

# 羰基硫脱除技术

李新学 刘迎新 魏雄辉

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871)

**摘要:**综述了羰基硫(COS)的性质和各种脱除方法包括胺法、加氢、水解、氧化等技术的原理与特点。胺法多用于处理 H<sub>2</sub>S 和 COS 同时存在的天然气和炼厂气,关键在于提高 COS 脱除率;加氢转化法将 COS 转化成 H<sub>2</sub>S 的转化率高,在石油炼制中应用较为广泛,但所用 Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂价格昂贵,操作温度较高,并存在一定的副反应。水解转化法反应温度低、不消耗氢源、副反应少,是目前十分活跃的研究领域,重点在于高活性催化剂的研制。指出开发配方优化和系列化的醇胺类溶剂吸收体系及催化剂性能优良的水解转化法有较好的发展前景。

**关键词:**羰基硫;胺法;加氢;水解;氧化

中图分类号:X701.3;TQ426.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0019-04

## Technology for carbonyl sulfide removal

LI Xin-xue, LIU Ying-xin, WEI Xiong-hui

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The properties and mechanism and characteristics of various methods for removing carbonyl sulfide including amines process, hydrogenation, hydrolysis, oxidation, etc, were reviewed. Amines process is widely used to absorb H<sub>2</sub>S and carbonyl sulfide(COS) simultaneously with the goal to enhance the absorbability of COS. Hydrogenation process is commonly used in oil refining which is efficient in converting COS to H<sub>2</sub>S with the disadvantage of expensive Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and high operational temperature. Attention has been focused on hydrolysis of COS for reasons of low reaction temperature, less side reaction and no hydrogen consumption. It is pointed out that alkanolamine process with the optimized and serialized solvent system and hydrolysis process accompanied by the development of novel catalyst with high activity and long age show good prospects.

**Key words:** carbonyl sulfide; amine; hydrogenation; hydrolysis; oxidation

羰基硫(COS)广泛存在于焦炉气、水煤气、天然气、液化石油气及 Claus 尾气等许多与煤化工、石油化工有关的重要工业气体中,往往与其他硫化物如 H<sub>2</sub>S 等同时存在,对于不同的气体, COS 的含量存在着较大差异<sup>[1]</sup>。硫化物在生产中能引起设备腐蚀和催化剂中毒。如 F-T 合成中的 Fe-Cu-K 催化剂,每克催化剂的含硫量达到 4 mg 时,就能使催化剂活性下降 50%,导致生产成本增加和产品质量下降<sup>[2]</sup>。此外,不经处理排放到大气中的 COS 能形成 SO<sub>2</sub>,促进光化学反应,带来严重的环境问题。在酸性气体处理过程中, COS 的脱除比较特殊,常规的脱硫方法难以除去。目前的主要脱除技术是有机胺吸收法、加氢转化法、水解转化法及氧化转化法等。

## 1 有机胺类溶剂吸收法

烷基醇胺是碱性有机胺化合物,其水溶液呈碱性,能够吸收酸性气体,工业上用于脱除酸性气体的

烷基醇胺主要是:一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺(DIPA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、空间位阻胺等。MEA、DEA 具有碱性强、与酸气反应迅速、价格相对便宜的优点,但脱硫选择性差、易降解、易腐蚀、能耗高。20 世纪 80 年代以来, DIPA、MDEA 逐渐进入工业应用,尤其是 MDEA 选择性高、能耗低、抗降解能力强,其应用较为普遍<sup>[3]</sup>。

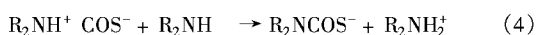
烷基醇胺法多用于处理 H<sub>2</sub>S 和 COS 同时存在的天然气和炼厂气,其对 COS 的脱除率并不高,所以要求开发的新脱硫溶剂体系应在有效吸收 H<sub>2</sub>S 的同时,又有较高的 COS 脱除率。混合胺型已成为醇胺类脱硫溶剂技术的主流,使溶剂配方优化、系列化;另一个途径是加入一些物理溶剂,增大溶解度、提高选择性、减轻烃的溶解、减少腐蚀。美国 Texaco 化学公司、UCC 公司、Dow 化学公司等推出添加活化剂的 MDEA 第二代产品,英荷 Shell 公司的 Sulfinol

收稿日期:2004-03-10;修回日期:2004-04-19

作者简介:李新学(1969-),男,博士后,讲师,主要从事气态脱硫研究;魏雄辉(1964-),男,博士,副教授,主要从事气态净化、致癌和抗癌理论及天然抗癌药物筛选研究,通讯联系人,010-82642177, xhwei@pku.edu.cn

工艺是采用醇胺溶剂和环丁砜结合,提高脱除 COS 的效率<sup>[3-4]</sup>。许辉宗<sup>[5]</sup>的实验结果表明,在 MDEA 水溶液中加入某些醇胺类、物理溶剂类添加剂,可以提高有机硫的脱除率,最高达 61%。

多数研究者用形成两性离子中间物的机理能较好地解释 COS 与伯胺、仲胺反应的现象<sup>[6]</sup>,即



COS 与叔胺的反应机理同它与伯胺、仲胺的反应机理不同,叔胺起到 COS 水解催化剂的作用,其反应机理放在后面专门讨论。

另外,可以利用 COS 容易与氨及许多胺发生反应的特点,从气体中脱除 COS。文献<sup>[7]</sup>较为详细地综述了 COS 与氨、苄胺、苯胺、*o*-甲苯胺、*p*-茴香胺、*p*-氯苯胺、乙二胺、苯二胺以及多胺的反应机理,这些胺溶解或分散在水、油或特定的溶剂中,常温下从氢气、焦炉气、液化石油气中脱除 COS。

## 2 加氢转化法

目前工业上尤其在石化工业,有许多装置采用加氢转化法,把 COS 等有机硫化物转化为 H<sub>2</sub>S 后加以脱除,其反应原理为<sup>[8]</sup>:



常用的加氢转化催化剂有 Co-Mo 系、Ni-Mo 系和 Ni-Co-Mo 系等,其中以负载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的 Co-Mo 系催化剂最为常用。Ni-Mo 系和 Ni-Co-Mo 系适用于加氢气源中碳氧化物含量较高以及烯烃含量较高时的加氢转化过程,在石油炼制中应用较为广泛。Fe-Mo 系适用于 CO 体积分数小于 8%、烯烃体积分数小于 5% 的焦炉气中有机硫的加氢转化过程<sup>[9]</sup>。

一般的 Co-Mo 催化剂含 Co 的质量分数为 3%; MoO<sub>3</sub> 的质量分数为 12%; 覆盖在催化剂表面层,Co 在 Mo 层的外面<sup>[2]</sup>。催化剂的活性与粒度、比表面积、孔径、孔容等结构参数有关,在 Co-Mo 催化剂的作用下,COS 的加氢转化过程系内扩散控制,当反应条件一定时,孔径大、粒度小的催化剂有利于消除内扩散影响,提高加氢脱硫率<sup>[8]</sup>。

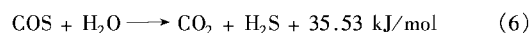
提高催化剂的活性,要选择合适的操作条件。为了加快反应速度,选用较高的操作温度,通常为 280~400℃。提高压力不但有利于反应物向生成物方向进行,也可增大反应速度,通常的操作压力为

3.5~4.0 MPa。由于加氢转化过程系内扩散控制,实际操作过程中的空速不能太大,以保证 COS 进入催化剂的内表面,提高催化剂的利用率,但空速也不能太低,否则会降低设备生产能力,在保证脱硫效率的前提下,尽可能采用高的空速。

加氢转化法的优点是转化率高,如可以使石油裂化气中的 COS 体积分数从 10<sup>-3</sup> 降低到 4×10<sup>-8</sup>,但 Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂价格高,需要在较高操作温度下将 COS 转化成 H<sub>2</sub>S,再由高温 ZnO 脱除,易带来流程上的“冷热病”,并且存在一定的副反应。

## 3 固体催化剂催化的水解转化法

根据方程式(6),在催化剂作用下将 COS 水解转化成容易脱除的 H<sub>2</sub>S,比加氢转化技术具有更多的优越性,如反应温度低,不消耗氢源,副反应少。因此,COS 水解技术成为目前一个十分活跃的研究领域。国外从 20 世纪 60 年代开始研究 COS 水解催化剂,我国也在 70 年代后期开始着手开发。研究主要集中于 2 个相互促进的方面:一方面是水解催化剂的研究与开发;另一方面是反应动力学和反应机理的研究。研究反应动力学和反应机理,不仅给反应器的设计提供理论依据,而且有助于人们研制出活性高、性能好的水解催化剂<sup>[10]</sup>。



### 3.1 催化剂的研制

COS 水解技术的关键在于催化剂的研制,COS 水解所用的固体催化剂主要有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基、TiO<sub>2</sub> 基及其混合物,并浸渍一定量碱金属、碱土金属以及过渡金属等。虽然文献中提出了许多催化剂的改进配方,但目前工业应用中还是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基催化剂为主。但是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性仅能维持 2 h,而且随反应温度的升高和氧浓度的增大急剧下降。如何提高和保持催化剂的活性是研究者面临的主要课题<sup>[2,11]</sup>。

催化剂的活性和寿命不仅与催化剂的成分、分散性、孔径分布等有关,而且受反应物组成、反应温度等操作条件的影响。研究发现,COS 水解反应速度随催化剂碱性的增加而增大,催化剂活性的增加与所浸渍的离子种类和数量有关。原料气中的 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、水蒸气等会与 COS 在催化剂表面的 Brønsted 碱性中心竞争吸附,阻止 COS 的吸附与水解;另一方面,SO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 共存时会导致催化剂的硫酸盐化,毒害催化剂的碱性中心,降低活性<sup>[2]</sup>。

提高催化剂性能的另一条途径是开发非 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基的催化剂材料,该方向也有很大的发展空间。如

TiO<sub>2</sub> 基催化剂的反应机理在低温下与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基催化剂相似,但前者活性高、抗毒能力强。ZrO<sub>2</sub> 基催化剂的活性高于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>。文献[12-13]报道了一种新型的稀土氧硫化物作为 COS 的水解催化剂,用 X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)研究表明,它具有良好的抗氧化性能,可能由于其与传统的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对氧具有不同的吸附性能所致。高志华等<sup>[14]</sup>利用均相沉淀法、氨水滴定法制备出纳米 α-FeOOH 催化剂,此催化剂在低温、大空速下具有高的活性,可以催化水解 COS,又可以吸附 H<sub>2</sub>S,为一段法同时脱除 COS 和 H<sub>2</sub>S 提供了新思路。

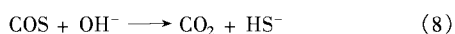
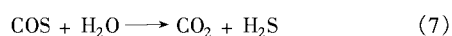
### 3.2 反应机理和反应动力学的研究

许多研究者报道过 COS 的水解机理,但结果并不一致,主要原因在于所用催化剂和反应条件各不相同,精确说明反应路径是比较困难的,可以概括为 3 个方面的研究,即催化剂表面的碱性中心是反应的活性中心;COS 与水蒸气的反应途径是它与预先吸附的水发生反应;COS 的吸附行为和模型<sup>[2]</sup>。

多数研究表明,水解反应对 COS 是一级,对水蒸气是零级,但过量的水蒸气将打破这样的反应规律,并因催化剂和操作温度而异。梁美生等<sup>[10]</sup>在低温、高水汽比和低 COS 含量的条件下,研究了 COS 催化水解反应的本征动力学。结果表明,COS 水解对 COS 的反应级数是 1,而对 H<sub>2</sub>O 的反应级数则约为 -0.5,即 COS 浓度较低时,水的存在阻碍了反应的进行。

## 4 液态催化剂催化下的水解转化法

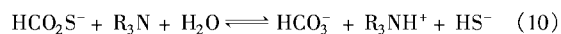
COS 液态水解反应的研究始于 20 世纪 50 年代,作为粘胶纤维熟化过程中的二级反应和用于工业产品与废气中 COS 的脱除方法。水解反应受 pH 值的影响,文献[15]报道了在 pH = 4 ~ 10 范围内的水解过程,水解机理如式(7)和式(8)所示,在强酸性条件下以式(7)为主,是单分子反应机理;在强碱性条件下以式(8)为主,反应过程中经过单硫代碳酸盐中间物。水解速度在碱性条件下比在酸性条件下快 1 个数量级。



增加 OH<sup>-</sup> 的浓度,能够加快水解反应,石油裂解气和合成气常用 NaOH 水溶液洗涤法作为 COS 的脱除手段,研究发现 COS 在 NaOH 水溶液中的水解属于一级不可逆的快速反应,对 NaOH 是零级,NaOH 起到催化剂的作用<sup>[16]</sup>。

针对 COS 在水溶液中溶解度小的特点,Chaudhuri 等<sup>[17]</sup>提出了 2 种强化吸收的策略,一种方法是在水溶液中加入一定量的甲苯制成乳状液,当甲苯的体积分数达到 20% 时,COS 吸收的增强因子达到 2.5;另一种方法是用质量分数为 50% 的异丙醇与水的混合体系,增强因子达到 4,作者认为强化吸收的主要原因在于增大了 COS 的溶解度。

使用碱洗会带来设备腐蚀,副产物难以处理的问题,促使人们寻找新的体系。Little 等<sup>[18-19]</sup>用强力搅拌的间歇反应器研究了 COS 与各种三烷基胺水溶液的反应,提出了两步反应机理解释这些胺的类似碱催化的作用,见式(9)和式(10)。



其中第二步(10)是速度控制步骤,反应速度常数与温度和胺的碱性有关。

Ernst 等<sup>[20]</sup>研究了 COS 在不同分子结构三胺类催化下的水解动力学,对溶解的 COS 是一级反应,胺的碱性和位阻效应对水解均有影响。没有位阻的 1,4-二氮-二环[2.2.2.]辛烷即 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane(DABCO)的活性是与其碱性相当的二甲基哌啶活性的 6 倍,位阻效应大的三乙醇胺的活性比与其碱性相当的二甲基咪唑的活性低 2 个数量级。文献[21]提到 50 ~ 90℃ 下,吗啉哌和过吡啶及其衍生物能够迅速水解 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 存在下的 COS。

水的含量对 COS 的水解也有影响,液化石油气中的 COS 虽没有腐蚀性,但若大量水解产生 H<sub>2</sub>S,就会导致产品铜片腐蚀不合格。Andersen 等<sup>[22]</sup>研究了烃中 COS 与微量水的反应,发现烃的存在使水解速度下降 5 个数量级,烃分子质量越大,阻碍作用越显著,如果没有大量的水、碱性催化剂和高温条件存在,单纯的 COS 水解不会对液化石油气工业带来产品不合格问题。

## 5 其他技术

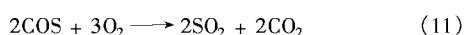
### 5.1 DDS 脱硫技术

DDS 脱硫技术是使用络合铁并结合生化过程的生化湿法脱硫技术<sup>[23-24]</sup>,该技术的脱硫液是在碱性水溶液中配入 DDS 催化剂、多环酚类物质、活性碳酸亚铁以及好氧菌芽孢和/或好氧菌而构成的。DDS 催化剂是一种铁的络合物,由天然植物提取物经过半合成而得到,它具有较强的载氧能力,在碱性溶液中不易降解,稳定性高。DDS 脱硫技术已经成功应用于几十家化工厂的变换气和半水煤气的脱硫

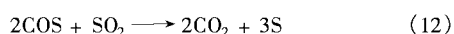
装置,可以将气体中  $\text{H}_2\text{S}$  的质量浓度降至  $1 \text{ mg/m}^3$ ,同时可将 COS 在内的有机硫化物的质量浓度降至  $5 \text{ mg/m}^3$  以下,取得了良好的经济效益和社会效益。工业应用表明,该技术的特点是溶液组成稳定,操作弹性大,净化度高,综合运行成本低。

## 5.2 氧化法

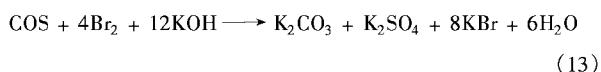
COS 可以燃烧氧化成  $\text{SO}_2$ ,有些 Claus 脱硫装置利用这个反应:



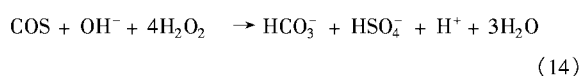
在高温条件下,过量的  $\text{SO}_2$  把 COS 氧化成  $\text{CO}_2$  与单质硫<sup>[7]</sup>:



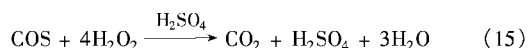
在碱性溶液中,溴容易把 COS 氧化成硫酸盐:



文献[25]提出在强碱性溶液中用  $\text{H}_2\text{O}_2$  把 COS 氧化成硫酸盐的方法,实际上把 COS 的水解与水解产物  $\text{SH}^-$  的氧化结合起来,总反应(14)受 COS 水解速度的控制:



Dalleska 等<sup>[26]</sup>研究了在强酸溶液中用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 COS 的速度和机理,反应对 COS 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  均为一级,但氧化反应速度比在碱性溶液中的慢。文献报道在浓硫酸中,钨能催化 COS 的氧化反应<sup>[7]</sup>。



用  $\text{Fe}(\text{III})$ -乙二胺四乙酸(EDTA)或金属酞菁钴吸收 COS, COS 先被水解成  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HS}^-$  再被氧化成 S, 决定吸收速度的因素在于溶液对 COS 的溶解度和水解性能<sup>[27-28]</sup>。

还有一些其他的方法,如致力于提高 ZnO 对 COS 转化能力的 ZnO 精脱硫过程<sup>[29]</sup>;针对液化石油气所含硫化物的结构特点,开发液相条件下对 COS、硫醇有极强转化吸收能力的精脱硫剂;在炼油厂用分子筛或者分子筛与活性氧化铝、硅胶、活性炭等搭配使用,同时脱除微量的水、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫醇及 COS。

## 6 结语

COS 常常与其他硫化物同时存在于各种气体中,含量和组成也各不相同,根据其所在气体的性质、用途及下游工艺对脱硫效率的要求,综合考虑技术可行性和经济合理性,选择适宜的脱除方法。对天然气和炼油厂中应用较广的胺法吸收工艺,关键是开发出系列化和优化的复合体系,提高 COS 的脱

除率;水解转化法的关键是研制出性能优良的催化剂,尤其是液态水解催化剂的研制,水解转化法在节能方面很有潜力。

## 参考文献

- [1] 张菊,丁云杰,郑小明,等.[J].现代化工,1994,14(6):21-23.
- [2] Rhodes C, Riddel S A, West J, et al. [J]. Catalysis Today, 2000, 59(3-4):443-464.
- [3] 常宏岗,王荫,石丹.[J].石油与天然气化工,2002,31(创刊30年专辑):33-36.
- [4] 陆建刚.[J].齐鲁石油化工,2002,30(1):48-52.
- [5] 许辉宗.[J].广州化工,2001,29(3):22-23.
- [6] Lee S C, Snodgrass M J, Park M K, et al. [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(11):2352-2357.
- [7] Ferm R J. [J]. Chem Rev, 1957, 57(4):621-640.
- [8] 邹兰,陈聚良.[J].郑州工业大学学报,19(增刊):21-24.
- [9] 杜彩霞.[J].工业催化,2003,11(9):13-17.
- [10] 梁美生,李春虎,郭汉贤,等.[J].催化学报,2002,23(4):357-362.
- [11] Svoronos P D N, Bruno T J. [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(22):5321-5336.
- [12] 肖忠斌,张益群,马建新,等.[J].复旦学报(自然科学版),2003,42(3):372-375.
- [13] 张益群,肖忠斌,马建新,等.[J].复旦学报(自然科学版),2003,42(3):379-381.
- [14] 高志华,阴丽华,李春虎,等.[J].燃料化学学报,2003,31(3):249-253.
- [15] Elliott S, Lu E, Rowland F S. [J]. Environ Sci Technol, 1989, 23(4):458-461.
- [16] 刘润静,李小云.[J].河北轻化工学院学报,1997,18(1):49-52.
- [17] Chaudhuri S K, Sharma M M. [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(6):870-873.
- [18] Littell R J, Versteeg G F, Van Swaaij W P M. [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(5):1262-1269.
- [19] Littell R J, Versteeg G F, Van Swaaij W P M. [J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(5):1269-1274.
- [20] Ernst W R, Chen M S K. [J]. AIChE J, 1988, 34(1):158-162.
- [21] 王辉,谈世韶,郭汉贤.[J].煤化工,1991,(3):28-34.
- [22] Andersen W C, Bruno T J. [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(5):963-974.
- [23] 魏雄辉.生化铁-碱溶液催化法气体脱硫方法[P].CN 1398659A, 2003-02-26.
- [24] 魏雄辉,刘新起,王祥云,等.[J].煤气与热力,2002,22(1):3-7.
- [25] Adewuyi Y G, Carmichael G R. [J]. Environ Sci Technol, 1987, 21(2):170-177.
- [26] Dalleska N F, Colussi A J, Hyldahl A M, et al. [J]. J Phys Chem A, 2000, 104(6):10794-10796.
- [27] 朱建华,方文骥.[J].化工学报,1990,41(4):515-518.
- [28] 奚强,刘畅坤,赵春芳,等.[J].石油学报(石油加工),1998,14(2):97-99.
- [29] Sasaoka K. [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(7):2389-2394. ■