

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90103803.2

[51]Int.Cl⁵

B01D 53/14

[45]授权公告日 1994 年 12 月 21 日

[24]颁证日 94.10.9

[21]申请号 90103803.2

[22]申请日 90.5.25

[30]优先权

[32]89.5.26 [33]CA[31]600759

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 维·库·乔普拉 斯·保·凯加

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

B01D 53/34

C01B 17/05

代理人 段承恩

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 从含酸性气体的气体混合物中除去酸性
气体的方法

[57]摘要

从含酸性气体的气体混合物 (m) 中除去酸性气体的方法, 该方法包括: 使 m 与第一吸收剂 (G) 在吸收器 (3) 中接触产生经处理的气体 (m₁) 和载荷的第一吸收剂 (G₁), 再生 (20) G₁ 产生经再生的第一吸收剂 (G₂) 和富 H₂S 气体 (m₂), 使 m₁ 和辅助吸收剂 (g) 在吸收器 (30) 中接触以产生净化的气体和载荷的辅助吸收剂 (g₁), 再生 (50) g₁ 产生经再生的辅助吸收剂 (g₂) 供入辅助吸收器和 m₂; 将 m₂ 供入硫回收设备 (55); 还原 (60) 废气 (m₃) 中 H₂S 以外的硫化合物为 H₂S 以产生还原的废气 (m₄); 在吸收器 (65) 中使 m₄ 与 G₂ 接触以产生无硫的气体和部分载荷的第一吸收剂 (G₃); 将 G₃ 送入 (3) 中用作 G。

权利要求书

1.一种从含酸性气体的气体混合物中除去酸性气体的方法,其中包括下列步骤:

a) 在第一吸收器中,于高压下使所说的气体混合物与第一吸收剂接触,产生经处理的气体和载荷的第一吸收剂,然后再生载荷的第一吸收剂产生再生的第一吸收剂和富硫化氢的气体;

b) 在辅助吸收器中,于高压下使来自步骤 a) 的经处理的气体与辅助吸收剂接触,产生经净化的气体和载荷的辅助吸收剂,然后再生载荷的辅助吸收剂,以产生供入所说辅助吸收器的经再生的辅助吸收剂和富硫化氢气体;

c) 将来自步骤 a) 和步骤 b) 的富硫化氢气体送入硫回收设备,使硫化氢转化为元素硫,同时产生含硫化合物的废气,然后从所说硫回收设备中除去元素硫;

d) 将所说废气中除硫化氢之外的所说硫化化合物还原,以产生经还原的废气;

e) 在第二吸收器中,于接近大气压下使来自步骤 d) 的经还原的废气与来自步骤 a) 的经再生的第一吸收剂接触,以产生无硫气体和部分载荷的第一吸收剂;以及

f) 将部分载荷的第一吸收剂送入所说的第一吸收器供步骤 a) 接触时使用。

2.按照权利要求 1 所述的方法,其中对载荷的第一吸收剂的再生包括:降低所说载荷的吸收剂中的压力并从所说吸收剂中分离解吸的气体,以便产生经半再生的吸收剂,随后再完全再生所说经半再生的吸收剂。

3.按照权利要求 2 中所述的方法,其中使所说的解吸气体与吸收剂接触。

4.按照权利要求 1—3 中任何一项所述的方法,其中对载荷的辅助吸收剂的再生包括减小所说的载荷的吸收剂中压力,并从所说吸收剂中分离解吸的气体,以产生经半再生的吸收剂,随后再完全再生所说的经半再生的吸收剂。

5.按照权利要求 4 中所述的方法,其中使所说的解吸气体与吸收剂接触。

6.按照权利要求 1—3 中任何一项所述的方法,其中所说的第一吸收剂和辅助吸收剂是至少一种胺化合物的水溶液。

7.按照权利要求 6 所述的方法,其中所说的辅助吸收剂还含有物理吸收剂。

8.按照权利要求 6 所述的方法,其中所说的胺化合物是伯胺或仲胺。

9.按照权利要求 1—3 中任何一项所述的方法,其中所说的第一吸收剂是叔胺水溶液,而且其中所说的辅助吸收剂是从伯胺和仲胺中选出的至少一种胺化合物的水溶液。

10.按照权利要求 9 所述的方法,其中所说的辅助吸收剂还含有物理吸收剂。

本发明涉及从含酸性气体的气体混合物中除去酸性气体的方法,尤其是在高压下(大于 10 巴)从含 10 体积%以上硫化氢的气体混合物中除去酸性气体的方法。所说的气体混合物还可以含二氧化碳。

从含酸性气体的气体混合物中除去酸性气体的一种已知方法包括:在高压下在吸收器中使所说的气体混合物与吸收剂接触,以生产纯化的气体和载荷吸收剂,再生载荷的吸收剂以生产贫吸收剂和富硫化氢气体,其中再生载荷吸收剂包括在约大气压下用水蒸汽之类的惰性气体使所说的载荷吸收剂解吸的方法全部再生载荷的吸收剂。

如所说的富硫化氢的气体送入硫回收设备,在此设备中使硫化氢转化为元素硫,生成含硫化合物的废气,并且从所说的硫回收设备中除去元素硫。

在所说的硫回收设备中,按照所谓的克劳斯法(二次脱硫法)使硫化氢转化为元素硫,按照此方法使部分硫化氢在热段氧化为二氧化硫,并且使剩下的硫化氢和形成的二氧化硫间的反应在催化段进行。在这样的设备中,大约 95 质量%的硫化氢转化为元素硫,而其余的以例如二氧化硫等硫化化合物形式随废气排出所说的硫回收设备。

为了从所说废气中除去各种硫化化合物,已知方法还包括如下步骤:将所说废气中硫化氢之外的硫化化合物还原成硫化氢,生产经还原的废气;使经还原的废气在接近大气压下于第二吸收器中与贫吸收剂接触,以产生无硫气体和载荷吸收剂;并且再生载荷吸收剂产生贫吸收剂和随后送入所说硫回收设备之中的富硫化氢气体。这些附加步骤有时叫作硫回收设备废气处理法或克劳斯废气处理法。

本发明目的在于提供一种方法,该方法可以用来处理具有不同酸性气体混合物,而且能容易地处理供给第一吸收器的、体积流速变化大的气体混合物。

本发明的另一目的在于提供一种进一步除去酸性气体的方法,即经净化的气体中硫化氢量必须低于 10PPmv (按容积计百万分之一)。

因此,按照本发明从含酸性气体的气体混合物中除去酸性气体的方法包括下列步骤:

a) 在第一吸收器中于高压下使所说气体混合物与第一吸收剂接触,生产经处理的气体 and 载荷的第一吸收剂,然后再生载荷的第一吸收剂产生经再生的第一吸收剂和富硫化氢的气体;

b) 在辅助吸收器中使来自步骤 a) 的经处理的气体在高压下与辅助吸收剂接触,生产经净化的气体 and 载荷的辅助吸收剂,然后再生载荷的辅助吸收剂生产经再生的辅助吸收剂和富硫化氢的气体;

c) 将来自步骤 a) 和步骤 b) 的富硫化氢气体送入硫回收设备,在其中使硫化氢转化为元素硫,产生含有硫化合物的废气,并且从所说的硫回收设备中除去元素硫;

d) 将所说废气中硫化氢之外的硫化化合物还原成硫化氢,以生产经还原的废气;

e) 在第二吸收器中于接近大气压力下,使来自步骤 d) 的经还原气体与来自步骤 a) 经再生的第一吸收剂接触,以生产无硫气体和部分载荷的第一吸收剂;以及

f) 将部分载荷的第一吸收剂供入第一吸收器,用于步骤 a) 的接触操作中。

使含酸性气体的气体混合物在两个分开的阶段进行接触便于更活的操作,因为大部分酸性气体在第一吸收器中除去,而进一步除去酸性气体在辅助吸收器中完成;若气体混合物的供给速度降低,或者气体混合物中酸性气体的含量减小,则可绕过所说的辅助吸收器。此外,“用过的吸收剂”可以用于作主处理(除去大部分酸性气体),所说的“用过的吸收剂”的极方便的来源是从第二吸收器中排出的吸收剂,在这种吸收剂中大部分含相当少的硫化氢量。

以下,参照表示本发明方法流程的附图,借助于实施例对本发明作更详细说明。

一种含有硫化氢和二氧化碳的天然气混合物通

过导管 1 被送入第一吸收器 3 中。在此第一吸收器 3 中,所说的气体混合物在高压下,与通过导管 4 供入第一吸收器 3 的第一吸收剂逆流接触,以得到经处理的气体混合物和载荷的吸收剂。经处理的气体混合物通过导管 6 离开第一吸收器 3,而且载荷的吸收剂通过导管 9 放出。与吸附有关的温度和压力分别为 0~90℃ 和 10~75 巴。

载荷的吸收剂经过装有减压阀(未画出)的导管 9。在减压下将吸收剂通入分离容器 13 中,气体由之解吸的载荷的吸收剂作为部分被再生的吸收剂经过导管 14 流出所说的分离容器 13,而且解吸的气体在接触器 15 中与通过导管 17 供入的第一吸收剂接触以从所说气体中除去解吸的硫化氢。接触后,所说气体经过导管 19 离开接触器 15。

被部分再生的吸收剂通过导管 14 送入再生器 20 中。在此再生器 20 中,利用在再沸器 21 中使部分所说吸收剂再沸得到的水蒸汽进行解吸处理,并且将受热的含水蒸汽流体通入所说再生器 20 的底部的方法,使所说的吸收剂全部得到再生。与再生吸收剂有关的温度和压力本身是公知的,而且与本发明无关。

富硫化氢的气体通过导管 22 离开所说的再生器。必要时通过部分冷凝所说气体(未画出)可以从气体中分离出冷凝液。

被处理过的气体混合物经过导管 6 进入辅助吸收器 30 中,在这里使所说气体与经过导管 34 供入到辅助吸收器 30 中的辅助吸收剂接触,得到经净化的气体混合物和载荷的辅助吸收剂。经净化的气体混合物经过导管 36 放出,而且载荷的辅助吸收剂经过导管 39 离开。与吸收有关的温度和压力分别为 0~90℃ 和 10~75 巴。

载荷的辅助吸收剂通过装有减压阀(未画出)的导管 39。减压下将吸收剂通入分离容器 43 中,从中解吸气体的辅助吸收剂,作为部分被再生的吸收剂通过导管 44 放出,并且使解吸的气体在接触器 45 中与经过导管 47 送入的辅助吸收剂接触,以便从所说气体中除去解吸的硫化氢。接触后,此气体经过导管 49 离开接触器 45。

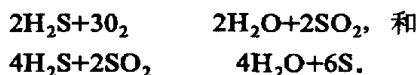
被部分再生的吸收剂经过导管 44 送入再生器 50 中。在再生器 50 中,所说的吸收剂得以全部再生,其方法是:利用于再沸器 51 中使部分吸收剂再沸得到的水蒸汽进行解吸处理,并且把被加热的

含水蒸汽的流体通入再生器 50 的底部。与再生吸收剂采用的温度和压力本身是公知的，而且与本发明无关。

富硫化氢的气体经过导管 52 放出。必要时，对所说气体进行部分冷凝（未画出）可以从所说气体中分离冷凝液，而且经再生的辅助吸收剂经过导管 53 离开再生器 50 并通过导管 34 和 47。

富硫化氢的气体经过导管 22 和 52 被送入硫回收设备 55 中。

在硫回收设备 55 中，按照以下两个反应生产元素硫：



在适当催化剂存在下和在适当条件下（这些内容本身是已知的，而且与本发明无关），进行这两个反应。元素硫经过导管 57 离开硫回收设备，而设备废气经过导管 58 放出。由于此二反应是平衡反应，所以此设备废气含硫化氢和二氧化硫，此外还可以含有有机硫化物。为了从此设备废气中除去硫化物，所以要对这种气体作进一步处理。

为此，将所说的设备废气经过导管 58 送入还原反应器 60 中；在所说的还原反应器 60 中，于氢和 / 或一氧化碳等还原性气体存在下催化处理这种设备废气，以便将硫化氢以外的诸硫化物（ SO_2 ）转化为硫化氢，得到还原的废气。所用的催化剂和还原反应进行的条件本身是已知的，而且与本发明无关。

被还原的设备废气通过导管 61 进入第二吸收器 65 中，在此设备中硫化氢从所说废气中被选择性除去。在此第二吸收器 65 中，被还原的设备废气在大气压下与经过导管 67 供入第二吸收器 65 中的经再生的第一吸收剂逆流接触，以便得到经处理的气体和用过的第一吸收剂。经处理的气体通过导管 69 送出，而部分载荷的第一吸收剂通过导管 70 放出，将这种吸收剂送入导管 17 和 4 供第一吸收器使用。

能够被吸收剂吸收的硫化氢量，随硫化氢分压的增高而增大。因此，为了在低分压下除去一定量硫化氢所需的吸收剂量，比在高分压下除去同样量硫化氢所需的吸收剂量大。因为被还原的废气中硫化氢的分压很小，所以处理被还原的设备废气所需的第一吸收剂量应当大。

因此，在第一吸收器中使用这种部分载荷的吸收剂或“用过的吸收剂”，能减少循环使用的吸收剂量，由于再生载荷的吸收剂需要一定量热，而所需的热量与要在本发明方法中再生的吸收剂量成正比，所以再生这种吸收剂所需的热量也减少。

在图 1 所示的流程中，为了从气体混合物和解吸的气体中除去酸性气体使用全部部分载荷的第一吸收剂，但是如果供给第一吸收器 1 的气体混合物量减少，则可以将部分载荷的第一吸收剂中的一部分，直接供入所说的再生器 20。

在本发明方法中，所说的第一吸收剂和辅助吸收剂是至少一种胺化合物的水溶液，而且所说的辅助吸收剂还可以含有环丁砜之类的物理吸收剂。作为第一吸收剂使用的胺化合物和辅助吸收剂用的胺化合物是伯胺（如一乙醇胺）或仲胺（如二异丙醇胺）。

在又一实施方案中，第一吸收剂是叔胺的（例如甲基二乙醇胺、三乙醇胺或二乙基-乙醇胺）水溶液，而辅助吸收剂是从伯胺（如一乙醇胺）和仲胺（如二异丙醇胺）中选出的至少一种胺化合物的水溶液。所说的辅助吸收剂还可以包含环丁砜等物理吸收剂。

所说的接触过程可以在备有塔板或填料塔中逆流进行，或者在填充塔中顺流进行。

说明书附图

