

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036848

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.28

(51) Int. Cl. *B01D 53/14* (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890823

(22) Дата подачи заявки
2016.09.07

(54) ЦИКЛИЧЕСКИЙ АМИН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

(31) 15187385.8

(56) DE-A1-102005043142
WO-A1-2013167367
US-A1-2013118350

(32) 2015.09.29

(33) EP

(43) 2018.10.31

(86) PCT/EP2016/071073

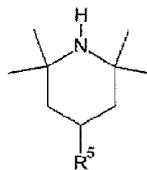
(87) WO 2017/055040 2017.04.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Инграм Томас, Зидер Георг, Катц
Торстен, Форберг Геральд, Нотц
Ральф (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается способа селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды, при котором поток текучей среды объединяют в абсорбере с абсорбентом, который содержит амин формулы (I)



(I),

где R⁵ выбран из NR⁶R⁷ и OR¹⁰; R⁶ выбран из водорода, C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила, R⁷ выбран из C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила и R¹⁰ выбран из водорода, C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила; причем получают очищенный поток текучей среды и насыщенный абсорбент; причем

$$\frac{\frac{\text{мол}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мол}(\text{CO}_2)} \text{ в насыщенном абсорбенте в кубе абсорбера}}{\frac{\text{мол}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мол}(\text{CO}_2)} \text{ в потоке текучей среды}} > 1.$$

Также настоящее изобретение касается применения указанного амина формулы (I) для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды и абсорбента для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород.

B1

036848

036848

B1

Настоящее изобретение касается способа селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды с использованием абсорбента, содержащего определенные амины, применения указанных аминов для селективного удаления сероводорода, а также абсорбента для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород.

Удаление кислых газов, как, например, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов из потоков текучей среды, такой как природный газ, газ, полученный при переработке нефти, или синтез-газ, имеет значение по разным причинам. Содержание сернистых соединений природного газа необходимо уменьшить с помощью подходящих мероприятий по предварительной обработке непосредственно в источнике природного газа, так как сернистые соединения часто образуют в воде, принесенной природным газом, кислоты, которые оказывают коррозионное действие. Поэтому для транспортировки природного газа в магистральном газопроводе или для дальнейшей переработки в установке для сжижения природного газа (СПГ, англ. LNG = liquefied natural gas) необходимо соблюдать заданное предельное значение серосодержащих примесей. Кроме того, большинство сернистых соединений уже при незначительных концентрациях имеют неприятный запах и являются токсичными.

Кроме того, необходимо удалять диоксид углерода природного газа, так как большая концентрация CO_2 во время использования в качестве подаваемого газа уменьшает теплоту сгорания газа. Кроме того, CO_2 в соединении с влажностью, которая часто попадает в потоки текучей среды, может приводить к коррозии трубопроводов и оборудования. Понижаемая концентрация CO_2 также является нежелательной, так как из-за этого теплота сгорания газа может быть слишком высокой. Обычно концентрации CO_2 подаваемого газа составляют 1,5-3,5 об.%.

Для удаления кислот применяют промывание водными растворами неорганических или органических оснований. Во время растворения кислотных газов в абсорбенте с основаниями образуются ионы. Абсорбент может восстанавливаться при снижении давления и/или отгонке легких фракций, причем виды ионов опять реагируют в кислотные газы и/или уходят с помощью пара. После процесса восстановления абсорбент снова можно использовать.

Способ, в котором все кислые газы, в частности CO_2 и H_2S , удаляют в большом количестве, называют "полная абсорбция". В определенных случаях напротив может быть желательно предпочтительно абсорбировать H_2S перед CO_2 , например, чтобы сохранить соотношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, оптимизирующее теплоту сгорания, для присоединенного устройства Клауса. В этом случае речь идет о "селективном промывании". Неблагоприятное соотношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ может нанести вред мощности и эффективности устройства Клауса из-за образования COS/CS_2 и коксования катализатора Клауса или из-за слишком низкой теплоты сгорания.

Селективное удаление сероводорода часто находит применение в потоках текучей среды с низким парциальным давлением кислого газа, как, например, в хвостовом газе или при обогащении кислых газов (Acid Gas Enrichment, AGE), например, для насыщения H_2S перед процессом Клауса.

Также во время очистки природного газа (обработки природного газа, англ. Natural Gas Treatment) для магистрального газопровода может быть желательно селективное удаление H_2S по отношению к CO_2 . Во многих случаях при очистке природного газа стремятся к одновременному удалению H_2S и CO_2 , причем необходимо соблюдать указанное предельное значение H_2S , но полное удаление CO_2 не требуется. Типичная для газа из газопровода спецификация требует удаления кислых газов примерно до 1,5-3,5 об.% CO_2 и меньше чем 4 об. ч./млн H_2S . В этих случаях нежелательной является максимальная селективность H_2S .

Сильно стерически затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ), и третичные амины, такие как метилдиэтаноламин (МДЕА), имеют кинетическую селективность для H_2S по отношению к CO_2 . Эти амины не реагируют непосредственно с CO_2 ; напротив, CO_2 во время медленной реакции с амином и водой превращается в бикарбонат, в противоположность этому H_2S сразу же реагирует в растворах аминов. Поэтому такие амины особенно подходят для селективного удаления H_2S из газовых смесей, которые содержат CO_2 и H_2S .

На практике особенно широко распространены абсорбенты на основе МДЕА. Селективность в отношении абсорбента H_2S зависит от парциального давления и загрузки кислотного газа. При низком давлении кислотного газа МДЕА показывает, например, по сравнению с ТВАЕЕ, ухудшенную селективность в отношении H_2S .

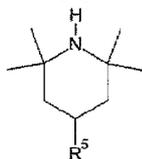
В абсорбционной очистке газов также используют циклические вторичные амины, такие как, например, производные пиперидина. WO 2012/062830 A1, WO 2013/167367 A1, WO 2010/089257 A1, WO 2012/168094 A1, WO 2012/168095 A1 и WO 2012/168067 A1 описывают водные абсорбенты, содержащие производные пиперидина, для абсорбции кислотных газов из газовой смеси. Селективное удаление сероводорода не обсуждается.

US 2014/0079613 A1 описывает водный абсорбент, содержащий циклический амин, содержащий только третичные аминогруппы, и циклический амин, содержащий по меньшей мере одну стерически незатрудненную аминогруппу, для абсорбции кислотных газов из газовой смеси. DE 102005043142 A1 описывает водный абсорбент, содержащий один полиамин по меньшей мере с двумя первичными, вто-

ричными или третичными аминогруппами и один алифатический или циклоалифатический амин. Эти этапы также не описывают селективное удаление H_2S .

Задачей изобретения является получение дополнительных аминов, абсорбента и способа для селективного удаления сероводорода и диоксида углерода из потока текучей среды. Абсорбенты на основе аминов должны иметь высокую селективность, высокую пропускную способность и хорошую восстанавливаемость.

В первом аспекте изобретение касается способа селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды, при котором поток текучей среды объединяют в абсорбере с абсорбентом, который содержит амин формулы (I)



(I),

где R^5 выбран из NR^6R^7 и OR^{10} ;

R^6 выбран из водорода, C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила,

R^7 выбран из C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила и

R^{10} выбран из водорода, C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила;

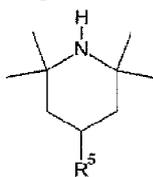
причем получают очищенный поток текучей среды и насыщенный абсорбент; причем

$$\frac{\frac{\text{мол}(H_2S)}{\text{мол}(CO_2)} \text{ в насыщенном абсорбенте в кубе абсорбера}}{\frac{\text{мол}(H_2S)}{\text{мол}(CO_2)} \text{ в потоке текучей среды}} > 1.$$

Предпочтительно R^5 означает NR^6R^7 ; R^6 означает C_1 - C_5 -алкил и R^7 означает C_1 - C_5 -алкил.

Предпочтительно амин формулы (I) выбран из 4-(N,N-диметиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина и 4-(N,N-диэтиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

В другом аспекте изобретение касается применения амина формулы (I)



(I),

где R^5 выбран из NR^6R^7 и OR^{10} ;

R^6 выбран из водорода, C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила,

R^7 выбран из C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила и

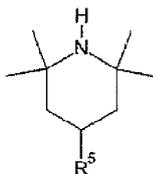
R^{10} выбран из водорода, C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила;

для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды посредством объединения в абсорбере потока текучей среды с абсорбентом, содержащим амин формулы (I), причем

$$\frac{\frac{\text{мол}(H_2S)}{\text{мол}(CO_2)} \text{ в насыщенном абсорбенте в кубе абсорбера}}{\frac{\text{мол}(H_2S)}{\text{мол}(CO_2)} \text{ в потоке текучей среды}} > 1.$$

Кроме того, в следующем аспекте изобретение касается абсорбента для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород, содержащий:

а) амин формулы (Ia)



(Ia),

где R^5 означает OR^{10} ;

R^{10} означает водород, C_1 - C_5 -алкил и C_2 - C_5 -гидроксиалкил; и

б) третичный амин и/или сильно стерически затрудненный амин, под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, находящийся в непосредственной близости от первичного

или вторичного атома азота.

Предпочтительно амин а) означает 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

Предпочтительно амин б) выбран из метилдиэтанолamina (MDEA) и 2-(2-трет-бутил-аминоэтокси)этанола (ТВАЕЕ).

Если не указано другого, то данное выполнение относится к применению согласно изобретению, абсорбенту согласно изобретению, способу согласно изобретению и амину согласно изобретению.

C₁-C₅-алкил предпочтительно означает метил или этил; C₂-C₅-гидроксиалкил предпочтительно означает 2-гидроксиэтил; C₃-C₅-алкил, который с помощью вторичного или третичного атома углерода связан с атомом азота, предпочтительно означает изопропил (2-пропил) или трет-бутил (2-метил-2-пропил).

Амины формулы (I) имеют высокую термическую и химическую стабильность. Заместитель R⁵ влияет как на масштаб селективности H₂S, так и на растворимость в воде. Так, с помощью подходящего выбора заместителя R⁵ для соответствующей цели разделения можно выбрать оптимальный абсорбент для удаления сероводорода из потока текущей среды.

Амины общей формулы (I) означают соединения, которые содержат стерически затрудненные вторичные аминогруппы и, при необходимости, одну или несколько третичных аминогрупп и/или другие стерически затрудненные вторичные аминогруппы. Такие соединения могут депротонировать сероводород и образовывать ионные продукты. Соединения реагируют не напрямую с CO₂, а именно во время длительного перепротонирования в присутствии донора протонов, такого как вода. Благодаря этому достигают кинетической селективности удаления H₂S по отношению к CO₂.

Вторичный кольцевой атом азота формулы (I) из-за остатков на соседних атомах углерода является стерически затрудненным. Если амин содержит вторичные аминогруппы, то из-за их заместителей они являются стерически затрудненными. Под стерическим затруднением вторичной аминогруппы понимают присутствие по меньшей мере одного ациклического вторичного или третичного атома углерода в непосредственном соседстве с атомом азота аминогруппы.

Под вторичным атомом углерода понимают атом углерода, который кроме связи со стерически затрудненной позицией имеет две связи углерод-углерод. Под третичным атомом углерода понимают атом углерода, который кроме связи со стерически затрудненной позицией имеет три связи углерод-углерод. Под вторичным амином понимают соединение с атомом азота, который замещен двумя отличными от водорода органическими остатками.

В одном варианте осуществления R⁵ означает NR⁶R⁷; причем R⁶ выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, и R⁷ означает C₁-C₃-алкил при условии, что если R⁶ означает водород, R⁷ означает C₃-C₅-алкил, который с помощью вторичного или третичного атома углерода связан с атомом азота. Представителями, например, являются

4-(N,N-диметиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(N,N-диэтиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(N,N-ди-(3'-гидроксипропил)амино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(N,N-ди-(4'-гидроксибутил)амино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(3'-(N,N-диметиламино)пропокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(4'-(N,N-диметиламино)бутокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-изопропиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(трет-бутиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(2-(изопропиламино)этокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(2-(трет-бутиламино)этокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и
 4-(ди-(2-гидроксиэтил)амино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

В одном варианте осуществления R⁵ означает OR¹⁰.

Представителями, например, являются

4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТAAol),
 4-этокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-пропокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(2'-гидроксиэтокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин,
 4-(3'-гидроксипропокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и
 4-(4'-гидроксибутокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

Наиболее предпочтительными являются 4-(N,N-диметиламин)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (DATP), 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТAAol), 4-(трет-бутиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 4-(2-(трет-бутиламино)этокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и 4-(ди-(2-гидроксиэтил)амино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин.

Амины формулы (I), в общем, по меньшей мере на 5 мас.%, особенно предпочтительно по меньшей мере на 10 мас.% и весьма предпочтительно по меньшей мере на 15 мас.% растворимы в воде.

Амины общей формулы (I) показывают сильную температурную зависимость рK_s-значения. Следствием этого является то, что при относительно более низких температурах, которые присутствуют на

этапе абсорбции, более высокое значение pK_s способствует эффективной абсорбции кислого газа, в то время как при относительно более высоких температурах, которые присутствуют на этапе десорбции, более низкое значение pK_s поддерживает высвобождение абсорбируемого кислого газа. Ожидается, что большая разница в значении pK_s амина общей формулы (I) между температурами абсорбции и десорбции обуславливает более низкую энергию регенерации.

Значения pK_s определяют подходящим способом в водном растворе с концентрацией аминов 0,01-0,05 моль/кг при названной температуре с помощью определения значения pH на точке полуэквивалентности, как, например, показано в примерах выполнения.

В одном варианте осуществления применяют амин формулы (I) в комбинации с третичным амином и/или сильно стерически затрудненным амином, или абсорбент кроме амина формулы (I) содержит один третичный амин или сильно стерически затрудненный амин. Третичный амин или сильно стерически затрудненный амин отличается от амина формулы (I). Под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, находящийся в непосредственной близости от первичного или вторичного атома азота.

В общем, концентрация амина (I) в водном растворе составляет 10-60 мас.%, предпочтительно 20-50 мас.%, особенно предпочтительно 30-50 мас.%. Если абсорбент кроме амина формулы (I) содержит один амин, отличный от амина формулы (I), то общая концентрация амина в водном растворе предпочтительно составляет 10-60 мас.%, особенно предпочтительно 20-50 мас.%, весьма предпочтительно 30-50 мас.%.

Молярное отношение амина общей формулы (I) к амину, отличному от амина формулы (I), предпочтительно составляет 0,05-1,0, особенно предпочтительно 0,1-0,9.

К подходящим третичным аминам, отличным от аминов общей формулы (I), в частности, относят:

1) третичные алканоламины, такие как бис(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтаноламин, MDEA), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтаноламин, TEA), трибутаноламин, 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэтаноламин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтаноламин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол (N,N-диметилпропаноламин), 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N-бис(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропаноламин, MDIPA);

2) третичные аминоэфиры, такие как 3-метоксипропилдиметиламин;

3) третичные полиамины, например бис-третичные диамины, такие как N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N-диэтил-N',N'-диметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин (TMPDA), N,N,N',N'-тетраэтил-1,3-пропандиамин (TEPDA), N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександиамин, N,N-диметил-N',N'-диэтилэтилендиамин (DMDEEDA), 1-диметиламино-2-диметиламиноэтоксизтан (бис[2-(диметиламино)этил]эфир), 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (TEDA), тетраметил-1,6-гександиамин;

и их смеси.

Третичные алканоламины, т.е. амины по меньшей мере с одной связанной с атомом азота гидроксильной группой, в общем, являются предпочтительными.

Особенно предпочтительным является метилдиэтаноламин (MDEA).

К разным подходящим сильно стерически затрудненным аминам, отличающимся от аминов общей формулы (I) (т.е. аминам, которые имеют один третичный атом углерода в непосредственной близости от первичного или вторичного атома азота), в частности, относят:

1) сильно стерически затрудненные вторичные алканоамины, как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ), 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-амиламиноэтокси)этанол, 2-(2-(1-метил-1-этилпропиламино)этокси)этанол, 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-трет-бутиламино-1-пропанол, 3-трет-бутиламино-1-пропанол, 3-трет-бутиламино-1-бутанол и 3-аза-2,2-диметил-1,6-гександиол;

2) сильно стерически затрудненные первичные алканоамины, такие как 2-амино-2-метилпропанол (2-AMP); 2-амино-2-этилпропанол и 2-амино-2-пропилпропанол;

3) сильно стерически затрудненные аминоэфиры, такие как 1,2-бис-(трет-бутиламиноэтокси)этан, бис-(трет-бутиламиноэтил)эфир;

и их смеси.

Сильно стерически затрудненные вторичные алканоамины, в общем, являются предпочтительными.

Особенно предпочтительным является 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ).

Предпочтительно абсорбент может содержать стерически незатрудненный первичный амин или стерически незатрудненный вторичный амин. Соединения этого вида действуют как сильные активаторы CO_2 -абсорбции. Из-за этого может теряться H_2S -селективность абсорбента.

Под стерически незатрудненными первичными аминами понимают соединения, которые имеют первичные аминогруппы, с которыми связаны только атомы водорода или первичные или вторичные атомы углерода. Под стерически незатрудненными вторичными аминами понимают соединения, которые имеют вторичные аминогруппы, с которыми связаны только атомы водорода или первичные атомы углерода.

В предпочтительном варианте осуществления абсорбент является водным раствором.

В одном варианте осуществления абсорбент содержит по меньшей мере один органический раство-

ритель. Желательно ограничивать содержание воды абсорбента, например, максимально до 40 мас.%, или максимально до 30 мас.%, или максимально до 20 мас.%, или максимально до 10 мас.%, или максимально до 5 мас.% относительно массы абсорбента.

Органический растворитель предпочтительно выбран из C₄-C₁₀-спиртов, таких как н-бутанол, н-пентанол и н-гексанол; кетонов, таких как циклогексанон; сложных эфиров, таких как этиловый эфир уксусной кислоты и бутиловый эфир уксусной кислоты; лактонов, таких как γ -бутиролактон, δ -валеролактон и ϵ -капролактон; амидов, таких как третичные амиды карбоновых кислот, например N,N-диметилформамид или N-формилморфолин и N-ацетилморфолин; лактамов, таких как γ -бутиролактам, δ -валеролактам и ϵ -капролактам и N-метил-2-пирролидон (NMP); сульфонон, таких как сульфофан; сульфоксидов, таких как диметилсульфоксид (DMSO); диолов, например гликолей, таких как этиленгликоль (EG) и пропиленгликоль; полиалкиленгликолей, таких как диэтиленгликоль (DEG) и триэтиленгликоль (TEG); ди- или моно-(C₁₋₄-алкилэтилен)гликолей, таких как этиленгликольдиметиловый эфир; ди- или моно-(C₁₋₄-алкилэфир)полиалкиленгликолей, таких как диэтиленгликольдиметиловый эфир, дипропиленгликольмонометиловый эфир и триэтиленгликольдиметиловый эфир; тиоалканоленов, таких как этилендитиоэтанол, тиодиэтиленгликоль (тиодигликоль, TDG) и метилтиоэтанол; и их смесей.

Особенно предпочтительно органический растворитель выбран из сульфонон, диолов, ди- или моно-(C₁₋₄-алкилэфиров)полиалкиленгликолей и полиалкиленгликолей. Весьма предпочтительно органический растворитель выбран из сульфонон. Предпочтительным органическим растворителем является сульфофан.

В одном варианте осуществления изобретения амин формулы (I) применяют в комбинации с кислотой со значением pK_s ниже 6, в частности ниже 5, или абсорбент содержит, по меньшей мере, кислоту со значением pK_s ниже 6, особенно предпочтительно ниже 5. У кислот с несколькими степенями диссоциации и, следовательно, несколькими значениями pK_s это требование выполняют в том случае, если одно из значений pK_s лежит в указанных пределах. Кислота подходящим способом выбрана из протонных кислот (кислот Бренстеда).

Кислоту предпочтительно применяют в количестве, при котором измеренное при 120°C значение pH водного раствора составляет 7,9-8,8, предпочтительно 8,0-8,8, особенно предпочтительно 8,0-8,5, весьма предпочтительно 8,0-8,2.

Между кислотой и амином общей формулы (I) образуется равновесие протонирования. Состояние равновесия зависит от температуры, и равновесие при повышенных температурах смещается к свободному иону аксония и/или аминной соли с более низкой протонирующей энтальпией. Ожидается, что большая разница в значении pK_s амина общей формулы (I) между температурами абсорбции и десорбции обуславливает вместе с установлением значения pH с помощью добавления кислоты наиболее низкую энергию регенерации.

Кислота выбрана из органических и неорганических кислот.

Подходящие органические кислоты включают, например, фосфоновые, сульфоновые, карбоновые кислоты и аминокислоты. В определенных вариантах осуществления кислота является многоосновной кислотой.

Подходящими кислотами, например, являются минеральные кислоты, такие как соляная, серная, амидосерная, фосфорная кислота, парциальные сложные эфиры фосфорной кислоты, например моно- и диалкил- и -арилфосфаты, такие как тридецилфосфат, дибутилфосфат, дифенилфосфат и бис-(2-этилгексил)фосфат; борная кислота;

карбоновые кислоты, например насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты, такие как муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая, изовалериановая, триметилуксусная, капроновая, n-гептановая, каприловая, 2-этилгексановая, пеларгоновая, неодакановая, ундекановая, лауриновая, тридекановая, миристиновая, пентадекановая, пальмитиновая, "маргариновая", стеариновая, изостеариновая, арахиновая, бегеновая кислоты;

насыщенные алифатические поликарбоновые кислоты, такие как щавелевая, малоновая, янтарная, глутановая, адипиновая, пимелиновая, пробковая, азелаиновая, себациновая кислоты, додекановая дикислота;

циклоалифатические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как циклогексанкарбоновая, гексагидрофталевая, тетрагидрофталевая кислота, смоляные, нафтенческие кислоты;

алифатические гидроксикарбоновые кислоты, такие как гликолевая, молочная, миндальная, гидроксимасляная, винная, яблочная, лимонная кислоты;

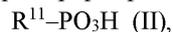
галогенированные алифатические карбоновые кислоты, такие как трихлоруксусная или 2-хлорпропионовая кислота;

ароматические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как бензойная, салициловая, галловые кислоты, толиловые кислоты изомеров положения, метоксибензойные, хлорбензойные, нитробензойные кислоты, фталевая, терефталевая, изофталевая кислоты;

технические смеси карбоновых кислот, таких как, например, версатиковые кислоты;

сульфокислоты, такие как метилсульфокислота, бутилсульфокислота, 3-гидроксипропилсульфокислота, сульфоксусная кислота, бензолсульфокислота, р-толуолсульфокислота, р-ксилолсульфокислота, 4-додецилбензолсульфокислота, 1-нафталинсульфокислота, динонилнафталинсульфокислота и динонилнафталин-дисульфокислота, трифторметил- или нафталин-н-бутилсульфокислота, камфорная сульфокислота, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфокислота (HEPES);

органические фосфоновые кислоты, например фосфоновые кислоты формулы (II)



где R^{11} означает C_1-C_{18} -алкил, который, при необходимости, замещен до четырех заместителей, которые независимо выбраны из карбокси, карбоксамидо, гидроксидо и аминодо.

К ним относятся

алкилфосфоновые кислоты, такие как метилфосфоновая, пропилфосфоновая, 2-метилпропилфосфоновая, трет-бутилфосфоновая, н-бутилфосфоновая, 2,3-диметилбутилфосфоновая, октилфосфоновая кислота;

гидроксиалкилфосфоновые кислоты, такие как гидроксиметилфосфоновая, 1-гидроксиэтилфосфоновая, 2-гидроксиэтилфосфоновая;

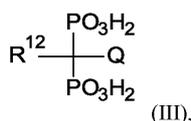
арилфосфоновые кислоты, такие как фенилфосфоновая, толилфосфоновая, ксиллилфосфоновая;

аминоалкилфосфоновые кислоты, такие как аминометилфосфоновая, 1-аминоэтилфосфоновая, 1-диметиламиноэтилфосфоновая, 2-аминоэтилфосфоновая, 2-(N-мертиламино)этилфосфоновая, 3-аминопропилфосфоновая, 2-аминопропилфосфоновая, 1-аминопропилфосфоновая, 1-аминопропил-2-хлорпропилфосфоновая, 2-аминобутилфосфоновая, 3-аминобутилфосфоновая, 1-аминобутилфосфоновая, 4-аминобутилфосфоновая, 2-аминопентилфосфоновая, 5-аминопентилфосфоновая, 2-аминогексилфосфоновая, 5-аминогексилфосфоновая, 2-аминооктилфосфоновая, 1-аминооктилфосфоновая, 1-аминобутилфосфоновая кислоты;

амидоалкилфосфоновые кислоты, такие как 3-гидроксиметиламино-3-оксипропилфосфоновая кислота; и

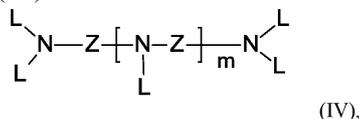
фосфонокарбоновые кислоты, такие как 2-гидроксифосфоноуксусная кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (III)



где R^{12} означает H или C_1-C_6 -алкил, Q означает H, OH или TL_2 и T означает H или $CH_2PO_3H_2$, как 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (IV)



где Z означает C_2-C_6 -алкилен, циклоалкандиол, фенилен или C_2-C_6 -алкилен, который разрывается циклоалкандиолом или фениленом, L означает $CH_2PO_3H_2$ и m означает 0-4, как этилендиамин-тетра(метиленфосфоновую кислоту), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновую кислоту) и бис(гексаметилен)триамин-пента(метиленфосфоновую кислоту);

фосфоновые кислоты формулы (V)



где R^{13} означает C_1-C_6 -алкил, C_2-C_6 -гидроксиалкил или A, и A означает $CH_2PO_3H_2$, как нитрило-трис(метиленфосфоновую кислоту) и 2-гидроксиэтилиминобис(метиленфосфоновую кислоту);

аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой,

α -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой, как N,N-диметилглицин (диметиламиноуксусная кислота), N,N-диэтилглицин, аланин (2-аминопропионовая

кислота), N-метилаланин (2-(метиламино)пропионовая кислота), N,N-диметилаланин, N-этилаланин, 2-метилаланин (2-аминоизомасляная кислота), лейцин (2-амино-4-метилпентан-1-овая кислота), N-метиллейцин, N,N-диметиллейцин, изолейцин (1-амино-2-метилпентановая кислота), N-метилизолейцин, N,N-диметилизолейцин, валин (2-аминоизовалериановая кислота), α -метилвалин (2-амино-2-метилизовалериановая кислота), N-метилвалин (2-метиламиноизовалериановая кислота), N,N-диметилвалин, пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота), N-метилпролин, N-метилсерин, N,N-диметилсерин, 2-(метиламино)изомасляная кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N-метилпиперидин-2-карбоновая кислота,

β -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой, как 3-диметиламинопропионовая кислота, N-метиламинодипропионовая кислота, N-метилпиперидин-3-карбоновая кислота,

γ -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой, как 4-диметиламиномасляная кислота,

или аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой, как N-метилпиперидин-4-карбоновая кислота.

Среди неорганических кислот предпочтительными являются фосфорная и серная кислоты.

Среди карбоновых кислот предпочтительными являются муравьиная, уксусная, бензойная, янтарная и адипиновые кислоты.

Среди сульфокислот предпочтительными являются метансульфокислота, *p*-толуолсульфокислота и 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфокислота (HEPES).

Среди фосфоновых кислот предпочтительными являются 2-гидроксифосфоуксусная кислота, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, этилендиамин-тетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновая кислота), бис(гексаметилен)триамин-пента(метиленфосфоновая кислота) (HDTMP) и нитрило-трис(метиленфосфоновая кислота), где особенно предпочтительной является 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота.

Среди аминокарбоновых кислот с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые имеют по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости с аминогруппой, предпочтительными являются N,N-диметилглицин и N-метилаланин.

Предпочтительно абсорбент содержит кислоту, выбранную из фосфорной кислоты, серной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, бензойной кислоты, янтарной кислоты, адипиновой кислоты, метилсульфокислоты, *p*-толуолсульфокислоты, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфокислоты, 2-гидроксифосфоуксусной кислоты, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, этилендиамин-тетра(метиленфосфоновой кислоты), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновой кислоты), бис(гексаметилен)триамин-пента(метиленфосфоновой кислоты) и нитрило-трис(метиленфосфоновой кислоты).

Особенно предпочтительной кислотой является неорганическая кислота.

Абсорбент также может содержать добавки, как ингибиторы коррозии, энзимы и т.д. В общем, количество таких добавок может составлять 0,01-3,0 мас.% абсорбента.

Растворы амина формулы (I) или абсорбент предпочтительно имеют соотношение загрузки $H_2S:CO_2$ по меньшей мере 1, особенно предпочтительно по меньшей мере 1,2, весьма предпочтительно по меньшей мере 2 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 3.

Под соотношением загрузки $H_2S:CO_2$ понимают отношение максимальной загрузки H_2S к максимальной загрузке CO_2 в условиях равновесия при загрузке абсорбента CO_2 или H_2S при 40°C и давлении окружающей среды (примерно 1 бар). Подходящие методы испытания описаны в примерах выполнения.

В предпочтительном варианте осуществления максимальная загрузка H_2S растворов аминов формулы (I) или абсорбента, которая определена в примерах выполнения, составляет по меньшей мере 5 Nm³/t (кубических метров в час при нормальных температуре и давлении), особенно предпочтительно по меньшей мере 15 Nm³/t, весьма предпочтительно по меньшей мере 25 Nm³/t и наиболее предпочтительно по меньшей мере 40 Nm³/t.

Способ согласно изобретению подходит для обработки потоков текучих сред любых видов. Потоками текучих сред являются, с одной стороны, газы, такие как природный газ, синтез-газ, коксовый газ, крекинг-газ, газ, возникший во время газификации угля, круговой газ, свалочный газ и отработавшие газы, и, с другой стороны, в основном, не смешиваемые с абсорбентом жидкости, такие как LPG (сжиженный углеводородный газ, англ. Liquefied Petroleum Gas) или NGL (сжиженный природный газ, англ. Natural Gas Liquids). Способ согласно изобретению, в частности, подходит для обработки углеводород-содержащих потоков текучей среды. Присутствующие углеводороды являются, например, алифатическими углеводородами, как C₁-C₄-углеводороды, такие как метан, ненасыщенные углеводороды, такие как этилен или пропилен, или ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол или ксилол.

Способ согласно изобретению или абсорбент подходит для удаления CO_2 и H_2S . Кроме диоксида углерода и сероводорода могут присутствовать другие кислые газы в потоке текучей среды, такие как COS и меркаптан. Кроме того, также можно удалять SO_3 , SO_2 , CS_2 и HCN .

Способ согласно изобретению подходит для селективного удаления сероводорода по отношению к CO_2 . Под "селективностью для сероводорода" в данном контексте понимают значение следующих индексов:

$$\frac{\frac{\text{млп}(\text{H}_2\text{S})}{\text{млп}(\text{CO}_2)} \text{ в жидкой фазе}}{\frac{\text{млп}(\text{H}_2\text{S})}{\text{млп}(\text{CO}_2)} \text{ в газовой фазе}}$$

При обычном способе абсорбционной очистки газов жидкая фаза является загруженным абсорбентом в кубе абсорбера, и газовая фаза является очищаемой текучей средой.

Способ абсорбционной очистки газов считается селективным, если селективность больше 1. Селективность для сероводорода предпочтительно составляет по меньшей мере 1,3, особенно предпочтительно по меньшей мере 2, весьма предпочтительно по меньшей мере 3. Указанные значения селективности также, в частности, устанавливаются при загрузке кислотного газа (моль $(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S})$ /моль (амин)) 0,2 или выше или 0,4 или выше.

В некоторых случаях, например, при удалении кислотных газов из природного газа для использования в качестве газа магистрального газопровода или подаваемого газа, полная абсорбция диоксида углерода является нежелательной. В одном варианте осуществления остаточное содержание углекислого газа в очищаемой текучей среде составляет по меньшей мере 0,5 об.%, предпочтительно по меньшей мере 1,0 об.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 1,5 об.%.

В предпочтительном варианте осуществления поток текучей среды означает содержащий углеводороды поток текучей среды; в частности поток природного газа. Особенно предпочтительно поток текучей среды содержит более 1,0 об.% углеводородов, особенно предпочтительно более 5,0 об.% углеводородов, наиболее предпочтительно более 15 об.% углеводородов.

Парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды обычно составляет по меньшей мере 2,5 мбар. В предпочтительном варианте осуществления в потоке текучей среды присутствует парциальное давление сероводорода по меньшей мере 0,1 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 1 бар и парциальное давление диоксида углерода по меньшей мере 0,2 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 1 бар. Названное парциальное давление относится к потоку текучей среды во время первого контакта с абсорбентом на этапе абсорбции.

В предпочтительных вариантах осуществления в потоке текучей среды общее давление потока составляет по меньшей мере 1,0 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 3,0 бар, более предпочтительно по меньшей мере 5,0 бар и весьма предпочтительно по меньшей мере 20 бар. В предпочтительных вариантах осуществления в потоке текучей среды общее давление потока составляет макс. 180 бар. Общее давление относится к потоку текучей среды во время первого контакта с абсорбентом на этапе абсорбции.

В способе согласно изобретению поток текучей среды в абсорбере на этапе абсорбции приводят в контакт с абсорбентом благодаря тому, что, по меньшей мере частично, вымывают диоксид углерода и сероводород. Получают поток текучей среды, обедненный CO_2 и H_2S , и абсорбент, насыщенный CO_2 и H_2S .

В качестве абсорбера используют промывающее устройство, обычно применяемое для способа абсорбционной очистки газов. Подходящими промывающими устройствами являются, например, колонны с насадочными телами, насадочные и тарельчатые колонны, мембранные контакторы, радиально-поточные скрубберы, струйные промыватели, скрубберы Вентури и ротационные скрубберы, предпочтительными являются насадочные колонны, колонны с насадочными телами и тарельчатые колонны, особенно предпочтительными являются тарельчатые колонны и колонны с насадочными телами. При этом обработку потока текучей среды абсорбентом проводят предпочтительно в колонне в противотоке. При этом поток текучей среды, в общем, подводят в нижнюю часть и абсорбент подводят в верхнюю часть колонны. В тарельчатую колонну встроены сетчатое дно, колпачковая или клапанная тарелка, через которые обычно проходит жидкость. Колонны с насадочными телами могут быть наполнены различными формованными изделиями. Тепло- и массообмен улучшают с помощью увеличения поверхности с помощью размера формованных изделий 25-80 мм. Известными примерами являются кольцо Рашига (полый цилиндр), кольцо Паля, кольцо Niflow, седло Инталокс и т.п. Насадочные тела можно размещать как определенном порядке, так и беспорядочно (в виде засыпки) в колонне. В качестве материалов принимают во внимание стекло, керамику, металл и синтетические материалы. Структурированные упаковки являются усовершенствованными упорядоченными насадочными телами. Они имеют структуру правильной формы. Благодаря этому с помощью упаковок можно уменьшить падение давления в газовом потоке. Существуют различные выполнения упаковок, например тканевая или жестяная тара. В качестве материалов можно применять металл, пластик, стекло и керамику.

Температура абсорбента на этапе абсорбции, в общем, составляет примерно 30-100°C, при использовании колонны, например, 30-70°C в верхней части колонны и 50-100°C в нижней части колонны.

Способ согласно изобретению может содержать один или несколько, особенно предпочтительно два следующих друг за другом этапа абсорбции. Абсорбцию можно проводить на нескольких следующих друг за другом ступенях, причем неочищенный газ, содержащий кислотные компоненты газа, на каждой ступени приводят в контакт соответственно с парциальным потоком абсорбента. Абсорбент, с которым контактирует неочищенный газ, уже может быть частично насыщен кислыми газами, т.е. он может означать, например, абсорбент, который был возвращен из последующего этапа абсорбции на первый этап абсорбции, или частично восстановленный абсорбент. Относительно проведения двухступенчатой абсорбции ссылаются на EP 0159495, EP 0190434, EP 0359991 и WO 00100271.

Специалист может достичь высокой степени отделения сероводорода при определенной селективности с помощью изменений условий на этапе абсорбции, особенно отношения абсорбент/поток текучей среды, высоты колонны абсорбера, вида вспомогательных встроенных элементов в абсорбере, как наполнителей, оснований или упаковки, и/или остаточной загрузки восстановленного абсорбента.

Низкое отношение абсорбент/поток текучей среды приводит к повышенной селективности, более высокое отношение абсорбент/поток текучей среды приводит к неселективной абсорбции. Так как CO₂ абсорбируется медленнее, чем H₂S, то при более продолжительном времени обработки поглощается больше CO₂, чем при более быстрой обработке. Поэтому более высокая колонна способствует неселективной абсорбции. Основания или упаковки с большой удерживающей способностью жидкости также приводят к неселективной абсорбции. С помощью энергии нагрева, полученной во время регенерации, можно регулировать остаточную загрузку восстановленного абсорбента. Незначительная остаточная загрузка восстановленного абсорбента приводит к улучшенной абсорбции.

Способ предпочтительно содержит этап восстановления, в котором регенерируют CO₂- и H₂S-насыщенный абсорбент. На этапе регенерации из CO₂- и H₂S-насыщенного абсорбента высвобождают CO₂ и H₂S и, при необходимости, кислотные газовые компоненты, причем получают восстановленный абсорбент. Затем предпочтительно возвращают регенерированный абсорбент на этап абсорбции. Как правило, этап регенерации содержит по меньшей мере одно из мероприятий по нагреванию, понижению давления и отгонки с инертной текучей средой.

Этап регенерации предпочтительно содержит нагревание абсорбента, насыщенного кислотными газовыми компонентами, например, с помощью ребойлера, естественного циркуляционного выпарного аппарата, выпарного аппарата с принудительной циркуляцией или редуционного выпарного аппарата с принудительной циркуляцией. При этом поглощаемые кислые газы отгоняют с помощью нагревания раствора полученного водяного пара. Также вместо пара можно использовать инертную текучую среду, как азот. Абсолютное давление в десорбере обычно составляет 0,1-3,5 бар, предпочтительно 1,0-2,5 бар. Температура обычно составляет 50-170°C, предпочтительно 80-130°C, причем температура естественно зависит от давления.

Альтернативно или дополнительно этап регенерации может содержать понижение давления. Оно охватывает, по меньшей мере понижение давления насыщенного абсорбента от высокого давления, которое присутствует при проведении этапа абсорбции, до более низкого давления. Понижение давления можно осуществлять, например, с помощью дроссельного клапана и/или турбодетандера. Регенерация с этапом понижения давления описана, например, в US 4537753 и US 4553984.

Высвобождение кислотных газовых компонентов на этапе регенерации можно проводить, например, в колонне, понижающей давление, например в вертикально или горизонтально встроенном контейнере мгновенного действия или противоточной колонне со встроенными элементами.

Регенерирующая колонна может означать также колонну с наполнителем, насадочную или тарельчатую колонну. Регенерирующая колонна в зумпфе имеет подогреватель, например, выпарной аппарат с принудительной циркуляцией с циркуляционным насосом. В верхней части регенерирующая колонна имеет выпускное отверстие для высвобождаемых кислых газов. Принесенные пары абсорбента конденсируют в конденсаторе и возвращают в колонну.

Можно соединять подряд несколько колонн для понижения давления, в которых регенерация происходит при различном давлении. Например, регенерация происходит в колонне предварительного понижения давления при высоком давлении, которое обычно составляет примерно на 1,5 бар выше парциального давления кислотных компонентов на этапе абсорбции, и в колонне основного понижения давления при низком давлении, например 1-2 бар абсол. Регенерация с двумя или несколькими этапами понижения давления описана в US 4537 753, US 4553984, EP 0159495, EP 0202600, EP 0190434 и EP 0121109.

Благодаря оптимальному согласованию содержимого с аминными компонентами и кислотой абсорбент имеет высокую насыщаемость кислыми газами, которые также можно легко снова десорбировать. Благодаря этому в способе согласно изобретению можно значительно понизить потребление энергии, расход растворителя.

Для максимально низкого потребления энергии при регенерации абсорбента преимуществом является то, что присутствует максимально большая разница между значением pH при температуре абсорб-

ции и значением pH при температуре десорбции, так как это облегчает отделение кислых газов от абсорбента.

Изобретение более подробно разъясняется с помощью добавленных чертежей и нижеописанных примеров.

Фиг. 1 показывает схематичное представление устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 2 показывает селективность 4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (бутил-TAD), 4-диметиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (DATP), метилдиэтанолламин (MDEA), 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (TAD) и смеси 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина и MDEA (TAAol + MDEA) при различной загрузке кислотного газа.

Согласно фиг. 1 в противотоке через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку газ, содержащий сероводород и диоксид углерода, в абсорбере A1 приводят в контакт с восстановленным абсорбентом, который подают через трубопровод 1.01 для абсорбента. Абсорбент удаляет сероводород и диоксид углерода с помощью абсорбции из газа; при этом через выпускной газопровод 1.02 получают очищенный газ, обедненный сероводородом и диоксидом углерода.

Через трубопровод 1.03 для абсорбента, теплообменник 1.04, в котором нагревают абсорбент, насыщенный CO₂ и H₂S, теплом, подведенным из трубопровода 1.05 для абсорбента, регенерированного абсорбента, и трубопровод 1.06 для абсорбента подводят насыщенный CO₂ и H₂S абсорбент в десорбционную колонну D и регенерируют.

Между абсорбером A1 и теплообменником 1.04 может быть предусмотрен контейнер понижения давления (не представленный на фиг. 1), в котором понижают давление в насыщенном CO₂ и H₂S абсорбенте, например, до 3-15 бар.

Из нижней части десорбционной колонны D абсорбент отправляют в рибойлер 1.07, где его нагревают. Содержащий воду пар отправляют в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент через трубопровод 1.05 для абсорбента, теплообменник 1.04, в котором регенерированный абсорбент нагревает насыщенный CO₂ и H₂S абсорбент и сам таким образом охлаждается, трубопровод 1.08 для абсорбента, охладитель 1.09 и трубопровод 1.01 для абсорбента снова возвращают в абсорбер A1. Вместо показанного рибойлера также можно применять другие типы теплообменников для получения впрыскиваемого пара, как естественный циркуляционный выпарной аппарат, выпарной аппарат с принудительной циркуляцией, или редуционный выпарной аппарат с принудительной циркуляцией. В этих типах выпарных аппаратов многофазовый поток из регенерированного абсорбента и впрыскиваемый пар отправляют назад в зумпф десорбционной колонны D, где происходит разделение фаз между паром и абсорбентом. Регенерированный абсорбент из теплообменника 1.04 извлекают или из циркулирующего потока от зумпфа десорбционной колонны D к выпарному аппарату, или подводят через отдельный трубопровод непосредственно из зумпфа десорбционной колонны D к теплообменнику 1.04.

Выделенный в десорбционной колонне D газ, содержащий CO₂ и H₂S, покидает десорбционную колонну D через выпускной газопровод 1.10. Его отправляют в конденсатор с интегрированным разделением фаз 1.11, где его отделяют от принесенного пара абсорбента. В этом и в других устройствах, подходящих для проведения способа согласно изобретению, конденсация и разделение фаз также могут присутствовать отдельно друг от друга. Затем жидкость, состоящую в основном из воды, проводят через трубопровод для абсорбента 1.12 в верхнюю часть десорбционной колонны D, и выводят газ, насыщенный CO₂ и H₂S, через газопровод 1.13.

Примеры

Использовали следующие сокращения:

Бутил-TAD:	4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин
DATP:	4-диметиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин
MDEA:	метилдиэтанолламин
TAAol:	4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин
TAD:	4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин
TBATP:	4-(трет-бутиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин

Данные в процентах относятся в основном к мас. %.

Пример 1. pK_s-значение.

Значение pK_s различных аминов определили с помощью способа полуэквивалентности. Для этого растворили амины с концентрацией 0,01-0,05 моль/л в воде и частично нейтрализовали с помощью половины молярного количества соляной кислоты (0,005-0,025 моль/л). Масса раствора аминов составила 250 г. Измеренное значение pH соответствовало значению pK_s. Измерения проводили при 20 и 120°C. В качестве pH-электродов применяли модель "Hamilton Polylyte Plus 120", которую калибровали буферным раствором pH 7 и pH 12. Измерения проводили в термостатированном, закрытом сосуде в двойном корпусе с азотом.

амин	pK _s при 20 °C	pK _s при 120 °C	ΔpK _s (120-20 °C)
MDEA*	8,7	7,0	1,7
DATP ⁺	10,7	8,1	2,6
TAAol	10,2	7,6	2,6

* контрольное соединение,

⁺ при DATP указано первое значение pK_s.

Ожидается, что большая разница в значении pK_s DATP и TAAol между температурами абсорбции и десорбции обуславливает более низкую энергию регенерации.

Пример 2. Селективность.

В стеклянный реактор с двойным корпусом для термостатирования и с мешалкой (скорость размешивания = 200 об/мин) поместили примерно 200 мл ненасыщенного водного абсорбента (TAAol + MDEA: TAAol: 0,77 М; MDEA: 0,63 М; оставшийся абсорбент: 1,4 М). В верхней части стеклянного цилиндра поместили стеклянный охладитель, который эксплуатировали при температуре 5°C. Тем самым предотвратили искажение результатов измерений с помощью частичного испарения абсорбента. Для определения объема абсорбции при давлении окружающей среды и температуре 40°C пропустили 216 л/ч кислотного газа (1,0 об.% H₂S, 10 об.% CO₂ и 89 об.% N₂) по приемной трубке через поглотительную жидкость. Из стеклянного реактора через равные промежутки времени извлекли пробы и определили загрузку CO₂ или H₂S следующим образом.

H₂S определили с помощью титрования с нитратом серебра. Для этого взвесили анализируемые образцы в водном растворе примерно с 2 мас.% ацетата натрия и примерно 3 мас.% аммиака. Затем определили содержание H₂S нахождением точки перегиба кривой потенциометрического титрования с помощью раствора нитрата серебра. На точке перегиба H₂S полностью связана как Ag₂S. Содержание CO₂ определили как ОНУ (ТОС-V серии Shimadzu).

Селективность рассчитали как

$$\frac{\frac{\text{мл}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мл}(\text{CO}_2)} \text{ в жидкой фазе}}{\frac{\text{мл}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мл}(\text{CO}_2)} \text{ в газовой фазе}}$$

Результаты представлены на фиг. 2. Очевидно, что абсорбент на основе TAAol + MDEA и DATP, в частности, при повышенной загрузке кислотного газа имеет селективность выше, чем контрольные примеры.

Пример 3. Испытания по загрузке и отгонке легких фракций.

В стеклянный цилиндр с двойным корпусом для термостатирования поместили примерно 100 мл ненасыщенного абсорбента (30 мас.%). В верхней части стеклянного цилиндра поместили стеклянный охладитель, который эксплуатировали при температуре 5°C. Тем самым предотвратили искажение результатов измерений с помощью частичного испарения абсорбента. Для определения объема абсорбции при давлении окружающей среды и температуре 40°C пропустили 8 л/ч кислотного газа H₂S или CO₂ сквозь пористый стеклянный фильтр через поглотительную жидкость. Затем определили загрузку CO₂ или H₂S, как в примере 2.

Для отгонки загруженного растворителя нагрели оборудование, имеющее идентичное строение, до 80°C, заполнили насыщенным абсорбентом и с помощью потока N₂ (8 л/ч) провели отгонку легких фракций. Через 60 мин извлекли образец и определили загрузку CO₂ или H₂S абсорбента, как в примере 2.

Из разницы загрузки в завершении испытания по загрузке и в завершении испытания по отгонке легких фракций получили соответствующие циклические вместимости. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

#	абсорбент Состав	загрузка CO ₂ [Nm ³ /t]		циклическая вместимость CO ₂ [Nm ³ /t]	загрузка H ₂ S [Nm ³ /t]		циклическая вместимость H ₂ S [Nm ³ /t]	соотношение загрузки H ₂ S:CO ₂
		после загрузки	после отгонки легких фракций		после загрузки	после отгонки легких фракций		
3-1*	30 мас.% MDEA + 70 мас.% вода	43,4	2,7	40,7	38,7	6,7	32,0	0,79
3-2	30 мас.% DATP + 70 мас.% вода	55,2	12,2	43,0	55,5	12,5	43,0	1,0
3-3	30 мас.% DATP + 70 мас.% этиленгликоль	28,8	4,6	24,2	39,9	7,0	32,9	1,36
3-4	30 мас.% DATP + 70 мас.% триэтиленгликоль	4,8	0,7	4,1	34,5	5,0	29,5	4,10

* сравнительный пример.

Из сравнения примеров 3-1 и 3-2 очевидно, что DATP имеет как более высокую загрузку CO₂, так и более высокую загрузку H₂S и более высокую циклическую вместимость CO₂ или H₂S. Также заметно увеличенное соотношение загрузки H₂S:CO₂.

Также заметно, что неводные растворители способствуют уменьшению загрузки CO₂ и H₂S, а также уменьшению циклической вместимости CO₂ или H₂S, но тем не менее способствуют повышению селективности H₂S.

Пример 4. pH-градиент/энергия регенерации.

Определили зависимость от температуры значения pH водного раствора аминов или частично нейтрализованного аминного раствора при температурах 50-120°C. Применяли электроды для pH-метра Hamilton PolyLite Plus 120, которые были калиброваны буферными растворами pH 7 и pH 12. Использовали оборудование под давлением с загрузкой азотом, в котором можно измерять значение pH до 120°C.

В табл. 2 указаны значения pH (50°C), pH (120°C), а также разница pH (50°C) – pH (120°C) для водных композиций. Заметьте, что в примерах, в которых водная композиция содержит амин 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, присутствует большая разница между значениями pH при 50 и 120°C.

В пилотной установке для водного абсорбента исследовали принесенную во время регенерации энергию нагрева при определенной H₂S-концентрации очищенного газа. Пилотная установка соответствовала фиг. 1. В абсорбере использовали структурированную упаковку. Давление составляло 60 бар. Высота упаковки в абсорбере составила 3,2 м при диаметре колонны 0,0531 м. В десорбере использовали структурированную упаковку. Давление составляло 1,8 бар. Высота упаковки в десорбере составила 6,0 м при диаметре 0,085 м.

Газовую смесь из 93 об.% N₂, 5 об.% CO₂ и 2 об.% H₂S отправили в абсорбер при потоке массы 47 кг/ч и температуре 40°C. В абсорбере скорость циркуляции абсорбента составила 60 кг/ч. Температура абсорбента составила 50°C. Энергию регенерации установила таким образом, что достигли H₂S-концентрации 5 ч./млн в очищенном газе. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 2

Прим.	водная композиция	TAAol: MDEA **	pH (50°C)	pH (120°C)	pH(50°C) - pH(120°C)
4-1*	40% MDEA	–	11,01	9,58	1,43
4-2*	40% MDEA + 0,5% H ₃ PO ₄	–	9,76	8,29	1,47
4-3	35% MDEA + 10% 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин + 0,4% H ₂ SO ₄	0,22	10,23	8,62	1,61
4-4	35% MDEA + 10% 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин + 0,9% H ₂ SO ₄	0,22	9,87	8,21	1,66
4-5	35% MDEA + 10% 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин + 1,2% H ₂ SO ₄	0,22	9,68	8,03	1,65

* сравнительный пример,

** молярное отношение 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина к MDEA.

Таблица 3

Прим.	водная композиция	Относительная энергия регенерации** [%]
4-6*	40% MDEA	100,0
4-7*	40% MDEA + 0,5% H ₃ PO ₄	73,3
4-8	35% MDEA + 10% 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин + 0,9% H ₂ SO ₄	70,5
4-9	35% MDEA + 10% 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин + 1,2% H ₂ SO ₄	64,6

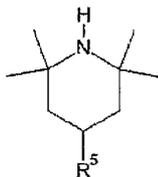
* сравнительный пример,

** относительно примера 4-7*.

Заметно, что водные композиции, которые содержат 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, имеют более низкую необходимую энергию регенерации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текущей среды, при котором поток текущей среды объединяют в абсорбере с абсорбентом, который содержит амин формулы (I)



(I),

где R⁵ выбран из NR⁶R⁷ и OR¹⁰;

R⁶ выбран из C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила;

R⁷ выбран из C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила и

R¹⁰ выбран из водорода, C₁-C₅-алкила и C₂-C₅-гидроксиалкила;

причем получают очищенный поток текущей среды и насыщенный абсорбент; причем

$$\frac{\frac{\text{мол}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мол}(\text{CO}_2)} \text{ в насыщенном абсорбенте в кубе абсорбера}}{\frac{\text{мол}(\text{H}_2\text{S})}{\text{мол}(\text{CO}_2)} \text{ в потоке текущей среды}} > 1.$$

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что R⁵ означает NR⁶R⁷; R⁶ означает C₁-C₅-алкил и R⁷ означает C₁-C₅-алкил.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что амин формулы (I) выбран из

4-(N,N-диметиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина и 4-(N,N-диэтиламино)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что R⁵ означает OR¹⁰.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что амин формулы (I) выбран из

4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина,

4-этоксид-2,2,6,6-тетраметилпиперидина,

4-пропокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина,

4-бутоксид-2,2,6,6-тетраметилпиперидина,

4-(2'-гидроксиэтоксид)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина,

4-(3'-гидроксипропокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина и

4-(4'-гидроксибутоксид)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что абсорбент представляет собой водный раствор.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что абсорбент содержит по меньшей мере один органический растворитель.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что абсорбент дополнительно содержит кислоту, выбранную из фосфорной кислоты, серной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, бензойной кислоты, янтарной кислоты, адипиновой кислоты, метилсульфокислоты, p-толуолсульфокислоты, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфокислоты, 2-гидроксифосфоноуксусной кислоты, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты, 1-гидроксиэтиан-1,1-дифосфоновой кислоты, этилендиа-

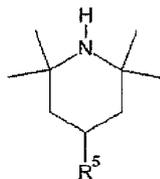
мин-тетра(метиленфосфоновой кислоты), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновой кислоты), бис(гексаметилен)триамин-пента(метиленфосфоновой кислоты) и нитрило-трис(метиленфосфоновой кислоты).

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что абсорбент дополнительно содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный амин, причем под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, находящийся в непосредственной близости от первичного или вторичного атома азота.

10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что остаточная концентрация диоксида углерода в очищенном потоке текучей среды составляет по меньшей мере 0,5 об. %.

11. Способ по одному из пп.1-10, отличающийся тем, что загруженный абсорбент восстанавливают с помощью нагревания, и/или понижения давления, и/или отгонки с инертной текучей средой.

12. Применение амина формулы (I) для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды



(I),

где R^5 выбран из NR^6R^7 и OR^{10} ;

R^6 выбран из C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила;

R^7 выбран из C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила и

R^{10} выбран из водорода, C_1 - C_5 -алкила и C_2 - C_5 -гидроксиалкила;

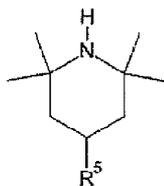
посредством объединения в абсорбере потока текучей среды с абсорбентом, содержащим амин формулы (I), причем

$$\frac{\frac{\text{млп}(\text{H}_2\text{S})}{\text{млп}(\text{CO}_2)} \text{ в насыщенном абсорбенте в кубе абсорбера}}{\frac{\text{млп}(\text{H}_2\text{S})}{\text{млп}(\text{CO}_2)} \text{ в потоке текучей среды}} > 1.$$

13. Применение по п.12, где амин формулы (I) применяют в комбинации с третичным амином и/или сильно стерически затрудненным амином, отличающееся тем, что под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, находящийся в непосредственной близости от первичного или вторичного атома азота.

14. Абсорбент для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды, который содержит:

а) амин формулы (Ia)



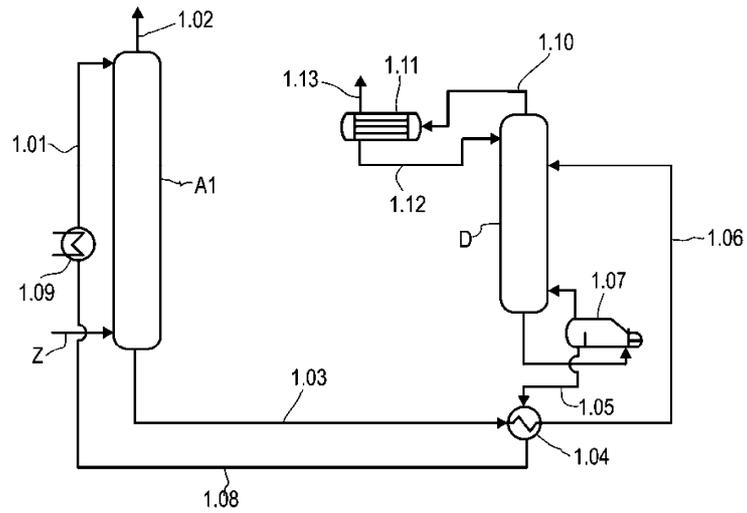
(Ia),

где R^5 означает OR^{10} ;

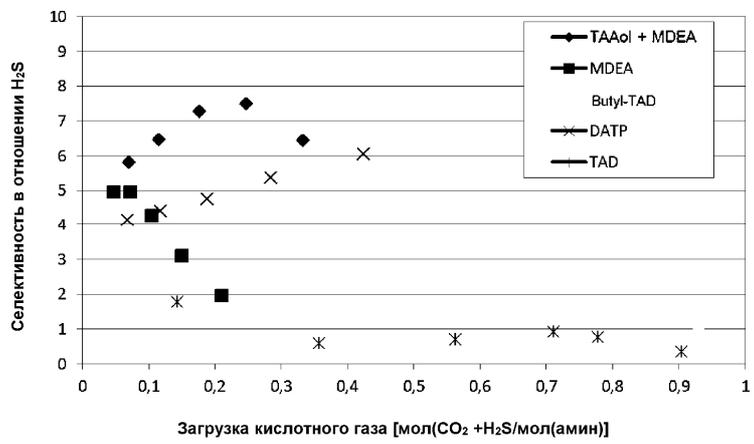
R^{10} означает водород, C_1 - C_5 -алкил и C_2 - C_5 -гидроксиалкил; и

б) третичный амин и/или сильно стерически затрудненный амин, причем под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, находящийся в непосредственной близости от первичного или вторичного атома азота; и

в) кислоту, выбранную из фосфорной кислоты, серной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, бензойной кислоты, янтарной кислоты, адипиновой кислоты, метилсульфокислоты, р-толуолсульфокислоты, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфокислоты, 2-гидроксифосфоноуксусной кислоты, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, этилендиамин-тетра(метиленфосфоновой кислоты), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновой кислоты), бис(гексаметилен)триамин-пента(метиленфосфоновой кислоты) и нитрило-трис(метиленфосфоновой кислоты).



Фиг. 1



Фиг. 2