



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105344205 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201410410897. 5

(22) 申请日 2014. 08. 20

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699 号

申请人 南化集团研究院

(72) 发明人 毛松柏 朱道平 黄海峰

(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)

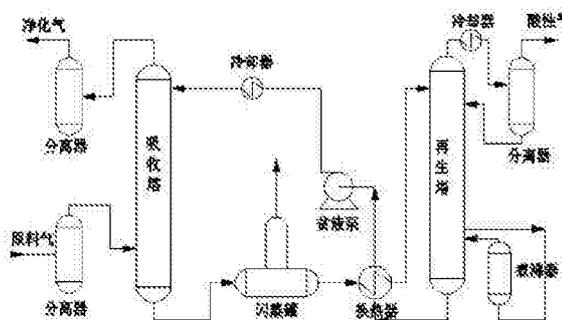
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种能从含 CO₂ 的混合气中选择性脱除 H₂S 的
吸收剂

(57) 摘要

本发明属于气体分离技术领域, 涉及一种能
从含 CO₂ 的混合气中选择性脱除 H₂S 的吸收剂。采用一种以复合胺为主吸收剂和适量的活化剂及酸
组分组成的水溶液, 从含 CO₂ 的混合气中选择性
脱除 H₂S, 吸收剂可以再生并且循环利用。复合胺
由 N- 甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二异丙醇胺 (DIPA)
组成, 活化剂由下列物质中的一种或几种组成:
1, 5- 二氮杂二环 - 十一烷 - 5- 烯 (DBU)、1, 4- 二
氮杂二环 [4, 3, 0] - 5- 九烯 (DBN)、羟乙基哌嗪
(HPZ)、2- 氨基 - 2- 甲基 - 1- 丙醇 (AMP), 酸组分
由下列物质中的一种或几种组成: 磷酸、硼酸、甲
酸、柠檬酸。本发明的吸收剂具有很高的 H₂S 脱除
选择性。



1. 一种能从含 CO_2 的混合气中选择性脱除 H_2S 的吸收剂,其特征在于它由主吸收剂和活化剂及酸组分组成的水溶液,主吸收剂为复合胺,复合胺由 N-甲基二乙醇胺(MDEA)和二异丙醇胺(DIPA)组成,活化剂由下列物质中的一种或几种组成:1,5-二氮杂二环-十一烷-5-烯(DBU)、1,4-二氮杂二环[4,3,0]-5-九烯(DBN)、羟乙基哌嗪(HPZ)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP),酸组分由下列物质中的一种或几种组成:磷酸、硼酸、甲酸、柠檬酸。

2. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是溶液中复合胺总的质量分数为 20~50%。

3. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是复合胺中 MDEA 与 DIPA 的质量比为 2~4:1。

4. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是溶液中活化剂总的质量分数为 5~10%。

5. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是 DBU 与羟乙基哌嗪的质量比为 1~3:1。

6. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是 DBN 与羟乙基哌嗪的质量比为 1~3:1。

7. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是溶液中添加了酸组分,酸组分为磷酸、硼酸、甲酸、柠檬酸。

8. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是溶液中酸组分总的质量分数为 0.5~3%。

9. 根据权利要求1所述的吸收剂:其特征是吸收剂中加入了适量的缓蚀剂和消泡剂。

一种能从含 CO₂ 的混合气中选择性脱除 H₂S 的吸收剂

技术领域

[0001] 本发明属于气体分离技术领域,具体涉及到一种能从含 CO₂ 的混合气中选择性脱除 H₂S 的吸收剂。

背景技术

[0002] 天然气、炼厂气、合成气等工业气流中常同时含有 H₂S 和 CO₂。

[0003] H₂S 和 CO₂ 存在会造成设备腐蚀、环境污染、催化剂中毒以及降低产品的质量,所以需要严格控制。工业上有时候需要通过选择性的脱除 H₂S 来实现产品和工艺的最优化。如:

1 选择性脱除 H₂S,可以富集贫气中 H₂S 以满足 CLAU S 硫回收装置的要求,提高产品的质量。

[0004] 2 选择性脱除 H₂S,可以有效的净化某些工艺产生的废气,使其达标排放。如 CLAU S 硫回收装置尾气中 CO₂/H₂S 较高,且 H₂S 分压较低,对这类气体的处理,必须使用选择性高的脱硫技术。

[0005] 3 选择性脱除 H₂S,可以减少吸收剂的循环量,从而降低设备的尺寸,减少投资费用以及动力消耗;同时,因脱除的 CO₂ 量少,也降低了再生能耗。

[0006] 醇胺法脱硫一直是从天然气、炼厂气、合成气等工业气流中脱除 H₂S 的主要方法。几十年来,胺法工艺不断发展,取得了长足的进步,形成了多种可供选择的脱硫剂,如一乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺,位阻胺以及 N- 甲基二乙醇胺(MDEA)等。其中,MDEA 溶剂因具有选择性高、吸收能力强、再生能耗低、降解性和腐蚀性小等特点,使其成为 H₂S 脱除领域使用最多的溶剂。为进一步提高该溶剂对 H₂S 选择性,开发了在 MDEA 中加入各种有机醇胺形成的复合胺溶剂,以及添加了各种活化剂(如哌嗪、吗啉、环丁砜等)的 MDEA 复合溶剂,而在 MDEA 复合溶剂中添加酸组分来提高其对 H₂S 选择性的还没报导。

发明内容

[0007] 本发明的目的是采用一种以复合胺水溶液,适量活化剂及酸组分组成的新型吸收剂,从含 CO₂ 的混合气中选择性脱除 H₂S。

[0008] 本发明实现方案如下:它采用一种水溶液吸收剂与气流逆流接触而除去混合气中的 H₂S。水溶液吸收剂含质量分数为 20~50% 的复合胺和质量分数为 5~10% 的活化剂以及质量分数为 0.5~3% 的酸组分。

[0009] 复合胺由 MDEA 和 DIPA 组成,合适的总胺浓度为 20~50% (质量分数,下同),其中 MDEA: DIPA 为 2~4:1。

[0010] 活化剂由下列物质中的一种或几种组成:1,5- 二氮杂二环-十一烷-5- 烯(DBU)、1,4- 二氮杂二环 [4,3,0]-5- 九烯(DBN)、羟乙基哌嗪(HPZ)、2- 氨基-2- 甲基-1- 丙醇(AMP),其浓度为 5~10%,其中 DBU 或 DBN 与 HPZ 的质量比为 1~3:1。

[0011] 酸组分由下列物质中的一种或几种组成:磷酸、硼酸、甲酸、柠檬酸。其浓度为 0.5~3%。

[0012] 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。

[0013] 任何同时包含大量 H_2S 和 CO_2 的气体都可以按照本发明的吸收剂进行处理。气源对本发明来说不是关键,包括天然气、合成气和各种炼厂气,典型地,这些气流中包含大量的 H_2S 和 CO_2 ,其中, H_2S 的含量大约在 0.1%~20% (mol), CO_2 的含量大约在 5%~50% (mol)。

[0014] 采用本发明吸收剂选择性地脱除 H_2S 所使用的装置可于习惯性使用的相同,即使气流中 H_2S 与本发明的吸收液接触而被除去。

[0015] 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一次降低的顺序进行气液接触。

[0016] 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。

[0017] 除掉酸气是可以采用闪蒸槽,也可以进行多次闪蒸。闪蒸后富液经过进一步再生后再循环到吸收步骤。

[0018] 本领域任何公知的设备都可以用于吸收、再生和其他步骤。

[0019] 本发明的吸收剂具有很高的 H_2S 脱除选择性。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明的吸收剂用于选择性脱除 H_2S 的常用装置的示意图。

具体实施方式

[0021] 以下通过实施实例结合图 1 对本发明作进一步说明,其目的是为了更好地理解本发明的内容,但其并不限制本发明的保护范围。

[0022] 实施实例 1:

如图 1 所示,配制好的原料气(含 1% H_2S 、15% CO_2 、84% N_2)进入吸收塔底部与塔顶进入的吸收剂逆流接触,气体中的 H_2S 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。

[0023] 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进行再生。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气回收,再生气经分离后放空。

[0024] 在气体流量一定,溶液循环量一定,不同吸收剂的操作性能见表一。

[0025] 表一:不同吸收剂的操作性能

编号	吸收剂组成	H ₂ S 选择性
1	MDEA30%,DIPA10%, DBU4%,HPZ2%	135
2	MDEA30%,DIPA10%, DBU4%,HPZ2%,硼酸 3%	286
3	MDEA30%,DIPA10%, DBU4%,HPZ2%,磷酸 3%	218
4	MDEA30%,DIPA10%, DBU4%,HPZ2%,硼酸 2%,甲酸 0.5%	252
5	MDEA25%,DIPA10%, DBN6%,HPZ3%	120
6	MDEA25%,DIPA10%, DBN6%,HPZ3%,甲酸 1%	248

结果表明加入了酸组分的吸收剂具有更高的 H₂S 选择性。

[0026] 实施实例 2 :含 1%H₂S、35%CO₂、64%N₂ 的原料气通过如图 1 的吸收装置,采用本发明的吸收剂进行选择性的脱除 H₂S。

[0027] 在气体流量一定,溶液循环量一定,不同吸收剂的操作性能见表二。

[0028] 表二 :不同吸收剂的操作性能

编号	吸收剂组成	H ₂ S 选择性
1	MDEA35%,DIPA10%, AMP10%	85
2	MDEA35%,DIPA10%, AMP10%,硼酸 3%	128
3	MDEA35%,DIPA10%, AMP10%,甲酸 0.5%	135
4	MDEA35%,DIPA10%, AMP10%,硼酸 1%,柠檬酸 1%	112

结果表明加入了酸组分的吸收剂具有更高的 H₂S 选择性。

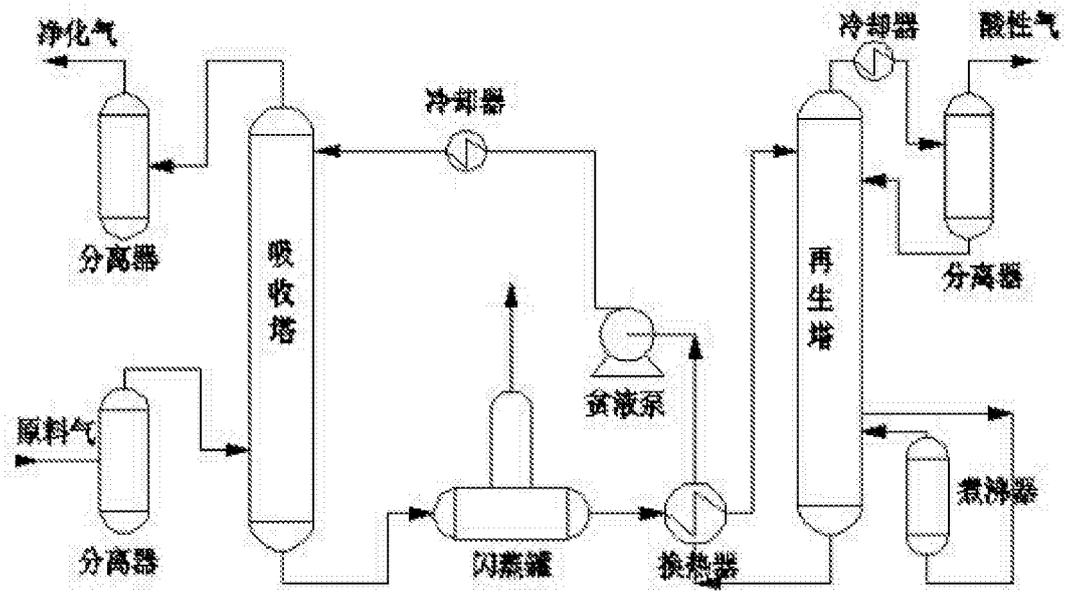


图 1