

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510097840.5

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100525883C

[22] 申请日 2005.8.30

[21] 申请号 200510097840.5

[30] 优先权

[32] 2004.9.2 [33] DE [31] 102004042418.7

[73] 专利权人 科莱恩产品(德国)有限公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 H·施特赖特贝格尔 O·普菲勒

A·斯坦考维克 A·斯内尔

N·默勒考坡夫 H-D·米勒

[56] 参考文献

DE10217469C1 2003.9.25

DE2601717A1 1977.7.21

US6277345B1 2001.8.21

CN1056259A 1991.11.20

DE19540091A1 1997.4.30

US4405583A 1983.9.20

审查员 武立民

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

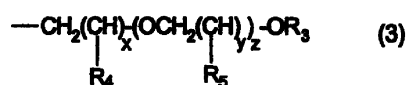
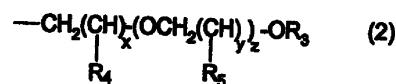
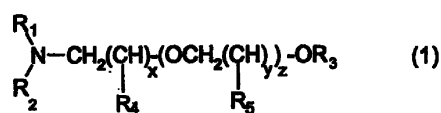
权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

纯化气体的方法

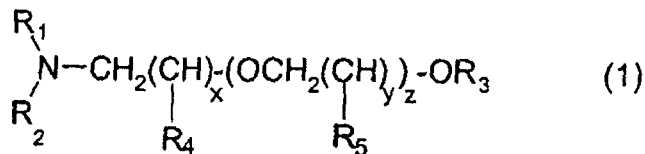
[57] 摘要

本发明涉及一种吸收液体用于纯化气体的用途,所述气体源自气态酸性污染物,其中所述吸收液体包含如下物质:A)0.1-100重量%一种或多种通式1的胺,其中R₁是H、C₁-C₆烷基、具有6-18个碳原子的芳族基团或通式2的基团,R₂是H、C₁-C₆烷基、具有6-18个碳原子的芳族基团或通式3的基团,R₃是C₁-C₆烷基或具有6-18个碳原子的芳族基团,R₄是H或CH₃,R₅是H或CH₃,x是0-3的数,y是0-3的数,z是1-30的整数,以及非必要的B)0-99.9重量%水,和/或C)0-99.9重量%任意的溶剂。



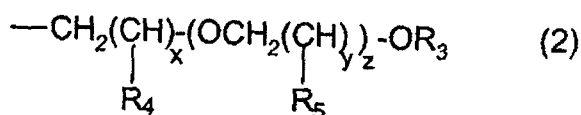
1. 一种吸收液体用于纯化气体的用途, 所述气体源自气态酸性污染物, 其中所述吸收液体包含如下物质:

A) 0.1-100 重量% 一种或多种通式 1 的胺

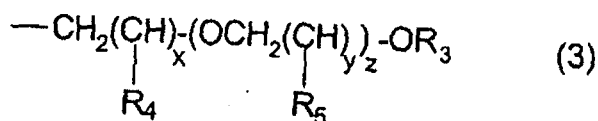


其中

R_1 是 H、 $C_1 - C_6$ 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团、或通式 2 的基团



R_2 是 H、 $C_1 - C_6$ 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团、或通式 3 的基团



R_3 是 $C_1 - C_6$ 烷基或具有 6-18 个碳原子的芳族基团,

R_4 是 H 或 CH_3 ,

R_5 是 H 或 CH_3 ,

x 是 0-3 的数,

y 是 0-3 的数,

z 是 1-30 的整数,

以及

B) 0-99.9 重量% 水,

和/或

C) 0-99.9 重量% 任意的溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中组分 A、B 和 C 的总量为 100 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 R_1 是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OR}_3$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 R_2 是 H。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 R_3 是甲基。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 x 是 1。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 y 是 1。

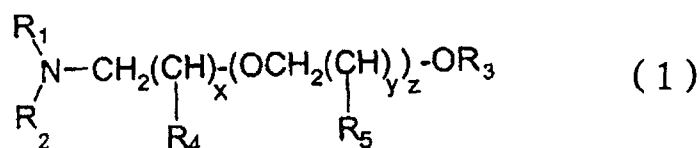
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 其中 z 是 1-4 的整数。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途, 用于洗涤合成气体。

10. 一种在 1-110 巴的压力和 0-100°C 的温度下纯化气体的方法, 其中使用如权利要求 1-9 中任一项中所定义的吸收液体。

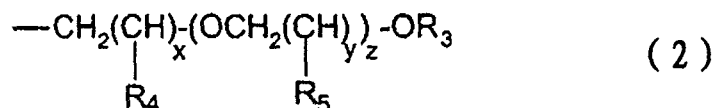
11. 一种组合物, 其含有

A) 0.1-100 重量% 一种或多种如下通式 1 的胺

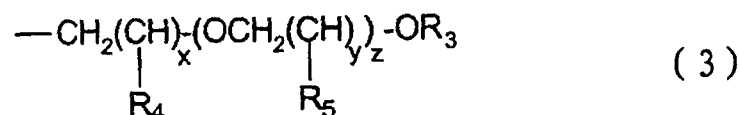


其中

R_1 是 H、 C_1-C_6 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团、或通式 2 的基团



R_2 是 H、 C_1-C_6 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团、或通式 3 的基团



R_3 是 $C_1 - C_6$ 烷基或具有 6-18 个碳原子的芳族基团,

R_4 是 H 或 CH_3 ,

R_5 是 H 或 CH_3 ,

x 是 0-3 的数,

y 是 0-3 的数,

z 是 1-30 的整数,

以及

B) 0.0-99.9 重量%水,

和

C) 0.0-99.9 重量%任意的溶剂。

纯化气体的方法

技术领域

本发明涉及聚烷撑二醇醚胺用作吸收液体的主要成分或次要成分的用途，所述吸收液体用于从任意来源的气体混合物（简称为粗气体）中去除污染性组分。

背景技术

在能源技术中和在化学工业中，使用各种各样来源的气体混合物，例如天然气或合成气体，用于产生加热气体，和用于生产化学产品。其中存在的成酸污染物，例如 CO_2 、 HCl 、 HCN 、 H_2S 、 SO_2 、 COS 、 CS_2 、低级硫醇和硫醚，部分是有毒的和在环境方面是有害的，或它们由于固体沉淀或催化剂中毒而妨碍生产运行。它们因此必须从粗气体中分离除去。装置操作人员受法律要求，应遵守官方规定，所述规定限制硫排放和其它有毒成分释放，并且目前降低二氧化碳排放也越来越受到重视。

最普遍的纯化方法是基于吸收，其中利用污染性组分在某种液体（洗涤剂）中良好的溶解性用于洗涤除去，而难溶性有用气体保留在气流中。吸收工艺在工业上在涤气器中进行。其原则上的结构通过由再生而重新使用洗涤剂而由如下方式确定：该洗涤剂被以一定方式引入循环，使得待洗涤除去的气体在真正的吸收塔中加载，并且溶解的气体在解吸塔中排除。解吸作用是基于随着温度的升高溶解度的降低，或如果随着由卸压（Druckentspannung）或汽提引起的分压降低而仅部分发生化学转化。在现有技术中，用于除去这样的污染物的方法详细描述于，例如 A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld: “Gas Purification(气体纯化)”，第4版，Gulf Publishing Co., Houston/Texas（1985）和 S. A. Newman（编者）：“Acid and Sour Gas Treating Processes（酸与酸性气体处理工艺）”，Gulf Publishing Co., Houston/Texas（1997）。

为除去待分离掉的气体，不仅使用物理洗涤方法，还使用化学洗涤

方法，以及混杂方法。这种划分是根据应用所基于的物理化学原理。吸收是基于这样的事实：由液体和气体混合物组成的体系的组分趋向于在两相中都分布，这对应于热力学平衡状态。

在物理吸收方法的情况下，由于不同的特定的分子间物理相互作用，单独的气体组分优先从气体混合物中洗涤除去。物理溶解性的特征是，随着压力或分压的升高，在对于每种单一的气体保持恒定的温度下，发生一种特定的、接近均匀的溶解量增加。吸收组分的溶解度随着温度而降低。

作为物理作用吸收剂，在已知方法中，特别使用例如低温甲醇、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙基酯、1,3-二甲基亚丙基脒和聚乙二醇二烷基醚。另外，在EP-B-0 033 401以及EP-A-0 124 835中，描述了使用N-烷基化的二胺的方法。DE 195 48 009 A1描述了基于低聚二胺的物理作用洗涤剂。

在化学吸收过程中，溶解的气体根据质量作用定律部分地至几乎完全地与溶剂或与溶剂混合物的一种组分反应，并且其转化为一种或多种难挥发性物质，该物质保留在液相中。化学吸收过程的最经常的应用是在成酸气体在水中的溶解方面，向该水中添加有碱性添加物，用于有效增加弱酸反应性电解质的解离。这种溶解过程基于这样的事实：电解质，即溶解的酸性气体和添加的碱性添加物部分地至几乎完全地解离成离子，在此所述离子与水具有一种很强的相互作用，使得它们不能离开液相。作为添加物，在已知方法中特别使用例如钾碱(K_2CO_3)，链烷醇胺，例如单、二或三乙醇胺、甲基二乙醇胺和二异丙醇胺，或氢氧化钠。在这些洗涤溶液中的碱含量按常规为15-60重量%。

包含叔链烷醇胺的含水溶剂形成向结合或杂化吸收剂的过渡，其中碱性溶剂的物理溶解度部分通过与物理溶剂的混合而增加，在此同时化学部分降低，例如在水、二乙醇胺与甲醇的混合物(Amisol®)中。杂化吸收剂的主要特征是在较低分压范围内溶解度较高增加，并然后随着分压的增加溶解度显著增加。例如，由于在杂化洗涤剂中存在纯物理作用吸收剂组分，所以有机硫化化合物也可以被洗涤除去，这在使用纯化学

吸收作用时只是在有限条件下是可能的。

溶解度特征决定了各种洗涤方法的应用领域。

物理洗涤在高工艺压力和高浓度的待分离除去的气体组分的条件下使用。洗涤剂可以通过降低分压，例如通过卸压或汽提，或通过加热而进行再生。通过物理吸收途径，不追求经洗涤气流的高纯度，因为满足此要求会投入用于通过解吸而再生洗涤剂的高成本。为了精细纯化，可以随后在不变的操作压力下进行化学洗涤。

化学洗涤在低工艺压力下或在低浓度下使用。化学洗涤中的纯化度高于在物理洗涤中。为再生加载的洗涤剂，可以只使用通过“熬煮掉”溶解在弱碱中的弱酸性气体（ CO_2 、 H_2S 、硫醇）而解吸。在较强碱，或较强的碱反应性气体（ SO_2 ）的情况下，超出了对于离子浓度的溶解度极限并且排出正在沉淀出的盐。饱和的洗涤剂通过将其引入待输入的未加载的洗涤剂物流而再循环至吸收过程，所述洗涤剂物流弥补了由于结晶水和排出过程而损失的水，以及消耗的活性化学组分。

在混杂洗涤中，结合了物理和化学洗涤的优点，使得也可以通过由卸压或汽提降低分压而进行解吸；用于精细纯化的第二步骤是不必要的。可以提及的进一步优点是：由于纯物理作用吸收剂组分的存在，有机硫化物也可以被洗涤除去，这是用纯化学吸收只在有限条件下是可能的，并且在解吸过程中产生的水蒸汽的数量低于在化学吸收中。结果，在设备和能源方面的支出在采用混杂洗涤时是更少的。

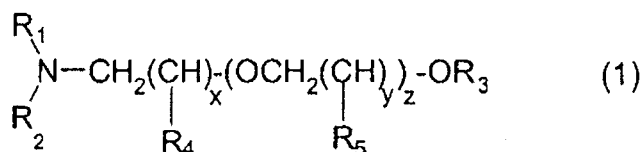
从此构思出发，本发明的目的是寻求合适的洗涤液体，其在纯物质状态下具有对于酸性气体的良好的物理溶解性并且其在水中的溶液中显示足够的化学溶解性，使得洗涤液体在一定混合范围内的所得有效溶解度高于在常规结合的溶剂混合物中，并且确保溶解度在大的分压范围内的足够增加。同时，洗涤剂必须在经济和节约的最佳溶液意义上满足工艺需要的要求 - 与其它气体组分相比，待洗涤除去的组分的高比（spezifische）溶解度和高选择性；低蒸汽压，容易的再生能力，对于所有粗气体组分和对于氧气的化学耐性，热稳定性，低采购成本，持续可利用性。本发明的一个目的是开发一种洗涤剂，其基本上满足上述

要求并且其由于使用较小的设备和由于较低的能源支出而适合于降低资金和操作成本。

发明内容

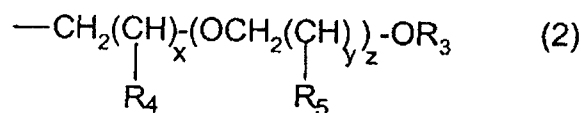
本发明提供一种吸收液体用于纯化源自气态酸性污染物的气体的用途，其中所述吸收液体包含

A) 0.1-100 重量% 一种或多种通式 1 的胺

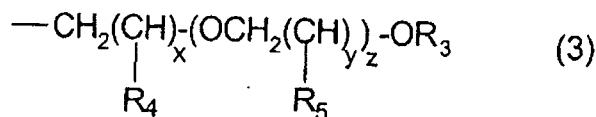


其中

R_1 是 H、 $C_1 - C_6$ 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团或通式 2 的基团



R_2 是 H、 $C_1 - C_6$ 烷基、具有 6-18 个碳原子的芳族基团或通式 3 的基团



R_3 是 $C_1 - C_6$ 烷基或具有 6-18 个碳原子的芳族基团，

R_4 是 H 或 CH_3 ，

R_5 是 H 或 CH_3 ，

x 是 0-3 的数，

y 是 0-3 的数，

z 是 1-30 的整数，

以及非必要的

B) 0-99.9 重量 % 水,

和/或

C) 0-99.9 重量 % 任意的溶剂。

该吸收液体包含一种或多种聚烷撑二醇胺。在本发明的一个优选的实施方案中, R_1 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OR}_3$ 。在本发明的进一步优选的实施方案中, R_2 是 H。在本发明的进一步优选的实施方案中, R_3 是甲基。在本发明的进一步优选实施方案中, x 是 1。在本发明的进一步优选的实施方案中, y 是 1。在本发明的进一步优选的实施方案中, z 是 1-4 的数。本发明的吸收液体不仅可以作为单独的组分使用, 而且可以任意混合比例的混合物形式使用。

在本发明的进一步优选的实施方案中, 本发明的聚烷撑二醇醚胺与溶剂一起使用。作为溶剂, 优选在其中组分 A 溶解至少 0.1 重量 % 的那些, 其不与组分 A 发生化学反应并且具有在分压为 1 巴和 20°C 下 CO_2 的 CO_2 溶解度为至少 $1.0\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 溶剂。

这种类型的溶剂例如有醇, 特别优选甲醇; 吡咯烷酮, 特别优选 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-丙基吡咯烷酮和其它在氮上具有 C_1-C_{12} 烷基的吡咯烷酮; 碳酸亚丙基酯; 1,3-二甲基亚丙基脲; N-甲酰基吗啉; 硫杂环, 特别优选环丁砜; 具有至少一个 C_1-C_6 烷基和至少一个 C_1-C_6 链烷醇基团的链烷醇胺, 特别优选 N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺; 具有至少一个 C_1-C_6 链烷醇基团的胺, 特别优选单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺; 羟基氨基乙基醚、单和二甘醇胺; 在氮原子和烯丙基和/或羟烷基之间具有烷基的二胺, 特别优选 N,N',N'- (三甲基) -N- (2-羟乙基) 乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺; 或聚乙二醇二烷基醚。在本发明的进一步优选的实施方案中, 通式 1 的胺的含量是 5-99 重量 %, 特别是 75-98 重量 %。在混杂洗涤中存在的水优选的存在量最高至 15 重量 %, 特别是为 1-12 重量 %, 特别是 2-10 重量 %。溶剂的含量优选是 1-95 重量 %, 特别是 2-25 重量 %。

在进一步优选的实施方案中，组分 A 和 C 的总量为 100 重量%。在进一步优选的实施方案中，组分 A、B 和 C 的总量是 100 重量%。

待纯化的气体可以是任意气体，其包含相应的污染物并且其自身不与吸收液体反应。此吸收液体特别适合用于纯化合成气体。由本发明用途待除去的污染物是成酸性的和是气态或蒸汽态的。这些特别是 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 或具有 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 碳基团的低级硫醇。

气体洗涤可以在不加压条件下，或在 1-110 巴，优选最高至 70 巴的压力下进行。吸收温度可以是 $0-100^\circ\text{C}$ ，优选 $10-40^\circ\text{C}$ 。在粗气体中存在的水蒸汽同样在使用本发明吸收液体的洗涤中一同除去，使得先前对粗气体脱水的过程是不必的。水蒸汽的解吸必须相应地在再生阶段进行。如在物理洗涤中常见的一样，本发明的加载的吸收液体应包含尽可能少的水，优选在 $0-15\text{mol}\%$ ，因为气体的溶解度随着水含量的增加而降低。为使用水解促进剂水解 COS 和 CS_2 ，至少 $0.5\text{mol}\%$ 的水含量是必要的。

本发明进一步提供一种纯化气体的方法，其通过使气体与本发明的吸收液体在温度为 $0-100^\circ\text{C}$ 和压力为 1-110 巴下接触而进行。

具体实施方式

实施例

本发明吸收液体的效力在下文基于在中试装置上进行的实验而描述。

在本发明溶剂中通过实验测定的 CO_2 的溶解度值显示该溶剂具有非常好的溶解能力，如与聚乙二醇二甲基醚的比较显示：在聚乙二醇二甲基醚（摩尔质量约为 250g/mol ，商品名为[®]Genosorb 1753）中在 20°C 下， $3.42\text{Nm}^3_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{溶剂}} \cdot \text{巴}^{-1}_{\text{CO}_2}$ ，在本发明溶剂中在 20°C 下， $15.2\text{Nm}^3_{\text{CO}_2} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{溶剂}} \cdot \text{巴}^{-1}_{\text{CO}_2}$ 。

基于在本发明无水溶剂中和在其 $7\text{mol}\%$ 或 50 重量%浓度的水溶液中的 CO_2 溶解度测量，可以估计到溶剂混合物的混杂溶解度行为是在 $45-60\text{mol}\%$ ，或 92-95 重量%胺含量下。

CO₂ 吸收实验:

将在气化装置中产生的粗合成气体（简称粗气体）在 50 巴压力和约为 30℃ 的温度下通向吸收塔底部。

粗气体具有如下组成:

CO₂ 体积 % 35.5

H₂ 体积 % 56.5

CO 体积 % 8.0

采用保持恒定的边界条件进行三个实验，这些实验使用不同的吸收剂在不同的时间点进行。这些实验的目的是表明，当使用本发明吸收液体时，可以与现有技术相比降低其循环量。

实验 1（对比例）

使用聚乙二醇二甲基醚（缩写为：PEGDME），其摩尔质量为约 250（商品名[®]Genosorb 1753）。

实验 2（本发明实施例）

类似于实验 1，使用双（甲基二甘醇醚）胺 - 水混合物，其具有 85 重量 % 胺和 15 重量 % 水。

实验 3（本发明实施例）

类似于实验 1，使用双（甲基二甘醇醚）胺。

作为保持恒定的边界条件，确定如下参数:

1. 粗气体量
2. 粗气体组成
3. 在纯气体中的 CO₂ 含量
4. 粗气体在吸收塔入口处的温度（32℃）
5. 再生溶剂在吸收塔流入口处的温度（17℃）
6. 热法再生的汽提蒸汽比例

作为各实验布置的目标参数，测定吸收液体的循环。

实验结果：

下面的数字是基于这样的统计数据，其在每种情况下在相对长时间的实验布置（至少 8 小时）期间从联机测量值计算：

		实验 1	实验 2	实验 3
粗气体	Nm ³ /h	1000	1000	1000
在粗气体中的 CO ₂	体积 %	35.5	35.5	35.5
在纯气体中的 CO ₂	体积 %	<1	<1	<1
溶剂量	m ³ /h	60.3	34.6	27.1

本发明的吸收液体在这些条件下允许液体量降低 42 %（实验 2）或 55 %（实验 3）。

H₂S 吸收实验：

将在气化装置中产生的粗气体在 24 巴压力和约 30℃ 的温度下通向吸收塔底部。

粗气体具有如下组成：

H ₂ S	体积 ppm	480
CO ₂	体积 %	20.7
CH ₄	体积 %	5.6
H ₂	体积 %	40.7
CO	体积 %	33.0

H₂S 含量可通过计量站设定。

使用保持恒定的边界条件进行三个实验，这些实验使用不同的吸收剂在不同的时间点进行。

实验 4（对比例）

使用聚乙二醇二甲基醚（缩写为：PEGDME），其摩尔质量为约 250

(商品名[®]Genosorb 1753)。

实验 5 (本发明实施例)

类似于实验 4, 使用双(甲基二甘醇醚)胺-水混合物, 其具有 85 重量%胺和 15 重量%水。

实验 6 (本发明实施例)

类似于实验 4, 使用双(甲基二甘醇醚)胺。

实验结果:

下面的数字是基于这样的统计数据, 其在每种情况下在相对长时间的实验布置(至少 8 小时)期间从联机测量值计算:

		实验 4	实验 5	实验 6
粗气体	Nm ³ /h	370	370	370
在粗气体中的 H ₂ S	体积 ppm	480	480	480
在纯气体中的 H ₂ S	体积 ppm	<10	<10	<10
溶剂量	m ³ /h	4.4	3.4	2.8

本发明的吸收液体在这些条件下允许液体量降低 23%(实验 5)或 36%(实验 6)。