

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. April 2017 (06.04.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/055304 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/073025

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. September 2016 (28.09.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15187389.0 29. September 2015 (29.09.2015) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **VORBERG, Gerald**; Meisenweg 67, 67346
Speyer (DE). **NOTZ, Ralf**; Johannes-Hahn-Weg 4, 67133
Maxdorf (DE). **INGRAM, Thomas**; Waldparkstr. 35,
68163 Mannheim (DE). **SIEDER, Georg**; Robert-Stolz-
Str. 5, 67098 Bad Dürkheim (DE). **KATZ, Torsten**;
Roemerweg 113, 67434 Neustadt (DE). **GRUENANGER,**
Christian; Windeckstr. 18, 68163 Mannheim (DE).
DEGLMANN, Peter; Lindenhofstr. 118, 68163
Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER KINZEBACH**;
Sternwartstraße 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: ABSORBENT FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE

(54) Bezeichnung : ABSORPTIONSMITTEL ZUR SELEKTIVEN ENTFERNUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to an absorbent for the selective removal of hydrogen sulfide from a fluid stream, containing an aqueous solution comprising a) a tertiary amine; b) an amine pH promoter, selected from the compounds mentioned in the description; wherein the molar ratio between b) and a) is in the range of 0.05 to 1.0; and c) an acid having a pK_s value of less than 6 in an amount such that the pH value of the aqueous solution is 7.9 to less than 8.8 when measured at 120 °C. Furthermore, the invention relates to a method for the removal of acid gases from a fluid stream, in which the fluid stream is brought into contact with the absorbent. The absorbent is characterized by a low regeneration energy.

(57) Zusammenfassung: Ein Absorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff aus einem Fluidstrom umfasst eine wässrige Lösung, umfassend a) ein tertiäres Amin; b) einen aminischen pH-Promotor, ausgewählt unter den in der Beschreibung genannten Verbindungen; wobei das molare Verhältnis von b) zu a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und c) eine Säure mit einem pK_s -Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt. Außerdem beschrieben ist ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom, bei dem man den Fluidstrom mit dem Absorptionsmittel in Kontakt bringt. Das Absorptionsmittel zeichnet sich durch eine niedrige Regenerationsenergie aus.



WO 2017/055304 A2

Absorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluidströmen, insbesondere zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff, und ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom, insbesondere zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff gegenüber Kohlendioxid.
- 10 Die Entfernung von Sauer gasen, wie z. B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Merkaptanen, aus Fluidströmen wie Erdgas, Raffineriegas oder Synthesegas, ist aus unterschiedlichen Gründen von Bedeutung. Der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas muss durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas
- 15 häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline oder die Weiterverarbeitung in einer Erdgasverflüssigungsanlage (LNG = liquefied natural gas) müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übel riechend und toxisch.
- 20 Kohlendioxid muss unter anderem aus Erdgas entfernt werden, weil eine hohe Konzentration an CO₂ bei einer Verwendung als Pipeline- oder Sales Gas den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO₂ in Verbindung mit Feuchtigkeit, die in den Fluidströmen häufig mitgeführt wird, zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen.
- 25 Eine zu geringe Konzentration an CO₂ ist hingegen ebenfalls unerwünscht, da dadurch der Brennwert des Gases zu hoch sein kann. Üblicherweise liegen die CO₂-Konzentrationen für Pipeline- oder Sales Gas zwischen 1,5 und 3,5 Vol.-%.
- Zur Entfernung von Sauer gasen werden Wäschen mit wässrigen Lösungen anorganischer oder organischer Basen eingesetzt. Beim Lösen von Sauer gasen in dem Absorptionsmittel bilden sich mit den Basen Ionen. Das Absorptionsmittel kann durch Entspannen auf einen niedrigeren Druck und/oder Strippen regeneriert werden, wobei die ionischen Spezies zu Sauer gasen zurück reagieren und/oder mittels Dampf ausgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Absorptionsmittel wieder-
- 35 verwendet werden.
- Ein Verfahren, bei dem alle sauren Gase, insbesondere CO₂ und H₂S, weitestgehend entfernt werden, wird als "Total-Absorption" bezeichnet. In bestimmten Fällen kann es dagegen wünschenswert sein, bevorzugt H₂S vor CO₂ zu absorbieren, z.B. um ein

Brennwert-optimiertes $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis für eine nachgeschaltete Claus-Anlage zu erhalten. In diesem Fall spricht man von einer "selektiven Wäsche". Ein ungünstiges $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis kann die Leistung und Effizienz der Claus-Anlage durch Bildung von COS/CS_2 und Verkokung des Claus-Katalysators oder durch einen zu geringen
5 Heizwert beeinträchtigen.

Stark sterisch gehinderte sekundäre Amine, wie 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol, und tertiäre Amine, wie Methyldiethanolamin (MDEA), zeigen kinetische Selektivität für H_2S gegenüber CO_2 . Diese Amine reagieren nicht direkt mit CO_2 ; vielmehr wird CO_2 in
10 einer langsamen Reaktion mit dem Amin und mit Wasser zu Bicarbonat umgesetzt – im Gegensatz dazu reagiert H_2S in wässrigen Aminlösungen sofort. Derartige Amine eignen sich daher insbesondere für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die CO_2 und H_2S enthalten.

15 Die selektive Entfernung von Schwefelwasserstoff findet vielfach Anwendung bei Fluidströmen mit niedrigen Sauer gas-Partialdrücken, wie z. B. in Tailgas oder bei der Sauer gasanreicherung (Acid Gas Enrichment, AGE), beispielsweise zur Anreicherung von H_2S vor dem Claus-Prozess.

20 So wurde in der US 4,471,138 gezeigt, dass stark sterisch gehinderte sekundäre Amine, wie 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol, auch in Kombination mit weiteren Aminen wie Methyldiethanolamin, eine deutlich höhere H_2S -Selektivität als Methyldiethanolamin aufweisen. Dieser Effekt wurde unter anderem von Lu et al. in Separation and Purification Technology, 2006, 52, 209-217 bestätigt. Die EP 0 084 943 offenbart die
25 Verwendung von stark sterisch gehinderten sekundären und tertiären Alkanolaminen in Absorptionslösungen zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff gegenüber Kohlendioxid aus Gasströmen.

Die EP 134 948 beschreibt ein Absorptionsmittel, das ein alkalisches Material und eine
30 Säure mit einem pK_S von 6 oder weniger umfasst. Bevorzugte Säuren sind Phosphorsäure, Ameisensäure oder Salzsäure. Der Säurezusatz soll insbesondere das Strippen H_2S enthaltender saurer Gase effizienter machen.

Die US 4,618,481 offenbart die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Fluidströmen
35 mit einer Absorptionslösung, die ein stark sterisch gehindertes Amin und ein Aminosalz enthält. Die US 4,892,674 offenbart die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Fluidströmen mit einer Absorptionslösung, die ein Amin und ein stark sterisch gehindertes Aminosalz und/oder eine sterisch gehinderte Aminosäure enthält. Das Dokument lehrt

unter anderem anhand von Fig. 3, dass die H₂S-Selektivität von MDEA durch Zusatz von 2-(2-tert-Butylaminoethoxy)ethanol-Sulfat erhöht werden kann.

- 5 Mandal et al. (in Separation and Purification Technology, 2004, 35, 191-202) beschreiben die selektive H₂S-Entfernung aus Stickstoff-haltigen Fluiden unter Verwendung von Absorptionsmitteln, welche 2-Amino-2-methylpropanol (2-AMP) bzw. MDEA enthalten. Es wurde festgestellt, dass MDEA eine höhere H₂S-Selektivität aufweist als 2-AMP.
- 10 Auch bei der Erdgasaufbereitung (Natural Gas Treatment) für Pipelinegas kann eine selektive Entfernung von H₂S gegenüber CO₂ erwünscht sein. Der Absorptionsschritt bei der Erdgasaufbereitung erfolgt üblicherweise bei hohen Drücken von etwa 20 bis 130 bar (absolut). Es liegen in der Regel deutlich höhere Sauerogas-Partialdrücke gegenüber beispielsweise der Tailgas-Behandlung oder Kohlevergasung vor, nämlich
- 15 z.B. mindestens 0,2 bar für H₂S und mindestens 1 bar für CO₂.

- Ein Anwendungs-Beispiel in diesem Druckbereich wird in US 4,101,633 offenbart, worin ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Gasgemischen beschrieben ist. Es wird ein Absorptionsmittel verwendet, welches mindestens 50% eines sterisch gehinderten Alkanolamins und mindestens 10% eines tertiären Aminoalkohols umfasst.
- 20 Die US 4,094,957 offenbart ein Anwendungs-Beispiel in diesem Druckbereich, worin ein Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus einem Gasgemisch beschrieben ist. Es wird ein Absorptionsmittel verwendet, welches ein basisches Alkalimetallsalz oder -hydroxid, mindestens ein sterisch gehindertes Amin und eine C₄₋₈-Aminosäure
- 25 umfasst.

- In vielen Fällen strebt man bei der Erdgasaufbereitung eine gleichzeitige Entfernung von H₂S und CO₂ an, wobei vorgegebene H₂S-Grenzwerte eingehalten werden müssen, aber eine vollständige Entfernung von CO₂ nicht erforderlich ist. Die für Pipelinegas typische Spezifikation erfordert eine Sauerogasentfernung auf etwa 1,5 bis
- 30 3,5 Vol.-% CO₂ und weniger als 4 vppm H₂S. In diesen Fällen ist eine maximale H₂S-Selektivität nicht erwünscht.

- Die US 2013/0243676 beschreibt ein Verfahren zur Absorption von H₂S und CO₂ aus
- 35 einem Gasgemisch mit einem Absorptionsmittel, welches einen stark sterisch gehinderten tertiären Etheramintriethylenglykolalkohol oder Derivate davon sowie ein flüssiges Amin umfasst.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Absorptionsmittel und Verfahren für die Abtrennung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid anzugeben, wobei die Regenerationsenergie des Absorptionsmittels möglichst niedrig ist.

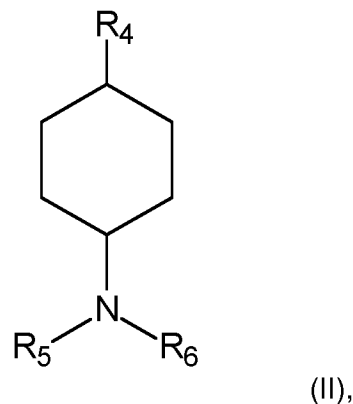
- 5 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Absorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff aus einem Fluidstrom, das eine wässrige Lösung umfasst, umfassend:

- a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I)



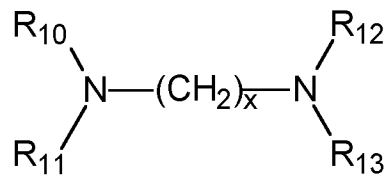
worin R_1 für ein C_{2-4} -Hydroxyalkyl steht und R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-3} -Alkyl und C_{2-4} -Hydroxyalkyl;

- 15 b) einen aminischen pH-Promotor, wobei der aminische pH-Promotor ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- 20 worin R_4 ausgewählt ist unter Wasserstoff; OR_7 , worin R_7 ausgewählt ist unter Wasserstoff und C_{1-4} -Alkyl; und NR_8R_9 , worin R_8 und R_9 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl oder R_8 für Wasserstoff steht und R_9 ausgewählt ist unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl; R_5 und R_6 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl oder R_5 für Wasserstoff steht und R_6 ausgewählt ist unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl;

der allgemeinen Formel (III)

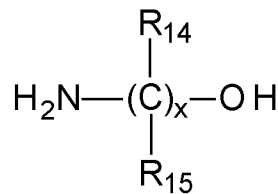


(III),

- 5 worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist;

der allgemeinen Formel (IV)

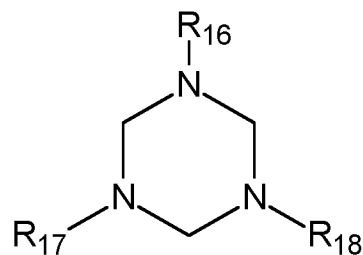
10



(IV),

- 15 worin R_{14} und R_{15} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl und C_{1-4} -Hydroxyalkyl, mit der Maßgabe, dass die Reste R_{14} und R_{15} am Kohlenstoffatom, welches direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, für C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Hydroxyalkyl stehen; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist;

und der allgemeinen Formel (V)



(V),

- 20 worin R_{16} , R_{17} und R_{18} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl;

- c) eine Säure mit einem pK_s -Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120°C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.

Zwischen der Säure und den Aminen gemäß a) und/oder b) bilden sich Protonierungsgleichgewichte aus. Die Lage der Gleichgewichte ist temperaturabhängig und das Gleichgewicht ist bei höheren Temperaturen zum freien Oxoniumion und/oder dem
5 Aminsalz mit der niedrigeren Protonierungsenthalpie verschoben. Amine gemäß b) zeigen eine besonders ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Protonierungsgleichgewichts. Dies hat zur Folge, dass bei relativ niedrigeren Temperaturen, wie sie im Absorptionsschritt herrschen, der höhere pH-Wert die effiziente Sauer gas-Absorption fördert, während bei relativ höheren Temperaturen, wie sie im Desorptionsschritt herrschen, der niedrigere pH-Wert die Freisetzung der absorbierten Sauer gas unter stützt.
10

Als Maß für die Temperaturabhängigkeit des Protonierungsgleichgewichts kann die Differenz ΔpK_S (120-50 °C) zwischen dem bei 120 °C gemessenen pK_S -Wert des pH-Promotors und dem bei 50 °C gemessenen pK_S -Wert des pH-Promotors dienen. Es
15 wird erwartet, dass eine große ΔpK_S -Wertdifferenz des pH-Promotors b) zwischen Absorptions- und Desorptionstemperatur zusammen mit der Einstellung des pH-Werts gemäß c) eine niedrigere Regenerationsenergie bedingt.

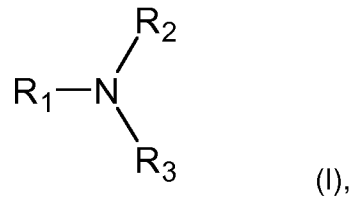
Im Allgemeinen beträgt die Gesamtkonzentration von a) und b) in der wässrigen Lösung 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis
20 50 Gew.-%.

Das molare Verhältnis von b) zu a) liegt im Bereich von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,9.
25

Die wässrige Lösung enthält eine Säure c) mit einem pK_S -Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt, vorzugsweise 8,0 bis weniger als 8,8, besonders bevorzugt
30 8,0 bis weniger als 8,5, ganz besonders bevorzugt 8,0 bis weniger als 8,2.

Es wurde gefunden, dass das Absorptionsmittel innerhalb der oben definierten Grenzen der Zusammensetzung Stabilitätsgrenzen unterliegt. Höhere Säuremengen als angegeben oder ein größeres molares Verhältnis von b) zu a) führen zu einer Verschlechterung der Stabilität und beschleunigter Zersetzung des Absorptionsmittels bei
35 erhöhter Temperatur.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält als Komponente a) wenigstens ein tertiäres Amin der Formel (I)



5

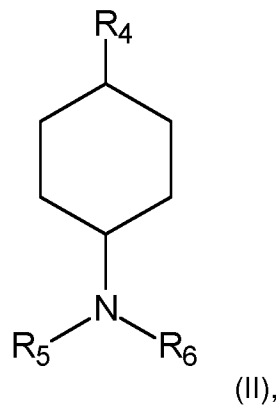
worin R_1 für ein C_{2-4} -Hydroxyalkyl steht und R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-3} -Alkyl und C_{2-4} -Hydroxyalkyl. Unter einem "tertiären Amin" werden Verbindungen mit wenigstens einer tertiären Aminogruppe verstanden. Das tertiäre Amin enthält vorzugsweise ausschließlich tertiäre Aminogruppen, d. h. es enthält neben wenigstens einer tertiären Aminogruppe keine primären oder sekundären Aminogruppen. Das tertiäre Amin ist vorzugsweise ein Monoamin. Das tertiäre Amin verfügt vorzugsweise nicht über saure Gruppen, wie insbesondere Phosphonsäure-, Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen.

15 Zu den geeigneten Aminen a) zählen insbesondere tertiäre Alkanolamine wie Bis(2-hydroxyethyl)-methylamin (Methyldiethanolamin, MDEA), Tris(2-hydroxyethyl)amin (Triethanolamin, TEA), Tributanolamin, 2-Diethylaminoethanol (Diethylethanolamin, DEEA), 2-Dimethylaminoethanol (Dimethylethanolamin, DMEA), 3-Dimethylamino-1-propanol (N,N-Dimethylpropanolamin), 3-Diethylamino-1-propanol, 2-Diisopropylaminoethanol (DIEA), N,N-Bis(2-hydroxypropyl)methylamin (Methyldiisopropanolamin, MDI-PA); und Gemische davon.

20

Besonders bevorzugt ist Methyldiethanolamin (MDEA).

Der aminische pH-Promotor b) ist ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



5

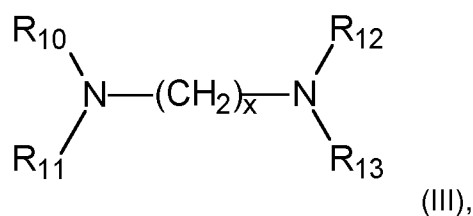
worin R_4 ausgewählt ist unter Wasserstoff; OR_7 , worin R_7 ausgewählt ist unter Wasserstoff und C_{1-4} -Alkyl; und NR_8R_9 , worin R_8 und R_9 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl; oder R_8 für Wasserstoff steht und R_9 ausgewählt ist unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl; R_5 und R_6 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl; oder R_5 für Wasserstoff steht und R_6 ausgewählt ist unter C_{1-5} -Alkyl und C_{2-5} -Hydroxyalkyl.

10

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind beispielsweise Cyclohexyl-N,N-dimethylamin und 1,4-Bis-(dimethylamino)cyclohexan;

15

der allgemeinen Formel (III)

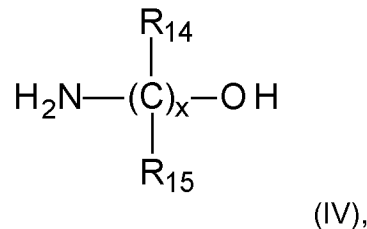


worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist.

Eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) ist beispielsweise Hydroxyethyl-bis-(dimethylaminopropyl)-amin;

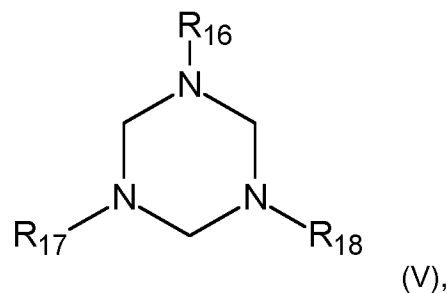
25

der allgemeinen Formel (IV)



- 5 worin R_{14} und R_{15} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl und C_{1-4} -Hydroxyalkyl, mit der Maßgabe, dass die Reste R_{14} und R_{15} am Kohlenstoffatom, welches direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, für C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Hydroxyalkyl stehen; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist;
- 10 Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV) ist beispielsweise 2-Amino-2-methylpropanol (2-AMP);

und der allgemeinen Formel (V)



- 15 worin R_{16} , R_{17} und R_{18} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl.
- Eine Verbindung der allgemeinen Formel (V) ist beispielsweise N,N,N',N',N'',N''-Hexamethyl-1,3,5-triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamin.
- 20

- Bevorzugt ist der pH-Promotor b) ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II), Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und Verbindungen der allgemeinen Formel (V), besonders bevorzugt unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und Verbindungen der allgemeinen Formel (III). Ganz besonders bevorzugt ist der
- 25 pH-Promotor b) ausgewählt unter Verbindungen der Formel (II), insbesondere unter Verbindungen mit ausschließlich tertiären Aminogruppen wie beispielsweise Cyclohexyl-N,N-dimethylamin und 1,4-Bis-(dimethylamino)cyclohexan. Am bevorzugtesten ist Cyclohexyl-N,N-dimethylamin.

Die Differenz ΔpK_S (120-50 °C) zwischen dem bei 120 °C gemessenen pK_S -Wert des pH-Promotors und dem bei 50 °C gemessenen pK_S -Wert des pH-Promotors beträgt bevorzugt mindestens 1,50. Bei Aminen mit mehr als einer Dissoziationsstufe gilt diese
5 Bedingung als erfüllt, wenn mindestens eine Dissoziationsstufe diesen Wert für ΔpK_S (120-50 °C) aufweist.

Die pK_S -Werte werden geeigneter Weise in wässriger Lösung mit einer Amin-Konzentration von 0,01 mol/kg bei der angegebenen Temperatur durch Bestimmung
10 des pH-Werts am Halbäquivalenzpunkt der zu betrachtenden Dissoziationsstufe mittels Zugabe von Salzsäure (1. Dissoziationsstufe 0,005 mol/kg; 2. Dissoziationsstufe 0,015 mol/kg; 3. Dissoziationsstufe 0,025 mol/kg) ermittelt. Zur Messung wird ein thermostatisiertes, geschlossenes Doppelmantelgefäß verwendet, in dem die Flüssigkeit mit Stickstoff überlagert wurde. Es wurde die pH-Elektrode Hamilton Polylyte Plus 120
15 eingesetzt, die mit Pufferlösungen pH 7 und pH 12 kalibriert wurde.

Der Wert von ΔpK_S (120-50 °C) hängt von der Struktur des aminischen pH-Promotors ab. Eine sterische Hinderung mindestens einer Aminogruppe und/oder die Anwesenheit mehrerer Stickstoffatome pro Molekül des pH-Promotors begünstigen hohe Werte
20 von ΔpK_S (120-50 °C).

Unter einer sterisch gehinderten primären Aminogruppe wird die Anwesenheit mindestens eines tertiären Kohlenstoffatoms in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoffatom der Aminogruppe verstanden. Unter einer sterisch gehinderten sekundären Aminogruppe wird die Anwesenheit mindestens eines sekundären oder tertiären Kohlenstoffatoms in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoffatom der Aminogruppe verstanden. Die aminischen pH-Promotoren gemäß b) umfassen auch Verbindungen, die im Stand der Technik als stark sterisch gehinderte Amine bezeichnet werden und einen sterischen Parameter (Taft-Konstante) E_S von mehr als 1,75 aufweisen.
25

30 Unter einem sekundären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom, welches außer der Bindung zur sterisch gehinderten Position zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, verstanden. Unter einem tertiären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom, welches außer der Bindung zur sterisch gehinderten Position drei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, verstanden.
35

In der nachstehenden Tabelle sind die pK_S -Werte beispielhafter Amine bei 50 °C bzw. 120 °C sowie die jeweilige Differenz ΔpK_S (120-50 °C) angegeben.

Amin	Dissoziations- stufe	pK _s (50 °C)	pK _s (120 °C)	ΔpK _s (120-50 °C)
Cyclohexyl-N,N-dimethylamin	pK _{s1}	10,01	8,00	1,99
1,4-Bis-(dimethylamino)cyclohexan	pK _{s1}	9,80	8,17	1,63
	pK _{s2}	8,01	6,67	1,34
Hydroxyethyl-bis- (dimethylaminopropyl)-amin	pK _{s1}	10,14	8,63	1,51
	pK _{s2}	10,13	8,62	1,51
	pK _{s3}	10,12	8,69	1,43
N,N,N',N',N'',N''-Hexamethyl-1,3,5- triazin-1,3,5(2H,4H,6H)- tripropanamin**	pK _{s1}	11,37	9,78	1,59
	pK _{s2}	11,23	9,35	1,88
	pK _{s3}	10,45	7,97	2,48
Methyldiethanolamin (MDEA)*	pK _{s1}	8,12	6,94	1,18

*Vergleichsverbindung

**nur die ersten drei Dissoziationsstufen bestimmt

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel enthält wenigstens eine Säure mit einem pK_s-Wert bei 20 °C von weniger als 6, insbesondere weniger als 5. Bei Säuren mit mehreren Dissoziationsstufen und demzufolge mehreren pK_s-Werten ist diese Erfordernis erfüllt, wenn einer der pK_s-Werte im angegebenen Bereich liegt. Die Säure ist geeigneterweise unter Protonensäuren (Brönstedt-Säuren) ausgewählt.

Die Säure ist ausgewählt unter organischen und anorganischen Säuren. Geeignete organische Säuren umfassen beispielsweise Phosphonsäuren, Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Aminosäuren. In bestimmten Ausführungsformen ist die Säure eine mehrbasische Säure.

Geeignete Säuren sind beispielsweise

15

Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Amidoschwefelsäure, Phosphorsäure, Partialester der Phosphorsäure, z. B. Mono- und Dialkyl- und -arylphosphate wie Tridecylphosphat, Dibutylphosphat, Diphenylphosphat und Bis-(2-ethylhexyl)phosphat; Borsäure;

20

Carbonsäuren, beispielsweise gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Capronsäure, n-Heptansäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Pelargonsäure, Neodecansäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Isosteirinsäure, Arachinsäure, Behensäure; gesättigte aliphatische Polycarbonsäuren wie

25

Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure; cycloaliphatische Mono- und Polycarbonsäuren wie Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Harzsäuren, Naphthensäuren; aliphatische Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Hydroxybuttersäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure; halogenierte aliphatische Carbonsäuren wie Trichloressigsäure oder 2-Chlorpropionsäure; aromatische Mono- und Polycarbonsäuren wie Benzoesäure, Salicylsäure, Gallussäure, die stellungsisomeren Tolylsäuren, Methoxybenzoesäuren, Chlorbenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure; technische Carbonsäure-Gemische wie zum Beispiel Versatic-Säuren;

Sulfonsäuren, wie Methylsulfonsäure, Butylsulfonsäure, 3-Hydroxypropylsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Xylolsulfonsäure, 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, 1-Naphtalinsulfonsäure, Dinonylnaphthalinsulfonsäure und Dinonylnaphthalin-disulfonsäure, Trifluormethyl- oder Nonafluor-n-butylsulfonsäure, Camphersulfonsäure, 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES);

organische Phosphonsäuren, beispielsweise Phosphonsäuren der Formel (VI)

$$R_{19}-PO_3H \quad (VI)$$

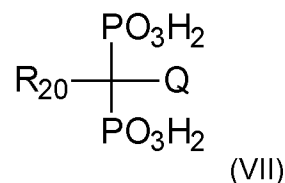
worin R_{19} für C_{1-18} -Alkyl steht, das gegebenenfalls durch bis zu vier Substituenten substituiert ist, die unabhängig ausgewählt sind unter Carboxy, Carboxamido, Hydroxy und Amino.

Hierzu zählen Alkylphosphonsäuren, wie Methylphosphonsäure, Propylphosphonsäure, 2-Methyl-propylphosphonsäure, t-Butylphosphonsäure, n-Butylphosphonsäure, 2,3-Dimethylbutylphosphonsäure, Octylphosphonsäure; Hydroxyalkylphosphonsäuren, wie Hydroxymethylphosphonsäure, 1-Hydroxyethylphosphonsäure, 2-Hydroxyethylphosphonsäure; Arylphosphonsäuren wie Phenylphosphonsäure, Toluylphosphonsäure, Xylolphosphonsäure, Aminoalkylphosphonsäuren wie Aminomethylphosphonsäure, 1-Aminoethylphosphonsäure, 1-Dimethylaminoethylphosphonsäure, 2-Aminoethylphosphonsäure, 2-(N-Methylamino)ethylphosphonsäure, 3-Aminopropylphosphonsäure, 2-Aminopropylphosphonsäure, 1-Aminopropylphosphonsäure, 1-Aminopropyl-2-chlorpropylphosphonsäure, 2-Aminobutylphosphonsäure, 3-Aminobutylphosphonsäure, 1-Aminobutylphosphonsäure, 4-Aminobutylphosphonsäure, 2-Aminopentylphosphonsäure, 5-Aminopentylphosphonsäure, 2-Aminoethylphosphonsäure, 5-Aminoethylphosphonsäure, 2-Aminoethylphosphonsäure, 1-Aminoethylphosphonsäure, 1-Aminobutylphosphonsäure; Amidoalkylphosphonsäuren wie 3-Hydroxymethylamino-3-

oxopropylphosphonsäure; und Phosphonocarbonsäuren wie 2-Hydroxyphosphonoessigsäure und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.;

Phosphonsäuren der Formel (VII)

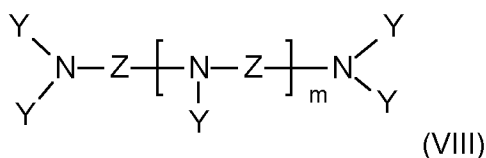
5



worin R_{20} für H oder C_{1-6} -Alkyl steht, Q für H, OH oder NY_2 steht und Y für H oder $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ steht, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure;

10

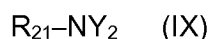
Phosphonsäuren der Formel (VIII)



15 worin Z für C_{2-6} -Alkylen, Cycloalkandiyl, Phenylen, oder C_{2-6} -Alkylen, das durch Cycloalkandiyl oder Phenylen unterbrochen ist, steht, Y für $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ steht und m für 0 bis 4 steht, wie Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) und Bis(hexamethylen)triamin-penta(methylenphosphonsäure);

20

Phosphonsäuren der Formel (IX)



25 worin R_{21} für C_{1-6} -Alkyl, C_{2-6} -Hydroxyalkyl oder Y steht und Y für $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ steht, wie Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure) und 2-Hydroxyethyliminobis(methylenphosphonsäure);

30

Aminocarbonsäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, wie

α -Aminosäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, wie N,N-Dimethylglycin (Dimethylaminoessigsäure), N,N-Diethylglycin, Alanin (2-Aminopropionsäure), N-Methylalanin (2-(Methylamino)-propionsäure),
5 N,N-Dimethylalanin, N-Ethylalanin, 2-Methylalanin (2-Aminoisobuttersäure), Leucin (2-Amino-4-methyl-pentan-1-säure), N-Methylleucin, N,N-Dimethylleucin, Isoleucin (1-Amino-2-methylpentansäure), N-Methylisoleucin, N,N-Dimethylisoleucin, Valin (2-Aminoisovaleriansäure), α -Methylvalin (2-Amino-2-methylisovaleriansäure), N-Methylvalin (2-Methylaminoisovaleriansäure), N,N-Dimethylvalin, Prolin (Pyrrolidin-2-carbonsäure),
10 N-Methylprolin, N-Methylserin, N,N-Dimethylserin, 2-(Methylamino)-isobuttersäure, Piperidin-2-carbonsäure, N-Methyl-piperidin-2-carbonsäure,

β -Aminosäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, wie 3-Dimethylaminopropionsäure, N-Methyliminodipropionsäure,
15 N-Methyl-piperidin-3-carbonsäure,

γ -Aminosäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, wie 4-Dimethylaminobuttersäure,
20

oder Aminocarbonsäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, wie N-Methyl-piperidin-4-carbonsäure.
25

Unter den anorganischen Säuren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure bevorzugt.

Unter den Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure bevorzugt.
30

Unter den Sulfonsäuren sind Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES) bevorzugt.

Unter den Phosphonsäuren sind 2-Hydroxyphosphonoessigsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Bis(hexamethylen)triamin-penta(methylenphosphonsäure) (HDTMP) und Nitrilo-tris(methylenphosphonsäure) bevorzugt, wovon 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure besonders bevorzugt ist.
35

Unter den Aminocarbonsäuren mit tertiären Aminogruppen oder Aminogruppen, welche mindestens ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zur Aminogruppe aufweisen, sind N,N-Dimethylglycin und N-Methylalanin
5 bevorzugt.

Besonders bevorzugt ist die Säure eine anorganische Säure.

Das Absorptionsmittel kann auch Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Enzyme etc. enthalten. Im Allgemeinen liegt die Menge an derartigen Additiven im Bereich von etwa
10 0,01 bis 3 Gew.-% des Absorptionsmittels.

Bevorzugt enthält das Absorptionsmittel kein sterisch ungehindertes primäres Amin oder sterisch ungehindertes sekundäres Amin. Verbindungen dieser Art wirken als
15 starke Aktivatoren der CO₂-Absorption. Dadurch kann die H₂S-Selektivität des Absorptionsmittels verloren gehen.

Unter einem sterisch ungehinderten primären Amin werden Verbindungen verstanden, die über primäre Aminogruppen verfügen, an die lediglich Wasserstoffatome oder primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome gebunden sind. Unter einem sterisch ungehinderten sekundären Amin werden Verbindungen verstanden, die über sekundäre Aminogruppen verfügen, an die lediglich Wasserstoffatome oder primäre Kohlenstoffatome gebunden sind.
20

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom, bei dem man den Fluidstrom mit dem oben definierten Absorptionsmittel in Kontakt bringt.
25

In der Regel regeneriert man das beladene Absorptionsmittel durch
30

- a) Erwärmung,
 - b) Entspannung,
 - c) Strippen mit einem inerten Fluid
- oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet zur Behandlung von Fluiden aller Art. Fluide sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Spaltgas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas, Deponiegase und Verbrennungsgase, und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Lique-

fied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Fluidströmen geeignet. Die enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Ethylen oder Propylen, oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Absorptionsmittel ist zur Entfernung von CO₂ und H₂S geeignet. Neben Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff können andere saure Gase im Fluidstrom vorhanden sein, wie COS und Mercaptane. Außerdem können auch SO₃, SO₂, CS₂ und HCN entfernt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff gegenüber CO₂. Unter „Selektivität für Schwefelwasserstoff“ wird vorliegend der Wert des folgenden Quotienten verstanden:

$$\frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{feed}} - y(\text{CO}_2)_{\text{treat}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{feed}}}}$$

worin $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{feed}}$ für den Stoffmengenanteil (mol/mol) von H₂S im Ausgangsfluid, $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{treat}}$ für den Stoffmengenanteil im behandelten Fluid, $y(\text{CO}_2)_{\text{feed}}$ für den Stoffmengenanteil von CO₂ im Ausgangsfluid und $y(\text{CO}_2)_{\text{treat}}$ für den Stoffmengenanteil von CO₂ im behandelten Fluid steht. Die Selektivität für Schwefelwasserstoff beträgt vorzugsweise 1 bis 8.

In bevorzugten Ausführungsformen ist der Fluidstrom ein Kohlenwasserstoffe enthaltender Fluidstrom; insbesondere ein Erdgasstrom. Besonders bevorzugt enthält der Fluidstrom mehr als 1,0 Vol.-% Kohlenwasserstoffe, ganz besonders bevorzugt mehr als 5,0 Vol.-% Kohlenwasserstoffe, am meisten bevorzugt mehr als 15 Vol.-% Kohlenwasserstoffe.

Der Schwefelwasserstoff-Partialdruck im Fluidstrom beträgt üblicherweise mindestens 2,5 mbar. In bevorzugten Ausführungsformen liegt im Fluidstrom ein Schwefelwasserstoff-Partialdruck von mindestens 0,1 bar, insbesondere mindestens 1 bar, und ein Kohlendioxid-Partialdruck von mindestens 0,2 bar, insbesondere mindestens 1 bar,

vor. Die angegebenen Partialdrücke beziehen sich auf den Fluidstrom beim erstmaligen Kontakt mit dem Absorptionsmittel im Absorptionsschritt.

5 In bevorzugten Ausführungsformen liegt im Fluidstrom ein Gesamtdruck von mindestens 3,0 bar, besonders bevorzugt mindestens 5,0 bar, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 bar vor. In bevorzugten Ausführungsformen liegt im Fluidstrom ein Gesamtdruck von höchstens 180 bar vor. Der Gesamtdruck bezieht sich auf den Fluidstrom beim erstmaligen Kontakt mit dem Absorptionsmittel im Absorptionsschritt.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Fluidstrom in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem Absorptionsmittel gebracht, wodurch Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff zumindest teilweise ausgewaschen werden. Man erhält einen CO₂- und H₂S-abgereicherten Fluidstrom und ein CO₂- und H₂S-beladenes Absorptionsmittel.

15

Als Absorber fungiert eine in üblichen Gaswäscheverfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Membrankontaktoren, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Boden- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist. In Bodenkolonnen sind Sieb-, Glocken- oder Ventilböden eingebaut, über welche die Flüssigkeit strömt. Füllkörperkolonnen können mit unterschiedlichen Formkörpern gefüllt werden. Wärme- und Stoffaustausch werden durch die Vergrößerung der Oberfläche aufgrund der meist etwa 25 bis 80 mm großen Formkörper verbessert. Bekannte Beispiele sind der Raschig-Ring (ein Hohlzylinder), Pall-Ring, Hiflow-Ring, Intalox-Sattel und dergleichen. Die Füllkörper können geordnet, aber auch regellos (als Schüttung) in die Kolonne eingebracht werden. Als Materialien kommen in Frage Glas, Keramik, Metall und Kunststoffe. Strukturierte Packungen sind eine Weiterentwicklung der geordneten Füllkörper. Sie weisen eine regelmäßig geformte Struktur auf. Dadurch ist es bei Packungen möglich, Druckverluste bei der Gasströmung zu reduzieren. Es gibt verschiedene Ausführungen von Packungen z. B. Gewebe- oder Blechpackungen. Als Material können Metall, Kunststoff, Glas und Keramik eingesetzt werden.

20

25

30

35

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 30 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 30 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinander folgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinander folgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird. Das Absorptionsmittel, mit dem das Rohgas in Kontakt gebracht wird, kann bereits teilweise mit sauren Gasen beladen sein, d. h. es kann sich beispielsweise um ein Absorptionsmittel, das aus einem nachfolgenden Absorptionsschritt in den ersten Absorptionsschritt zurückgeführt wurde, oder um teilregeneriertes Absorptionsmittel handeln. Bezüglich der Durchführung der zweistufigen Absorption wird Bezug genommen auf die Druckschriften EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 und WO 00100271.

Der Fachmann kann einen hohen Abtrennungsgrad an Schwefelwasserstoff bei einer definierten Selektivität erreichen, indem er die Bedingungen im Absorptionsschritt, wie insbesondere das Absorptionsmittel/Fluidstrom-Verhältnis, die Kolonnenhöhe des Absorbers, die Art der kontaktfördernden Einbauten im Absorber, wie Füllkörper, Böden oder Packungen, und/oder die Restbeladung des regenerierten Absorptionsmittels variiert.

Ein niedriges Absorptionsmittel/Fluidstrom-Verhältnis führt zu einer erhöhten Selektivität, ein höheres Absorptionsmittel/Fluidstrom-Verhältnis führt zu einer unselektiveren Absorption. Da CO_2 langsamer absorbiert wird als H_2S , wird bei einer längeren Verweilzeit mehr CO_2 aufgenommen als bei einer kürzeren Verweilzeit. Eine höhere Kolonne bewirkt daher eine unselektivere Absorption. Böden oder Packungen mit größerem Flüssigkeits-Holdup führen ebenfalls zu einer unselektiveren Absorption. Über die bei der Regeneration eingebrachte Erwärmungsenergie kann die Restbeladung des regenerierten Absorptionsmittels eingestellt werden. Eine geringere Restbeladung des regenerierten Absorptionsmittels führt zu einer verbesserten Absorption.

Das Verfahren umfasst bevorzugt einen Regenerationsschritt, bei dem man das CO_2 - und H_2S -beladene Absorptionsmittel regeneriert. Im Regenerationsschritt werden aus dem CO_2 - und H_2S -beladenen Absorptionsmittel CO_2 und H_2S und gegebenenfalls weitere saure Gasbestandteile freigesetzt, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Vorzugsweise wird das regenerierte Absorptionsmittel anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt. In der Regel umfasst der Regenerationsschritt wenigstens eine der Maßnahmen Erwärmung, Entspannung und Strippen mit einem inerten Fluid.

Der Regenerationsschritt umfasst bevorzugt eine Erwärmung des mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittels, z. B. mittels eines Aufkochers, Naturumlauferdampfers, Zwangsumlaufverdampfers, oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfers. Die absorbierten Sauerstoffe werden dabei mittels des durch Erhitzen der Lösung gewonnenen Wasserdampfes abgestrippt. Anstelle des Dampfes kann auch ein inertes Fluid, wie Stickstoff, verwendet werden. Der absolute Druck im Desorber liegt normalerweise bei 0,1 bis 3,5 bar, bevorzugt 1,0 bis 2,5 bar. Die Temperatur liegt normalerweise bei 50 °C bis 170 °C, bevorzugt bei 80 °C bis 130 °C, wobei die Temperatur natürlich vom Druck abhängig ist.

Der Regenerationsschritt kann alternativ oder zusätzlich eine Druckentspannung umfassen. Diese beinhaltet mindestens eine Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537, 753 und US 4,553, 984.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonie, z. B. einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonie mit Einbauten, erfolgen.

Bei der Regenerationskolonie kann es sich ebenfalls um eine Füllkörper-, Packungs- oder Bodenkolonie handeln. Die Regenerationskolonie weist am Sumpf einen Aufheizer auf, z. B. einen Zwangsumlaufverdampfer mit Umwälzpumpe. Am Kopf weist die Regenerationskolonie einen Auslass für die freigesetzten Sauerstoffe auf. Mitgeführte Absorptionsmitteldämpfe werden in einem Kondensator kondensiert und in die Kolonie zurückgeführt.

Es können mehrere Entspannungskolonien hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vor-entspannungskolonie bei hohem Druck, der typischerweise etwa 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonie bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Die Regeneration mit zwei oder mehr Entspannungsstufen ist beschrieben in den Druckschriften US 4,537, 753, US 4,553, 984, EP 0 159 495, EP 0 202 600, EP 0 190 434 und EP 0 121 109.

Wegen der optimalen Abstimmung des Gehalts an den Aminkomponenten und der Säure weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen auf, die auch leicht wieder desorbiert werden können. Dadurch können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Energieverbrauch und der Lösungsmittelumlauf signifikant reduziert werden.

Für einen möglichst niedrigen Energiebedarf bei der Regeneration des Absorptionsmittels ist es von Vorteil, wenn eine möglichst große Differenz zwischen dem pH-Wert bei der Temperatur der Absorption und dem pH-Wert bei der Temperatur der Desorption vorliegt, da dies das Abtrennen der Sauerstoffe vom Absorptionsmittel erleichtert.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnung und der nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Anlage.

Gemäß Fig. 1 wird über die Zuleitung Z ein geeignet vorbehandeltes, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid enthaltendes Gas in einem Absorber A1 mit regeneriertem Absorptionsmittel, das über die Absorptionsmittelleitung 1.01 zugeführt wird, im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Das Absorptionsmittel entfernt Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid durch Absorption aus dem Gas; dabei wird über die Abgasleitung 1.02 ein an Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid angereichertes Reingas gewonnen.

Über die Absorptionsmittelleitung 1.03, den Wärmetauscher 1.04, in dem das CO₂- und H₂S-beladene Absorptionsmittel mit der Wärme des über die Absorptionsmittelleitung 1.05 geführten, regenerierten Absorptionsmittels aufgeheizt wird, und die Absorptionsmittelleitung 1.06 wird das mit CO₂- und H₂S-beladene Absorptionsmittel der Desorptionskolonne D zugeleitet und regeneriert.

Zwischen Absorber A1 und Wärmetauscher 1.04 kann ein Entspannungsbehälter vorgesehen sein (in Fig. 1 nicht dargestellt) in dem das CO₂- und H₂S-beladene Absorptionsmittel auf z. B. 3 bis 15 bar entspannt wird.

Aus dem unteren Teil der Desorptionskolonne D wird das Absorptionsmittel in den Aufkocher 1.07 geführt, wo es erhitzt wird. Der hauptsächlich wasserhaltige Dampf wird in die Desorptionskolonne D zurückgeführt, während das regenerierte Absorptionsmittel über die Absorptionsmittelleitung 1.05, den Wärmetauscher 1.04, in dem das regenerierte Absorptionsmittel das CO₂- und H₂S-beladene Absorptionsmittel aufheizt und

selbst dabei abkühlt, die Absorptionsmittelleitung 1.08, den Kühler 1.09 und die Absorptionsmittelleitung 1.01 dem Absorber A1 wieder zugeführt wird. Anstelle des gezeigten Aufkochers können auch andere Wärmetauschertypen zur Erzeugung des Strippdampfes eingesetzt werden, wie ein Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer. Bei diesen Verdampfertypen wird ein gemischtphasiger Strom aus regeneriertem Absorptionsmittel und Strippdampf in den Sumpf der Desorptionskolonne D zurückgefahren, wo die Phasentrennung zwischen dem Dampf und dem Absorptionsmittel stattfindet. Das regenerierte Absorptionsmittel zum Wärmetauscher 1.04 wird entweder aus dem Umlaufstrom vom Sumpf der Desorptionskolonne D zum Verdampfer abgezogen, oder über eine separate Leitung direkt aus dem Sumpf der Desorptionskolonne D zum Wärmetauscher 1.04 geführt.

Das in der Desorptionskolonne D freigesetzte CO₂- und H₂S-haltige Gas verlässt die Desorptionskolonne D über die Abgasleitung 1.10. Es wird in einen Kondensator mit integrierter Phasentrennung 1.11 geführt, wo es von mitgeführtem Absorptionsmitteldampf getrennt wird. In dieser und allen andern zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Anlagen können Kondensation und Phasentrennung auch getrennt voneinander vorliegen. Anschließend wird eine hauptsächlich aus Wasser bestehende Flüssigkeit über die Absorptionsmittelleitung 1.12 in den oberen Bereich der Desorptionskolonne D geführt, und ein CO₂- und H₂S-haltiges Gas über die Gasleitung 1.13 ausgeführt.

Beispiele

25

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

MDEA: Methyl-diethanolamin
HMTATPA: N,N,N',N',N'',N''-Hexamethyl-1,3,5-triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-tripropanamin
30 TBAEE: 2-(2-(tert-Butylamino)ethoxy)ethanol

Referenzbeispiel

In diesem Beispiel wurde die Korrelation zwischen dem Wert von pH(50°C)–pH(120°C) und der erforderlichen Regenerationsenergie verschiedener Absorptionsmittel untersucht.

Man bestimmte die Temperaturabhängigkeit des pH-Werts von wässrigen Aminlösungen bzw. teilneutralisierten Aminlösungen im Temperaturbereich von 50 °C bis 120 °C.

Es wurde die pH-Elektrode Hamilton Polylite Plus 120 eingesetzt, die mit Pufferlösungen pH 7 und pH 12 kalibriert wird. Es wurde eine Druckapparatur mit Stickstoff-Überlagerung verwendet, in der der pH-Wert bis 120 °C gemessen werden kann.

- 5 In der nachstehenden Tabelle sind der pH (50°C), der pH(120°C) sowie die Differenz $\text{pH}(50^\circ\text{C}) - \text{pH}(120^\circ\text{C})$ für beispielhafte wässrige Zusammensetzungen angegeben.

Bsp.	wässrige Zusammensetzung	b / a *	pH (50°C)	pH (120°C)	pH(50°C) - pH(120°C)
R1-1	40% MDEA	-	11,01	9,58	1,43
R1-2	40% MDEA + 0,5% H ₃ PO ₄	-	9,76	8,29	1,47
R-1-3	30% MDEA + 15% TBAEE	0,37	11,19	9,30	1,89
R1-4	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H ₃ PO ₄	0,37	10,21	8,49	1,72
R1-5	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H ₃ PO ₄	0,37	9,82	8,06	1,76
R1-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,6% H ₂ SO ₄	0,37	10,21	8,40	1,81
R1-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H ₂ SO ₄	0,37	9,89	8,16	1,73
R1-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,2% H ₂ SO ₄	0,37	9,79	8,13	1,66
R1-9	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H ₂ SO ₄	0,37	9,77	7,90	1,87
R1-10	35% MDEA + 10% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin + 0,9% H ₂ SO ₄	0,22	9,87	8,21	1,66
R1-11	35% MDEA + 10% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin + 1,2% H ₂ SO ₄	0,22	9,68	8,03	1,65

* molares Verhältnis von b / a

Es ist erkennbar, dass in den Beispielen, bei denen die wässrige Zusammensetzung neben MDEA und einer Säure ein weiteres Amin umfasst, eine größere Differenz zwischen den pH-Werten bei 50 und 120 °C vorliegt.

- 5 In einer Pilotanlage wurde für wässrige Absorptionsmittel die bei der Regeneration eingebrachte Erwärmungsenergie bei einer definierten H₂S-Konzentration des gereinigten Gases untersucht.

10 Die Pilotanlage entsprach der Fig. 1. Im Absorber wurde eine strukturierte Packung verwendet. Es herrschte ein Druck von 60 bar. Die Packungshöhe im Absorber betrug 3,2 m bei einem Kolonnendurchmesser von 0,0531 m. Im Desorber wurde eine strukturierte Packung verwendet. Es herrschte ein Druck von 1,8 bar. Die Packungshöhe des Desorbers betrug 6,0 m bei einem Durchmesser von 0,085 m.

15 Ein Gasgemisch aus 93 Vol.-% N₂, 5 Vol.-% CO₂ und 2 Vol.-% H₂S wurde mit einem Massenstrom von 47 kg/h und einer Temperatur von 40 °C in den Absorber geleitet. Im Absorber betrug die Absorptionsmittel-Umlaufzeit von 60 kg/h. Die Temperatur des Absorptionsmittels betrug 50 °C. Die Regenerationsenergie wurde so eingestellt, dass eine H₂S-Konzentration von 5 ppm in dem gereinigten Gas erreicht wurde.

20

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche:

Bsp.	wässrige Zusammensetzung	Relative Regenerationsenergie* [%]
R2-1	40% MDEA	100,0
R2-2	40% MDEA + 0,5% H ₃ PO ₄	73,3
R2-3	30% MDEA + 15% TBAEE	91,6
R2-4	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H ₃ PO ₄	57,8
R2-5	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H ₃ PO ₄	56,9
R2-6	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,6% H ₂ SO ₄	65,1
R2-7	30% MDEA + 15% TBAEE + 0,8% H ₂ SO ₄	64,8
R2-8	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,2% H ₂ SO ₄	64,1
R2-9	30% MDEA + 15% TBAEE + 1,6% H ₂ SO ₄	62,2
R2-10	35% MDEA + 10% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin + 0,9% H ₂ SO ₄	70,5
R2-11	35% MDEA + 10% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin + 1,2% H ₂ SO ₄	64,6

* relativ Beispiel 2-1*

Es ist erkennbar, dass bei Zusammensetzungen mit vergleichbaren pH-Werten bei 120 °C eine größere Differenz $\text{pH}(50^\circ\text{C}) - \text{pH}(120^\circ\text{C})$ eine niedrigere Regenerationsenergie bedingt.

5 Beispiel 1

Die Temperaturabhängigkeit des pH-Werts von wässrigen Aminlösungen bzw. teilneutralisierten Aminlösungen im Temperaturbereich von 50 °C bis 120 °C wurde wie im Referenzbeispiel bestimmt.

10

In der nachstehenden Tabelle sind der pH (50°C), der pH(120°C) sowie die Differenz $\text{pH}(50^\circ\text{C}) - \text{pH}(120^\circ\text{C})$ angegeben.

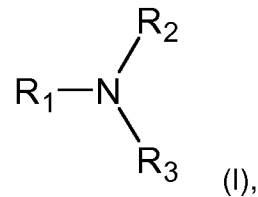
Bsp.	wässrige Zusammensetzung	b / a **	pH (50°C)	pH (120°C)	$\text{pH}(50^\circ\text{C}) - \text{pH}(120^\circ\text{C})$
1-1	35% MDEA + 10% Cyclohexyl-N,N-dimethylamin + 1,0% H ₂ SO ₄	0,27	9,62	8,05	1,57
1-2	30% MDEA + 15% Bis-(dimethylamino)cyclohexan + 2,0% H ₂ SO ₄	0,35	9,83	8,14	1,69
1-3	40% MDEA + 12% HMTATPA + 5,15% H ₂ SO ₄	0,10	9,92	8,09	1,83
1-4	40% MDEA + 12% HMTATPA + 6,0% H ₂ SO ₄	0,10	9,71	7,90	1,81
1-5	40% MDEA + 8,5% Hydroxyethyl-bis(dimethylaminopropyl)amin + 2,0% H ₂ SO ₄	0,11	9,52	7,90	1,62

15 Es ist erkennbar, dass die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel eine relativ große Differenz $\text{pH}(50^\circ\text{C}) - \text{pH}(120^\circ\text{C})$ aufweisen. Dies dient im Hinblick auf die Ergebnisse des Referenzbeispiels als Indiz für eine niedrige erforderliche Regenerationsenergie.

Patentansprüche

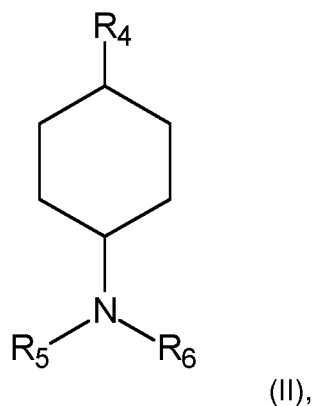
1. Absorptionsmittel zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff aus einem Fluidstrom, umfassend eine wässrige Lösung, umfassend:

5 a) ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel (I)



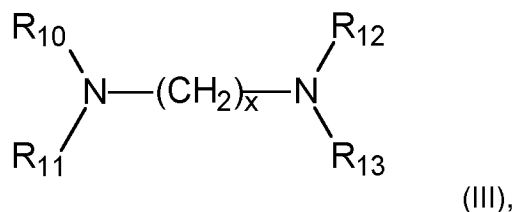
worin R₁ für ein C₂₋₄-Hydroxyalkyl steht und R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁₋₃-Alkyl und C₂₋₄-Hydroxyalkyl;

10 b) einen aminischen pH-Promotor, wobei der aminische pH-Promotor ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



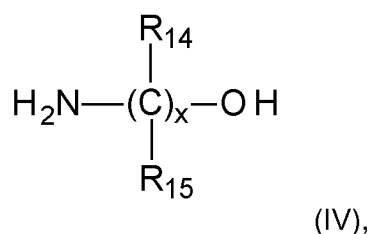
15 worin R₄ ausgewählt ist unter Wasserstoff; OR₇, worin R₇ ausgewählt ist unter Wasserstoff und C₁₋₄-Alkyl; und NR₈R₉, worin R₈ und R₉ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁₋₅-Alkyl und C₂₋₅-Hydroxyalkyl oder R₈ für Wasserstoff steht und R₉ ausgewählt ist unter C₁₋₅-Alkyl und C₂₋₅-Hydroxyalkyl; R₅ und R₆ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁₋₅-Alkyl und C₂₋₅-Hydroxyalkyl oder R₅ für Wasserstoff steht und R₆ ausgewählt ist unter C₁₋₅-Alkyl und C₂₋₅-Hydroxyalkyl;

der allgemeinen Formel (III)



5 worin R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist;

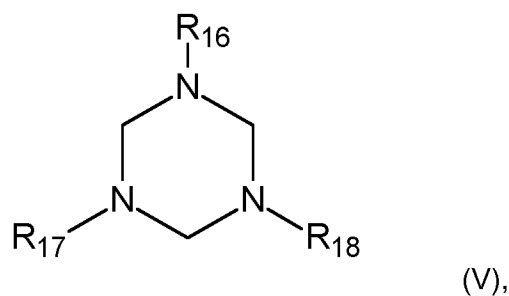
der allgemeinen Formel (IV)



10 worin R_{14} und R_{15} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl und C_{1-4} -Hydroxyalkyl, mit der Maßgabe, dass die Reste R_{14} und R_{15} am Kohlenstoffatom, welches direkt an das Stickstoffatom gebunden ist, für C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Hydroxyalkyl stehen; und x eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist;

15

und der allgemeinen Formel (V)



worin R_{16} , R_{17} und R_{18} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_{1-5} -Alkyl, C_{1-5} -Aminoalkyl, C_{2-5} -Hydroxyalkyl und (Di- C_{1-4} -alkylamino)- C_{1-5} -alkyl;

20

wobei das molare Verhältnis von b) zu a) im Bereich von 0,05 bis 1,0 liegt; und

- c) eine Säure mit einem pK_S -Wert von weniger als 6 in einer Menge, so dass der bei 120 °C gemessene pH-Wert der wässrigen Lösung 7,9 bis weniger als 8,8 beträgt.
- 5 2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei der aminische pH-Promotor ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II), Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und Verbindungen der allgemeinen Formel (V).
3. Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der aminische pH-Promotor ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und Verbindungen der allgemeinen Formel (III).
- 10 4. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gesamtkonzentration von a) und b) in der wässrigen Lösung 10 bis 60 Gew.-% beträgt.
5. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das tertiäre Amin a) Methyldiethanolamin ist.
- 15 6. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das molare Verhältnis von b) zu a) im Bereich von 0,1 bis 0,9 liegt.
7. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Säure ausgewählt ist unter Säuren mit einem pK_S -Wert von weniger als 5.
- 20 8. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Säure eine anorganische Säure ist.
9. Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus einem Fluidstrom, bei dem man den Fluidstrom mit einem Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt bringt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Fluidstrom Kohlenwasserstoffe enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei im Fluidstrom ein Schwefelwasserstoff-Partialdruck von mindestens 0,1 bar und ein Kohlendioxid-Partialdruck von mindestens 0,2 bar vorliegt.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei der Fluidstrom einen Gesamtdruck von mindestens 3,0 bar aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei man das beladene Absorptionsmittel durch
- a) Erwärmung,
 - b) Entspannung,
 - c) Strippen mit einem inerten Fluid
- 5 oder eine Kombination zweier oder aller dieser Maßnahmen regeneriert.

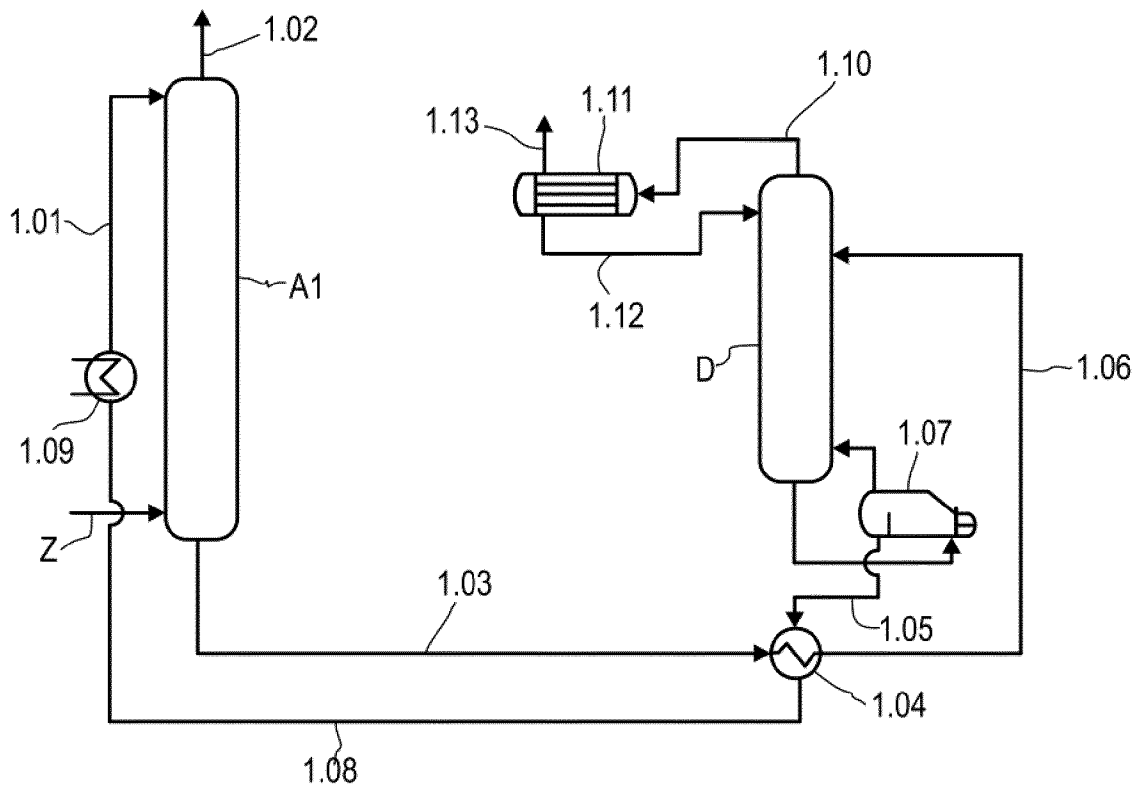


Fig. 1