



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108136316 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680056215.2

P·德格尔曼

(22)申请日 2016.09.28

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30)优先权数据

11247

15187389.0 2015.09.29 EP

代理人 张双双 刘金辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.03.27

B01D 53/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/073025 2016.09.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/055304 DE 2017.04.06

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 G·福尔贝格 R·诺茨

T·因格拉姆 G·西德尔

T·卡茨 C·格鲁南格

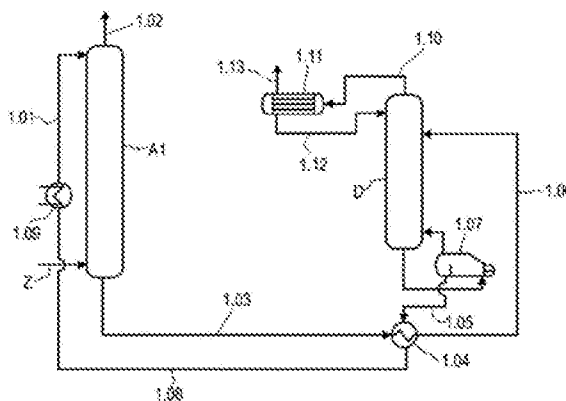
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

用于选择性移除硫化氢的吸收剂

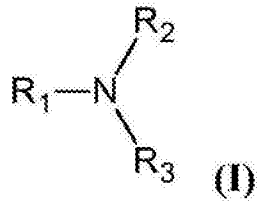
(57)摘要

本发明涉及一种用于由流体料流选择性移除硫化氢的吸收剂,所述吸收剂含有包含如下组分的水溶液:a)叔胺;b)胺pH促进剂,其选自说明书中所提及的化合物;其中b)与a)的摩尔比为0.05-1.0;和c)使得在120℃下测得的水溶液的pH值为7.9至小于8.8的量的具有小于6的pKa值的酸。此外,本发明还涉及一种用于由流体料流中移除酸气体的方法,其中使流体料流与所述吸收剂接触。所述吸收剂特征在于低再生能量。



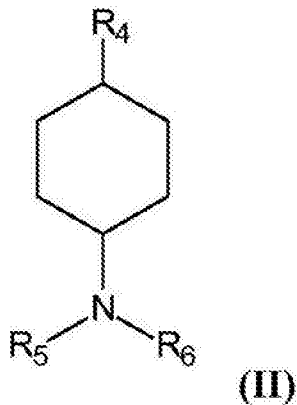
1. 一种由流体料流选择性移除硫化氢的吸收剂, 包含含有如下组分的水溶液:

a) 通式 (I) 的叔胺

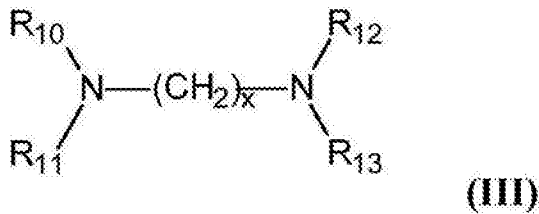


其中R₁为C₂₋₄羟烷基且R₂和R₃各自独立地选自C₁₋₃烷基和C₂₋₄羟烷基;

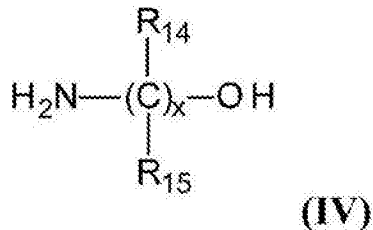
b) 胺pH促进剂, 所述胺pH促进剂选自通式 (II) 化合物、通式 (III) 化合物、通式 (IV) 化合物和通式 (V) 化合物,



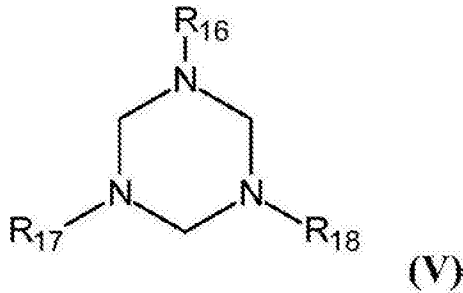
其中R₄选自氢; OR₇, 其中R₇选自氢和C₁₋₄烷基; 和NR₈R₉, 其中R₈和R₉各自独立地选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基, 或R₈为氢和R₉选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基; R₅和R₆各自独立地选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基, 或R₅为氢和R₆选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基;



其中R₁₀、R₁₁、R₁₂和R₁₃各自独立地选自C₁₋₅烷基、C₁₋₅氨基烷基、C₂₋₅羟烷基和(二C₁₋₄烷基氨基)C₁₋₅烷基; 和x为2-4的整数;



其中R₁₄和R₁₅各自独立地选自氢、C₁₋₄烷基和C₁₋₄羟烷基, 条件为直接键于氮原子的碳原子上的基团R₁₄和R₁₅为C₁₋₄烷基或C₁₋₄羟烷基; 和x为2-4的整数;



其中R₁₆、R₁₇和R₁₈各自独立地选自C₁₋₅烷基、C₁₋₅氨基烷基、C₂₋₅羟烷基和(二C₁₋₄烷基氨基)C₁₋₅烷基；

其中b)与a)的摩尔比为0.05-1.0；和

c)使得在120℃下测得的水溶液的pH为7.9至小于8.8的量的具有小于6的pK_A的酸。

2.根据权利要求1的吸收剂,其中所述胺pH促进剂选自通式(II)化合物、通式(III)化合物和通式(V)化合物。

3.根据权利要求1或2的吸收剂,其中所述胺pH促进剂选自通式(II)化合物和通式(III)化合物。

4.根据前述权利要求中任一项的吸收剂,其中水溶液中的a)和b)的总浓度为10-60重量%。

5.根据前述权利要求中任一项的吸收剂,其中叔胺a)为甲基二乙醇胺。

6.根据前述权利要求中任一项的吸收剂,其中b)与a)的摩尔比为0.1-0.9。

7.根据前述权利要求中任一项的吸收剂,其中酸选自pK_A小于5的酸。

8.根据前述权利要求中任一项的吸收剂,其中酸为无机酸。

9.一种由流体料流移除酸性气体的方法,其中使流体料流与根据前述权利要求中任一项的吸收剂接触。

10.根据权利要求9的方法,其中所述流体料流包含烃。

11.根据权利要求9或10的方法,其中在所述流体料流中存在至少0.1巴的硫化氢分压和至少0.2巴的二氧化碳分压。

12.根据权利要求9-11中任一项的方法,其中所述流体料流具有至少3.0巴的总压。

13.根据权利要求9-12中任一项的方法,其中负载的吸收剂通过如下再生:

a)加热,

b)减压,

c)用惰性流体汽提,

或这些措施中两种或所有的组合。

用于选择性移除硫化氢的吸收剂

[0001] 本发明涉及用于由流体料流移除酸性气体中,尤其是在选择性移除硫化氢中的吸收剂,和一种用于由流体料流移除酸性气体,尤其是用于相对于二氧化碳选择性移除硫化氢的方法。

[0002] 由于各种原因,由流体料流如天然气、炼油厂气或合成气中移除酸气体如 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 或硫醇是重要的。由于硫化物在天然气通常夹带的水中形成具有腐蚀作用的酸,因此天然气中的硫化物含量必须通过合适处理措施直接在天然气源处降低。因此,对于天然气在管道中的运输或在天然气液化厂(LNG=液化天然气)中的进一步加工,必须遵守给定的含硫杂质限值。此外,即使在低浓度下,许多硫化物也具有恶臭味和毒性。

[0003] 除了其他物质,必须将二氧化碳从天然气中移除,因为在用作管道气或销售气体的情况下高浓度的 CO_2 会降低气体的热值。此外,与水分一起通常夹带在流体料流中的 CO_2 可能导致管道和阀门的腐蚀。相反,过低的 CO_2 浓度同样是不希望的,因为气体的热值可能因此太高。通常,管道气或销售气体的 CO_2 浓度为1.5-3.5体积%。

[0004] 通过使用无机或有机碱的水溶液的洗涤操作来移除酸气体。当酸气体溶解在吸收剂中时,与碱形成离子。吸收介质可以通过减压至较低压力和/或通过汽提而再生,在该情况下,离子物质又反应并形成酸气体和/或借助蒸汽汽提出来。再生过程后,吸收剂可以重复使用。

[0005] 其中所有酸性气体,尤其是 CO_2 和 H_2S 几乎基本上移除的方法称为“全部吸收”。相反,在特定情况下,可能需要相对于 CO_2 优先吸收 H_2S ,例如为了获得下游Claus设备的热值优化的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 之比。在这种情况下,提及“选择性洗涤”。不利的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比可能会由于 COS/CS_2 的形成和Claus催化剂的焦化或由于过低热值而降低Claus设备的性能和效率。

[0006] 高空间位阻的仲胺如2-(2-叔丁基氨基乙氧基)乙醇和叔胺如甲基二乙醇胺(MDEA)显示出相对于 CO_2 的 H_2S 的动力学选择性。这些胺不直接与 CO_2 反应;而是 CO_2 与胺以及与水以慢速反应反应而生成碳酸氢盐-相反, H_2S 立即在胺水溶液中反应。该类胺因此尤其适用于由包含 CO_2 和 H_2S 的气体混合物中选择性移除 H_2S 。

[0007] 在具有低酸气体分压的流体料流的情况下(例如在尾气中),或者在酸气体富集(AGE)的情况下(例如对于Claus工艺之前的 H_2S 富集),通常采用硫化氢的选择性移除。

[0008] 例如US 4,471,138显示出高空间位阻的仲胺如2-(2-叔丁基氨基乙氧基)乙醇,甚至是与其他胺如甲基二乙醇胺的组合具有比甲基二乙醇胺高得多的 H_2S 选择性。该效果尤其由Lu等在Separation and Purification Technology,2006,52,209-217中证实。EP 0 084 943公开了高空间位阻的链烷醇仲胺和链烷醇叔胺在用于由气体料流相对于二氧化碳选择性移除硫化氢的吸收溶液中的用途。

[0009] EP 134 948描述了包含碱性物质和具有6或更小的 pK_A 的酸的吸收剂。优选的酸为磷酸、甲酸或盐酸。尤其是据说酸的添加使得包含 H_2S 的酸性气体的汽提更有效。

[0010] US 4,618,481公开了使用包含高空间位阻的胺和胺盐的吸收溶液由流体料流移除硫化氢。US 4,892,674公开了使用包含胺和高空间位阻的氨基盐和/或空间位阻的氨基酸的吸收溶液由流体料流移除硫化氢。参考图3,该文献的一个教导为MDEA的 H_2S 选择性可

以通过加入2-(2-叔丁基氨基乙氧基)乙醇硫酸酯而提高。

[0011] Mandal等(*Separation and Purification Technology*, 2004, 35, 191-202)描述了使用包含2-氨基-2-甲基丙醇(2-AMP)或MDEA的吸收剂由含氮流体选择性移除H₂S。发现MDEA具有比2-AMP更高的H₂S选择性。

[0012] 在用于管道气的天然气处理的情况下,也可能需要相对于CO₂选择性移除H₂S。天然气处理中的吸收步骤通常在约20-130巴(绝对)的高压下进行。例如与尾气处理或煤气化相比,通常存在明显更高的酸气体分压,即例如对H₂S而言为至少0.2巴,且对于CO₂而言为至少1巴。

[0013] 该压力范围内的一个应用实例公开于US 4,101,633中,其中描述了一种用于由气体混合物移除二氧化碳的方法。使用包含至少50%的空间位阻链烷醇胺和至少10%叔氨基醇的吸收剂。US 4,094,957公开了在该压力范围内的一个应用实例,其中描述了一种用于由气体混合物移除二氧化碳的方法。使用包含碱性碱金属盐或氢氧化物、至少一种空间位阻胺和C₄₋₈氨基酸的吸收剂。

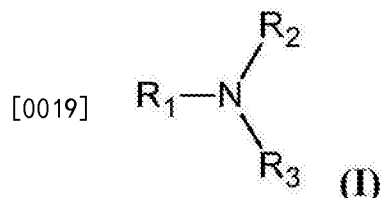
[0014] 在许多情况下,天然气处理的目标是同时移除H₂S和CO₂,其中必须遵守给定的H₂S限值,但不必完全移除CO₂。管道气的典型规格要求酸气体移除至1.5-3.5体积%的CO₂和小于4ppmv的H₂S。在这些情况下,最高的H₂S选择性是不希望的。

[0015] US 2013/0243676描述了一种用包含高空间位阻的叔醚胺三甘醇或其衍生物和液体胺的吸收剂由气体混合物吸收H₂S和CO₂的方法。

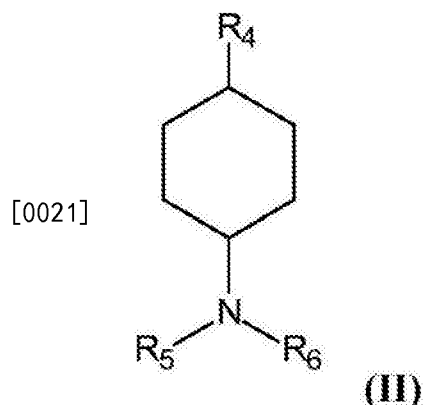
[0016] 本发明的目的是提供一种移除硫化氢和二氧化碳的吸收剂和方法,其中吸收剂的再生能量最小。

[0017] 该目的通过用于由流体料流选择性移除硫化氢的包含含有如下组分的水溶液的吸收剂实现:

[0018] a) 通式(I)的叔胺



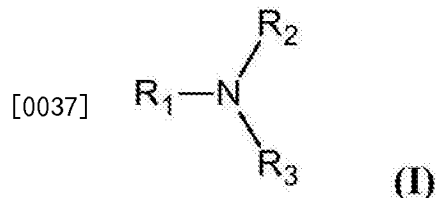
[0020] 其中R₁为C₂₋₄羟烷基且R₂和R₃各自独立地选自C₁₋₃烷基和C₂₋₄羟烷基;b) 胺pH促进剂,所述胺pH促进剂选自通式(II)化合物、通式(III)化合物、通式(IV)化合物和通式(V)化合物,



8.8,更优选8.0至小于8.5,最优选8.0至小于8.2的量的具有小于6的pK_A的酸c)。

[0035] 发现吸收剂经受在该组合物的如上定义的限制内的稳定性限制。比所指定的b)与a)的摩尔比高的量或更大的b)与a)的摩尔比导致稳定性降低和吸收剂在升高的温度下的加速分解。

[0036] 本发明吸收剂包含作为组分a)的至少一种式(I)的叔胺:

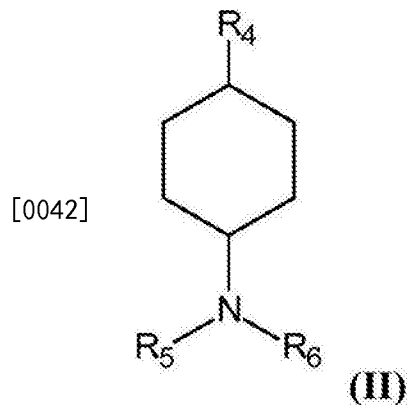


[0038] 其中R₁为C₂₋₄羟烷基且R₂和R₃各自独立地选自C₁₋₃烷基和C₂₋₄羟烷基。“叔胺”应理解为意指具有至少一个叔氨基的化合物。叔胺优选仅包含叔氨基,这意指其除了至少一个叔氨基,不含任何伯氨基或仲氨基。叔胺优选为单胺。叔胺优选不具有任何酸性基团,例如尤其是磷酸、磺酸和/或羧酸基团。

[0039] 合适的胺a)尤其包括链烷醇叔胺如双(2-羟乙基)甲胺(甲基二乙醇胺,MDEA)、三(2-羟乙基)胺(三乙醇胺,TEA)、三丁醇胺、2-二乙基氨基乙醇(二乙基乙醇胺,DEEA)、2-二甲氨基乙醇(二甲基乙醇胺,DMEA)、3-二甲氨基-1-丙醇(N,N-二甲基丙醇胺)、3-二乙基氨基-1-丙醇、2-二异丙基氨基乙醇(DIEA)、N,N-双(2-羟丙基)甲胺(甲基二异丙醇胺,MDIPA);及其混合物。

[0040] 特别优选甲基二乙醇胺(MDEA)。

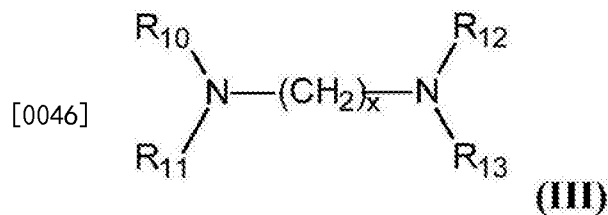
[0041] 胺pH促进剂b)选自通式(II)化合物,



[0043] 其中R₄选自氢;OR₇,其中R₇选自氢和C₁₋₄烷基;和NR₈R₉,其中R₈和R₉各自独立地选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基,或R₈为氢和R₉选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基;R₅和R₆各自独立地选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基,或R₅为氢和R₆选自C₁₋₅烷基和C₂₋₅羟烷基。

[0044] 通式(II)化合物例如为环己基-N,N-二甲基胺和1,4-双(二甲氨基)环己烷;

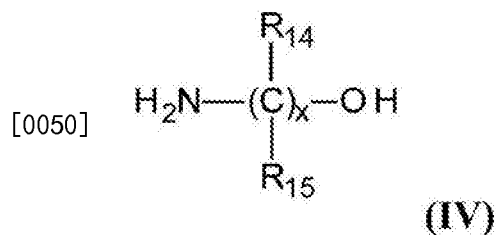
[0045] 通式(III)化合物



[0047] 其中R₁₀、R₁₁、R₁₂和R₁₃各自独立地选自C₁₋₅烷基、C₁₋₅氨基烷基、C₂₋₅羟烷基和(二C₁₋₄烷基氨基)C₁₋₅烷基;和x为2-4的整数。

[0048] 通式(III)化合物例如为羟乙基双(二甲氨基丙基)胺;

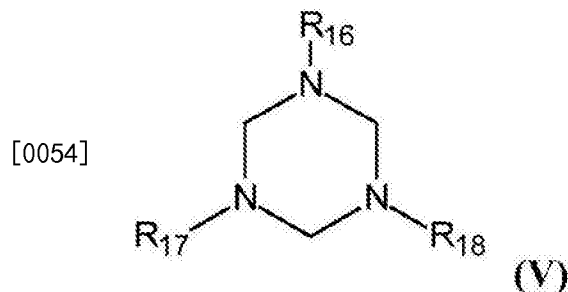
[0049] 通式(IV)化合物,



[0051] 其中R₁₄和R₁₅各自独立地选自氢、C₁₋₄烷基和C₁₋₄羟烷基,条件为直接键于氮原子的碳原子上的基团R₁₄和R₁₅为C₁₋₄烷基或C₁₋₄羟烷基;和x为2-4的整数。

[0052] 通式(IV)化合物例如为2-氨基-2-甲基丙醇(2-AMP);和

[0053] 通式(V)化合物:



[0055] 其中R₁₆、R₁₇和R₁₈各自独立地选自C₁₋₅烷基、C₁₋₅氨基烷基、C₂₋₅羟烷基和(二C₁₋₄烷基氨基)C₁₋₅烷基。

[0056] 通式(V)化合物例如为N,N,N',N',N'',N''-六甲基-1,3,5-三嗪-1,3,5(2H,4H,6H)-三丙胺。

[0057] 优选pH促进剂b)选自通式(II)化合物、通式(III)化合物和通式(V)化合物,更优选通式(II)化合物和通式(III)化合物。最优选地,pH促进剂b)选自式(II)化合物,尤其是仅具有叔氨基的化合物,例如环己基-N,N-二甲基胺和1,4-双(二甲氨基)环己烷。最优选环己基-N,N-二甲基铵。

[0058] 在120°C下测得的pH促进剂的pK_A与50°C下测得的pH促进剂的pK_A之差ΔpK_A(120-50°C)优选为至少1.50。在具有超过一个离解阶段的胺的情况下,该条件认为在至少一个离解阶段具有该ΔpK_A值(120-50°C)时满足。

[0059] 合适地,pK_A值通过借助添加盐酸(第一离解阶段为0.005mol/kg;第二离解阶段为0.015mol/kg;第三离解阶段为0.025mol/kg)测定所考虑的离解阶段的半平衡点的pH在胺浓度为0.01mol/kg的水溶液中在给定温度下测定。测量使用其中液体用氮气保护的恒温封闭夹套容器进行。使用Hamilton PolyLite Plus 120 pH电极,其用pH 7和pH 12缓冲溶液校准。

[0060] ΔpK_A(120-50°C)的值取决于胺pH促进剂的结构。至少一个氨基的空间位阻和/或每个pH促进剂分子存在两个或更多个氮原子有利于高ΔpK_A(120-50°C)值。

[0061] 空间位阻伯氨基应理解为意指存在至少一个直接与氨基的氮原子相邻的叔碳原

子。空间位阻仲氨基应理解为意指存在至少一个直接与氨基的氮原子相邻的仲或叔碳原子。b) 的胺pH促进剂还包含在现有技术中称为高空间位阻的胺且具有大于1.75的空间参数(Taft常数) E_s 的化合物。

[0062] 仲碳原子应理解为意指除了与空间位阻位置的键之外还具有两个碳-碳键的碳原子。叔碳原子应理解为意指除了与空间位阻位置的键之外还具有三个碳-碳键的碳原子。

[0063] 下表给出了示例性胺在50°C和120°C下的 pK_A 值和相应差 ΔpK_A (120-50°C)。

[0064]

胺	离解阶段	pK_A (50°C)	pK_A (120°C)	ΔpK_A (120-50°C)
环己基-N,N-二甲基胺	pK_{A1}	10.01	8.00	1.99
1,4-双(二甲氨基)环己烷	pK_{A1}	9.80	8.17	1.63
	pK_{A2}	8.01	6.67	1.34
羟乙基双(二甲氨基丙基)胺	pK_{A1}	10.14	8.63	1.51
	pK_{A2}	10.13	8.62	1.51
	pK_{A3}	10.12	8.69	1.43
N,N,N',N',N'',N''-六甲基-1,3,5-三嗪-1,3,5(2H,4H,6H)-三丙胺**	pK_{A1}	11.37	9.78	1.59
	pK_{A2}	11.23	9.35	1.88
	pK_{A3}	10.45	7.97	2.48
甲基二乙醇胺(MDEA)*	pK_{A1}	8.12	6.94	1.18

[0065] *对比化合物**仅测定前3个离解阶段

[0066] 本发明吸收剂包含至少一种在20°C下 pK_A 小于6,尤其是小于5的酸。在具有多于一个解离阶段并因此具有多于一个 pK_A 的酸的情况下,当 pK_A 值之一处于所指定范围内时满足该要求。适当地,酸选自质子酸(布朗斯台德酸)。

[0067] 酸选自有机酸和无机酸。合适的有机酸包括例如磷酸、磺酸、羧酸和氨基酸。在具体的实施方案中,酸是多元酸。

[0068] 合适的酸是例如:

[0069] 无机酸如盐酸、硫酸、酰胺基硫酸、磷酸、磷酸的偏酯(例如磷酸单和二烷基酯以及磷酸单和二芳基酯如磷酸十三烷基酯、磷酸二丁基酯、磷酸二苯基酯和磷酸双2-(乙基己基)酯、硼酸;

[0070] 羧酸,例如饱和脂族单羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸、己酸、正庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、新癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、异硬脂酸、花生酸、山萘酸;饱和脂族多羧酸如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸;环脂族单羧酸和多羧酸如环己烷甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、树脂酸、环烷酸;脂族羟基羧酸如乙醇酸、乳酸、扁桃酸、羟基丁酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸;卤代脂族羧酸如三氯乙酸或2-氯丙酸;芳族单羧酸和多羧酸如苯甲酸、水杨酸、没食子酸、位置异构的甲苯甲酸、甲氧基苯甲酸、氯苯甲酸、硝基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸;羧酸工业混合物如支链烷烃羧酸;

[0071] 磺酸如甲基磺酸、丁基磺酸、3-羟丙基磺酸、磺基乙酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、对二

甲苯磺酸、4-十二烷基苯磺酸、1-萘磺酸、二壬基萘磺酸和二壬基萘二磺酸、三氟甲基-或九氟-正丁基磺酸、樟脑磺酸、2-(4-(2-羟乙基)-1-哌嗪基)乙磺酸(HEPES)；

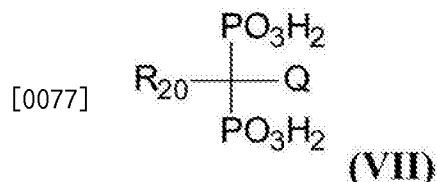
[0072] 有机膦酸，例如式(VI)的膦酸，

[0073] $R_{19}-PO_3H$ (VI)

[0074] 其中 R_{19} 为任选地由至多4个独立选自羧基、甲酰胺基、羟基和氨基的取代基取代的 C_1-C_{18} 烷基。

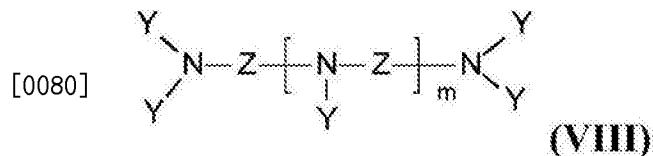
[0075] 这些包括烷基膦酸如甲基膦酸、丙基膦酸、2-甲基丙基膦酸、叔丁基膦酸、正丁基膦酸、2,3-二甲基丁基膦酸、辛基膦酸；羟烷基膦酸如羟甲基膦酸、1-羟乙基膦酸、2-羟乙基膦酸；芳基膦酸如苯基膦酸、甲苯基膦酸、二甲苯基膦酸、氨基烷基膦酸如氨基甲基膦酸、1-氨基乙基膦酸、1-二甲氨基乙基膦酸、2-氨基乙基膦酸、2-(N-甲基氨基)乙基膦酸、3-氨基丙基膦酸、2-氨基丙基膦酸、1-氨基丙基膦酸、1-氨基丙基-2-氯丙基膦酸、2-氨基丁基膦酸、3-氨基丁基膦酸、1-氨基丁基膦酸、4-氨基丁基膦酸、2-氨基戊基膦酸、5-氨基戊基膦酸、2-氨基己基膦酸、5-氨基己基膦酸、2-氨基辛基膦酸、1-氨基辛基膦酸、1-氨基丁基膦酸；酰氨基烷基膦酸如3-羟甲基氨基-3-氧代丙基膦酸；和膦酰基羧酸如2-羟基膦酰基乙酸和2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸；

[0076] 式(VII)的膦酸：



[0078] 其中 R_{20} 为H或 C_1-C_6 烷基，Q为H、OH或 NY_2 ，且Y为H或 $CH_2PO_3H_2$ ，例如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸；

[0079] 式(VIII)的膦酸



[0081] 其中Z为间隔有环烷二基或亚苯基的 C_2-C_6 亚烷基、环烷二基、亚苯基或 C_2-C_6 亚烷基，Y为 $CH_2PO_3H_2$ 且m为0-4，例如亚乙基二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)和双(六亚甲基)三胺五(亚甲基膦酸)；

[0082] 式(IX)的膦酸

[0083] $R_{21}-NY_2$ (IX)

[0084] 其中 R_{21} 为 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_6 羟烷基或Y，且Y为 $CH_2PO_3H_2$ ，例如次氨基三(亚甲基膦酸)和2-羟乙基亚氨基双(亚甲基膦酸)；

[0085] 具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的氨基羧酸，例如

[0086] 具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的 α -氨基酸，例如N，N-二甲基甘氨酸(二甲氨基乙酸)、N，N-二乙基甘氨酸、丙氨酸(2-氨基丙酸)、N-甲基丙氨酸(2-(甲基氨基)丙酸)、N，N-二甲基丙氨酸、N-乙基丙氨酸、2-甲基丙氨酸(2-氨基异丁酸)、亮氨酸(2-氨基-4-甲基戊-1-酸)、N-甲基亮氨酸、N，N-二甲基亮氨酸、异亮氨酸(1-氨基-2-

甲基戊酸)、N-甲基异亮氨酸、N,N-二甲基异亮氨酸、缬氨酸(2-氨基异戊酸)、 α -甲基缬氨酸(2-氨基-2-甲基异戊酸)、N-甲基缬氨酸(2-甲基氨基异戊酸)、N,N-二甲基缬氨酸、脯氨酸(吡咯烷-2-甲酸)、N-甲基脯氨酸、N-甲基丝氨酸、N,N-二甲基丝氨酸、2-(甲基氨基)异丁酸、哌啶-2-甲酸、N-甲基哌啶-2-甲酸,

[0087] 具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的 β -氨基酸,例如3-二甲氨基丙酸、N-甲基亚氨基二丙酸、N-甲基哌啶-3-甲酸,

[0088] 具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的 γ -氨基酸,例如4-二甲氨基丁酸,

[0089] 或具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的氨基羧酸,例如N-甲基哌啶-4-羧酸。

[0090] 在无机酸中,优选磷酸和硫酸。

[0091] 在羧酸中,优选甲酸、乙酸、苯甲酸、琥珀酸和己二酸。

[0092] 在磺酸中,优选甲磺酸、对甲苯磺酸和2-(4-(2-羟乙基)-1-哌嗪基)乙磺酸(HEPES)。

[0093] 在膦酸中,优选2-羟基膦酰基乙酸、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、双(六亚甲基)三胺五(亚甲基膦酸)(HDTMP)和次氨基三(亚甲基膦酸),其中特别优选1-羟基乙烷-1,1-二膦酸。

[0094] 在具有叔氨基或具有至少一个紧邻氨基的仲或叔碳原子的氨基的氨基羧酸中,优选N,N-二甲基甘氨酸和N-甲基丙氨酸。

[0095] 更优选地,酸是无机酸。

[0096] 吸收剂还可以包含添加剂如腐蚀抑制剂、酶等。通常,该类添加剂的量为约0.01-3.0重量%的吸收剂。

[0097] 优选地,吸收剂不包含任何空间无阻的伯胺或空间无阻的仲胺。这种化合物可以充当二氧化碳吸收的强活化剂。因此,可能损失吸收剂的 H_2S 选择性。

[0098] 空间无阻的伯胺应理解为意指具有仅键合有氢原子或者伯或仲碳原子的伯氨基的化合物。空间无阻的仲胺应理解为意指具有仅键合有氢原子或者伯碳原子的仲氨基的化合物。

[0099] 本发明还涉及一种由流体料流中移除酸性气体的方法,其中使流体料流与如上所定义的吸收剂接触。

[0100] 负载的吸收剂通常通过如下方式再生:

[0101] a) 加热,

[0102] b) 减压,

[0103] c) 用惰性流体汽提,

[0104] 或这些措施中两种或所有的组合。

[0105] 本发明方法适用于处理所有种类的流体。流体首先是气体如天然气、合成气、焦炉气、裂化气、煤气化气、循环气、填埋气和燃烧气体,其次是与吸收剂基本不混溶的液体,例如LPG(液化石油气)或NGL(天然气液体)。本发明方法特别适用于处理含烃流体料流。存在的烃为例如脂族烃如 C_1 - C_4 烃(例如甲烷),不饱和烃如乙烯或丙烯,或芳族烃如苯、甲苯或二甲苯。

[0106] 本发明吸收剂或方法适用于移除CO₂和H₂S。除了二氧化碳和硫化氢之外,其他酸性气体可能存在于流体料流中,例如COS和硫醇。此外,还可以移除SO₃、SO₂、CS₂和HCN。

[0107] 本发明方法适用于相对于CO₂选择性移除硫化氢。在本文中,“硫化氢的选择性”应理解为意指以下商的值:

$$[0108] \frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{进料}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{处理}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{进料}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{进料}} - y(\text{CO}_2)_{\text{处理}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{进料}}}}$$

[0109] 其中 $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{进料}}$ 为起始流体中的H₂S的摩尔比例(mol/mol), $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{处理}}$ 为经处理流体中的摩尔比例, $y(\text{CO}_2)_{\text{进料}}$ 为起始流体中的CO₂的摩尔比例,且 $y(\text{CO}_2)_{\text{处理}}$ 为经处理流体中的CO₂的摩尔比例。硫化氢的选择性优选为1-8。

[0110] 在优选的实施方案中,流体料流是包含烃的流体料流,特别是天然气料流。更优选地,流体料流包含大于1.0体积%的烃,甚至更优选大于5.0体积%的烃,最优选大于15体积%的烃。

[0111] 流体料流中的硫化氢分压通常至少为2.5毫巴。在优选的实施方案中,在流体料流中存在至少0.1巴,特别是至少1巴的硫化氢分压,以及至少0.2巴,特别是至少1巴的二氧化碳分压。所述分压基于在吸收步骤中首先与吸收剂接触的流体料流。

[0112] 在优选的实施方案中,在流体料流中存在至少3.0巴,更优选至少5.0巴,甚至更优选至少20巴的总压。在优选实施方案中,在流体料流中存在至多180巴的总压力。总压力基于在吸收步骤中首先与吸收剂接触的流体料流。

[0113] 在本发明方法中,使流体料流在吸收器中在吸收步骤中与吸收剂接触,由此至少部分地洗去二氧化碳和硫化氢。这得到CO₂和H₂S贫化的流体料流以及CO₂和H₂S负载的吸收剂。

[0114] 所用吸收器是用于常规气体洗涤过程的洗涤设备。合适的洗涤设备例如是具有无规填料、具有结构化填料和具有塔板的塔、膜接触器、径向流洗涤器、喷射洗涤器、文丘里洗涤器和旋转喷雾洗涤器,优选具有结构化填料、具有无规填料和具有塔板的塔,更优选具有塔板和具有无规填料的塔。流体料流优选在塔中用吸收剂逆流处理。通常将流体供入塔的下部区域,且将吸收剂供入塔的上部区域。在板式塔中安装有筛板、泡罩板或浮阀塔板,液体在其上流动。具有无规填料的塔可以填充有不同的成形体。通过由成形体引起的表面积的增加来改进传热和传质,所述成形体的尺寸通常为约25-80mm。已知的实例是拉西环(中空圆柱体)、鲍尔环、Hi-flow环、槽鞍形填料等。无规填料可以以有序方式或者无规地(作为床)引入塔中。可能的材料包括玻璃、陶瓷、金属和塑料。结构化填料是有序无规填料的进一步发展。它们具有规整结构。因此,在结构化填料的情况下可以减少气流中的压降。存在各种结构化填料的设计,例如织物填料或片状金属填料。所用材料可以是金属、塑料、玻璃和陶瓷。

[0115] 吸收步骤中的吸收剂温度通常为约30-100℃,且在使用塔时,例如塔顶部的吸收剂温度为30-70℃,塔底部的吸收剂温度为50-100℃。

[0116] 本发明方法可以包括一个或多个,尤其是两个连续的吸收步骤。吸收可以在多个

连续构成步骤中进行,在该情况下,使包含酸性气体组分的粗气体在各构成步骤中与吸收剂的子料流接触。粗气体接触的吸收剂可能已经部分地负载有酸性气体,这意指它可以是例如由下游吸收步骤再循环至第一吸收步骤中的吸收剂,或者是部分再生的吸收剂。关于两阶段吸收的性能,参考出版物EP 0 159 495、EP 0 190 434、EP 0 359 991和W0 00100271。

[0117] 本领域技术人员可以通过改变吸收步骤中的条件,例如更特别地,吸收剂/流体料流之比、吸收器的塔高度、吸收器中促进接触的内件(例如无规填料、塔板或结构化填料)的类型和/或再生吸收剂的残余负载量,而实现以限定选择性高水平移除硫化氢。

[0118] 低吸收剂/流体料流之比导致提高的选择性;较高的吸收剂/流体料流之比导致较低的选择性吸收。由于CO₂比H₂S吸收慢得多,所以在较长的停留时间内比在较短的停留时间内吸收更多的CO₂。因此,较高的塔会导致较低的选择性吸收。具有相对高持液量的塔板或结构化填料同样会导致较低的选择性吸收。在再生中引入的加热能量可用于调整再生吸收剂的残余负载量。再生吸收剂的较低残余负载量导致改进的吸收。

[0119] 该方法优选包括再生步骤,其中使负载有CO₂和H₂S的吸收剂再生。在再生步骤中,CO₂和H₂S以及任选地其他酸性气体组分由负载有CO₂和H₂S的吸收剂中释放以获得再生吸收剂。优选地,随后将再生吸收剂再循环至吸收步骤中。通常,再生步骤包括加热、减压和用惰性流体汽提的措施中的至少一种。

[0120] 再生步骤优选包括例如借助于锅炉、自然循环蒸发器、强制循环蒸发器或强制循环闪蒸器来加热负载有酸性气体组分的吸收剂。吸收的酸气体通过加热溶液获得的蒸汽汽提出来。除了蒸汽之外,也可以使用惰性流体如氮气。解吸器中的绝对压力通常为0.1-3.5巴,优选1.0-2.5巴。温度通常为50-170℃,优选80-130℃,其中温度当然取决于压力。

[0121] 替换地或额外地,再生步骤可以包括减压。这包括使负载吸收剂至少一次由高压(如吸收步骤的传导中存在的)至较低压力的减压。减压可以例如通过节流阀和/或减压涡轮机实现。例如在出版物US 4,537,753和US4,553,984中描述了具有减压阶段的再生。

[0122] 酸性气体组分可以在再生步骤中,例如在减压塔如垂直或水平安装的闪蒸容器或者具有内件的逆流塔中释放。

[0123] 再生塔同样可以是具有无规填料、具有结构化填料或具有塔板的塔。再生塔在底部具有加热器,例如带有循环泵的强制循环蒸发器。在顶部,再生塔具有释放酸气体的出口。夹带的吸收介质蒸气在冷凝器中冷凝并再循环至塔。

[0124] 可串联连接多个减压塔,其中在不同的压力下进行再生。例如,可以在高压(通常在吸收步骤中的酸性气体组分的分压之上约1.5巴)下的初步减压塔中,以及在低压(例如1-2巴绝对压力)下的主减压塔中进行再生。在出版物US 4,537,753、US 4,553,984、EP 0 159 495、EP 0 202 600、EP 0 190 434和EP 0 121 109中描述了具有两个或更多个减压阶段的再生。

[0125] 由于胺组分和酸的含量的最佳匹配,本发明吸收剂对酸性气体具有高负载容量,这也容易再次解吸。以这种方式,可显著减少本发明方法中的能量消耗和溶剂循环。

[0126] 对于吸收剂再生中的最小能量需求,有利的是吸收温度下的pH与解吸温度下的pH值之间存在最大差,因为这有利于酸气体由吸收剂分离。

[0127] 通过附图和以下实施例详细说明本发明。

[0128] 图1是适用于进行本发明方法的装置的示意图。

[0129] 根据图1,使经适当预处理的包含硫化氢和二氧化碳的气体经由入口Z在吸收器A1中与经由吸收剂管线1.01供入的再生吸收剂逆流接触。吸收剂通过吸收由气体中移除硫化氢和二氧化碳;这经由废气管线1.02提供了贫硫化氢和二氧化碳的清洁气体。

[0130] 经由吸收剂管线1.03、热交换器1.04(其中负载有CO₂和H₂S的吸收剂用来自通过吸收剂管线1.05导入的再生吸收剂的热量加热)和吸收剂管线1.06,将负载有CO₂和H₂S的吸收剂供入解吸塔D并再生。

[0131] 在吸收器A1和热交换器1.04之间,可以提供闪蒸容器(图1中未显示),其中将负载有CO₂和H₂S的吸收剂减压至例如3-15巴。

[0132] 由解吸塔D的下部,将吸收剂导入锅炉1.07,在其中使其加热。将主要含水的蒸气再循环到解吸塔D中,而将再生吸收剂经由吸收剂管线1.05、热交换器1.04(其中再生吸收剂加热负载有CO₂和H₂S的吸收剂,且同时使其自身冷却)、吸收剂管线1.08、冷却器1.09和吸收剂管线1.01供回至吸收器A1。代替所示的锅炉,也可以使用其他类型的热交换器来产生汽提蒸气,例如自然循环蒸发器、强制循环蒸发器或强制循环闪蒸器。在这些蒸发器类型的情况下,使再生吸收剂和汽提蒸气的混合相料流返回至解吸塔D的底部,其中在蒸气和吸收剂之间发生相分离。至换热器1.04的再生吸收剂由解吸塔D底部的循环料流中取出至蒸发器中,或者经由直接由解吸塔D底部至热交换器1.04的单独管线引导。

[0133] 在解吸塔D中释放的含CO₂和H₂S的气体经由废气管线1.10离开解吸塔D。将其导入带有集成相分离的冷凝器1.11,其中使其与夹带的吸收剂蒸气分离。在适用于实施本发明方法的这个和所有其他装置中,冷凝和相分离也可以彼此分开存在。随后,主要由水组成的液体通过吸收剂管线1.12导入解吸塔D的上部区域,且含CO₂和H₂S的气体经由气体管线1.13排出。

实施例

[0134] 在实施例中,使用如下缩写:

[0135] MDEA: 甲基二乙醇胺

[0136] HMTATPA: N,N,N',N',N'',N''-六甲基-1,3,5-三嗪-1,3,5(2H,4H,6H) 三丙胺TBAEE: 2-(2-(叔丁基氨基)乙氧基)乙醇

[0137] 对照实施例

[0138] 在该实施例中,检测各种吸收剂的pH(50°C)-pH(120°C)的值与所需再生能量之间的关联。

[0139] 测定在50°C至120°C的温度范围内胺水溶液或部分中和的胺溶液的pH的温度依赖性。使用Hamilton PolyLite Plus 120 pH电极,其用pH 7和pH 12缓冲溶液校准。使用具有氮气保护的压设备,其中pH可在至多120°C下测量。

[0140] 下表报道了示例性含水组合物的pH(50°C)、pH(120°C)和差pH(50°C)-pH(120°C)。

[0141]

实施例	含水组合物	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-羟基-2,2,6,6- 四甲基哌啶 + 0.9% H ₂ SO ₄	0.22	9.87	8.21	1.66
R1-11	35% MDEA + 10% 4-羟基-2,2,6,6- 四甲基哌啶 + 1.2% H ₂ SO ₄	0.22	9.68	8.03	1.65

[0142] *摩尔比b/a

[0143] 清楚的是在其中含水组合物除了MDEA和酸还包含其他胺的实施例中,在50°C和120°C下的pH值之间存在更大的差异。

[0144] 在试验设备中,检测含水吸收剂对清洁气体的限定硫化氢浓度而言在再生过程中引入的加热能量。

[0145] 该试验设备对应于图1。在吸收器中,使用结构化填料。压力是60巴。吸收器的填充高度为3.2m,塔直径为0.0531m。在解吸器中,使用结构化填料。压力是1.8巴。在解吸器中的填充高度为6.0m,直径为0.085m。

[0146] 将93体积%的N₂,5体积%的CO₂和2体积%的H₂S的气体混合物在47kg/h的质量流动速率和40°C的温度下导入吸收器中。在吸收器中,吸收剂循环速率为60kg/h。吸收剂的温度是50°C。调整再生能量,使得清洁气体中的H₂S浓度达到5ppm。

[0147] 下表显示了这些实验的结果:

[0148]

实施例	含水组合物	相对再生能量*[%]
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-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶+0.9%H ₂ SO ₄	70.5
R2-11	35%MDEA+10%4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶+1.2%H ₂ SO ₄	64.6

[0149] *相对于实施例2-1*

[0150] 清楚的是在组合物具有在120℃下的相当pH值的情况下,较大差pH(50℃)-pH(120℃)导致较小的再生能量。

[0151] 实施例1

[0152] 根据对照实验测定在50-120℃的温度范围内的胺水溶液或部分中和的胺溶液的pH的温度依赖性。

[0153] 下表报道了pH(50℃)、pH(120℃)和差pH(50℃)-pH(120℃)。

[0154]

含水	含水组合物	b/a**	pH(50℃)	pH(120℃)	pH(50℃)-pH(120℃)
1-1	35%MDEA+10%环己基-N,N-二甲基胺+1.0%H ₂ SO ₄	0.27	9.62	8.05	1.57
1-2	30%MDEA+15%双(二甲氨基)环己烷+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%羟乙基双(二甲氨基丙基)胺+2.0%H ₂ SO ₄	0.11	9.52	7.90	1.62

[0155] 清楚地是本发明吸收剂具有相对大的差pH(50℃)-pH(120℃)。就对照实施例的结果而言,这用作要求小再生能量的指标。

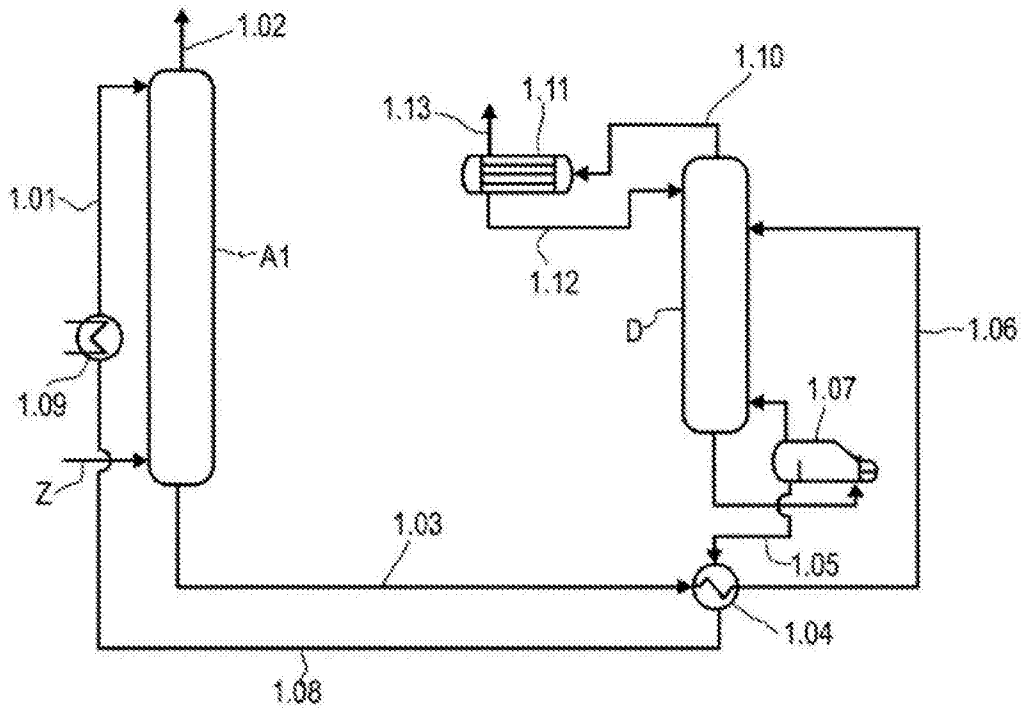


图1