

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 043349

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.16

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

(21) Номер заявки
202192258

(22) Дата подачи заявки
2020.02.14

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ ПОТОКА ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОГО АБСОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ПИПЕРАЗИНОВОЕ КОЛЬЦО

(31) 19157704.8

(56) WO-A1-2014001669
WO-A1-2017186466

(32) 2019.02.18

(33) EP

(43) 2021.11.15

(86) PCT/EP2020/053924

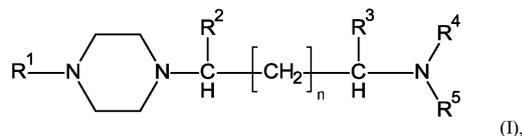
(87) WO 2020/169477 2020.08.27

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

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

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ удаления кислых газов из потока текучей среды, причем поток текучей среды вступает в контакт с абсорбентом, с получением обработанного потока текучей среды и загруженного абсорбента, при этом абсорбент содержит разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем R¹ выбран из C₁-C₈-алкила и C₂-C₈-гидроксиалкила; R² выбран из водорода и C₁-C₈-алкила; R³ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила; R⁴ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила; R⁵ означает C₁-C₈-алкил; при условии выполнения по меньшей мере одного из следующих условий (i) и (ii): (i) R⁵ означает C₃-C₈-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода; (ii) когда R⁴ означает водород, R³ означает C₁-C₈-алкил; или когда R⁴ означает C₁-C₈-алкил по меньшей мере один из R² и R³ означает C₁-C₈-алкил; и n означает целое число от 0 до 6. Кроме того, изобретение касается абсорбента для абсорбции кислых газов из потока текучей среды, содержащий разбавитель и соединение общей формулы (I), как определено выше, а также применения соединения общей формулы (I), как определено выше, для удаления кислых газов из потока текучей среды. Абсорбенты пригодны для селективного удаления сероводорода из потоков текучей среды и обладают высокой способностью к улавливанию кислых газов, высокой стабильностью и низкой летучестью.

B1

043349

043349

B1

Изобретение касается способа удаления кислых газов из потока текучей среды и абсорбента, пригодного для абсорбции кислых газов из потока текучей среды.

Удаление кислых газов, например CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS , или меркаптанов, из потоков текучей среды, например, из потока природного газа, газа нефтепереработки или синтез-газа, 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 процессы 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 использоваться 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 , таким образом, чтобы осуществляли 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 повысить содержание H_2S в исходном потоке, поступающем в установку регенерации серы, например, в расположенную далее по ходу процесса установку процесса Клауса.

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

В документе US 2015/0027055 A1 описан процесс селективного удаления H_2S из газовой смеси, содержащей CO_2 , с помощью абсорбента, содержащего стерически затрудненные алканолламины, этерифицированные на концах.

В документе US 2017/182455 A1 описан процесс селективной сепарации H_2S из газовой смеси, которая также содержит CO_2 , причем поток газовой смеси контактирует с раствором абсорбента, содержащего один или несколько аминов, алканолламинов, затрудненных алканолламинов, последовательно окислированных алканолламинов или их смеси.

В документе WO 2014/001664 A1 описаны производные аминоалкилзамещенного морфолина и их применение для удаления кислых газов.

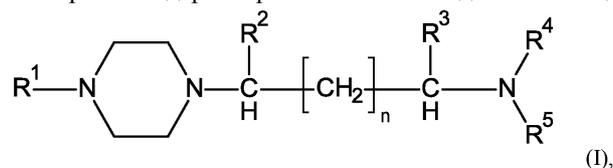
В документе DE 40 272 49 A1 описаны соединения, содержащие гетероциклическую группу с двумя атомами азота, и их применение для селективного удаления неорганических и органических соединений серы из газовых потоков.

В документе WO 2014/001669 A1 описаны растворы абсорбента, содержащие производные аминоалкилпиперазина, и их применение в способе удаления кислых соединений из выходящего газового потока. Как показано в приведенных ниже примерах и сравнительных примерах, эти соединения имеют тенденцию к быстрой деградации, предположительно из-за отсутствия стерического затруднения у аминогруппы вне пиперазинового кольца.

Целью настоящего изобретения является предоставление дополнительных абсорбентов и способов удаления кислых газов из потоков текучей среды. В данном случае абсорбенты должны использоваться для селективного удаления сероводорода из потоков текучей среды. Абсорбенты должны иметь высокую способность к улавливанию кислых газов, высокую стабильность и низкую летучесть.

Цель достигается способом удаления кислых газов из потока текучей среды, причем поток текучей

среды вступает в контакт с абсорбентом, с получением обработанного потока текучей среды и загруженного абсорбента, при этом абсорбент содержит разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем

R¹ выбран из C₁-C₈-алкила и C₂-C₈-гидроксиалкила;

R² выбран из водорода и C₁-C₈-алкила;

R³ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила;

R⁴ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила;

R⁵ означает C₁-C₈-алкил;

при условии выполнения, по меньшей мере, одного из следующих

условий (i) и (ii):

(i) R⁵ означает C₃-C₈-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода;

(ii) когда R⁴ означает водород, R³ означает C₁-C₈-алкил; или когда R⁴ означает C₁-C₈-алкил, по меньшей мере, один из R² и R³ означает C₁-C₈-алкил; и

n означает целое число от 0 до 6.

Было обнаружено, что такой абсорбент демонстрирует предпочтительную высокую способность к улавливанию кислых газов, высокую стабильность и низкую летучесть.

Кроме того, настоящее изобретение относится к абсорбенту для абсорбции кислых газов из потока текучей среды в соответствии с описанием выше и к применению соединения общей формулы (I) для удаления кислых газов из потока текучей среды. Очевидно, что варианты осуществления изобретения, описанные в настоящем документе, относятся ко всем аспектам изобретения, т.е. к абсорбенту, к применению соединения формулы (I) и к способу, при необходимости.

Соединение общей формулы (I) содержит две третичные аминогруппы, в которых атом азота является частью структуры пиперазинового кольца. К структуре пиперазинового кольца присоединена алкиленовая группа, оканчивающаяся аминогруппой, которая является третичной аминогруппой или стерически затрудненной вторичной аминогруппой. Когда соединение общей формулы (I) содержит вторичную аминогруппу, т.е. когда R⁴ означает водород, R³ означает C₁-C₈-алкил и/или R⁵ означает C₃-C₈-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода. Таким образом, к атому азота в указанной вторичной аминогруппе непосредственно примыкает, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода, следовательно, такой амин является стерически затрудненным.

Поскольку все аминофункции соединения общей формулы (I) представляют собой либо третичные аминогруппы, либо стерически затрудненные вторичные аминогруппы, соединения проявляют кинетическую селективность в отношении удаления H₂S.

R¹ выбран из C₁-C₈-алкила и C₂-C₈-гидроксиалкила. R¹ предпочтительно означает C₁-C₈-алкил, более предпочтительно C₁-C₅-алкил. R¹ наиболее предпочтительно выбран из метила, этила, н-пропила и н-бутила, в частности, метил.

R² выбран из водорода и C₁-C₈-алкила. R² предпочтительно означает водород. В одном варианте осуществления, R² означает C₁-C₅-алкил, такой как метил, этил, н-пропил или н-бутил, в частности, метил.

R³ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила. R³ предпочтительно означает водород. В одном варианте осуществления, R³ означает C₁-C₅-алкил, такой как метил, этил, н-пропил или н-бутил, в частности, метил.

Когда R² означает C₁-C₈-алкил, предпочтительно, чтобы R³ означал водород. Когда R³ означает C₁-C₈-алкил, предпочтительно, чтобы R² означал водород. В одном варианте осуществления, R² означает метил, и R³ означает водород. В другом варианте осуществления, R² означает водород, и R³ означает метил. В предпочтительном варианте осуществления, оба R² и R³ означают водород.

R⁴ выбран из водорода и C₁-C₈-алкила. R⁴ предпочтительно означает водород. В качестве альтернативы, R⁴ может означать C₁-C₅-алкил, такой как метил, этил, н-пропил или н-бутил, в частности, метил.

R⁵ означает C₁-C₈-алкил. R⁵ означать, например, линейный C₁-C₅-алкил, такой как метил, этил, н-пропил или н-бутил, в частности, метил, или R⁵ может, например, означать C₃-C₈-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода, такой как C₃-C₅-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода, например, изопропил (-CH(CH₃)₂), трет-бутил (-C(CH₃)₃) и трет-пентил (-C(CH₃)₂-CH₂-CH₃), в частности, трет-бутил.

В соединениях общей формулы (I) выполнено по меньшей мере одно из следующих условий (i) и (ii): (i) R⁵ означает C₃-C₈-алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода; (ii) когда R⁴ означает водород, R³ означает C₁-C₈-алкил; или когда R⁴ означает C₁-C₈-алкил, по мень-

шей мере, один из R^2 и R^3 означает C_1-C_8 -алкил. Когда действует условие (i), R^5 наиболее предпочтительно выбран из изопропила, трет-бутила и трет-пентила, в частности, трет-бутила.

n означает целое число от 0 до 6, т.е. 0, 1, 2, 3, 4, 5 или 6. n предпочтительно означает целое число от 0 до 3, т.е. 0, 1, 2 или 3. Наиболее предпочтительно, n означает 0 или 1.

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

В одном варианте осуществления,

R^1 означает C_1-C_5 -алкил;

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

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

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

R^5 означает C_1-C_5 -алкил;

при условии выполнения, по меньшей мере, одного из следующих

условий (i') и (ii'):

(i') R^5 означает C_3-C_5 -алкил, связанный с атомом азота через вторичный или третичный атом углерода;

(ii') когда R^4 означает водород, R^3 означает C_1-C_5 -алкил; или когда R^4 означает C_1-C_5 -алкил, по меньшей мере, один из R^2 и R^3 означает C_1-C_5 -алкил; и

n означает целое число от 1 до 4;

например,

R^1 означает C_1-C_5 -алкил;

R^2 означает водород;

R^3 означает водород;

R^4 означает C_1-C_5 -алкил;

R^5 выбран из изопропила, трет-бутила или трет-пентила, предпочтительно из трет-бутила; и

n означает 0 или 1.

или, предпочтительно,

R^1 означает C_1-C_5 -алкил;

R^2 означает водород;

R^3 означает водород;

R^4 означает водород;

R^5 выбран из изопропила, трет-бутила или трет-пентила, предпочтительно из трет-бутила; и

n означает 0 или 1.

Примеры соединений общей формулы (I) включают:

2-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-диметиламин;

3-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-диметиламин;

4-метил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутил-диметиламин;

5-метил-5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентил-диметиламин;

N-метил-1-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-1-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-1-метил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутиламин;

N-метил-1-метил-5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентиламин;

1-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-диметиламин;

1-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-диметиламин;

1-метил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутил-диметиламин;

1-метил-5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентил-диметиламин;

N-метил-N-изопропил-1-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-изопропил-2-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-трет-бутил-1-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-трет-бутил-2-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-изопропил-1-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-N-изопропил-3-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-N-трет-бутил-1-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-N-трет-бутил-3-метил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-N-изопропил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-изопропил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

N-метил-N-изопропил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутиламин;

N-метил-N-изопропил-5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентиламин;

N-метил-N-трет-бутил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламин;

N-метил-N-трет-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропиламин;

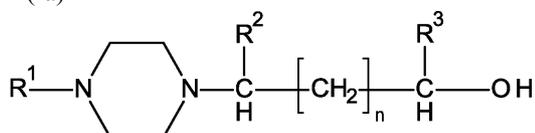
N-метил-N-трет-бутил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутиламин;

N-метил-N-трет-бутил-5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентиламин;
 2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-изопропиламин;
 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-изопропиламин;
 4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутил-изопропиламин;
 5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентил-изопропиламин;
 2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламин;
 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламин;
 4-(4-метилпиперазин-1-ил)бутил-трет-бутиламин; и
 5-(4-метилпиперазин-1-ил)пентил-трет-бутиламин.

Предпочтительно, соединение общей формулы (I) выбрано из 2-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-диметиламина, N-метил-1-метил-2-(4-метилпиперазин-1-ил)этиламина, 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина (ТВАР-МРІР) и 2-(4-метил-пиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина (ТВАЕ-МРІР), наиболее предпочтительно из 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина (ТВАР-МРІР) и 2-(4-метил-пиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина (ТВАЕ-МРІР).

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

Соединения общей формулы (I) известны сами по себе или могут быть получены путем вступления в реакцию спирта формулы (Ia)



(Ia),

с амином HNR^4R^5 в присутствии подходящего катализатора аминирования при повышенной температуре и давлении в присутствии водорода. Амин может означать первичный амин (причем R^4 означает водород), например, трет-бутиламин, или вторичный амин (причем R^4 означает C_1-C_8 -алкил), например, диметиламин или метил-трет-бутиламин.

Предпочтительно, во время реакции амин HNR^4R^5 используют в избытке молярного количества над молярным количеством спирта формулы (Ia). В предпочтительном варианте осуществления, молярное количество амина превышает молярное количество спирта в начале реакции на 5-5,000 мол.%, предпочтительно 50-1,000 мол.%, из расчета на количество спирта.

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

В одном варианте 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 от 0,2 до 5,0 мас.% кислородных соединений олова, которые рассчитываются на основе SnO. В предпочтительном варианте 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/(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) спирта формулы (Ia).

В предпочтительном варианте осуществления, реакцию осуществляют при температуре 150-260°C. В особенно предпочтительном варианте осуществления, реакцию осуществляют при температуре 170-240°C, такой как 170-200°C.

Реакция может проводиться при давлениях в диапазоне 5-300 бар в жидкой или паровой фазе. В предпочтительном варианте осуществления, реакцию осуществляют при давлении 60-220 бар. Здесь и по всему тексту описания, если не указано иное, все указанные значения давления являются абсолютными значениями (давление указано в барах абсолютного давления).

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 предпочтительном варианте осуществления реакцию проводят в непрерывном режиме в трубчатом реакторе с неподвижным слоем.

В одном варианте осуществления избыток амина HNR^4R^5 отделяют от продукта реакции путем одноэтапной дистилляции. Термин "одноэтапная дистилляция" означает дистилляцию с одним этапом разделения, как в случае простой установки дистилляции, в которой пары, образующиеся в ребойлере, направляют непосредственно в конденсатор. Напротив, ректификационные колонны, например, имеют не-

сколько этапов сепарации и представляют собой фракционную дистилляцию. В другом варианте осуществления избыток амина HNR^4R^5 отделяют от продукта реакции путем фракционной дистилляции. Предпочтительно отделенный избыток амина рециркулируют для дальнейшего производства амина (I).

Помимо амина (I), спирта (Ia) и амина HNR^4R^5 , продукт реакции содержит различные другие вещества. Как правило, продукт реакции содержит воду и побочные продукты, такие как эфирные производные спирта (Ia).

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 амин, все еще остающийся в продукте реакции после дистилляции в соответствии с описанием выше, удаляют из продукта реакции путем дополнительной дистилляции, предпочтительно путем одноэтапной дистилляции. Этот этап предпочтительно осуществляют при давлении приблизительно 90 мбар. На этом этапе может использоваться любой подходящий ребойлер. Может использоваться испаритель с падающими пленками или тонкопленочный испаритель. В частности, может применяться тонкопленочный испаритель типа "Самбай", а генерируемый газ конденсируется при комнатной температуре.

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

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

Абсорбент содержит разбавитель. Предпочтительно, разбавитель выбран из воды, органических растворителей, предпочтительно смешиваемые с водой органические растворители, и их комбинации. Абсорбент предпочтительно содержит общее количество 20-90 мас.%, более предпочтительно 30-80 мас.% и наиболее предпочтительно 40-65 мас.% разбавителя, из расчета на общую массу абсорбента.

В предпочтительном варианте осуществления, разбавитель содержит воду. Тем не менее, 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.%. Ограничение содержания воды в абсорбенте может улучшить селективность абсорбента для адсорбции H_2S относительно CO_2 .

Органический растворитель предпочтительно выбран из:

- С₄-С₁₀ спиртов, таких как н-бутанол, н-пентанол и н-гексанол;
- кетонов, таких как циклогексанон;
- сложных эфиров, таких как этилацетат и бутилацетат;
- лактонов, таких как γ -бутиролактон, δ -валеролактон и ϵ -капролактон.
- амидов, таких как третичные карбоксамиды, например, N,N-диметилформамид или N-формилморфолин и N-ацетилморфолин;
- лактамов, таких как γ -бутиролактамы, δ -валеролактамы и ϵ -капролактамы и N-метил-2-пирролидон (NMP);
- сульфонов, таких как сульфолан;
- сульфоксидов, таких как диметилсульфоксид (DMSO);
- гликолей, таких как этиленгликоль (EG) и пропиленгликоль;
- полиалкиленгликолей, таких как диэтиленгликоль (DEG) и триэтиленгликоль (TEG);
- ди- или моно(С₁-С₄-алкилэфир)гликолей, таких как этиленгликоль монометил- или диметилэфир;
- ди- или моно(С₁-С₄-алкилэфир) полиалкиленгликолей, таких как диэтиленгликоль диметилэфир, дипропиленгликоль монометилэфир и триэтиленгликоль диметилэфир;
- циклочевин, таких как N,N-диметилимидазолин-он и диметилпропиленмочевина (DMPU);
- тиоалканолов, таких как этилендитиоэтанол, тиодиэтиленгликоль (тиодигликоль, TDG) и метилтиоэтанол;
- и их смесей.

Более предпочтительно, органический растворитель выбран из сульфонов, гликолей и пропиламиногликолей. Наиболее предпочтительно, органический растворитель выбран из сульфонов. Предпочтительным органическим растворителем является сульфолан.

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). Под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к первичному или вторичному атому азота. В этом варианте осуществления, абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный первичный или вторичный 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 абсор-

бента.

Подходящие третичные амины, в частности, включают:

1. Третичные алканол амины, такие как

бис(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтанол амин, MDEA), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтанол амин, TEA), трибутанол амин, 2-диэтиламиноэтанол (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 аминоэфир, такие как 3-метоксипропилдиметиламин;

3. Третичные полиамины, например, бис-третичные диамины, такие как

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

и их смеси.

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

Подходящие сильно стерически затрудненные первичные или вторичные 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-бутиламиноэтоксизтанол (ТВАЕЕ), 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-амиламиноэтоксизтанол, 2-(2-(1-метил-1-этилпропиламино)этоксизтанол, 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. 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 аминоэфир, такие как

1,2-бис(трет-бутиламиноэтоксизтан, бис(трет-бутиламиноэтил) эфир;

и их смеси.

Сильно стерически затрудненные вторичные алканол амины являются, главным образом, предпочтительными. Особое предпочтение отдается 2-(2-трет-бутиламиноэтоксизтанолу и 2-(2-трет-бутиламиноэтоксизтанолу).

Несмотря на то, что соединения общей формулы (I) демонстрируют собственную кинетическую селективность в отношении удаления H₂S, в некоторых вариантах осуществления может быть желательно удаление CO₂ вместе с H₂S. Удалению CO₂ может способствовать включение активатора в абсорбент.

В одном варианте осуществления, абсорбент содержит по меньшей мере один активатор, выбранный из стерически незатрудненных первичных аминов и/или стерически незатрудненных вторичных аминов. Термин "стерически незатрудненный первичный амин" означает соединения с первичными аминогруппами, с которыми связаны только первичные или вторичные атомы углерода. Термин "стерически незатрудненный вторичный амин" означает соединения со вторичными аминогруппами, с которыми связаны только первичные атомы углерода. Стерически незатрудненные первичные амины или стерически незатрудненные вторичные амины выступают в качестве сильных активаторов абсорбции CO₂. Соответственно, присутствие активатора может быть желательным при таких применениях, целью которых является неселективное удаление кислых газов, или в применениях, в которых особенно важно удаление CO₂.

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

Активатор, например, выбран из

алканол аминов, таких как моноэтанол амин (MEA), диэтанол амин (DEA), этиламиноэтанол, 1-амино-2-метилпропан-2-ол, 2-амино-1-бутанол, 2-(2-аминоэтоксизтанол и 2-(2-аминоэтоксизтанамин, полиаминов, таких как гексаметилендиамин, 1,4-диаминобутан, 1,3-диаминопропан, 3-(метиламино)пропиламин (МАРА), 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, которые могут содержать один или два дополнительных гетероатома, выбранных из азота или кислорода в кольце, такие как пиперазин, 2-пиперазин, 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, которые могут содержать один или два дополнительных гете-

роатома, выбранных их азота или кислорода в кольце. Исключительное предпочтение отдается пиперазину.

С другой стороны, если требуется селективность по отношению к H_2S абсорбент предпочтительно не содержит стерически незатрудненные первичные или стерически незатрудненные вторичные амины. Поскольку стерически 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 . Соответственно, в применениях, где желательна высокая селективность в отношении H_2S , предпочтительным является абсорбент, практически не содержащий таких соединений.

В одном варианте осуществления, абсорбент содержит кислоту. Кислота способствует регенерации абсорбента до низких значений загрузки и повышает эффективность процесса. 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 рН способствует эффективному поглощению кислых газов, тогда как при относительно высоких температурах, которые преобладают на стадии десорбции, более низкий рН поддерживает выделение абсорбированных кислых газов.

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 уровень рН водного раствора, измеренный при 120°C составляет от 7.9 до менее чем 9.5, предпочтительно от 8.0 до менее чем 8.8, более предпочтительно от 8.0 до менее чем 8.5, наиболее предпочтительно от 8.0 до менее чем 8.2.

Количество кислоты, в одном варианте осуществления, составляет 0.1-5.0 мас.%, предпочтительно 0.2-4.5 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. Подходящие органические кислоты включают, например, фосфоновые кислоты, сульфоновые кислоты, карбоновые кислоты и аминокислоты. В частном варианте осуществления изобретения кислота представляет собой многоосновную кислоту.

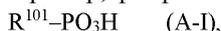
Подходящими кислотами являются, например,

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 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, капроновая кислота, п-гептановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, капроновая кислота, недодекановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргаритовая кислота, стеариновая кислота, изо-стеариновая кислота, арахиновая кислота, бегеновая кислота; насыщенные алифатические поликарбоновые кислоты, такие как шавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, декандикарбоновая кислота; циклоалифатические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как циклогексанкарбоновая кислота, гексагидрофталева кислота, тетрагидрофталева кислота, смоляные кислоты, нафтенческие 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 метилсульфоновая кислота, бутилсульфоновая кислота, 3-гидроксипропилсульфоновая кислота, сульфоуксусная кислота, бензолсульфоновая кислота, р-толуолсульфоновая кислота, р-хсиллолсульфоновая 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);

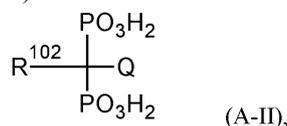
органические фосфоновые кислоты, например, фосфоновые кислоты формулы (А-I)



где R^{101} означает C_{1-18} -алкил, при необходимости, замещенный четырьмя заместителями или менее, которые независимо выбраны из карбоксила, карбоксамидо, гидроксила и амина.

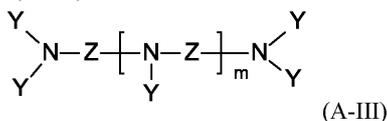
Они включают алкилфосфоновые кислоты, такие как метилфосфоновая кислота, пропилфосфоновая кислота, 2-метилпропилфосфоновая кислота, трет-бутилфосфоновая кислота, н-бутилфосфоновая кислота, 2,3-диметилбутилфосфоновая кислота, октилфосфоновая кислота; гидроксиалкилфосфоновые кислоты, такие как гидроксиметилфосфоновая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

фосфоновые кислоты формулы (А-II)



где R^{102} означает H или C_{1-6} -алкил, Q означает H, OH или NR^{103} и R^{103} означает H или $CH_2PO_3H_2$, например, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (А-III)



в которой Z означает C_{2-6} -алкилен, циклоалкандиил, фенилен, или C_{2-6} -алкилен, прерванный циклоалкандиилом или фениленом, Y означает $CH_2PO_3H_2$, а m означает 0-4, например, этилендиаминтетра(метиленфосфоновую кислоту), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновую кислоту) и бис(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновую кислоту);

фосфоновые кислоты формулы (А-IV)



где R^{104} представляет собой C_{1-6} -алкил, C_{2-6} -гидроксиалкил или R^{105} , и R^{105} 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 вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, такие как

α -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например, N,N-диметилглицин (диметиламиноуксусная кислота), N,N-диэтилглицин, аланин (2-аминопропионовая кислота), N-метилаланин (2-(метиламино)пропионовая кислота), N,N-диметилаланин, N-этилаланин, 2-метилаланин (2-аминоизомаляновая кислота), лейцин (2-амино-4-метилпентан-1-овая кислота), N-метиллейцин, N,N-диметиллейцин, изолейцин (1-амино-2-метилпентановая кислота), N-метилизолейцин, N,N-диметилизолейцин, валин (2-аминоизовалериановая кислота), α -метилвалин (2-амино-2-метилизовалериановая кислота), N-метилвалин (2-метиламиноизовалериановая кислота), N,N-диметилвалин, пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота), N-метилпролин, N-метилсерин, N,N-диметилсерин, 2-(метиламино)изомаляновая кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N-метилпиперидин-2-карбоновая кислота,

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

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

диметиламиномасляная кислота,

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

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

Из фосфоновых кислот предпочтительными являются 2-гидроксифосфоноуксусная кислота, 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, этилендиаминтетра(метилен-фосфоновая 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.

Среди аминокарбоновых кислот с третичными аминогруппами или с аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичным или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, предпочтительными являются N,N-диметилглицин и N-метилаланин.

Более предпочтительно, кислота является неорганической кислотой.

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.

В способе удаления кислых газов из потока текучей среды, поток текучей среды вступает в контакт с абсорбентом в соответствии с любым из вышеописанных вариантов осуществления, при этом получают поток обработанной текучей среды и насыщенный абсорбент.

В одном варианте осуществления процесс представляют собой процесс для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды относительно диоксида углерода. В контексте настоящего изобретения термин "селективность для сульфида водорода относительно диоксида углерода" означает следующее отношение:

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

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

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

Считается, что процесс является селективным в отношении H_2S над CO_2 , когда значение вышеуказанного коэффициента больше 1. В случае способа селективного удаления сероводорода относительно диоксида углерода предпочтительно составляет, 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 использоваться 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 может использоваться для обработки углеводородных потоков текучей среды, в частности, таких углеводородных текучих потоков газа, как потоки природного газа. 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.

В одном варианте осуществления, поток текучей среды представляет собой поток природного газа. В этом варианте осуществления изобретения парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, как правило, по меньшей мере, 2,5 мбар. В частности, в потоке текучей среды присутствует парциальное давление сероводорода, по меньшей мере, 0,1 бар, в частности, по меньшей мере, 1 бар и парциальное давление диоксида углерода, по меньшей мере, 0,2 бар, в частности, по меньшей мере, 1 бар. Более предпочтительно, в потоке текучей среды присутствует парциальное давление сероводорода,

по меньшей мере, 0,1 бар и парциальное давление диоксида углерода, по меньшей мере, 1 бар. Еще более предпочтительно, в потоке текучей среды присутствует парциальное давление сероводорода, по меньшей мере, 0,5 бар и парциальное давление диоксида углерода, по меньшей мере, 1 бар. Указаны значения парциального давления при первом контакте потока текучей среды с абсорбентом на этапе абсорбции. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения в потоке текучей среды присутствует давление, по меньшей мере, 1,0 бар, более предпочтительно, по меньшей мере, 3,0 бар, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 5,0 бар, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 20 бар. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения в потоке текучей среды присутствует давление не более 180 бар, например, не более 90 бар. Общее давление основано на давлении потока текучей среды при первом контакте с абсорбентом на этапе абсорбции.

В некоторых случаях, например, в случае удаления кислых газов из природного газа для использования в качестве трубопроводного газа или товарного газа, полное поглощение диоксида углерода нежелательно. В одном варианте осуществления остаточное содержание диоксида углерода в потоке обработанной текучей среды составляет, по меньшей мере, 0,5 об.%, предпочтительно, по меньшей мере, 1,0 об.% и более предпочтительно, по меньшей мере, 1,5 об.%.

В одном варианте осуществления абсорбент может использоваться для селективного удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего сероводород и диоксид углерода, обеспечивая высокую селективность в отношении удаления H_2S при низких скоростях циркуляции растворителя. Такой абсорбент может использоваться 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 процесса Клауса или для обработки попутных газов и газов нефтепереработки. В этих процессах в потоке текучей среды обычно присутствует давление в диапазоне 1,0-2,0 бар. Общее давление основано на давлении потока текучей среды при первом контакте с абсорбентом на этапе абсорбции.

При использовании в блоке очистки хвостовых газов (TGTU) парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, как правило, по меньшей мере, 3 мбар. В частности, парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, по меньшей мере, 8 мбар, в частности, по меньшей мере, 10 мбар, а парциальное давление диоксида углерода составляет, по меньшей мере, 30 мбар, в частности, по меньшей мере, 50 мбар.

При использовании в процессах обогащения кислого газа (AGE), парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, как правило, по меньшей мере, 5 мбар. В частности, парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, по меньшей мере, 20 мбар, в частности, по меньшей мере, 50 мбар, а парциальное давление диоксида углерода составляет, по меньшей мере, 500 мбар, в частности, по меньшей мере, 800 мбар.

Помимо H_2S и CO_2 могут также удаляться другие кислые газы, присутствующие 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 в абсорбере с абсорбентом на этапе абсорбции, в результате чего осуществляется, 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, содержащий большие количества CO_2 и H_2S .

Используемый абсорбер представляет собой устройство для промывки, используемое в обычных процессах промывки газа. Соответствующими устройствами для промывки являются, например, нерегулярные насадки, колонны со структурированными насадками и тарелками, мембранные контактные фильтры, радиальные скрубберы, форсуночные скрубберы, скрубберы с трубами и динамические мокрые газоочистители, предпочтительно колонны со структурированными насадками и тарелками, более предпочтительно колонны с тарелками и нерегулярными насадками. Поток текучей среды предпочтительно подвергается обработке абсорбентом в колонке с противотоком. 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 теплообмена. Известными примерами являются кольцо Рашига (полый цилиндр), кольцо Паля, кольцо Хифлоу, седло "Инталокс" и другие подобные тела. Нерегулярные насадки могут помещаться в колонну упорядоченным образом или неупорядоченным образом (в виде слоя). Возможные материалы включают стекло, керамические материалы, металл и пластмассу. Структурированные насадки представляют собой дальнейшее развитие упорядоченных нерегулярных насадок. Они имеют упорядоченную структуру. Вследствие этого может быть снижен перепад давления в газовом потоке. Существуют различные конструкции структурированных насадок, например, плетеные насадки или металлолистевые насадки. Могут использоваться 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 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. Процессы 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 сульфида водорода с определенной селективностью путем варьирования условий на этапе абсорбции, 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 CO₂ происходит медленнее, чем абсорбция H₂S, большая продолжительность обработки обеспечивает абсорбцию большего количества CO₂ по сравнению с меньшей продолжительностью обработки. Следовательно, при большей продолжительности обработки имеется тенденция снижения селективности в отношении H₂S. Следовательно, при использовании более высокой колонны обеспечивается менее селективная абсорбция. Тарелки или структурированные насадки с относительно высокой аккумуляцией жидкости также обеспечивают менее селективную абсорбцию. Тепловая энергия, которую подают на этап регенерации, может использоваться для корректировки остаточной загрузки регенерированного абсорбента. В случае меньшей остаточной загрузки регенерированного абсорбента обеспечивается улучшенная абсорбция.

Способ предпочтительно включает этап регенерации абсорбента, содержащего большие количества CO₂ и H₂S. На этапе регенерации происходит удаление CO₂ и H₂S и, при необходимости, других компонентов кислого газа из абсорбента, содержащего большие количества CO₂ и H₂S, с получением регенерированного абсорбента. Регенерированный абсорбент предпочтительно затем рециркулируется на этап абсорбции. В целом, этап регенерации включает, по меньшей мере, один из процессов, выбранных из нагрева, декомпрессии и очистки, например, 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. Десорбция абсорбированных кислых газов осуществляется с помощью пара, полученного путем нагревания раствора. Вместо пара также можно использовать инертную текучую среду, такую как азот. Термин "инертная текучая среда" относится к текучей среде, которая не вступает в химические реакции с кислыми газами, в частности с диоксидом углерода и сероводородом. 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. Такой этап включает, по меньшей мере, однократное понижение высокого давления абсорбента, содержащего большое количество кислых компонентов, которое существует при проведении этапа абсорбции, до более низких значений. 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 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 кислый газ 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 0 159 495, EP 0

202 600, EP 0 190 434 и EP 0 121 109.

Настоящее изобретение более подробно поясняется прилагаемыми чертежами и следующими примерами.

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

На фиг. 2 показан массовый спектр 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина (ТВАР-МРІР).

На фиг. 3 показан массовый спектр 2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина (ТВАЕ-МРІР).

Согласно фиг. 1, через впускное отверстие Z в абсорбер А1 подают газ, предварительно обработанный соответствующим образом, содержащий сероводород и диоксид углерода, и контактирует в противотоке с регенерированным абсорбентом, который подают по линии 1.01 абсорбента в абсорбер А1. С помощью абсорбента путем абсорбции из газа происходит удаление сульфида водорода и диоксида углерода; в результате получают газ, не содержащий сульфида водорода и диоксида 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 А1 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 А1 через линию абсорбента 1.05, теплообменник 1.04, в котором регенерированный абсорбент нагревает абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S , и остывает сам, через линию абсорбента 1.08, охладитель 1,09 и линию 1.01 абсорбента.

Вместо показанного на схеме котла для подачи энергии можно также использовать другие типы теплообменных устройств, такие, например, как испаритель с естественной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией или испаритель мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией. В случае этих типов испарителя поток смешанных фаз регенерированного абсорбента и пара возвращается в нижнюю часть колонны десорбции D, где происходит сепарация фаз пара и абсорбента. Регенерированный абсорбент, поступающий в теплообменник 1.04, либо отводят из циркулирующего потока из нижней части колонны десорбции D в испаритель, либо подают через отдельную линию непосредственно из нижней части колонны десорбции D в теплообменник 1.04.

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

Используют следующие сокращения:

ТВА: трет-бутиламин,

MDEA: метилдиэтанолламин,

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

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

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

ТВАР-МРІР: 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламин,

ТВАЕ-МРІР: 2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламин,

DEAE-EP: 2-(4-этилпиперазин-1-ил)этил-диэтиламин.

Пример 1: Синтез 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина (ТВАР-МРІР).



Синтез 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина осуществляли с использованием в качестве исходного материала 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропан-1-ола и с использованием автоклава высокого давления с объемом 2,5 л. Автоклав был оборудован корзиной из металлической сетки для формованного тела катализатора, механической мешалкой, перегородками, кожухом с электронагревателем и входным отверстием для подачи H_2 и N_2 . 100 г гранул восстановительно-пассивированного катализатора размером 3×3 мм, содержащего Ni, Co, Cu, Sn на Al_2O_3 (полученного в соответствии с описанием в WO 2011/067199 A1, Пример 5) загрузили в корзину, и в автоклав ввели смесь 730 г (10,0 моль) трет-

бутиламина и 200 г (1,264 моль) 3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропан-1-ола.

Автоклав закрыли и провели проверку герметизации автоклава при 200 бар путем нагнетания давления с использованием N_2 . Затем автоклав трижды продули N_2 путем поднятия давления до 5 бар и понижения давления до 1 бар. Затем в автоклаве повысили давление до 50 бар с использованием водорода и нагревали содержимое при перемешивании до 180°C. Когда эта температура была достигнута, давление довели до 200 бар. После перемешивания в течение 15 часов в этих условиях автоклаву дали остыть и сбросили давление. Жидкую смесь достали из автоклава и профильтровали.

Осуществляли анализ неочищенного продукта реакции путем газовой хроматографии (ГХ). Продукт идентифицировали путем ГХ-МС (пик массы молекулы при 213 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).

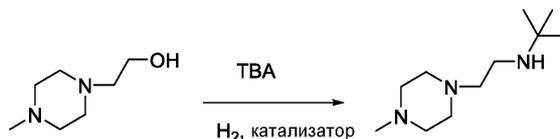
Смесь неочищенного продукта содержала 7,4% исходного материала, 43,0% продукта, 16,7% 1,3-бис(4-метилпиперазин-1-ил)пропана (процентной площади ГХ). Удаление легкокипящих компонентов осуществляли в роторном испарителе при 80°C и 20 мбар, затем оставшийся неочищенный продукт перегоняли над колонкой, заполненной кольцами, длиной 30 см, и одну фракцию (13,8 г) с чистотой 95% сохраняли, а остаток (133,5 г) повторно перегоняли на меньшей колонке длиной 20 см, с получением 48,6 г продукта чистотой 87%. Остальной материал состоял в основном из исходного материала, который не учитывали при целевом исследовании.

Продукт анализировали путем ГХ-МС, и осуществляли регистрацию масс-спектра с использованием электронной ионизации (ЭИ), (условия: диапазон массовых чисел: 25-785 а.е.м.; энергия ионизации: 70 эВ). Ниже перечислены выбранные пики с точной массой, деленной на заряд, и интенсивность относительно наиболее интенсивного сигнала в скобках. Кроме того, по возможности с пиками соотносились молекулярные фрагменты.

$m/z=213$ (<1%, M^+); 198 (2%, M^+-CH_3); 183 (2%, $M^+-2 CH_3$); 182 (8%, M^+-CH_3-H); 169 (12%); 143 (25%, $M^+-NC_4H_9$); 127 (14%); 113 (63%, $C_6H_{13}N_2^+$, фрагмент N,N' -диметилпиперазинил⁺), 101 (5%, N -метилпиперазин+ H^+); 100 (20%, N -метилпиперазин⁺); 99 (10%); 98 (35%); 97 (6%); 96 (7%); 72 (8%) 71 (27%); 70 (100%), 69 (2%); 58 (18%, $C_4H_9^+$); 57 (24%); 56 (19%); 55 (5%); 54 (3%).

Был найден прогнозируемый молярный пик M^+ . Структура подтверждалась анализом фрагментации. На фиг. 2 показан массовый спектр ТВАР-МРПР.

Пример 2: Получение 2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина (ТВАЕ-МРПР).



С использованием того же оборудования и такой же конфигурации, что и в Примере 1, осуществляли реакцию 200 г (1,387 моль) 1-(гидроксиэтил)-4-метилпиперазина с 1014 г (13,87 моль) трет-бутиламина над 100 г катализатора, описанного в Примере 1, при 120 бар и 180°C. По прошествии 8 ч. реактору дали остыть до комнатной температуры, понизили давление и взяли образец, анализ которого осуществляли в соответствии с описанием выше. При этом достигнутая степень конверсии, которая рассчитывалась на основании процентной площади исходного материала и различных продуктов, составила лишь 35%.

Реакция неочищенной реакционной смеси продолжалась еще 12 ч. при 190°C и общем давлении 120 бар. Анализ образца неочищенной смеси путем газовой хроматографии показал, что степень конверсии составила 90%, а доля продукта -66%. Избыток ТВА и воды удаляли путем испарения при пониженном давлении (60°C, 50 мбар), и остаток очистили путем фракционной дистилляции над колонкой 15 см. При давлении около 1 мбар осуществляли дистилляцию продукта при разности температур 54°C. Производили сбор фракции 90 г продукта с чистотой 93%, который использовали в ходе дальнейших испытаний. Оставшийся материал в основном представлял собой исходный материал, который не учитывали при оценке.

Продукт анализировали путем ГХ-МС, и осуществляли регистрацию масс-спектра с использованием электронной ионизации (ЭИ), (условия: диапазон массовых чисел: 25-785 а.е.м.; энергия ионизации: 70 эВ). Ниже перечислены выбранные пики с точной массой, деленной на заряд, и интенсивность относительно наиболее интенсивного сигнала в скобках. Кроме того, по возможности с пиками соотносились молекулярные фрагменты.

$m/z=199$ (1%, M^+); 184 (1%, M^+-CH_3); 168 (1%, $M^+-H, -2 CH_3$); 114 (15%, $C_6H_{14}N_2^+$, N,N -диметилпиперазин⁺); 113 (69%, $C_6H_{13}N_2^+$, фрагмент N,N' -диметилпиперазинил⁺), 101 (5%, N -метилпиперазин+ H^+); 100 (20%, N -метилпиперазин⁺); 99 (10%); 98 (11%); 71 (16%); 70 (100%), 69 (1%); 58 (8%, $C_4H_9^+$); 57 (11%); 56 (10%); 55 (3%); 54 (2%).

Был найден прогнозируемый молярный пик M^+ . Структура подтверждалась анализом фрагментации. На фиг. 3 показан массовый спектр ТВАЕ-МРІР.

Пример 3: Относительная летучесть.

Производили сравнение летучести аминов ТВАР-МРІР и ТВАЕ-МРІР в 30 мас.% водных растворах с летучестью аминов МЗЕТВ, МДЕА и ТВАЕРУ в 30 мас.% водных растворах.

К стеклянному цилиндру с термостатированным кожухом прикрепляли стеклянный конденсатор, функционирование которого осуществляли при 5°C. Осуществляли термостатирование 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. Для каждого амина исследование проводили трижды. Анализ конденсата осуществляли с использованием ГХ и титрования по Карлу Фишеру. Результаты представлены в следующей таблице:

Амин	Конденсат [мл]	Вода [мас.%]	Амин [мас.%]
МЗЕТВ*	30.1	99.2	0.7
МДЕА*	27.1	99.4	0.7
ТВАЕРУ*	28.8	99.5	0.2
ТВАР-МРІР	30.3	99.7	0.3
ТВАЕ-МРІР	29.28	99.3	0.7

*ссылочный пример

Очевидно, что ТВАР-МРІР и ТВАЕ-МРІР обладают достаточно низкой летучестью.

Пример 4: Способность к улавливанию кислого газа.

Проводили опыт по загрузке, а затем опыт по десорбции. К стеклянному цилиндру с термостатированным кожухом прикрепляли стеклянный конденсатор, функционирование которого осуществляли при 5°C. Полученный в ходе эксперимента конденсат возвращали в стеклянный цилиндр, чтобы предотвратить искажение результатов испытаний вследствие частичного испарения абсорбента.

Изначально в стеклянный цилиндр помещали приблизительно 100 мл не содержащего кислых 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 ТОС-V Series Shimadzu).

Десорбцию раствора, содержащего большое количество кислых газов, осуществляли путем нагрева в устройстве с аналогичной конструкцией до 80°C. После подачи раствора, содержащего большое количество кислых 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:

Таблица 1

Амин (30 мас.% в воде)	Содержание CO_2 [моль CO_2 /моль _{амин}]		Циклическая способность к содержанию CO_2 [моль CO_2 /моль _{амин}]	Содержание H_2S [моль H_2S /моль _{амин}]		Циклическая способность к содержанию H_2S [моль H_2S /моль _{амин}]
	после загрузки	после десорбции		после загрузки	после десорбции и	
ТВАЕЕ*	0.97	0.24	0.73	n.d.**	n.d.**	n.d.**
МДЕА*	0.77	0.05	0.72	0.68	0.11	0.61
ТВАР-МРІР	1.41	0.70	0.71	1.48	0.33	1.15
ТВАЕ-МРІР	1.46	0.22	1.24	1.62	0.35	1.27
ДЕАЕ-ЕРІР*	1.48	0.13	1.35	0.98	0.31	0.67

*сравнительный пример

** n.d. = не определено

Очевидно, что абсорбенты на основе ТВАР-МРІР и ТВАЕ-МРІР обладают значительно более высокой способностью к улавливанию кислого газа, чем абсорбенты на основе ТВАЕЕ и МДЕА, при сопоставимой или даже более высокой циклической способности к содержанию кислого газа. ДЕАЕ-ЕРІР демонстрирует циклическую способность к содержанию CO_2 аналогичную ТВАЕ-МРІР, но циклическая

способность DEAE-EPIP к содержанию H_2S значительно ниже, чем способность ТВАР-MPIP и ТВАЕ-MPIP.

Пример 5: значение pK_A .

Значения pK_A аминогрупп MDEA, ТВАР-MPIP, ТВАЕ-MPIP и DEAE-EPIP определяли путем титрации водного раствора, содержащего 0,005 моль амина на литр соляной кислоты (0,1 моль/л) при 20°C. Результаты представлены в следующей таблице:

Таблица 2

#	Амин	pK_A 1	pK_A 2	pK_A 3
1*	MDEA	8.7	-	-
2	ТВАР-MPIP	10.74	7.68	5.80
3	ТВАЕ-MPIP	10.01	8.82	5.47
4*	DEAE-EPIP	10.32	8.61	6.2

*сравнительный пример

Очевидно, что ТВАР-MPIP и ТВАЕ-MPIP имеют высокие первые значения pK_A при относительно низких температурах, которые являются преобладающими на этапе абсорбции. Высокие значения pK_A при относительно низких температурах способствуют эффективной абсорбции кислого газа. Кроме того, второе значение pK_A было близким значению pK_A MDEA, которое соответствует более высокой способности к улавливанию CO_2 и H_2S на моль амина в соответствии с измерениями в Примере 4.

Пример 6: Температурная устойчивость.

Температурную стабильность ТВАР-MPIP (30 мас.% в воде) и ТВАЕ-MPIP (25 мас.% в воде) сравнивали с MDEA (40 мас.% MDEA в воде) и DEAE-EPIP (30 мас.% DEAE-EPIP в воде) с дополнительной загрузкой кислого газа и без нее.

В цилиндр (10 мл) первоначально загрузили соответствующий раствор (8 мл) и цилиндр закрыли. Цилиндр нагревали до 150°C в течение 125 ч. В опытах, проводившихся с загрузкой кислым газом, загрузка растворов кислым газом составляла 20 м^3 (при стандартной температуре и давлении)/ $t_{\text{раствор}} CO_2$ и 20 м^3 (при стандартной температуре и давлении)/ $t_{\text{раствор}} H_2S$. Уровень разложения аминов рассчитывали по концентрации амина, измеренной путем газовой хроматографии до и после опыта. Результаты представлены в следующей таблице:

Таблица 3

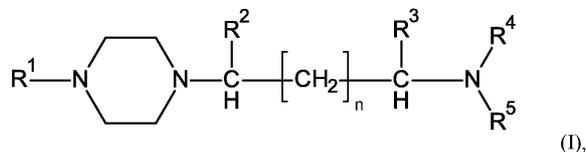
Водный раствор	Уровень Разложения	
	Без улавливания кислого газа	С улавливанием кислого газа
40 мас.% MDEA + 60 мас.% H_2O *	0.98	0.89
30 мас.% ТВАР-MPIP + 70 мас.% H_2O	0.99	0.91
25 мас.% ТВАЕ-MPIP + 75 мас.% H_2O	1.00	0.88
30 мас.% DEAE-EPIP + 70 мас.% H_2O *	1.00	0.77

* сравнительный пример

Очевидно, что ТВАР-MPIP и ТВАЕ-MPIP, соответственно, обладают сопоставимую с MDEA стабильностью в водных растворах и более высокую стабильность, чем DEAE-EPIP.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления кислых газов из потока текучей среды, отличающийся тем, что поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом, с получением обработанного потока текучей среды и загруженного абсорбента, при этом абсорбент содержит разбавитель и соединение общей формулы (I)



причем

R¹ означает C₁-C₅-алкил;

R² означает водород;

R³ означает водород;

R⁴ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила;

R⁵ выбран из изопропила, трет-бутила или трет-пентила; и

n означает 0 или 1,

причем абсорбент содержит общее количество 10-70 мас.% соединения общей формулы (I), из расчета на общую массу абсорбента.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что R⁵ выбран из трет-бутила.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что соединение общей формулы (I) выбрано из

3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина; и

2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина.

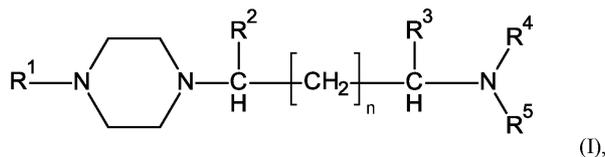
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что разбавитель выбран из воды, органических растворителей и их комбинаций.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный первичный амин или сильно стерически затрудненный вторичный амин, отличные от соединений общей формулы (I), причем под сильным стерическим затруднением понимают третичный атом углерода, непосредственно примыкающий к первичному или вторичному атому азота.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что загруженный абсорбент регенерируют посредством по меньшей мере одного из процессов нагрева, декомпрессии и отпаривания.

7. Применение способа по любому из пп.1-6 для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из потока текучей среды.

8. Абсорбент для абсорбции кислых газов из потока текучей среды, содержащий разбавитель и соединение общей формулы (I)



отличающийся тем, что

R¹ означает C₁-C₅-алкил;

R² означает водород;

R³ означает водород;

R⁴ выбран из водорода и C₁-C₅-алкила;

R⁵ выбран из изопропила, трет-бутила или трет-пентила; и

n означает 0 или 1,

причем абсорбент содержит общее количество 10-70 мас.% соединения общей формулы (I), из расчета на общую массу абсорбента.

9. Абсорбент по п.8, отличающийся тем, что R⁵ выбран из трет-бутила.

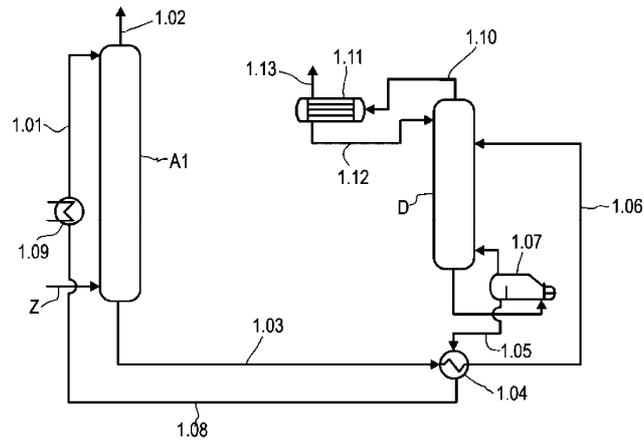
10. Абсорбент по п.8 или 9, отличающийся тем, что соединение общей формулы (I) выбрано из

3-(4-метилпиперазин-1-ил)пропил-трет-бутиламина; и

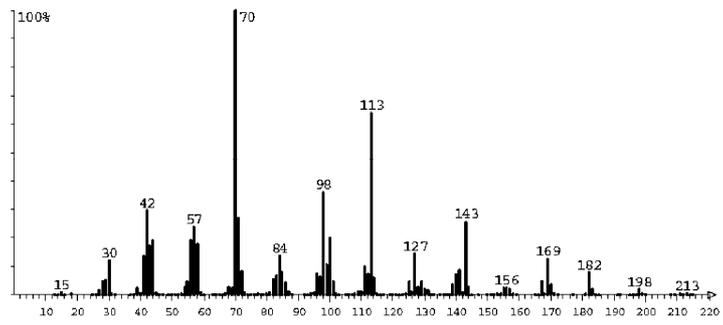
2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил-трет-бутиламина.

11. Абсорбент по любому из пп.8-10, отличающийся тем, что разбавитель выбран из воды, органических растворителей и их комбинаций.

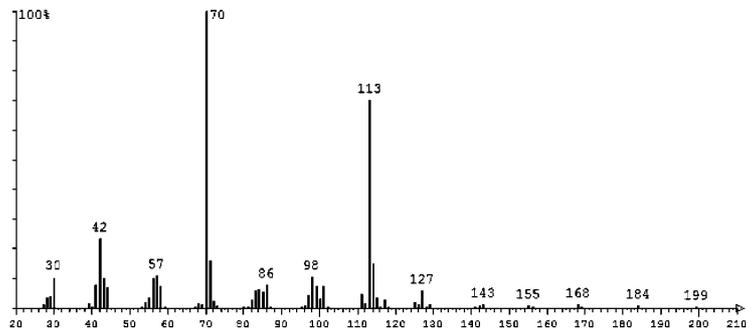
12. Применение соединения общей формулы (I), как определено по любому из пп.1-3, для удаления кислых газов из потока текучей среды.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

