

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038670**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.01

(21) Номер заявки
201992675

(22) Дата подачи заявки
2018.05.14

(51) Int. Cl. **B01D 53/14** (2006.01)
C07C 209/16 (2006.01)
C07C 217/08 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(54) АБСОРБЕНТ И СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ СУЛЬФИДА ВОДОРОДА(31) **17171012.2**(32) **2017.05.15**(33) **EP**(43) **2020.03.31**(86) **PCT/EP2018/062355**(87) **WO 2018/210738 2018.11.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**БАСФ СЕ (DE); ЭКСОНМОБИЛЬ
РИСЕРЧ ЭНД ЭНЖИНИРИНГ
КОМПАНИ (US)**

(72) Изобретатель:

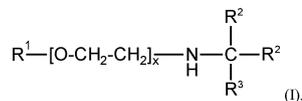
**Эрнст Мартин, Форберг Геральд,
Зидер Георг, Инграм Томас (DE),
Райнер Вирджиния, Перера Карла,
Сискин Майкл (US)**

(74) Представитель:

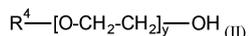
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A2-2007021462
US-A1-2013243676
US-A1-2013142717
US-A-4417075
WO-A1-2015041914**

(57) Абсорбент для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, причем указанный абсорбент содержит водный раствор, содержащий а) амин или смесь аминов общей формулы (I)



где R^1 означает C_1 - C_5 -алкил; R^2 означает C_1 - C_5 -алкил; R^3 выбран из водорода и C_1 - C_5 -алкила; x означает целое число от 2 до 10; и б) простой эфир или смесь простых эфиров общей формулы (II)



где R^4 означает C_1 - C_5 -алкил; y означает целое число от 2 до 10; где R^1 и R^4 являются идентичными; при этом массовое отношение б) к а) составляет от 0,08 до 0,5. Указанный абсорбент пригоден для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода. Такой абсорбент имеет пониженную склонность к фазовому разделению при температурах в обычном диапазоне температур регенерации для водных смесей аминов и может быть легко получен.

B1**038670****038670****B1**

Настоящее изобретение относится к абсорбенту, пригодному для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода. Настоящее изобретение также относится к способу получения абсорбента и способу селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода.

Удаление кислотных газов, например CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов, из потоков текучей среды, такой как природный газ, газ нефтепереработки или синтез-газ, является целесообразным по различным причинам. Содержащиеся в природном газе соединения серы имеют склонность к образованию агрессивных кислот, в частности, при реакции с водой, которая зачастую захватывается природным газом. Поэтому для транспортировки природного газа в трубопроводе или для дальнейшей переработки на заводе по сжижению природного газа (СПГ - сжиженный природный газ) необходимо соблюдать определенные ограничения по количеству серосодержащих примесей. Кроме того, многочисленные соединения серы имеют неприятный запах и являются токсичными даже при низких концентрациях.

Из природного газа необходимо удалить диоксид углерода, так как при высоких концентрациях CO_2 снижается теплота сгорания газа. Более того, CO_2 в сочетании с влагой может быть причиной коррозии в трубах и клапанах.

Известные способы удаления кислотных газов включают очистные операции с помощью водных абсорбирующих растворов неорганических или органических оснований. Когда происходит растворение кислотных газов в абсорбенте, ионы образуются с основаниями. Регенерация абсорбента может осуществляться путем декомпрессии до низкого давления и/или путем десорбции, при этом происходит обратная реакция ионных форм, высвобождение и/или десорбция кислотных газов с помощью пара. После процесса регенерации абсорбент может быть использован повторно.

Способ, при котором происходит практически полное удаление CO_2 и H_2S , называется "полная абсорбция". Притом что удаление CO_2 может быть необходимо для того, чтобы избежать коррозии и обеспечить необходимую для потребителя теплотворную способность газа, в отдельных случаях необходимо или желательно подвергать обработке смеси кислотных газов, содержащие CO_2 и H_2S , таким образом, чтобы осуществлялось селективное удаление H_2S из смеси при минимальном удалении CO_2 . Например, из-за технических характеристик трубопроводов для природного газа существуют более строгие ограничения по уровню H_2S по сравнению с уровнем CO_2 , так как H_2S является более токсичным и коррозионно-активным веществом, чем CO_2 : в соответствии с такими характеристиками для трубопроводов природного газа общего пользования содержание H_2S , как правило, не должно превышать 4 ppmv (частей на миллион по объему), в то время как требования по содержанию CO_2 являются менее строгими - 2 об.%. Зачастую селективное удаление H_2S желательно для увеличения содержания H_2S в исходном потоке, поступающем в установку регенерации серы, например в расположенную далее по ходу процесса установку Клауса.

Пространственно затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ), и третичные амины, такие как метилдиэтанолламин (МДЕА), проявляют кинетическую селективность в отношении H_2S по сравнению с CO_2 . Таким образом, такие амины пригодны для селективного удаления H_2S из газовых смесей, содержащих CO_2 и H_2S , как правило, они используются в виде водных смесей. Эти амины не реагируют непосредственно с CO_2 ; вместо этого реакция CO_2 с амином и водой происходит медленно с получением бикарбоната. Кинетика реакции позволяет H_2S реагировать более быстро с группами амина сорбента с образованием гидросульфидной соли в водном растворе.

Применение гидроксилзамещенных аминов (алканоламинов), например, таких, как было указано выше, является общеизвестным, так как присутствие гидроксильных групп улучшает растворимость продуктов реакции абсорбента и кислотного газа в широко используемых системах водных растворителей, при этом также улучшается циркуляция растворителя через обычную установку абсорбционной колонны/регенерационной колонны путем подавления фазового разделения.

Однако такие преимущества в некоторых случаях могут быть связаны с определенными проблемами. В настоящее время одним из основных факторов развития бизнеса является снижение затрат на регенерацию и повторную компрессию кислотных газов перед их изоляцией и удалением. В системах для природного газа сепарация кислотных газов может происходить при давлениях в диапазоне приблизительно 2,000-15,000 кПа абс, в частности приблизительно 4,000-10,000 кПа абс., что алканоламины эффективно удаляют кислотные газы при этих давлениях, предполагается, что селективность удаления H_2S заметно снизится из-за непосредственной физической адсорбции CO_2 в жидкий растворитель и из-за реакции с гидроксильными группами соединения амина. Несмотря на то, что CO_2 преимущественно вступает в реакцию с аминным азотом, при более высоких давлениях происходит реакция с кислородом, и при более высоких давлениях происходит стабилизация продуктов реакции бикарбоната/гемикарбоната/карбоната, которые образуются в результате реакции в гидроксильном центре, при этом с увеличением давления происходит прогрессирующее уменьшение селективности в отношении H_2S .

Также, что присутствие гидроксильных групп положительно влияет на растворимость аминов в воде, гидроксильные группы придают свойства поверхностно-активных веществ продуктам реакции абсорбент/кислотный газ, в результате чего могут возникать проблемы с пенообразованием в ходе работы ус-

тановки очистки газа.

Еще одной известной проблемой использования водных смесей амина при абсорбционной обработке газовых смесей является то, что разделение на несколько фаз может происходить при температурах в диапазоне температур регенерации для водных смесей аминов, которая обычно находится в диапазоне 50-170°C.

В документе US 8486183 описан абсорбент кислотного газа, содержащий моноалкиловый эфир алкиламиноалкилокси и способ селективного удаления H₂S из газовых смесей, содержащих H₂S и CO₂, с использованием раствора абсорбента, содержащего моноалкиловый эфир алкиламиноалкилокси спирта.

В документе US 2015/0027055 A1 описан способ селективного удаления H₂S из газовой смеси, содержащей CO₂, с помощью абсорбента, содержащего пространственно затрудненные алканол амины, включающие концевую группу простого эфира, такие как метоксиэтоксизэтанол-трет-бутиламин. Было обнаружено, что образование концевой группы простого эфира у алканол аминов и исключение воды позволяет добиться более высокой селективности в отношении H₂S.

В документе WO 2013/181242 A1 описана композиция абсорбента, которая может быть использована для селективного удаления H₂S, при этом указанная композиция абсорбента включает водную смесь аминов, представляющую собой продукт реакции аминирования трет-бутиламина и смеси полиэтиленгликоля, а также органический соразтворитель, выбранный из сульфонов, производных сульфона и сульфоксидов. Указывается, что органический соразтворитель способствует смешиванию отдельных компонентов водной смеси аминов. В документе WO 2013/181252 A1 описан способ применения такой композиции абсорбента.

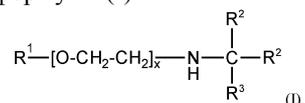
В документе WO 2013/181245 A1 описана композиция абсорбента, которая может быть использована для селективного удаления H₂S, при этом указанная композиция абсорбента включает водную смесь аминов, представляющую собой продукт реакции аминирования трет-бутиламина и смеси полиэтиленгликоля, а также органический соразтворитель, выбранный из сульфонов, производных сульфона и сульфоксидов, а также сильную кислоту для подавления фазового разделения.

В документе WO 2013/181252 A1 описана композиция абсорбента, которая может быть использована для селективного удаления H₂S, при этом указанная композиция абсорбента включает водную смесь аминов, представляющую собой продукт реакции аминирования трет-бутиламина и смеси полиэтиленгликоля, а также органический соразтворитель,

Целью настоящего изобретения является предоставление других абсорбентов, которые могут быть использованы для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода. Такие абсорбенты должны иметь пониженную склонность к фазовому разделению при температурах в обычном диапазоне температур регенерации для водных смесей аминов. Получение таких абсорбентов должно не представлять трудностей. Также предоставляются способ получения абсорбента и способ селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода.

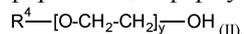
Цель настоящего изобретения достигается абсорбентом для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, при этом указанный абсорбент содержит водный раствор, содержащий следующие компоненты:

а) амин или смесь аминов общей формулы (I)



где R¹ означает C₁-C₅-алкил; R² означает C₁-C₅-алкил; R³ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила; x означает целое число от 2 до 10; и

б) простой эфир или смесь простых эфиров общей формулы (II)



где R⁴ означает C₁-C₅-алкил; а у означает целое число от 2 до 10;

где R¹ и R⁴ являются идентичными;

где массовое отношение б) к а) составляет от 0,08 до 0,5.

Простой эфир б) содержит концевую гидроксильную группу. Представляется, что присутствие таких гидроксильных соединений способствует смешиванию отдельных компонентов водной смеси аминов. Таким образом, абсорбенты имеют пониженную склонность к фазовому разделению при температурах в обычном диапазоне температур регенерации для водных смесей аминов. Температура регенерации, как правило, находится в диапазоне 50-170°C, предпочтительно 70-140°C, более предпочтительно 110-135°C.

Неожиданно было обнаружено, что присутствие эфирного соединения б) в водном аминном абсорбенте не снижало существенно селективность абсорбента в отношении H₂S по сравнению с CO₂. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что присутствие эфирного соединения б) вместо альтернативных органических соразтворителей, таких как сульфолан, в некоторых случаях приводит к улучшенной селективности в отношении H₂S по сравнению с CO₂.

Абсорбент предпочтительно содержит 10-70 мас.%, более предпочтительно 15-65 мас.%, наиболее предпочтительно 20-60 мас.% амина а) из расчета на общую массу абсорбента.

В соответствии с одним из вариантов реализации изобретения компонент а) содержит смесь аминов общей формулы (I), и/или компонент б) содержит смесь простых эфиров общей формулы (II), при этом а) и/или б) имеют молярное распределение этоксилирования, то есть степень этоксилирования x и y варьируется между отдельных молекул а) и/или между отдельных молекул б). В этом случае среднечисловое значение x и среднечисловое значение y предпочтительно не отличаются друг от друга более чем на 1,0, предпочтительно более чем на 0,5.

В соответствии с другим вариантом реализации компонент а) состоит из амина общей формулы (I) с практически одинаковой степенью этоксилирования; и компонент б) состоит из простого эфира общей формулы (II) с практически одинаковой степенью этоксилирования. В этом случае x и y предпочтительно являются идентичными. Наиболее предпочтительно x и y равны 3.

Предпочтительно амин а) выбран из (2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-изопропиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира и (2-(2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира.

Предпочтительно простой эфир б) выбран из 2-(2-метоксиэтокси)этанола, 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанола и 2-(2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этокси)этанола.

В соответствии с предпочтительными вариантами реализации изобретения амин а) выбран из (2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-изопропиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)-этокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)-этил)метилового эфира, (2-(2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира и (2-(2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира, а простой эфир б) выбран из 2-(2-метоксиэтокси)этанола, 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанола и 2-(2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)-этокси)этанола. Особенно предпочтительно амин а) представляет собой (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метиловый эфир (МЗЕТВ), а простой эфир б) представляет собой 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанол (МТЕГ).

Массовое отношение простого эфира б) к амину а) составляет от 0,08 до 0,5, предпочтительно от 0,15 до 0,35.

В одном из вариантов реализации изобретения абсорбент содержит кислоту с). Кислота способствует регенерации абсорбента до низких значений загрузки и повышает эффективность процесса. Между кислотой с) и амином а) образуется равновесие протонирования. Положение равновесия зависит от температуры, и при более высоких температурах равновесие смещается в сторону свободного оксониевого иона и/или соли амина с более низкой энтальпией протонирования. При относительно низких температурах, которые преобладают на стадии абсорбции, более высокий рН способствует эффективному поглощению кислотных газов, тогда как при относительно высоких температурах, которые преобладают на стадии десорбции, более низкий рН поддерживает выделение абсорбированных кислотных газов.

Неожиданно было обнаружено, что присутствие кислоты в абсорбенте по изобретению также может привести к более высокой H_2S -селективности.

Предпочтительно кислота с) имеет значение pK_A менее 6, в частности менее 5, при измерениях при температуре 25°C. В случае если кислоты имеют более одного этапа диссоциации и соответственно более одного значения pK_A , это требование соблюдается, если одно из значений pK_A находится в указанном диапазоне. Кислота соответствующим образом выбрана из протонсодержащих кислот (кислот Бренстеда).

Кислоту предпочтительно добавляют в таком количестве, что рН водного раствора при измерении при 120°C составляет от 7,9 до значений менее 9,5, предпочтительно от 8,0 до значений менее 8,8, более предпочтительно от 8,0 до значений менее 8,5, наиболее предпочтительно 8,0 до значений менее 8,2.

В соответствии с одним из вариантов реализации изобретения количество кислоты составляет 0,1-5,0 мас.%, предпочтительно 0,2-4,5 мас.%, более предпочтительно 0,5-4,0 мас.%, наиболее предпочтительно 1,0-2,5 мас.% из расчета на общую массу абсорбента.

Кислота выбрана из органических и неорганических кислот. Применимые органические кислоты включают, например, фосфоновые кислоты, сульфоновые кислоты, карбоновые кислоты и аминокислоты. В частном варианте реализации изобретения кислота представляет собой многоосновную кислоту.

Применимыми кислотами являются, например,

минеральные кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота, амидосерная кислота, фосфорная кислота, неполные сложные эфиры фосфорной кислоты, например моно- и диалкилфосфаты и моно- и диарилфосфаты, такие как тридецилфосфаты, дибутилфосфаты, дифенилфосфаты и бис-(2-этил)фосфаты; борная кислота;

карбоновые кислоты, например насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, изомаляновая кислота, валериановая кислота, изовалериановая кислота, пивалевая кислота, капроновая кислота, п-гептановая

кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, капроновая кислота, недекановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изо-стеариновая кислота, арахидиновая кислота, бегеновая кислота; насыщенные алифатические поликарбоновые кислоты, такие как щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, декандикарбоновая кислота; циклоалифатические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как циклогексанкарбоновая кислота, гексагидрофталева кислота, тетрагидрофталева кислота, смоляные кислоты, нафтеновые кислоты; алифатические гидроксикарбоновые кислоты, такие как гликолевая кислота, молочная кислота, миндальная кислота, гидроксимасляная кислота, винная кислота, яблочная кислота, лимонная кислота; галоидзамещенные алифатические карбоновые кислоты, такие как трихлоруксусная кислота или 2-хлорпропионовая кислота; ароматические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как бензойная кислота, салициловая кислота, галлиевая кислота, позиционно-изомерные толуиловые кислоты, метоксибензойные кислоты, хлорбензойные кислоты, нитробензойные кислоты, фталевая кислота, терефталевая кислота, изофталева кислота; технические смеси карбоновых кислот, например версатовые кислоты;

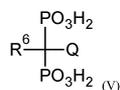
сульфоновые кислоты, такие как метилсульфоновая кислота, бутилсульфоновая кислота, 3-гидроксипропилсульфоновая кислота, сульфоксусная кислота, бензолсульфоновая кислота, р-толуолсульфоновая кислота, р-ксилолсульфоновая кислота, 4-додецилбензолсульфоновая кислота, 1-нафталинсульфоновая кислота, динонилнафталинсульфоновая кислота и динонилнафталинсульфоновая кислота, трифторметил- или нонафтор-п-бутилсульфоновая кислота, камфорсульфоновая кислота, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазин этансульфоновая кислота (HEPES); органические фосфоновые кислоты, например фосфоновые кислоты формулы (IV)



где R^5 означает C_1-C_{18} -алкил, при необходимости замещенный не более чем четырьмя заместителями, независимо выбранными из карбоксила, карбоксамидо, гидроксильного и амино.

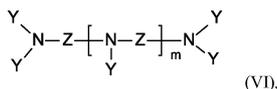
Они включают алкилфосфоновые кислоты, такие как метилфосфоновая кислота, пропилфосфоновая кислота, 2-метилпропилфосфоновая кислота, трет-бутилфосфоновая кислота, н-бутилфосфоновая кислота, 2,3-диметилбутилфосфоновая кислота, октилфосфоновая кислота; гидроксиалкилфосфоновые кислоты, такие как гидроксиметилфосфоновая кислота, 1-гидроксиэтилфосфоновая кислота, 2-гидроксиэтилфосфоновая кислота; арилфосфоновые кислоты, такие как фенилфосфоновая кислота, толилфосфоновая кислота, ксиллилфосфоновая кислота, аминоалкилфосфоновые кислоты, такие как аминометилфосфоновая кислота, 1-аминоэтилфосфоновая кислота, 1-диметиламиноэтилфосфоновая кислота, 2-аминоэтилфосфоновая кислота, 2-(N-метиламино)этилфосфоновая кислота, 3-аминопропилфосфоновая кислота, 2-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропил-2-хлорпропилфосфоновая кислота, 2-аминобутилфосфоновая кислота, 3-аминобутилфосфоновая кислота, 1-аминобутилфосфоновая кислота, 4-аминобутилфосфоновая кислота, 2-аминопентилфосфоновая кислота, 5-аминопентилфосфоновая кислота, 2-аминогексилфосфоновая кислота, 1-аминооктилфосфоновая кислота, 1-аминооктилфосфоновая кислота; 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 (V)



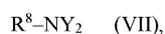
где R^6 означает H или C_1-C_6 -алкил, Q означает H, OH или NR^7_2 , и R^7 означает H или $CH_2PO_3H_2$, например, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (VI)



где Z означает $C_{2,6}$ -алкилен, циклоалкандиол, фенилен или $C_{2,6}$ -алкилен, прерванный циклоалкандиолом или фениленом, Y означает $CH_2PO_3H_2$, а m означает 0-4, например, этилендиаминтетра(метилфосфононовая кислота), диэтилентриаминпента(метилфосфононовая кислота) и бис(гексаметилен)триаминпента(метилфосфононовая кислота);

фосфоновые кислоты формулы (VII)



где R^8 означает C_1-C_6 -алкил, $C_{2,6}$ -гидроксиалкил или R^9 , а R^9 означает $CH_2PO_3H_2$, например, нитрилотрис(метилфосфононовая кислота) и 2-гидроксиэтилиминобис-(метилфосфононовая кислота);

аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, на-

пример

α -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например 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-аминоизомаляновая кислота), лейцин(2-амино-4-метилпентан-1-овая кислота), N-метиллейцин, N,N-диметиллейцин, изолейцин(1-амино-2-метилпентановая кислота), N-метилизoleyцин, N,N-диметилизoleyцин, валин (2-аминизовалериановая 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)изомаляновая кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N-метилпиперидин-2-карбоновая кислота,

β -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например 3-диметил-аминопропионовая кислота, N-метилиминодипропионовая кислота, N-метилпиперидин-3-карбоновая кислота,

γ -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например 4-диметиламиномаляновая кислота,

или аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например N-метилпиперидин-4-карбоновая кислота.

Из неорганических кислот предпочтительными являются фосфорная кислота и серная кислота, в частности серная кислота.

Из карбоновых кислот предпочтительными являются муравьиная кислота, уксусная кислота, бензойная кислота, янтарная кислота и адипиновая кислота.

Из сульфоновых кислот предпочтительными являются метансульфоновая кислота, п-толуолсульфоновая кислота и 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфоновая кислота (HEPES).

Из фосфоновых кислот предпочтительными являются 2-гидроксифосфоноуксусная кислота, 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, этилендиамин-тетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота), бис-(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновая кислота) (HDTMP) и нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота), из них особенно предпочтительной является 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота.

Из аминокислот с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, предпочтительным является N,N-диметилглицин и N-метилаланин.

Более предпочтительно кислота является неорганической кислотой.

В соответствии с одним из вариантов реализации изобретения абсорбент содержит третичный амин или в высокой степени пространственно затрудненный первичный амин и/или в высокой степени пространственно затрудненный вторичный амин, отличный от соединений общей формулы (I). Термин "в высокой степени пространственно затрудненный" означает то, что третичный атом углерода непосредственно примыкает к первичному или вторичному атому азота. В соответствии с одним из вариантов реализации изобретения абсорбент содержит третичный амин или в высокой степени пространственно затрудненный амин, отличный от соединений общей формулы (I), как правило, в количестве 5-50 мас.%, предпочтительно 10-40 мас.%, более предпочтительно 20-40 мас.% из расчета на общую массу абсорбента.

Применимые третичные амины, в частности, включают:

1. Третичные алканол амины, такие как

бис-(2-гидроксиэтил)метиламин(метилдиэтанол амин, MDEA), трис(2-гидроксиэтил)амин(триэтанол амин, TEA), трибутанол амин, 2-диэтиламиноэтанол (диэтилдиэтанол амин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилдиэтанол амин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол (N,N-диметилпропанол амин), 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N-бис-(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропанол амин, MDIPA);

2. Третичные аминоксиферы, такие как

3-метоксипропиддиметиламин;

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-диметиламиноэтоксизэтан (бис-[2-(диметиламино)этил]эфир), 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан (TEDA), тетраметил-1,6-гександиамин;

и их смеси.

Как правило, предпочтительными являются третичные алканол амины, т.е. амины, имеющие по меньшей мере, одну гидроксилалькильную группу, связанную с атомом азота. Особенно предпочтительным является метилдиэтанол амин (MDEA).

В частности, применимые в высокой степени пространственно-затрудненные амины (т.е. амины, в которых третичный атом углерода непосредственно примыкает к первичному или вторичному атому азота), отличные от соединений общей формулы (I), включают:

1. В высокой степени пространственно затрудненные вторичные алканол амины, такие 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-диметилгексан-1,6-диол; 2-N-метиламинопропан-1-ол, 2-N-метиламино-2-метилпропан-1-ол.
2. В высокой степени пространственно затрудненные первичные алканол амины, такие как 2-амино-2-метилпропанол (2-AMP); 2-амино-2-этилпропанол и 2-амино-2-пропилпропанол.
3. В высокой степени пространственно-затрудненные аминоэфиры, такие как 1,2-бис-(трет-бутиламиноэтокси)этан, бис-(трет-бутиламиноэтил)эфир;

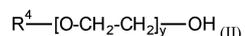
и их смеси.

Как правило, предпочтительными являются в высокой степени пространственно затрудненные вторичные алканол амины. Особенно предпочтительными являются 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол и 2-(2-трет-бутиламиноэтоксиэтокси)этанол.

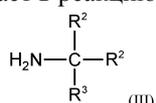
Как правило, абсорбент не содержит пространственно-незатрудненные первичные или пространственно-незатрудненные вторичные амины. Термин "пространственно-незатрудненный первичный амин" означает соединения с первичными аминогруппами, с которыми связаны только атомы водорода или первичные или вторичные атомы углерода. Термин "пространственно-незатрудненный вторичный амин" означает соединения со вторичными аминогруппами, с которыми связаны только атомы водорода или первичные атомы углерода. Пространственно-незатрудненные первичные или вторичные амины выступают в качестве сильных активаторов абсорбции CO₂. Их присутствие в абсорбенте может привести к потере абсорбентом селективности к H₂S.

Абсорбент может также содержать добавки, такие как антикоррозионные добавки, ферменты, противовспенивающие добавки и т.д. В целом количество таких добавок находится в диапазоне приблизительно 0,005-3 мас.% абсорбента.

Амины а) могут быть получены с использованием способа, в котором простой эфир общей формулы (II)

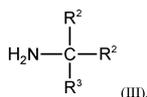


в соответствии с описанием выше вступает в реакцию с первичным амином общей формулы (III)



где R² означает C₁-C₅-алкил, а R³ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила; с образованием амина общей формулы (I). , что первичный амин общей формулы (III), как правило, используют в избытке по сравнению с простым эфиром общей формулы (II), сложно обеспечить полную конверсию эфира. Попытки стимулировать полную конверсию простого эфира общей формулы (II) с помощью увеличения времени реакции и/или повышения температур приводили к образованию чрезмерного количества продуктов разложения. С другой стороны, амин общей формулы (I) и непрореагировавший эфир общей формулы (II) трудно разделить, например, путем дистилляции.

Таким образом, настоящим изобретением предоставляется способ получения абсорбента, включающий реакцию простого эфира формулы (II) в соответствии с определением выше с первичным амином общей формулы (III)



где R² означает C₁-C₅-алкил, а R³ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила;

с образованием амина формулы (I), при этом простой эфир формулы (II) не расходуется полностью в реакции, и простой эфир формулы (II) не отделяется полностью от амина формулы (I). В соответствии со способом по изобретению простой эфир формулы (II) не расходуется полностью в реакции, и простой эфир формулы (II) не отделяется полностью от амина формулы (I). Предпочтительно процесс обеспечивает возможность получения абсорбента по изобретению в реакции, включающей лишь один этап, с незначительным объемом обработки.

Предпочтительно в ходе реакции первичный амин формулы (III) используется в молярном избытке по сравнению с молярным количеством простого эфира формулы (II). В соответствии с предпочтительным вариантом реализации молярное количество первичного амина формулы (III) превышает молярное

количество простого эфира формулы (II) в начале реакции на 5-5000 моль.%, предпочтительно на 50-1000 моль.% на основании количества эфира формулы (II).

Предпочтительно реакцию осуществляют в присутствии катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации, например медьсодержащего катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации. Катализатор может быть нанесен на подложку, например на подложку на основе оксида алюминия.

В соответствии с одним вариантом реализации используют катализатор гидрогенизации/дегидрогенизации, содержащий медь, никель и кобальт, при этом каталитически активный материал катализатора перед его восстановлением водородом содержит кислородные соединения алюминия, меди, никеля и кобальта и 0,2-5,0 мас.% кислородных соединений олова, которые рассчитываются на основе SnO. В соответствии с предпочтительным вариантом реализации используют катализатор в соответствии с катализаторами, заявленными в документе WO 2011/067199, в частности катализатор в соответствии с документом WO 2011/067199, пример 5.

В предпочтительном варианте реализации реакцию осуществляют при температуре 150-260°C. В особенно предпочтительном варианте реализации реакцию осуществляют при температуре 170-240°C. В наиболее предпочтительном варианте реализации реакцию осуществляют при температуре 190-220°C.

Реакция может быть осуществлена при давлениях в диапазоне 5-300 бар в жидкой или паровой фазе. В соответствии с предпочтительным вариантом реализации изобретения реакцию осуществляют при давлении 60-200 бар (абс). В соответствии с особенно предпочтительным вариантом реализации изобретения реакцию осуществляют при давлении 70-130 бар (абс).

Реакция может быть осуществлена с использованием реакторов с механическим перемешиванием, трубчатых реакторов с неподвижным слоем и многотрубных реакторов. Реакция может быть осуществлена в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах с рециркуляцией неочищенной реакционной смеси и без рециркуляции. В соответствии с предпочтительным вариантом реализации реакцию осуществляют в непрерывном режиме в трубчатом реакторе с неподвижным слоем.

Загрузка катализатора может варьироваться в диапазоне 0,01-2 кг/(л.ч.), предпочтительно в диапазоне 0,1-1,0 кг/(л.ч.), особенно предпочтительно в диапазоне 0,2-0,8 кг/(л.ч.) эфира формулы (II).

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации избыток первичного амина (III) отделяют от продукта реакции путем одноэтапной дистилляции. Термин "одноэтапная дистилляция" означает дистилляцию с одним этапом разделения, как в случае простой установки дистилляции, в которой пары, образующиеся в ребойлере, направляют непосредственно в конденсатор. Напротив, ректификационные колонны, например, имеют несколько этапов сепарации и представляют собой фракционную дистилляцию. Предпочтительно отделенный избыток первичного амина (III) рециркулируют для дальнейшего производства амина (I).

Помимо амина (I), простого эфира (II) и первичного амина (III), продукт реакции содержит различные другие вещества. Как правило, продукт реакции содержит воду и побочные продукты, такие как диэфир(ы) гликоля, то есть диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим) или диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим), когда простой эфир b) содержит 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанол (МТЕГ).

В предпочтительном варианте реализации от продукта реакции отделяют воду и гликолевый диэфир. В соответствии с особенно предпочтительным вариантом реализации воду и диэфир гликоля, а также избыточный первичный амин (III), все еще остающийся в продукте реакции после одноэтапной перегонки в соответствии с описанием выше, удаляют из продукта реакции путем второй одноэтапной перегонки. Этот этап предпочтительно осуществляют при давлении приблизительно 90 мбар. На этом этапе может быть использован любой подходящий ребойлер. Может быть использован испаритель с падающими пленками или тонкопленочный испаритель. В частности, может применяться тонкопленочный испаритель типа "Самбай", а генерируемый газ конденсируется при комнатной температуре.

После этапов обработки полученный продукт может смешиваться с водой для получения абсорбента по изобретению. Могут добавляться дополнительные вещества в соответствии с описанием выше.

В качестве альтернативы после этапов обработки полученный продукт может транспортироваться на объект утилизации абсорбентов кислотных газов, такой как газоочистная установка, и там смешиваться с водой для получения абсорбента по изобретению. На таком объекте также могут добавляться дополнительные вещества в соответствии с описанием выше.

Также предоставляется способ селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, при котором поток текучей среды контактирует с абсорбентом в соответствии с любым из вариантов реализации, описанных выше, при этом получают нагруженный абсорбент и обработанный поток текучей среды.

В контексте настоящего изобретения термин "селективность в отношении сульфида водорода" означает следующее соотношение:

$$\frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ (жидкая фаза)} \\ \frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ (газовая фаза)}$$

где

$\frac{\text{моль}(H_2S)}{\text{моль}(CO_2)}$ (жидкая фаза) означает молярное отношение H_2S/CO_2 в жидкой фазе, которая контактирует с газовой фазой, а $\frac{\text{моль}(H_2S)}{\text{моль}(CO_2)}$ (газовая фаза) означает молярное отношение H_2S/CO_2 в газовой фазе. В стандартном процессе промывки газа жидкой фазой является нагруженный абсорбент в нижней части абсорбционной установки, а газовой фазой является поток текучей среды, подвергающийся обработке.

Неожиданно было обнаружено, что абсорбент по изобретению демонстрирует селективность в отношении H_2S по сравнению с CO_2 , сравнимую с селективностью водного раствора амина а). Этот эффект является неожиданным, т.к. присутствие гидроксильных соединений, таких как простой эфир б), обычно приводит к снижению H_2S -селективности из-за реакции CO_2 с кислородом гидроксильной группы. Это особенно справедливо для высоких давлений, которые могут применяться при обработке текучих сред, таких как природный газ, под высоким давлением.

Абсорбент по изобретению может быть использован для обработки всех видов текучих сред. Текучими средами прежде всего являются газы, такие как природный газ, синтез-газ, коксовый газ, крекинг-газ, газ газификации угля, рецикловый газ, газ из отходов органического происхождения и газы сгорания, а во-вторых - жидкости, которые являются практически несмешиваемыми с абсорбентом, такие как СУГ (сжиженный углеводородный газ) или ГКЖ (газоконденсатные жидкости). Способ по изобретению может быть использован для обработки углеводородных текучих потоков. Присутствующими углеводородами являются, например, алифатические углеводороды, такие как C_1 - C_4 -углеводороды, такие как метан, ненасыщенные углеводороды, такие как этилен или пропилен, или ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол или ксилол.

Указанный абсорбент может быть использован для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, причем этот способ обеспечивает высокую селективность при удалении H_2S при низкой скорости циркуляции растворителя. Абсорбент может быть использован в блоке очистки хвостовых газов установки по производству серы, в процессах обогащения кислотного газа для повышения качества бедного отходящего газа из блоков обработки с получением высококачественного исходного потока для установки процесса Клауса или для обработки попутных газов и газов нефтепереработки.

Помимо селективного удаления H_2S , также могут удаляться другие кислотные газы, которые могут присутствовать в потоке текучей среды, например SO_3 , SO_2 , CS_2 , HCN , COS и меркаптаны.

В способе по изобретению поток текучей среды контактирует с абсорбентом на этапе абсорбции в абсорбционном устройстве, в результате чего происходит, по меньшей мере, частичное удаление диоксида углерода и сульфида водорода. В результате этого получают поток текучей среды, не содержащий CO_2 и H_2S , и абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S .

Используемый абсорбер представляет собой устройство для промывки, используемое в обычных процессах промывки газа. Соответствующими устройствами для промывки являются, например, нерегулярные насадки, колонны со структурированными насадками и тарелками, мембранные контактные фильтры, радиальные скрубберы, форсуночные скрубберы, скрубберы с трубами и динамические мокрые газоочистители, предпочтительно колонны со структурированными насадками и тарелками, более предпочтительно колонны с тарелками и нерегулярными насадками. Поток текучей среды предпочтительно подвергается обработке абсорбентом в колонке с противотоком. Текучая среда, как правило, подается в нижнюю часть колонки, а абсорбент - в верхнюю. В тарельчатых колоннах расположены ситчатые тарелки, колпачковые тарелки или клапанные тарелки, через которые поступает поток жидкости. Колонны с нерегулярными насадками могут быть наполнены телами различной формы. При увеличении поверхности за счет тел различной формы, как правило, размером приблизительно 25-80 мм происходит улучшение теплообмена. Известными примерами являются кольцо Рашига (полый цилиндр), кольцо Паля, кольцо Хифлоу, седло "Инталокс" и другие подобные тела. Нерегулярные насадки могут помещаться в колонну упорядоченным образом или неупорядоченным образом (в виде слоя). Возможные материалы включают стекло, керамические материалы, металл и пластмассу. Структурированные насадки представляют собой дальнейшее развитие упорядоченных нерегулярных насадок. Они имеют упорядоченную структуру. Вследствие этого может быть снижен перепад давления в газовом потоке. Существуют различные конструкции структурированных насадок, например плетеные насадки или металлолистовые насадки. Могут быть использованы такие материалы, как металл, пластмасса, стекло и керамика.

Температура абсорбента на этапе абсорбции, как правило, составляет приблизительно 30-100°C, а при применении колонки, например, 30-70°C в верхней части колонны и 50-100°C в нижней части колонны.

Способ по настоящему изобретению может включать один или более, в частности два, последовательных этапа абсорбции. Абсорбция может осуществляться на нескольких последовательных этапах, в этом случае неочищенный газ, содержащий компоненты кислотного газа, контактирует с подпотоком абсорбента на каждом из этапов. Абсорбент, с которым контактирует неочищенный газ, может уже частично содержать кислотные газы; это означает, что такой абсорбент может быть ранее рециркулироваться с этапа абсорбции, который расположен далее по ходу процесса, на первый этап абсорбции, или мо-

жет представлять собой частично регенерированный абсорбент. Процесс двухэтапной абсорбции описан в публикациях EP 0159495, EP 0190434, EP 0359991 и WO 00100271.

Специалист способен добиться высокого уровня удаления сульфида водорода с определенной селективностью путем варьирования условий на этапе абсорбции, в частности, например, таких условий, как соотношение потока абсорбента и потока текучей среды, высота колонны абсорбера, тип внутренних элементов абсорбера, обеспечивающих контакт с абсорбентом, таких как нерегулярные насадки, тарелки или структурированные насадки, и/или остаточная загрузка регенерированного абсорбента.

Так как абсорбция CO_2 происходит медленнее, чем абсорбция H_2S , большая продолжительность обработки обеспечивает абсорбцию большего количества CO_2 по сравнению с меньшей продолжительностью обработки. Наоборот, при большей продолжительности обработки имеется тенденция снижения селективности в отношении H_2S . Следовательно, при использовании более высокой колонны обеспечивается менее селективная абсорбция. Тарелки или структурированные насадки с относительно высокой аккумуляцией жидкости также обеспечивают менее селективную абсорбцию. Тепловая энергия, которая подается на этап регенерации, может быть использована для корректировки остаточной загрузки регенерированного абсорбента. В случае меньшей остаточной загрузки регенерированного абсорбента обеспечивается улучшенная абсорбция.

Предпочтительно способ включает этап регенерации абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S . На этапе регенерации происходит удаление CO_2 и H_2S и при необходимости других компонентов кислотного газа из абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , с получением регенерированного абсорбента. Регенерированный абсорбент предпочтительно затем рециркулируется на этап абсорбции. В целом этап регенерации включает по меньшей мере одно из следующих действий: нагрев, декомпрессия и десорбция с помощью инертной жидкости.

Этап регенерации предпочтительно включает нагревание абсорбента, содержащего большие количества компонентов кислотного газа, например, с помощью котла, испарителя с естественной циркуляцией, испарителя с принудительной циркуляцией или испарителя мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией. Десорбция абсорбированных кислотных газов осуществляется с помощью пара, полученного путем нагревания раствора. Вместо пара также можно использовать инертную текучую среду, такую как азот. Абсолютное давление в десорбционном аппарате, как правило, составляет 0,1-3,5 бар, предпочтительно 1,0-2,5 бар. Как правило, температура находится в диапазоне 50-170°C, предпочтительно 70-140°C, более предпочтительно 110-135°C. Температура регенерации зависит от давления регенерации.

В качестве альтернативы или дополнения этап регенерации может включать декомпрессию. Это касается по меньшей мере одного этапа декомпрессии абсорбента, содержащего большие количества кислотных газов, когда его давление, которое является высоким на этапе абсорбции, снижается до более низкого давления. Декомпрессия может осуществляться, например, с помощью дроссельного клапана и/или декомпрессионной турбины. Процесс регенерации с этапом декомпрессии описан, например, в публикациях US 4537753 и US 4553984.

Компоненты кислотного газа могут удаляться на этапе регенерации, например, с помощью декомпрессионной колонны, например испарительной емкости, установленной вертикально или горизонтально, или противоточной колонны с внутренними элементами.

Аналогичным образом, колонна регенерации может представлять собой колонну с нерегулярными насадками, структурированными насадками или с тарелками. В нижней части регенерационной колонны находится нагреватель, например испаритель с принудительной циркуляцией с циркуляционным насосом. В верхней части регенерационной колонны находится выходное отверстие для отвода высвободившихся кислотных газов. Захваченные пары абсорбирующей среды конденсируются в конденсаторе и рециркулируются в колонну.

Можно последовательно соединить несколько декомпрессионных колонн, в которых регенерация осуществляется при различных давлениях. Например, в колонне предварительной декомпрессии регенерация может осуществляться при высоком давлении, как правило, при давлении приблизительно на 1,5 бар выше парциального давления компонентов кислотного газа на этапе абсорбции, а в колонне основной декомпрессии - при низком давлении, например при давлении 1-2 бар абс. Процесс регенерации с двумя или более этапами декомпрессии описан, например, в публикациях US 4537753, US 4553984, EP 0159495, EP 0202600, EP 0190434 и EP 0121109.

Настоящее изобретение более подробно поясняется прилагаемыми чертежами и следующими примерами.

На фиг. 1 приведено схематическое изображение установки для реализации способа по изобретению.

На фиг. 2 приведена кривая изменения селективности в отношении H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от загрузки кислотным газом водного раствора метоксиэтоксиэтилтрет-бутиламина (МЗЕТВ, 30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и метилтриэтиленгликоля (МТЕГ, 10 мас.%).

На фиг. 3 приведена кривая изменения с течением времени загрузки кислотным газом водного рас-

твор МЗЕТВ (30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и МТЕГ (10 мас.%).

На фиг. 4 приведена кривая изменения селективности в отношении H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от загрузки кислотным газом водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и H_2SO_4 (2 мас.%) и водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), МТЕГ (10 мас.%) и H_2SO_4 (2 мас.%).

На фиг. 5 приведена кривая изменения с течением времени загрузки кислотным газом водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и H_2SO_4 (2 мас.%) и водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), МТЕГ (10 мас.%) и H_2SO_4 (2 мас.%).

На фиг. 6 приведена кривая изменения селективности в отношении H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от загрузки кислотным газом водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и МТЕГ (10 мас.%) и водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и сульфолана (10 мас.%).

На фиг. 7 приведена кривая изменения с течением времени загрузки кислотным газом водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%), водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и МТЕГ (10 мас.%) и водного раствора МЗЕТВ (30 мас.%) и сульфолана (10 мас.%).

Согласно фиг. 1 через впускное отверстие Z в абсорбере A1 газ, предварительно обработанный соответствующим образом, содержащий сероводород и диоксид углерода, контактирует в противотоке с регенерированным абсорбентом, который подается по линии 1.01 абсорбента. С помощью абсорбента путем абсорбции из газа происходит удаление сульфида водорода и диоксида углерода; в результате получают очищенный газ, не содержащий сульфида водорода и диоксида углерода, который поступает в линию отходящего газа 1.02.

Через линию 1.03 абсорбента теплообменник 1.04, в котором происходит нагревание абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , с помощью тепла от регенерированного абсорбента, который проходит через линию 1.05 абсорбента и линию 1.06 абсорбента, абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S , подают в колонну десорбции D, и там происходит его регенерация.

Между абсорбером A1 и теплообменником 1.04 может быть расположена одна или несколько испарительных емкостей (не показаны на фиг. 1), где происходит декомпрессия абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , например до давления в диапазоне 3-15 бар.

Из нижней части колонны десорбции D абсорбент подают в котел 1.07, где происходит его нагревание. Полученный пар рециркулируется в колонну десорбции D, в то время как регенерированный абсорбент подают обратно в абсорбер A1 через линию 1.05 абсорбента, теплообменник 1.04, в котором регенерированный абсорбент нагревает абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S , и остывает сам, через линию 1.08 абсорбента, охладитель 1,09 и линию 1.01 абсорбента. Вместо показанного на чертеже котла для подачи энергии могут быть также использованы другие типы теплообменных устройств, такие, например, как испаритель с естественной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией или испаритель мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией. В случае этих типов испарителя поток смешанных фаз регенерированного абсорбента и пара возвращается в нижнюю часть колонны десорбции D, где происходит сепарация фаз пара и абсорбента. Регенерированный абсорбент, поступающий в теплообменник 1.04, либо отводят из циркулирующего потока из нижней части колонны десорбции D в испаритель, либо подают через отдельную линию непосредственно из нижней части колонны десорбции D в теплообменник 1.04.

Газ, содержащий CO_2 и H_2S , который высвободился в колонне десорбции D, покидает колонну десорбции D через линию 1.10 отходящего газа. Его подают в конденсатор 1.11 с интегрированной сепарацией фаз, где происходит его отделение от пара, захваченного абсорбентом. В такой установке и в других установках, пригодных для осуществления способа по изобретению, конденсация и сепарация фаз могут также осуществляться раздельно. Затем конденсат подают через линию 1.12 абсорбента в верхнюю часть колонны десорбции D, а газ, содержащий CO_2 и H_2S , отводят через линию 1.13 газа.

В описании примеров использовали следующие аббревиатуры:

МЗЕТВ - (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метилловый эфир,

МТЕГ - 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанол,

ТВА - трет-бутиламин.

Пример 1. Получение абсорбента, содержащего (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метилловый эфир (МЗЕТВ).

Трубчатый реактор высокого давления объемом 1,4 л (длина 2000 мм, диаметр 30 мм, оборудованный датчиком температуры, установленным в осевом направлении, диаметром 5 мм) с колбонагревателем для подогрева масла, соединенным с входным отверстием высокого давления для подачи H_2 и N_2 , а также линией подачи жидкого МТЕГ и ТВА, снабженной насосами высокого давления, а также фазовым сепаратором высокого давления и низкого давления и станцией отбора проб, которая расположена после реактора, был поэтапно заполнен 500 мл керамических шариков, 500 мл катализатора аминирования (содержащего Ni, Co, Cu, Sn на Al_2O_3 , полученного в соответствии с WO 2011/067199, пример 5) и 400 мл керамических шариков. Реактор закрыли, и воздух заменили N_2 . Затем активировали катализатор путем подачи 400 н.л/ч. H_2 при 280°C и обычном давлении в течение 24 ч. Через 24 ч. реактор охладили до

50°C, давление H_2 увеличили до 200 бар со скоростью потока 100 н-л/ч. H_2 . Затем температуру повысили до 100°C и начали подачу ТВА. Скорость потока ТВА постепенно повысили до 600 г/ч. Когда загрузка ТВА была неизменной, в реактор первоначально с помощью насоса подавали МТЕГ со скоростью потока 51 г/л. Постепенно в течение нескольких дней загрузку катализатора увеличили до 0,3 кг/(л-ч) МТЕГ, тогда как загрузку ТВА довели до 0,4 кг/(л-ч), что соответствует молярному отношению 6:1 ТВА:МТЕГ. Температура составляла 225°C. Продукт реакции анализировался путем газовой хроматографии (колонка: 30 м Rtx-5 Amine производства Restek, внутренний диаметр: 0,32 мм, d_f : 1,5 мкм, температурная программа: 60-280°C, пошагово, 5°C/мин). Следующие аналитические значения приведены в процентной площади ГХ (значения времени удержания t_R приведены в таблице). Степень конверсии составила 99,2%, образец содержал 96,3% МЗЕТВ (расчет производили на основании образца, не содержащего ТВА), что соответствует селективности 97%. Аликвоту собранной реакционной смеси отобрали для дистилляции.

При обычном давлении удалили большую часть с использованием роторного испарителя при температуре ванны 90°C. 3,5 кг оставшегося неочищенного продукта, содержащего 13,26 об.% ТВА, 1,01 об.% МТЕГ, 82,62 об.% МЗЕТВ и 3,11 об.% других соединений, загрузили в стеклянный сосуд объемом 4 л, и осуществляли дистилляцию над колонной длиной 1000 мм и диаметром 40 мм, заполненной кольцами Полла. Отобрали 16 фракций. Первые фракции состояли из ТВА, что определяли исходя из их температуры кипения. Фракции 7-16 (1,900 г) объединили. Чистота этого образца составила 99,8%.

№ фракции	Точка кипения [°C]	Давление [мбар]	Масса [г]	ТВА (tr 3.45 мин)*	МТЕГ (tr 25.88 мин)*	МЗЕТВ (tr 31.65 мин)*	Другие
1	20 - 90	10	265	нет ГХ			
2	90 - 104	10	282	нет ГХ			
3	104 - 108	5	132	0.00	4.22	95.78	0.0
4	108	1	72	0.00	2.70	97.30	0.0
5	108	1	54	0.00	2.06	97.94	0.0
6	108	1	62	0.00	3.17	96.76	0.1
7	108	1	48	0.00	1.86	98.14	0.0
8	108	1	125	0.00	0.88	99.12	0.0
9	109	1	78	0.00	0.46	99.54	0.0
10	108	1	65	0.00	0.32	99.63	0.0
11	109	1	82	0.00	0.26	99.74	0.0
12	109	1	73	0.00	0.04	99.96	0.0
13	109	1	265	0.00	0.02	99.96	0.0
14	109	1	406	0.00	0.05	99.95	0.0
15	109	1	433	0.00	0.00	99.99	0.0
16	109	1	325	0.00	0.00	99.94	0.1
Поддон			90	0.00	0.00	87.74	12.3

* - t_R - время удержания.

Для примеров 2-4 использовали следующие процедуры.

Опыты проводили в абсорбционной установке, представляющей собой систему с полунепрерывным функционированием и включающей перемешиваемый автоклав, в который может подаваться газ в режиме восходящего потока, и конденсатор. Автоклав снабжен манометром и термопарой типа J. В верхней части автоклава размещен разрывной предохранительный диск. Для подачи тепла в автоклав использовали нагреватель с керамоволокном большой мощности. Расход газового потока регулировали с помощью регуляторов массового расхода (производства Brooks Instrument), а температуру конденсатора поддерживали с помощью охладителя. Максимальное рабочее давление и температура составляли 1000 фунтов/кв. дюйм (69 бар) и 350°C соответственно.

В ходе опытов при атмосферном давлении рН раствора контролировали in situ с использованием датчика рН (производство Cole-Parmer), который был установлен на дне автоклава. Для этого датчика рН были установлены по максимальной температуре и давлению: 135°C и 100 фунтов/кв. дюйм соответственно. Поэтому перед проведением экспериментов при давлении выше атмосферного ("более высокое давление") датчик рН снимали и автоклав закрывали крышкой. В обоих случаях (опыты при атмосферном давлении и опыты при давлении выше атмосферного) производили отбор жидких проб путем присоединения непосредственно к системе отбора проб: виалы (атмосферное давление) или цилиндра из нержавеющей стали, заполненного едким натром (давление выше атмосферного). Для контроля работы установки абсорбции и для получения экспериментальных данных (температура, давление, скорость перемешивающего устройства, рН (при атмосферном давлении), расход потока газа и состав отходящего газа) использовали специально созданную программу LabVIEW.

Газовая смесь, использованная в примерах, имела следующие свойства:

Состав газового исходного потока	10 моль.% CO ₂ , 1 моль.% H ₂ S, 89 моль.% N ₂
Скорость газового потока:	154 куб. см/мин.
Температура:	40,8 °С
Давление:	1 бар
Объем:	15 мл (τ = 0,1 мин.)
Скорость перемешивания:	200 об./мин.

Опыты по примерам 2-4 проводили путем пропускания газовых смесей в соответствии с описанием выше через автоклав. В автоклав предварительно загружали соответствующий водный раствор амина в соответствии с описанием ниже. Смесь кислотного газа подавали в нижнюю часть реактора. Газы, покидающие автоклав, пропускали через конденсатор, в котором поддерживали температуру 10°С, для того, чтобы удалить захваченную жидкость. Отводимый поток отходящего газа, покидающий конденсатор, подавали в газовый микрохроматограф (производства Inficon) для анализа, в то время как основной газовый поток проходил через скруббер. После прорыва для промывки системы использовали азот.

Анализ отводимого потока отходящего газа осуществляли с использованием специального изготовленного газового микрохроматографа. Газовый микрохроматограф представляет собой анализатор газа нефтепереработки, он включает четыре колонны (молекулярное сито, PLOT U, OV-1, PLOT Q) и четыре детектора теплопроводности. Часть отходящего газа впрыскивали в газовый микрохроматограф приблизительно каждые 2 мин. Для переноса образца в газовый микрохроматограф использовали внутренний вакуумный насос малого размера. Номинальная производительность насоса составляла приблизительно 20 мл/мин для обеспечения 10-кратного объема промывки линии между образцом и газовым микрохроматографом. Фактическое количество газа, которое подавали в газовый микрохроматограф, составляло приблизительно 1 мкл. Колонку PLOT U использовали для сепарации и идентификации H₂S и CO₂, а микродетектор теплопроводности использовали для количественного определения H₂S и CO₂.

Для получения различных водных растворов, описанных ниже, использовали МЗЕТВ с чистотой 99%.

При использовании по тексту настоящего документа термин "загрузка кислотным газом" обозначает концентрацию газов H₂S и CO₂, которые физически растворены и химически объединены в растворе абсорбента, выраженную в молях газа на моли амина.

Пример 2.

Водный раствор МЗЕТВ (30 мас.%) сравнивали с водным раствором, содержащим МЗЕТВ (30 мас.%) и МТЕГ (10 мас.%). Определяли изменение с течением времени загрузки кислотным газом, а также изменение селективности в отношении H₂S по сравнению с CO₂ в функциональной зависимости от загрузки кислотным газом. Результаты представлены на фиг. 2 и 3.

Максимальная селективность водного раствора МЗЕТВ составляла приблизительно 11 при загрузке приблизительно 0,35 моль. Селективность снижается при более высоких загрузках H₂S и CO₂. Было продемонстрировано, что присутствие МТЕГ оказывает лишь незначительное влияние на селективность, при этом максимальная селективность составляет приблизительно 10, и максимальные значения не смещаются в сторону более низкой загрузки.

При изменении загрузки кислотным газом водного МЗЕТВ с течением времени демонстрируются следующие значения: максимальная загрузка CO₂ составляет приблизительно 0,62 моль CO₂ на моль амина приблизительно через 600 мин, в то время как максимальная загрузка H₂S составляет приблизительно 0,25 моль H₂S на моль амина приблизительно через 150 мин, затем приблизительно через 400 мин загрузка падает приблизительно до 0,15 моль H₂S на моль амина и затем остается практически неизменной. Вероятно, при более высоких загрузках связанный H₂S вытесняется CO₂. Присутствие МТЕГ лишь незначительно влияет на загрузку кислотным газом с течением времени, эта же тенденция сохраняется примерно с 150 мин с немного более низкой загрузкой H₂S.

Пример 3.

Водный раствор МЗЕТВ (30 мас.%) сравнивали с водным раствором МЗЕТВ (30 мас.%) и H₂SO₄ (2 мас.%) и водным раствором МЗЕТВ (30 мас.%), МТЕГ (10 мас.%) и H₂SO₄ (2 мас.%). Определяли изменение с течением времени загрузки кислотным газом, а также изменение селективности в отношении H₂S по сравнению с CO₂ в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе водных растворов аминов. Результаты представлены на фиг. 4 и 5.

Как показано в примере 2, максимальная селективность водного раствора МЗЕТВ составляла приблизительно 11 при загрузке приблизительно 0,35 моль и снижалась при более высокой загрузке H₂S и CO₂. Добавление H₂SO₄ приводит к снижению максимальной селективности приблизительно до 10 и смещению максимального значения в сторону более низких загрузок примерно на 0,30 моль. Присутствие H₂SO₄ и МТЕГ приводит к увеличению селективности приблизительно до 13 и незначительному смещению максимального значения в сторону более низких загрузок примерно на 0,25 моль.

На фиг. 5 показано, что добавление H₂SO₄ к водному раствору МЗЕТВ снижает загрузку кислотным газом. В случае CO₂ максимальная загрузка составляет приблизительно 0,47 моль CO₂ на моль амина по сравнению с 0,62 моль CO₂ на моль амина без H₂SO₄. В случае H₂S конечная загрузка H₂S составляет

приблизительно 0,10 моль H₂S на моль амина приблизительно через 250 мин по сравнению с 0,15 моль H₂S на моль амина приблизительно через 400 мин без H₂SO₄.

Для водного раствора МЗЕТВ, МТЕГ и H₂SO₄ значения загрузки кислотным газом находятся между такими значениями для водного раствора МЗЕТВ и такими значениями для водного раствора МЗЕТВ и H₂SO₄.

Пример 4.

Водный раствор МЗЕТВ (30 мас.%) и МТЕГ (10 мас.%) сравнивался с водным раствором МЗЕТВ (30 мас.%) и сульфолана (10 мас.%). Определяли изменение с течением времени загрузки кислотным газом, а также изменение селективности в отношении H₂S по сравнению с CO₂ в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе водных растворов аминов. Результаты представлены на фиг. 6 и 7.

Максимальная селективность водного раствора МЗЕТВ и МТЕГ составляла приблизительно 10. Максимальная селективность водного раствора МЗЕТВ и сульфолана составляла приблизительно 8,5.

Пример 5.

Для определения критической температуры раствора применяли установку для смешивания. Такая установка позволяет измерять температуру, при которой происходит разделение фаз ("критическая температура раствора").

Установка включала емкость со смотровым окном с манометром и термопарой. Для подачи тепла в емкость использовали нагреватель. Измерения возможны до температуры 140°C. Через смотровое стекло можно визуально наблюдать возможное разделение фаз. В следующей таблице показаны измеренные критические температуры раствора для разных смесей с амином МЗЕТВ.

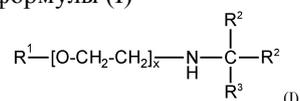
Водные растворы	Критическая температура раствора
36 мас.% МЗЕТВ	107 °С
30 мас.% МЗЕТВ + 5 мас.% МТЕГ	128 - 130 °С
30 мас.% МЗЕТВ + 5 мас.% МТЕГ + 1,6 мас.% H ₃ PO ₄	124 °С
30 мас.% МЗЕТВ + 10 мас.% МТЕГ + 1,6 мас.% H ₃ PO ₄	—*
30 мас.% МЗЕТВ + 10 мас.% МТЕГ + 2 мас.% H ₂ SO ₄	—*
30 мас.% МЗЕТВ + 10 мас.% МТЕГ + 4 мас.% H ₂ SO ₄	—*
25 мас.% МЗЕТВ + 8,3 мас.% МТЕГ + 2 мас.% H ₂ SO ₄	—*
35 мас.% МЗЕТВ + 11,7 мас.% МТЕГ + 2 мас.% H ₂ SO ₄	—*
30 мас.% МЗЕТВ + 10 мас.% сульфолан + 2 мас.% H ₂ SO ₄	—*
30 мас.% МЗЕТВ + 5 мас.% сульфолан + 2 мас.% H ₂ SO ₄	137 - 139 °С
30 мас.% МЗЕТВ + 10 мас.% MDEA + 2 мас.% H ₂ SO ₄	129 °С

* - до температуры 140°C фазовое разделение не наблюдалось.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

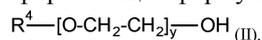
1. Абсорбент для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, отличающийся тем, что указанный абсорбент содержит водный раствор, содержащий:

а) амин или смесь аминов общей формулы (I)



где R¹ означает C₁-C₅-алкил; R² означает C₁-C₅-алкил; R³ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила; x означает целое число от 2 до 10; и

б) простой эфир или смесь простых эфиров общей формулы (II)



где R⁴ означает C₁-C₅-алкил; а у означает целое число от 2 до 10;

где R¹ и R⁴ являются идентичными;

где массовое отношение б) к а) составляет 0,08-0,5.

2. Абсорбент по п.1, отличающийся тем, что среднечисловое значение x и среднечисловое значение y не отличаются друг от друга более чем на 1,0.

3. Абсорбент по п.2, отличающийся тем, что x и y являются идентичными.

4. Абсорбент по п.3, отличающийся тем, что x и y равны 3.

5. Абсорбент по пп.1-3, отличающийся тем, что

амин а) выбран из (2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-

изопропиламиноэтокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)этил)метилового эфира, (2-(2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира и (2-(2-(2-(2-изопропиламиноэтокси)этокси)этокси)этил)метилового эфира; и

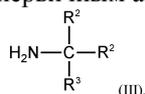
простой эфир b) выбран из 2-(2-метоксиэтокси)этанола, 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанола и 2-(2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этокси)этанола.

6. Абсорбент по п.5, отличающийся тем, что амин а) представляет собой (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метилвый эфир, а простой эфир b) представляет собой 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этанол.

7. Абсорбент по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что массовое отношение b) к а) составляет от 0,15 до 0,35.

8. Абсорбент по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он содержит кислоту с).

9. Способ получения абсорбента по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что простой эфир формулы (II) вступает в реакцию с первичным амином общей формулы (III)



где R^2 означает C_1-C_5 -алкил, а R^3 выбран из водорода и C_1-C_5 -алкила;

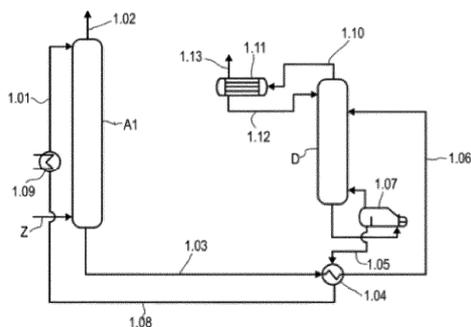
с образованием амина формулы (I), при этом простой эфир формулы (II) не расходуется полностью в реакции, и простой эфир формулы (II) не отделяется полностью от амина формулы (I).

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что молярное количество первичного амина формулы (III) превышает молярное количество простого эфира формулы (II) в ходе реакции.

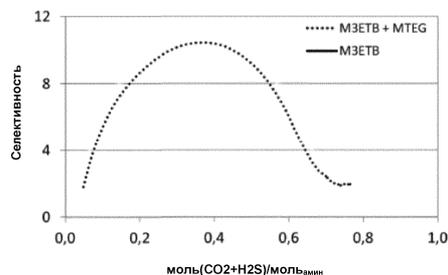
11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что реакцию осуществляют в присутствии катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации.

12. Способ селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, при котором поток текучей среды контактирует с абсорбентом по любому из пп.1-8, причем получают нагруженный абсорбент и обработанный поток текучей среды.

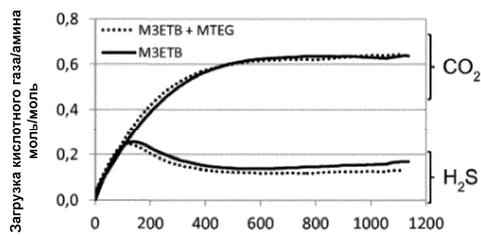
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что осуществляют регенерацию нагруженного абсорбента с помощью по меньшей мере одного из следующих действий: нагрев, декомпрессия и десорбция с помощью инертной жидкости.



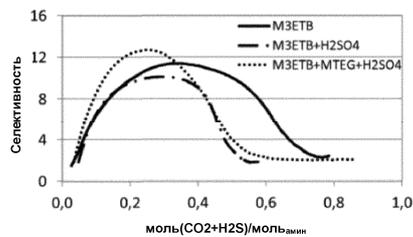
Фиг. 1



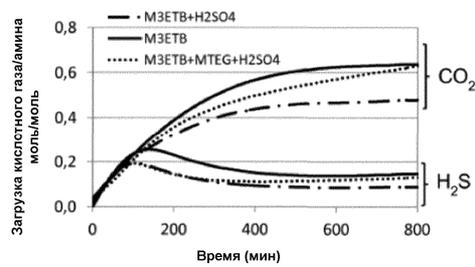
Фиг. 2



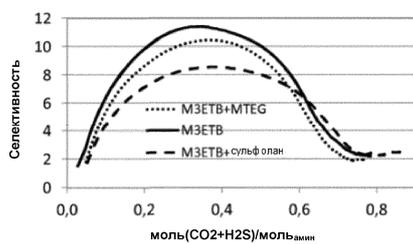
Фиг. 3



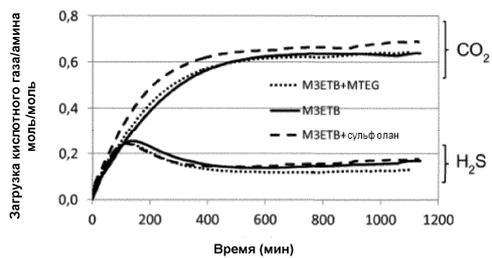
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

