



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109069983 B

(45) 授权公告日 2021.12.24

(21) 申请号 201780022376.4

(72) 发明人 T·因格拉姆 G·福尔贝格

(22) 申请日 2017.04.06

G·西德尔

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

申请公布号 CN 109069983 A

11247

(43) 申请公布日 2018.12.21

代理人 肖威 刘金辉

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

16165810.9 2016.04.18 EP

B01D 53/14 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10L 3/10 (2006.01)

2018.10.08

(56) 对比文件

EP 2990090 A1, 2016.03.02

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2010/0204042 A1, 2010.08.12

PCT/EP2017/058285 2017.04.06

CN 1840470 A, 2006.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 105413397 A, 2016.03.23

W02017/182289 DE 2017.10.26

EP 0134948 A2, 1985.03.27

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 叶晓雨

地址 德国莱茵河畔路德维希港

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物

(57) 摘要

本发明涉及一种制备用于从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物,其包含:a)至少一种叔胺和/或空间位阻仲胺;b)以基于a)中可质子化氮原子的中和当量计算,至少为30%量的二羧酸,其中二羧酸在20℃的温度下以至多15g二羧酸/100g水在水中可溶;和c)20-80重量%的水。本发明进一步涉及由所述预混物制备吸收剂的方法。根据本发明,所述预混物为一种可输送且易于加工的在水中具有低溶解度的二羧酸的溶液,所述溶液用于制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂。

1. 一种用于制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物,所述预混物包含:
 - a) 至少一种叔胺和/或空间位阻仲胺;
 - b) 以基于a)中可质子化氮原子的中和当量计算,至少为30%量的二羧酸,其中二羧酸在20℃的温度下在水中的溶解度不大于15g二羧酸/100g水;和
 - c) 20-80重量%的水。
2. 根据权利要求1的预混物,其中基于a)中可质子化氮原子的中和当量计算,b)的量为30-400%。
3. 根据权利要求1的预混物,其中所述叔胺为链烷醇胺。
4. 根据权利要求2的预混物,其中所述叔胺为链烷醇胺。
5. 根据权利要求1的预混物,其中所述空间位阻仲胺为链烷醇氨基醚。
6. 根据权利要求2的预混物,其中所述空间位阻仲胺为链烷醇氨基醚。
7. 根据权利要求3的预混物,其中所述空间位阻仲胺为链烷醇氨基醚。
8. 根据权利要求4的预混物,其中所述空间位阻仲胺为链烷醇氨基醚。
9. 根据权利要求1-8中任一项的预混物,其中二羧酸b)选自琥珀酸和己二酸。
10. 一种制备用于从流体流中移除酸性气体的吸收剂的方法,包括将根据权利要求1-9中任一项的预混物与胺和任选的水混合,其中以基于胺的可质子化氮原子的中和当量计算,所述预混物中的二羧酸的量大于吸收剂中的量。
11. 根据权利要求10的方法,其中吸收剂包含二羧酸,其量以基于胺的可质子化氮原子的中和当量计算为0.5-15%。
12. 根据权利要求10或11的方法,其中吸收剂不含空间上无位阻的伯胺或空间上无位阻的仲胺。

用于制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物和一种由该预混物制备吸收剂的方法。

背景技术

[0002] 由于各种原因,从流体流如天然气、炼油厂气或合成气中移除酸性气体如CO₂、H₂S、SO₂、CS₂、HCN、COS或硫醇是重要的。例如,大量硫化合物即使在低浓度下也是恶臭的并且是有毒的。尤其需要从天然气中移除二氧化碳,因为高浓度的CO₂在用作管道或销售气体时会降低气体的热值。此外,CO₂与通常夹带在流体流中的水分一起可导致管道和阀门的腐蚀。

[0003] 使用无机或有机碱(例如胺)的水溶液洗涤来实现酸性气体的移除。酸性气体在吸收剂中的溶解导致与碱形成离子。吸收剂可通过减压至较低压力和/或汽提而再生,其中离子物质经历逆反应以形成酸性气体和/或通过蒸汽汽提。吸收剂可在再生过程后重复利用。

[0004] 用于酸性气体洗涤的吸收剂通常包含酸。例如,US2010/0288125A1描述了一种吸收剂,其包含摩尔比为0.0005-1.0的至少一种胺和至少一种膦酸。US4,892,674描述了用包含胺和高空间位阻的氨基盐和/或空间位阻氨基酸的吸收溶液从流体流中移除硫化氢。

[0005] 建立了酸与存在于吸收剂中的碱(例如胺)之间的质子化平衡。平衡位置是温度依赖性的,并且在较高温度下,平衡向游离氧^𬭩离子和/或具有较低质子化焓的胺盐移动。适用于吸收剂的胺有利地表现出pK_a的明显温度依赖性。这导致在相对较低的温度下(如吸收步骤中普遍存在的那样),较高的pH促进有效的酸性气体吸收,而在相对较高的温度下(如在解吸步骤中普遍存在的那样),较低的pH辅助吸收的酸性气体的释放。

[0006] 添加特定酸的缺点是所述酸可加速吸收剂中存在的胺的分解。

[0007] 现已发现,二羧酸如琥珀酸或己二酸同样可促进含水胺类吸收剂的再生。与包含例如无机酸或低级有机酸如甲酸的吸收剂相比,包含二羧酸的吸收剂表现出胺如甲基二乙醇胺(MDEA)的分解减少。

[0008] 用于气体洗涤的吸收剂的制备通常通过将低水浓缩物/纯胺或胺混合物与水直接在气体洗涤装置中混合而进行。这使得胺类组分的输送体积和输送重量尽可能低。酸的计量加入通常在使用吸收剂之前不久或在持续操作期间进行。

[0009] 酸适当地以水溶液的形式加入。使用二羧酸的缺点是这些是固体并且通常在水中表现出差的溶解性。由于计量加入固体通常是昂贵且复杂的并且在大多数气体洗涤装置中没有提供,因此必须使用该二羧酸的高度稀释的水溶液。这导致酸组分的高输送体积和输送重量。使用高度稀释的二羧酸水溶液也可能需要使用大量的溶液来产生所需的酸浓度。这可导致吸收剂的不希望的稀释。由于与水相比通常甚至更差的溶解度,二羧酸在基本上无水的胺组分中的溶解是不可能的。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种可输送且易于处理的在水中的溶解性差的二羧酸的溶

液来制备从流体流中移除酸性气体的吸收剂。

[0011] EP0134948A2描述了一种用于与水混合以获得碱性水溶液的组合物。所述组合物包含碱性物质和pK_a小于6的酸,所述酸的量足以质子化大于0%至22%的碱性物质。与不含酸的溶液相比,碱性水溶液在从流体流中吸收硫化氢方面表现出改善的性质。

[0012] 该目的通过一种制备用于从流体流中移除酸性气体的吸收剂的预混物实现,所述预混物包含:

[0013] a) 至少一种叔胺和/或空间位阻仲胺;

[0014] b) 以基于a)中可质子化氮原子的中和当量计算,至少为30%量的二羧酸,其中二羧酸在20°C的温度下在水中的溶解度不大于15g二羧酸/100g水;和

[0015] c) 20-80重量%的水。

[0016] 发现在水中表现出差的溶解性的二羧酸b)完全可溶于所述预混物的组合物中。因此,吸收剂的制备可通过在使用场所将预混物与水和/或胺简单混合来进行。

[0017] 进一步发现,二羧酸b)导致在含水吸收剂中易分解的胺如甲基二乙醇胺(MDEA)的稳定性更高。这使得气体洗涤装置的操作更加有效,因为吸收剂可使用更长的时间。

[0018] 胺a)包括叔胺和/或空间位阻仲胺。

[0019] 术语“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,即除了至少一个叔氨基之外,其不包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,例如特别是膦酸基团、磷酸基团和/或羧酸基团。

[0020] 合适的叔胺a)特别包括:

[0021] 1.叔链烷醇胺,例如;

[0022] 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-双(2-羟丙基)甲胺(甲基二异丙醇胺,MDIPA);

[0023] 2.叔氨基醚,例如:

[0024] 3-甲氧基丙基二甲胺;

[0025] 3.叔多胺,例如双叔二胺,例如:

[0026] 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,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、N,N-二甲基-N',N'-二乙基乙二胺(DMDEEDA)、1-二甲氨基-2-二甲氨基乙氧基乙烷(双[2-(二甲氨基)乙基]醚)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(TEDA)、四甲基-1,6-己二胺;

[0027] 及其混合物。

[0028] 特别优选的是叔链烷醇胺。最优选甲基二乙醇胺(MDEA)。

[0029] 术语“空间位阻仲胺”应理解为意指具有至少一个空间位阻仲氨基的化合物。术语“空间位阻仲氨基”应理解为表示存在至少一个与氨基的氮原子直接相邻的仲或叔碳原子。

[0030] 仲碳原子应理解为意指除了与空间位阻位置的键合之外具有两个碳-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合之外具有三个碳-碳键的碳原子。

[0031] 合适的空间位阻仲胺a)特别包括:

[0032] 1. 空间位阻仲链烷醇胺, 例如:

[0033] 2- (2-叔丁基氨基乙氧基) 乙醇 (TBAEE) 、2- (2-叔丁基氨基) 丙氧基乙醇、2- (2-叔戊基氨基乙氧基) 乙醇、2- (2- (1-甲基-1-乙基丙基氨基) 乙氧基) 乙醇、2- (叔丁基氨基) 乙醇、2-叔丁基氨基-1-丙醇、3-叔丁基氨基-1-丙醇、3-叔丁基氨基-1-丁醇、3-氮杂-2,2-二甲基己烷-1,6-二醇、2- (2-异丙基氨基乙氧基) 乙醇、2- (2-异丙基氨基) 丙氧基乙醇、2- (异丙基氨基) 乙醇、2-异丙基氨基-1-丙醇、3-异丙基氨基-1-丙醇和3-异丙基氨基-1-丁醇;

[0034] 2. 空间位阻氨基醚, 例如:

[0035] 1,2-双 (叔丁基氨基乙氧基) 乙烷、双 (叔丁基氨基乙基) 醚、2- (2- (叔丁基氨基) 乙氧基) 乙氧基甲基醚 (MEEETB) ;

[0036] 及其混合物。

[0037] 优选的是空间位阻仲链烷醇胺, 特别是包含叔丁基的空间位阻仲链烷醇胺。最优选的是2- (2-叔丁基氨基乙氧基) 乙醇 (TBAEE) 。

[0038] 在一个实施方案中, 所述预混物不含空间上无位阻的伯胺或空间上无位阻的仲胺。术语“空间上无位阻的伯胺”应理解为意指具有仅与氢原子或伯或仲碳原子键合的伯氨基的化合物。术语“空间上无位阻的仲胺”应理解为意指具有仅与氢原子或伯碳原子键合的仲氨基的化合物。

[0039] 所述预混物包含其量以基于a) 中可质子化氮原子的中和当量计算为至少30%的二羧酸c)。基于a) 中可质子化氮原子的中和当量计算, 所述预混物中的二羧酸b) 的量优选为30-400%, 特别优选为50-400%, 非常特别优选为50-300%, 最优选为100-300%。

[0040] 术语“二羧酸”应理解为意指分子中具有两个羧基的化合物。

[0041] 术语“中和当量”是能够在水溶液中的中和反应中提供质子的酸分子的名义分数。例如, 甲酸分子对应于1中和当量, 琥珀酸分子对应于2中和当量, H_3PO_4 分子对应于3中和当量。

[0042] 术语“可质子化氮原子”涉及根据a) 的胺中存在的可在水溶液中质子化的氮原子的总和。这些通常为氨基氮原子。

[0043] 所述二羧酸在20°C下在水中的溶解度为不大于15g二羧酸/100g水。下表列出了各种二羧酸在水中的溶解度。

酸	溶解度 [g/100g]	温度 [K]	来源
草酸	8.0	293.3	Braban等: <i>J. Phys. Chem. A</i> , 2003, (107), 第6594-6602页
丙二酸	60.0	294.3	Braban等: <i>J. Phys. Chem. A</i> , 2003, (107), 第6594-6602页
琥珀酸	5.97	293.2	Oliveira, M.L.N; Franco, M.R: <i>Fluid Phase Equilibria</i> , 2012, (326), 第50-53页
戊二酸	54.1	293.2	Apelblat, A.; Manzurola, E.: <i>J. Chem. Thermodyn.</i> , 1989, (21), 第1005-1008页
己二酸	1.91	293.2	Apelblat, A.; Manzurola, E.: <i>J. Chem. Thermodyn.</i> , 1987, (19), 第317-320页

[0044]

[0045] 合适的二羧酸c)特别包括草酸、琥珀酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。特别优选己二酸和琥珀酸。最优选琥珀酸。

[0046] 本发明的预混物包含20-80重量%的水,优选30-70重量%的水,特别优选40-70重量%的水,最优选50-70重量%的水。

[0047] 本发明进一步涉及一种制备用于从流体流中移除酸性气体的吸收剂的方法,包括将包含叔胺和/或空间位阻仲胺、二羧酸和水的预混物与胺和任选的水混合,其中所述二羧酸具有在20℃的温度下在水中不大于15g二羧酸/100g水的溶解度,并且其中以基于所述胺的可质子化氮原子的中和当量计算,二羧酸的量大于吸收剂中的量。

[0048] 所述预混物优选为如上所述的预混物。对于本发明方法中使用的预混物而言,上文所述的预混物的所有提及的优选实施方案也是优选的。

[0049] 以基于胺的可质子化氮原子的中和当量计算,预混物中的二羧酸的量大于吸收剂中的量。在优选实施方案中,吸收剂包含其量以基于胺的可质子化氮原子的中和当量计算为0.5-15%,特别优选为1-10%,最优选为2-8%的二羧酸。

[0050] 与预混物混合的胺优选为叔胺和/或空间位阻仲胺。上述叔胺/空间位阻仲胺的所有提及的优选实施方案也适用于与预混物混合的胺。特别优选的是与预混物混合的胺是预混物中存在的胺。

[0051] 吸收剂中的胺浓度通常为20-60重量%,优选为30-60重量%,特别优选为30-50重量%。

[0052] 如果希望相对于二氧化碳,对硫化氢具有选择性的吸收剂,则吸收剂优选不含空间上无位阻的伯胺或空间上无位阻的仲胺。这类化合物可作为CO₂吸收的强活化剂。这可导致吸收剂的H₂S选择性损失。

[0053] 吸收剂可包含有机溶剂。有机溶剂特别优选选自砜、二醇和聚亚烷基二醇。有机溶剂非常特别优选选自砜。优选的有机溶剂为环丁砜。

[0054] 吸收剂还可包含添加剂,例如腐蚀抑制剂、酶等。该类添加剂的量通常为吸收剂的约0.01-3重量%。

[0055] 吸收剂可用于从流体流中移除酸性气体的方法中,其中使流体流与吸收剂接触。

[0056] 流体包括气体如天然气、合成气、焦炉气、裂解气、煤气化气、循环气体、填埋场气体和燃烧气体以及与吸收剂基本上不混溶的液体,例如LPG(液化石油气)或NGL(天然气液体)。所述方法特别适于处理烃流体流。存在的烃例如为脂族烃,例如C₁-C₄烃如甲烷,不饱和烃如乙烯或丙烯,或芳族烃如苯、甲苯或二甲苯。

[0057] 所述方法适于移除CO₂和H₂S。除了二氧化碳和硫化氢之外,流体流中也可能存在其他酸性气体,例如COS和硫醇。此外,还可移除SO₃、SO₂、CS₂和HCN。

[0058] 在该方法中,在吸收步骤中在吸收器中使流体流与吸收剂接触,以至少部分地洗去二氧化碳和硫化氢。这提供了贫CO₂和H₂S的流体流以及载有CO₂和H₂S的吸收剂。

[0059] 所用的吸收器是用于常规气体洗涤方法的洗涤装置。所述方法可包括一个或多个,特别是两个连续的吸收步骤。

[0060] 所述方法优选包括再生步骤,其中再生含有CO₂和H₂S的吸收剂。在再生步骤中,CO₂和H₂S以及任选的其他酸性气体成分从载有CO₂和H₂S的吸收剂中释放出来,从而获得再生的吸收剂。优选地,然后将再生的吸收剂再循环至吸收步骤中。再生步骤通常包括加热、减压

和用惰性流体汽提中的至少一种作用。

[0061] 再生步骤中酸性气体组分的释放可例如在减压塔中进行,例如垂直或水平安装的闪蒸容器,或包含内件的逆流塔。

具体实施方式

[0062] 参考以下实施例更具体地阐述本发明。

[0063] 实施例

[0064] 使用以下缩写:

[0065] AA 己二酸

[0066] SA 琥珀酸

[0067] MDEA 甲基二乙醇胺

[0068] TBAEE 2-(2-叔丁氨基乙氧基)乙醇

[0069] 参考例1

[0070] 该实施例分析了琥珀酸/己二酸在23.5°C下在各种胺中的溶解度。

[0071] 将100g MDEA与2g琥珀酸混合并用磁力搅拌器搅拌。形成不溶性沉淀物。琥珀酸在MDEA中的溶解度小于2g/100g。

[0072] 将100g TBAEE与1.7g琥珀酸混合并用磁力搅拌器搅拌。形成不溶性沉淀物。琥珀酸在TBAEE中的溶解度小于1.7g/100g。

[0073] 将100g MDEA与2g己二酸混合并用磁力搅拌器搅拌。形成不溶性沉淀物。己二酸在MDEA中的溶解度小于2g/100g。

[0074] 实施例1

[0075] 该实施例分析了琥珀酸/己二酸在23.5°C下在胺水溶液中的溶解度。

[0076] 这是通过按照下表将羧酸在搅拌下添加至胺水溶液(起始溶液)中直至形成不溶性沉淀物来实现的。溶度极限时的胺水溶液的组成报告在下表中。

[0077]	起始溶液		溶度极限组成					
	MDEA [重量%]	TBAEE [重量%]	MDEA [重量%]	TBAEE [重量%]	酸			
	20.0	-	15.5	-	SA	重量%	中和当量*	
						23.0	299%	
						SA	40.6	229%
[0078]	-	20.0	-	15.9	SA	20.5	352%	
	-	60.0	-	37.5	SA	37.6	274%	
	20.0	-	16.7	-	AA	17.6	172%	
	60.0	-	40.2	-	AA	33.4	135%	

[0079] *中和当量=基于MDEA/TBAEE中的氮原子的中和当量

[0080] 参考例2

[0081] 该实施例分析了MDEA在各种羧酸存在下的稳定性。

[0082] 根据下表通过混合制备包含30重量% MDEA, 15重量% TBAEE和各种羧酸的胺水溶液。在由此获得的溶液中负载20m³ (STP) / t CO₂和20m³ (STP) / t H₂S。这通过首先在40°C和1巴下将含水吸收剂加入玻璃圆筒中并使H₂S/CO₂通过溶液约3小时来实现。CO₂/H₂S负载量通

过滴定测定，并且通过随后用未负载的吸收剂稀释来建立20m³ (STP) / t CO₂和20m³ (STP) / t H₂S的负载量。将如此负载酸性气体的溶液转移至充氮气的高压釜中。将密封的高压釜在油浴中加热至160°C并在该温度下保持5天。

[0083] 在冷却高压釜后，移除样品，用氮气汽提酸性气体 (CO₂和H₂S)。这通过将样品转移至装有冷却器的玻璃烧瓶中并使N₂在100°C下经4小时通过充分回流的样品来实现。然后通过气相色谱法分析基本上不含酸性气体的溶液的胺含量。尽管所有样品的TBAEE含量几乎没有变化，然而取决于所用的酸，对MDEA观察到显著差异。结果如下表所示。

酸	酸含量		MDEA损失
	重量%	中和当量*	
甲酸	1.10	6.9%	6.14重量%
乙酸	1.26	6.1%	6.35重量%
琥珀酸	1.42	7.0%	4.95重量%
己二酸	1.66	6.6%	2.44重量%

[0084] [0085] *中和当量=基于MDEA/TBAEE中的氮原子的中和当量。