



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2008150043/05, 18.05.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**18.05.2007**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**19.05.2006 EP 06114244.4**(43) Дата публикации заявки: **27.06.2010** Бюл. № 18(45) Опубликовано: **20.05.2011** Бюл. № 14(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 02/09849 A2, 27.07.2001. US 4336233 A, 22.06.1982. RU 2230599 C2, 20.06.2004. RU 2239488 C2, 10.11.2004. EP 0879631 A1, 16.08.1995. US 6939393 B2, 06.09.2005. WO 03/076049 A, 18.09.2003.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **19.12.2008**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2007/054836 (18.05.2007)**(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2007/135100 (29.11.2007)**

Адрес для переписки:

**105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(72) Автор(ы):

**АСПИРОН Норберт (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАСФ СЕ (DE)****(54) ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПРИГОТОВЛЕННАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АБСОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ ПОТОКОВ ЖИДКОСТЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Предварительно приготовленная смесь содержит, по меньшей мере, один алканоламин, пиперазин и воду. Общее содержание аминов в смеси - более 65 мас.%, молярное соотношение воды и пиперазина составляет 1,6 до 4,8. Массовое

соотношение алканоламина и пиперазина в этой смеси составляет 1:7 до 28:1. Для получения абсорбента для удаления кислых газов из потоков жидкостей приготовленную смесь смешивают с водой и при необходимости с алканоломином. Изобретение позволяет получить смесь, имеющую низкую температуру затвердевания. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 ил., 6 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008150043/05, 18.05.2007**

(24) Effective date for property rights:  
**18.05.2007**

Priority:

(30) Priority:  
**19.05.2006 EP 06114244.4**

(43) Application published: **27.06.2010 Bull. 18**

(45) Date of publication: **20.05.2011 Bull. 14**

(85) Commencement of national phase: **19.12.2008**

(86) PCT application:  
**EP 2007/054836 (18.05.2007)**

(87) PCT publication:  
**WO 2007/135100 (29.11.2007)**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.  
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**ASPIRON Norbert (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)**

**(54) PREPARED MIX FOR PRODUCING ABSORBENT TO REMOVE ACID GASES FROM FLUID FLOWS**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention may be used in chemical industry. Proposed mix contains, at least, one alkanolamine, piperazine and water. Total content of amones in the mix exceeds 65 wt %, water-to-piperazine molar ratio varies from 1.6 to

4.8. Alkanolamine-to-piperazine weight ratio varies from 1:7 to 28:1. To produce absorbent, obtained mix is mixed with water and, if required, with alkanolamine.

EFFECT: mix with low solidification temperature.

10 cl, 1 dwg, 4 ex

RU 2 418 618 C2

RU 2 418 618 C2

Данное изобретение касается предварительно приготовленной смеси для получения абсорбента для удаления кислых газов из потоков жидкостей и способа получения абсорбента.

5 В многочисленных процессах в химической промышленности возникают потоки жидкостей, которые содержат кислые газы, такие, например, как углекислый газ, сероводород, сернистый газ, сероуглерод, цианистый водород, сероокись углерода или меркаптаны. В случае этих потоков жидкостей речь может идти, например, о потоках  
10 газов, таких как природный газ, отходящий газ нефтеперегонных установок, синтез-газ, дымовые газы или реакционные газы, возникающие при компостировании отходов, содержащих органические вещества.

По различным причинам удаление кислых газов имеет особое значение. Содержание соединений серы в природном газе можно уменьшать с помощью мер по  
15 очистке непосредственно на источнике природного газа, т.к. соединения серы также образуют в воде, часто сопровождающей природный газ, кислоты, которые вызывают коррозию. Поэтому для транспортировки природного газа следует в газопроводе выдерживать установленные предельные значения серосодержащих примесей. Реакционные газы, возникающие при окислении органических материалов, таких,  
20 например, как органические отходы, уголь или нефть, или при компостировании содержащих органические вещества отходов, следует удалять для предотвращения их выброса, т.к. эти газы наносят ущерб природе или влияют на климат.

Для удаления кислых газов используют промывку растворами неорганических или органических оснований. При растворении кислых газов в абсорбенте вместе с  
25 основаниями образуются ионы. Абсорбент можно регенерировать путем уменьшения давления до более низкого или отгонкой легких фракций, причем ионные частицы снова реагируют с кислыми газами, и/или отогнать с помощью пара. После процесса регенерации абсорбент можно повторно использовать.

30 В заявке на европейский патент EP-A 879 631 для удаления углекислого газа из дымовых газов рекомендуют водный раствор амина, который содержит один вторичный и один третичный амины, в каждом случае в концентрациях от 10 до 45 мас. %.

35 На практике оправдали себя абсорбенты, описанные в патенте США 4,336,233. При этом речь идет о водном растворе метилдиэтанолamina и пиперазина как ускорителе абсорбции или активаторе. Описанная в данном патенте промывная жидкость содержит 1,5 до 4,5 моль/л метилдиэтанолamina и 0,05 до 0,8 моль/л, предпочтительно до 0,4 моль/л, пиперазина.

40 Из международной заявки на патент WO 03/009924 известен способ для удаления из газового потока кислых газов, по которому содержащий кислые газы газовый поток, в котором сумма парциальных давлений кислых газов не превышает 1500 мбар, на стадии абсорбции вводят в контакт с водным абсорбентом, а используют абсорбент, который содержит, по меньшей мере, один третичный алканолamin и пиперазин в  
45 концентрации, по крайней мере, 8 мас. % абсорбента.

В международной заявке на патент WO 00/66249 сообщается об абсорбенте для удаления кислых газов, который содержит водный раствор с более чем 1 моль/л пиперазина и 1,5 до 6 моль метилдиэтанолamina.

50 Водные растворы содержат высокую долю воды. При транспортировке абсорбента к установке обработки газа стараются поддерживать содержание воды настолько малым, насколько это возможно, чтобы минимизировать расходы по транспортировке. Правда, в принципе, возможна транспортировка чистого

метилдиэтанолamina и чистого пиперазина. Однако при температурах окружающей среды пиперазин является твердым веществом; его пыль оказывает сенсibiliзирующее действие. Для растворения твердого пиперазина требуются перемешивающие устройства, такие как мешалки или годные для твердых веществ насосы и при необходимости источники тепла. Кроме того, следует предусмотреть меры безопасности для персонала, например вытяжки и оборудование для полной защиты. Как правило, такого оборудования на местах нахождения установок для обработки газа не имеется.

Уже были попытки получить предварительно приготовленные концентрированные смеси с более высоким общим содержанием амина, чем в годном к применению абсорбенте. Предварительно приготовленную смесь можно разбавить водой на установке для обработки газа. Правда, транспортировка таких предварительно приготовленных концентрированных смесей осложнена тем, что уже при сравнительно высокой температуре пиперазин начинает выкристаллизовываться из концентрированных растворов. Если произошла кристаллизация пиперазина, предварительно приготовленную смесь нельзя больше перекачивать, а загрязненные емкости приходится очищать дорогостоящим способом. Повторное растворение пиперазина можно осуществлять только с помощью одной или нескольких из вышеописанных мер. Совершенно очевидно, что предварительное приготовление смеси тем целесообразнее, чем ниже температура ее затвердевания.

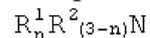
Поэтому в основе изобретения лежит задача создать предварительно приготовленную концентрированную смесь для абсорбента, содержащую пиперазин и, по меньшей мере, один алканолaмин, которая имеет наиболее низкую температуру затвердевания.

В настоящее время найдено, что температура затвердевания предварительно приготовленной смеси в сильной степени зависит от молярного соотношения воды и пиперазина в этой смеси и что при определенных соотношениях температура затвердевания имеет минимальное значение.

Согласно изобретению эту задачу решают благодаря предварительно приготовленной смеси для получения абсорбента для удаления кислых газов из потоков жидкостей, которые содержат, по крайней мере, один алканолaмин, пиперазин и воду, причем данная смесь имеет общее содержание амина более 65 мол.% и молярное соотношение воды и пиперазина в этой смеси составляет 1,6 до 4,8, предпочтительно 1,6 до 3,9, более предпочтительно 1,6 до 3,45 и самое предпочтительное 1,6 до 3,35.

Для применения в предварительно приготовленной смеси согласно изобретению пригодны все алканолaмины, которые обычно используют для удаления кислых газов из потоков жидкостей. К ним относятся, например, моно-, ди-, триэтанолaмины, диэтилэтанолaмин, метилдиэтанолaмин, метилдиизопропанолaмин или смеси из них.

Пригодными, в частности, являются алканолaмины общей формулы



в которой  $R^1$  означает гидроксилалкил с 2-3 атомами углерода,  $R^2$  означает алкил с 1-3 атомами углерода и  $n$  означает целое число от 1 до 3, предпочтительно 1 или 2, наиболее предпочтительно 2.

Из них предпочтительными являются метилдиэтанолaмин и метилдиизопропанолaмин, причем наиболее предпочтительным является метилдиэтанолaмин.

Кроме того, пригодными являются первичные алканолaмины (т.е. такие, которые

содержат одну первичную аминогруппу), в которых с аминогруппой связан третичный атом углерода. Из них предпочтительным является 2-амино-2-метилпропанол.

5 Массовое соотношение алканоламина и пиперазина в предварительно приготовленной смеси согласно изобретению не является строго установленным, но, в общем, составляет 1:7 до 28:1, предпочтительно 1:3 до 28:1, особенно предпочтительно 1:1,5 до 28:1.

10 Общее содержание амина в предварительно приготовленной смеси согласно изобретению составляет более 65 мас.%, предпочтительно более 70 мас.% и особенно предпочтительно более 75 мас.%. Под общим содержанием амина понимают сумму массы алканоламина и пиперазина, считая на общую массу предварительно приготовленной смеси.

15 В техническом масштабе пиперазин чаще всего получают в качестве одного из ценных продуктов при производстве различных этиленаминов. При этом синтез основывается на взаимодействии этилендихлорида (ЭДХ-способ) или моноэтаноламина (МЭОА-способ) с аммиаком. Другими продуктами этого взаимодействия являются этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин и  
20 более многоатомные линейные и циклические этиленамины, а также дополнительно - аминоэтилэтаноламин в случае МЭОА-способа. При промышленном производстве очистка и разделение смеси этиленаминовых продуктов чаще всего происходят с помощью каскада колонн в непрерывном режиме. При этом сначала удаляют аммиак в колонне для перегонки под давлением, после чего отгоняют образующуюся в  
25 процессе воду. В большинстве этих процессов получают водный раствор пиперазина с концентрацией от 50 до 75 мас.%, чаще всего около 67 мас.%. Молярное соотношение воды и пиперазина в 67 мас.%-ном растворе составляет приблизительно 2,25. Такие водные растворы являются особенно предпочтительными исходными материалами для получения предварительно приготовленной смеси согласно изобретению. Водный  
30 раствор пиперазина лишь смешивают с желаемым количеством алканоламина и при необходимости с незначительными количествами воды. Дорогостоящего получения твердого пиперазина не требуется.

35 Предварительно приготовленная смесь согласно изобретению, в общем, имеет температуру затвердевания меньше 40°C, предпочтительно меньше 35°C, чаще всего 15 до 30°C. Эту смесь можно без затруднений транспортировать на далекие расстояния в обогреваемой и/или термически изолированной емкости и хранить.

40 Предварительно приготовленная смесь согласно изобретению может содержать другие функциональные компоненты, такие как стабилизаторы, прежде всего, антиоксиданты, см., например, заявку на патент ФРГ 102004011427, или ингибиторы коррозии.

Для получения готового к использованию абсорбента предварительно  
45 приготовленную смесь согласно изобретению разбавляют желаемыми количествами воды и при необходимости алканоламина. Целесообразно использовать тот же самый алканоламин, что и содержащийся в предварительно приготовленной смеси. Разумеется, для разбавления предварительно приготовленной смеси можно также использовать водный раствор алканоламина. Общее содержание амина в готовом к  
50 использованию абсорбенте составляет менее 70 мас.%, например менее 65 мас.%, чаще всего менее 60 мас.%, например 35 до 55 мас.%.

Для подготовки абсорбента к первому вводу в эксплуатацию установки для обработки газа смешивают предварительно приготовленную смесь согласно

изобретению с такими количествами воды и алканоламина, чтобы в готовой смеси установились желаемые концентрации пиперазина и алканоламина.

Предварительно приготовленная смесь согласно изобретению также допускает использование алканоламина и/или пиперазина для компенсации их потерь. Потери алканоламина и/или пиперазина возникают при эксплуатации установки для обработки газов по различным причинам, в частности из-за негерметичности, разложения или потому, что следы алканоламина и/или пиперазина отводят с обработанным газом. В случае абсорбента, который предназначен для компенсации потерь, следует принимать во внимание различные показатели летучести и/или скорости разложения пиперазина и алканоламина. Поскольку пиперазин, в общем, является более летучим, чем алканоламин, на производстве надо добавлять относительно большее количество пиперазина. В этом случае предварительно приготовленную смесь согласно изобретению разбавляют только водой или незначительным количеством алканоламина, как это соответствует номинальному составу абсорбента.

Изобретение делают более наглядным благодаря приложенному чертежу и нижеследующим примерам.

Чертеж показывает температуры затвердевания для тройной смеси метилдиэтаноламин/пиперазин/вода в зависимости от соотношения пиперазин/вода при различном содержании метилдиэтаноламина.

#### Пример 1

Приготавливают тройную смесь метилдиэтаноламин/пиперазин/вода с вариантами содержания метилдиэтаноламина 10, 20 или 40 мас.%. Массовую долю пиперазина варьируют от 5 до 70 мас.%, считая на сумму пиперазина и воды. Для приготовленных смесей определяют температуры, при которых можно обнаружить первое образование твердого вещества (линия ликвидуса). Результаты показаны на чертеже. Видно, что при содержании пиперазина около 62 мас.%, считая на сумму пиперазина и воды, смеси имеют минимальную температуру затвердевания.

#### Пример 2

Приготавливают тройную смесь метилдиэтаноламин (МДЭА)/пиперазин (ПИП)/вода с массовым соотношением метилдиэтаноламин/пиперазин 1:1, 2:1, 3:1 или 1,5:1 и различными вариантами содержания воды и определяют температуры затвердевания приготовленных таким образом смесей. Составы (в мас.%), молярное соотношение вода/пиперазин  $X(\text{H}_2\text{O}/\text{ПИП})$  и температуры затвердевания (в °C) обобщены в нижеследующих таблицах. Температуры затвердевания указаны как результат трех отдельных измерений и как среднее значение (ср. зн.).

МДЭА:ПИП=1:1							
МДЭА	ПИП	Вода	$X(\text{H}_2\text{O}/\text{ПИП})$	Т. затвердевания			Ср. зн.
33,3	33,5	33,3	4,78	28,0	28,0	28,5	28,2
35,5	35,5	29,0	3,92	24,5	25,0	25,0	24,8
37,5	37,5	25	3,19	18,0	18,5	18,5	18,3
39,4	39,4	21,2	2,58	21,0	20,5	21,0	20,8
41,2	41,2	17,6	2,05	28,5	28,5	28,5	28,5

МДЭА:ПИП=1,5:1							
МДЭА	ПИП	Вода	$X(\text{H}_2\text{O}/\text{ПИП})$	Т. затвердевания			Ср. зн.
42,8	28,6	28,6	4,78	21,0	20,5	21,0	20,8
45,2	30,1	24,7	3,92	16,5	16,0	16,0	16,2
47,4	31,6	21,0	3,19	7,5	7,0	7,5	7,3

49,4	32,9	17,7	2,58	10,0	10,0	10,0	10,0
51,2	34,1	14,7	2,05	17,0	16,0	16,0	16,3

5

МДЭА:ПИП=2:1							
МДЭА	ПИП	Вода	X(H <sub>2</sub> O/ПИП)	Т. затвердевания			Ср. зн.
50	25	25	4,78	16,0	16,5	16,0	16,2
52,4	26,2	21,4	3,92	11,0	11,0	11,5	11,2
54,5	27,3	18,2	3,19	кристаллизация отсут. с -20°C очень медл. -40°C тв., как стекло			
56,5	28,3	15,2	2,58				
58,3	29,2	12,5	2,05				

10

15

МДЭА:ПИП=3:1							
МДЭА	ПИП	Вода	X(H <sub>2</sub> O/ПИП)	Т. затвердевания			
60,0	20,0	20,0	4,78	кристаллизация отсут. с -20°C очень медленно -40°C тв., как стекло			
62,3	20,7	17,0	3,92				
54,5	27,3	18,2	3,19				
56,5	28,3	15,2	2,58				
58,3	29,2	12,5	2,05				

20 **Пример 3**

Повторяют пример 2, однако при этом используют тройные смеси метилдиизопропаноламин (МДИПА)/пиперазин (ПИП)/вода с массовым соотношением метилдиизопропаноламин/пиперазин 1:1. Составы (в мас.%), молярное соотношение X(H<sub>2</sub>O/ПИП) и температуры затвердевания (в °C) обобщены в

25 **нижеследующей таблице.**

30

МДИПА:ПИП=1:1							
МДИПА	ПИП	Вода	X(H <sub>2</sub> O/ПИП)	Т. затвердевания			Ср. зн.
33,3	33,3	33,3	4,78	36,0	35,0	36,0	35,7
35,5	35,5	29,0	3,92	33,0	33,0	33,0	33,0
37,5	37,5	25	3,19	29,0	29,0	29,0	29,0
39,4	39,4	21,2	2,58	26,0	26,0	27,0	26,3
41,2	41,2	17,6	2,05	34,0	35,0	34,0	34,3

35 **Пример 4**

Повторяют пример 2, однако при этом используют тройные смеси 2-амино-2-метилпропанол (2-АМП)/пиперазин (ПИП)/вода с массовым соотношением 2-амино-2-метилпропанол/пиперазин 1:1. Составы (в мас.%), молярное соотношение

40 **вода/пиперазин X(H<sub>2</sub>O/ПИП) и температуры затвердевания (в °C) обобщены в**

**нижеследующей таблице.**

45

2-АМП:ПИП=1:1							
2-АМП	ПИП	Вода	X(H <sub>2</sub> O/ПИП)	Т. затвердевания			Ср. зн.
33,3	33,3	33,3	4,78	29,0	28,0	28,0	28,3
35,5	35,5	29,0	3,92	21,0	21,0	21,0	21,0
37,5	37,5	25	3,19	18,0	19,0	19,0	18,7
39,4	39,4	21,2	2,58	26,0	26,0	26,0	26,0
41,2	41,2	17,6	2,05	32,0	33,0	33,0	32,7

50

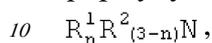
**Формула изобретения**

1. Предварительно приготовленная смесь для получения абсорбента для удаления

кислых газов из потоков жидкостей, содержащая, по меньшей мере, один алканоламин, пиперазин и воду, причем данная смесь имеет общее содержание аминов более 65 мас.% и молярное соотношение воды и пиперазина в этой смеси составляет 1,6 до 4,8.

5 2. Предварительно приготовленная смесь по п.1, причем молярное соотношение воды и пиперазина в этой смеси составляет 1,6 до 3,9.

3. Предварительно приготовленная смесь по п.1, причем алканоламин имеет общую формулу



в которой  $\text{R}^1$  означает гидроксилалкил с 2-3 атомами углерода,  $\text{R}^2$  означает алкил с 1-3 атомами углерода и  $n$  означает целое число от 1 до 3.

4. Предварительно приготовленная смесь по п.3, причем алканоламин выбран между метилдиэтанололамином и метилдиизопропаноламином.

15 5. Предварительно приготовленная смесь по п.1, причем алканоламин является первичным алканололамином, в котором с аминогруппой связан третичный атом углерода.

6. Предварительно приготовленная смесь по п.5, причем алканоламин представляет собой 2-амино-2-метилпропанол.

7. Предварительно приготовленная смесь по п.1, причем массовое соотношение алканоламина и пиперазина в этой смеси составляет 1:7 до 28:1.

8. Предварительно приготовленная смесь по п.7, причем массовое соотношение алканоламина и пиперазина в этой смеси составляет 1:3 до 28:1.

25 9. Предварительно приготовленная смесь по одному из пп.1-8, причем общее содержание амина составляет более 70 мас.%.

10. Способ получения абсорбента для удаления кислых газов из потоков жидкостей, причем предварительно приготовленную смесь по одному из предшествующих пунктов смешивают с водой и, при необходимости, с алканололамином.

35

40

45

50

