



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421507 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201080020874. 3

58 段 .

(22) 申请日 2010. 05. 12

US 2008056971 A1, 2008. 03. 06, 说明书第

58 段 .

(30) 优先权数据

09160039. 5 2009. 05. 12 EP

EP 1185355 B1, 2004. 08. 18, 说明书第 3 段、

8-11 段、13-14 段 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 14

CN 101263216 A, 2008. 09. 10, 全文 .

US 4892674 A, 1990. 01. 09, 权利要求 1-15.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2010/056556 2010. 05. 12

CN 1669622 A, 2005. 09. 21, 全文 .

CN 1228715 A, 1999. 09. 15, 全文 .

CN 101264411 A, 2008. 09. 17, 全文 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/130787 DE 2010. 11. 18

审查员 李凤喜

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 G·福尔贝格 T·卡茨 G·西德尔

C·里曼 E·登勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008056971 A1, 2008. 03. 06, 说明书第

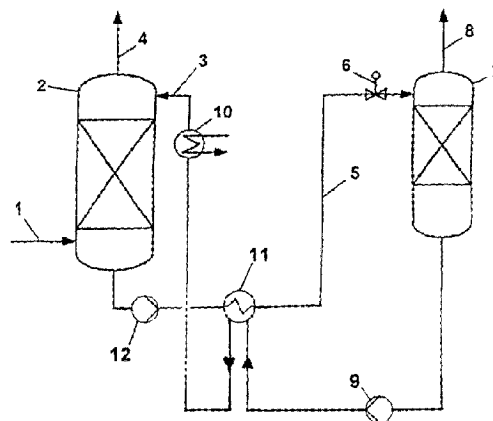
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

从流体流中选择性除去硫化氢的吸收剂

(57) 摘要

一种用于从流体料流中除去酸性气体的吸收剂包含如下组分的水溶液 :a) 至少一种胺和 b) 至少一种膦酸, 其中 b) 与 a) 的摩尔比为 0. 0005-1. 0。例如, 膦酸为 1- 羟基乙烷 -1, 1- 二膦酸。与基于胺或胺 / 促进剂组合的吸收剂相比, 该吸收剂要求更少的再生能量而基本不降低该溶液吸收酸性气体的能力。



1. 一种用于从流体料流中除去酸性气体的吸收介质,其包含如下组分的水溶液:

a) 至少一种胺,和

b) 至少一种有机膦酸,

其中 b) 与 a) 的摩尔比为 0.0005-0.1,

其中所述胺不具有任何酸性基团,

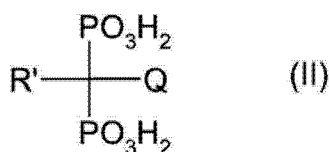
其中所述膦酸选自:

式 I 的膦酸:

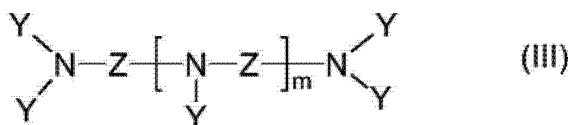
$R-PO_3H_2$ (I)

其中 R 为任选被至多 4 个独立地选自羧基、羧酰胺基、羟基和氨基的取代基取代的 C_1-C_{18} 烷基,

式 II 的膦酸:



其中 R' 为 H 或 C_{1-6} 烷基, Q 为 H、OH 或 NY_2 且 Y 为 H 或 $CH_2PO_3H_2$, 式 III 的膦酸:



其中 Z 为 C_{2-6} 亚烷基、环烷二基、亚苯基,或被环烷二基或亚苯基间隔的 C_{2-6} 亚烷基, Y 为 $CH_2PO_3H_2$ 且 m 为 0-4,

式 IV 的膦酸:

$R'' - NY_2$ (IV)

其中 R'' 为 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 羟基烷基或 Y 且 Y 为 $CH_2PO_3H_2$;

或其两种或更多种的混合物。

2. 根据权利要求 1 的吸收介质,其中 b) 与 a) 的摩尔比为 0.01-0.1。

3. 根据权利要求 1 的吸收介质,其中所述膦酸包括 1- 羟基乙烷 -1, 1- 二膦酸。

4. 根据权利要求 2 的吸收介质,其中所述膦酸包括 1- 羟基乙烷 -1, 1- 二膦酸。

5. 根据前述权利要求中任一项的吸收介质,其中所述水溶液额外包含 c) 至少一种羧酸,其中 c) 与 a) 的摩尔比为 0.0005-0.1。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的吸收介质,其中所述胺包括至少一种链烷醇胺。

7. 根据权利要求 5 的吸收介质,其中所述胺包括至少一种链烷醇胺。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的吸收介质,其中所述胺仅包括仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺。

9. 根据权利要求 7 的吸收介质,其中所述胺仅包括仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的吸收介质,其中所述胺包括至少一种仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺和至少一种活化剂。

11. 根据权利要求 7 的吸收介质,其中所述胺包括至少一种仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺和至少一种活化剂。

12. 根据权利要求 8 的吸收介质,其中所述仅具有叔氨基的胺选自三(2-羟基乙基)胺、三(2-羟基丙基)胺、三丁醇胺、二(2-羟基乙基)甲基胺、2-二乙基氨基乙醇、2-二甲氨基乙醇、3-二甲氨基-1-丙醇、3-二乙氨基-1-丙醇、2-二异丙氨基乙醇和 N,N-二(2-羟基丙基)甲基胺;以及仅具有位阻氨基的胺选自 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和 1-氨基-2-甲基丙-2-醇。

13. 根据权利要求 10 的吸收介质,其中所述仅具有叔氨基的胺选自三(2-羟基乙基)胺、三(2-羟基丙基)胺、三丁醇胺、二(2-羟基乙基)甲基胺、2-二乙基氨基乙醇、2-二甲氨基乙醇、3-二甲氨基-1-丙醇、3-二乙氨基-1-丙醇、2-二异丙氨基乙醇和 N,N-二(2-羟基丙基)甲基胺;以及仅具有位阻氨基的胺选自 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和 1-氨基-2-甲基丙-2-醇。

14. 根据权利要求 9 或 11 的吸收介质,其中所述仅具有叔氨基的胺选自三(2-羟基乙基)胺、三(2-羟基丙基)胺、三丁醇胺、二(2-羟基乙基)甲基胺、2-二乙基氨基乙醇、2-二甲氨基乙醇、3-二甲氨基-1-丙醇、3-二乙氨基-1-丙醇、2-二异丙氨基乙醇和 N,N-二(2-羟基丙基)甲基胺;以及仅具有位阻氨基的胺选自 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和 1-氨基-2-甲基丙-2-醇。

15. 根据权利要求 10 的吸收介质,其中所述活化剂选自哌嗪、2-甲基哌嗪、N-甲基哌嗪、高哌嗪、哌啶、吗啉、3-甲基氨基丙基胺和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

16. 根据权利要求 11 的吸收介质,其中所述活化剂选自哌嗪、2-甲基哌嗪、N-甲基哌嗪、高哌嗪、哌啶、吗啉、3-甲基氨基丙基胺和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。

17. 根据权利要求 1-4 中任一项的吸收介质,其中所述胺包括至少一种伯胺和 / 或仲胺。

18. 根据权利要求 7 的吸收介质,其中所述胺包括至少一种伯胺和 / 或仲胺。

19. 根据权利要求 17 的吸收介质,其中所述伯胺和 / 或仲胺选自 2-氨基乙醇、N,N-二(2-羟基乙基)胺和 N,N-二(2-羟基丙基)胺。

20. 根据权利要求 18 的吸收介质,其中所述伯胺和 / 或仲胺选自 2-氨基乙醇、N,N-二(2-羟基乙基)胺和 N,N-二(2-羟基丙基)胺。

21. 根据权利要求 1-4 中任一项的吸收介质,其中所述水溶液包含 $2-5\text{kmol/m}^3$ 胺。

22. 根据权利要求 20 的吸收介质,其中所述水溶液包含 $2-5\text{kmol/m}^3$ 胺。

23. 一种从流体料流中除去酸性气体的方法,在所述方法中使所述流体料流与根据前述权利要求中任一项的吸收介质接触。

24. 根据权利要求 23 的方法,用于选择性除去硫化氢。

25. 根据权利要求 23 的方法,其中所述流体料流包含烃类。

26. 根据权利要求 24 的方法,其中所述流体料流包含烃类。

27. 根据权利要求 23-26 中任一项的方法,其中负载的吸收介质通过如下措施再生:

a) 加热,

b) 膨胀,

c) 用惰性流体汽提,

或者这些措施中两种或所有的组合。

从流体流中选择性除去硫化氢的吸收剂

[0001] 本发明涉及一种从流体料流中除去酸性气体,尤其从流体料流中选择性除去硫化氢的吸收介质,以及一种从流体料流中除去酸性气体的方法。

[0002] 从流体料流如天然气、炼油厂气、合成气中除去酸性气体如 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 或硫醇因各种原因是很重要的。天然气的硫化合物含量必须通过合适的后处理措施直接在天然气井处降低,因为硫化合物在通常被天然气夹带的水中形成腐蚀性的酸。因此,为了在管道中输送天然气或者在天然气液化工厂对其进一步加工,必须维持含硫杂质的预设限制值。通常要求降低二氧化碳含量以产生预设的热值。

[0003] 为了除去酸性气体,使用无机或有机碱水溶液的洗涤。当酸性气体溶于吸收介质中时,与碱形成离子。吸收介质可以通过膨胀到更低压力和 / 或通过汽提而再生,其中离子性物质发生逆反应而形成酸性气体和 / 或使用蒸汽汽提出来。在再生工艺之后,可以再利用吸收介质。

[0004] 其中尽可能完全除去所有酸性气体,尤其是 CO_2 和 H_2S 的方法也称为“全吸收”。然而,在某些情况下,可能希望在 CO_2 之前优先吸收 H_2S 以对下游 Claus 装置获得热值优化的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比。此时称为“选择性洗涤”。不利的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比可能通过形成 COS/CS_2 以及 Claus 催化剂的结焦或因热值太低而损害 Claus 装置的操作和效率。

[0005] 叔胺,如甲基二乙醇胺 (MDEA),或位阻胺对 H_2S 呈现出超过 CO_2 的动力学选择性。这些胺不直接与 CO_2 反应;而是 CO_2 以缓慢的反应与该胺和水反应形成碳酸氢盐。因此,叔胺尤其适合从包含 CO_2 和 H_2S 的气体混合物中选择性除去 H_2S 。

[0006] CO_2 在叔链烷醇胺水溶液中的吸收速率可以通过加入称为活化剂或促进剂的其他化合物而提高。对于从气流中除去 CO_2 和 H_2S 最有效的吸收液体之一是甲基二乙醇胺 (MDEA) 和作为促进剂的哌嗪的水溶液。该吸收介质由 US 4,336,233 已知。

[0007] 伯胺如单乙醇胺 (MEA) 和仲胺如二乙醇胺 (DEA) 或二异丙醇胺 (DIPA) 可以以更快的反应直接与 CO_2 反应。这些胺具有显著更低的 H_2S 选择性。由于其对酸性气体的高亲和性,它们还可以用于洗涤具有低酸性气体分压的气流。然而,高比再生能量与对酸性气体的高亲和性有关。

[0008] EP-A 134 948 描述了一种包含碱性物质和 pK_a 为 6 或更低的酸的吸收介质。优选的酸是磷酸、甲酸或盐酸。加入酸意欲使得尤其是含 H_2S 的酸性气体的汽提更为有效。

[0009] WO 2007/021531 公开了用于在正常条件下从包含气态酸性组分以及气态非酸性组分和 CO_2 的混合物中选择性除去气态酸性组分的吸收介质。该吸收介质包含经由至少 2 个链原子的亚烷基与受阻仲或叔胺的胺氮键合的金属磺酸盐、金属硫酸盐、金属氨基磺酸盐、金属膦酸盐、金属磷酸盐、金属氨基磷酸盐或金属羧酸盐。

[0010] 本发明的目的是给出一种从流体料流中除去酸性气体的方法和吸收介质,该方法与基于胺和 / 或胺 / 促进剂组合的吸收介质相比具有降低的再生能量需求,不显著降低溶液对酸性气体的吸收能力。

[0011] 该目的由一种用于从流体料流中除去酸性气体的吸收介质实现,其包含如下组分的水溶液:

[0012] a) 至少一种胺,和

[0013] b) 至少一种膦酸,

[0014] 其中 b) 与 a) 的摩尔比为 0.0005-1.0, 优选 0.0005-0.1, 更优选 0.01-0.1, 尤其是 0.02-0.09。

[0015] 在某些实施方案中, 该水溶液额外包含 c) 至少一种羧酸, 其中 c) 与 a) 的摩尔比为 0.0005-0.1, 优选 0.01-0.1, 尤其是 0.02-0.09。

[0016] 本发明的吸收介质包含至少一种有机膦酸。

[0017] 合适的膦酸例如为式 I 的膦酸:

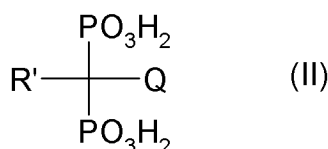
[0018] $R-PO_3H$ (I)

[0019] 其中 R 为任选被至多 4 个独立地选自羧基、羧酰胺基、羟基和氨基的取代基取代的 C_1-C_{18} 烷基。

[0020] 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-羟基乙基膦酸、2-羟基乙基膦酸; 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; 酰胺基烷基膦酸, 如 3-羟甲基氨基-3-氧代丙基膦酸; 以及膦酰基羧酸, 如 2-羟基膦酰基乙酸和 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸。

[0021] 式 II 的膦酸:

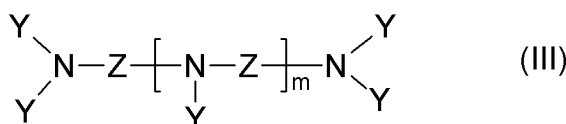
[0022]



[0023] 其中 R' 为 H 或 C_{1-6} 烷基, Q 为 H、OH 或 NY_2 且 Y 为 H 或 $CH_2PO_3H_2$, 如 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸。

[0024] 式 III 的膦酸:

[0025]



[0026] 其中 Z 为 C_{2-6} 亚烷基、环烷二基、亚苯基, 或被环烷二基或亚苯基间隔的 C_{2-6} 亚烷基, Y 为 $CH_2PO_3H_2$ 且 m 为 0-4, 如乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)和二(六亚甲基)三胺五(亚甲基膦酸)。

[0027] 式 IV 的膦酸:

[0028] $R''-NY_2$ (IV)

[0029] 其中 R'' 为 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 羟基烷基或 Y 且 Y 为 $CH_2PO_3H_2$, 如次氨基三(亚甲基膦酸)和 2-羟基乙基亚氨基二(亚甲基膦酸)。

[0030] 膦酸包括 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)、二 (六亚甲基) 三胺五 (亚甲基膦酸) 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。

[0031] 当然还可以使用两种或更多种上述膦酸的混合物。

[0032] 优选以游离酸形式将膦酸加入该胺的溶液中。

[0033] 或者, 可以以非季铵盐形式, 即以铵盐 (NH_4^+ 盐) 或伯、仲或叔铵离子的盐使用膦酸。游离酸可以在吸收介质的再生条件下由非季铵盐释放。合适的铵盐是用作吸收介质的组分 a) 的胺的质子化物质。

[0034] 在某些情况下, 本发明的吸收介质进一步包含至少一种羧酸。合适的羧酸通常具有 1-12 个碳原子。

[0035] 合适的羧酸包括:

[0036] 脂族单羧酸, 如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸;

[0037] 芳族单羧酸, 如苯甲酸、苯基乙酸、水杨酸;

[0038] 脂族二羧酸和低聚羧酸, 如乙二酸 (草酸)、丙烷二酸 (丙二酸)、丁二酸、戊二酸;

[0039] 芳族二羧酸和低聚羧酸, 如 1,2-、1,3-、1,4- 苯二甲酸;

[0040] 氨基酸, 如甘氨酸、N,N- 二甲基甘氨酸、丙氨酸、N- 甲基丙氨酸;

[0041] 羟基羧酸, 如乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸。

[0042] 本发明的吸收介质优选基本不含金属盐。

[0043] 本发明的吸收介质包含至少一种胺。该胺不具有任何酸性基团, 尤其如膦酸、磺酸和 / 或羧酸基团。合适的胺尤其包括:

[0044] 1. 链烷醇胺 (氨基醇), 如 2- 氨基乙醇 (单乙醇胺, MEA), N,N- 二 (2- 羟基乙基) 胺 (二乙醇胺, DEA), N,N- 二 (2- 羟基丙基) 胺 (二异丙醇胺, DIPA), 三 (2- 羟基乙基) 胺 (三乙醇胺, TEA), 三丁醇胺, 二 (2- 羟基乙基) 甲基胺 (甲基二乙醇胺, MDEA), 2- 二乙氨基乙醇 (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- 二乙氨基-1- 丙醇、2- 二异丙氨基乙醇 (DIEA), N,N- 二 (2- 羟基丙基) 甲基胺 (甲基二异丙醇胺, MDIPA), 2- 氨基-2- 甲基-1- 丙醇 (AMP), 1- 氨基-2- 甲基-丙-2- 醇, 2- 氨基-1- 丁醇 (2-AB);

[0045] 2. 氨基醚如 2-(2- 氨基乙氧基) 乙醇 (AEE), 2-(2- 叔丁基氨基乙氧基) 乙醇 (EETB), 3- 甲氧基丙基二甲基胺;

[0046] 3. 在环中可以包含一个或两个选自氮和氧的其他杂原子的环中具有至少一个 NH 基团的 5、6 或 7 员饱和杂环, 如哌嗪、2- 甲基哌嗪、N- 甲基哌嗪、N- 乙基哌嗪、N- 氨基乙基哌嗪、N- 羟基乙基哌嗪、高哌嗪、哌啶和吗啉;

[0047] 4. 多胺, 例如

[0048] 4.1 下式的亚烷基二胺:

[0049] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2$,

[0050] 其中 R^2 为 C_2-C_6 亚烷基, 如六亚甲基二胺、1,4- 二氨基丁烷、1,3- 二氨基丙烷、2,2- 二甲基-1,3- 二氨基丙烷,

[0051] 4.2 下式的亚烷基二胺:

[0052] $\text{R}^1-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}_2$

[0053] 其中 R^1 为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 羟基烷基且 R^2 为 C_2-C_6 亚烷基, 如 3- 甲基氨基丙基胺、N-(2- 羟基乙基) 乙二胺,

[0054] 4.3 下式的亚烷基二胺:

[0055] $(R^1)_2N-R^2-NH_2$

[0056] 其中 R^1 为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 羟基烷基且 R^2 为 C_2-C_6 亚烷基, 如 3-(二甲氨基) 丙基胺 (DMA) 和 3-(二乙氨基) 丙基胺,

[0057] 4.4 下式的亚烷基二胺:

[0058] $R^1-NH-R^2-NH-R^1$

[0059] 其中 R^1 为 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 羟基烷基且 R^2 为 C_2-C_6 亚烷基, 如 N, N' - 二 (2- 羟基乙基) 乙二胺,

[0060] 4.5 二叔二胺, 如 N, N, N' , N' - 四甲基乙二胺、N, N- 二乙基 -N' , N' - 二甲基乙二胺、N, N, N' , N' - 四乙基乙二胺、N, N, N' , N' - 四甲基 -1,3- 丙二胺 (TMPDA)、N, N, N' , N' - 四乙基 -1,3- 丙二胺 (TEPDA)、N, N- 二甲基 -N' , N' - 二乙基乙二胺 (DMDEDA)、1- 二甲氨基 -2- 二甲氨基乙氧基乙烷 (二 [2-(二甲氨基) 乙基] 醚);

[0061] 4.6 聚亚烷基多胺, 如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和四亚乙基五胺, 三 (3- 氨基丙基) 胺, 三 (2- 氨基乙基) 胺;

[0062] 以及它们的混合物。

[0063] 通常优选链烷醇胺, 即具有至少一个与氮原子键合的羟烷基的胺。

[0064] 在一个实施方案中, 吸收介质仅包含仅具有叔氨基和 / 或位阻氨基的胺。该实施方案的吸收介质特别适合选择性除去 H_2S 。

[0065] 此时“位阻氨基”是指:

[0066] (i) 键于叔碳原子的伯氨基,

[0067] (ii) 键于仲或叔碳原子的氨基, 和

[0068] (iii) 其中叔或季碳原子排列在氨基的 β 位的氨基。

[0069] 优选的仅具有叔氨基的胺为三 (2- 羟基乙基) 胺 (三乙醇胺, TEA), 三 (2- 羟基丙基) 胺 (三异丙醇胺), 三丁醇胺, 二 (2- 羟基乙基) 甲基胺 (甲基二乙醇胺, MDEA), 2- 二乙氨基乙醇 (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、3- 二乙氨基 -1- 丙醇、2- 二异丙氨基乙醇 (DIEA), N, N- 二 (2- 羟基丙基) 甲基胺 (甲基二异丙醇胺, MDIPA)。

[0070] 优选的仅具有位阻氨基的胺为 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇 (AMP) 和 1- 氨基 -2- 甲基丙 -2- 醇。

[0071] 在另一实施方案中, 该吸收介质包含至少一种仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺和至少一种活化剂。该活化剂通常为伯或仲胺且通过中间形成氨基甲酸酯结构而促进二氧化碳的吸收。该实施方案的吸收介质特别适合酸性气体的能量守恒、非选择性结合。在全吸收的情况下, 确定两种组分 H_2S 或 CO_2 中的至少一种, 其中另一种在吸收器头部按照其平衡贫化。还可以对这两种酸性气体组分之一确定最大出口规格。

[0072] 优选的仅具有叔和 / 或位阻氨基的胺实例是上述那些。

[0073] 优选活化剂的实例是哌嗪、2- 甲基哌嗪、N- 甲基哌嗪、N- 羟基乙基哌嗪、高哌嗪、哌啶、吗啉、3- 甲基氨基丙基胺和 2-(2- 氨基乙氧基) 乙醇。

[0074] 在另一实施方案中,该吸收介质包含至少一种(非位阻)伯和/或仲胺。该实施方案的吸收介质特别适合在低酸性气体分压下节省能量地非选择性除去酸性气体。

[0075] 优选的伯和/或仲胺实例是2-氨基乙醇(单乙醇胺,MEA)、N,N-二(2-羟基乙基)胺(二乙醇胺,DEA)、N,N-二(2-羟基丙基)胺(二异丙醇胺,DIPA)。

[0076] 该水溶液通常包含2-5kmol/m³,尤其是3.5-4.5kmol/m³胺。

[0077] 该吸收介质还可以包含添加剂,如腐蚀抑制剂、酶等。该类添加剂的量通常为该吸收介质的约0.01-3重量%。

[0078] 本发明还涉及一种从流体料流中除去酸性气体的方法,在该方法中使流体料流与如上所定义的吸收介质接触。

[0079] 负载的吸收介质通常通过如下措施再生:

[0080] a) 加热,

[0081] b) 膨胀,

[0082] c) 用惰性流体汽提,

[0083] 或者这些措施中两种或所有的组合。

[0084] 本发明方法或吸收介质适合处理流体,尤其是所有类型的气流。酸性气体尤其为CO₂、H₂S以及COS和硫醇。此外,还可以除去SO₃、SO₂、CS₂和HCN。包含酸性气体的流体首先为气体如天然气、合成气、焦炉气、裂化气、煤气化气、再循环的循环气、填埋沼气和燃烧气体,其次为基本不与吸收介质溶混的流体,如液化石油气(LPG)或天然气液(NGL)。本发明方法或吸收介质特别适合烃类流体料流的处理。存在的烃例如为脂族烃类,例如C₁-C₄烃如甲烷,不饱和烃如乙烯或丙烯,或芳烃如苯、甲苯或二甲苯。本发明方法或吸收介质特别适合除去CO₂和H₂S。

[0085] 在优选实施方案中,该流体料流为

[0086] (i) 含氢气的流体料流或含氢气和二氧化碳的流体料流;这包括例如可通过煤气化或蒸汽重整生产并任选进行水煤气转化反应的合成气;合成气例如用于生产氨、甲醇、甲醛、乙酸、脲,用于Fischer-Tropsch合成或用于整体煤气化联合循环(IGCC)工艺中的能量回收

[0087] (ii) 含烃流体料流;除了天然气外,这还包括各种炼油厂工艺如尾气单元(TGU)、减粘裂化炉(VDU)、催化裂化器(LRCU/FCC)、加氢裂化器(HCU)、加氢处理装置(HDS/HTU)、焦化装置(DCU)、常压蒸馏(CDU)或液体处理装置(例如LPG)的废气。

[0088] 本发明方法适合在CO₂存在下选择性除去硫化氢。“选择性除去硫化氢”是指满足下列不等式:

[0089]

$$\frac{\frac{c(\text{H}_2\text{S})_{\text{进料}} - c(\text{H}_2\text{S})_{\text{处理}}}{c(\text{H}_2\text{S})_{\text{进料}}}}{\frac{c(\text{CO}_2)_{\text{进料}} - c(\text{CO}_2)_{\text{处理}}}{c(\text{CO}_2)_{\text{进料}}}} > 1$$

[0090] 其中c(H₂S)_{进料}为进料流中的H₂S浓度,c(H₂S)_{处理}为被处理流体中的浓度,c(CO₂)_{进料}为进料流中的CO₂浓度且c(CO₂)_{处理}为被处理流体中的CO₂浓度。

[0091] H_2S 的选择性除去是有利的,例如 a) 对于当已经达到吸收介质的最大酸性气体总吸收能力时满足给定的 H_2S 规格以及 b) 对于在吸收介质的再生中释放且通常在 Claus 装置中运行的酸性气体料流设定更高的 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 比。具有更高 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 比的酸性气体料流具有更高热值且抑制 COS (由 CO_2) 的形成,后者损害 Claus 催化剂的运行时间。

[0092] 在本发明方法中,富含酸性气体组分的进料流(粗气体)与吸收介质在吸收器中于吸收步骤中接触,结果至少部分洗出酸性气体组分。

[0093] 优选用于常规涤气工艺中的洗涤装置用作吸收器。合适的洗涤装置例如为堆积床填料、排列填料和板式塔,膜接触器,径向料流洗涤器,喷射洗涤器,文丘里洗涤器和旋转喷雾洗涤器,优选排列填料、堆积床填料和板式塔,特别优选板式塔和堆积床填料塔。流体料流优选在塔中用吸收介质逆流处理。此时通常将流体供入该塔的下部区域并且将吸收介质供入该塔的上部区域。在板式塔中安装筛板、泡罩塔盘或浮阀塔板,液体在其上流动。堆积床填料塔可以填充不同成型体。换热和传质通过扩大尺寸通常为约 25-80mm 的成型体的表面积而改进。已知实例是腊希环(中空圆柱体)、鲍尔环、Hiflow 环、矩鞍形填料等。堆积床填料可以以排列方式或者无规地(作为床)引入塔中。可以考虑的材料是玻璃、陶瓷、金属和塑料。规整填料是排列的堆积床填料的另一改进。它们具有规则形状的结构。结果在排列填料的情况下可以降低气流中的压降。排列填料存在各种设计,例如织物或片状填料。可以使用的材料是金属、塑料、玻璃和陶瓷。

[0094] 吸收介质在吸收步骤中的温度通常为约 30-100°C,当使用塔时,例如在该塔顶部为 30-70°C 且在该塔底部为 50-100°C。在吸收步骤中的总压力通常为约 1-120 巴,优选约 10-100 巴。

[0095] 得到酸性气体组分含量低的产物气体,即贫含这些组分的产物气体(纯气体)以及负载有酸性气体组分的吸收介质。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的子步骤中进行,其中包含酸性气体组分的粗气体在各子步骤中在每种情况下与吸收介质的子流接触。与粗气体接触的吸收介质可能已经部分负载有酸性气体,即它可以例如为已经由随后的吸收步骤再循环到第一吸收步骤的吸收介质,或部分再生的吸收介质。对于两段吸收的程序,参考公布 EP-A 0 159 495, EP-A 0 190 434, EP-A 0 359 991 和 WO 00100271。

[0096] 根据优选实施方案,本发明方法的进行应使得含酸性气体的流体首先在第一吸收步骤中用吸收介质在 40-100°C,优选 50-90°C,尤其是 60-90°C 的温度下处理。然后使贫含酸性气体的流体在第二吸收步骤中用吸收介质在 30-90°C,优选 40-80°C,尤其是 50-80°C 的温度下处理。此时温度比第一吸收步骤中的温度低 5-20°C。

[0097] 酸性气体组分可以在再生步骤中以常规方式由负载有酸性气体组分的吸收介质释放(类似于下文所引用的公布),其中得到再生的吸收介质。在再生步骤中,吸收介质的负载降低且所得再生的吸收介质优选随后再循环到吸收步骤。

[0098] 再生步骤通常包括至少一个负载的吸收介质由高压,如在吸收步骤程序中占主导的高压,到更低压力的压力膨胀。该压力膨胀例如可以借助节流阀和/或膨胀涡轮进行。使用膨胀工段的再生例如在公布 US 4,537,753 和 US 4,553,984 中描述。

[0099] 酸性气体组分在再生步骤中的释放例如可以在膨胀塔中进行,例如垂直或水平安装的闪蒸容器或具有内件的逆流塔。

[0100] 再生塔同样可以为堆积床填料、排列填料或板式塔。再生塔在底部具有再沸器，例如具有循环泵的强制循环蒸发器。再生塔在顶部具有用于释放的酸性气体的出口。使夹带的吸收介质蒸气在冷凝器中冷凝并再循环到该塔中。

[0101] 多个膨胀塔可以串联连接，其中再生在不同压力下进行。例如，再生可以在预膨胀塔中在通常比吸收步骤中酸性气体组分的分压高约 1.5 巴的高压下以及在主膨胀塔中在低压，例如 1-2 绝对巴下进行。使用两个或更多个膨胀工段的再生描述于公布 US 4, 537, 753, US 4, 553, 984, EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 和 EP-A 0 121 109 中。

[0102] 具有两个低压膨胀工段（1-2 绝对巴）的工艺变型描述于 DE 100 28 637 中，其中加热在第一低压膨胀工段中部分再生的吸收液体并且其中任选在第一低压膨胀工段的上游提供中压膨胀工段，在该中压膨胀工段膨胀进行至至少 3 巴。此时负载的吸收液体首先在第二低压膨胀工段中膨胀到压力为 1-2 巴（绝对）。然后将部分再生的吸收液体在换热器中加热，然后在第二低压膨胀工段中膨胀到压力为 1-2 巴（绝对）。

[0103] 最后膨胀阶段也可以在例如借助任选与机械真空产生设备结合的蒸汽喷射器产生的真空下进行，如 EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 和 EP-A 0 121 109 (US 4, 551, 158) 所述。

[0104] 由于含量与胺组分的最佳匹配，本发明的吸收介质对酸性气体具有高吸收能力，酸性气体也可以容易地再次解吸。结果，可以在本发明方法中显著降低能量消耗和溶剂循环。

[0105] 参照附图和下列实施例更详细说明本发明。

[0106] 图 1 为适合进行本发明方法的装置的示意图。

[0107] 根据图 1，经由进料管线 1 使适当预热的包含酸性气体的气体在吸收器 2 中与经由吸收介质管线 3 供入的再生的吸收介质逆流接触。吸收介质通过吸收从该气体中除去酸性气体；此时经由废气管线 4 得到酸性气体含量低的清洁气体。

[0108] 经由吸收介质管线 5、泵 12、其中酸性气体负载的吸收介质被由解吸塔 7 底部出来的再生的吸收介质的热加热的溶剂 / 溶剂换热器 11 和节流阀 6 将负载有酸性气体的吸收介质送入解吸塔 7。在解吸塔 7 的底部，负载的吸收介质借助再沸器（未示出）加热并再生。在该方法中释放的酸性气体经由废气管线 8 离开解吸塔 7。然后借助泵 9 经由其中再生的吸收介质加热酸性气体负载的吸收介质并且其自身在该过程中冷却的溶剂 - 溶剂换热器 11 和换热器 10 将再生的吸收介质送回吸收塔 2。

[0109] 对比例 1 和实施例 2

[0110] 生产浓度为 39 重量% (32.8mol%) 的甲基二乙醇胺溶液。将 200ml 的等分样与 1 重量% 正磷酸 (H_3PO_4) 或浓度为 1.2 重量% 的 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸 (HEDP) 混合。

[0111] 在 50℃ 和大气压力下使两种溶液负载 H_2S 直到平衡。通过对硝酸银的电位滴定测定 H_2S 平衡负载。

[0112] 然后为了模拟再生过程，在油浴中在恒定为 100℃ 下使溶液在连接有回流冷凝器的锥形瓶中沸腾。在该方法中在每种情况下使 101 (S. T. P.) /h 氮气鼓泡通过该液体，以改进气相和液相之间的交换并经由冷却器除去释放的 H_2S 。

[0113] 在确定的时间间隔之后，在每种情况下取 20ml 样品并通过用对硝酸银的电位滴

定再次测定 H_2S 含量。结果总结于下表中。

[0114]

实施例	1	2
促进剂	H_3PO_4	HEDP
在 50°C 下的 H_2S 平衡负载 $[\text{m}^3(\text{S. T. P.})]_{\text{H}_2\text{S}}/\text{t}$	46.9	46.8
在如下时间之后基于初始值的 H_2S 负载 [%]		
0 分钟	100.0	100.0
15 分钟	40.5	18.7
45 分钟	14.2	6.7
105 分钟	3.9	1.6
225 分钟	1.3	0
405 分钟	0.4	0

[0115] 由试验结果可见,与对比例 1 相比,在实施例 2(用 HEDP) 中更快速地实现到给定的残留负载(例如小于 2%)的再生。因为在选取的试验配置中,能量输入与恒定热流速率和时间的乘积成正比,所需再生能量在实施例 2 中显著更低。

[0116] 对比例 3 和 5 以及实施例 4 和 6

[0117] 生产 37 重量% MDEA+3 重量% 哌嗪的水溶液(总胺浓度为 40 重量%;33.3mol%) (称为活化的 MDEA)。将 200ml 的等分样与 1.2 重量% (0.6mol%) 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)混合。另一等分样用作对照。

[0118] 进行两个系列的试验。在第一系列中,在 50°C 和大气压力下使溶液负载 CO_2 直到平衡,而在第二系列试验中在 70°C 下进行。通过用 KOH 滴定确定 CO_2 平衡负载。

[0119] 然后为了模拟再生过程,在油浴中在恒定为 100°C 下使溶液在连接有回流冷凝器的锥形瓶中沸腾。此时,在每种情况下使 10l (S. T. P.)/h 氮气鼓泡通过该液体,以改进气相和液相之间的交换并经由冷凝器除去释放的 CO_2 。

[0120] 在确定的时间间隔之后,在每种情况下取 20ml 样品并通过用 KOH 滴定再次测定 CO_2 含量。结果总结于下表中。

[0121]

实施例	3(50°C)	4(50°C)	5(70°C)	6(70°C)
促进剂	—	HEDP	—	HEDP
CO_2 平衡负载 $[\text{m}^3(\text{S. T. P.})]_{\text{CO}_2}/\text{t}$	43.5	43.0	26.4	25.6

如下时间之后基于初始值的 CO ₂ 负载 [%]				
0 分钟	100.0	100.0	100.0	100.0
15 分钟	12.7	11.2	29.9	22.3
45 分钟	4.4	4.9	7.3	3.6
105 分钟	1.8	0.7	2.6	0.7
225 分钟	0.9	0.4	1.2	0.5
405 分钟	0.9	0.7	0.8	0.6

[0122] 由试验结果清楚可见,与对比例 3 和 5 相比,在实施例 4 和 6(用 HEDP) 中更快速地实现到给定的残留负载(例如小于 2%)的再生。因为在选取的试验配置中,能量输入与恒定热流速率和时间的乘积成正比,所需再生能量在实施例 4 和 6 中显著更低。

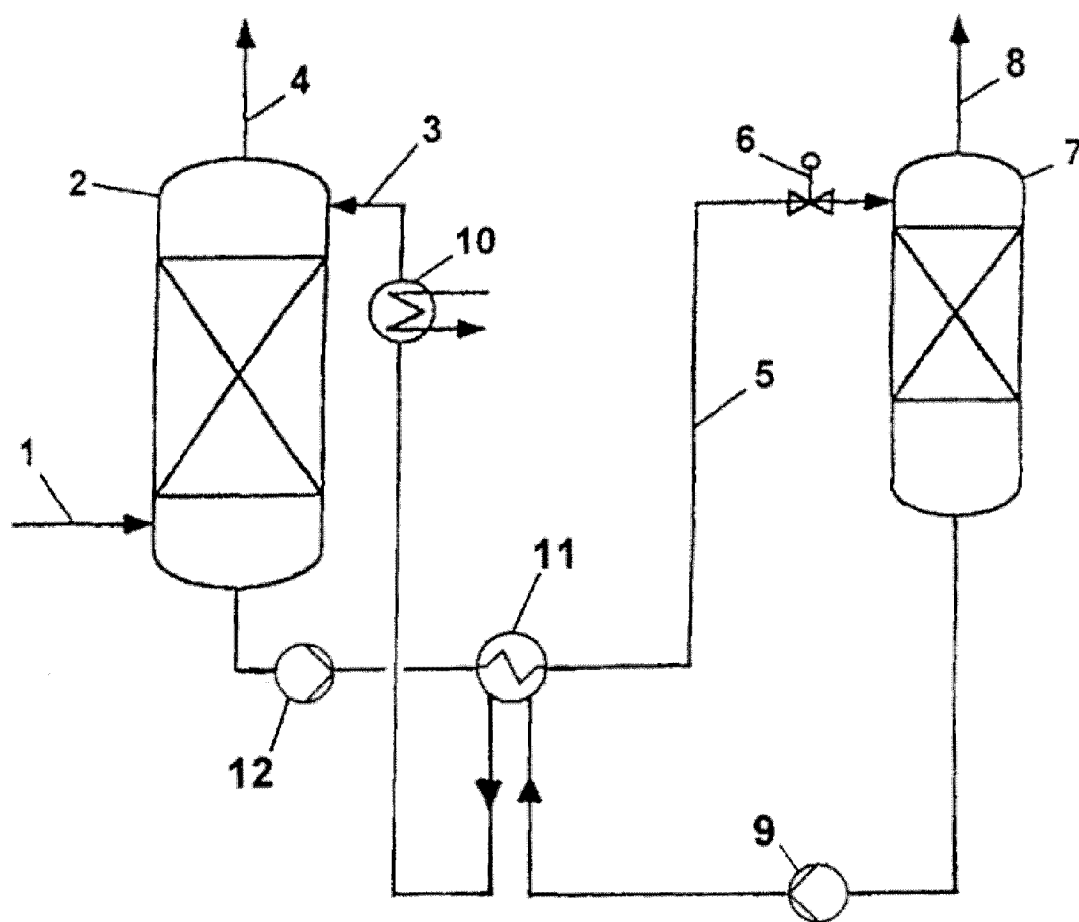


图 1