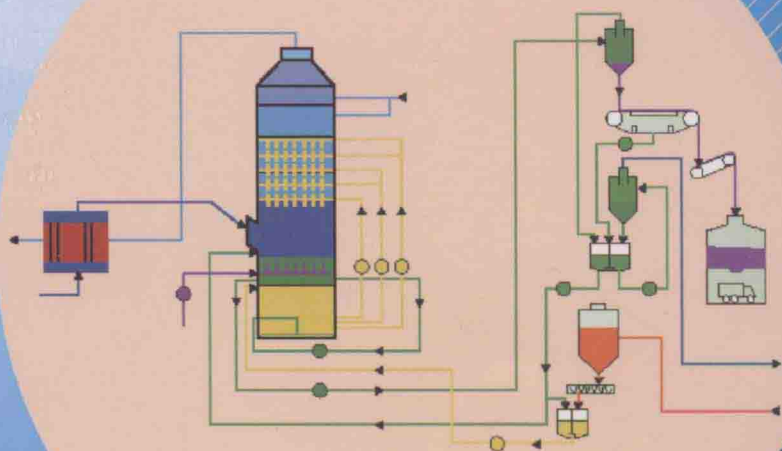


GONGYE QITI CUIHUA TUOLIU GUOCHENG
FENXI YUANLI JI YINGYONG

工业气体催化脱硫过程 分析原理及应用

张龙 徐志伟 苏小龙 汪晓梅 于宝杰 等编著

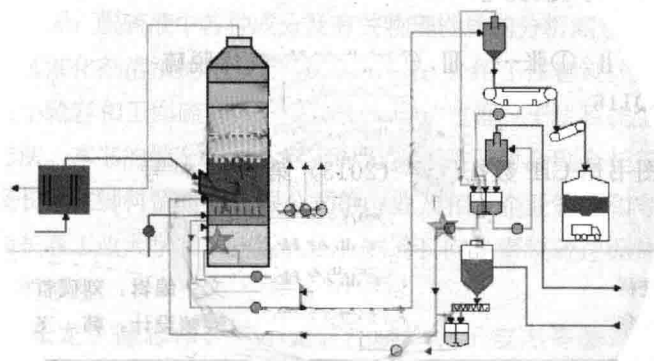


化学工业出版社

GONGYE QITI CUIHUA TUOLIU
FENXI YUANLI JI YINGYONG

工业气体催化脱硫过程 分析原理及应用

张 龙 徐志伟 苏小龙 汪晓梅 于宝杰 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系统地阐述了工业气体湿法催化脱硫过程的原理及典型脱硫工艺；论述了脱硫过程中气体成分的化学分析与仪器分析的原理及具体分析步骤及操作过程；湿法脱硫工艺中脱硫液中各种成分及有关物理性质的分析测定原理及测定方法；常用湿法脱硫催化剂溶液的组成分析原理及分析步骤；介绍了作者自行设计的湿法脱硫催化剂的最小硫容和工作硫容的测定原理及测定过程；干法脱硫工艺用的主要分析方法；总结了常用湿法催化脱硫工艺的适宜操作参数及分析过程控制原则等。全书结构合理，理论联系实际，可读性、适用性及针对性强。

本书可为从事气体脱硫净化过程研究和开发的科研人员提供科学、实用的参考资料；亦是化肥、焦化、煤气、甲醇、天然气、发酵、制药、沼气及水处理行业中从事脱硫工艺、分析的工程技术人员必备的专业工具书；还可作为相关部门进行“气体脱硫过程分析方法”的培训教材和相关院校能源化工、煤化工、环境工程、工业分析及气体净化等专业师生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业气体催化脱硫过程分析原理及应用 / 张龙等编
著. —北京：化学工业出版社，2013.12
ISBN 978-7-122-18496-2

I. ①工… II. ①张… III. ①工业气体-气体脱硫-研究 IV. ①TQ116

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 223739 号

责任编辑：杜进祥
责任校对：陶燕华

文字编辑：刘悦哲
装帧设计：韩

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街15号 邮政编码100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张13½ 字数272千字 2014年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究



气体脱硫净化工艺目前已广泛用于合成氨厂、焦化厂、煤气厂、甲醇厂、燃煤电厂及其他含有硫化物气体的生产单位。气体脱硫净化不仅可以保证生产过程的正常运行,而且是防止硫化物类污染物向大气排放的重要措施。气体脱硫过程的分析是监控脱硫过程的必需手段。随着行业的发展,亟需一部能够全面反映气体脱硫过程分析原理及应用的专著。在中国氮肥工业协会、全国东狮脱硫技术协作网及长春工业大学等部门的大力支持下,结合多年从事气体脱硫催化剂及脱硫过程中所涉及的组分分析方法的开发的经验积累,借鉴了国内外同行在此领域的成果,编著了《工业气体催化脱硫过程分析原理及应用》一书,系统地介绍了工业气体湿法催化脱硫过程的原理及典型脱硫工艺,气体脱硫过程中气体成分的化学分析与仪器分析的原理及具体分析步骤及操作过程;脱硫液中各种成分及有关物理性质的分析测定原理及方法;常用湿法脱硫催化剂溶液的组成成分分析原理;介绍了作者设计的湿法脱硫催化剂的最小硫容和工作硫容的测定原理及测定过程;干法脱硫工艺使用的主要分析方法。本书的编写工作得到了中国氮肥工业协会副会长王文善高级工程师以及长春东狮科贸实业有限公司等行业及相关企业领导和专家的鼎力支持。感谢长春工业大学学术出版基金的支持!向从事脱硫过程分析的同行们表示衷心的感谢!

本书由张龙、徐志伟、苏小龙、汪晓梅、于宝杰等编著。第一章、第二章、第五章、第八章由张龙、汪晓梅编写;第三章、第四章、第六章由徐志伟编写;第七章由苏小龙编写;附录由于宝杰编写。全书由张龙、徐志伟统稿。

鉴于作者的水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请各位读者和同行专家不吝赐教与指正!

编者

2013年05月于长春



第一章 气体脱硫净化过程的基本原理

1

1.1 概述	1
1.2 气体湿法催化脱硫过程的反应分析	1
1.2.1 脱硫过程主反应	2
1.2.2 脱硫过程副反应	2
1.3 湿法脱硫工艺的国内外发展	3
1.3.1 蒽醌二磺酸钠法 (ADA 法)	3
1.3.2 栲胶法 (TV 法)	3
1.3.3 PDS 法	4
1.3.4 888 法	4
1.3.5 MSQ 法	4
1.3.6 氨水液相催化法 (Perox 法)	4
1.3.7 配合铁法	5
1.3.8 aMDEA 工艺	5
1.3.9 Gas/Spec 工艺	5
1.3.10 Amine Guard 工艺	6
1.3.11 Ucarsol 工艺	6
1.3.12 Sulfinol 工艺	6
1.3.13 Flexsorb 工艺	7
1.4 湿法脱硫中存在的问题	7
1.4.1 脱硫工艺过程不稳定	7
1.4.2 堵塔问题	8
1.4.3 脱硫过程监测分析	8
1.4.4 脱硫过程中副产物生成控制	9
1.4.5 脱硫液回收	9
1.5 湿法脱硫发展方向	9
1.5.1 现有催化剂性能的优化	9
1.5.2 脱硫催化剂的环保化	10
1.5.3 催化剂与使用工艺的匹配优化	10
1.6 脱硫过程分析控制原则	10
1.6.1 总碱度的分析	10

1.6.2	pH 的分析	11
1.6.3	硫氢根离子含量的分析	11
1.6.4	硫代硫酸钠的分析	12
1.6.5	硫酸钠的分析	12
1.6.6	硫氰酸钠的分析	13
1.7	工业脱硫过程中的工艺分析一般要求	13
1.7.1	原料气的成分	13
1.7.2	脱硫液的组成	15
1.7.3	硫回收工段的分析	15
	参考文献	15

第二章 工业气体脱硫净化的典型工艺过程分析

16

2.1	蒽醌二磺酸钠法	16
2.1.1	工艺简介	16
2.1.2	工艺原理	16
2.1.3	工艺流程	17
2.1.4	典型工艺参数	17
2.2	砷碱法	18
2.2.1	工艺简介	18
2.2.2	工艺原理	18
2.2.3	工艺流程	19
2.2.4	典型工艺参数	19
2.3	栲胶法	20
2.3.1	工艺简介	20
2.3.2	工艺原理	20
2.3.3	工艺流程	21
2.3.4	典型工艺参数	21
2.4	PDS 法	22
2.4.1	工艺简介	22
2.4.2	工艺原理	22
2.4.3	工艺流程	23
2.4.4	典型工艺参数	23
2.5	蒽醌法	24
2.5.1	工艺简介	24
2.5.2	工艺原理	24
2.5.3	工艺流程	25
2.5.4	典型工艺参数	25
2.6	888 法	26
2.6.1	工艺简介	26
2.6.2	工艺原理	26

2.6.3	工艺流程	27
2.6.4	典型工艺参数	27
2.7	氨水液相催化法	28
2.7.1	工艺简介	28
2.7.2	工艺原理	28
2.7.3	工艺流程	28
2.7.4	典型工艺参数	29
2.8	Sulfint 法	30
2.8.1	工艺简介	30
2.8.2	工艺原理	30
2.8.3	工艺流程	30
2.8.4	典型工艺参数	31
2.9	Sulferox 法	31
2.9.1	工艺简介	31
2.9.2	工艺原理	31
2.9.3	工艺流程	31
2.9.4	典型工艺参数	32
2.10	活性炭法	33
2.10.1	工艺简介	33
2.10.2	工艺原理	33
2.10.3	工艺流程	33
2.11	钴钼加氢-氧化锌脱硫法	34
2.11.1	工艺简介	34
2.11.2	工艺原理	34
2.11.3	工艺流程	34
	参考文献	35

第三章 分析过程中的取样技术

36

3.1	固体化工产品采样通则	36
3.1.1	概述	36
3.1.2	采样技术	37
3.1.3	样品制备	39
3.2	液体化工产品采样通则	40
3.2.1	概述	40
3.2.2	常温下为流动态的液体	42
3.2.3	稍加热即成为流动态的化工产品	44
3.2.4	黏稠液体	44
3.2.5	多相液体	45
3.3	气体化工产品采样通则	46
3.3.1	气体采样特点	46

3.3.2 采样方案	46
3.3.3 采样设备	46
3.3.4 采样技术	49
参考文献	52

第四章 脱硫液分析

54

4.1 总碱度	54
4.1.1 双指示剂法	54
4.1.2 电位滴定法	55
4.2 硫代硫酸盐	56
4.2.1 碘量法 A	56
4.2.2 碘量法 B	57
4.2.3 碘量法 C	58
4.3 硫酸盐	58
4.3.1 钡镁沉淀法	58
4.3.2 盐酸联苯胺沉淀法	60
4.4 硫氰酸盐	61
4.4.1 硫氰酸铁比色法	61
4.4.2 碘量法	62
4.5 悬浮硫	63
4.5.1 重量法	63
4.5.2 碘量法	64
4.6 硫氢根离子	66
4.6.1 碘量法	66
4.6.2 钼蓝比色法	68
4.7 多硫化物	70
4.8 表面张力	71
4.8.1 毛细管升高法	71
4.8.2 滴重法	72
4.8.3 环法	73
4.8.4 最大气泡压力法	75
4.9 黏度	77
4.9.1 细管法	78
4.9.2 落体法	79
4.9.3 旋转法	80
4.10 最小硫容	82

4.10.1	最小硫容测定原理	82
4.10.2	实验装置	82
4.10.3	实验装置的安装	82
4.10.4	最小硫容的测定过程	82
4.11	工作硫容	83
4.11.1	实验原理	83
4.11.2	实验用分析方法	84
4.11.3	实验装置及实验过程	84
4.11.4	工作硫容测定过程	84
	参考文献	84

第五章 常用湿法脱硫液中催化剂的成分分析

86

5.1	栲胶法	86
5.1.1	栲胶含量的测定	86
5.1.2	钒化物的测定	87
5.2	ADA 法	88
5.2.1	ADA 含量的测定	88
5.2.2	水分含量的测定	89
5.3	PDS 法	89
5.3.1	PDS 含量的测定	89
5.3.2	催化剂活性的测定	90
5.4	MSQ 法	91
5.4.1	对苯二酚含量的测定	91
5.4.2	硫酸锰含量的测定	94
5.4.3	水杨酸含量的测定	95
5.5	888 法	96
5.5.1	888 含量的测定	96
5.5.2	催化活性的测定	98
5.5.3	888 脱硫催化剂标准样品的制备	99
	参考文献	99

第六章 气体成分分析

100

6.1	硫化氢	100
6.1.1	碘量法 A	100
6.1.2	碘量法 B	101

6.1.3	亚甲基蓝法	102
6.1.4	钼蓝比色法	105
6.1.5	硫化氢含量简易测定 (检定管法)	107
6.1.6	微量硫化氢的测定	108
6.1.7	分光光度法测定微量 H_2S	110
6.1.8	各种方法综合比较	111
6.2	有机硫化物	111
6.2.1	光度法测定低含量有机硫化物	111
6.2.2	汞量法测定微量硫醇和硫化氢	113
6.2.3	微量硫氧化碳的测定	115
6.2.4	微量二硫化碳的测定	116
6.3	HCN	117
6.4	焦油	119
	参考文献	120

第七章 脱硫过程用仪器分析方法

121

7.1	气相色谱法测定气体中微量硫化物	121
7.1.1	工作原理	121
7.1.2	测定过程	121
7.1.3	注意事项	122
7.2	气相色谱法分析气体中总硫	123
7.2.1	工作原理	123
7.2.2	测定过程	123
7.2.3	注意事项	123
7.3	气体中硫化物的测定	123
7.3.1	工作原理	123
7.3.2	仪器介绍	124
7.3.3	测定过程	124
7.3.4	含硫化合物的谱图 (以 COS 、 H_2S 为例)	126
7.3.5	注意事项	126
7.4	气体中萘含量的气相色谱分析	127
7.4.1	工作原理	127
7.4.2	测定过程	127
7.4.3	注意事项	128
7.5	微库仑法测定气体总硫和 H_2S	128
7.5.1	仪器介绍	128

7.5.2	工作原理	129
7.5.3	硫含量测定过程	131
7.5.4	注意事项	131
7.6	微量硫分析仪测定硫化物	131
7.6.1	工作原理	131
7.6.2	仪器与试剂	132
7.6.3	操作条件	133
7.6.4	测定步骤	133
7.6.5	标准曲线	133
7.6.6	注意事项	133
7.7	奥式气体分析仪测定气体成分	133
7.7.1	分析原理	133
7.7.2	操作过程	134
7.7.3	计算方法	136
7.7.4	注意事项	137
7.8	自动电位滴定仪	137
7.8.1	工作原理	137
7.8.2	适用范围	137
7.8.3	测定过程	137
7.9	烟气分析仪测定烟气成分	138
7.9.1	工作原理	138
7.9.2	测定过程	139
7.9.3	注意事项	140
7.10	煤气含量的气相色谱分析	140
7.10.1	工作原理	140
7.10.2	实验条件	140
7.10.3	测定过程	140
7.10.4	注意事项	140
7.11	煤气中粗苯含量的气相色谱分析	141
7.11.1	工作原理	141
7.11.2	实验仪器与试剂	141
7.11.3	测定条件	141
7.11.4	测定过程	141
7.11.5	结果计算	141
7.11.6	注意事项	141
7.12	界面张力仪测定脱硫液的表面张力	142
7.12.1	工作原理	142

7.12.2	测定过程	142
7.12.3	注意事项	143
7.13	旋转黏度计测定脱硫液的黏度	143
7.13.1	基本结构和工作原理	143
7.13.2	产品型号和主要技术指标	144
7.13.3	安装步骤和方法	146
7.13.4	操作步骤	146
7.13.5	注意事项及降低测量误差的若干方法	147
	参考文献	148

第八章 干法脱硫剂的分析

149

8.1	干法脱硫剂的组分分析	149
8.1.1	引言	149
8.1.2	实验方法	149
8.1.3	氧化锌含量的测定	149
8.1.4	氧化镁含量测定	150
8.1.5	二氧化锰含量的测定	151
8.1.6	三氧化二铁含量测定	152
8.1.7	氧化铬含量测定	152
8.1.8	氧化钙含量测定	153
8.1.9	注意的问题	154
8.2	干法脱硫剂的硫容测定	155
8.2.1	穿透硫容测定原理	155
8.2.2	实验装置及操作条件	155
8.2.3	试验步骤	155
8.2.4	硫容的计算	156
	参考文献	156

附录 1 常见硫化物的物理和化学性质

157

附录 2 化学分析与仪器分析基础

162

附录 3 常用标准溶液配制

192

第一章

气体脱硫净化过程 的基本原理

1.1 概述

随着化学工业及相关产业的发展，特别是一碳化学工业和煤化学工业的发展，基于合成气的合成工艺得到了快速发展。合成气的制备主要以煤为原料，特别是由于近些年来煤价的不断上涨，劣质煤的使用更为普遍。由于煤中本身含有硫化物，因此所合成出的气体中必然含有硫化物，硫化物以无机硫（ H_2S ）和有机硫（ COS 、 CS_2 、硫醇和噻吩类）的形态存在，这些含硫气体必须经过脱硫工艺使其含硫量降到要求的值后才能应用于工业合成中。

合成气中含有硫化物所产生的副效应主要有以下三方面：

- ① 毒化合成气在转化过程中所使用的催化剂；
- ② 对过程的设备造成严重的腐蚀；
- ③ 含硫气体中的硫化物向环境排放产生严重的环境污染问题。

工业气体脱硫净化的基本原理是：通过催化氧化或吸收等方法，将硫化氢和 COS 等转化为单质硫，硫醇等转化为烷基硫化物；再通过其他工序回收脱硫的产物。工业气体脱硫净化方法主要分为湿法脱硫和干法脱硫两种。

1.2 气体湿法催化脱硫过程的反应分析

湿式氧化法脱硫是指在液相中将气体中的 H_2S 等含硫化合物去除的方法。湿法脱硫的主要过程为利用碱性溶液吸收气体中硫化物，然后在氧化还原反应催化剂的作用下，将其转化为单质硫或烷基硫化物。对于不同的湿法脱硫过程，所发生的主、副反应基本上是相似的。

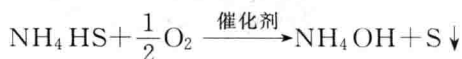
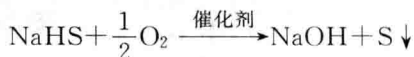
1.2.1 脱硫过程主反应

(1) 无机硫反应

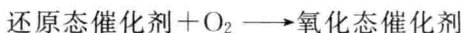
① 碱性溶液吸收 H_2S



② 液相 HS^- 在催化剂存在的条件下被氧化生成单质硫

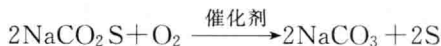
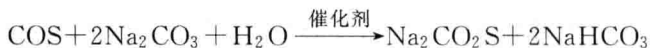


③ 催化剂的再生

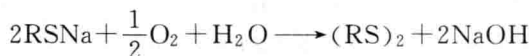
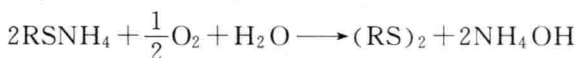


(2) 有机硫反应 气体中有机硫化物的成分比较复杂, 主要是羰基硫 (COS)、二硫化碳 (CS_2)、硫醇 (RSH , R 为烷基)、硫醚 ($\text{R}'\text{SR}$) 等。当气体在脱硫塔内与脱硫液接触时, 只有能溶于碱性水溶液的有机硫化物在催化剂的作用下才能发生上述化学反应, 而被脱除。COS 微溶于水, CS_2 难溶于水, 但能和碱的水溶液起化学反应, 硫醇不溶于水, 又不与碱起作用, 所以根本没法用湿法来脱除, 在脱硫液这样低的碱浓度下, CS_2 和硫醇也较难与碱起反应, 因此有机硫化物中 COS 含量越高, 有机硫脱硫率就越高; 相反脱硫率越低。

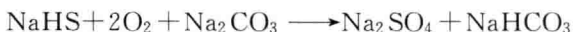
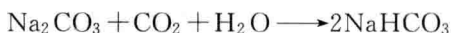
① 脱除 COS 的化学反应式如下:

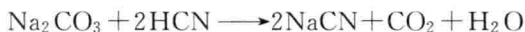


② 脱除硫醇的化学反应:



1.2.2 脱硫过程副反应





由上述方程式中可明显地看出：脱硫液中副产物的生成主要是因为 NaHS 和 HCN 存在所造成的。而 NaHS 存在则是由于它未能被催化剂完全氧化所造成的。因此抑制副产物的最关键问题是选择高效的氧化催化剂，减少贫液中 HS^- 的浓度。由于 HCN 存在是难免的，因此要控制 NaCNS 就要定期置换排放脱硫液，减少脱硫液中副产物的量，从而达到控制副产物浓度的目的。

另外在采用高温熔硫的过程中亦会由于氧化作用产生更多的 Na_2SO_4 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 副产物。

原料气中 CO_2 含量的高低直接关系着体系总碱度的变化，即溶液 pH 值的变化，进而影响到催化剂的脱硫效率。另外就是尽量保证富液中催化剂的完全再生和硫的尽可能完全回收。

1.3 湿法脱硫工艺的国内外发展

湿式氧化法脱硫是指在液相中将气体中的 H_2S 等含硫化合物去除的方法。目前已广泛用于天然气、合成氨原料气、炼厂气、焦炉气、煤气、沼气及其他含硫气体的脱硫净化过程。湿式氧化脱硫法始于 20 世纪 20 年代，目前报道的方法有 100 多种，其中获得工业应用的有 20 多种。它具有如下特点：①脱硫率高；②将 H_2S 转化为单质硫，无二次污染；③可在常压或加压下操作；④脱硫催化剂可再生，运行成本低。

1.3.1 蒽醌二磺酸钠法（ADA 法）

该法以钒作为脱硫的基本活性组分，采用蒽醌二磺酸钠（ADA）作为还原态钒的再生氧载体，以碳酸盐为吸收液。目前全世界内有近 1000 套装置在运行。该方法需要进一步改进之处有：①悬浮液中硫颗粒小，硫回收困难；②由于副产物的存在使化学药剂消耗量大；③脱有机硫和氰化氢的效率低；④有害废液处理困难，易造成二次污染；⑤设备腐蚀严重；⑥有细菌积累。

针对上述问题，通过向脱硫液中加入酒石酸钾（钠）、少量 FeCl_3 和 EDTA 螯合剂来阻止钒酸盐沉淀和稳定溶液，而形成了改良的 ADA 法（南化集团研究院）。

1.3.2 栲胶法（TV 法）

栲胶脱硫法是我国特有的脱硫技术，包括碱性栲胶脱硫（橡椀栲胶和偏钒酸钠）和氨法栲胶脱硫技术。

栲胶脱硫的原理是利用天然栲胶中存在的多羟基芳烃化合物结构中存在的酚式结构与醌式结构的互变，再利用偏钒酸钠进行氧化还原来实现脱硫。其特点是

脱硫剂来源丰富，价廉易得，运行费用比改良 ADA 法低，脱硫液腐蚀性小，脱硫效果较好。

缺点：栲胶需熟化处理，脱硫废液存在钒污染。

改进：①通过添加少量助剂对栲胶进行降解，复配和改进研制出 KCA 法（改良栲胶法）；②与 888 催化剂共同使用。

1.3.3 PDS 法

PDS 是东北师范大学首先开发的酞菁钴磺酸盐类脱硫催化剂，活性物质为酞菁钴磺酸盐，同时加入助催化剂和碱性物质。该法的特点是：①脱硫效率高；②生成的单质硫颗粒大，易分离；③可脱除部分有机硫。该方法不足是有时存在脱硫效率不稳定的现象，绝大部分时间需要复配其他成分一起使用，成本相对较高。

1.3.4 888 法

它是针对 PDS 脱硫法不足，对 PDS 脱硫催化剂做了结构上的改进，使 888 脱硫催化剂的使用性能比 PDS 有较明显的提高。具有如下特点：①不需要加入其他助催化剂；②脱硫效率高，使用稳定；③可较好地脱除有机硫（50%~80%）；④硫黄回收率高，贫液中悬浮硫含量低；⑤不堵塔，对硫堵塞具有清洗作用；⑥在相同的工况和负荷下，脱硫费用比同类产品低 20%；⑦适用于各种低硫和高硫气体的脱硫和脱氰；⑧产品已经系列化，是目前国内应用最广泛的湿法脱硫催化剂之一；⑨产品已走向国际市场；⑩属环保型脱硫催化剂。

1.3.5 MSQ 法

MSQ 由郑州大学开发，是以碳酸钠（或氨水）为碱性吸收介质，对苯二酚、水杨酸和硫酸锰复配组成脱硫催化剂体系。 Mn^{2+} 用于催化对苯二酚氧化为苯醌，水杨酸能与 Mn^{2+} 配合及用于降低脱硫液的表面张力，有利于硫的析出。

MSQ 脱硫催化剂与单独使用对苯二酚的氨水催化法相比，具有脱硫效率较高、副反应小、硫回收率较高的优点，但存在脱硫液成分较复杂，脱硫液中含有酚类物质在排放时会产生环境污染等问题。

1.3.6 氨水液相催化法（Perox 法）

氨水液相催化法（Perox 法）所采用的脱硫液的一般组成为：氨 10~20mg/L，对苯二酚 0.2~0.3g/L，pH 值为 9。国外主要将其用于焦炉气的脱硫净化，而国内主要用于较小规模合成氨厂的煤气脱硫。氨水催化法的过程比较简单，可以利用废氨水，缺点是存在副反应，硫回收率低。

1.3.7 配合铁法

亦称络合铁法, H_2S 在碱性溶液中被配合铁盐催化氧化为单质硫, 被 H_2S 还原了的催化剂用空气再生:



此法代表性工艺为 20 世纪 70 年代美国空气资源公司开发的 LO-CAT 工艺, 采用 EDTA 和多聚糖复合双组分配合剂来稳定铁离子溶液, 另外还添加了催化剂 ARI-301。世界上已建成 150 套 LO-CAT 装置, 脱硫效率最高达 99.99%, 该工艺主要用于处理炼厂气和天然气。具有氧化速度快、脱硫效率高的特点, 但也存在硫颗粒小、副产物夹带而影响回收硫的质量, 另外还存在着脱硫剂降解、副反应难控制、再生速度慢及成本高、脱硫液成分复杂等方面的问题。国内南化集团研究院通过加入稳定剂、缓蚀剂及硫结晶改性剂, 使上述问题得到了一定程度的解决。正在研究开发的改进络合铁工艺主要有: ① TEA 络合铁法; ② 吸收电解工艺; ③ 生化氧化工艺。

1.3.8 aMDEA 工艺

aMDEA (即活化 MDEA) 是 BASF 公司开发的系列溶剂, 由于叔胺 MDEA 的性能比较接近物理溶剂, 能通过闪蒸释放大部分的 CO_2 和 H_2S , 从而大大降低了溶液再生能耗, 具有较强的竞争性。为了满足不同的需要, BASF 公司开发出系列溶剂 aMDEA-1~aMDEA-6, 这些溶剂由于加入不同的活化剂和添加剂 (包括抗氧剂、缓蚀剂等) 改变了原有 MDEA 的吸收性能。aMDEA-1、aMDEA-2 可全部脱除 CO_2 和 H_2S ; aMDEA-3、aMDEA-4 能选择性地吸收 H_2S , 并能富集贫气中的 H_2S , 以满足克劳斯装置的要求; aMDEA-5、aMDEA-6 对 H_2S 和有机硫均有高的选择性。

1.3.9 Gas/Spec 工艺

该工艺是 Dow Chemical 公司开发的系列溶剂, Gas/Spec-CS、Gas/Spec-SR 以及 Gas/Spec-SS 等, 其实质均为改良的 MCEA。该公司通过工艺模拟和计算机操作优化, 使基于 MDEA 的 CS、SR 和 SS 系列溶剂发挥出最大的效能。CS 系列用于脱除 CO_2 , SS 系列对 H_2S 具有高选择性。而 SR 用于脱除 COS 和 RSH 等有机硫。目前应用较多的是 SS、SS-2、SR-2。Gas/Spec-SS、SR 溶剂的特点是通过加入少量添加剂来改变 H_2S 与 MDEA 间的反应速率及平衡关系, 实现对 H_2S 的选择性脱除。应用结果表明, 采用 CS 溶剂与 MEA、DEA 相比, 过程能耗降低 60%, 脱硫能力提高 21%。