



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347587 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180066885. X

B01D 53/48(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 06

B01D 53/72(2006. 01)

(30) 优先权数据

10193850. 4 2010. 12. 06 EP

(56) 对比文件

CN 101358148 A , 2009. 02. 04,

GB 1551344 A , 1979. 08. 30,

WO 2009/156621 A1 , 2009. 12. 30,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/071869 2011. 12. 06

审查员 王辉

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/076502 EN 2012. 06. 14

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·J·T·史弥兹 S·H·瓦德曼

(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 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

B01D 53/14(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

用于从气体物流中脱除硫醇的方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于从气体物流中脱除硫醇的方法,该方法包括如下步骤:a) 提供第一含硫醇气体物流,该气体物流包含至少:具有通式 R_1-SH 的硫醇,其中 R_1 为包含1-4个碳原子的烷基;和0-20vol%的酸组分,b) 将所述含硫醇气体物流与吸收介质接触,该吸收介质包含碱和取代的二硫化物,二者均以特定量存在,其中所述取代的二硫化物的通式为 R_2-SS-R_3 ,其中 R_2 和 R_3 为含碳取代基,所述取代基相应的 R_2-SH 和 R_3-SH 硫醇的蒸气压低于任何 R_1-SH 硫醇的蒸气压;和 R_2 和 R_3 的至少一个为吸电子基团。

1. 一种用于从气体物流中脱除硫醇的方法,该方法包括如下步骤:

a) 提供第一含硫醇气体物流,该气体物流包含至少:

- 具有如下通式的硫醇:



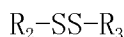
其中 R_1 为包含 1-4 个碳原子的烷基;和

-0.01-20vol% 的酸组分;

b) 将所述含硫醇气体物流与吸收介质接触以获得第二含硫醇气体物流,该吸收介质包含:

- 取代的二硫化物,其中基于与要脱除的硫醇量至少等摩尔数来选择所述吸收介质中所述取代的二硫化物的用量;和

-pKa 小于 14 的弱碱,其中以与所述酸组分的摩尔比超过碱与酸组分的化学计量摩尔比提供所述弱碱,其中相对于所述取代的二硫化物的量,所述弱碱的存在量为至少 3mol%;其中所述取代的二硫化物的通式为:



其中:

R_2 和 R_3 为含碳取代基,所述取代基相应的 R_2-SH 和 R_3-SH 硫醇的蒸气压低于任何 R_1-SH 硫醇的蒸气压;和

R_2 和 R_3 的至少一个为吸电子基团。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述弱碱的 kPa 小于 11。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述酸组分包括硫化氢、二氧化碳和 / 或 COS。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,所述第一含硫醇气体物流包含酸组分和所述弱碱与酸组分的摩尔比为碱与酸组分的化学计量摩尔比的至少 1.1 倍。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述吸收介质为包含所述取代的二硫化物和所述弱碱的溶液。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述弱碱选自 Net_3 、丙氨酸、氨、甲胺、乙酸钠、碳酸钠和吡啶。

7. 权利要求 1 的方法,进一步包括如下步骤:

c) 从步骤 (b) 回收所述吸收介质;

d) 再生所述吸收介质;

e) 将经再生的吸收介质提供至步骤 (b)。

8. 权利要求 7 的方法,其中在步骤 (d) 中通过使吸收介质承受 80-200°C 的温度来再生二硫化物混合物。

9. 权利要求 7 或 8 的方法,其中在步骤 (e) 之前或在步骤 (e) 过程中向经再生的吸收介质中加入附加的弱碱。

10. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 R_2 和 R_3 的至少一个为链烷醇、烷氧基、芳基或取代的芳基。

用于从气体物流中脱除硫醇的方法

[0001] 本发明涉及用于从气体物流中脱除硫醇的方法。

[0002] 通常,天然气主要包含甲烷,并可以进一步包含其它组分如高级烃(例如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷)。此外,它还可以包含大量不希望的硫杂质和二氧化碳。

[0003] 常见的硫杂质为硫化氢(H_2S)、硫醇(RSH ,也称为硫羧)和硫化羰。

[0004] 一种用于脱除硫化氢、 COS 和二氧化碳的方法使用基于化学吸收的含胺吸收液,该方法也称为选择性胺吸收方法。在该方法中,将包含硫化氢、 COS 和二氧化碳的气体物流与含胺吸收液在吸收装置(也称为胺处理装置)中接触。在含胺吸收液中,硫化氢、 COS 和二氧化碳被选择性吸收,由此从气体物流中脱除。

[0005] 这种方法的不足之处是不能提供对硫醇的有效吸收。

[0006] 对该选择性吸收方法的已知改进为使用基于混合吸收剂(即包含化学吸收剂和物理吸收剂的吸收剂,例如 sulfinol) 的含胺吸收液。这种混合吸收剂基吸收液也可以从气体物流中捕集硫醇。例如在 W02010060975 中描述了这种方法。使用混合吸收剂基吸收液的好处是将 C_2^+ 烃(冷凝物)与硫杂质和二氧化碳一起吸收。由于这些冷凝物是有价值的产物,需要进行冷凝物与硫杂质和二氧化碳的附加分离。

[0007] 替代地,对于天然气,在通过例如使用选择性胺吸收方法的处理将硫化氢和二氧化碳脱除后,再通过例如 US4705620 中提供的方法进一步处理以脱除硫醇。该方法通常用来从 LPG、丙烷、丁烷、轻质石脑油、煤油和喷气燃料中脱除硫醇,其中通过将硫醇经氧化转化为液体烃二硫化物来将其脱除。硫醇在水中与化学计量量的苛性碱反应以形成相应的钠盐,例如 $\text{CH}_3\text{-S-Na}$ 。用空气氧化这种盐以形成二硫化物,例如 $\text{CH}_3\text{-SS-CH}_3$, 和 NaOH , 将 NaOH 循环利用。该方法的不足之处是需要氧化步骤来脱除硫醇。

[0008] 需要一种从气体物流中脱除硫醇的方法,其中在不吸收大量冷凝物的情况下省掉附加的氧化步骤。

[0009] 已经发现,可以经由通过将含硫醇的天然气物流与组合使用的特定取代的有机二硫化物和至少催化量的碱接触的可逆吸收步骤,将硫醇杂质从气体物流中脱除。

[0010] 因此,本发明提供一种用于从气体物流中脱除硫醇的方法,该方法包括如下步骤:

[0011] a) 提供第一含硫醇气体物流,该气体物流包含至少:

[0012] - 具有如下通式的硫醇:

[0013] $\text{R}_1\text{-SH}$,

[0014] 其中 R_1 为包含 1-4 个碳原子的烷基;和

[0015] -0-20vol% 的酸组分;和

[0016] b) 将该含硫醇气体物流与吸收介质接触以获得第二贫含硫醇气体物流,该吸收介质包含:

[0017] - 取代的二硫化物,其中基于与要脱除的硫醇量至少等摩尔数来选择吸收介质中取代的二硫化物的用量;

[0018] - 碱,在该第一含硫醇气体物流中存在任何酸组分的情况下,以与所述酸组分的摩

尔比超过所述碱与所述酸组分的化学计量摩尔比提供所述碱,其中吸收介质中还存在至少催化量的所述碱;

[0019] 其中该取代的二硫化物的通式为:

[0020] $R_2\text{-SS-}R_3$

[0021] 其中:

[0022] R_2 和 R_3 为含碳取代基,该取代基相应的 $R_2\text{-SH}$ 和 $R_3\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压低于任何 $R_1\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压;和

[0023] R_2 和 R_3 的至少一个为吸电子基团或为吸电子基团的一部分。

[0024] 本发明的方法允许从天然气中可逆吸收硫醇和对其有效纯化。

[0025] 此外,本发明的方法在与苛性碱溶液反应后不需要硫醇氧化步骤。

[0026] 在GB1551344中描述了一种方法,其中使用有机二硫化物作为吸收剂,从气体物流中吸收气态硫化物杂质。尽管它提及气体物流可能包含甲基硫醇,但该方法具体涉及从气体物流中脱除 H_2S 。该专利进一步公开了甲醇胺(一种碱)可以作为附加吸收剂存在。但是,已经发现这会导致脱除 H_2S 的选择性低于 CO_2 。与此相反,根据本发明,有必要存在至少催化量的碱,以用于有效脱除硫醇。

[0027] 另外,W02009/156621描述了一种用于气态流出物脱酸的吸收剂溶液,它包含具有羰基的有机硫化物作为吸收剂溶液的降解抑制剂。尽管W02009/156621也涉及使用有机二硫化物,但是它没有公开涉及脱除硫醇的发现;它具体涉及某些有机硫化物的降解抑制活性。

[0028] 在本发明的另一方面中,提供一种取代的二硫化物溶液,它用作从气体物流中脱除硫醇的吸收介质,该溶液包含:

[0029] i) 具有如下通式的取代的二硫化物:

[0030] $R_2\text{-SS-}R_3$

[0031] 其中:

[0032] R_2 和 R_3 为含碳取代基,该取代基相应的 $R_2\text{-SH}$ 和 $R_3\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压低于任何丁基-SH硫醇的蒸气压,和

[0033] R_2 和 R_3 的至少一个为吸电子基团或为吸电子基团的一部分,和

[0034] ii) 碱,

[0035] 其中:

[0036] 该取代的二硫化物的量为该取代的二硫化物溶液的1-10wt%;和相对于该取代的二硫化物的量,该碱的存在量为至少3mol%。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,取代的二硫化物溶液为非水性的。

[0038] 在本发明的方法中,从含硫醇气体物流中脱除硫醇。

[0039] 含硫醇气体物流包含至少具有如下通式的硫醇:

[0040] $R_1\text{-SH}$ (1)

[0041] 其中 R_1 为包含1-4个碳原子的烷基。

[0042] 在这里,硫醇($R\text{-SH}$)是指脂族硫醇。本发明特别涉及脱除甲基硫醇(R =甲基)、乙基硫醇(R =乙基)、正和异丙基硫醇(R =正丙基和异丙基)和丁基硫醇(R =丁基)异构体。这些硫醇在25°C下测量的蒸气压为5-210kPa。

[0043] 在本发明方法的步骤 (b) 中, 将含硫醇气体物流与吸收介质接触。该吸收介质包含具有如下通式的取代的二硫化物:

[0044] $R_2\text{-SS-}R_3$ (2)

[0045] 其中:

[0046] R_2 和 R_3 为含碳取代基, 该取代基相应的 $R_2\text{-SH}$ 和 $R_3\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压低于任何 $R_1\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压, 优选低于任何丁基硫醇的蒸气压。

[0047] 在这里, 硫醇的蒸气压是指在 25 °C 下测量的硫醇的蒸气压, 对于蒸气压为 1×10^{-11} –1kPa 的硫醇来说根据 ASTM E1194 测量, 对于蒸气压超过 1kPa 的硫醇来说根据 ASTM2879 测量, 其中在不确定蒸气压时优先根据 ASTM E1194 方法测量。在硫醇的蒸气压低于 1×10^{-11} kPa 的情况下, 针对本发明的目的, 认为该硫醇的蒸气压为零。

[0048] 不希望被任何特定理论所束缚, 据信 $R_1\text{SH}$ 硫醇与吸收介质中的取代的二硫化物发生可逆反应。在与取代的二硫化物反应过程中, 形成 $R_2\text{-SH}$ 和 / 或 $R_3\text{-SH}$ 硫醇连同 $R_2\text{-SS-}R_1$ 和 / 或 $R_1\text{-SS-}R_3$ 二硫化物, 尽管在能量方面不利, 但是会形成少量 $R_1\text{-SS-}R_1$ 。由于形成的硫醇蒸气压较高, 所以含硫醇气体物流与吸收介质接触的工艺条件可以容易地选择, 以使大部分或基本上全部形成的硫醇以固体、液体或溶解形式连同新形成的通常蒸气压低的取代的二硫化物保持捕集于吸收介质中。

[0049] 优选地, R_2 和 R_3 为含碳取代基, 按上述定义所确定的, 该取代基相应的 $R_2\text{-SH}$ 和 / 或 $R_3\text{-SH}$ 硫醇的蒸气压低于 1kPa, 更优选低于 0.5kPa, 进一步优选低于 0.01kPa, 和甚至仍更优选低于 0.001kPa。

[0050] R_2 和 R_3 可以相同或不同。在 R_2 和 R_3 相同的情况下, 形成的硫醇的种类减少, 使得操作条件和任选的再生条件的选择更简单。在 R_2 和 R_3 不同的情况下, 二者之一为吸电子基团, 另一个可以为另一种吸电子基团或如这里所进一步限定的另一种适合的基团。优选 R_2 和 R_3 不同。不同的取代基与原料物流中的 $R_1\text{-SH}$ 反应的倾向不同。通过选择 R_2 和 R_3 , 以使与 $R_1\text{-SH}$ 反应的倾向明显不同, 如果不能基本上阻止形成不希望的 $R_1\text{-SS-}R_1$, 也可以减少它的形成。

[0051] 根据本发明, 在本发明的方法中, 基于与要脱除的硫醇量至少等摩尔数来选择吸收介质中取代的二硫化物的用量。优选地, 取代的二硫化物的量占本发明的方法中使用的吸收介质的 0.001–10% m/m, 优选为 0.01–10% m/m, 和更具体为 0.01–5% m/m。

[0052] 在本发明进一步的实施方案中, 基于与要脱除的硫醇量至少等摩尔数来选择本发明的取代的二硫化物溶液中取代的二硫化物的存在量。优选地, 取代的二硫化物的量占本发明的方法中使用的吸收介质的 0.001–10% m/m, 优选为 0.01–10% m/m, 和更优选为 0.01–5% m/m。

[0053] 吸收介质进一步包含碱。碱催化取代的二硫化物与 $R_1\text{SH}$ 硫醇之间的反应。在不存在碱的情况下, 该反应几乎不能进行。因此, 根据本发明, 吸收介质中必须存在至少催化量的碱, 其中术语“催化”是指碱明显加速 (意味着以大于 10、优选大于 100 的倍数加速反应) $R_1\text{SH}$ 硫醇与取代的二硫化物之间的反应的作用。在这个意义上, 相对于取代的二硫化物的量, 碱的存在量应当为至少 3mol%, 优选为至少 5mol%。此外, 碱可以可逆地或不可逆地与含硫醇气体物流中的酸组分反应。这种酸组分包括但不限于硫化氢、二氧化碳和 / 或 COS。碱与含硫醇气体物流中的酸组分的任何反应的可逆性取决于碱的性质, 特别是碱的 pKa。为

保证在吸收介质与含硫醇气体物流接触过程的任何阶段,吸收介质中均存在催化量的未反应或游离碱,相对于与吸收介质接触的含硫醇气体物流中酸组分的量,吸收介质中碱的存在量必须超过碱会与酸组分反应的化学计量比。可以基于碱和酸组分的化学性质确定碱的所需浓度。例如,NEt₃会以 1:1 的比例与硫化氢或二氧化碳反应。优选地,在含硫醇气体物流包含酸组分的情况下,吸收介质中存在的碱和与吸收介质接触的含硫醇气体物流中酸组分的摩尔比为所述化学计量摩尔比的至少 1.1 倍,更优选为至少 1.5 倍,甚至更优选为至少 2 倍。

[0054] 基于含硫醇气体物流的酸组分含量和与单位吸收介质接触的含硫醇气体物流的体积,可以容易地确定所需碱的最小量。

[0055] 如上所述,碱可以与含硫醇气体物流中的酸组分反应。根据碱的强度,该方法可以为可逆或不可逆。通常可以确认两类碱:

[0056] 强碱,即 pKa 为 14 或更高的碱;和

[0057] 弱碱,即 pKa 小于 14 的碱。

[0058] 通常,强碱如 NaOH、KOH、Ca(OH)₂ 和 Ba(OH)₂ 的反应不可逆,而与弱碱如 NEt₃、丙氨酸、氨、甲胺、乙酸钠、碳酸钠或吡啶的反应通常可逆。

[0059] 碱优选为弱碱,因为它们不会与含硫醇气体物流中的酸组分发生不可逆反应。碱的 pKa 优选小于 14,更优选小于 11。

[0060] 这里所称的碱的 pKa 为通过 ASTM D1067-06 确定的 pKa。

[0061] 吸收介质可以为液体或固体吸收介质,更优选为液体吸收介质,即它在与含硫醇气体物流接触的条件下为液体。吸收介质可以例如为其中溶解了碱的液体二硫化物,或其中溶解了二硫化物的液体碱。

[0062] 吸收介质可以为溶液、悬浮液或乳液的形式。吸收介质优选为包含取代的二硫化物和其中溶解的碱的液体溶液。吸收介质更优选为包含取代的二硫化物和其中溶解的碱的水溶液或有机溶液。有机溶液可以为极性或非极性的。

[0063] 适合的吸收介质的例子包括但不限于水、醇、酮、醚和二醇。优选的吸收介质包括水、二甲醚、DMF、重质烃以及(聚)乙二醇和(聚)丙二醇和它们的醚。

[0064] 在优选的实施方案中,本发明的方法之前是常规的基于胺的分离过程,用于从包含酸组分如硫化氢、二氧化碳和 COS 的气体物流中脱除这些组分。

[0065] 在这里,基于胺的分离过程是指包括含胺吸收液的过程。基于胺的分离过程通常在胺处理装置中进行。公知这种胺处理装置用于从气体物流中提取硫化氢和/或二氧化碳。这些胺处理装置通常基于用于使气体物流与液体吸收剂接触的接触器(也称为吸收器)。基于胺的分离过程基于洗涤过程,其中用化学吸收剂、特别是胺水溶液洗涤气体物流。通过化学吸附气体物流中一些组分即硫化氢和二氧化碳来分离气体物流(溶剂提取)。

[0066] 本领域中对于这些基于胺的分离过程已有广泛描述。参见例如 A. L. Kohl 和 F. C. Riesenfeld 于 1974 年出版的 Gas Purification, 第 2 版, Gulf Publishing Co. Houston, 和 R. N. Maddox 于 1974 年出版的 Gas and Liquid Sweetening, Campbell Petroleum Series。

[0067] 在基于胺的分离过程中有用的化学吸收剂优选包含脂族链烷醇胺和作为活化剂的伯或仲胺,该活化剂的作用是加快 CO₂ 吸收的速率。化学吸收剂可以进一步包含水或其

它适合的溶剂。优选的脂族链烷醇胺包括单乙醇胺 (MEA)、二异丙醇胺 (DIPONA) 和叔链烷醇胺,特别是三乙醇胺 (TEA) 和 / 或甲基二乙醇胺 (MDEA)。适合的活化剂包括伯或仲胺,特别是选自哌嗪、甲基哌嗪和吗啉的那些。化学吸收剂优选包含 1.0–5mol/l 的脂族链烷醇胺,更优选为 2.0–4.0mol/l。化学吸收剂优选包含 0.5–2.0mol/l 的伯或仲胺作为活化剂,更优选为 0.5–1.5mol/l。特别优选的是包含 MDEA 和哌嗪的化学吸收剂。最优选的是包含 2.0–4.0mol/l 的 MDEA 和 0.8–1.1mol/l 的哌嗪的化学吸收剂。基于这些化学吸收剂的吸收液已经包含碱,并且具有如下的额外好处:如果含硫醇气体物流中存在二氧化碳、COS 和硫化氢,它们能有效地脱除这些物质,特别是在高压下。

[0068] 通过用基于胺的分离过程预处理含硫醇气体物流,即使没有全部脱除含硫醇气体物流中的酸组分,其含量也得到降低,由此减少了吸收介质中所需的碱量。在吸收介质中使用强碱的情况下,它还减少了过程消耗的碱量。

[0069] 如上所述,在方法的步骤 (b) 中,从含硫醇气体物流中脱除 R_1 -SH 硫醇。同时,吸收介质负载有 R_1 -SH 硫醇与 R_2 -SS- R_3 之间反应的反应产物。

[0070] 负载的吸收介质优选进行再生并循环回到方法的步骤 (b),同时分别回收解吸的硫醇和任选的硫化氢、二氧化碳和 COS 或者碱与硫化氢、二氧化碳和 COS 之间不可逆反应的产物。因此,所述方法优选进一步包括步骤:

[0071] c) 从步骤 (b) 回收吸收介质;

[0072] d) 再生吸收介质;

[0073] e) 将经再生的吸收介质提供至步骤 (b)。

[0074] R_1 -SH 硫醇与 R_2 -SS- R_3 之间的反应是平衡反应。通过在再生步骤中移出 R_1 -SH 硫醇,使 R_1 -SH 硫醇吸收反应逆转并得到 R_1 -SH 硫醇。

[0075] 可以通过用气体如氮气或水蒸气对负载的吸收介质进行汽提来再生负载的吸收介质。

[0076] 优选地,通过使吸收介质承受高温来再生负载的吸收介质,优选温度为 80–200℃,甚至更优选为 100–175℃。通过使负载的吸收介质承受高温有助于解吸过程,此外如果从含硫醇气体物流中吸收了硫化氢、二氧化碳和 COS,这能使它们有效解吸。

[0077] 优选地,通过在高温如上述温度下用气体对负载的吸收介质进行汽提来再生负载的吸收介质。

[0078] 在所述方法中消耗或以其它方式损失一些碱的情况下,可优选在步骤 (e) (即将经再生的吸收介质提供至步骤 (b)) 之前或过程中向经再生的吸收介质中加入新鲜的碱。

[0079] 优选碱保留在循环回到步骤 (b) 的相中。

[0080] 本发明的方法可以以间歇、半连续或连续模式操作。该方法优选以连续模式操作,更优选使含硫醇气体物流和吸收介质的单独物流通过接触器,其中两个物流连续接触。从接触器连续回收贫含硫醇气体物流 (或第二气体物流),同时从接触器回收负载的吸收介质物流。优选将负载的吸收介质物流送至再生装置进行再生并循环至接触器的入口。含硫醇气体物流和吸收介质物流优选逆流接触。通过使含硫醇气体物流和吸收介质物流逆流接触,使含硫醇气体物流在离开接触器之前与包含最高量碱的新鲜的或刚经再生的吸收介质接触。这显著降低了含硫醇气体物流中任何酸化合物对于吸收介质中游离碱的浓度的影响。

[0081] 含硫醇气体物流优选在 0-100℃ 的温度下与吸收介质接触,更优选为 10-70℃,甚至更优选为 20-60℃。通过降低温度,液体和 / 或固体 吸收介质的选择面更宽。

[0082] 含硫醇气体物流优选在任何适合的压力下与吸收介质接触,优选压力为 1-150 巴绝对压力,更优选为 20-100 巴绝对压力,甚至更优选为 30-75 巴绝对压力。

[0083] 在含硫醇气体物流与吸收介质连续接触的连续方法的情况下,优选可以以相对于吸收介质的任何适合的比将含硫醇气体物流供应至该方法。含硫醇气体流量 ($\text{kg}_{\text{气}}/\text{h}$) 与吸收介质流量 ($\text{kg}_{\text{介质}}/\text{h}$) 的重量比优选为 0.1-100。

[0084] 取代的二硫化物可以是根据通式 (2) 的任何取代的二硫化物。

[0085] R_2 和 R_3 可以是任何适合的取代基。优选地,选择 R_2 和 R_3 使相应的 $\text{R}_2\text{-SH}$ 和 $\text{R}_3\text{-SH}$ 硫醇的沸点高于含硫醇气体物流的温度。更优选地,选择 R_2 和 R_3 使相应的 $\text{R}_2\text{-SH}$ 和 $\text{R}_3\text{-SH}$ 硫醇在含硫醇气体物流与吸收介质接触的温度和压力条件下为液体或溶解于吸收介质。

[0086] R_2 和 R_3 的至少一个是吸电子基团。

[0087] 吸电子基团是本领域中公知的,例如选自:

[0088] 包含至少 5 个碳原子的取代的烷基,优选包含至少 7 个碳原子,更优选至少 10 个碳原子;

[0089] 包含 6-14 个碳原子的任选取代的芳基(如苯基、萘基、甲苯酰基等);

[0090] 或包含 5-13 个碳原子的任选取代的杂芳基(如吡咯基、苯硫基、呋喃基和哌啶基);

[0091] 其中每种取代基均可选自以下的一种或多种:

[0092] $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、卤素(优选氟)、羧酸、羧酸根、氨基(例如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{烷基})_2$, 其中所述烷基包含 1-6 个碳原子和可被 $-\text{OH}$ 取代)、硝基、醚和硫醚(如 $-\text{O}-((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$ 和 $-\text{S}-((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$)、酯(如 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$)等)、磺酸、磺酰(如 $((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$ 磺酰、甲苯磺酰等)、磺酸根基团(如 $((\text{C}1-\text{C}4)\text{烷基})$ 磺酸根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根和苯磺酸根)等。

[0093] 这里提到的烷基可以是支化的或未支化的烷基。术语 $(\text{C}1-\text{C}4)$ 烷基 是指具有 1-4 个碳原子的烷基。

[0094] 更多适合的 R_2 和 R_3 基团包括:

[0095] - 包含至少 5 个碳原子的烷基,优选包含至少 7 个碳原子,更优选至少 10 个碳原子;

[0096] - 包含至少 5 个碳原子的烯基,优选包含至少 7 个碳原子,更优选至少 10 个碳原子;

[0097] - 包含至少 5 个碳原子的炔基,优选包含至少 7 个碳原子,更优选至少 10 个碳原子;

[0098] - 包含至少 5 个碳原子的环烷基;

[0099] - 烷氧基,包括酮、醛、(聚)醚、(聚)酯、羧酸和羧酸根基团;

[0100] - 胺和氨基;

[0101] - 聚合物;

[0102] 其中烷基的定义如上。

[0103] 适合的 R_2 和 R_3 取代基进一步包括包含任何上述官能团的组合的取代基,例如组合

的芳基和链烷醇基如酚取代基。在烷基、烯基或炔基与其它官能团组合以形成取代基的情况下,可以使用包含任何碳数的烷基、烯基或炔基,例如乙基酚取代基。

[0104] 在这里,芳基是指包含一个或多个芳环结构,包括多环和环烷环结构,例如 2, 2' - 二硫代双苯并噻唑。

[0105] 在这里,取代的芳基是指包含一个或多个苯基环的芳基,其中所述芳基进一步包含至少一个其它的官能团,例如苯甲酸。

[0106] 优选的 R_2 和 R_3 取代基包括缺电子(吸电子)官能团如芳基、羧酸根基团和包含不饱和碳-碳键的基团。该取代基使二硫化物与 R_1 -SH 硫醇反应的倾向更高。

[0107] 优选的 R_2 和 R_3 取代基包括缺电子官能团以及提高在吸收介质中溶解度的进一步的官能团。在水性吸收介质或极性有机吸收介质的情况下,所述进一步的官能团优选为亲水性官能团,更优选为可形成氢键的那些。亲水性官能团的例子包括醇、酸、羧酸根、胺、正硫和亚硫基团。这些亲水性官能团提高取代的二硫化物相互作用和优选溶解于碱性、优选含水碱性液体的倾向。在非极性有机吸收介质的情况下,所述进一步的官能团优选为疏水性官能团。疏水性官能团的例子包括芳基、烷基、烯基和炔基。这些疏水性官能团提高取代的二硫化物相互作用和优选溶解于非极性有机液体的倾向。

[0108] 特别优选的 R_2 和 R_3 取代基包括缺电子官能团以及提高二硫化物和形成的 R_2 -SH 和 / 或 R_3 -SH 硫醇和含 R_1 的二硫化物在化学基吸收液中溶解度的官能团,这种官能团的例子包括酸、胺、醇和聚乙二醇。

[0109] 优选地,在碱存在下, R_2 -SS- R_3 取代的二硫化物溶于吸收介质、优选水性或有机吸收介质中。更优选地,在碱存在下,得到的 R_2 -SS- R_1 和 / 或 R_1 -SS- R_3 也溶于吸收介质、优选水性吸收介质或有机吸收介质中。更优选地,在碱存在下,得到的 R_2 -SH 和 / 或 R_3 -SH 也溶于吸收介质、优选水性吸收介质中。

[0110] 选择正确的取代基 R_2 和 R_3 取决于吸收介质的性质,和基于上面提供的信息属于本领域技术人员的常识。

[0111] 在取代基 R_2 和 R_3 的至少一个是烷基硫醇的情况下,得到的 R_2 -SH 和 R_3 -SH 可以为二硫醇。

[0112] 优选的取代的二硫化物包括但不限于:二苯基二硫化物、二甲苯基二硫化物、二硝基苯基二硫化物、二硫代二苯甲酸、二(低聚乙二醇-苯基)二硫化物、二萘基二硫化物、二吡啶基二硫化物、2, 2' - 二硫代双苯并噻唑。

[0113] 由于良好地溶解于上述化学基吸收液而特别优选的取代的二硫化物包括但不限于:二硫代苯甲酸、二硫代二(苯甲酸钾)和二(低聚乙二醇-苯基)二硫化物。

[0114] 在一个具体的实施方案中,取代基 R_2 和 R_3 的至少一个是聚合物。聚合硫醇的蒸气压非常低,甚至几乎没有。聚合物基二硫化物可以作为固体吸收介质或液体介质中的分散体来提供。

[0115] 含硫醇气体物流可以为包含硫醇的任何气体物流。含硫醇气体物流优选为天然气。在这里,天然气是指通常主要包含甲烷和可以进一步包含其它组分如高级烃的气体。高级烃通常是指冷凝物或冷凝物组分,和可以包括例如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、苯、甲苯和二甲苯。天然气可以进一步包括组分如氮气、二氧化碳、硫杂质和汞。硫杂质的量和种类可以不同。通常的硫杂质为硫化氢 (H_2S)、硫醇 (RSH) 和硫化羰。

[0116] 可以理解的是,天然气物流的组成取决于它出产的天然气田。通常,天然气主要包含甲烷,优选为 40-99vol% 的甲烷,更优选为 60-99vol% 的甲烷,基于总含硫醇天然气物流计。

[0117] 优选地,供应至方法的气体物流中硫醇的量为 1ppmv 至 5vol%,基于总含硫醇气体物流计,优选为 5ppmv 至 5vol%,更优选为 6ppmv 至 3vol%,仍更优选为 10-1500ppmv。

[0118] 含硫醇气体物流可以包含至多 20vol% 的酸组分,基于总含硫醇气体物流计。优选地,含硫醇气体物流包含 0-5vol% 的酸组分,优选为 0-1vol%,甚至更优选为 0-0.01vol%,仍更优选为 0-10ppmv,基于总含硫醇气体物流计。较低的酸组分含量是有利的,这是因为将有较少的碱与酸组分结合因而可自由用于催化方法。

[0119] 通常的酸组分包括但不限于硫化氢、二氧化碳和 / 或 COS。

[0120] 优选地,含硫醇气体物流包含至多 20vol% 的硫化氢,基于总含硫醇气体物流计。优选地,含硫醇气体物流包含 0-5vol% 的硫化氢,优选为 0-1vol%,甚至更优选为 0-0.01vol%,仍更优选为 0-10ppmv,基于总含硫醇气体物流计。较低的硫化氢含量是有利的,这是因为将有较少的碱与硫化氢结合因而可自由用于催化方法。

[0121] 优选地,该气体物流不包含或基本不包含氧气 (小于 1ppm)。

[0122] 优选地,含硫醇气体物流包含至多 20vol% 的二氧化碳,基于总含硫醇气体物流计。优选地,含硫醇气体物流包含 0-5vol% 的二氧化碳,优选为 0-1vol%,甚至更优选为 0-0.01vol%,仍更优选为 0-10ppmv,基于总含硫醇气体物流计。较低的二氧化碳含量是有利的,这是因为将有较少的碱与二氧化碳结合因而可自由用于催化方法。

[0123] 优选地,含硫醇气体物流包含至多 5000ppmv 的 COS,更优选地,含硫醇气体物流包含 0-5000ppmv 的 COS,更优选为 0-500ppmv,甚至更优选为 0-10ppmv,基于总含硫醇气体物流计。较低的 COS 含量是有利的,这是因为将有较少的碱与 COS 结合因而可自由用于催化方法。

[0124] 在含硫醇气体物流包含汞的情况下,优选脱除汞。

[0125] 优选地,含硫醇气体物流包含很少甚至不包含氢气和 / 或一氧化碳,更优选为不大于 20vol%,基于含硫醇气体物流的总体积计,甚至更优选为不大于 1vol% 的氢气和 / 或一氧化碳。在接触时间较长的情况下,这些组分会不可逆地与一些二硫化物反应。

[0126] 在另一方面,本发明涉及一种取代的二硫化物溶液,其中取代的二硫化物和碱为上面针对本发明方法描述的那些,并且已作必要的修正使其符合上面针对本发明方法所述的优选内容。优选地,取代的二硫化物溶液进一步包含水或有机溶剂。

[0127] 通过如下非限制性实施例对本发明进行说明。

[0128] 实施例 1

[0129] 进行实验证实硫醇与取代的二硫化物之间的反应。在实验中,使用十二烷硫醇模拟本发明的气体物流中存在的 C1-C4 硫醇。这样做是出于涉及到使用 C1-C4 硫醇的安全考虑。

[0130] (a) 将 49mg (0.22mmol) 的二苯基二硫化物 (Ph-SS-Ph) 连同 46mg 的十二烷硫醇 ($C_{12}H_{25}-SH$, 0.23mmol) 称入 MR 管中的 $CDCl_3$ 中。在室温下转化,然后进行 NMR。3 天后,进行了 <5% 的转化。

[0131] (b) 将 118mg (0.54mmol) 的 Ph-SS-Ph 称入 NMR 管中。在一个小瓶中,将

46mg (0.23mmol) 的 $C_{12}H_{25}-SH$ 溶解于 $CDCl_3$ (0.5ml) 中, 并加入 NMR 管中。在 NMR 光谱中, 显示混合物中有两种化合物。没有观察到反应产物, 表明没有发生反应。

[0132] 随后, 将基于 Ph-SS-Ph 的摩尔数计 15mol% 的 NEt_3 (三乙胺) 碱加入 NMR 管中的混合物中, 将该管保持为 $25^\circ C$, 通过 NMR 光谱监测反应的程度。

[0133] 以出现 Ph-SS- $C_{12}H_{25}$ 信号来监测反应的程度。在加入碱之后, 立即观察到 Ph-SS- $C_{12}H_{25}$ 的形成。此外, 还观察到 $C_{12}H_{25}-SS-C_{12}H_{25}$ 的形成, 但生成量很小 (<5%)。表 1 中给出了十二烷硫醇的归一化浓度 (即任何时刻的浓度除以初始浓度) 与时间的关系。

[0134] 从表 1 中可以清楚地看到, 在碱存在下, 十二烷硫醇从溶液中脱除和转化为相应的取代的二硫化物和苯基硫醇。

[0135] 表 1

[0136]

时间 [分钟]	归一化的 $C_{12}H_{25}SH$ 浓度 [-]
0	1.0
2	0.96
4	0.90
7	0.84
10	0.78
19	0.62
67	0.29

[0137] 实施例 2

[0138] 准备 Ph-SS-Ph (3ml $C_2H_4Cl_2$ 中 462mg, 0.7M)、 $C_{12}H_{25}-SH$ (3ml $C_2H_4Cl_2$ 中 57mg, 0.09M) 和 NEt_3 (5ml $C_2H_4Cl_2$ 中 354mg, 0.07M) 的原料溶液。在小杯中将预定量的 Ph-SS-Ph 溶液 (0.1 或 0.2ml) 与 $C_{12}H_{25}-SH$ (0.1 或 0.2ml) 合并, 并加入额外的 $C_2H_4Cl_2$, 从而在加入 NEt_3 溶液之后, 总体积将达到 0.6ml。

[0139] 使用 UV 分光计测量背景吸收光谱。

[0140] 开始定时测量 (通常为每分钟的光谱) 并加入 NEt_3 溶液 (0.1 或 0.2ml)。剧烈搅拌之后, 通过 UV 吸收监测反应并保持在室温。根据浓度, 在 360-380nm 下通过 Ph-SS-Ph 吸收的消失来监测反应延时, 通过指数衰减曲线拟合 Ph-SS-Ph 吸收的消失过程以确定反应速度。

[0141] 从表 2 中可以看出, 如 $t_{1/2}$ 值所示, 反应速度随着 Ph-SS-Ph 和 NEt_3 的浓度而增大, $t_{1/2}$ 值代表 50mol% 初始十二烷硫醇浓度反应掉的时间。

[0142] 实施例 3

[0143] 在类似于实施例 2 的程序中, 使用 $C_2H_4Cl_2$ (0.6ml) 中的 PhSSPh (19mg) 和 $C_{12}H_{25}SH$ (4mg) 进行实验, 其中用 MDEA 代替 NEt_3 碱, MDEA 是通常可在基于化学吸收剂的胺吸收液中发现的胺基碱。加入 MDEA (0.1ml) 之后, 通过 UV-vis 吸收信号的衰减来判断反应速度, 如表 2 中所示, 表明 MDEA 与 NEt_3 表现类似。

[0144] 表 2

[0145]

	PhSSPh 浓度	$C_{12}H_{25}SH$ 浓度	碱浓度	$t_{1/2}$
	[mol/l]	[mol/l]	[mol/l]	[min ⁻¹]
实施例 2				

	0.2	0.02	0.2	3.2
	0.2	0.02	0.1	7.2
	0.1	0.02	0.1	10.2
	0.1	0.02	0.2	5.7
	0.15	0.02	0.15	5.8
实施例 3				
	0.123	0.02	1.03	10.1

[0146] 实施例 4

[0147] 进行进一步实验以证实包含取代的二硫化物和胺碱的吸收介质从气相中捕集 C1-C4 硫醇的能力。

[0148] 在间歇（即没有再生）实验中，通过在大气压和 20℃ 的温度下将包含基于总气体物流计 1vol% 甲基硫醇的氮气物流通过含胺溶液而使 25ml 的含胺溶液与含甲基硫醇气体接触。应用的流量为 0.5Nl/h。以 250rpm 连续搅拌溶液。表 3 中提供测试胺溶液。在实验 4a 和 4b 中使用有机溶液，而在实验 4c 和 4d 中使用水溶液。在实验 4c 中，使用水中的 MDEA 溶液，该溶液是在适于吸收硫化氢和二氧化碳的典型胺处理装置中使用的基于化学吸收剂的吸收液的通用部分。

[0149] 确定甲基硫醇穿透，即任何时刻排放气体物流中的浓度除以氮气物流中原始的甲基硫醇浓度。

[0150] 在表 3 中显示了对于每种测试溶液来说，达到 0.5 甲基硫醇穿透所需的时间。

[0151] 表 3

[0152]

	体 积	NEt ₃	MDEA	C ₂ H ₄ Cl ₂	H ₂ O	PhSSPh	(2-CO ₂ H-PhS) ₂ *	CH ₄ SH 穿透>0.5
实 验	[ml]	[vol%]	[vol%]	[vol%]	[vol%]	[g]	[g]	[min]
4a	25	25	-	75	-	-		300
4b	25	25	-	75	-	1.5		>1800 [#]
4c	25	-	25	-	75		-	82,8
4d	25	-	25	-	75		0.75	1296

[0153] *2, 2' - 二硫代苯甲酸

[0154] [#]1800 分钟之后，未观察到 CH₄SH 穿透

[0155] 从表 3 可以清楚地看出，在碱存在下向含胺吸收剂中加入取代的二硫化物会使甲基硫醇穿透明显延迟。通过连续过程（其中含取代的二硫化物的溶液再生和循环），可以连续脱除硫醇。

[0156] 实施例 5

[0157] 进行进一步实验以证实包含取代的二硫化物和胺碱的吸收介质从气相中捕集 C1-C4 硫醇的能力。与实施例 4 类似进行实验，只是使用 1.2Nl/h 的气体流量。表 4 中提供测试胺溶液。

[0158] 在全部实施例中,使用了 MDEA 在水中的溶液,该溶液是在适于吸收硫化氢和二氧化碳的典型胺处理装置中使用的基于化学吸收剂的吸收液的通用部分。

[0159] 确定了甲基硫醇穿透,即任何时刻排放气体物流中的浓度除以氮气物流中原始的甲基硫醇浓度。在表 4 中,显示了对于每种测试溶液来说,达到 0.5 甲基硫醇穿透所需的时间。

[0160] 从表 4 可以得出结论,与不包含二硫化物试剂的空白试样(实验 5a)相比,带有足够缺电子(吸电子)芳族取代基的不同的水溶性二硫化物能够大大增强吸收剂液体的硫醇脱除能力。实验 5e 表明,富电子二硫化物如这种情况下的烷基取代的二硫化物,不能作为有效的硫醇脱除试剂。实验 5f 显示了混合二硫化物的混合曲线;脱除硫醇的能力似乎与本领域技术人员可以从相应的同种二硫化物的性能预期的两种取代基的性能相关。

[0161] 表 4

[0162]

	体积	MDEA	H ₂ O	R ¹ SSR ² (5mol%)	CH ₄ SH 穿 透>0.5
实验	[ml]	[wt%]	[wt%]		[min]
5a	25	50	50	-	60
5b	25	50	45	R ¹ =R ² =4-CO ₂ K-Ph	600
5c	25	50	45	R ¹ =R ² =4-(EO) ₃ -Ph*	660
5d	25	50	45	R ¹ =R ² =4-SO ₃ -Ph	660
5e	25	50	45	R ¹ =R ² =KO ₂ C-CH ₂ -CH ₂	120**

[0163] *EO= 环氧乙烷

[0164] ** 穿透快,但观察到缓慢的连续反应