

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 5 月 16 日 (16.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/099095 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 53/78 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/126786
- (22) 国际申请日: 2023 年 10 月 26 日 (26.10.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211382633.4 2022年11月7日 (07.11.2022) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 杨超越(**YANG, Chaoyue**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。李金金(**LI, Jinjin**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。李林峰(**LI, Linfeng**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing

100724 (CN)。朱雯钊(**ZHU, Wenzhao**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。何金龙(**HE, Jinlong**); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (**BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.**); 中国北京市西城区金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** DESULFURIZER FOR ABSORBING HYDROGEN SULFIDE AND ORGANIC SULFUR UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE AND PREPARATION METHOD FOR AND USE OF DESULFURIZER

(54) 发明名称: 一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂及其制备方法与应用

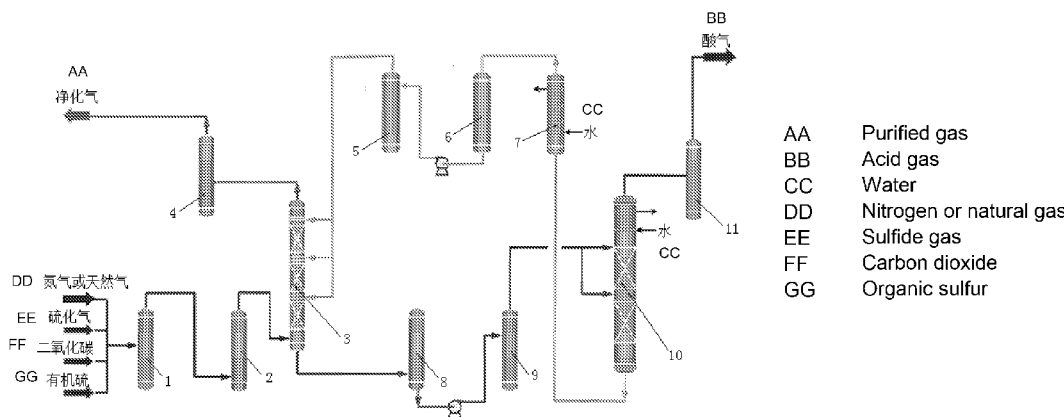


图 1

(57) **Abstract:** The present invention provides a desulfurizer for absorbing hydrogen sulfide and organic sulfur under atmospheric pressure and a preparation method for and use of the desulfurizer. The desulfurizer contains: 20-35% of a sterically hindered amine, 5-20% of an organic sulfur absorption accelerator, 5-20% of an additive, and the balance of water. The organic sulfur absorption accelerator contains a piperazine carboxylic acid compound, and the additive contains an amide compound. The preparation method for the desulfurizer comprises: adding the sterically hindered amine, the organic sulfur absorption accelerator, and the additive to water according to the mass percentages of the components and stirring to obtain the desulfurizer. The desulfurizer of the present invention has a high removal rate of H_2S under atmospheric pressure, and can effectively remove organic sulfur without completely removing CO_2 , so that the acid gas load in the desulfurizer can be reduced.

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂及其制备方法与应用。该脱硫剂包括: 20 ~ 35% 空间位阻胺、5 ~ 20% 有机硫吸收促进剂、5 ~ 20% 助剂以及水余量, 有机硫吸收促进剂包括哌嗪基羧酸类化合物, 助剂包括酰胺类化合物。该脱硫剂的制备方法包括: 按照各组分的质量百分比, 在水中加入空间位阻胺、有机硫吸收促进剂以及助剂并搅拌后, 得到该脱硫剂。本发明的脱硫剂在常压下对H₂S的脱除率高, 并且可以有效脱除有机硫, 同时不会完全脱除CO₂, 故可以降低脱硫剂中酸气负荷。

一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂及其制备方法与应用，属于脱硫技术领域。

5 背景技术

在醇胺法天然气净化装置中，主要包括脱硫、脱水、硫磺回收和尾气处理等部分，其中尾气处理部分对于提高硫的收率，保护环境具有重要的作用。目前主要有还原吸收、还原直接转化、氧化吸收等尾气处理工艺。其中还原吸收法尾气处理工艺应用最为广泛，目前大型天然气净化厂和炼油厂的硫磺回收装置大都设有还原吸收法尾气处理装置。该

10 工艺目前主要采用醇胺脱硫剂对加氢后的硫磺回收尾气进行处理。

硫磺回收加氢尾气中均含有一定量的有机硫，其含量通常在 10ppm 以上，有的装置甚至达到 50 ppm 以上。由于硫磺回收加氢尾气压力非常低，接近常压，因此现用的常规醇胺脱硫剂对加氢尾气中 H_2S 和有机硫的脱除效果差，净化尾气中 H_2S 含量通常在 $100mg/m^3$ 以上，对有机硫（COS）的脱除率通常只有 5%~10%。这不仅造成硫磺回收率的降低，而且也导致排放尾气中的 SO_2 含量升高，对环境造成污染。随着环保相关规定的日益严格，对排放尾气中的 SO_2 含量要求越来越低。如 GB 31570-2015 规定：一般地区酸性气回收装置 SO_2 的排放限值为 $400mg/m^3$ ，特别敏感地区排放限值为 $100mg/m^3$ 。因此，必须开发新的技术，解决常规的醇胺脱硫剂在低压下对 H_2S 和有机硫的脱除效果差的问题，以实现尾气 SO_2 的超低排放，达到保护环境的目的。

20 发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的在于提供一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂及其制备方法与应用。本发明的脱硫剂在常压下对 H_2S 的脱除率高，并且可以有效脱除有机硫，同时不会完全脱除 CO_2 ，故可以降低脱硫剂中酸气负荷。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供了一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：20~35%的空间位阻胺、5~20%的有机硫吸收促进剂、5~20%的助剂以及水余量；

25

其中，所述有机硫吸收促进剂包括哌嗪基羧酸类化合物；所述助剂包括酰胺类化合物。

在上述的脱硫剂中，优选地，所述空间位阻胺包括 4-叔丁胺基-1-丁醇、5-叔丁胺基-1-戊醇以及 6-叔丁胺基-1-己醇等中的一种或几种的组合。

30

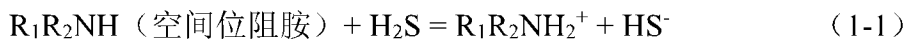
在上述的脱硫剂中, 优选地, 所述有机硫吸收促进剂包括 2-(1,4-二甲基哌嗪-2-基)乙酸、(3-氧代-1-哌嗪)乙酸以及(3-氧代哌嗪-2-基)乙酸等中的一种或几种的组合。

在上述的脱硫剂中, 优选地, 所述助剂包括 N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基-2,2-二甲氧基乙酰胺以及 2-氨基-N-吡啶-3-基-乙酰胺等中的一种或几种的组合。

5 在上述的脱硫剂中, 优选地, 以所述脱硫剂的总质量为 100%计, 其中的水的含量为 20%以上。

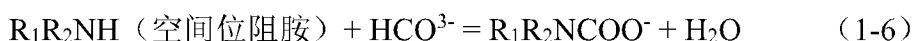
本发明的脱硫剂使用空间位阻胺、哌嗪基羧酸、酰胺三种物质相互配合, 三者之间产生协同作用, 可相互促进酸性气体中的 H_2S 、有机硫的吸收。但并非某一种胺的浓度越高对酸性气体的脱除效果越好。胺浓度过高会导致脱硫剂中溶质的离解程度降低, 脱
10 硫剂的自递常数变小, 胺的离解变得困难, 反而不利于酸性气体的脱除。

本发明的脱硫剂所采用的空间位阻胺为仲醇胺, 它们对原料气 H_2S 的吸收反应过程为:

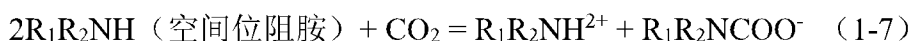


其中 R_1 、 R_2 为取代基团 (下同), 虽然不同醇胺与 H_2S 的反应速率有所差别, 但它
15 们之间的反应都可认为是瞬间质子反应, 进入液相的 H_2S 均在瞬间被醇胺吸收, 其反应速率比气相 H_2S 的扩散速率快得多, 吸收过程属于气膜控制过程。

本发明所采用的空间位阻胺对 CO_2 的吸收反应过程主要为:



总反应方程式:



25 空间位阻胺对 CO_2 的吸收反应过程较为复杂, 空间位阻胺与 CO_2 反应由于受到基团空间位阻的影响, 形成的 $=NCOO^-$ 基团稳定性较差。根据双膜理论, 式 (1-7) 反应受液膜控制, 因此其选择性脱硫性能优于醇胺 (MDEA)。

空间位阻胺吸收 H_2S 和 CO_2 的反应均是可逆反应, 在较低的温度及较高的压力下反应向右进行, 而在较高的温度及较低的压力下反应则向左进行。

30 本发明的脱硫剂另一方面引入了具有特殊结构的有机硫吸收促进剂, 可有效降低空间位阻胺与有机硫 (COS) 反应的活化能, 从而加快了 COS 的水解速率, 提高了脱硫

剂在低压下对 COS 的脱除率，使脱硫剂在保持优良脱除 H₂S 性能的同时，又兼具明显的脱除 COS 的能力。

并且，本发明的脱硫剂中还加入了酰胺类助剂，以改善其性能。酰胺类化合物是一种非质子极性溶剂，对有机硫和硫化氢具有物理溶解的作用。且本发明中所选用的酰胺具有位阻效应，与本发明的空间位阻胺协同作用，增加了对 CO₂ 的阻碍作用，提高了选择性。同时，本发明所采用的酰胺类助剂与 COS 以及本发明所采用的空间位阻胺之间，可发生三分子反应，生成由疏松键冻结的络合体，构成一种三分子结构，从而加强脱除 COS；生成的络合体瞬时存在，加热时络合体成键断裂而再生。

根据本发明的具体实施方式，优选地，所述的脱硫剂是通过以下步骤制备得到的：
按照各组分的质量百分比，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂，并搅拌一段时间后，得到所述的脱硫剂。

其中，更优选地，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的温度为 20~30℃。

更优选地，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的时间为 10~40 分钟。

更优选地，所述搅拌的转速为 30~50r/min。

本发明第二方面提供了一种上述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂的制备方法，其包括以下步骤：按照各组分的质量百分比，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂，并搅拌一段时间后，得到所述的脱硫剂。

在上述的制备方法中，优选地，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的温度为 20~30℃。

在上述的制备方法中，优选地，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的时间为 10~40 分钟。

在上述的制备方法中，优选地，所述搅拌的转速为 30~50r/min。

本发明第三方面提供了上述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂作为天然气净化厂和/或炼油厂的硫磺回收加氢尾气的脱硫剂的应用。

本发明提供的脱硫剂可用于天然气净化厂和炼油厂的硫磺回收加氢尾气中 H₂S、有机硫的深度和大量脱除。

与现有技术相比，本发明提供的脱硫剂在炼油厂硫磺回收加氢尾气的典型气质条件下，可使净化气中 H₂S 含量 < 10 mg/m³，对有机硫的脱除率 > 55%，达到了常压下即可深度脱除 H₂S 又可脱除有机硫的优异技术效果。

本发明的发明人从促进 H_2S 吸收, 加强 COS 水解等方面进行研究, 研发了本发明的脱硫剂。本发明的脱硫剂采用空间位阻效应高、 pKa 值较高的空间位阻胺, 既增加了脱硫剂的碱性, 有利于增强脱硫剂吸收 H_2S 的能力, 同时又提高了脱硫剂的选择性, 降低了脱硫剂对 CO_2 的竞争吸收, 增加了脱硫剂在低压下对 H_2S 的脱除深度; 同时引入了具有特殊结构的有机硫吸收促进剂, 可有效降低空间位阻胺与 COS 反应的活化能, 从而加快了 COS 的水解速率, 提高了脱硫剂在低压下对 COS 的脱除率, 使脱硫剂在保持优良脱除 H_2S 性能的同时, 又兼具明显的脱除 COS 的能力; 还引入了酰胺类助剂, 其对有机硫和硫化氢具有物理溶解的作用, 且本发明中所选用的酰胺具有位阻效应, 与本发明的空间位阻胺协同作用, 增加了对 CO_2 的阻碍作用, 进一步提高了脱硫剂的选择性, 同时加强了 COS 的脱除。因此, 本发明提供的脱硫剂是一种常压下吸收 H_2S 和有机硫的脱硫剂, 其解决了常规醇胺脱硫剂在低压下对 H_2S 和有机硫脱除效果差的问题, 尤其适合于硫磺回收装置加氢尾气压力低、温度高、 CO_2 含量高、有机形态主要为 COS 的气质特点, 作为硫磺回收加氢尾气的脱硫剂。与常规的脱硫剂相比较, 本发明的脱硫剂在常压下对 H_2S 的脱除率更高, 并且可以有效脱除有机硫, 同时不会完全脱除 CO_2 , 故可以降低脱硫剂中酸气负荷, 从而在低循环量条件下保障 H_2S 和有机硫的脱除。本发明的脱硫剂适用于对净化厂及炼厂的加氢尾气进行脱硫, 有效降低尾气 SO_2 排放。

附图说明

图 1 为实施例和对比例提供的脱硫剂的脱硫效果评价装置的结构示意图。

附图标号说明:

气体混合罐 1、气体预热罐 2、吸收塔 3、净化气分离器 4、贫液预热罐 5、贫液贮罐 6、贫液冷却罐 7、缓冲罐 8、富液预热罐 9、再生塔 10 以及酸气分离器 11。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解, 现对本发明的技术方案进行以下详细说明, 但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

实施例 1

本实施例提供了一种常压下吸收 H_2S 和有机硫的脱硫剂, 以质量百分比计, 所述脱硫剂包括以下组分: 4-叔丁胺基-1-丁醇 30%, 2-(1,4-二甲基哌嗪-2-基)乙酸 10%, N,N-二甲基乙酰胺 10%, 以及去离子水 50%。

所述的脱硫剂是通过以下步骤制备得到的: 按照各组分的质量百分比, 在去离子水

中加入 4-叔丁胺基-1-丁醇、2-(1,4-二甲基哌嗪-2-基)乙酸以及 N,N-二甲基乙酰胺，并在 20~30℃以 30~50r/min 的转速搅拌 10~40 分钟后，得到所述的脱硫剂。

采用图 1 所示的装置对本实施例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，5 次评价试验的工艺参数和评价结果如表 1 所示，其中，预热后的原料气温度为 25~28℃，再生塔塔顶温度控制在 105℃，吸收塔填料高度是指贫液进料的高度。

如图 1 所示，脱硫效果评价装置主要包括：气体混合罐 1、气体预热罐 2、吸收塔 3、净化气分离器 4、贫液预热罐 5、贫液贮罐 6、贫液冷却罐 7、缓冲罐 8、富液预热罐 9、再生塔 10 以及酸气分离器 11 等；

其中，来自外界的氮气或天然气管线、硫化氢管线、二氧化碳管线以及有机硫管线连接于所述气体混合罐 1 的入口，所述气体混合罐 1 的出口通过管线连接于所述气体预热罐 2 的入口；进行评价试验的原料气在气体混合罐 1 中混合后，进入气体预热罐 2 进行预热；

所述气体预热罐 2 的出口通过管线连接于所述吸收塔 3 下部的原料气入口，所述吸收塔 3 塔顶的气体出口通过管线连接于所述净化气分离器 4 的入口；所述吸收塔 3 塔底的液体出口通过管线与所述缓冲罐 8 连接于所述富液预热罐 9 的入口，所述富液预热罐 9 的出口通过管线连接于所述再生塔 10 的入口，所述再生塔 10 塔底的液体出口通过管线连接于所述贫液冷却罐 7 的入口，所述再生塔 10 塔顶的气体出口通过管线连接于所述酸气分离器 11；所述贫液冷却罐 7 的出口通过管线连接于所述贫液贮罐 6 的入口，所述贫液贮罐 6 的出口通过管线连接于所述贫液预热罐 5 的入口，所述贫液预热罐 5 的出口通过管线连接于所述吸收塔 3 的脱硫剂入口；预热后的原料气从吸收塔 3 的下部进入吸收塔 3，脱硫剂经贫液预热罐 5 进行预热后进入吸收塔 3，预热后的原料气自下而上与预热后的脱硫剂接触并反应后，脱硫后得到的气体从吸收塔 3 塔顶流出并进入净化气分离器 4 进行分离后，得到净化气；使用后的脱硫剂从吸收塔 3 塔底的液体出口流出并经过富液预热罐 9 进行预热后，进入再生塔 10 进行再生，再生后产生的气体经酸气分离器 11 进行分离后得到酸气，再生后得到的液体依次进入贫液冷却罐 7、贫液贮罐 6、贫液预热罐 5 后，再次进入吸收塔 3 作为脱硫剂循环使用。其中，再生塔、吸收塔等设备均为本领域常规的，均可商购获得。

表 1 实施例 1 的脱硫剂脱除 H₂S 和有机硫试验数据

序号	1	2	3	4	5	平均
吸收塔填料高度(m)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	

预热后的贫液温度(°C)		39.5	39.8	39.5	39.0	39.5	
原料气流量(L/h)		300	300	300	300	300	
脱硫剂循环量(L/h)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
原料气	H ₂ S(%)	2.22	2.00	2.03	2.08	2.07	2.08
	CO ₂ (%)	30.32	29.98	30.44	31.28	31.45	30.69
	COS(mg/m ³)	111.9	121.85	119.00	117.53	105.92	115.24
	硫醇(mg/m ³)	52.2	53.1	54.2	51.2	53.2	52.8
净化气	H ₂ S(mg/m ³)	9.43	6.62	2.70	7.32	7.55	8.72
	CO ₂ (%)	27.9	27.9	28.0	28.5	28.6	28.2
	COS(mg/m ³)	39.78	47.92	52.58	51.49	49.19	48.19
	硫醇(mg/m ³)	28.6	29.6	31.4	29.1	30.9	29.9
CO ₂ 脱除率(%)		8.0	6.9	8.0	8.9	9.1	8.1
COS 脱除率(%)		64.45	60.67	55.82	56.19	53.56	58.18
硫醇脱除率(%)		45.2	44.3	42.1	43.2	41.9	43.3

采用更低的气液比、更高的填料高度以及更高的再生塔顶温度，对本实施例的脱硫剂进行评价，5 次评价试验的工艺参数和评价结果如表 2 所示，其中再生塔塔顶温度控制在 107°C。

表 2 实施例 1 的脱硫剂脱除 H₂S 和有机硫试验数据

序号		1	2	3	4	5	平均
吸收塔填料高度(m)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
预热后的贫液温度(°C)		39.5	39.8	39.5	39.0	39.5	
原料气流量(L/h)		200	200	200	200	200	
脱硫剂循环量(L/h)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
原料气	H ₂ S(%)	2.22	2.00	2.03	2.08	2.07	2.08
	CO ₂ (%)	30.32	29.98	30.44	31.28	31.45	30.69
	COS(mg/m ³)	111.9	121.85	119.00	117.53	105.92	115.24
	硫醇(mg/m ³)	53.8	57.2	59.6	55.4	55.8	56.36
净	H ₂ S(mg/m ³)	1.2	1.3	1.7	1.8	1.6	1.52

化 气	COS(mg/m ³)	10.1	10.3	10.2	10.8	10.4	10.36
	硫醇(mg/m ³)	3.2	3.4	4.1	4	3.9	3.72
COS 脱除率(%)		91.0	91.5	91.4	90.8	90.2	91.0
硫醇脱除率(%)		94.1	94.1	93.1	92.8	93.0	93.4

实施例 2

本实施例提供了一种常压下吸收 H₂S 和有机硫的脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：6-叔丁胺基-1-己醇 32%，(3-氧代哌嗪-2-基)乙酸 5%，N,N-二甲基-2,2-二甲氧基乙酰胺 13%，以及去离子水 50%。

采用图 1 所示的装置对本实施例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，其中，吸收填料高度为 1m，贫液温度为 39~40℃，常压吸收，气液比为 100，其他工艺参数与实施例 1 的表 1 中工艺参数相同；原料气中 H₂S 含量为 2.0%~2.3%，CO₂ 含量为 30~32%，COS 为 100~120mg/m³，硫醇为 50~60mg/m³；净化气中的 H₂S 为 7~9mg/m³；CO₂ 脱除率为 8~12%，COS 脱除率为 62~71%，硫醇脱除率为 39~42%。

实施例 3

本实施例提供了一种常压下吸收 H₂S 和有机硫的脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：4-叔丁胺基-1-丁醇 28%，(3-氧代-1-哌嗪)乙酸 11%，2-氨基-N-吡啶-3-基-乙酰胺 9%，以及去离子水 52%。

采用图 1 所示的装置对本实施例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，其中，吸收填料高度为 1m，贫液温度为 39~40℃，常压吸收，气液比为 100，其他工艺参数与实施例 1 的表 1 中工艺参数相同；原料气中 H₂S 含量为 2.0%~2.5%，CO₂ 含量为 28~32%，COS 为 100~120mg/m³，硫醇为 50~60mg/m³；净化气中的 H₂S 为 3~7mg/m³；CO₂ 脱除率为 6~11%，COS 脱除率为 62~69%，硫醇脱除率为 50~59%。

对比例 1

本对比例提供了常规的质量浓度为 50%的 N-甲基二乙醇胺（MDEA）水溶液作为脱硫剂。采用图 1 所示的装置对本对比例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，5 次评价试验的工艺参数和评价结果如表 3 所示，其中，预热后的原料气温度为 25~28℃，再生塔塔顶温度控制在 105℃。

表 3 MDEA 水溶液脱除 H₂S 和有机硫试验数据

序号		1	2	3	4	5	平均
吸收塔填料高度(m)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
预热后的贫液温度(°C)		40.1	40.6	40.0	40.0	40.0	
原料气流量(L/h)		300	300	300	300	300	
脱硫剂循环量(L/h)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
原料气	H ₂ S(%)	1.95	2.06	2.17	2.35	2.35	2.18
	CO ₂ (%)	30.35	30.53	30.75	30.58	30.49	30.54
	COS(mg/m ³)	105.65	97.47	97.39	99.18	103.47	100.63
	硫醇(mg/m ³)	51.2	54.1	54.6	52.8	53.9	53.3
净化气	H ₂ S(mg/m ³)	51.8	49.1	39.2	44.9	40.0	45.0
	COS(mg/m ³)	98.06	91.47	90.70	95.88	96.96	94.61
	硫醇(mg/m ³)	48.6	51.5	52.9	50.7	51.8	51.1
COS 脱除率(%)		7.18	6.15	6.86	3.33	6.29	5.96
硫醇脱除率(%)		5.1	4.8	3.2	4.0	3.9	4.2

由表 1 和表 3 可以看出，在同等评价条件下，本发明的脱硫剂对 H₂S 和有机硫的脱除情况远优于 MDEA。

5 对比例 2

本对比例提供了一种脱硫剂，其采用实施例 1 的空间位阻胺和助剂，但不采用有机硫吸收促进剂。以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：4-叔丁胺基-1-丁醇 40%，N,N-二甲基乙酰胺 10%，以及去离子水 50%。

采用图 1 所示的装置对本对比例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，其中，吸收填料高度为 1m，贫液温度为 39~40°C，常压吸收，气液比为 100，其他工艺参数与实施例 1 的表 1 中工艺参数相同；原料气中 H₂S 含量为 2.0%~2.3%，CO₂ 含量为 29~32%，COS 为 100~120mg/m³，硫醇为 50~55mg/m³；净化气中的 H₂S 为 20~22mg/m³；CO₂ 脱除率为 5~7%，COS 脱除率为 13~18%，硫醇脱除率为 26~30%。

15 对比例 3

本对比例提供了一种脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：4-叔丁胺基-1-丁醇 35%，N,N-二甲基乙酰胺 10%，N,N-二羟乙基哌嗪 5%，以及去离子水 50%。

采用图 1 所示的装置对本对比例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，其中，吸收填料高度为 1m，贫液温度为 39~40℃，常压吸收，气液比为 100，其他工艺参数与实施例 1 的表 1 中工艺参数相同；原料气中 H₂S 含量为 2.0%~2.3%，CO₂ 含量为 29~32%，COS 为 100~120mg/m³，硫醇为 50~55mg/m³；净化气中的 H₂S 为 18~25mg/m³；CO₂ 脱除率为 17~22%，COS 脱除率为 10~13%，硫醇脱除率为 29~33%。

对比例 4

本对比例提供了一种脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：4-叔丁胺基-1-丁醇 35%，2-(1,4-二甲基哌嗪-2-基)乙酸 10%，哌嗪 5%，以及去离子水 50%。

采用图 1 所示的装置对本对比例的脱硫剂的脱硫效果进行评价，其中，吸收填料高度为 1m，贫液温度为 39~40℃，常压吸收，气液比为 100，其他工艺参数与实施例 1 的表 1 中工艺参数相同；原料气中 H₂S 含量为 2.0%~2.3%，CO₂ 含量为 29~32%，COS 为 100~120mg/m³，硫醇为 50~54mg/m³；净化气中的 H₂S 为 87~93mg/m³；CO₂ 脱除率为 98%~99%，COS 脱除率为 48~55%，硫醇脱除率为 34~40%。

由上述的实施例和对比例可以看出，MDEA 常压下对有机硫脱除效果差，有机硫脱除率<8%；哌嗪是一种二元仲胺，碱性明显要强于 MDEA。哌嗪作为一种活化剂，与 COS 可以快速反应。但是哌嗪同样会带来与 CO₂ 反应的问题，导致溶液中酸气负荷大大增加，影响硫化氢的脱除效果。若要同时深度脱除 H₂S，则需大大提高循环量。

而本发明的脱硫剂采用空间位阻效应高、pKa 值较高的空间位阻胺，既增加了脱硫剂的碱性，有利于增强脱硫剂吸收 H₂S 的能力，同时又提高了脱硫剂的选择性，降低了脱硫剂对 CO₂ 的竞争吸收，增加了脱硫剂在低压下对 H₂S 的脱除深度。而且，本发明的脱硫剂引入了具有特殊结构的有机硫吸收促进剂，可有效降低空间位阻胺与 COS 反应的活化能，从而加快了 COS 的水解速率，提高了脱硫剂在低压下对 COS 的脱除率，使脱硫剂在保持优良脱除 H₂S 性能的同时，又兼具明显的脱除 COS 的能力。并且，本发明的脱硫剂中还加入了酰胺类助剂，以改善其性能。酰胺类化合物是一种非质子极性溶剂，对有机硫和硫化氢具有物理溶解的作用。且本发明中所选用的酰胺具有位阻效应，与本发明的空间位阻胺协同作用，增加了对 CO₂ 的阻碍作用，提高了选择性。同时，本发明所采用的酰胺类助剂与 COS 以及本发明所采用的空间位阻胺之间，可发生三分子

反应，生成由疏松键冻结的络合体，构成一种三分子结构，从而加强脱除 COS；生成的络合体瞬时存在，加热时络合体成键断裂而再生。因此，本发明脱硫剂不会完全脱除 CO₂，故可以降低脱硫剂中的酸气负荷，从而在低循环量、常压条件下保障硫化氢的脱除，还可以有效脱除有机硫。

权利要求书

1. 一种常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，以质量百分比计，所述脱硫剂包括以下组分：20~35%的空间位阻胺、5~20%的有机硫吸收促进剂、5~20%的助剂以及水余量；

其中，所述有机硫吸收促进剂包括哌嗪基羧酸类化合物；所述助剂包括酰胺类化合物。

2. 根据权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，其中，所述空间位阻胺包括4-叔丁胺基-1-丁醇、5-叔丁胺基-1-戊醇以及6-叔丁胺基-1-己醇中的一种或几种的组合。

3. 根据权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，其中，所述有机硫吸收促进剂包括2-(1,4-二甲基哌嗪-2-基)乙酸、(3-氧代-1-哌嗪)乙酸以及(3-氧代哌嗪-2-基)乙酸中的一种或几种的组合。

4. 根据权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，其中，所述助剂包括N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基-2,2-二甲氧基乙酰胺以及2-氨基-N-吡啶-3-基-乙酰胺中的一种或几种的组合。

5. 根据权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂，其中，所述的脱硫剂是通过以下步骤制备得到的：按照各组分的质量百分比，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂，并搅拌一段时间后，得到所述的脱硫剂。

6. 一种权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂的制备方法，其包括以下步骤：按照各组分的质量百分比，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂，并搅拌一段时间后，得到所述的脱硫剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其中，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的温度为20~30℃。

8. 根据权利要求6所述的制备方法，其中，在水中加入所述空间位阻胺、所述有机硫吸收促进剂以及所述助剂并搅拌的时间为10~40分钟。

9. 根据权利要求6所述的制备方法，其中，所述搅拌的转速为30~50r/min。

10. 权利要求1所述的常压下吸收硫化氢和有机硫的脱硫剂作为天然气净化厂和/或炼油厂的硫磺回收加氢尾气的脱硫剂的应用。

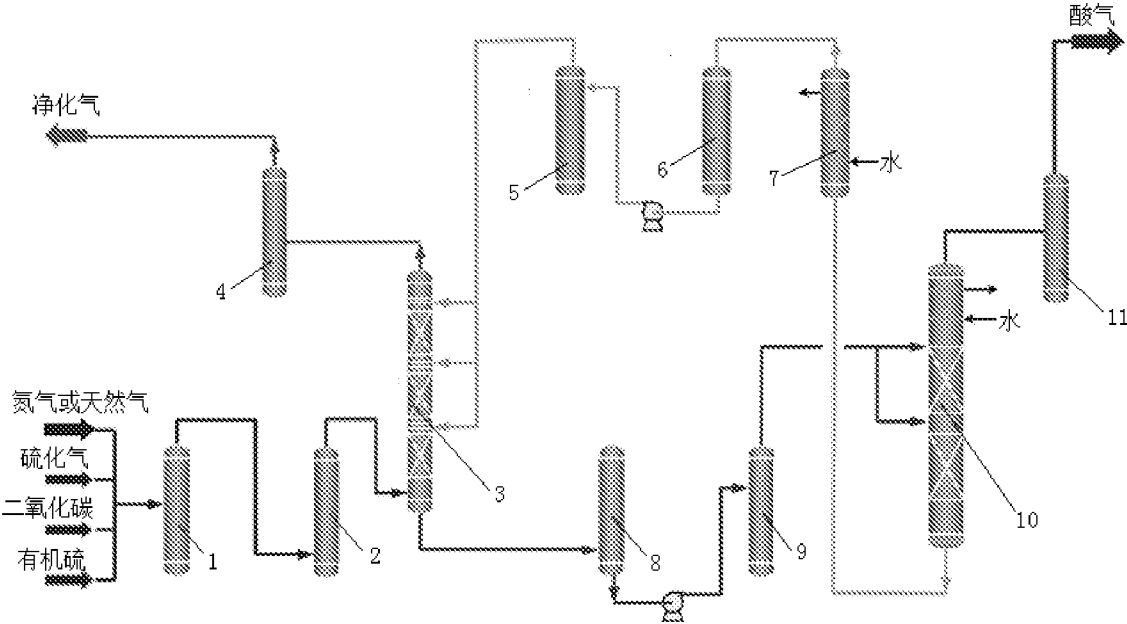


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/126786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, CNABS, DWPI, CNKI: 脱硫剂, 位阻胺, 酰胺, 哌嗪, solvent, sterically hindered amine, amide, piperazine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108816196 A (ZIBO KAIMEIKE INDUSTRY AND TRADE CO., LTD.) 16 November 2018 (2018-11-16) description, paragraphs [0006], [0024], and [0036]	1-10
A	WO 8605474 A1 (THE RALPH M. PARSONS COMPANY) 25 September 1986 (1986-09-25) entire document	1-10
A	CN 102580473 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 18 July 2012 (2012-07-18) entire document	1-10
A	CN 106540512 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 29 March 2017 (2017-03-29) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 January 2024

Date of mailing of the international search report

12 January 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/126786

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108816196	A	16 November 2018	None			
WO	8605474	A1	25 September 1986	EP	0215911	A1	01 April 1987
CN	102580473	A	18 July 2012	None			
CN	106540512	A	29 March 2017	None			

A. 主题的分类

B01D 53/78(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01D, B01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, CNABS, DWPI, CNKI, 脱硫剂, 位阻胺, 酰胺, 哌嗪, solvent, sterically hindered amine, amide, pipe-razine

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108816196 A (淄博凯美可工贸有限公司) 2018年11月16日 (2018 - 11 - 16) 说明书第[0006]、[0024]、[0036]段	1-10
A	WO 8605474 A1 (PARSONS CO RALPH M) 1986年9月25日 (1986 - 09 - 25) 全文	1-10
A	CN 102580473 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18) 全文	1-10
A	CN 106540512 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年3月29日 (2017 - 03 - 29) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年1月8日

国际检索报告邮寄日期

2024年1月12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

施啸奔

电话号码 (+86) 010-62084048

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/126786

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108816196	A	2018年11月16日	无	
WO	8605474	A1	1986年9月25日	EP	0215911 A1 1987年4月1日
CN	102580473	A	2012年7月18日	无	
CN	106540512	A	2017年3月29日	无	