

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 31/20

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95108786.X

[45]授权公告日 2000 年 3 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1050816C

[22]申请日 1995.8.25 [24]颁证日 1999.12.24

[21]申请号 95108786.X

[30]优先权

[32]1994.8.25 [33]US[31]296,377

[73]专利权人 波克股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 L·H·道 C·惠勒

[56]参考文献

US4155990 1979. 5.22 C01B1702

US4258020 1981. 3.24 C01B1700

US4332781 1982. 6. 1 C01B1705

审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

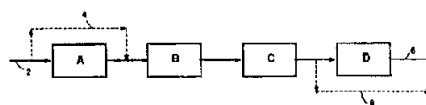
代理人 吴惠中

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用于净化二氧化碳的方法

[57]摘要

在硫化碳水解催化剂的存在下,将含有硫化物杂质的二氧化碳气体与水蒸汽接触从而将气流中的硫化碳转变成硫化氢;再将得到的气流与氧化铁接触,从气流中以元素硫的形式去除硫化氢,最后将气流与氧化铜、氧化锌或其混合物接触,再去除其中所有剩余的硫化化合物。通过以上过程,可从气体二氧化碳中去除硫化化合物杂质。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种用于从气体二氧化碳中去除硫化氢和硫化羰的方法，包括：

a. 将所述的气体二氧化碳与水蒸汽和一种硫化羰水解催化剂接触，所述催化剂选自活性氧化铝、贵金属或其混合物，由此将所述气体二氧化碳中的硫化羰转变成硫化氢；

b. 将所述气体二氧化碳与氧化铁接触，从而从所述气体二氧化碳中去除硫化氢；

c. 将来自步骤(b)的气流与选自氧化铜、氧化锌和其混合物的金属氧化物接触，从而去除所述气体二氧化碳中残存的硫化羰和硫化氢。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的水解催化剂为氧化铝。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的金属氧化物为铜、锌氧化物的混合物。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的气体二氧化碳还经过一预纯化步骤，从其中去除烃类杂质。

说明书

用于净化二氧化碳的方法

本发明涉及二氧化碳的净化,更具体地说,是涉及从二氧化碳气流中去除硫化合物。

二氧化碳有着许多工业和家庭用途,其中不少用途是需要不带杂质的二氧化碳。遗憾的是从天然源例如天然气得到的二氧化碳或在工业中产生的,尤其是烃类产品燃烧产生的二氧化碳,常含有杂质量的硫化合物,例如硫化羰(COS)和硫化氢(H_2S)。对于需要采用高纯度二氧化碳的情况,例如制造食品或医用品,必须在使用之前去除气流中所含的硫化合物和其它杂质。

已经知道有许多方法用于从气体例如二氧化碳中去除硫化合物。例如授予 Lieder 等人的美国专利 No. 4,332,781 揭示了从气流中去除 COS 和 H_2S 的方法,是使烃气流先与一种可再生的氧化剂(可以是多价金属离子,例如铁、钒、铜等)接触,从烃气流中首先去除 H_2S ,产生含 COS 的气流以及含硫和经还原的该氧化剂的水溶液混合物;接着将该气流与水 and 一种适宜的水解催化剂如镍、铂、钯等接触,使气流中的 COS 水解成 CO_2 和 H_2S ,然后,除去 H_2S ,如果需要,还除去 CO_2 。这个步骤可以通过上述的 H_2S 去除步骤或通过吸收而完成。上述的方法要使用笨重而成本高的装置,还要使用液体基质体系,后者需要给予充分的注意,并可能导致将不需要的化合物例如水蒸汽引入至二氧化碳产品中。

同样地,授予 Holmes 等人的专利 No. 5,104,630 也揭示了从烃气流例如天然气中去除 COS 的方法。该方法是将逆流的该气流与含有碱性吸收剂例如二乙醇胺(DEA)的热贫水溶液接触,使 COS 转

变为 CO_2 ; 然后使该富 H_2S 气流与碱性吸收剂的冷贫水溶液接触, 吸收去 H_2S 和 CO_2 ; 再令富含 H_2S 和 CO_2 的水溶液吸收剂再生即从中去除 H_2S 和 CO_2 , 此再生的水溶液再循环使用。除了也有前一专利所述的缺点之外, 这个专利的方法中所用的碱性溶液除吸收 H_2S 之外还吸收 CO_2 , 因而对于纯化 CO_2 不适用。

还知道可以将气流与金属氧化物例如氧化铜、氧化锌或其混合物接触, 直接从气流中去除硫化化合物如 COS 和 H_2S , 但只有当气流中这些杂质以微量存在时该方法才是经济上可行的, 因为所用的这些氧化物催化剂不能再生, 而且较为昂贵。

由于许多二氧化碳的最终使用者需要的应是实际上不含硫化化合物的二氧化碳气体, 而天然的和工业生产的二氧化碳气体常含有硫化化合物, 人们在不断地探索从二氧化碳气流中能实际上完全去除硫化化合物, 但同时不引入其它杂质的经济而有效的方法。本发明为此提供了一种既简便又有效的方法。

本发明是采用一种多步的方法从二氧化碳气流中去除硫化化合物(如硫化羰和硫化氢)。第一主要步骤是在水解催化剂存在的条件下将气流与水蒸汽接触, 使硫化羰水解成硫化氢和二氧化碳; 第二主要步骤是将气流中的硫化氢再转变为元素硫和/或金属硫化物, 再从气流中将其去除。

水解催化剂可以用活性氧化铝, 也可以是在一种基材如氧化铝、二氧化硅等上载有贵金属如铂、钯、铑、镍等的催化剂。在一个较好的实例中, 该水解催化剂是用活性氧化铝。

硫化氢的氧化反应则是在一种不能再生的金属氧化物催化剂/吸收剂存在的条件下进行的。该氧化催化剂用氧化铁较好, 它可以用载体, 也可以不用载体。

在本发明的一个较好实施方案中, 所用的方法还包括一个第三主要步骤, 即将气流与一种选自氧化铜、氧化锌以及铜锌混合氧化物

的金属氧化物接触,从气流中去除残余的硫化化合物,包括未反应的硫化羰和硫化氢。

在另一个较好的实施方案中,在硫化羰水解步骤之前加一个预纯化步骤,去除那些对本发明方法的一个或多个主要步骤会有不利影响的杂质。适用的预纯化程序包括过滤去除固体杂质,吸收和/或蒸馏以从原料气流中去除不能滤去的杂质,例如烃类和稳定化合物等。

图 1 为本发明的用于从二氧化碳气流中去除硫化化合物系统的一个实施方案方框图。

图 2 为图 1 系统的另一个实施方案方框图。

本发明的方法对于纯化二氧化碳气流(例如从燃烧过程或天然气分离过程中生成的气流)是有用的。本发明对于从粗制二氧化碳气体中即一种包括至少 90%(体积)的二氧化碳,余为杂质如硫化化合物、烃类、氮、氩、水汽等的气体中,去除硫化化合物如硫化羰、硫化氢、二硫化碳等是有用的。本发明尤其适用于从一种相对较纯的二氧化碳气流中去除硫化化合物杂质。

总的来说,本发明方法的主要步骤有二:硫化羰水解步骤和硫化氢氧化步骤。还可以在硫化羰水解和硫化氢氧化步骤之后添加一个后精制步骤,去除残余在气流中的微量硫化化合物;还可采用一个或多个预纯化步骤,去除气流中的各种其它杂质。

本发明的第一主要步骤为硫化羰水解成硫化氢和二氧化碳。表示该水解反应的方程式为:



水解反应将二氧化碳原料气体和水蒸汽的混合物与一种位于反应区中的固体催化剂接触而在气相中进行的。一般来说,进行该水解步骤要使用超过化学计量的水(较好为以水蒸汽的形式)。由于该气流通常只含有少量的 COS,在原料气流中以水蒸汽形式就可以提供

足够的水分。然而,如果尚需要额外的水分,可以以其它形式(例如向水解反应器中导入水蒸汽)提供。

在水解步骤中可以使用任何一种适宜的气相硫化羰氧化反应的催化剂。适用的催化剂可用镍、铂、钯、钴、铑或铟,或者它们的混合物。该催化剂可不带载体使用,也可以沉积在一种载体如氧化铝、二氧化硅或其混合物上面使用。对于本发明方法水解步骤中使用的具体催化剂,要求并不苛刻。选择适用的水解催化剂,熟悉硫化羰水解反应的人员都能胜任。

水解反应进行时的温度由原料气流的组成、水蒸汽的含量、水解中使用的具体催化剂以及其它可变因素等决定。一般来说,理想的是在约 0 至 400℃(更好为约 25 至约 200℃)的温度范围内进行水解。反应进行时理想的压力也随上述因素而异,但一般绝对压力为 0.1013 至 5.066MPa(1 至 50 大气压),通常保持在绝对压力 0.1013 至 2.533MPa(1 至 25 大气压)范围。这些反应条件是熟悉现有技术的人员熟知的,因而不成为本发明的一部分。

这个水解步骤也能够将某些其它的硫化物如二硫化碳水解成硫化氢和二氧化碳。所以,该步骤可用于从要纯化的二氧化碳原料气流中除去 COS 以外的硫化合物。

本发明的第二主要步骤是从二氧化碳气流中去除硫化氢。这个步骤是将来自硫化羰反应区域的气流与价廉的金属氧化物(如氧化铁(III),最好是以载体上的颗粒状态)进行接触。该氧化铁能将硫化氢氧化成元素硫或将硫化氢转化为硫化铁,或者同时通过这两种过程从气流中去除硫化氢。这个步骤可用于从二氧化碳气流中有效地去除所有或绝大部分(只留有微量)的硫化氢。

在该步骤的反应进行期间,催化剂会因其中聚积硫或硫化物而逐渐去活化。当催化剂的活性降至不再能从气流中明显去除所有硫化氢时,则弃去该催化剂并用新的催化剂取而代之。

如上所述。在这第二主要步骤中所用的催化剂是一种价廉的金属氧化物。采用这类催化剂较宜,是因为它们不仅对于从二氧化碳气流中去除硫化氢很有效,而且排弃也方便。对于该步骤较佳的催化剂可用氧化铁(III)、氧化镍、二氧化锰等。这些金属氧化物可以用实际上纯的氧化物,也可以用不纯的矿石。如果需要,它也可以载置在一种载体如活性碳上。最佳的催化剂是氧化铁(III),因为它价廉,高效,且用掩埋法排弃也是广为接受的。

硫化氢去除步骤进行的条件不是很严格的。一般来说,理想的是该反应在 0 至约 200℃(最好为 20 至 100℃)的温度范围内进行。该反应有时候常常希望在环境温度下进行。该反应时的压力同样也无严格要求,一般来说,该反应在绝对压力为 0.1013 至 5.066MPa(1 至 50 大气压)的范围内进行,较佳的是在 0.1013 至 2.533MPa(1 至 25 大气压)的绝对压力范围内进行。这里要再次强调,这些反应条件是本技术领域的技术人员所熟知的,因而不成为本发明的特定部分。

在本发明的一个较佳实施方案中,该方法还包括一个最终气体纯化操作作为第三主要步骤,其用于从二氧化碳产物流中去除在硫化羰水解和硫化氢氧化步骤中所有未被除去的硫化合物。有时水解和氧化这两个步骤并不能从气流中完全去除所有的硫化合物。这是可能的,例如,当原料气含有很高浓度的硫化合物杂质时,或当催化剂失去活性时,后一情况在硫化氢去除步骤中更可能发生。在这些情况下,残余的微量硫化羰、硫化氢以及在二氧化碳产物气流中可能残留的其它硫化合物就在最终的纯化步骤即后精制步骤中除去。

这个后精制步骤是将气流通过一个金属氧化物(选自氧化铜、氧化锌或铜锌氧化物的混合物)的床层。这些金属氧化物能从气流中有效地去除所有残留的硫化合物。这些氧化物的成本较高,使其对于去除大量硫化合物杂质的应用受到限制,然而对于去除微量杂质还是理想的。当该气流流经这种金属氧化物的床层时,所有的硫化合物都

与催化剂反应,使得离开氧化物床层的气流实际上已完全脱除硫化合物。生成的金属硫化物是不能再生的,因而当金属氧化物失效时必须丢弃。

二氧化碳原料气可能含有杂质如固体粒子,或者对本发明方法所用催化剂有毒或使该二氧化碳气体对其使用目的不适合的化学杂质。一般希望在将该气流导入硫化羰水解反应区域之前去除这些杂质。为此,可将原料气先通过一个或多个预纯化装置。典型的这种装置有过滤器、涤气器、蒸馏装置和烃吸附床。这些装置是众所周知的,不成为本发明的一部分,因此不需作进一步叙述。

本发明可以通过附图更好地得以理解,附图中相同的字母和阿拉伯数字是用于表示不同图中相同或类似的装置。对于理解本发明不需要的辅助设备包括阀门、压缩机和热交换器已从这些图中略去,以简化对发明的讨论。图1是一幅用本发明的方法从二氧化碳气流中去除硫化化合物的总的示意图。图1中所说明的系统包括:以可采用的预纯化部分A、COS水解部分B、硫化氢去除部分C和可以采用的气体后精制部分D。

在图1中,通过管道2进入系统的二氧化碳原料气一般先流入预纯化部分A,在其中去除掉除气体硫化合物之外的杂质。这一部分中,可以有能从气流中去除固体杂质的装置例如过滤器,也可以有从原料气中去除气体杂质的装置。可以装在部分A中的采用液体作工作介质的去除装置包括吸附器、吸收器、聚结器、蒸馏装置等,它们用于去除气体杂质例如氧气、轻的惰性气体、氢气、烃类、有机化合物如润滑剂、腐蚀抑制剂等等。

在某些情况下,可以不必对二氧化碳原料气进行预纯化。此时管道2内的原料气可通过管道4绕开部分A直接进入COS水解部分B。部分B是一个气相COS反应器,已装入适宜的水解催化剂,如氧化铝。部分B中具有引入水份到进入该部分的气流中的装置,如果

该原料气中的水份不足以使其中所有 COS 完全水解的话。例如可以将水蒸汽直接通入气流中,或者令气流鼓泡通过一个含水容器而将水份引入原料气中。对于将水份引入气流中的具体装置,并无严格要求,因而不成为本发明的一部分。

部分 B 还装有热交换装置将进入的原料气加热至所需的水解反应温度,该温度如上所述,可为 0° 至 400°C ,但通常为 25° 至 200°C 。

当气流流经部分 B 时,其中所含的几乎所有的 COS 都转变为硫化氢和二氧化碳。这种水解反应对于从原料气中去除 COS 是非常适宜的,因为在水解中产生的二氧化碳恰是原料气体二氧化碳,不构成其杂质。结果,从原料气中必须去除的水解产物仅为硫化氢。这是在本方法的下一步骤中完成的。

离开部分 B 的气流接着进入部分 C,在这一部分中去除掉气流中存在的几乎所有的硫化氢。这里去除硫化氢的办法是令气流通过上述一种价廉金属氧化物(较好为氧化铁(III))的床层。反应可在 0° 至 200°C (但较好为大气温度即 20° 至 60°C) 的温度下进行。所以,一般应在部分 C 中装有热交换装置来冷却从部分 B 进入部分 C 的气体。

部分 C 可以就是一个反应容器,然而为了提供实际上可连续处理的能力,最好是在该部分装有二个或多个反应容器。尤其合适的一种装置是两床层“超前滞后”系统,其中含有硫化氢的二氧化碳气流依次通过第一个和第二个装有金属氧化物的反应容器。在过程的初始阶段,这时二个床层中都是新鲜的催化剂,几乎所有的硫化氢均在第一床层内去除。随着操作过程时间的增加,硫化氢杂质的前沿就通过该第一床层朝着气流流动的方向向前推进,直至最后硫化氢杂质前沿开始穿透进入第二床层。仍令气体继续通过第一床层,然后通过第二床层,直至第一床层的性能已达到不再值得让气体通过该床层,此时,含有硫化氢的气流立即转向直接通入第二床层,而第一床层脱

离流程,更换其中的催化剂。

当第一床层脱离流程时,原料气体只通过第二床层。第一床层中的催化剂更换之后,令离开第二床层的气流进入第一床层,过程就按前述的方式继续进行,只不过第一床层和第二床层互换了作用。

离开部分 C 的气流,如果基本去除了硫化合物,可通过管道 8 直接作为产品送出。然而此时它一般仍含有微量的硫化合物,这些微量硫化合物令气流再流经后精制部分(部分 D)加以去除。部分 D 中装有选自氧化铜、氧化锌或其混合物的金属氧化物。这些氧化物尤其适用于去除气流中所含的任何硫化合物。由于这些金属氧化物较为昂贵,且弃置不便,因此应在系统的前面几个部分中将杂质硫尽可能去除掉。这些金属氧化物是很难再生的,所以它们最好以不再生的方式进行操作。

后精制部分反应器通常的操作温度范围为 0 至 300°C(最好为 20 至 200°C)。因此,该部分最好包括有热交换装置,以便在来自部分 C 反应器的流体进入部分 D 反应器之前对其进行加热。

与部分 C 反应器的情况类似,部分 D 的系统可以是一个单独的反应容器或按上述超前滞后方式运行的一串反应容器组。通过管道 6 离开部分 D 的产物已完全去除了硫化合物杂质。

图 2 表示本发明方法的一个更具体的实施方案。图 2 的系统既包括对图 1 讨论中所述的各部分 A、B、C、D,还包括热交换器 12、16、20 以及辅助加热器 24 和 38。在用图 2 系统进行本发明方法的操作中,含有杂质的二氧化碳通过管道 2 进入部分 A。在部分 A 中去除了 COS 和硫化氢以外的所有固体和气体杂质(可能包括其它的气体硫化物)之后,气流就通过管道 10 流经交换器 12,在其中它与离开部分 D 的热的经纯化的气体进行热交换,加热至约 90°C。接着该经加热的原料气流通过管道 14 流经热交换器 16,在其中它使离开部分 C 的气流加热,在此过程中本身则冷却至 50°C。然后该原料气

体又流经管道 18 和热交换器 20, 在其中它与离开 COS 水解部分 B 的热气体进行热交换, 而被再次加热至约 90℃。然后对此经再次加热的原料气体进行增湿处理, 例如, 与经管道 24 导入管道 22 的气流进行混合。经增湿的气流然后在辅助加热器 26 中加热至约 100℃, 之后经管道 28 进入 COS 水解部分 B。

在部分 B 中, 气流中存在的所有 COS 如上所述的与一种合适的催化剂如氧化铝接触, 水解成硫化氢和二氧化碳。然后, 此经脱去 COS 的气流流出部分 B, 在热交换器 20 中冷却至约 40°至 60℃, 随后进入部分 C。在部分 C 中它又与颗粒状氧化铁(III)床层接触, 这样气体中就去除了几乎全部(留有微量)硫化氢。在被导入部分 C 之前, 气流可以流经一个冷凝分离器(图中未示), 以去除在该增湿气体冷却时凝聚的冷凝液。然后气流离开部分 C, 流经交换器 16 和辅助加热器 38 而被加热, 接着在约 100℃温度下进入后精制部分 D。在部分 D, 气流与金属氧化物(例如混合的铜-锌氧化物)床层接触, 除去所有剩余的硫化合物。气体离开部分 C 后已基本上除去了硫。“基本上除去了硫”是指该气体产物符合脱硫食用级、医用级和电子级二氧化碳的标准。随后, 热的气体离开部分 D, 流经热交换器 12, 在其中它使原料气加热, 本身被冷却至约大气温度。

本发明再通过下面的实施例作进一步的说明, 其中除另有说明之外, 分数、百分数和比率均按体积计。在该实施例中使用的是与图 1 所说明的同样的系统。该系统备有为调节气流在各处的温度至规定值所必需的加热器和冷却器。

实施例

在本实施例中使用了一种温度为 30℃, 压力为 2.068MPa(表压)(300psig), 且含有 300ppm COS、4ppm 硫化氢和微量有机化合物杂质的二氧化碳气流作为原料气流。令该气流首先通过一个活性炭床层去除微量有机化合物, 然后通过一个水容器鼓泡增湿。将已增

湿的原料气体加热至 120℃,通过一个装有活性氧化铝床层的 COS 水解反应器。多于约 99% 的 COS 就被水解成硫化氢和二氧化碳。然后令该气流冷却至约 30℃,再流经一个装有氧化铁床层的硫化氢去除装置,以去除气流中几乎所有的硫化氢。接着将气流加热至 100℃,再流经一个装有氧化锌基催化剂的气体后精制反应器。气流离开后精制反应器后,基本上已不含硫化合物。

虽然已具体结合专门说明的一些实施方案和一个具体的实施例实验,对本发明进行了叙述,应该理解,这些所说明的实施方案和特定的实施例仅仅是本发明的示范,是可以进行一些变化的。例如,本发明的方法可以用与附图中说明的那些有所不同的设备安排来进行。同样地,本发明方法也可用于从原料气流中去除其它硫化合物,并且可以将其它纯化步骤引入本方法中。本发明的范围仅受所附权利要求书的限制。

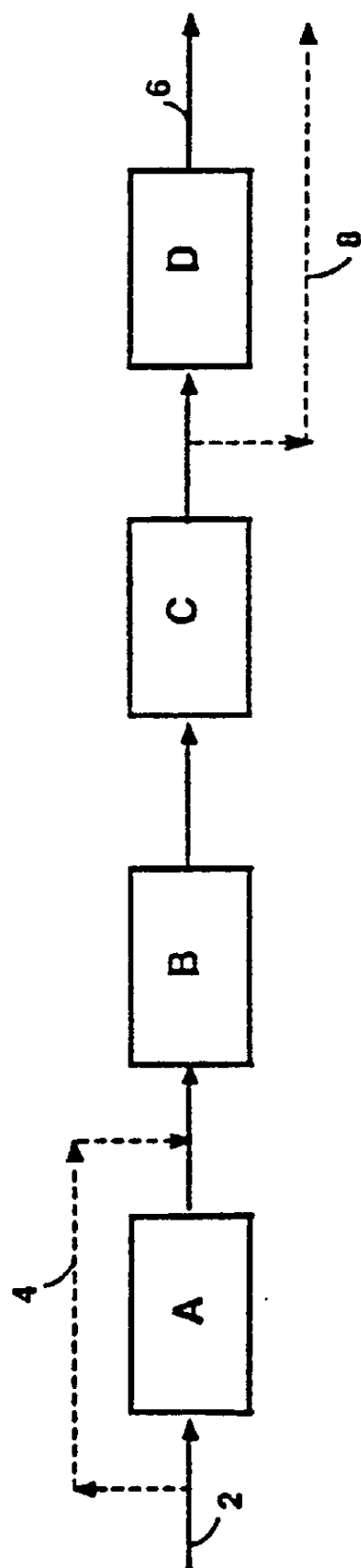


图 1

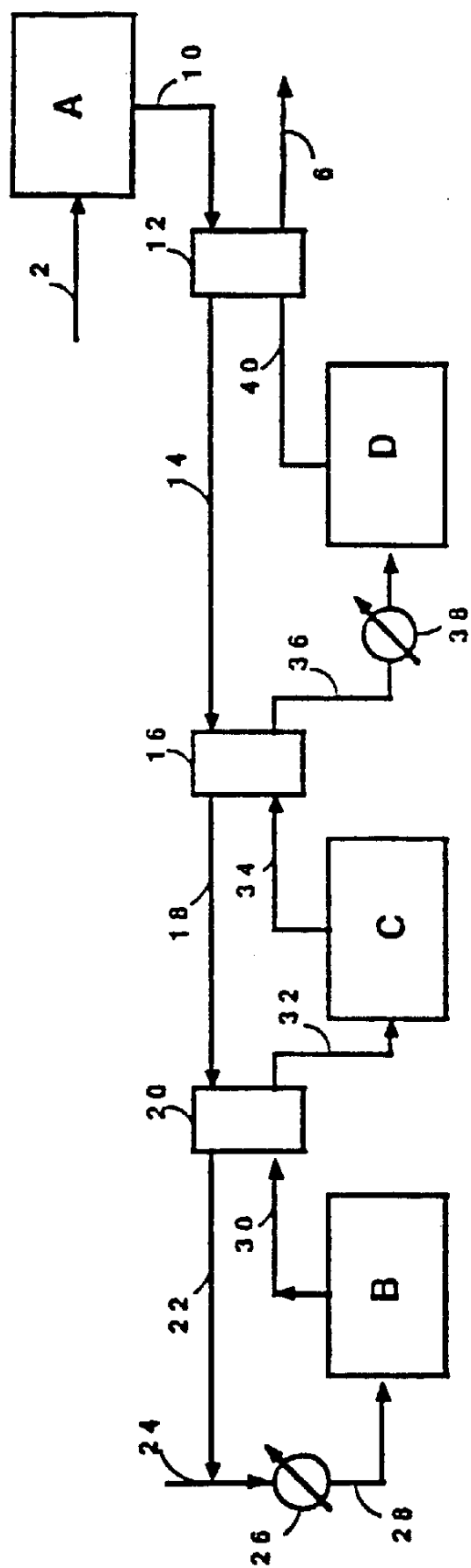


图 2