

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202290821 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.06.07(51) Int. Cl. B01D 53/14 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01)
C07C 323/12 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2020.08.31

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ ПОТОКА ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ

(31) 19196362.8

(32) 2019.09.10

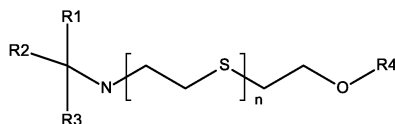
(33) EP

(86) PCT/EP2020/074181

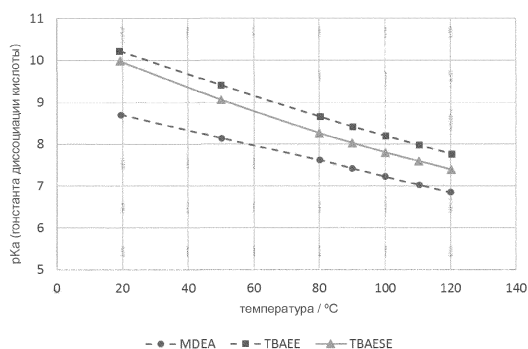
(87) WO 2021/047928 2021.03.18

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)(72) Изобретатель:
Холькомбе Томас Весли, Инграм
Томас, Панченко Александр, Эрнст
Мартин, Сидер Георг (DE)(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается способа удаления кислотных газов из потока текучей среды, причем поток текучей среды контактирует с абсорбентом с получением потока текучей среды и насыщенного абсорбента, при этом абсорбент содержит по меньшей мере один разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем R1 представляет собой C₁-C₃-алкил; R2 представляет собой C₁-C₃-алкил; R3 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила; R4 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, и n означает целое число в диапазоне 1-4.



A1

202290821

202290821

A1

Способ удаления кислых газов из потока текучей среды

Описание

Настоящее изобретение относится к применению абсорбента, а также к способу удаления кислых газов из потока текучей среды. В некоторых вариантах осуществления настоящее изобретение относится к селективному удалению сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород.

Удаление кислых газов, например, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов, из потоков текучей среды, таких 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) должны соблюдаться 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 кислых газов включают операции скруббинга с помощью водных абсорбирующих растворов неорганических или органических оснований. Когда происходит растворение кислых 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 кислых газов с помощью инертной текучей среды, например, с помощью пара. После процесса регенерации абсорбент может быть использован повторно.

Процесс, при котором происходит практически полное удаление CO_2 и H_2S , называется «полная абсорбция». 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 кислых газов, содержащие CO_2 и H_2S , 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 об. ч./млн., 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 по ходу процесса установку Клауса, могло быть более высоким.

Сильно стерически затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТБАЕЕ), и третичные амины, такие как метилдиэтанолламин (МДЕА), демонстрируют большую кинетическую селективность в отношении H_2S по сравнению с CO_2 . Поэтому такие амины пригодны для селективного удаления H_2S относительно CO_2 из газовых смесей, содержащих CO_2 и H_2S , и, 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 гидросульфид-иона 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 кислого газа в широко используемых системах водных растворителей, при этом также улучшается циркуляция растворителя через обычную установку абсорбционной колонны/регенерационной колонны путем подавления разделения

фаз. 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 алканол амины эффективно удаляют кислые 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/кислый 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, которая обычно находится в диапазоне $50\text{ }^{\circ}C - 170\text{ }^{\circ}C$.

US 4,487,967, US 4,665,195 и US 4,894,178 относятся к способу приготовления стерически затрудненных аминоэфирных спиртов или диаминополиалкиленовых эфиров в присутствии катализатора гидрогенизации.

US 2015/0027055 описывает способ селективного удаления H_2S из газовой смеси, содержащей CO_2 , с помощью абсорбента, содержащего стерически затрудненные алканол амины, включающие концевую группу простого эфира. Было обнаружено, что образование концевой группы простого эфира у алканол аминов и исключение воды позволяет добиться более высокой селективности в отношении H_2S .

US 2010/0037775 описывает абсорбент кислого газа, содержащий моноалкиловый эфир алкиламиноалкилокси (спирт), и способ селективного удаления H_2S из газовых смесей, содержащих H_2S и CO_2 , с использованием раствора абсорбента, содержащего указанный моноалкиловый эфир.

WO 2013/181245 описывает композицию абсорбента, которая может быть использована для селективного удаления H_2S , причем указанная композиция абсорбента включает водную аминную смесь, представляющую собой продукт реакции аминирования трет-бутиламина и смеси полиэтиленгликоля, а также органический соразтворитель, выбранный из сульфонов, производных сульфона и сульфоксидов, и сильную кислоту для подавления разделения фаз.

WO 2014/001664 раскрывает растворы абсорбента, полученные из третичных диаминов, принадлежащих к семейству затрудненных аминокислотных морфолинов. Эти соединения содержат лишь третичные аминогруппы, в каждой из которых присутствует основной атом азота.

US 2013/011314 описывает соединения, содержащие один или более диаминов, две аминные функции которых связаны друг с другом кольцами, и аминная функция которых в α -позиции всегда является третичной, а аминная функция в ω -позиции всегда является первичной или вторичной, а также применение таких соединений для селективного удаления H_2S из газа, содержащего H_2S и CO_2 . Описанные примеры соединений содержат вторичную и третичную аминогруппы, в обеих из которых присутствует основной атом азота.

WO 2017/186466 раскрывает способ удаления кислых газов из потока текучей среды с затрудненными аминными соединениями на основе морфолина.

WO 2018/146233 описывает способ удаления кислых газов из потока текучей среды, получаемой из реакции производных глицидного спирта со стерически затрудненными аминами, такими как трет-бутиламин.

WO 2019/043099 относится к растворам абсорбента, полученным при реакции трет-бутиламина с гидроксиэтилпирролидоном и структурно связанными соединениями, а также к их применению при очистке газа.

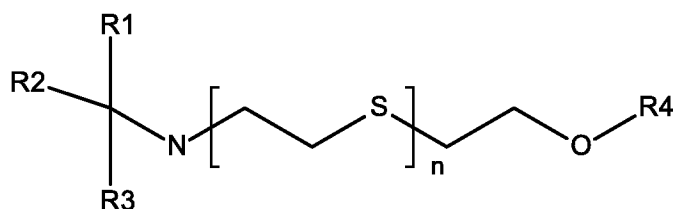
US 2017/0320008 раскрывает способ селективного удаления H_2S из газовой смеси, одновременно содержащей H_2S и CO_2 , путем контактирования смеси с абсорбентом, включающим амин, воду и, по меньшей мере, один C_1 - C_4 -тиоспирт.

Рассматриваемый способ имеет высокую селективность относительно удаления H_2S , а также обеспечивает улучшенные характеристики удаления других серных компонентов, в частности, меркаптанов.

Целью настоящего изобретения является предоставление дополнительных способов, подходящих для удаления кислых газов из потоков текучей среды. Способы должны быть применимы для использования при общей абсорбции, когда происходит удаление значительного количества CO_2 и H_2S , а также для селективного удаления сероводорода из потоков текучей среды. Используемые в этом способе абсорбенты должны характеризоваться высокой циклической способностью и низкой летучестью. Еще одна цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении способа очистки газа с использованием растворителей с повышенной термоустойчивостью, который можно применять при более высоких температурах на протяжении более длительного периода. Еще одна цель настоящего изобретения заключалась в предоставлении способа очистки газа с высокой селективностью для удаления H_2S из газовых смесей с содержанием одновременно H_2S и CO_2 , также обеспечивающего удаление других серных компонентов, которые дополнительно могут входить в состав газовых смесей, одновременно содержащих H_2S и CO_2 . В частности, способ по настоящему изобретению также должен обеспечивать удаление меркаптанов в рамках такого селективного способа очистки газа.

Цель изобретения достигается за счет

способа удаления кислых газов из потока текучей среды, причем поток текучей среды контактирует с абсорбентом с получением потока текучей среды и насыщенного абсорбента, при этом абсорбент содержит, по меньшей мере, один разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем R1 представляет собой C_1 - C_3 -алкил; R2 представляет собой C_1 - C_3 -алкил; R3 выбран из водорода и C_1 - C_3 -алкила; R4 выбран из водорода и C_1 - C_3 -алкила, и n означает целое число в диапазоне 1 - 4.

Соединения общей формулы (I) основаны на тиодигликоле и его производных и включают функциональность тиоэфира. По сравнению с растворителями для очистки газа из уровня техники, которые включают функциональность окси-эфира, неожиданно было установлено, что способ очистки газа с использованием растворителей, содержащих соединения формулы (I), демонстрирует более высокую термоустойчивость при поддержании благоприятных свойств абсорбции.

Абсорбент:

Способ согласно изобретению осуществляют в присутствии абсорбента.

Абсорбент содержит соединение формулы (I) и, по меньшей мере, один разбавитель.

Соединение Формулы (I):

Абсорбент содержит соединение формулы (I).

В формуле (I),

R1 представляет собой C₁-C₃-алкил, предпочтительно метил, этил, пропил и изопропил и наиболее предпочтительно метил; R2 представляет собой C₁-C₃-алкил; предпочтительно метил, этил, пропил и изопропил и наиболее предпочтительно метил;

R3 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, предпочтительно метила, этила, пропила и изопропила и наиболее предпочтительно метила;

R4 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, предпочтительно метила, этила, пропила и изопропила и наиболее предпочтительно метила; и

Означает целое число в диапазоне 1 - 4, предпочтительно 1 - 2, и наиболее предпочтительно 1.

В предпочтительных вариантах осуществления, R1 и R2 представляют собой метил, и R3 представляет собой водород; или R1, R2 и R3 представляют собой метил; или R1 и R2 представляют собой метил, и R3 представляет собой этил. В особенно предпочтительном варианте осуществления, R1, R2 и R3 представляют собой метил.

В особенно предпочтительном варианте осуществления, соединение общей формулы (I) выбрано из

2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]этанола; или
 N-[2-(2-метоксиэтилсульфанил)этил]-2-метил-пропан-2-амин; или
 N-[2-(2-этоксипропилсульфанил)этил]-2-метил-пропан-2-амин; или
 2-[2-(изопропиламино)этилсульфанил]этанола; или
 N-[2-(2-метоксиэтилсульфанил)этил]пропан-2-амин; или
 N-[2-(2-этоксипропилсульфанил)этил]пропан-2-амин.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления, соединение общей формулы (I) представляет собой

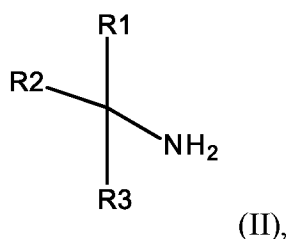
2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]этанол.

Абсорбент содержит предпочтительно 10% - 70 мас.%, более предпочтительно 15% - 65 мас.% и наиболее предпочтительно 20% - 60 мас.% соединения общей формулы (I), из расчета на общую массу абсорбента.

Синтез Соединений Формулы (I):

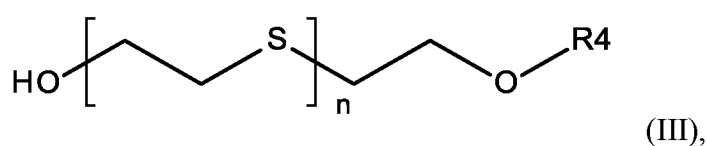
Соединения формулы (I) коммерчески доступны или могут быть приготовлены различными способами.

В особенно предпочтительном варианте осуществления соединения формулы (I) получают путем преобразования амина формулы (II)



в которой R1 представляет собой C₁-C₃-алкил; R2 представляет собой C₁-C₃-алкил; R3 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила;

спиртом формулы (III)



в которой R4 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила; и

n означает целое число в диапазоне 1 - 4;

в жидкой фазе и в присутствии катализатора.

Предпочтительно, амин формулы (II) представляет собой трет-бутиламин или изопропиламин. Наиболее предпочтительно, амин формулы (II) представляет собой трет-бутиламин.

Спирт формулы (III) предпочтительно представляет собой

2-(2-гидроксиэтилсульфанил)этанол (тиодигликоль), или

2-(2-метоксиэтилсульфанил)этанол, или

2-(2-этоксиэтилсульфанил)этанол.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления, амин формулы (II) представляет собой трет-бутиламин, и спирт формулы (III) представляет собой тиодигликоль.

В еще одном варианте осуществления, n равен 3 или 4, и R4 представляет собой метил.

Предпочтительно, молярное соотношение амина формулы (II) и спирта формулы (III) находится в диапазоне 0,8:1 - 1.2:1, более предпочтительно 0,9:1 - 1.1:1 и наиболее предпочтительно 1:1.

Предпочтительно, реакцию осуществляют в присутствии катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации.

Теоретически, катализаторы могут содержать никель, кобальт, железо, медь, хром, марганец, молибден, вольфрам и/или другие металлы 8-й и/или 9-й, и/или 10-й, и/или 11-й группы таблицы Менделеева.

Больше предпочтения отдается использованию катализаторов, которые содержат, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ag, Au, Re и Ir.

Больше предпочтения отдается использованию катализаторов, которые содержат, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Co, Ni, Pd, Pt и Ru.

Вышеуказанные катализаторы в обычном порядке могут смешиваться с промоторами, например, с хромом, железом, кобальтом, марганцем, молибденом, титаном, оловом, щелочными металлами, щелочноземельными металлами и/или фосфором.

Катализатор может представлять с собой катализатор с подложкой или катализатор без подложки.

Подходящие материалы для подложки представляют собой углеродные соединения, такие как графит, сажа и/или активированный уголь, оксид алюминия (гамма, дельта, тета, альфа, каппа, хи или их смеси), диоксид кремния, диоксид циркония, цеолиты, алюмосиликаты или их смеси.

В еще одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используют катализаторы типа катализатора Ренея.

В качестве катализаторов типа катализатора Ренея предпочтительно используют кобальтовые катализаторы Ренея, никелевые катализаторы Ренея и/или медные катализаторы Ренея. Наиболее предпочтительными являются кобальтовые катализаторы Ренея.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения катализаторы готовят путем восстановления прекурсора катализатора, в котором вышеуказанные металлы присутствуют в виде кислородсодержащих соединений, таких как их оксиды, карбонаты или гидрокарбонаты.

Прекурсоры катализаторов могут быть приготовлены известными способами, например, посредством осаждения, осадительного нанесения или пропитки.

В соответствии с одним особенно предпочтительным вариантом осуществления используют катализатор гидрогенизации/дегидрогенизации с подложкой, содержащий медь, никель и кобальт, причем каталитически активный материал катализатора перед его восстановлением водородом содержит кислородные соединения алюминия, меди, никеля и кобальта, и в диапазоне 0,2 - 5,0 мас.% кислородных соединений олова, которые рассчитываются на основе SnO. В особенно предпочтительном варианте осуществления используют катализатор, соответствующий катализаторам по документу WO 2011/067199.

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 180 - 220 °C.

Реакция может быть осуществлена при давлениях 5 - 300 бар. В особенно предпочтительном варианте осуществления, реакцию осуществляют при давлении 50 - 200 бар (абс.). В особенно предпочтительном варианте осуществления, реакцию осуществляют при давлении 60 - 130 бар (абс.).

Преобразование амина формулы (II) и спирта формулы (III) предпочтительно осуществляют в жидкой фазе. По смыслу настоящего изобретения, преобразование осуществляют в жидкой фазе если либо амин формулы (II), либо спирт формулы (III), либо растворитель находится в жидкой фазе в условиях протекания реакции.

Преобразование предпочтительно осуществляют в присутствии водорода. Во время реакции, водород не расходуется, но оказывает благотворное влияние на поддержание активности катализатора. Парциальное давление водорода предпочтительно находится в диапазоне 2,5 - 200 бар, более предпочтительно в диапазоне 5 - 150 бар, еще более предпочтительно в диапазоне 10 - 100 бар и наиболее предпочтительно в диапазоне 20 - 50 бар.

Преобразование может быть осуществлено в присутствии растворителя. Используемый растворитель может представлять собой любой растворитель, который инертен в условиях реакции и обладает достаточной растворимостью для реагентов и продуктов реакции. Пригодные растворители не включают функциональные группы, которые могут реагировать с амином формулы (II) в условиях реакции аминирования, например, гидроксильные группы. Предпочтительно один или более растворителей представляют собой воду, эфиры, предпочтительно метил трет-бутиловый эфир, этил трет-бутиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ), проглим, диглим, полиглимы и в целом диэфиры олиго- и полипропиленоксидов, а также олиго- и полиэтиленоксидов или смешанных олиго- или полиалкиленоксидов.

Пригодные растворители также включают соответствующие смеси перечисленных выше растворителей.

В частности, предпочтительные растворители представляют собой глимы, ТГФ и воду.

Количество растворителя, присутствующего в реакционной смеси, обычно находится в диапазоне 1 - 95 мас.%, предпочтительно 2,5 - 70%, более

предпочтительно 5 - 40%, из расчета на общую массу реакционной смеси, где общая масса реакционной смеси состоит из суммы масс всех компонентов, добавленных к преобразованию амина формулы (II), т.е. амина формулы (II) и спирта формулы (III) и растворителей.

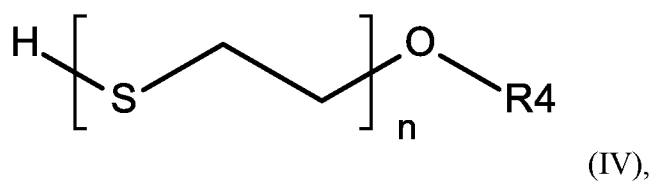
Реакция может проводиться с использованием реакторов с механическим перемешиванием, трубчатых реакторов с неподвижным слоем и многотрубных реакторов. Реакция может проводиться в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах, с рециркуляцией неочищенной реакционной смеси и без рециркуляции. В особенно предпочтительном варианте осуществления, 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), и в особенно предпочтительном варианте осуществления в диапазоне 0,2 - 0,8 кг/(Л·ч) простого эфира формулы (II).

Продукт реакции содержит непрореагировавший амин формулы (II), спирт формулы (III) и соединение формулы (III).

Продукт реакции предпочтительно очищают выполнением одного или более этапов дистилляции.

В лабораторном масштабе, соединения формулы (I) могут быть также получены путем реакции соединений формулы (IV)



причем R₄ выбран из водорода и C₁-C₃-алкила; и

n означает целое число в диапазоне 1 - 4,

и 2-хлор-N-трет-бутилэтиламин гидрохлорида в присутствии этанолат натрия.

При стандартном лабораторном синтезе соединение формулы (IV) растворяют в 10 мас.% растворе метилата натрия в этаноле. Обычно добавляют 2-хлор-N-трет-бутилэтиламин в виде 5- 10 мас.% раствора в этаноле. Смешивание обычно выполняют таким образом, что температура полученной смеси

поддерживается в диапазоне 35 - 40 °С. Для завершения реакции полученную реакционную смесь, как правило, перемешивают при 75 °С на протяжении 90 минут еще в течение 6 - 12 часов при комнатной температуре.

Предпочтительно, реакцию осуществляют в инертных условиях, таких как атмосфера с высоким содержанием азота, и с использованием осушенных растворителей. Полученную суспензию обычно фильтруют через лабораторный фильтр, а фильтрат выпаривают в ротационном испарителе для удаления этанола и получения желаемых продуктов.

Разбавитель:

Соединение общей формулы (I) разбавляют разбавителем, предпочтительно недорогим разбавителем. Разбавитель может обладать только физической абсорбционной способностью в отношении диоксида углерода и других компонентов газа, такого как H_2S . Однако предпочтительно разбавитель реагирует с кислотно-основными химическими веществами, которые присутствуют в рамках способа. В частности, в качестве разбавителя может быть использован водный разбавитель. В связи со стерической затрудненностью соединения общей формулы (I) не обладают достаточно нуклеофильными аминными участками для прямого нуклеофильного воздействия на молекулу CO_2 . Таким образом кислород в составе воды действует в качестве нуклеофила, образующего кислоту Брэнстеда H_2CO_3 , которая нейтрализуется соединением общей формулы (I), действующим как основание Брэнстеда, с образованием бикарбоната аммония.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления, разбавитель представляет собой воду.

Активатор:

В предпочтительном варианте осуществления, абсорбент содержит, по меньшей мере, один активатор, выбранный из стерически незатрудненного первичного амина и/или стерически незатрудненного вторичного амина. Стерически незатрудненный первичный амин следует понимать, как соединения, имеющие первичные аминогруппы, с которыми связан только первичный или вторичный атом углерода. Стерически незатрудненный вторичный амин следует понимать, как соединения, имеющие вторичные аминогруппы, с которыми связаны только первичные атомы углерода. Стерически незатрудненные первичные амины

или стерически незатрудненные вторичные амины действуют как сильные активаторы абсорбции CO_2 . Соответственно, присутствие активатора может быть желательным при применениях, направленных на неселективное удаление кислых газов, или применениях, в которых удаление CO_2 является особенно важным.

Активатор предпочтительно не содержит кислотные группы, такие как, в частности, группы фосфоновой кислоты, сульфоновой кислоты и/или карбоновой кислоты.

Активатор, например, выбран из:

алканоламинов, таких как моноэтаноламин (MEA), диэтаноламин (DEA), этиламиноэтанол, 1-амино-2-метилпропан-2-ол, 2-амино-1-бутанол, 2-(2-аминоэтокси)этанол и 2-(2-аминоэтокси)этанамином,

полиаминов, таких как гексаметилендиамин, 1,4-диаминобутан, 1,3-диаминопропан, 3-(метиламино)пропиламин (MAPA), N-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин, 3-(диметиламино) пропиламин (DMAPA), 3-(диэтиламино)-пропиламин, N,N'-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин,

5-, 6- или 7-членных насыщенных гетероциклов, имеющих, по меньшей мере, одну NH-группу в кольце, которая может содержать один или два дополнительных гетероатома, выбранных из азота или кислорода, в кольце, такие как пиперазин, 2-метилпиперазин, N-метилпиперазин, N-этилпиперазин, N-(2-гидроксиэтил)пиперазин, N-(2-аминоэтил)пиперазин, гомопиперазин, пиперидин и морфолин.

Особое предпочтение отдается 5-, 6- или 7-членным насыщенным гетероциклам, имеющим, по меньшей мере, одну NH-группу в кольце, которая может содержать один или два дополнительных гетероатома, выбранных из азота или кислорода, в кольце. Особое предпочтение отдается пиперазину.

В этом предпочтительном варианте осуществления, где абсорбент содержит активатор, абсорбент содержит предпочтительно 10% - 70 мас.%, более предпочтительно 15% - 65 мас.% и наиболее предпочтительно 20% - 60 мас.% активатора.

Отсутствие стерически незатрудненных аминов

В другом предпочтительном варианте осуществления, абсорбент не содержит какой-либо стерически незатрудненный первичный амин или стерически незатрудненный вторичный амин. Поскольку стерически незатрудненные первичные амины или стерически незатрудненные вторичные амины действуют как сильные активаторы абсорбции CO_2 , их присутствие в абсорбенте может привести к потере селективности по H_2S абсорбента. Соответственно, при применениях, когда требуется высокая селективность по H_2S , предпочтительным является абсорбент, по существу не содержащий таких соединений.

Дополнительные стерически затрудненные амины

В одном варианте осуществления, абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный первичный амин и/или сильно стерически затрудненный вторичный амин, отличные от соединений общей формулы (I). Сильное стерическое затруднение следует понимать, как третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к первичному или вторичному атому азота. В этом варианте осуществления, абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный амин, отличные от соединений общей формулы (I), как правило, в количестве 5% - 50 мас.%, предпочтительно 10% - 40 мас.% и более предпочтительно 20% - 40 мас.%, из расчета на общую массу абсорбента.

1. Третичные алканол амины, такие как

бис(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтанол амин, MDEA), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтанол амин, TEA), трибутанол амин, 2-диэтиламиноэтанол(диэтилэтанол амин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтанол 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 аминозиферы, 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-диметиламиноэтоксигексан (бис[2-(диметиламино)этил]эфир), 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан (TEDA), тетраметил-1,6-гександиамин;

и их смеси.

Третичные алканол амины, т.е. амины, имеющие, по меньшей мере, одну гидроксиалкильную группу, связанную с атомом азота, являются, как правило, предпочтительными. Особое предпочтение отдается метилдиэтанол амину (MDEA).

Подходящие сильно стерически затрудненные амины (т.е. амины, имеющие третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к первичному или вторичному атому азота), отличные от соединений общей формулы (I), в частности, включают:

1. Сильно стерически затрудненные вторичные алканол амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтоксигексан)этанол (ТВАЕЕ), 2-(2-трет-бутиламино)-пропоксиэтанол, 2-(2-трет-амиламиноэтоксигексан)этанол, 2-(2-(1-метил-1-этилпропиламино)этоксигексан)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. Сильно стерически затрудненные первичные алканол амины, такие как 2-амино-2-метилпропанол (2-AMP); 2-амино-2-этилпропанол; и 2-амино-2-пропилпропанол;
3. Сильно стерически затрудненные аминокислоты, такие как 1,2-бис(трет-бутиламиноэтоксигексан)этан, бис(трет-бутиламиноэтил)эфир; и их смеси.

Сильно стерически затрудненные вторичные алканол амины, как правило, являются предпочтительными.

Особое предпочтение отдается 2-(2-трет-бутиламиноэтоксигексан)этанолу и 2-N-метиламино-2-метилпропан-1-олу.

Кислоты:

В другом предпочтительном варианте осуществления, абсорбент представляет собой водный абсорбент (это означает, что в состав разбавителя входит вода), и абсорбент дополнительно содержит кислоту.

Кислота способствует регенерации абсорбента до низких значений загрузки и повышает эффективность способа.

Между кислотой и соединением общей формулы (I) 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 поглощению кислых газов, тогда как при относительно высоких температурах, которые преобладают на стадии десорбции, более низкий pH поддерживает выделение абсорбированных кислых газов.

Константа диссоциации кислоты pK_a предпочтительно составляет менее 6, в частности, менее 5, при определении при температуре 25 °C и атмосферном давлении. 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 значение pH водного раствора, измеренное при 120 °C, составляет от 7,9 до менее 9,5, предпочтительно от 8,0 до менее 8,8, более предпочтительно от 8,0 до менее 8,5, наиболее предпочтительно от 8,0 до менее 8,2.

Количество кислоты, в одном варианте осуществления, составляет 0,1 % - 5,0 мас.%, предпочтительно 0,2% - 15 4,5 мас.%, более предпочтительно 0,5% - 4,0 мас.% и 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 осуществления изобретения кислота представляет собой многоосновную кислоту.

Подходящими кислотами являются, например:

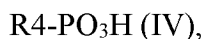
минеральные кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота, амидосерная кислота, фосфорная кислота, неполные сложные эфиры фосфорной кислоты, например моно- и диалкилфосфаты и моно- и диарилфосфаты, такие как тридецилфосфат, дибутилфосфат, дифенилфосфат и бис(2-этилгексил)фосфат; борная кислота;

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, капроновая кислота, n-гептановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, капроновая кислота, неodeкановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахидовая 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, себадиновая кислота, декандикарбоновая кислота; циклоалифатические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как циклогексанкарбоновая кислота, гексагидрофталева кислота, тетрагидрофталева кислота, смоляные кислоты, нефтяные 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, изофталевая кислота; технические смеси карбоновых кислот, например, версатовые кислоты;

сульфоновые кислоты, такие как метилсульфовая кислота, бутилсульфовая кислота, 3-гидроксипропилсульфовая кислота, сульфоуксусная кислота, бензолсульфовая кислота, p-толуолсульфовая

кислота, р-хсилолсульфоновая 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)

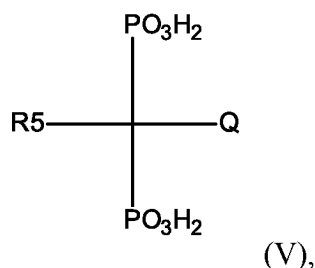


в которой R_4 представляет собой C_1 - C_{18} -алкил, при необходимости, замещенный до четырех заместителей, независимо выбранных из карбоксила, карбоксамида, гидроксила и амина.

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-гидрокси-этилфосфоновая 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-амино-пропилфосфоновая 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, 5-аминогексилфосфоновая кислота, 2-аминооктилфосфоновая кислота, 1-аминооктилфосфоновая кислота, 1-аминобутилфосфоновая кислота; амидоалкилфосфоновые кислоты, такие как 3-гидроксиметиламино-3-охопропилфосфоновая кислота; и фосфонокарбоновые кислоты, такие как

2-гидроксифосфоноксусная кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;

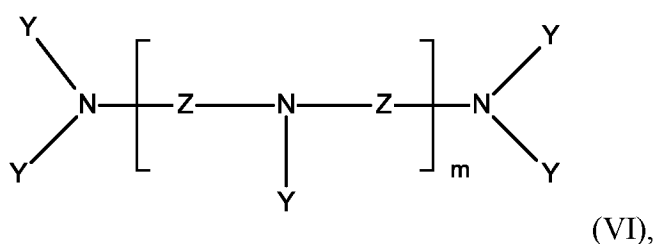
фосфоновые кислоты формулы (V)



в которой R5 представляет собой H или C₁₋₅-алкил, Q представляет собой H, OH или NR₆, и R6 представляет собой H или CH₂PO₃H₂, такие как

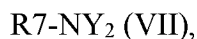
1-гидроксиэтан-1, 1-дифосфоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (VI)



в которой Z представляет собой C₂-C₅-алкилен, циклоалкандиил, фенилен, или C₂-C₅-алкилен, прерванный циклоалкандиилом или фениленом, Y представляет собой CH₂PO₃H₂, и m означает 0 - 4, такие как этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) и бис(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновая кислота);

фосфоновые кислоты формулы (VII)



в которой R7 представляет собой C₁-C₅-алкил, C₂-C₅-гидроксиалкил или R8, и R8 представляет собой CH₂PO₃H₂, такие как

нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота) и 2-гидроксиэтилиминобис(метиленфосфоновая кислота);

аминокарбоновые кислоты, имеющие третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, такие как

α -аминокислоты, имеющие третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, такие как

N,N-диметилглицин (диметиламиноуксусная кислота), N,N-диэтилглицин, аланин (2-аминопропионовая кислота), N-метилаланин (2-(метиламино)пропионовая кислота), 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-метилизoleyцин, N,N-диметилизoleyцин, валин (2-аминоизовалериановая кислота), α -метилвалин (2-амино-2-метилизовалериановая кислота), N-метилвалин (2-метиламиноизовалериановая кислота), N,N-диметилвалин, пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота), N-метилпролин, N-метилсерин, N,N-диметилсерин, 2-(метиламино)изомасляная кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N-метилпиперидин-2-карбоновая кислота,

β -аминокислоты, имеющие третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, такие как 3-диметиламинопропионовая кислота, N-метиляминодипропионовая кислота, N-метилпиперидин-3-карбоновая кислота,

γ -аминокислоты, имеющие третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, такие как 4-диметиламино-масляная кислота.

или аминокарбоновые кислоты, имеющие третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, такие как N-метилпиперидин-4-карбоновая кислота.

Среди неорганических кислот, предпочтение отдается фосфорной кислоте и серной кислоте, особенно серной кислоте.

Среди карбоновых кислот, предпочтение отдается муравьиной кислоте, уксусной кислоте, бензойной кислоте, янтарной кислоте и адипиновой кислоте.

Среди сульфокислот, предпочтение отдается метансульфоновой кислоте, р-толуолсульфоновой кислоте и 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)-этансульфоновой кислоте (HEPES).

Среди фосфоновых кислот, предпочтение отдается 2-гидроксифосфоноксусной кислоте, 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновой кислоте, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоте, этилендиаминтетра-(метиленфосфоновой кислоте), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновой кислоте), бис(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновой кислоте) (HDTMP) и нитрилотрис(метиленфосфоновой кислоте), среди которых 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота является особенно предпочтительной.

Среди аминокислот, имеющих третичные аминогруппы или аминогруппы, имеющие, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к аминогруппе, предпочтение отдается N,N-диметилглицину и N-метилаланину.

Более предпочтительно, кислота является неорганической кислотой.

Неводный органический растворитель:

В одном варианте осуществления, разбавитель абсорбента содержит, по меньшей мере, один неводный органический растворитель. В частных случаях, в дополнение к неводному органическому растворителю разбавитель содержит лишь незначительное количество воды или практически не содержит воды. Может быть желательно ограничить максимальное содержание воды в абсорбенте, например, до 20 мас.%, в качестве альтернативы – до 10 мас.%, предпочтительно до 5 мас.% или до 2 мас.%.

Неводный органический растворитель предпочтительно выбирают из следующих соединений:

спирты C₄-C₁₀, такие как н-бутанол, н-пентанол и н-гексанол;

кетоны, такие как циклогексанон;

сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат;

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

амиды, такие как третичные карбоксамида, например, N,N-диметилформамид или N-формилморфолин и N-ацетилморфолин;

лактамы, такие как γ -бутиролактамы, δ -валеролактамы и ϵ -капролактамы 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(C₁-C₄-алкилэфир)гликоли, такие как этиленгликоль диметилэфир;

ди- или моно(C₁-C₄-алкилэфир)полиалкиленгликоли, такие как диэтиленгликоль диметилэфир, дипропиленгликоль монометилэфир и триэтиленгликоль диметилэфир;

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

тиоалканола, таких 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.

Другие добавки:

Абсорбент может также содержать добавки, такие как ингибиторы коррозии, ферменты, противовспенивающие добавки и т.д. В целом, количество таких добавок находится в диапазоне приблизительно 0,005% - 3% из расчета на общую массу абсорбента.

Области применения абсорбента:

Настоящее изобретение также относится к применению абсорбента, описанного в настоящем документе, для удаления кислых газов из потока текучей среды.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение также относится к применению абсорбента, описанного в настоящем документе, для неселективного удаления кислых газов из потока текучей среды. В этом случае предпочтительно, чтобы абсорбент содержал, по меньшей мере, один активатор, выбранный из стерически незатрудненного первичного амина и/или стерически незатрудненного вторичного амина, в соответствии с описанием выше.

В еще одном варианте осуществления изобретения настоящее изобретение относится к применению абсорбента, описанного в настоящем документе, для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород. В этом случае предпочтительно, чтобы абсорбент содержал любой стерически незатрудненный первичный амин или стерически незатрудненный вторичный амин.

В одном варианте осуществления, представленный способ является способом неселективного удаления кислых газов из потока текучей среды. В этом случае предпочтительно, чтобы абсорбент содержал, по меньшей мере, один активатор, выбранный из стерически незатрудненного первичного амина и/или стерически незатрудненного вторичного амина, в соответствии с описанием выше.

В еще одном варианте осуществления изобретения представленный способ является способом селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород. В этом случае предпочтительно, чтобы абсорбент содержал любой стерически незатрудненный первичный амин или стерически незатрудненный вторичный амин.

В контексте настоящего изобретения термин «селективно для сероводорода» следует понимать, как значение следующего коэффициента:

$$\left[\frac{\text{моль}(\text{H}_2\text{S})}{\text{моль}(\text{CO}_2)} \right]_{\text{жидкая фаза}} / \left[\frac{\text{моль}(\text{H}_2\text{S})}{\text{моль}(\text{CO}_2)} \right]_{\text{газовая фаза}},$$

где $\left[\frac{\text{моль}(\text{H}_2\text{S})}{\text{моль}(\text{CO}_2)} \right]_{\text{жидкая фаза}}$ означает молярное отношение $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ в жидкой фазе, которая контактирует с газовой фазой; и

$[\text{моль}(\text{H}_2\text{S}) / \text{моль}(\text{CO}_2)]_{\text{газовая фаза}}$ означает молярное отношение $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ в газовой фазе.

В стандартном процессе промывки газа жидкая фаза представляет собой нагруженный абсорбент в нижней части абсорбционной установки, а газовая фаза представляет собой поток текучей среды, подвергаемый обработке.

Считается, что способ является селективным для H_2S , когда значение вышеуказанного коэффициента больше 1. Если представленный способ является способом селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород, то селективность в отношении сероводорода составляет предпочтительно, по меньшей мере, 1,1, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 2 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 4.

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 ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов). Способ по изобретению особенно хорошо применим для обработки потоков углеводородных текучих сред. 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.

Абсорбент по изобретению может быть использован для удаления кислых газов, например, CO_2 , H_2S , SO_3 , SO_2 , CS_2 , HCN , COS и меркаптанов.

В потоке текучей среды также могут присутствовать другие кислые газы, такие как COS и меркаптаны.

Абсорбент может быть использован для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород, 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 кислого газа для повышения качества бедного отходящего газа из блоков обработки с получением высококачественного исходного потока для установки Клауса или для обработки попутных газов и газов нефтепереработки.

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 сероводорода. В результате этого получают поток текучей среды, не содержащий CO_2 и H_2S , и абсорбент, нагруженный CO_2 и H_2S .

Используемый абсорбер представляет собой устройство для промывки, используемое в обычных способах 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 использоваться такие материалы как металл, пластмасса, стекло и керамика.

Температура абсорбента на этапе абсорбции, как правило, составляет приблизительно 30 - 100 °С, а при применении колонки – например, 30 - 70 °С в верхней части колонны и 50 - 100 °С 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 кислого газа, контактирует с подпотоком абсорбента на каждом из этапов. Абсорбент, с которым контактирует неочищенный газ, может уже частично содержать кислые газы; это означает, что такой 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. Характеристики двухэтапной абсорбции описаны в публикациях EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 и WO 00100271.

Специалист способен добиться высокого уровня удаления сероводорода 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. С другой стороны, при более продолжительном времени обработки селективность H_2S снижается. Следовательно, при использовании более высокой колонны абсорбция будет менее селективной. Тарелки или структурированные насадки с относительно высокой аккумуляцией жидкости также влекут за собой снижение селективности абсорбции. Тепловая энергия, которую подают на этап регенерации, может быть использована для корректировки остаточную загрузку регенерированного абсорбента. При меньшей остаточной загрузке регенерированного абсорбента обеспечивается улучшенная абсорбция.

Предпочтительно способ включает этап регенерации абсорбента, в ходе которого выполняется регенерация абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S . На этапе регенерации происходит удаление CO_2 и H_2S и, при необходимости, других компонентов кислого газа из абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , с получением регенерированного абсорбента. Затем регенерированный абсорбент предпочтительно рециркулируют 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 нагрев абсорбента, содержащего большое количество компонентов кислого газа, например, с использованием котла, испарителя с естественной циркуляцией, испарителя с принудительной циркуляцией или испарителя мгновенного действия с принудительной циркуляцией. Десорбцию абсорбированных кислых газов осуществляют с помощью пара, полученного путем нагрева 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 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, и здесь очевидно, что температура зависит от давления. В некоторых случаях необходим дополнительный этап регенерации отводимого потока регенерированного абсорбционного растворителя. При присутствии в потоке текучей среды SO_x , NO_x , и CO образуются термически устойчивые соли, такие как сульфаты, нитраты и формиаты. Для снижения концентрации этих нежелательных компонентов может быть использован дополнительный этап дистилляции при более высоких температурах, или же термоустойчивые соли можно удалить посредством процесса ионообмена.

В качестве альтернативы или дополнения, этап регенерации может включать декомпрессию. Это касается, по меньшей мере, одного этапа декомпрессии абсорбента, содержащего большие количества кислых 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 кислого газа могут удаляться 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 кислых газов. Захваченные пары абсорбирующей среды конденсируются в конденсаторе и рециркулируются в колонну.

Можно последовательно соединить несколько декомпрессионных колонн, в которых регенерацию осуществляют 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 кислый газ газа на этапе абсорбции, а в колонне основной декомпрессии – при низком давлении, например, при 1 - 2 бар абс. Регенерация с двумя или более этапами декомпрессии описана в публикациях US 4,537,753, US 4,553,984, EP O 159 495, EP O 202 600, EP O 190 434 и EP O 121 109.

Способ по настоящему изобретению, в котором используют соединения формулы (I), демонстрирует высокую селективность при очистке газовых потоков, содержащих как H_2S , так и CO_2 . Способ по настоящему изобретению дополнительно обеспечивает высокую степень удаления меркаптанов и прочих соединений серы, которые могут присутствовать в таких газовых потоках. Соединения формулы (I) демонстрируют более высокую термоустойчивость при более высоких температурах и более полную регенерацию растворов абсорбента с достижением пониженных коэффициентов нагрузки.

Настоящее изобретение более подробно поясняется следующими примерами.

Пример 1: Приготовление 2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]этанола.

1,7 г натрийметилата растворили в 15 мл сухого этанола. К раствору при перемешивании добавили меркаптоэтанол. После завершения процесса смешивания смесь перемешивали на протяжении еще 15 минут. Раствор 2,5 г 2-хлор-N-трет-бутилэтиламина гидрохлорида, растворенного в 50 мл сухого этанола, добавили по каплям для поддержания температуры в диапазоне 35 - 40 °С. После завершения процесса смешивания полученную суспензию подогрели до 75°С, а затем перемешивали еще на протяжении 90 минут. После перемешивания в течение ночи при комнатной температуре суспензию отфильтровали, а фильтрат выпарили при 90 °С и 60 мбар в ротационном испарителе.

Получили 2,5 г 2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]этанола. Рассчитанный выход продукта составил 97%. Структура соединения была подтверждена протонным магнитным резонансом.

Пример 2: Сравнение свойств 2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]-этанола (TBAESE) и 2-[2-(трет-бутиламино)этокси]этанола (TBAEE)

а) Термоустойчивость

Термоустойчивость TBAESE сравнили с TBAEE и MDEA с загрузкой кислого газа и без нее.

В цилиндр (10 мл) первоначально загрузили соответствующий раствор (8 мл) и цилиндр закрыли. Цилиндр нагревали до 150°С в течение 125 ч. В опытах, проводившихся с загрузкой кислым газом, загрузка растворов кислым газом составляла 20 нм³/Т_{раствор} CO₂ и 20 нм³/Т_{раствор} H₂S. Уровень разложения аминов рассчитывали по концентрации амина, измеренной путем газовой хроматографии до и после опыта. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1:

Водный раствор	Коэффициент разложения	
	Без загрузки кислым газом	С загрузкой кислым газом
40 мас.% MDEA + 60 мас.% H ₂ O*	0,98	0,89
30 мас.% TBAEE + 70 мас.% H ₂ O*	0,99	0,92
20 мас.% TBAESE + 75 мас.% H ₂ O	0,99	0,96

*сравнительный пример

Очевидно, что TBAESE обладает более высокой термоустойчивостью по сравнению с MDEA и TBAEE в водных растворах в присутствии загрузки из кислого газа.

б) Загрузка и Регенерация Кислого Газа

Значения pK_a для TBAESE и TBAEE измерили в диапазоне температур от 20°C до 120°C. Результаты представлены в Таблице 1. Для этого водный раствор амина при концентрации 0,01 моль/л минерализовали на 50 % раствором HCl 0,005 моль/л. Таким образом измеренное значение pH нейтрализованного на 50% раствора амина равно значению pK_a амина.

Измерение выполняли в стеклянном сосуде под давлением азота во избежание потери воды и растворителя.

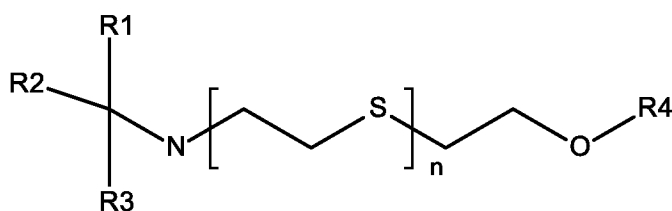
Как видно, значения pK_a для TBAESE и TBAEE сопоставимы в рамках диапазона измерения и значительно выше значения pK_a MDEA. На основании этих измерений можно заключить, что загрузка кислого газа и регенерация TBAESE сопоставима с TBAEE.

Таким образом, хотя TBAESE и TBAEE обладают аналогичными абсорбционными свойствами, TBAESE демонстрирует немного более высокую термоустойчивость. Это позволяет работать с TBAESE при немного более высоких температурах регенерации, за счет чего достигается более полная регенерация абсорбента.

Также TBAESE объединяет в себе преимущества стерически затрудненных аминов, такие как высокая селективность в отношении H_2S и тиоспиртов, высокая степень удаления других соединений серы, которые могут присутствовать в исходном газе, в частности в меркаптанах, в одной молекуле.

Формула изобретения

1. Способ удаления кислых газов из потока текучей среды, причем поток текучей среды контактирует с абсорбентом с получением потока текучей среды и насыщенного абсорбента, при этом абсорбент содержит, по меньшей мере, один разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем R1 представляет собой C₁-C₃-алкил; R2 представляет собой C₁-C₃-алкил; R3 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила; R4 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, и n означает целое число в диапазоне 1 - 4.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что каждый из R1, R2 и R3 представляет собой C₁-алкил.

3. Способ по пп. 1 - 2, **отличающийся тем**, что соединение общей формулы (I) представляет собой 2-[2-(трет-бутиламино)этилсульфанил]этанол.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что разбавитель содержит воду.

5. Способ по п. 4, **отличающийся тем**, что абсорбент дополнительно содержит кислоту.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что разбавитель содержит неводный органический растворитель.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что органический растворитель выбран из C₄-C₁₀ спиртов, кетонов, сложных эфиров, лактонов, амидов, лактамов, сульфонов, сульфоксидов, гликолей, полиалкиленгликолей, ди- или моно(C₁-C₄-алкиловый эфир) гликолей, ди- или моно(C₁-C₄-алкиловый эфир) полиалкиленгликолей, цикломочевин, тиаолканолов и их смесей.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что абсорбент содержит, по меньшей мере, один активатор, выбранный из стерически незатрудненного первичного амина и/или стерически незатрудненного вторичного амина.

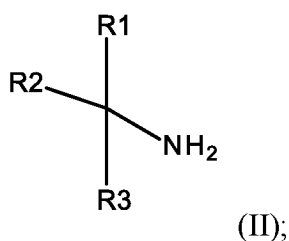
9. Способ по п. 8, **отличающийся тем**, что активатор представляет собой пиперазин.

10. Способ по любому из пп. 1 - 7, для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что нагруженный абсорбент регенерируют посредством, по меньшей мере, одного из следующих действий нагрев, декомпрессия и десорбция с помощью инертной жидкости.

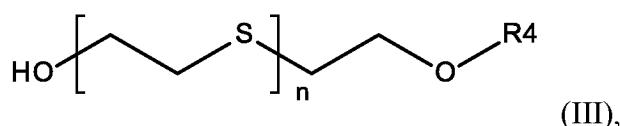
12. Применение абсорбента, как определено в любом из пп. 1 - 9, для удаления кислых газов из потока текучей среды или применение абсорбента, как определено в любом из пп. 1 - 7, для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сероводород.

13. Способ производства соединения формулы (I) путем преобразования амина формулы (II)



в которой R1 представляет собой C₁-C₃-алкил; R2 представляет собой C₁-C₃-алкил; R3 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила;

спиртом формулы (III)



причем R4 выбран из водорода и C₁-C₃-алкила, и n означает целое число в диапазоне 1 - 4;

в жидкой фазе и в присутствии катализатора.

Способ удаления кислотных газов из потока текучей среды

Фигура 1

