(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 040386 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.05.26

(21) Номер заявки
202090609

(22) Дата подачи заявки
2018.08.30

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

(54) АБСОРБЕНТ И СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

(31) **17189266.4**
(32) **2017.09.04**
(33) **EP**
(43) **2020.06.30**
(86) **PCT/EP2018/073351**
(87) **WO 2019/043099 2019.03.07**

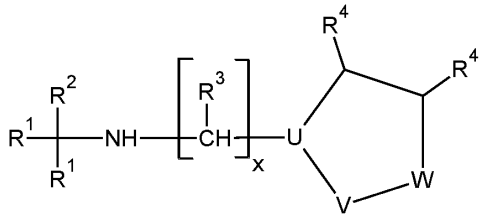
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE); ЭКСОНМОБИЛЬ РИСЁРЧ ЭНД ЭНЖИНИРИНГ КОМПАНИ (US)

(72) Изобретатель:
Эрнст Мартин, Форберг Геральд, Инграм Томас, Зидер Георг (DE), Перера Карла (US)

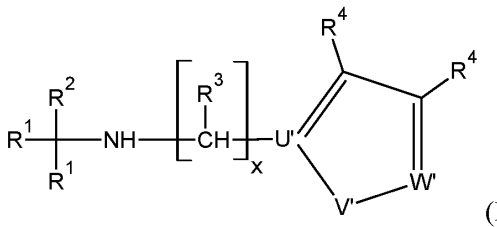
(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2007066834
Pubchem: "N-(Oxolan-2-ylmethyl)propan-2-amine C8H17NO - PubChem", 26 March 2005 (2005-03-26), XP055459012, Retrieved from the Internet: URL:https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263171#section=Chemical-and-Physical-Properties [retrieved on 2018-03-13] the whole document
FR-A1-3026652
GB-A-2191419

(57) Абсорбент для селективного удаления сероводорода по сравнению с диоксидом углерода из потока текучей среды, при этом абсорбент содержит водный раствор, содержащий амин формулы (I) и/или амин формулы (II)



(I),



(II),

где U-V-W представляет собой CH-O-CHR^5, N-CO-CHR^5 или N-CO-NR^5; U'-V'-W' представляет собой C-O-CR^5; R^1 представляет собой независимо C_1-C_5-алкил; R^2 выбран из водорода и C_1-C_5-алкила; R^3 независимо выбран из водорода и C_1-C_5-алкила; R^4 независимо выбран из водорода и C_1-C_5-алкила; R^5 выбран из водорода, C_1-C_5-алкила, (C_1-C_5-алкокси)-C_1-C_5-алкила и гидрокси-C_1-C_5-алкила; и x представляет собой целое число от 1 до 10. Указанный абсорбент имеет пониженную склонность к фазовому разделению при температурах в обычном диапазоне температур регенерации для водных аминных смесей и низкую летучесть в водных растворителях.

040386 B1

040386 B1

Настоящее изобретение относится к абсорбенту, пригодному для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды по сравнению с диоксидом углерода. Настоящее изобретение также относится к способу селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды по сравнению с диоксидом углерода.

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 могут образовывать агрессивные кислоты, 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, различные соединения серы являются токсичными и обладают неприятным запахом даже при низких концентрациях.

Из природного газа необходимо удалять 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 операции скруббинга с помощью водных абсорбирующих растворов неорганических или органических оснований. Когда происходит растворение кислотных газов в абсорбенте, из оснований образуются ионы. 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 инертной текучей среды, например, с помощью пара. После процесса регенерации абсорбент может быть использован повторно.

Способ, при котором происходит практически полное удаление CO_2 и H_2S, называется "полной абсорбцией". При том, 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 ч./млн. по объему, в то время как требования по содержанию CO_2 являются менее строгими - 2 об.%. Зачастую селективное удаление H_2S желательно для того, чтобы содержание H_2S в исходном потоке, поступающем в установку регенерации серы, например, в расположенную далее установку процесса Клауса, могло быть более высоким.

Пространственно затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (TBAEE), и третичные амины, такие как метилдиэтаноламин (MDEA), проявляют кинетическую селективность в отношении H_2S по сравнению с CO_2. Таким образом, такие амины пригодны для селективного удаления H_2S по сравнению с CO_2 из газовых смесей, содержащих CO_2 и H_2S, как правило, их используют в виде водных смесей. Эти амины не реагируют непосредственно с CO_2 - реакция CO_2 с амином и водой с получением иона бикарбоната происходит медленно. Кинетика реакции позволяет H_2S реагировать более быстро напрямую с группами амина сорбента с образованием иона гидросульфида в водном растворе.

Применение гидроксизамещенных 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 фазовой сепарации. Присутствие гидроксильных групп также может снизить летучесть амина и, следовательно, уменьшить потери амина в ходе функционирования.

Однако такие преимущества в некоторых случаях могут быть связаны с определенными проблемами. При том, что алканоламины эффективно удаляют кислотные газы при более высоких 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 реагирует 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, при том, 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 установки 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

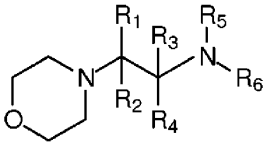
диапазоне температур регенерации для водных смесей аминов, которые обычно находятся в диапазоне 50-170°C.

В документе US 2015/0027055 A1 описан способ селективного удаления H_2S из газовой смеси, содержащей CO_2, с помощью абсорбента, содержащего пространственно затрудненные алканоламины, включающие концевую группу простого эфира. Было обнаружено, что образование концевой группы простого эфира у алканоламинов и исключение воды позволяет добиться более высокой селективности по отношению к H_2S.

В документе US 2010/003775 A1 описан абсорбент кислотного газа, содержащий моноалкильный эфир алкиламиноалкилоксиспирта и способ селективного удаления H_2S из газовых смесей, содержащих H_2S и CO_2, с использованием раствора абсорбента, содержащего указанный моноалкильный эфир.

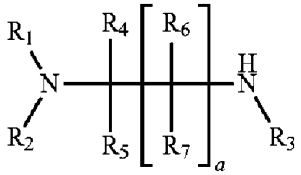
В документе WO 2013/181245 A1 описана композиция абсорбента, которая может быть использована для селективного удаления H_2S, при этом указанная композиция абсорбента включает водную аминную смесь, представляющую собой продукт реакции аминирования трет-бутиламина и смеси полиэтиленгликоля, а также органический сорастворитель, выбранный из сульфонов, производных сульфона и сульфоксидов, а также сильную кислоту для подавления фазовой сепарации.

В документе WO 2014/001664 A1 описаны соединения формулы, приведенной ниже, и их применение для удаления кислотных газов:



R_1-R_4 выбраны из H и алкила, а R_5 и R_6 представляют собой алкил, или же R_5 и R_6 вместе образуют цикл. Эти соединения содержат лишь третичные аминогруппы, в каждой из которых присутствует основный атом азота.

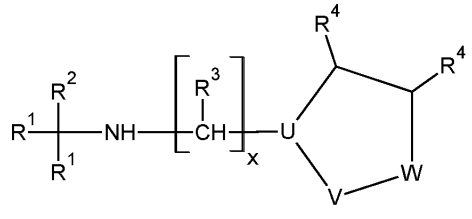
В документе US 2013/0011314 A1 описаны соединения формулы, приведенной ниже, и их применение для селективного удаления H_2S из газа, содержащего H_2S и CO_2:



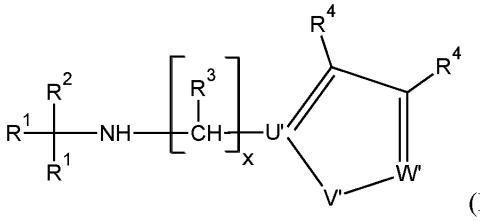
R_1 и R_2 представляют собой алкил или могут вместе образовывать гетероцикл, такой как пиперидин, пирролидин или морфолин, а R_3 и R_7 выбраны из H, алкил- и алкокси- групп. Соединения, описанные в документе US 2013/0011314 A1, включают вторичную аминогруппу и третичную аминогруппу, в каждой из которых присутствует основный атом азота.

Существует необходимость в разработке новых и улучшенных абсорбентов, пригодных для селективного удаления сероводорода по сравнению с диоксидом углерода 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 аминных смесей. Указанные абсорбенты должны демонстрировать низкую летучесть в водных растворителях. Также предоставляется способ селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды по сравнению с диоксидом углерода.

Цель настоящего изобретения достигается абсорбентом для селективного удаления сероводорода по сравнению с диоксидом углерода из текучей среды, при этом абсорбент включает водный раствор, содержащий амин формулы (I) и/или амин формулы (II)



(I),



(II),

где

U-V-W представляет собой CH-O-CHR^5, N-CO-CHR^5 или N-CO-NR^5;

U'-V'-W' представляет собой C-O-CR^5;

R^1 представляет собой независимо C_1-C_5-алкил;

R^2 выбран из водорода и C_1-C_5-алкила;

R^3 независимо выбран из водорода и C_1-C_5-алкила;

R^4 независимо выбран из водорода и C_1-C_5-алкила;

R^5 выбран из водорода, C_1-C_5-алкила, (C_1-C_5-алкокси)-C_1-C_5-алкила и гидрокси-C_1-C_5-алкила; и

x представляет собой целое число от 1 до 10.

Такие абсорбенты имеют пониженную склонность к фазовому разделению при температурах регенерации. Абсорбенты по настоящему изобретению, как правило, образуют одну фазу (и не демонстрируют фазовое разделение) до температуры 130°C, предпочтительно до 140°C, например, 36 мас.% водного раствора.

Амины общей формулы (I) и (II) включают вторичную аминогруппу, непосредственно примыкающую к группе CR^{1}R^{1}R^2. Таким образом, к атому азота в указанной вторичной аминогруппе непосредственно примыкает по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода, следовательно, такой амин является пространственно затрудненным.

Амины общей формулы (I) и (II) содержат пятичленную циклическую структуру, которая, в зависимости от природы структурной единицы U-V-W или U'-V'-W', представляет собой структуру фурана, тетрагидрофурана, пирролидона или 2-имидазолидона. Было обнаружено, что эти структуры эффективно увеличивают растворимость в воде как амина, так и продуктов реакции амина/кислого газа, не влияя на эффективность абсорбции и селективность абсорбента. Как понятно, структура пирролидона или 2-имидазолидона содержит одну или две амидогруппы. Вследствие электроноакцепторного эффекта карбонильной группы указанные амидогруппы по существу не являются основными. Предполагается, что из-за отсутствия основности указанные амидогруппы не способствуют абсорбции кислых газов и, следовательно, по существу не влияют на селективность абсорбента, содержащего амины общей формулы (I) и (II), в отношении H_2S.

Предпочтительно R^1 представляет собой метил. Предпочтительно R^2 представляет собой C_1-C_5-алкил, в частности, метил. Предпочтительно R^3 представляет собой водород. Предпочтительно R^4 представляет собой водород. Предпочтительно x представляет собой целое число от 1 до 6. Более предпочтительно x представляет собой число от 1 до 3, в частности 1 или 2. Предпочтительно U-V-W представляет собой N-CO-CR^5 или CH-O-CHR^5, в частности N-CO-CHR^5.

Когда U-V-W представляет собой N-CO-CHR^5 или N-CO-NR^5, R^5 предпочтительно представляет собой водород или C_1-C_5-алкил, в частности водород. Когда U-V-W представляет собой CH-O-CHR^5, R^5 предпочтительно представляет собой (C_1-C_5-алкокси)-C_1-C_5-алкил или гидрокси-C_1-C_5-алкил, особенно предпочтительно (C_1-C_5-алкокси)-C_1-C_5-алкил, например метокси-C_1-C_5-алкил, такой как метоксиметил.

В аминах формулы (II) R^5 предпочтительно представляет собой (C_1-C_5-алкокси)-C_1-C_5-алкил, например метокси-C_1-C_5-алкил, такой как метоксиметил.

Когда U-V-W представляет собой N-CO-CHR^5 или N-CO-NR^5, x предпочтительно представляет собой целое число от 2 до 10, более предпочтительно от 2 до 6, в частности 2 или 3.

В тех вариантах осуществления изобретения, когда U-V-W представляет собой CH-O-CHR^5, или U'-V'-W' представляет собой C-O-CR^5, предпочтительно, если R^1 представляет собой метил, R^2 представляет собой C_1-C_5-алкил, R^3 представляет собой водород, R^4 представляет собой водород, а x представляет собой целое число от 1 до 6, например от 1 до 3. Более предпочтительно R^1 и R^2 представляют собой метил, R^3 и R^4 представляют собой водород, а x представляет собой 1 или 2.

В тех вариантах осуществления изобретения, когда U-V-W представляет собой N-CO-CHR^5 или N-CO-NR^5, предпочтительно, если R^1 представляет собой метил, R^2 представляет собой C_1-C_5-алкил, R^3 представляет собой водород, R^4 представляет собой водород, а x представляет собой целое число от 2 до 6, например 2 или 3. Более предпочтительно R^1 и R^2 представляют собой метил, R^3 и R^4 представляют собой водород, а x представляет собой 2 или 3.

Термин "алкил" включает разветвленные и неразветвленные насыщенные алифатические углеводородные группы с определенным количеством атомов углерода. Это также относится к алкильным группам, содержащимся в других возможных заместителях, например в алкокси-заместителях.

В предпочтительном варианте осуществления абсорбент содержит амин формулы (I). В еще одном варианте осуществления изобретения абсорбент содержит амин формулы (II). В еще одном варианте осуществления изобретения абсорбент содержит смесь аминов общей формулы (I) и (II).

Подходящие амины формулы (I) включают:

1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-он,

1-[2-(трет-бутиламино)пропил]пирролидин-2-он,

1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-он,

1-[2-(изопропиламино)пропил]пирролидин-2-он,

2-метил-N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амин,

2-метил-N-(тетрагидрофуран-2-илэтил)пропан-2-амин,

N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амин,

N-(тетрагидрофуран-2-илэтил)пропан-2-амин,

[5-[(трет-бутиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанол,

[5-[(трет-бутиламино)этил]тетрагидрофуран-2-ил]метанол,

[5-[(изопропиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанол,

[5-[(изопропиламино)этил]тетрагидрофуран-2-ил]метанол,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]-2-метил-пропан-2-амин,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]этил]-2-метил-пропан-2-амин,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]пропан-2-амин,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]этил]пропан-2-амин,

1-[2-(трет-бутиламино)этил]имидазолидин-2-он,

1-[2-(трет-бутиламино)пропил]имидазолидин-2-он, и

1-[2-(изопропиламино)этил]имидазолидин-2-он, и

1-[2-(изопропиламино)пропил]имидазолидин-2-он.

Подходящие амины формулы (II) включают:

N-(2-фурилметил)-2-метил-пропан-2-амин,

N-(2-фурилэтил)-2-метил-пропан-2-амин,

N-(2-фурилметил)пропан-2-амин,

N-(2-фурилэтил)пропан-2-амин,

[5-[(трет-бутиламино)метил]-2-фурил]метанол,

[5-[(трет-бутиламино)этил]-2-фурил]метанол,

[5-[(изопропиламино)метил]-2-фурил]метанол,
[5-[(изопропиламино)этил]-2-фурил]метанол,

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]метил]-2-метил-пропан-2-амин,

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]этил]-2-метил-пропан-2-амин,

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]метил]пропан-2-амин, и

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]этил]пропан-2-амин.

В предпочтительном варианте осуществления абсорбент содержит амин формулы (I) и/или амин формулы (II), выбранные из:

1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она,

1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-она,

N-(2-фурилметил)-2-метил-пропан-2-амина,

N-(2-фурилметил)пропан-2-амина,

[5-[(трет-бутиламино)метил]-2-фурил]метанола,

[5-[(изопропиламино)метил]-2-фурил]метанола,

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]метил]-2-метил-пропан-2-амина,

N-[[5-(метоксиметил)-2-фурил]метил]пропан-2-амина,

2-метил-N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амина,

N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амина,

[5-[(трет-бутиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанола,

[5-[(изопропиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанола,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]-2-метил-пропан-2-амина,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]пропан-2-амина,

1-[2-(трет-бутиламино)этил]имидазолидин-2-она, и

1-[2-(изопропиламино)этил]имидазолидин-2-она.

В более предпочтительном варианте осуществления абсорбент содержит амин формулы (I), выбранный из:

1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она,

1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-она,

2-метил-N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амина,

N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амина,

[5-[(трет-бутиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанола,

[5-[(изопропиламино)метил]тетрагидрофуран-2-ил]метанола,
N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]-2-метил-пропан-2-амина,

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]пропан-2-амина,

1-[2-(трет-бутиламино)этил]имидазолидин-2-она, и

1-[2-(изопропиламино)этил]имидазолидин-2-она.

В особенно предпочтительном варианте осуществления абсорбент содержит амин формулы (I), выбранный из:

1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она,

1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-она,

2-метил-N-(тетрагидрофуран-2-илметил)пропан-2-амина, и

N-[[5-(метоксиметил)тетрагидрофуран-2-ил]метил]-2-метил-пропан-2-амина.

Наиболее предпочтительно амин формулы (I), содержащийся в абсорбенте, представляет собой 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-он.

Общее количество амина общей формулы (I) и (II), содержащееся в абсорбенте, предпочтительно составляет 10-70 мас.%, более предпочтительно 15-65 мас.%, наиболее предпочтительно 20-60 мас.% из расчета на общую массу абсорбента.

В одном из вариантов осуществления изобретения абсорбент содержит кислоту. Кислота способствует регенерации абсорбента до низких значений загрузки и повышает эффективность способа. Между кислотой и амином формулы (I) или (II) образуется протонное равновесие. 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 pH способствует эффективному поглощению кислотных газов, тогда как при относительно высоких температурах, которые преобладают на стадии десорбции, более низкий pH 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 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 pH 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 вариантом осуществления 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. Пригодные органические кислоты включают, например, фосфоновые кислоты, сульфоновые кислоты, карбоновые кислоты и аминокислоты. В частном варианте осуществления изобретения кислота представляет собой многоосновную кислоту.

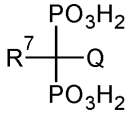
Пригодными кислотами являются, например, минеральные кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота, амидосерная кислота, фосфорная кислота, неполные сложные эфиры фосфорной кислоты, например моно- и диалкилфосфаты и моно- и диармлфосфаты, такие как тридецилфосфаты, дибутилфосфаты, дифенилфосфаты и бис(2-этил)фосфаты; борная кислота; карбоновые кислоты, например насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, изомасляная кислота, валериановая кислота, изовалериановая кислота, пивалевая кислота, капроевая кислота, н-гептановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, капроновая кислота, неодекановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахиновая 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, гексагидрофталевая кислота, тетрагидрофталевая 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 трихлоруксуная 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, изофталевая кислота; технические смеси карбоновых кислот, например версатовые кислоты; сульфоновые кислоты, такие как метилсульфоновая кислота, бутилсульфоновая кислота, 3-гидроксипропилсульфоновая кислота, сульфоуксусная кислота, бензолсульфоновая кислота, р-толуолсульфоновая кислота, р-ксилолсульфоновая кислота, 4-додецилбензолсульфоновая кислота, 1-нафталинсульфоновая кислота, динонилнафталинсульфоновая кислота и динонилнафталинсульфоновая кислота, трифторметил- или нонафтор-н-бутилсульфоновая кислота, камфорсульфоновая кислота, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазин этансульфоновоя кислота (HEPES); органические фосфоновые кислоты, например фосфоновые кислоты формулы (III)

$$R^6–PO_3H \quad (III),$$

где R^6 представляет собой C_{1-18}алкил, при необходимости, замещенный четырьмя заместителями или менее, которые независимо выбраны из карбоксила, карбоксамидо, гидроксила и амино.

Они включают алкилфосфоновые кислоты, такие как метилфосфоновая кислота, пропилфосфоновая кислота, 2-метилпропилфосфоновая кислота, трет-бутилфосфоновая кислота, н-бутилфосфоновая кислота, 2,3-диметилбутил-фосфоновая кислота, октилфосфоновая кислота; гидроксиалкилфосфоновые кислоты, такие как гидроксиметилфосфоновая кислота, 1-гидроксиэтил-фосфоновая кислота, 2-гидроксиэтилфосфоновая кислота; арилфосфоновые кислоты, такие как фенилфосфоновая кислота, толилфосфоновая кислота, ксилилфосфоновая кислота, аминоалкилфосфоновые кислоты, такие как аминометилфосфоновая кислота, 1-аминоэтилфосфоновая кислота, 1-диметил-аминоэтилфосфоновая 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-амино-пентилфосфоновая кислота, 2-аминогексилфосфоновая кислота, 5-амино-гексилфосфоновая кислота, 2-аминооктилфосфоновая кислота, 1-амино-октилфосфоновая кислота, 1-аминобутилфосфоновая кислота; амидоалкил-фосфоновые кислоты, такие как 3-гидроксиметиламино-3-оксопропилфосфоновая кислота; и фосфонокарбоновые кислоты, такие как 2-гидроксифосфоноуксусная кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;

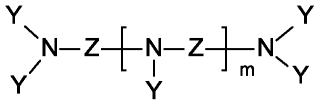
фосфоновые кислоты формулы (IV)



(IV),

где R^7 означает H или C_1-C_6-алкил, Q означает H, OH или NR^8_2 и R^8 означает H или $CH_2PO_3H_2$, например 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (V)



(V),

где Z представляет собой C_2-C_6-алкилен, циклоалкандиил, фенилен или C_2-C_6-алкилен, разомкнутый циклоалкандиилом или фениленом, Y представляет собой $CH_2PO_3H_2$, а m представляет собой число от 0 до 4, например, этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента-(метиленфосфоновая кислота) и бис(гексаметилен)триаминпента-(метиленфосфоновая кислота);

фосфоновые кислоты формулы (VI)

$$R^9–NY_2 \quad (VI),$$

где R^9 представляет собой C_1-C_6-алкил, C_2-C_6-гидроксиалкил или R^{10}, и R^{10} представляет собой $CH_2PO_3H_2$, такой как нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота) и 2-гидроксиэтилиминобис (метиленфосфоновая кислота);

аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например,

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-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-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)изомасляная кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N-метилпиперидин-2-карбоновая кислота,

β-аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например 3-диметил-иминопропионовая кислота, N-метилиминодипропионовая кислота, N-метил-пиперидин-3-карбоновая кислота,

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

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

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

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

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

Из фосфоновых кислот предпочтительными являются 2-гидроксифосфоноуксусная кислота, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, этилендиаминтетра(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 аминокарбоновых кислот с третичными аминогруппами или аминогруппами по меньшей мере с одним вторичными 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 осуществления изобретения абсорбент содержит третичный

амин или в высокой степени пространственно затрудненный первичный амин и/или в высокой степени пространственно затрудненный вторичный амин, отличный от аминов общей формулы (I) и (II). Термин "в высокой степени пространственно затрудненный" означает то, что третичный атом углерода непосредственно примыкает к первичному или вторичному атому азота. В соответствии с этим вариантом осуществления 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.

Пригодные третичные амины, в частности, включают:

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

и их смеси.

Как правило, предпочтительными являются третичные алканоламины, т.е. амины, имеющие по меньшей мере одну гидроксиалкильную группу, связанную с атомом азота. Особенно предпочтительным соединением является метилдиэтаноламин (MDEA).

В частности, пригодные 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 алканоламины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (TBAEE), 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 алканоламины, 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 алканоламины. Особенно предпочтительным является 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 CO_2. Их присутствие в абсорбенте может привести к потере абсорбентом селективности к H_2S.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, абсорбент содержит по меньшей мере один неводный органический растворитель. Может быть желательно ограничить максимальное содержание воды в абсорбенте, например, до 20, или же до 10, предпочтительно до 5 или до 2 мас.%. Ограничение содержания воды в абсорбенте может улучшить селективность абсорбента в отношении H_2S по сравнению с CO_2.

Неводный растворитель предпочтительно выбран из следующих соединений:

C_4-C_{10}-спирты, такие как н-бутанол, n-пентанол и н-гексанол;

кетоны, такие как циклогексанон;

сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат;

лактоны, такие как γ-бутиролактон, δ-валеролактон и ε-капролактон;

амиды, такие как третичные карбоксамиды, например N,N-диметилформамид; или

N-формилморфолин и N-ацетилморфолин;

лактамы, такие как γ-бутиролактам, δ-валеролактам и ε-капролактам и N-метил-2-пирролидон (NMP);

сульфоны, такие как сульфолан;

сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид (DMSO);

гликоли, такие как этиленгликоль (EG) и пропиленгликоль;

полиалкиленгликоли, такие как диэтиленгликоль (DEG) и триэтиленгликоль (TEG);

ди- или моно(C_1-C_4-алкиловый эфир)гликоли, такие как монометиловый или диметиловый эфир этиленгликоля;

ди- или моно(C_1-C_4-алкиловый эфир)полиалкиленгликоли, такие как диметиловый эфир диэтиленгликоля, монометиловый эфир дипропиленгликоля и диметиловый эфир триэтиленгликоля;

цикломочевины, такие как N,N-диметилимидазолин-2-он и диметилпропиленмочевина (DMPU);

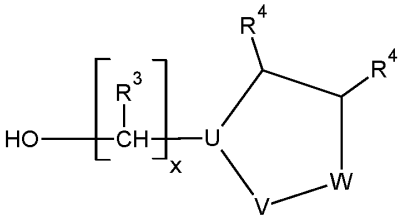
тиоалканолы, такие как этилендитиоэтанол, тиодиэтиленгликоль (тиодигликоль, TDG) и метилтиоэтанол;

и их смеси.

Более предпочтительно неводный растворитель выбран из сульфонов, гликолей и полиалкиленгликолей. Наиболее предпочтительно неводный растворитель выбран из сульфонов. Предпочтительным неводным растворителем является сульфолан.

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% из расчета на общую массу абсорбента.

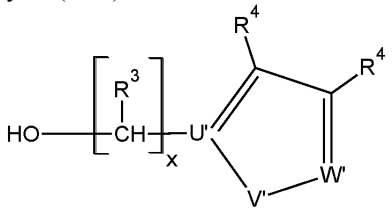
Амины формулы (I) известны специалистам или могут быть синтезированы путем реагирования спирта формулы (VII)



(VII)

с первичным амином $H_2N(CR^1R^1R^2)$, например трет-бутиламином, в присутствии соответствующего катализатора аминирования при повышенной температуре и давлении в присутствии водорода.

Аналогичным образом, амины формулы (II) известны специалистам или могут быть синтезированы путем реагирования спирта формулы (VIII)



(VIII)

с первичным амином $H_2N(CR^1R^1R^2)$, например трет-бутиламином, в присутствии соответствующего катализатора аминирования при повышенной температуре и давлении в присутствии водорода.

U-V-W, U'-V'-W', R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 и x имеют значения, как определено выше.

Предпочтительно в ходе реакции первичный амин $H_2N(CR^1R^1R^2)$ используют в молярном избытке по сравнению с молярным количеством спиртов формулы (VII) или (VIII). В предпочтительном варианте осуществления молярное количество первичного амина превышает молярное количество спирта в начале реакции на 5-5000 мол.%, предпочтительно на 50-1000 мол.% из расчета на количество спирта.

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

В соответствии с одним вариантом осуществления 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 осуществления используют катализатор в соответствии с катализаторами, заявленными в документе WO 2011/067199, в частности катализатор в соответствии с документом WO 2011/067199, пример 5.

Загрузка катализатора может варьироваться в диапазоне 0,01-2 кг/(лч.), предпочтительно в диапазоне 0,1-1,0 кг/(лч.), в особенно предпочтительном варианте осуществления - в диапазоне 0,2-0,8 кг/(лч) спирта формулы (VII) или (VIII).

В предпочтительном варианте осуществления реакцию осуществляют при температуре 150-260°C.

В особенно предпочтительном варианте осуществления реакцию осуществляют при температуре 170-240°C. В наиболее предпочтительном варианте осуществления 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 осуществления изобретения реакцию осуществляют при давлении 60-200 бар (абс.). В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления 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 осуществления реакцию осуществляют в непрерывном режиме в трубчатом реакторе с неподвижным слоем.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления избыток первичного амина $H_2N(CR^1R^1R^2)$ 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, направляются 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) или (II).

Помимо амина (I) или (II), спирта (VII) или (VIII) и первичного амина $H_2N(CR^1R^1R^2)$, продукт реакции содержит различные другие вещества. Как правило, продукт реакции содержит воду и побочные продукты, такие как эфирные производные спиртов (VII) или (VIII).

В предпочтительном варианте осуществления от продукта реакции отделяют воду и побочные продукты. В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления воду и побочные продукты, а также избыточный первичный амин, все еще остающийся в продукте реакции после одноэтапной дистилляции в соответствии с описанием выше, удаляют из продукта реакции путем второй одноэтапной дистилляции. 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 быть использован тонкопленочный испаритель типа "Самбай", а генерируемый газ конденсируют 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 альтернативны, 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 сероводорода по сравнению с диоксидом углерода из потока текучей среды, содержащего сульфид водорода и диоксид углерода, в ходе которого поток текучей среды контактирует с абсорбентом в соответствии с любым из вариантов осуществления, описанных выше, при этом получают загруженный абсорбент и поток обработанной текучей среды.

В контексте настоящего изобретения термин "селективность в отношении сульфида водорода по сравнению с диоксидом углерода" означает следующее отношение:

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

где

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

означает молярное отношение H_2S/CO_2 в жидкой фазе, которая контактирует с газовой фазой, а

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

означает молярное отношение H_2S/CO_2 в газовой фазе. В стандартном процессе промывки газа жидкой фазой является загруженный абсорбент в нижней части абсорбционной установки, а газовой фазой является поток текучей среды, подвергающийся обработке.

Считается, что способ является селективным в отношении H_2S по сравнению с CO_2, когда значение вышеуказанного коэффициента больше 1. В контексте способа по настоящему изобретению термин "селективность в отношении сульфида водорода по сравнению с диоксидом углерода" составляет предпочтительно по меньшей мере 1.1, еще более предпочтительно по меньшей мере 2 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 4, например по меньшей мере 6.

Абсорбент по изобретению может быть использован для обработки всех видов текучих сред. Теку-

чими 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 ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов). Процесс 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 сероводорода из потока текучей среды, содержащего сульфид водорода и диоксид углерода, причем этот процесс 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 (и сопутствующего удаления CO_2), также могут быть удалены другие кислотные газы, которые могут присутствовать в потоке текучей среды, например SO_3, SO_2, CS_2, HCN, COS и меркаптаны. SO_3 и SO_2 имеют тенденцию образовывать термостойкие соли с аминами и не удаляются при регенерации.

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 подвергают обработке абсорбентом в колонке с противотоком. Текучую среду, как правило, подают 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 тепломассообмена. 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 несколько, 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 указанный абсорбент может быть ранее рециркулирован с этапа абсорбции, который расположен далее по ходу процесса, на первый этап абсорбции, или может 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 отношение 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. Следовательно, при большей продолжительности обработки имеется тенденция снижения селективности в отношении H_2S. Следовательно, при использовании более высокой колонны обеспе-

чивается менее селективная абсорбция. Тарелки или структурированные насадки с относительно высокой аккумуляцией жидкости также обеспечивают менее селективную абсорбцию. Тепловая энергия, которую подают на этап регенерации, может быть использован для корректировки остаточную загрузку 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, декомпрессию и десорбцию с помощью инертной текучей среды.

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. Десорбцию абсорбированных кислотных газов осуществляют 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 4,537,753 и US 4,553,984.

Компоненты кислотного газа могут быть удалены на этапе регенерации, например, с помощью декомпрессионной колонны, например испарительной емкости, установленной вертикально или горизонтально, или противоточной колонне 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 колонне основной декомпрессии - при низком давлении, например при 1-2 бар абс. Процесс регенерации с двумя или более этапами декомпрессии описан, например, в публикациях US 4,537,753, US 4,553,984, EP 0159495, EP 0202600, EP 0190434 и EP 0121109.

Настоящее изобретение более подробно поясняется прилагаемыми чертежами и следующими примерами.

На фиг. 1 приведена принципиальная схема установки для осуществления способа по изобретению.

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 подают 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 сульфид водорода и диоксид углерода, который поступает в линию 1.02 отходящего газа.

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 высвободили 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:

HEP: гидроксиэтилпирролидон,

M3ETB: (2-(2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этокси)этил)метиловый эфир,

MDEA: метилдиэтаноламин,

TBA: трет-бутиламин,

TBAEE: 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол,

TBAEEM: трет-бутиламиноэтоксиэтилморфолин,

TBAEPY: 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-он,

TBAEM: трет-бутиламиноэтилморфолин.

Пример 1. Синтез 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она (TBAEPY).

Синтез 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она (TBAEPY) осуществляли путем реагирования гидроксиэтилпирролидона (HEP) и трет-бутиламина (TBA) с использованием лабораторной установки высокого давления с беспрерывным функционированием. Установка состояла из двух реакторов с масляным обогревом длиной 100 см и внутренним диаметром 12 мм. Реакторы были расположены последовательно и подсоединены к питающим насосам высокого давления для двух отверстий подачи жидкости и для отверстия подачи водорода под высоким давлением. На выходе из реакторов был установлен клапан с дистанционным управлением, настроенный на требуемое давление, которое будет поддерживаться в реакторах. Неочищенную реакционную смесь собирали в фазовом сепараторе низкого давления и подключали отходящий газ к вытяжному шкафу.

В каждый из реакторов загрузили крошку восстановленного и пассивированного катализатора, который включает Ni, Co, Cu, Sn на Al_2O_3 (полученного в соответствии с WO 2011/067199, пример 5). Катализатор активировали следующим образом: через реакторы пропустили 10 л водорода/л катализатора при 260°C в течение 20 ч при обычном давлении. Затем давление повышали до 70 бар и при расходе водорода 10 стандартных литров/л катализатора в час, и при температуре 188°C в реакторы закачивали TBA и гидроксиэтилпирролидон при молярном отношении 3:1. Загрузка реактора относительно гидроксиэтилпирролидона составила 0,2 кг/л/ч катализатора. Таким образом осуществляли конверсию приблизительно 1000 г HEP с использованием 1694 г TBA. Осуществляли анализ неочищенного продукта реакции путем газовой хроматографии (ГХ). Продукт идентифицировали путем ГХ-МС (пик массы молекулы при 184 а.е.м.) с использованием электронной ионизации и ионной ионизации.

Метод ГХ: используемая колонка: тип RTX5 Amin, длина 30 м; диаметр 0,32 мм; толщина слоя 1,5 мкм. Температурная программа: впрыскивание при 60°C, непосредственно затем температурный градиент 4°C/мин. до 280°C, затем 35 мин при 280°C.

Продукт анализировали путем ГХ-МС, и осуществляли регистрацию масс-спектра с использованием электронной и химической ионизации (ЭИ и ХИ соответственно). Условия для ЭИ: массовый диапазон: 25-785 а.е.м.; энергия ионизации: 70 эВ. Условия для ХИ: массовый диапазон: 50-810 а.е.м.

Степень конверсии для HEP составила 73,6%, а селективность в отношении TBAEPY составила 96,8%. Вначале удалили избыток TBA в роторном испарителе, а затем выделили продукт путем дистилляции на колонке 30 см при 1 мбар.

Температура кипения составила 146°C при 1 мбар. Чистота, определенная путем ГХ, после дистилляции составила >99%.

Ниже перечислены пики с точной массой, деленной на заряд, и интенсивность относительно наиболее интенсивного сигнала в скобках. Кроме того, где это возможно пикам присвоены молекулярные фрагменты. m/z=184 (<1%, M^+); 169 (20%); 127 (15%); 112 (100%, M - HN-C_3H_9); 99 (58%, M - C_4H_6NO)+H); 98 (25%); 86 (72%); 84 (37%, M - CH_2CH_2-NC_3H_9); 70 (17%, M - $NCH_2CH_2NHC_4H_9$); 69 (20%); 57 (40%, $C_4H_9^+$); 56 (13%); 44 (17%); 43 (17%); 42 (25%); 41 (36%); 30 (96%).

Был найден прогнозируемы молярный пик M^+. Структура подтверждалась масс-спектром фрагментации.

Пример 2. Значения pK_A.

Значения pK_A MDEA и TBAPD определяли путем титрации. Использовали водный раствор с концентрацией амина 0,005 моль/л амина, осуществляли его титрование с использованием водной соляной кислоты (0,1 моль/л) при 20°C.

Результаты представлены в следующей таблице:

	MDEA	TBAEPY
pK_A (20 °C)	8.7	9.6

TBAEPY демонстрирует более высокое значение pK_A по сравнению с MDEA. Считается, что высокие значения pK_A при относительно низких температурах (таких как 20°C) на этапе абсорбции способствуют эффективной абсорбции кислого газа.

Пример 3. Нагрузочная и циклическая способность.

Проводили опыт по загрузке, а затем опыт по десорбции.

К стеклянному цилиндру с термостатированным кожухом прикрепляли стеклянный конденсатор, функционирование которого осуществляли при 5°C. Этим обеспечивалось искажение результатов испытаний вследствие испарения абсорбента. Изначально в стеклянный цилиндр помещали приблизительно 100 мл не содержащего кислотных газов абсорбента (водный раствор амина, 30 мас.%).

Для определения абсорбционной способности при обычном давлении и при 40°C 8 н.л/ч. CO_2 или H_2S пропускали через абсорбционную жидкость через входной фильтр в течение приблизительно 4 ч. Затем определяли содержание CO_2 или H_2S следующим образом.

Определение H_2S осуществляли путем титрования с использованием раствора нитрата серебра. Для этой цели анализируемый образец отмерили в водный раствор вместе с приблизительно 2 мас.% ацетата натрия и приблизительно 3 мас.% аммиака. Затем определяли содержание H_2S путем потенциометрического титрования с использованием нитрата серебра. В критической точке H_2S полностью связан в виде Ag_2S. Содержание CO_2 определяли как содержание общего неорганического углерода (анализатор TOC-V Series Shimadzu).

Десорбцию раствора, содержащего большое количество кислотных газов, осуществляли путем нагрева в устройстве с аналогичной конструкцией до 80°C. После подачи раствора, содержащего большое количество кислотных газов, его десорбцию осуществляли с помощью потока N_2 (8 н.л/ч.). По прошествии 60 мин производили отбор пробы, определение содержания CO_2 или H_2S в абсорбенте производили в соответствии с описанием выше.

Разница между содержанием в конце опыта по загрузке и содержанием в конце опыта по десорбции дает соответствующую способность к образованию циклических соединений.

Результаты представлены в следующей таблице. Водный TBAEPY обладает нагрузочной способностью по CO_2 и H_2S, аналогичной соответствующим известным абсорбентам, селективным в отношении H_2S.

Абсорбент		Способность к содержанию CO_2 [моль$_{CO2}$/моль$_{амин}$]		Циклическая способность к содержанию CO_2 [моль$_{CO2}$/моль$_{амин}$]	Способность к содержанию H_2S [моль$_{H2S}$/моль$_{амин}$]		Циклическая способность к содержанию H_2S [моль$_{H2S}$/моль$_{амин}$]
№ п/п	Состав	после загрузки	после десорбции		после загрузки	после десорбции	
1*	30% мас.% MDEA + 70 мас.% H_2O	0.77	0.05	0.72	0.68	0.11	0.57
2*	30% мас.% TBAEE + 70% мас.%H_2O	0.97	0.24	0.73	0.92	0.25	0.67
3	30% мас.% TBAEPY + 70% мас.%H_2O	1.02	0.13	0.89	0.85	0.24	0.61

* сравнительный пример.

Пример 4. Летучесть.

Исследовали летучесть нескольких аминов в водных растворах 30 мас.%.

Использовали то же устройство, что и в примере 3, за исключением того, что конденсат, полученный в стеклянном конденсаторе, не возвращали в стеклянный конденсатор, а отделяли, и после окончания опыта осуществляли анализ его состав с помощью газовой хроматографии и титрования по методу Карла Фишера. Осуществляли регулирование температуры стеклянного цилиндра до 50°C, в каждом случае вводили 200 мл абсорбента. В течение эксперимента продолжительностью 8 ч. 30 н.л/ч. N_2 пропускали через абсорбент при обычном давлении.

Опыты были повторены три раза. Полученные средние значения представлены в следующей таблице:

Раствор:	Конденсат [мл]	Вода [мас.%]	Амин [мас.%]
30 мас.% M3ETB + 70 мас.% H_2O*	30.1	99.2	0.7
30 мас.% TBAEE + 70 мас.% H_2O*	30.0	99.3	0.7
30 мас.% MDEA + 70 мас.% H_2O*	27.1	99.4	0.7
30 мас.% TBAEEM + 70 мас.% H_2O*	30.5	99.6	0.2
30 мас.% TBAEM + 70 мас.% H_2O*	34.8	98.0	1.6
30 мас.% TBAEPY + 70 мас.% H_2O	28.8	99.5	0.2

* сравнительный пример.

Очевидно, что TBAEPY обладает боле низкой летучестью по сравнению с M3ETB, TBAEE, MDEA и TBAEM, а также обладает летучестью, сопоставимой с TBAEEM.

Пример 5. Фазовая сепарация.

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

Установка для измерения смешиваемости 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 водных смесей амина.

Водный раствор	Критическая температура раствора
36 мас.% M3ETB*	107°C
36 мас.% TBAEEM*	131°C
30 мас.% TBAEM*	115 - 120°C
36 мас.% TBAEPY	–**

* сравнительный пример,
** до температуры 140°C фазовая сепарация не наблюдалась.

Очевидно, что водный раствор, содержащий TBAEPY, имеет более высокую критическую температуру раствора, чем раствор в сравнительных примерах.

Пример 6. Селективность по отношению к H_2S по сравнению с CO_2.

Опыты проводили в абсорбционной установке, представляющей собой систему с полунепрерывным функционированием и включающей перемешиваемый автоклав, в которую 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 pH раствора контролировали in situ с использованием датчика pH (производство Cole-Parmer), который был установлен на дне автоклава. Для этого датчика pH были установлены ограничения 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 pH 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, pH (при атмосферном давлении), расход потока газа и состав отходящего газа) использовали специально созданная программа LabVIEW.

Газовая смесь, использованная в примерах, имела следующие свойства:

Состав газового исходного потока	10 мол.% CO_2, 1 мол.% H_2S, 89 мол.% N_2
Скорость газового потока:	154 куб. см/мин.
Температура:	40,8 °C
Давление:	1 бар
Объем:	15 мл (τ = 0,1 мин.)
Скорость перемешивания:	200 об./мин.

Опыты проводили путем пропускания газовых смесей в соответствии с описанием выше через автоклав. В автоклав предварительно загружали соответствующий водный раствор амина (концентрация амина: 2,17 М). Смесь кислотного газа подавали в нижнюю часть реактора. Газы, покидающие автоклав, пропускали через конденсатор, в котором поддерживали температуру 10°C, 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 составила 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 H_2S и CO_2, а микродетектор теплопроводности использовали для количественного определения H_2S и CO_2.

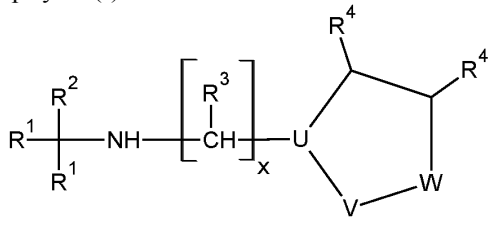
Определяли изменение селективности по отношению к H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от загрузки кислотным газом. Результаты представлены на фиг. 2.

При использовании по тексту настоящего документа термин "загрузка кислотным газом" обозначает концентрацию газов H_2S и CO_2, которые физически растворены и химически объединены в растворе абсорбента, выраженную в молях газа на моли амина.

Максимальная селективность водного раствора TBAEPY (2,17 М) составила приблизительно 13,0 при загрузке приблизительно 0,15 моль и снижалась при более высокой загрузке H_2S и CO_2. Это значение значительно выше, чем максимальная селективность водного TBAEEM, водного M3ETB, водного TBAEE и водного MDEA.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного удаления сероводорода по сравнению с диоксидом углерода из потока текучей среды, в котором поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом, получая загруженный абсорбент и поток обработанной текучей среды, отличающийся тем, что абсорбент содержит водный раствор, содержащий амин формулы (I)



(I),

где

U-V-W представляет собой N-CO-CHR^5;

R^1 представляет собой метил;

R^2 выбран из водорода и C_1-C_5-алкила;

R^3 представляет собой водород;

R^4 представляет собой водород;

R^5 выбран из водорода и C_1-C_5-алкила; и

x представляет собой целое число от 1 до 3,

причем абсорбент содержит общее количество 15-70 мас.% амина формулы (I) из расчета на общую массу абсорбента; и

поток текучей среды выбран из углеводородных газов, синтез-газов, кислотного отходящего газа из блока очистки хвостовых газов установки по производству серы и кислотного отходящего газа из процесса обогащения кислотного газа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что амин выбран из
1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она,
1-[2-(трет-бутиламино)пропил]пирролидин-2-она,
1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-она, и
1-[2-(изопропиламино)пропил]пирролидин-2-она.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что амин выбран из 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-она, и 1-[2-(изопропиламино)этил]пирролидин-2-она.

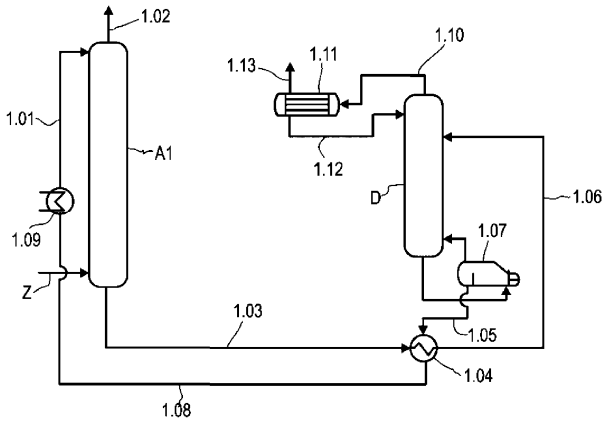
4. Способ по п.3, отличающийся тем, что амин представляет собой 1-[2-(трет-бутиламино)этил]пирролидин-2-он.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что абсорбент дополнительно содержит кислоту, имеющую значение pK_A менее 6, в таком количестве, что pH водного раствора при измерении при 120°C составляет от 7,9 до менее 9,5.

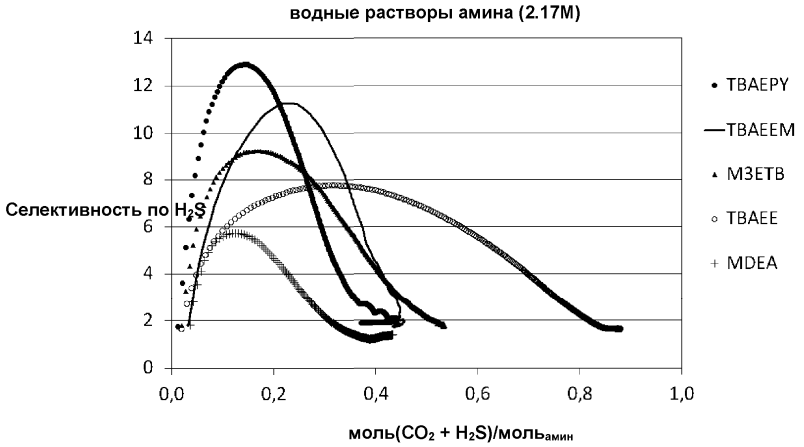
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что абсорбент дополнительно содержит третичный алканоламин и/или в высокой степени пространственно затрудненный вторичный алканоламин.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что абсорбент содержит неводный органический растворитель, выбранный из лактамов, сульфонов, гликолей, полиалкиленгликолей, ди- или моно-(C_1-C_4-алкилэфир)гликолей, ди- или моно (C_1-C_4-алкилэфир)-полиалкиленгликолей, тиоалканолов и их смесей.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что регенерацию загруженного абсорбента осуществляют путем по меньшей мере одного из следующих действий: нагрева, декомпрессии и десорбции с помощью инертной текучей среды.



Фиг. 1



Фиг. 2

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2