作费用上比其它方法都低得多。

CO₂ 在碳酸丙烯酯中的溶解度是温度和压力的函数, 如表12所示。所以碳酸丙烯酯法特别适于脱除高分压的CO₂, 这是它的优点。此外, 这种溶剂还可除去羰基硫、二硫化碳和硫醇, 而不会引起明显的降解。各种气体在碳酸丙烯酯中的溶解度如表13所示。

碳酸丙烯酯法, 在1000磅/吋²(绝对) 压力下操作时, 出口气中最低 CO₂ 含量为 0.1%, H₂S 含量指标可达到 0.25 格令/100 标呎³, 其工厂操作数据如表14所示。在整个过程中, 溶剂含水少, 温度低, 因而腐蚀率也小, 这样, 全套设备均可使用碳钢。

5. 磷酸三丁酯法 (Estasolvan Process)

(2-20 25 26)

磷酸三丁酯 (TBP) 法为西德Friedrich Unde公司提出的, 可用于气体脱硫和回收烃。

TBP对H₂S、CO₂等的溶解度如图3所示, 它可用于脱除气体中的H₂S、CO₂和 RSH 等有机硫化物。TBP对H₂S比对CO₂ 更具有选择性, 可将含H₂S 的气体处理至管输标准(净化气中H₂S含量为0.15格令/100标呎³)。

6. N-甲基ε-己内酰胺法 (NMC法)⁽²⁷⁾

N-甲基ε-己内酰胺是一种新型物理吸收剂, 由最近刚发表的其性质来看, 它是酸

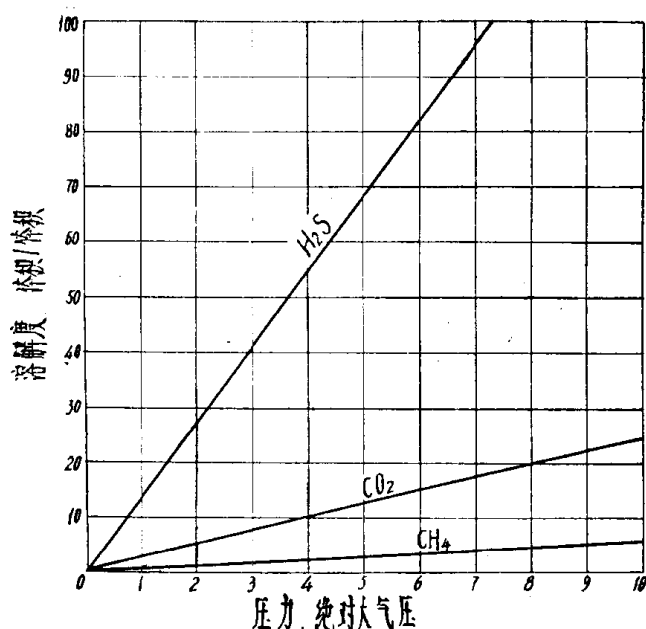


图3 H_2S 、 CO_2 和 CH_4 在磷酸三丁酯中的溶解度 (25℃)(气体体积按标准状态计算)。

表15列出Estasolvan工厂由天然气脱除 H_2S 的设计数据。

表15 Estasolvan工厂的设计数据

工厂能力	115	百万标呎 ³ /天
吸收塔压力	1,000	磅/吋 ² , 表压
溶剂循环量	1,118	加仑/分
H_2S , %	10.0	进料气
COS , 克/100标呎 ³	21.0	净化气
RSH , %	62.0	酸性气
CO_2 , %	7.0	3ppm
N_2 , %	7.5	<0.25
CH_4 , %	75.5	<2.0
C_2^+ , %	痕量	85.75
公用事业费:		
电力	2100	仟瓦小时/小时
蒸汽	11000	磅/小时
冷却水	1200	加仑/分

表16 气体在NMC及其它溶剂中的溶解度, 20℃(毫升, 标准/克, 大气压)

气 体	溶剂 NMC	NMP	PC	TBP
H_2S	37.8	42.5	9.8	20.9
CH_3SH	1480			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	290	260	108.5	246
CO_2	2.9	3.75	3.1	2.6
CH_4	0.2	0.2	0.13	0.41
CO	0.076	0.057	0.012	
H_2	0.034	0.03	0.024	0.06

表17 气体在NMC及其它溶剂中的选择性系数, 20℃

选择性	溶剂 NMC	NMP	PC	TBP
$\alpha_{\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2}$	13.0	11.3	3.2	8.0
$\alpha_{\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4}$	190	210	75	51
$\alpha_{\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2}$	1110	850	410	350
$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}/\text{CH}_4}$	1450	1300	835	600
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	14.5	18.7	24	6.3
$\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2}$	85	125	130	43

性气体较好的溶剂。表16列出了各种气体在该溶剂及其它溶剂中的溶解度。表17列出了气体在这些溶剂中的选择性系数。某些酸性气体在N-甲基ε-己内酰胺中的溶解度系数与温度的关系如图4所示。

由所述图、表可见, N-甲基ε-己内酰胺适于脱除气体中的有机硫化物, 特别是硫醇。此外, N-甲基ε-己内酰胺还可以与胺(如二乙醇胺)混合使用, 将这种混合物配制成水溶液可用作脱除酸性气体的溶剂。图5示出了NMC-DEA- H_2O 混合物对 CO_2 的溶解度。

NMC 由于目前尚缺乏实用数据, 所以它在工业上作脱硫剂应用还不成熟。

7. 其它物理溶剂⁽¹⁾

除上述物理溶剂而外, Woertz 还研究

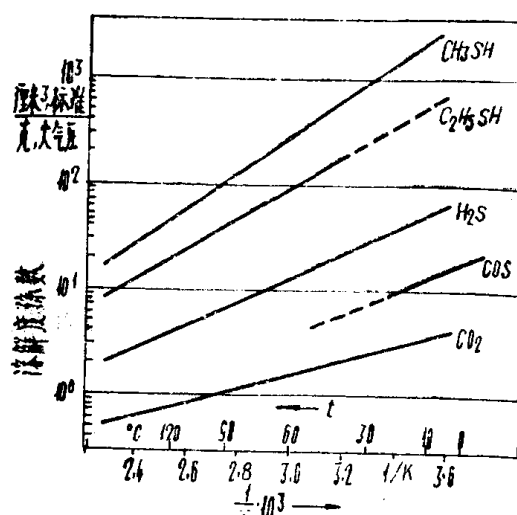


图4 酸性气体在NMC中的溶解度系数与温度的关系。

了许多用于天然气脱硫的溶剂，这些溶剂的物理性质及其与碳酸丙烯酯和 N- 甲基吡咯烷酮的比较示于表18。

(三) 化学-物理吸收法

环丁砜脱 硫 法 (1. 2 5 28 29 30. 31. 32 33 34 35)

这是一种较新的脱硫方法，具有明显的优点，近年来在国外引起了普遍的重视。环丁砜法的独到之处在于兼有物理溶剂法和胺法

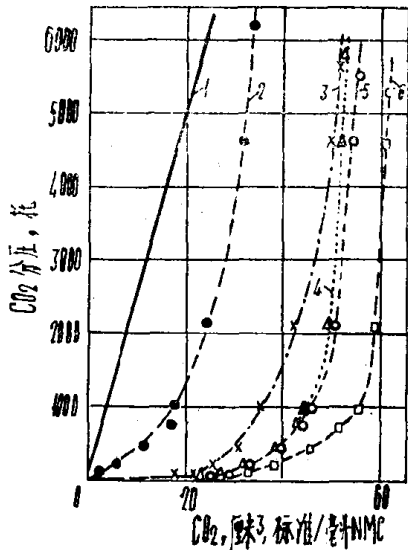


图 5 CO₂ 在 NMC-DEA-H₂O 混合物中的溶解度，20℃。

- 1 100%NMC
- 2 65%NMC, 20%DEA和15%H₂O
- 3 60%NMC, 35%DEA和5%H₂O
- 4 50%NMC, 35%DEA和15%H₂O
- 5 65%NMC和35%DEA
- 6 35%NMC, 35%DEA和30%H₂O

的特点，其溶剂特性来自环丁砜（四氢噻吩 1,1-二氧化物），而化学特性来自 DIPA（二异丙醇胺）和水。在酸性气体分压高的条件下，物理吸收剂环丁砜允许很高的酸性气体负荷，给予它大的脱硫能力，而化学溶剂 DIPA可使处理过的气体中残余酸性气体减小到最低值。所以，环丁砜法明显超过习用乙醇胺溶液的能力，特别是在高压下和酸性组份浓度高时处理气流是有效的。

环丁砜溶剂是烷醇胺，一般是二异丙醇胺（DIPA）、环丁砜和水组成。硫化氢在环丁砜和环丁砜溶剂中的平衡溶解度（是分压的函数）如图 6 所示。为了比较起见，图中还列出了硫化氢在水中和20%—乙醇胺水溶液中的溶解度，由该图可看到环丁砜溶剂的优点。

与其它物理溶剂相同，环丁砜对烃气体组分有相当高的吸收能力。这种方法通常可以生产适于硫回收装置原料用的酸性气体，特别是如果采用一个中间阶段闪蒸鼓的话。但是，芳烃的保留高，这可能发生问题。巯基硫和硫醇采用环丁砜溶液可满意地脱除。环丁砜溶剂中的胺基本上不被COS降解。表 19表明了环丁砜溶液可脱除硫醇的程度。典型的是，当处理H₂S和CO₂并不增加溶剂流量或需要的热负荷时，将脱除全部硫醇的90%。表19中的数据表明，脱除了甲硫醇的96%。

表 18 某些溶剂的一般物理性质

溶 剂	沸点, °F (大气压)	冰点 °F	分子量	密度, 60°F 克/毫升	与水可混性
氰基醋酸甲酯	395	—9	99.09	1.1329	不
戊二腈	549	—20	94.11	0.9939	不
碳酸丙烯酯	467	—56	102.09	1.2101	不
丙撑氰醇	464?	低	85.11	1.1036	可
N-甲基吡咯烷酮	396	—12	99.13	1.027	可
二甲基甲酰胺	307	—18	73.09	0.9467	可
二甘醇二甲醚	324	—85	134.17	0.945	可
环丁砜	546	77	120.17	1.261	可

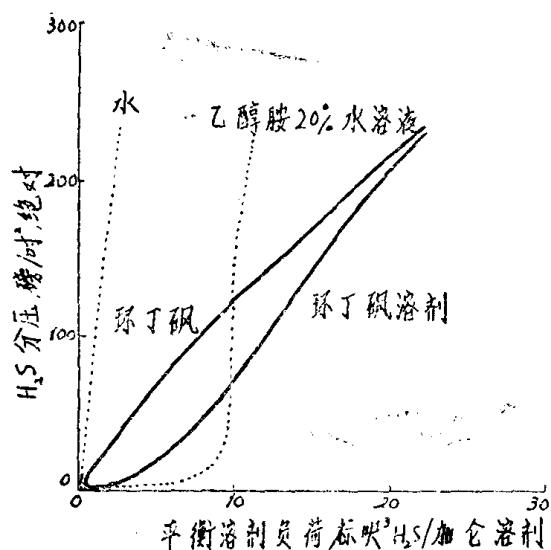


图6 H_2S 在环丁砜溶剂和一乙醇胺中的溶解度。

表19 用环丁砜溶液脱除硫醇的实例

压力, 磅/时 ² , 表压	1,000
进料气 (甲硫醇), 格令/100标呎 ³	16
进料气速率, 千标呎 ³ /天	72
净化气 (甲硫醇), 格令/100标呎 ³	0.6
甲硫醇脱除率, %	96.3
热负荷, 英热/1000标呎 ³ 进料气	
贫液/富液换热, $\Delta T = 40^\circ F$	5500
再沸器	5000

表20 环丁砜法和MEA溶液法的中间工厂数据 (East Texas 天然气)

	环丁砜	20% MEA
吸收塔压力, 磅/时 ² , 表压	1,000	1,000
进料气速率, 标呎 ³ /分	40.7	23.6
溶剂速率, 加仑/分	1.0	1.0
溶剂负荷, 标呎 ³ /加仑	3.5	4.9
总蒸汽量, 磅/磅酸性气体*	1.42	3.80
进料气: H_2S , %	15.00	
CO_2 , %	6.00	
COS , ppm	60	
N_2 , %	7.5	
CH_4 , %	57.69	
C_2H_6 , %	6.24	
C_3H_8 , %	7.57	
净化气: H_2S , 格令/100标呎 ³	<1	<1

* 包括预热器和再沸器的负荷。

表21 环丁砜法的中间工厂数据 (加拿大天然气)

气流	A	B	C	D
压力, 磅/时 ² , 绝对压	995	935	935	715
进料气, H_2S , %	26.40	16.20	15.60	3.40
CC_2 , %	5.20	5.40	5.50	1.30
COS , %	0.03	0.01	0.01	—
RSH, 格令/100标呎 ³	0.75	0.14	0.14	—
净化气: H_2S , 格令/100标呎 ³	0.4	0.13	0.1	0.15
CO_2 , %	<1	<1	<1	<1
RSH, %	<0.01	—	—	—
COS , ppm	2.0	1.0	1.0	—
酸性气:				
烃, %	1.9	0.8	0.7	3.6
蒸汽, 磅/磅酸性气	0.9	1.0	1.0	1.3

实验表明, 将含3—5% CO_2 、0.2—1.0% H_2S 和100—500ppm COS 的气体, 以含二异丙醇胺35%、环丁砜55%和水10%的溶液在65℃下对流洗涤, 获得的净化气含3—6% CO_2 、0.2—1.2% H_2S 和<1ppm COS , 然后再将其用含二异丙醇胺50%、环丁砜15%和水35%的溶液洗涤, 结果使 H_2S 浓度降低到5—50ppm。十分明显, 环丁砜溶液中环丁砜浓度高, 适于脱除 COS , 反之, 环丁砜浓度低则适于脱除 H_2S 。所以, 如以两种不同环丁砜浓度的环丁砜溶液洗涤含硫酸性气体, 有可能使气体中的 H_2S 和有机硫降至最低限度。

表20列出了环丁砜法和一乙醇胺法(MEA)的中间工厂数据。表21和表22分别列出了环丁砜法的中间工厂数据和工业装置运转数据。

二, 吸收氧化法

吸收氧化脱硫法亦称湿法氧化脱硫法, 这类方法目前是脱硫工艺发展的主要方向。近年来, 吸收氧化脱硫法中的螯合铁法发展较快, 1972年美国Rhodia公司已完成中间

表22

环丁砜法的工业装置运转数据

装置	A	B	C	D
进料气: 流量, 百万标呎 ³ /天	32	150	50	150
压力, 磅/吋 ² , 表压	1,000	1,000	1,000	1,000
H ₂ S, 格令/100标呎 ³	1.60(%)	6.35	27.00	19.00
CO ₂ , %	6.90	3.30	9.16	6.81
COS, ppm	7.	—	—	—
RSH, 格令/100标呎 ³	19 (ppm)	0.75	0.20	—
总烃, %	91.00	96.33	89.88	91.40
净化气: CO ₂ , %	—	0.30	0.30	0.30
H ₂ S, 格令/100标呎 ³	<0.1—0.6	0.25	0.25	0.25
RSH, 格令/100标呎 ³	—	0.25	—	—
溶剂速率, 加仑/分	315—335	—	—	—
溶剂负荷, 标呎 ³ /加仑	6.0	—	—	—
再沸器负荷, 百万英热/百万标呎 ³ 气	10.1	—	—	—

表23

	合成气	加氢过程中产生的气体
进料气: H ₂ S ppm	1800	33000
CS ₂ ppm	150	100
COS ppm	800	500
硫醇 ppm	—	300
气体入口温度, ℃	120	120
气体出口温度, ℃	110	110
气体入口压力, 大气压	5.0	5.0
净化气: H ₂ S ppm	<1	<1
CS ₂ ppm	6	4
COS ppm	16	12
硫醇 ppm	—	10
循环液量, 米 ³ /1000标米 ³	1.6	18.0
溶液再生所需空气体积 标米 ³ /1000标米 ³	36.6	430.0
产硫量, 公斤/1000标米 ³	4.2	49.2

工厂试验阶段。螯合铁法美国Rhodia公司称Cataban法。日本三菱人造丝工业公司的大竹工厂于1973年11月建成了6万标米³/小时的装置, 并开始运转。富士纺织工业公司也于1974年12月建成了9.7万标米³/小时的同样工业装置, 并顺利运转⁽³⁶⁾。

螯合铁法的特点之一, 是能同时脱除工

表24

	合成气	加氢过程中产生的气体
进料气: H ₂ S ppm	1600	32000
CS ₂ ppm	200	100
COS ppm	800	500
硫醇 ppm	—	300
气体入口温度, ℃	30	30
气体出口温度, ℃	25	25
净化气: H ₂ S ppm	<1	<1
CS ₂ ppm	8	4
COS ppm	17	12
硫醇 ppm	—	10
循环液量, 米 ³ /1000标米 ³	1.6	18
再生空气量, 标米 ³ /1000标米 ³	36.6	430.0
产硫量, 公斤/1000标米 ³	4.0	49.2

业气体中的硫化氢和硫醇。如对其脱硫液稍加改进, 可同时脱除气体中的 H₂S 和 羰基硫、二硫化碳等有机硫化物。据报导⁽³⁷⁾, 往 EDTA 螯合铁溶液中加入一元醇或多元醇作为增溶剂, 可促使不溶或难溶于水的有机硫化物溶于螯合铁溶液中。试验表明, EDTA-Fe 螯合物水溶液的浓度为 0.2 克分子/升时, 往其中加入丙二醇作为增溶剂, 其加入量在制备的溶液中, 按体积计算醇含量约为