



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01D 53/14 (2020.01)

(21)(22) Заявка: 2018116043, 28.09.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.09.2016

Дата регистрации:
21.04.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.09.2015 EP 15187389.0

(45) Опубликовано: 21.04.2021 Бюл. № 12

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.05.2018

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/073025 (28.09.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/055304 (06.04.2017)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, ООО "Патентные
проверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"

(72) Автор(ы):

ФОРБЕРГ Геральд (DE),
НОТЦ Ральф (DE),
ИНГРАМ Томас (DE),
ЗИДЕР Георг (DE),
КАТЦ Торстен (DE),
ГРЮНАНГЕР Кристиан (DE),
ДЕГЛЬМАНН Петер (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20100288125 A1, 18.11.2010. WO
2014114862 A2, 25.07.2014. RU 2080908 C1,
10.06.1997.

RU 2746838 C1

RU 2746838 C1

(54) АБСОРБЕНТ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к абсорбенту для удаления кислых газов из потоков текучей среды, в частности для селективного удаления сероводорода, а также к способу удаления кислых газов из потоков текучей среды, в частности, для преимущественного селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода. Описан абсорбент для селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода из потока текучей среды, содержащий водный раствор, который включает: а) третичный амин, являющийся метилдиэтаноламином; б) аминный pH-промотор, выбранный из циклогексил-N,N-диметиламина,

1,4-бис-(диметиламино)

циклогексана и гидроксиэтил-бис-(диметиламинопропил)амина; причем мольное соотношение б) к а) находится в диапазоне от 0,05 до 1,0; и с) кислоту с показателем кислотности pK_S менее 6, используемую в таком количестве, чтобы измеренный при 120°C показатель pH водного раствора составлял от 7,9 до менее 8,8. Также предложен способ селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода из потока текучей среды, в соответствии с которым поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом по одному из предыдущих пунктов. Технический результат: снижение энергии регенерации абсорбента до максимально

R U 2 7 4 6 8 3 8 C 1

R U 2 7 4 6 8 3 8 C 1

низкого значения, который используется в способе отделения сероводорода в сравнении с

диоксидом углерода. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 1 ил., 4 табл.

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
B01D 53/14 (2020.01)

(21)(22) Application: 2018116043, 28.09.2016

(24) Effective date for property rights:
28.09.2016Registration date:
21.04.2021

Priority:

(30) Convention priority:
29.09.2015 EP 15187389.0

(45) Date of publication: 21.04.2021 Bull. № 12

(85) Commencement of national phase: 03.05.2018

(86) PCT application:
EP 2016/073025 (28.09.2016)(87) PCT publication:
WO 2017/055304 (06.04.2017)Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, OOO "Patentnye
poverennye Kvashnin, Sapelevnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

FORBERG Gerald (DE),
NOTTS Ralf (DE),
INGRAM Tomas (DE),
ZIDER Georg (DE),
KATTS Torsten (DE),
GRYUNANGER Kristian (DE),
DEGLMANN Peter (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

C1
8 3 8 3 8 2 7 4 6 8 3 8 RUR U
2 7 4 6 8 3 8 C 1

(54) ABSORBENT FOR SELECTIVE REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE

(57) Abstract:

FIELD: colloidal chemistry; physical chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an absorbent for removing acid gases from fluid streams, in particular for the selective removal of hydrogen sulfide, as well as to a method for removing acid gases from a fluid stream, in particular, for the preferential selective removal of hydrogen sulfide in comparison with carbon dioxide. An absorbent for the selective removal of hydrogen sulfide in comparison with carbon dioxide from a fluid stream, containing an aqueous solution, which includes: a) a tertiary amine that is a methyldiethanolamine; b) an amine pH promoter selected from cyclohexyl-N, N-dimethylamine, 1,4-bis-(dimethylamino)cyclohexane and hydroxyethyl-bis -

(dimethylaminopropyl)amine; the molar ratio b) to a) is in the range from 0.05 to 1.0; and c) an acid with a pKS acidity index of less than 6, used in such an amount that the pH of the aqueous solution measured at 120°C is from 7.9 to less than 8.8. Also proposed is a method for selectively removing hydrogen sulfide in comparison with carbon dioxide from a fluid stream, according to which the fluid stream is brought into contact with an absorbent according to one of the previous claims.

EFFECT: reducing the energy of regeneration of the absorbent to the lowest possible value, which is used in the method for separating hydrogen sulfide in comparison with carbon dioxide.

10 cl, 1 dwg, 4 tbl

Изобретение относится к абсорбенту для удаления кислых газов из потоков текучей среды, в частности, для селективного удаления сероводорода, а также к способу удаления кислых газов из потоков текучей среды, в частности, для преимущественного селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода.

Необходимость удаления кислых газов, например, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов, из потоков текучей среды, в частности, природного газа, нефтезаводского газа или синтез-газа, обусловлена разными причинами. Содержание сернистых соединений в природном газе должно быть сокращено благодаря реализации надлежащих технологических мероприятий непосредственно в месте нахождения источника природного газа, поскольку сернистые соединения в воде, часто сопровождающей природный газ, образуют обладающие коррозионным действием кислоты. В связи с этим для транспортировки природного газа по трубопроводу или для дальнейшей переработки природного газа на установках для его сжижения необходимо соблюдать регламентированные предельные значения концентрации серосодержащих примесей. Кроме того, многие сернистые соединения уже в незначительных концентрациях являются зловонными и токсичными веществами.

Необходимость удаления диоксида углерода из природного газа, в частности, обусловлена тем, что высокая концентрация CO_2 при применении природного газа в качестве трубопроводного или товарного газа снижает его теплотворную способность. Кроме того, диоксид углерода в сочетании с влагой, часто сопровождающей жидкие потоки, может способствовать коррозии трубопроводов и арматуры. С другой стороны, слишком низкая концентрация диоксида углерода также является нежелательной, поскольку это может обуславливать слишком высокую теплотворную способность природного газа. Концентрация диоксида углерода в трубопроводном или товарном природном газе обычно составляет от 1,5 до 3,5% об.

Для удаления кислых газов выполняют промывку природного газа водными растворами неорганических или органических оснований. При растворении кислых газов в абсорбенте с основаниями образуются ионы. Абсорбент можно регенерировать посредством снижения давления до более низких значений и/или посредством отпаривания, причем ионные продукты вновь реагируют, образуя кислые газы, и/или отгоняются с водяным паром. По завершении процесса регенерации абсорбент можно использовать повторно.

Способ, в соответствии с которым все кислые газы, в частности, диоксид углерод и сероводород, подлежат максимально полному удалению, называют «тотальной абсорбцией». Однако в определенных ситуациях может потребоваться более высокая абсорбция сероводорода по сравнению с абсорбией диоксида углерода, что, например, позволяет оптимизировать соотношение между CO_2 и H_2S таким образом, чтобы могла быть обеспечена теплотворная способность, необходимая для функционирования последовательно присоединенной установки Клауса. В подобном случае речь идет о так называемой «селективной промывке». Неблагоприятное соотношение между диоксидом углерода и сероводородом может оказывать негативное влияние на производительность и эффективность установки Клауса вследствие образования COS/CS_2 и коксования катализатора Клауса или вследствие слишком низкой теплопроизводительности.

Сильно стерически затрудненные вторичные амины, например, 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, и третичные амины, например, метилди-этаноламин, характеризуются более высокой кинетической селективностью удаления сероводорода

по сравнению с диоксидом углерода. Указанные амины не реагируют непосредственно с диоксидом углерода: напротив, диоксид углерода медленно взаимодействует с амином и водой, превращаясь в бикарбонат, тогда как сероводород немедленно реагирует в водных растворах амина. Таким образом, указанные выше амины особенно пригодны для селективного удаления сероводорода из газовых смесей, содержащих диоксид углерода и сероводород.

Селективное удаление сероводорода часто находит применение в случае потоков текучей среды с низкими значениями парциального давления кислого газа, например, в случае хвостового газа, или при обогащении кислого газа (AGE), например, с целью концентрирования сероводорода перед процессом Клауса.

Так, например, из патента США US 4,471,138 известно, что сильно стерически затрудненные вторичные амины, например, 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, в том числе в комбинации с другими аминами, например, метилдиэтаноламином, характеризуется гораздо более высокой селективностью удаления сероводорода, чем метилдиэтаноламин. Данный эффект подтвержден, в частности, в публикации Лу и других (*Separation and Purification Technology*, 2006, 52, 209-217). В европейском патенте EP 0084943 сообщается об использовании сильно стерически затрудненных вторичных и третичных алканоламинов в абсорбционных растворах для преимущественного селективного удаления сероводорода из газовых потоков в сравнении с диоксидом углерода.

В европейском патенте EP 134948 описан абсорбент, который содержит щелочной материал и кислоту с показателем кислотности (pK_S) 6 или менее. Предпочтительными кислотами являются фосфорная кислота, муравьиная кислота или соляная кислота. Добавление кислоты, в частности, способствует повышению эффективности отпаривания содержащих сероводород кислых газов.

В патенте США US 4,618,481 сообщается об удалении сероводорода из потоков текучей среды абсорбционным раствором, содержащим сильно стерически затрудненный амин и соль амина. В патенте США US 4,892,674 сообщается об удалении сероводорода из потоков текучей среды абсорбционным раствором, содержащим амин и сильно стерически затрудненную соль амина и/или стерически затрудненную аминокислоту. В частности, как показано на Фиг. 3 этого документа, селективность удаления сероводорода метилдиэтаноламином может быть повышена благодаря добавлению 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанолсульфата.

В публикации Мандаля и других (*Separation and Purification Technology*, 2004, 35, 191-202) описано селективное удаление сероводорода из азотсодержащих жидкостей, предусматривающее использование абсорбентов, содержащих 2-амино-2-метилпропанол, соответственно метилдиэтаноламин. Установлено, что метилдиэтаноламин характеризуется более высокой селективностью удаления сероводорода, чем 2-амино-2-метилпропанол.

Преимущественное селективное удаление сероводорода по сравнению с диоксидом углерода может потребоваться также при подготовке трубопроводного природного газа. Стадию абсорбции при подготовке природного газа обычно реализуют при высоких давлениях (в примерном диапазоне абсолютных значений от 20 до 130 бар). При этом парциальные давления кислого газа, например, по сравнению с обработкой хвостового газа или газификацией угля, как правило гораздо выше, а именно парциальное давление сероводорода составляет, например, по меньшей мере 0,2 бар, а диоксида углерода, например, по меньшей мере 1 бар.

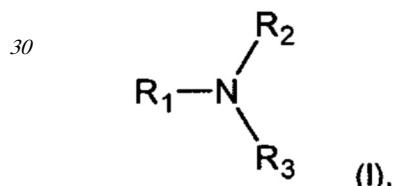
Пример применения в указанном выше диапазоне давлений приведен в патенте США

US 4,101,633, в котором описывается способ удаления диоксида углерода из газовых смесей. При этом используют абсорбент, содержащий по меньшей мере 50% стерически затрудненного алканоламина и по меньшей мере 10% третичного аминоспирта. Пример применения в указанном выше диапазоне давлений приводится также в патенте США 5 US 4,094,957, в котором описан способ удаления диоксида углерода из газовой смеси. При этом используют абсорбент, который содержит соль или гидроксид щелочного металла с основным характером, по меньшей мере один стерически затрудненный амин и C₄₋₈-аминокислоту.

Во многих случаях при подготовке природного газа стремятся обеспечить 10 одновременное удаление как сероводорода, так и диоксида углерода, однако при этом должны быть соблюдены заданные предельные значения содержания сероводорода, в то время как полное удаление диоксида углерода не требуется. Согласно требованиям типичной спецификации трубопроводного газа содержание диоксида углерода после удаления кислого газа должно находиться в примерном диапазоне от 1,5 до 3,5% об., 15 в то время как содержание сероводорода должно составлять менее 4 объемных частей на млн. В подобных случаях максимальная селективность удаления сероводорода нежелательна.

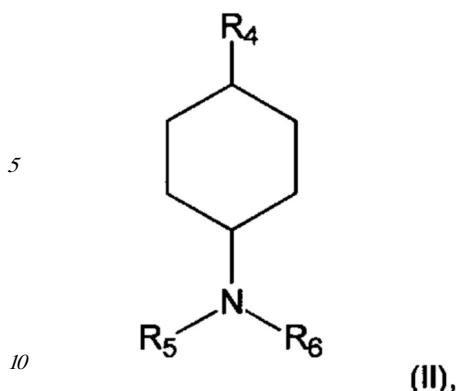
В патентной заявке США US 2013/0243676 описан способ абсорбции сероводорода и диоксида углерода из газовой смеси абсорбентом, содержащим сильно стерически 20 затрудненный третичный эфир аминотриэтиленгликоля или его производные, а также жидккий амин.

С учетом вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить абсорбент и способ отделения сероводорода в сравнении с диоксидом углерода, причем энергия регенерации абсорбента должна быть максимально низкой. 25 Указанныя задача согласно изобретению решается с помощью абсорбента для селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода из потока текучей жидкости, причем абсорбент содержит водный раствор, включающий:
а) третичный амин общей формулы (I):



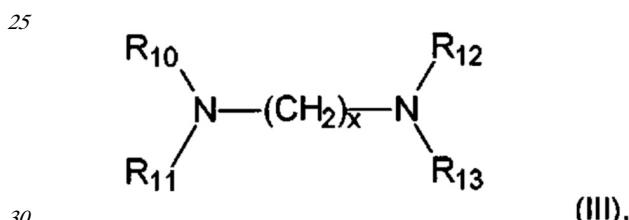
35 в которой R₁ означает гидроксиалкил с 2-4 атомами углерода, а R₂ и R₃ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-3 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-4 атомами углерода,

40 б) аминный pH-промотор, выбранный из группы, включающей: соединения общей формулы (II):



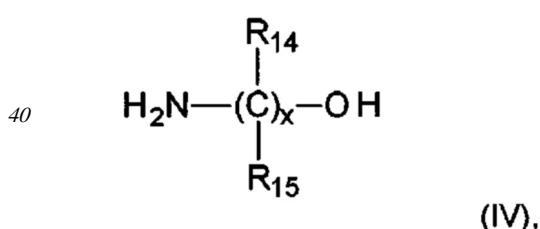
в которой R₄ выбран из группы, включающей водород, остаток формулы OR₇, в которой R₇ выбран из группы, включающей водород и алкил с 1-4 атомами углерода, и остаток формулы NR₈R₉, в которой R₈ и R₉ соответственно независимо друг от друга 15 выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода, или R₈ означает водород, а R₉ выбран из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода; и R₅ и R₆ 20 соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода, или R₅ означает водород, а R₆ выбран из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода,

25 соединения общего формулы (III):



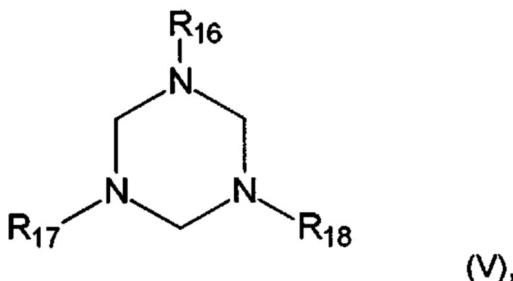
в которой R₁₀, R₁₁, R₁₂ и R₁₃ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода, аминоалкил с 1-5 атомами углерода, гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода и (ди-C₁₋₄-алкиламино)-C₁₋₅-алкил, причем x 35 означает целое число от 2 до 4,

соединения общего формулы (IV):



в которой R₁₄ и R₁₅ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей водород, алкил с 1-4 атомами углерода и гидроксиалкил с 1-4 атомами углерода, причем остатки R₁₄ и R₁₅ у атома углерода, непосредственно соединенного с атомом азота, означают C₁₋₄-алкил с 1-4 атомами углерода или гидроксиалкил с 1-4

атомами углерода, и причем x означает целое число от 2 до 4, и соединения общей формулы (V):



в которой R₁₆, R₁₇ и R₁₈ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 15 атомами углерода, аминоалкил с 1-5 атомами углерода, гидроксиалкил с 2-6 атомами углерода и (ди-C₁₋₄-алкиламино)-C₁₋₅-алкил,

с) кислоту с показателем кислотности pK_S менее 6, используемую в таком количестве, чтобы измеренный при 120°C показатель pH водного раствора составлял от 7,9 до менее 8,8.

Между кислотой и аминами а) и/или б) возникают равновесия протонирования.

Положение равновесий протонирования зависит от температуры, причем при более высоких температурах равновесие протонирования смещено в сторону свободного иона оксония и/или соли амина с более низкой энталпиией протонирования. Амины b) отличаются особенно выраженной температурной зависимостью равновесия протонирования. Вследствие этого при относительно низких температурах, характерных для стадии абсорбции, более высокий показатель pH способствует эффективной абсорбции кислого газа, в то время как при относительно высоких температурах, характерных для стадии десорбции, более низкий показатель pH способствует высвобождению абсорбированных кислых газов.

Мерой оценки температурной зависимости равновесия протонирования может служить разница ΔpK_S (120-50°C) между значением pK_S pH-промотора, измеренным при 120°C, и значением pK_S pH-промотора, измеренным при 50°C. Можно рассчитывать, что значительная разница ΔpK_S для pH-промотора b) между температурой абсорбции и температурой десорбции в сочетании с настройкой показателя pH посредством кислоты c) будет способствовать более низкой энергии регенерации.

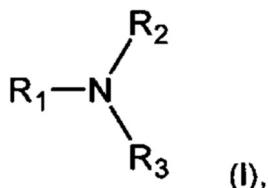
В общем случае общая концентрация компонентов а) и б) в водном растворе составляет от 10 до 60% масс., предпочтительно от 20 до 50% масс., особенно предпочтительно от 30 до 50% масс.

Молярное отношение b) к a) находится в диапазоне от 0,05:1,0 до 1,0:1,0, предпочтительно от 0,1:1,0 до 0,9:1,0.

Водный раствор содержит кислоту с показателем кислотности pK_S менее 6 в таком количестве, чтобы измеренный при 120°C показатель pH водного раствора составлял от 7,9 до менее 8,8, предпочтительно от 8,0 до менее 8,8, особенно предпочтительно от 8,0 до менее 8,5, еще более предпочтительно от 8,0 до менее 8,2.

Обнаружено, что абсорбент внутри определенных выше предельных значений состава характеризуется определенными границами стабильности. Количество кислоты, превышающие вышеуказанные, или большее молярное отношение b) к a) обусловливают ухудшение стабильности и более быструю деструкцию абсорбента при повышенной температуре.

Предлагаемый в изобретении абсорбент в качестве компонента а) содержит по меньшей мере один третичный амин формулы (I):

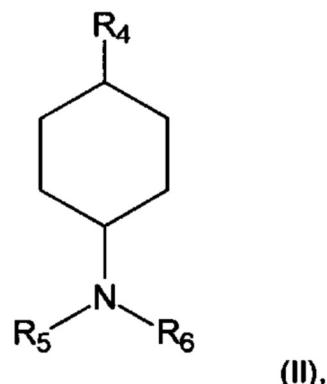


в которой R_1 означает гидроксиалкил с 2-4 атомами углерода, а R_2 и R_3 соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-3 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-4 атомами углерода. Термин «третичный амин» используют для обозначения соединений по меньшей мере с одной третичной аминогруппой. Третичный амин предпочтительно содержит только третичные аминогруппы, то есть помимо по меньшей мере одной третичной аминогруппы он не содержит первичных или вторичных аминогрупп. Третичный амин предпочтительно являетсяmonoамином. Третичный амин предпочтительно не содержит кислотных групп, в частности, групп фосфоновой кислоты, сульфокислоты и/или карбоновой кислоты.

К пригодным аминам а), в частности, относятся третичные алканоламины, например, бис(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтаноламин), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтаноламин), трибутаноламин, 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэтаноламин), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтаноламин), 3-диметиламино-1-пропанол (N,N -диметилпропаноламин), 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-дизопропиламиноэтанол, N,N -бис(2-гидроксипропил)метиламин (метилдизопропаноламин) и смеси указанных аминов.

Особенно предпочтительным является метилдиэтаноламин.

Аминный pH-промотор б) выбран из группы, включающей:

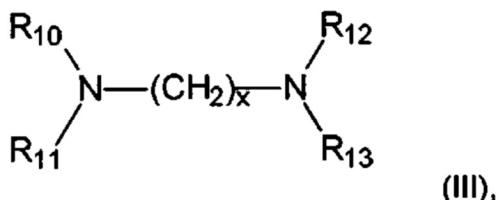


в которой R_4 выбран из группы, включающей водород, остаток формулы OR_7 , в которой R_7 выбран из группы, включающей водород и алкил с 1-4 атомами углерода, и остаток формулы NR_8R_9 , в которой R_8 и R_9 соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода, или R_8 означает водород, а R_9 выбран из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода; и R_5 и R_6 соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода, или R_5 означает водород,

а R₆ выбран из группы, включающей C₁₋₅-алкил с 1-5 атомами углерода и гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода,

(соединениями общей формулы (II) являются, например, циклогексил-N,N-диметиламин и 1,4-бис-(диметиламино)циклогексан);

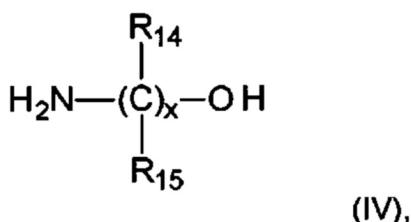
⁵ соединения общей формулы (III):



в которой R₁₀, R₁₁, R₁₂ и R₁₃ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода, аминоалкил с 1-5 атомами углерода, гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода и (ди-C₁₋₄-алкиламино)-C₁₋₅-алкил, причем x означает целое число от 2 до 4,

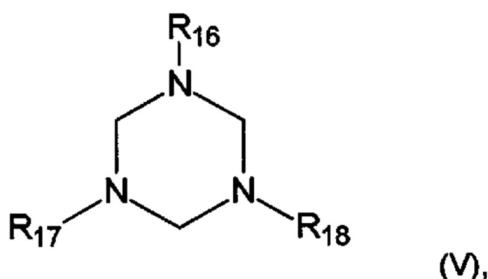
(соединением общей формулы (III) является, например, гидроксиэтилбис (диметиламинопропил)амин);

²⁰ соединения общей формулы (IV):



в которой R₁₄ и R₁₅ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей водород, алкил с 1-4 атомами углерода и гидроксиалкил с 1-4 атомами углерода, причем остатки R₁₄ и R₁₅ у атома углерода, непосредственно соединенного с атомом азота, означают алкил с 1-4 атомами углерода или гидроксиалкил с 1-4 атомами углерода, и причем x означает целое число от 2 до 4,

(соединением общей формулы (IV) является, например, 2-амино-2-метилпропанол);
и соединения общей формулы (V):



⁴⁵ в которой R₁₆, R₁₇ и R₁₈ соответственно независимо друг от друга выбраны из группы, включающей алкил с 1-5 атомами углерода, аминоалкил с 1-5 атомами углерода, гидроксиалкил с 2-5 атомами углерода и (ди-C₁₋₄-алкиламино)-C₁₋₅-алкил,

(соединением общей формулы (V) является, например, N,N,N',N',N'',N"-гексаметил-

1,3,5-триазин-1,3,5(2Н,4Н,6Н)-трипропанамин).

pH-Промотор b) предпочтительно выбран из соединений общей формулы (II), соединений общей формулы (III) и соединений общей формулы (V), особенно предпочтительно из соединений общей формулы (II) и соединений общей формулы (III).

5 Еще более предпочтительно pH-промотор b) выбран из соединений формулы (II), в частности, соединения, содержащие только третичные аминогруппы, например, циклогексил-N,N-диметиламин и 1,4-бис-(диметиламино)циклогексан. Наиболее предпочтительным является циклогексил-N,N-диметиламин.

Разница ΔpK_S (120-50°C) между значением pK_S pH-промотора, измеренным при 10 120°C, и значением pK_S pH-промотора, измеренным при 50°C, предпочтительно составляет по меньшей мере 1,50. В случае аминов более чем с одной ступенью диссоциации данное условие соблюдается, если по меньшей мере одна ступень диссоциации характеризуется указанным выше значением ΔpK_S (120-50°C).

15 Значения показателя кислотности pK_S измеряют надлежащим методом в водном растворе с концентрацией амина 0,01 моль/кг при указанной температуре посредством определения показателя pH в полуэквивалентной точке соответствующей ступени диссоциации при добавлении соляной кислоты (первая ступень диссоциации 0,005 моль/кг, вторая ступень диссоциации 0,015 моль/кг, третья ступень диссоциации 0,025 моль/кг). Для измерения показателя кислотности используют термостатированный герметичный сосуд с двойной рубашкой, в котором пространство над жидкостью заполнено азотом. Используют pH-электрод Hamilton Polylite Plus 120, калибранный с помощью буферных растворов pH 7 и pH 12.

25 Значение ΔpK_S (120-50°C) зависит от структуры аминного pH-промотора. Стерическое затруднение по меньшей мере для одной аминогруппы и/или присутствие нескольких атомов азота в расчете на молекулу pH-промотора способствуют высоким значениям ΔpK_S (120-50°C).

Под стерически затрудненной первичной аминогруппой имеется в виду присутствие по меньшей мере одного третичного атома углерода в непосредственной близости от атома азота аминогруппы. Под стерически затрудненной вторичной аминогруппой имеется в виду присутствие по меньшей мере одного вторичного или третичного атома углерода в непосредственной близости от атома азота аминогруппы. Аминные pH-промоторы b) включают также соединения, которые согласно уровню техники называют сильно стерически затрудненными аминами и которые характеризуются стерическим параметром E_S (константой Тафта), превышающим 1,75.

40 Под вторичным атомом углерода подразумевается атом углерода, который кроме связи к стерически затрудненному положению располагает двумя углерод-углеродными связями. Под третичным атомом углерода подразумевается атом углерода, который кроме связи к стерически затрудненному положению располагает тремя углерод-углеродными связями.

В приведенной ниже таблице указаны значения pK_S для некоторых служащих примером аминов при 50°C, соответственно 120°C, а также соответствующие значения разности ΔpK_S (120-50°C).

Амин	Ступень диссоциации	pK _S (50°C)	pK _S (120°C)	ΔpK _S (120-50°C)
Циклогексил-N,N-диметиламин	pK _{S1}	10,01	8,00	1,99
1,4-бис-(диметиламино)циклогексан	pK _{S1}	9,80	8,17	1,63
	pK _{S2}	8,01	6,67	1,34
Гидроксиэтил-бис(диметиламинопропил)амин	pK _{S1}	10,14	8,63	1,51
	pK _{S2}	10,13	8,62	1,51
	pK _{S3}	10,12	8,69	1,43
N,N,N',N",N"-гекса-метил-1,3,5-триазин-1,3,5(2H,4H,6H)-трипропанамин**	pK _{S1}	11,37	9,78	1,59
	pK _{S2}	11,23	9,35	1,88
	pK _{S3}	10,45	7,97	2,48
Метилдиэтаноламин*	pK _{S1}	8,12	6,94	1,18

* соединение сравнения

** определяют только первые три ступени диссоциации

Предлагаемый в изобретении абсорбент содержит по меньшей мере одну кислоту с показателем кислотности pK_S при 20°C, составляющим менее 6, в частности, менее 5.

В случае кислот с несколькими степенями диссоциации, а, следовательно, несколькими значениями pK_S, данное требование удовлетворяется, если одно из значений pK_S

находится в заданном диапазоне. Наиболее пригодная кислота выбрана из протонных кислот (кислот Брэнстеда).

Кислота выбрана из группы, включающей органические и неорганические кислоты. К пригодным органическим кислотам относятся, например, фосфоновые кислоты, сульфокислоты, карбоновые кислоты и аминокислоты. В некоторых вариантах осуществления изобретения кислота является многоосновной кислотой.

Ниже приведены примеры пригодных кислот:

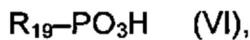
минеральные кислоты, в частности, соляная кислота, серная кислота, амидосерная кислота, фосфорная кислота, неполные эфиры фосфорной кислоты, например,monoалкилфосфаты, диалкилфосфаты и диарилфосфаты (в частности, тридекилфосфат, дигидрофосфат, дифенилфосфат и бис(2-этилгексил)фосфат), а также борная кислота;

карбоновые кислоты, например, насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты, в частности, муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, изомасляная кислота, валерьяновая кислота, изовалерьяновая кислота, пивалиновая кислота, капроновая кислота, н-гептановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, неодекановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахиновая кислота и бегеновая кислота; насыщенные алифатические поликарбоновые кислоты, в частности, щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, пробковая кислота, азелайновая кислота, себациновая кислота и

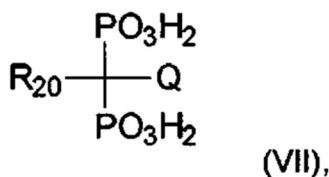
декандикарбоновая кислота; циклоалифатические монокарбоновые и поликарбоновые кислоты, в частности, циклогексанкарбоновая кислота, гексагидрофталевая кислота,

тетрагидрофталевая кислота, смоляные кислоты и нафтеновые кислоты; алифатические гидроксикилоты, в частности, гликоловая кислота, молочная кислота, миндальная кислота, гидроксимасляная кислота, винная кислота, яблочная кислота и лимонная кислота; галогенированные алифатические карбоновые кислоты, в частности,

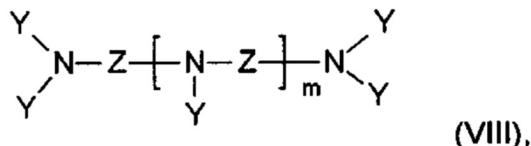
- 5 трихлоруксусная кислота или 2-хлорпропионовая кислота; ароматические монокарбоновые и поликарбоновые кислоты, в частности бензойная кислота, салициловая кислота, галловая кислота, изомерные толуиловые кислоты, метоксибензойные кислоты, хлорбензойные кислоты, нитробензойные кислоты, фталевая кислота, терефталевая кислота и изофталевая кислота; а также технические смеси
 - 10 карбоновых кислот, например, версатиковые кислоты; сульфокислоты, в частности, метилсульфокислота, бутилсульфокислота, 3-гидроксипропилсульфокислота, сульфоуксусная кислота, бензолсульфокислота, п-толуолсульфокислота, п-ксилолсульфокислота, 4-додецилбензолсульфокислота, 1-нафталинсульфокислота, динонилинафталинсульфокислота, динонилнафталиндисульфокислота,
 - 15 трифторметилсульфокислота, nonaфттор-н-бутилсульфокислота, камфарсульфокислота или 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пiperазинил)этансульфокислота;
- органические фосфоновые кислоты, например, фосфоновые кислоты формулы (VI):



- 20 в которой \mathbf{R}_{19} означает алкил с 1-18 атомами углерода, при необходимости содержащий до четырех заместителей, независимо друг от друга выбранных из группы, включающей карбокси, карбоксамидо, гидрокси и амино,
- 25 причем к кислотам формулы (VI) относятся алкилфосфоновые кислоты, в частности метилфосфоновая кислота, пропилфосфоновая кислота, 2-метилпропилфосфоновая кислота, трет-бутилфосфоновая кислота, н-бутилфосфоновая кислота, 2,3-диметилбутилфосфоновая кислота и октилфосфоновая кислота;
- 30 гидроксиалкилфосфоновые кислоты, в частности, гидроксиметилфосфоновая кислота, 1-гидроксиэтилфосфоновая кислота и 2-гидроксиэтилфосфоновая кислота; арилфосфоновые кислоты, в частности, фенилфосфоновая кислота, толуилфосфоновая кислота и ксилилфосфоновая кислота; аминоалкилфосфоновые кислоты, в частности, аминометилфосфоновая кислота, 1-аминоэтилфосфоновая кислота, 1-диметиламиноэтилфосфоновая кислота, 2-аминоэтилфосфоновая кислота, 2-(N-метиламино)этилфосфоновая кислота, 3-аминопропилфосфоновая кислота, 2-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропил-
- 35 2-хлорпропилфосфоновая кислота, 2-аминобутилфосфоновая кислота, 3-амиnobутилфосфоновая кислота, 1-амиnobутилфосфоновая кислота, 4-амиnobутилфосфоновая кислота, 2-аминопентилфосфоновая кислота, 5-аминопентилфосфоновая кислота, 2-аминогексилфосфоновая кислота, 5-аминогексилфосфоновая кислота, 2-аминооктилфосфоновая кислота, 1-
- 40 аминооктилфосфоновая кислота и 1-амиnobутилфосфоновая кислота; амидалилфосфоновые кислоты, в частности, 3-гидроксиметиламино-3-оксопропилфосфоновая кислота; а также фосфонокарбоновые кислоты, в частности, 2-гидроксифосфоуксусная кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;
- 45 фосфоновые кислоты формулы (VII):

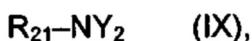


в которой R_{20} означает водород или алкил с 1-6 атомами углерода, Q означает водород, OH или NY_2 и Y означает водород или $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$,
 например, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;
 фосфоновые кислоты формулы (VIII):



в которой Z означает алкилен с 2-6 атомами углерода, циклоалкандиил, фенилен или C_{2-6} -алкилен, прерванный циклоалкандиилом или фениленом, Y означает остаток $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ и m означает число от 0 до 4,

например, этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) и бис(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновая кислота);
 фосфоновые кислоты формулы (IX):



в которой R_{21} означает алкил с 1-6 атомами углерода, гидроксиалкил с 2-6 атомами углерода или Y , и Y означает остаток $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, например, нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота) и 2-гидроксиэтил-иминобис(метиленфосфоновая кислота);
 аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, например:

α -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, в частности N,N -диметилглицин (диметиламиноуксусная кислота), N,N -диэтилглицин, аланин (2-аминопропионовая кислота), N -метилаланин (2-(метиламино)пропионовая кислота), N,N -диметилаланин, N -этилаланин, 2-метилаланин (2-аминоизомасляная кислота), лейцин (2-амино-4-метилпентан-1-кислота), N -метиллейцин, N,N -диметиллейцин, изолейцин (1-амино-2-метилпентанкислота), N -метилизолейцин, N,N -диметилизолейцин, валин (2-аминоизовалерьяновая кислота), α -метилвалин (2-амино-2-метилизовалерьяновая кислота), N -метилвалин (2-метиламиноизо-валерьяновая кислота), N,N -диметилвалин, пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота), N -метилпролин, N -метилсерин, N,N -диметилсерин, 2-(метиламино)изомасляная кислота, пиперидин-2-карбоновая кислота, N -метилпиперидин-2-карбоновая кислота, β -аминокислоты с третичными аминофуппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, в частности, 3-диметиламинопропионовая кислота, N -метилиминодипропионовая кислота, N -

метилпиперидин-3-карбоновая кислота,

γ -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, в частности, 4-диметиламиномасляная кислота,

или аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, в частности N-метилпиперидин-4-карбоновая кислота.

Предпочтительными неорганическими кислотами являются фосфорная кислота и серная кислота.

Предпочтительными карбоновыми кислотами являются муравьиная кислота, уксусная кислота, бензойная кислота, янтарная кислота и адипиновая кислота.

Предпочтительными сульфокислотами являются метансульфокислота, p-толуолсульфокислота и 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пiperазинил)этансульфокислота.

Предпочтительными фосфоновыми кислотами являются 2-гидрокси-фосфоуксусная кислота, 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота, этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота), бис(гексаметилен)триаминпента(метиленфосфоновая кислота) и нитрилтрис(метиленфосфоновая кислота), причем особенно предпочтительной является 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота.

Предпочтительными аминокарбоновыми кислотами с третичными аминогруппами или аминогруппами, которые содержат по меньшей мере один вторичный или третичный атом углерода в непосредственной близости от аминогруппы, являются N,N-диметилглицин и N-метилаланин.

Кислотой особенно предпочтительно является неорганическая кислота.

Абсорбент может содержать также добавки, например, ингибиторы коррозии, ферменты и так далее. Количество подобных добавок в общем случае находится в примерном диапазоне от 0,01 до 3% масс. в пересчете на абсорбент.

Абсорбент предпочтительно не содержит стерически незатрудненных первичных аминов или стерически незатрудненных вторичных аминов. Соединения подобного типа обладают действием сильных активаторов абсорбции диоксида углерода. Вследствие этого может утрачиваться селективность абсорбента в отношении сероводорода.

Стерически незатрудненными первичными аминами являются соединения, содержащие первичные аминогруппы, к которым присоединены только атомы водорода или первичные или вторичные атомы углерода. Стерически незатрудненными вторичными аминами являются соединения, содержащие вторичные аминогруппы, к которым присоединены только атомы водорода или первичные атомы углерода.

Кроме того, изобретение относится к способу удаления кислых газов из потока текучей среды, в соответствии с которым реализуют контакт потока текучей среды с указанным выше абсорбентом.

Насыщенный абсорбент, как правило, регенерируют посредством:

- a) нагревания,
- b) снижения давления,

45) c) отпаривания инертной текучей среды

или комбинации двух или всех указанных технических мероприятий.

Предлагаемый в изобретении способ пригоден для обработки текучей среды любого типа. Текущими средами, с одной стороны, являются газы, например, природный газ,

синтез-газ, коксовый газ, крекинг-газ, газ, образующийся при газификации угля, возвратный газ, газы из органических отходов и газообразные продукты сгорания, а, с другой стороны, в основном не смешивающиеся с абсорбентом жидкости, например, сжиженный углеводородный газ или природный газоконденсат. Предлагаемый в

изобретении способ особенно пригоден для обработки содержащих углеводороды потоков текущих сред. Содержащимися в этих потоках углеводородами, являются, например, алифатические углеводороды, в частности, C₁-C₄-углеводороды, например, метан, ненасыщенные углеводороды, например, этилен или пропилен, или ароматические углеводороды, например, бензол, толуол или ксиол.

Предлагаемый в изобретении способ, соответственно абсорбент, пригодны для удаления диоксида углерода и сероводорода. Помимо диоксида углерода и сероводорода в потоке текущей среды могут присутствовать другие кислые газы, например, COS и меркаптаны. Кроме того, согласно изобретению можно удалять также SO₃, SO₂, CS₂ и HCN.

Предлагаемый в изобретении способ пригоден для преимущественного селективного удаления сероводорода по сравнению с диоксидом углерода. Под «селективностью удаления сероводорода» в данном случае подразумевают значение следующего частного:

$$\frac{\frac{y(H_2S)_{feed} - y(H_2S)_{treat}}{y(H_2S)_{feed}}}{\frac{y(CO_2)_{feed} - y(CO_2)_{treat}}{y(CO_2)_{feed}}}$$

причем y(H₂S)_{feed} означает мольную долю сероводорода в исходной текущей среде, y(H₂S)_{treat} означает мольную долю сероводорода в обработанной текущей среде, y(CO₂)_{feed} означает мольную долю диоксида углерода в исходной текущей среде и y(CO₂)_{treat} означает мольную долю диоксида углерода в обработанной текущей среде.

Селективность для сероводорода предпочтительно составляет от 1 до 8.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения потоком текущей среды является поток текущей среды, содержащий углеводороды, в частности, поток природного газа. Содержание углеводородов в потоке текущей среды особенно предпочтительно составляет более 1,0% об., еще более предпочтительно более 5,0% об., наиболее предпочтительно более 15% об.

Парциальное давление сероводорода в потоке текущей среды обычно составляет по меньшей мере 2,5 мбар. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения парциальное давление сероводорода в потоке текущей среды составляет по меньшей мере 0,1 бар, в частности, по меньшей мере 1 бар, тогда как парциальное давление диоксида углерода составляет по меньшей мере 0,2 бар, в частности, по меньшей мере 1 бар. Указанные значения парциального давления относятся к потоку текущей среды при его первоначальном контакте с абсорбентом на стадии абсорбции.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения общее давление потока текущей среды составляет по меньшей мере 3,0 бар, особенно предпочтительно по меньшей мере 5,0 бар, еще более предпочтительно по меньшей мере 20 бар. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения максимальное общее давление потока текущей среды составляет 180 бар. При этом общее давление относится к потоку текущей среды при его первоначальном контакте с абсорбентом на стадии абсорбции.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом на стадии абсорбции в абсорбере реализуют контакт потока текучей среды с абсорбентом, который сопровождается по меньшей мере частичным вымыванием диоксида углерода и сероводорода. Получают обедненный диоксидом углерода и сероводородом поток текучей среды и насыщенный диоксидом углерода и сероводородом абсорбент.

Функцию абсорбера выполняет промывное устройство, используемое в соответствии с обычной технологией абсорбционной очистки газов. Пригодными промывными устройствами являются, например, насадочные колонны с насадочными телами, насадочные колонны с пакетированной насадкой, тарельчатые колонны, мембранные

контакторы, радиальные скруббера, струйные промывные устройства, скруббера Вентури и ротационные скруббера, предпочтительно насадочные колонны с пакетированной насадкой, насадочные колонны с насадочными телами и тарельчатые колонны, особенно предпочтительно тарельчатые колонны и насадочные колонны с насадочными телами. При этом обработку потока текучей среды абсорбентом в колонне

предпочтительно выполняют в режиме противотока. В общем случае текущую среду подают в нижнюю часть колонны, а абсорбент в ее верхнюю часть. В тарельчатых колоннах смонтированы сетчатые, колпачковые или клапанные тарелки, через которые течет жидкость. Насадочные колонны с насадочными телами могут быть заполнены различными формованными изделиями. Теплообмен и массообмен улучшаются

благодаря увеличению поверхности за счет использования крупных формованных изделий с размером, чаще всего составляющим примерно от 25 до 80 мм. Известными примерами формованных изделий являются кольца Рашига (полые цилиндры), кольца Палля, кольца Hiflow, керамические седла Инталлокс и другие. Насадочные тела могут быть помещены в колонну в определенном порядке или нерегулярно (в виде засыпки).

Пригодными материалами насадочных тел являются стекло, керамика, металлы и полимеры. Структурированные пакетированные насадки являются усовершенствованным вариантом упорядоченных насадочных тел. Они обладают регулярно сформированной структурой. Использование структурированных пакетированных насадок позволяет уменьшить потери давления при пропускании

газового потока. Существуют разные варианты исполнения пакетированных насадок, примером которых являются насадки из ткани или жести. В качестве соответствующего материала можно использовать металл, полимер, стекло и керамику.

Температура абсорбента на стадии абсорбции в общем случае находится в примерном интервале от 30 до 100°C, причем в случае использования абсорбционной колонны температура составляет, например, от 30 до 70°C в ее верхней части и от 50 до 100°C в кубе колонны.

Предлагаемый в изобретении способ может включать одну или более, в частности, две следующие одна за другой стадии абсорбции. Абсорбцию можно осуществлять на нескольких следующих одна за другой стадиях, причем содержащий кислые компоненты неочищенный газ на каждой из этих стадий можно приводить в контакт с соответствующим частичным потоком абсорбента. Абсорбент, с которым приводят в контакт неочищенный газ, уже может быть частично насыщен кислыми газами, то есть речь может идти, например, об абсорбенте, возвращаемом с последующей стадии абсорбции на ее первую стадию, или о частично регенерированном абсорбенте.

Осуществление двухстадийной абсорбции описано в европейских патентах EP 0159495, EP 0190434 и EP 0359991, а также в международной заявке WO 00100271.

Специалисты могут обеспечивать высокую степень отделения сероводорода при определенной селективности, варьируя условия осуществления стадии абсорбции, в

частности, варьируя соотношение между абсорбентом и потоком текучей среды, высоту абсорбционной колонны, тип способствующих контакту внутренних устройств абсорбера, например, насадочных тел, тарелок или пакетированных насадок, и/или остаточного содержания кислых компонентов в регенерированном абсорбенте.

Более низкое отношение абсорбента к потоку текучей среды обуславливает более высокую селективность, тогда как более высокое отношение абсорбента к потоку текучей среды обуславливает неселективную абсорбцию. Поскольку диоксид углерода абсорбируется медленнее сероводорода, при большей длительности обработки абсорбируется большее количество диоксида углерода, чем при меньшей длительности обработки. Следовательно, увеличение высоты колонны обуславливает уменьшение селективности абсорбции. Использование тарелок или пакетированных насадок с повышенным заполняемым жидкостью объемом также обуславливает отсутствие селективной абсорбции. Остаточное содержание кислых компонентов в регенерированном абсорбенте можно регулировать, варьируя подводимую при регенерации энергию нагревания. Чем ниже остаточное содержание кислых компонентов в регенерированном абсорбенте, тем выше эффективность абсорбции.

Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно включает стадию регенерации, на которой осуществляют регенерацию насыщенного диоксидом углерода и сероводородом абсорбента. На стадии регенерации из насыщенного диоксидом углерода и сероводородом абсорбента высвобождают CO_2 , H_2S и при необходимости другие кислые газовые компоненты, причем получают регенерированный абсорбент. Регенерированный абсорбент затем предпочтительно возвращают на стадию абсорбции. Стадия регенерации, как правило, предусматривает реализацию по меньшей мере одного из следующих технических мероприятий: нагревание, снижение давления и отпаривание посредством инертной текучей среды.

Стадия регенерации предпочтительно предусматривает нагревание насыщенного кислыми газовыми компонентами абсорбента, например, посредством кипятильника, испарителя с естественной циркуляцией, испарителя с принудительной циркуляцией или редукционного испарителя с принудительной циркуляцией. При этом абсорбированные кислые газы отпаривают посредством водяного пара, образующегося вследствие нагревания раствора. Вместо водяного пара можно использовать также инертную текучую среду, например, азот. Абсолютное давление в десорбере обычно составляет от 0,1 до 3,5 бар, предпочтительно от 1,0 до 2,5 бар. Температура обычно составляет от 50 до 170°C, предпочтительно от 80 до 130°C, причем температура, очевидно, зависит от давления.

Стадия регенерации в качестве альтернативы или дополнительно может включать также операцию снижения давления. Речь при этом идет по меньшей мере о снижении характерного для стадии абсорбции высокого давления насыщенного абсорбента до более низкого значения. Давление может быть снижено, например, посредством дроссельного клапана и/или турбины для сброса давления. Регенерация, включающая стадию снижения давления, описана, например, в патентах США US 4,537,753 и US 4,553,984.

Высвобождение кислого газового компонента на стадии регенерации можно происходить, например, в редукционной колонне, в частности, в вертикально или горизонтально смонтированном расширительном резервуаре, или в противоточной колонне с внутренними устройствами.

Под регенерационной колонной также может подразумеваться насадочная колонна с насадочными телами, насадочная колонна с пакетированной насадкой или тарельчатая

колонна. Куб регенерационной колонны снабжен нагревателем, например, испарителем с принудительной циркуляцией, а также циркуляционным насосом. Регенерационная колонна в верхней части снабжена выпускным отверстием для высвобождаемых кислых газов. Уносимые при этом пары абсорбента конденсируются в конденсаторе и

5 возвращаются в колонну.

Возможно также последовательное соединение нескольких редукционных колонн, в которых регенерация происходит при разных давлениях. Так, например, регенерацию можно осуществлять в предварительной редукционной колонне при высоком давлении, в типичных случаях примерно на 1,5 бар превышающем парциальное давление кислых

10 газовых компонентов на стадии абсорбции, и в основной редукционной колонне при низком давлении, например, при абсолютном давлении от 1 до 2 бар. Регенерация, включающая две или более ступени снижения давления, описана в патентах США US 4,537,753 и US 4,553,984, а также в европейских патентах EP 0159495, EP 0202600, EP 0190434 и EP 0121109.

15 Благодаря оптимальному взаимному соответствуию содержания аминных компонентов и кислоты предлагаемый в изобретении абсорбент характеризуется высокой способностью к насыщению кислыми газами, которые могут легко десорбироваться. Таким образом, предлагаемый в изобретении способ позволяет значительно сократить энергопотребление и циркуляцию растворителя.

20 Благоприятным фактором для максимально низкого потребления энергии при регенерации абсорбента является максимально возможная разница между показателем pH при температуре абсорбции и показателем pH при температуре десорбции, поскольку в этом случае облегчается отделение кислых газов от абсорбента.

25 Ниже изобретение более подробно рассмотрено на примерах его осуществления со ссылкой на прилагаемый к описанию чертеж.

На Фиг. 1 схематически показана установка, пригодная для осуществления предлагаемого в изобретении способа.

Как показано на Фиг. 1, в абсорбере A1 в режиме противотока реализуют контакт подаваемого по питающему трубопроводу Z, надлежащим образом предварительно 30 обработанного, содержащего сероводород и диоксид углерода газа с регенерированным абсорбентом, который подают в абсорбер A1 по трубопроводу 1.01. Абсорбент поглощает содержащийся в газе сероводород и диоксид углерода, причем очищенный газ, обедненный сероводородом и диоксидом углерода, выводят из абсорбера A1 по газоотводному трубопроводу 1.02.

35 Выводимый по трубопроводу 1.03, насыщенный диоксидом углерода и сероводородом абсорбент поступает в теплообменник 1.04, в котором он нагревается посредством тепла регенерированного абсорбента, подаваемого в теплообменник 1.04 по трубопроводу 1.05, а затем по трубопроводу 1.06 поступает на регенерацию в десорбционную колонну D.

40 Между абсорбером A1 и теплообменником 1.04 может быть предусмотрен не показанный на фиг. 1 резервуар для снижения давления, в котором давление насыщенного диоксидом углерода и сероводородом абсорбента может быть уменьшено, например, с 3 до 15 бар.

Из нижней части десорбционной колонны D абсорбент поступает в кипятильник 45 1.07, в котором он нагревается. Пары, в основном содержащие воду, возвращаются в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент по трубопроводу 1.05 поступает в теплообменник 1.04, в котором он нагревает насыщенный диоксидом углерода и сероводородом абсорбент, сам при этом охлаждаясь, а затем по

трубопроводу 1.08 поступает в холодильник 1.09 и, далее, по трубопроводу 1.01 возвращается в абсорбер А1. Вместо показанного на чертеже кипятильника для производства стриппингового пара можно использовать также теплообменники другого типа, например, испаритель с естественной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией или редукционный испаритель с принудительной циркуляцией. В случае использования испарителей указанного выше типа поток в виде смеси фаз (фазы регенерированного абсорбента и фазы стриппингового пара) возвращается в куб десорбционной колонны D, в котором происходит разделение этих фаз (фазы пара и фазы абсорбента). Регенерированный абсорбент либо отбирают в теплообменник 1.04 от потока, циркулирующего между кубом десорбционной колонны D и испарителем, либо по отдельному трубопроводу направляют в теплообменник 1.04 непосредственно из куба десорбционной колонны D.

Высвобожденный в десорбционной колонне D газ, который содержит диоксид углерода и сероводород, выходит из десорбционной колонны D по газоотводному трубопроводу 1.10. Далее он поступает в конденсатор со встроенной системой разделения фаз 1.11, в котором его отделяют от паров абсорбента. На описанной выше установке и любых других установках, пригодных для осуществления предлагаемого в изобретении способа, узлы конденсации и разделения фаз могут быть также отделены друг от друга. Затем состоящую в основном из воды жидкость по трубопроводу 1.12 направляют в верхнюю часть десорбционной колонны D, а содержащий диоксид углерода и сероводород газ выводят по газопроводу 1.13.

Примеры

В примерах используют следующие сокращения:

25 MDEA: метилдиэтаноламин

НМТАТРА: N,N,N',N'',N"-гексаметил-1,3,5-триазин-1,3,5(2H,4H,6H)-

трипропанамин

30 TBAEE: 2-(2-(трет-бутиламино)этокси)этанол

Сравнительный пример

В данном примере исследуют корреляцию между значением pH(50°C)-pH(120°C) и энергией, необходимой для регенерации разных абсорбентов.

35 Определяют температурную зависимость показателя pH водных растворов аминов, соответственно частично нейтрализованных растворов аминов в температурном интервале от 50 до 120°C. Используют pH-электрод Hamilton Polylite Plus 120, который калибруют буферными растворами с pH 7 и pH 12. Используют работающее под давлением устройство, в котором показатель pH может быть измерен в атмосфере азота при температурах до 120°C.

В приведенной ниже таблице указаны значения pH (50°C), pH(120°C), а также разности pH(50°C) - pH(120°C) для образцов водных составов.

Пример	Водный состав	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
R1-3	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 ₃ PO 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-гидрок-си-2,2,6,6-тетраметилпипери-дина + 0,9 % H ₂ SO ₄	0,22	9,87	8,21	1,66
R1-11	35 % MDEA + 10 % 4-гидрок-си-2,2,6,6-тетраметилпипери-дина + 1,2 % H ₂ SO ₄	0,22	9,68	8,03	1,65

*) Молярное отношение b/a

Из приведенных в таблице данных следует, что в примерах, согласно которым водный состав помимо метилдиэтаноламина и кислоты содержит другой амин, имеет место значительная разница между показателями pH, измеренными при 50 и 120°C.

На пилотной установке измеряют энергию нагревания, подводимую для регенерации водного абсорбента при определенной концентрации сероводорода в очищенном газе.

Пилотная установка соответствует показанной на Фиг. 1. В абсорбере используют структурированную насадку. Давление в абсорбере составляет 60 бар. Высота слоя насадки в абсорбере составляет 3,2 м при диаметре колонны 0,0531 м. В десорбере используют структурированную насадку. Давление в десорбере составляет 1,8 бар. Высота слоя насадки в десорбере составляет 6,0 м при диаметре десорбера 0,085 м.

В абсорбере при температуре 40°C с массовым расходом 47 кг/ч подают газовую смесь, содержащую 93% об. азота, 5% об. диоксида углерода и 2% об. сероводорода. Скорость циркуляции абсорбента в абсорбере составляет 60 кг/ч. Температура абсорбента составляет 50°C. Энергию регенерации регулируют таким образом, чтобы концентрация сероводорода в очищенном газе составляла 5 частей на млн.

Результаты опытов приведены в нижеследующей таблице.

35

40

45

Пример	Водный состав	Относительная энергия регенерации* [%]
5 R2-1	40 % MDEA	100,0
R2-2	40 % MDEA + 0,5 % H ₃ PO ₄	73,3
10 R2-3	30 % MDEA + 15 % TBAEE	91,6
R2-4	30 % MDEA + 15 % TBAEE + 0,8 % H ₃ PO ₄	57,8
15 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
20 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
25 R2-9	30 % MDEA + 15 % TBAEE + 1,6 % H ₂ SO ₄	62,2
R2-10	35 % MDEA + 10 % 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина + 0,9 % H ₂ SO ₄	70,5
30 R2-11	35 % MDEA + 10 % 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина + 1,2 % H ₂ SO ₄	64,6

* относительно примера 2-1*

Из приведенных в таблице данных следует, что в случае составов с сопоставимыми значениями показателя pH при 120°C более значительная разность pH(50°C) - pH(120°C) обусловливает более низкую энергию регенерации.

Пример 1

Аналогично сравнительному примеру определяют температурную зависимость показателя pH водных растворов аминов, соответственно частично нейтрализованных растворов аминов в температурном интервале от 50 до 120°C.

В приведенной ниже таблице указаны значения pH (50°C), pH(120°C), а также разности pH(50°C) - pH(120°C).

40

45

Пример	Водный состав	b / a	pH (50°C)	pH (120°C)	pH(50°C) – pH(120°C)
5	1-1 35 % MDEA + 10 % циклогексил-N,N-диметиламина + 1,0 % H ₂ SO ₄	0,27	9,62	8,05	1,57
10	1-2 30 % MDEA + 15 % бис(диметиламино)циклогексана + 2,0 % H ₂ SO ₄	0,35	9,83	8,14	1,69
15	1-3 40 % MDEA + 12 % HMTATPA + 5,15 % H ₂ SO ₄	0,10	9,92	8,09	1,83
20	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 % гидроксиэтилбис(диметиламинопропил)амина + 2,0 % H ₂ SO ₄	0,11	9,52	7,90	1,62

Как следует из приведенных в таблице данных, предлагаемый в изобретении абсорбент характеризуется относительно большой разностью pH(50°C) - pH(120°C).
25 Это следует рассматривать как свидетельство более низкой необходимой энергии регенерации в отличие от результатов сравнительного примера.

(57) Формула изобретения

1. Абсорбент для селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода из потока текучей среды, содержащий водный раствор, который включает:
 - а) третичный амин, являющийся метилдиэтаноламином;
 - б) аминный pH-промотор, выбранный из циклогексил-N,N-диметиламина, 1,4-бис-(диметиламино)циклогексана и гидроксиэтил-бис-(диметиламинопропил)амина; причем мольное соотношение б) к а) находится в диапазоне от 0,05 до 1,0;
 - и
 - с) кислоту с показателем кислотности pK_S менее 6, используемую в таком количестве, чтобы измеренный при 120°C показатель pH водного раствора составлял от 7,9 до менее 8,8.
2. Абсорбент по п. 1, причем общая концентрация а) и б) в водном растворе составляет от 10 до 60% масс.
3. Абсорбент по п. 1, причем мольное соотношение б) к а) находится в диапазоне от 0,1 до 0,9.
4. Абсорбент по п. 1, причем кислота выбрана из кислоты с показателем кислотности pK_S менее 5.
- 45 5. Абсорбент по одному из пп. 1-4, причем кислотой является неорганическая кислота.
6. Способ селективного удаления сероводорода в сравнении с диоксидом углерода из потока текучей среды, в соответствии с которым поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом по одному из предыдущих пунктов.

7. Способ по п. 6, причем поток текучей среды содержит углеводороды.
8. Способ по п. 6, причем поток текучей среды представляет собой газовый поток, в котором парциальное давление сероводорода составляет по меньшей мере 0,1 бар, а парциальное давление диоксида углерода составляет по меньшей мере 0,2 бар.
- 5 9. Способ по п. 6, причем поток текучей среды представляет собой газовый поток, в котором общее давление потока составляет по меньшей мере 3,0 бар.
- 10 10. Способ по одному из пп. 6-9, причем насыщенный абсорбент регенерируют посредством:
 - a) нагревания,
 - b) снижения давления,
 - c) отпаривания инертной текучей средой или комбинации двух или всех указанных технических мероприятий.

15

20

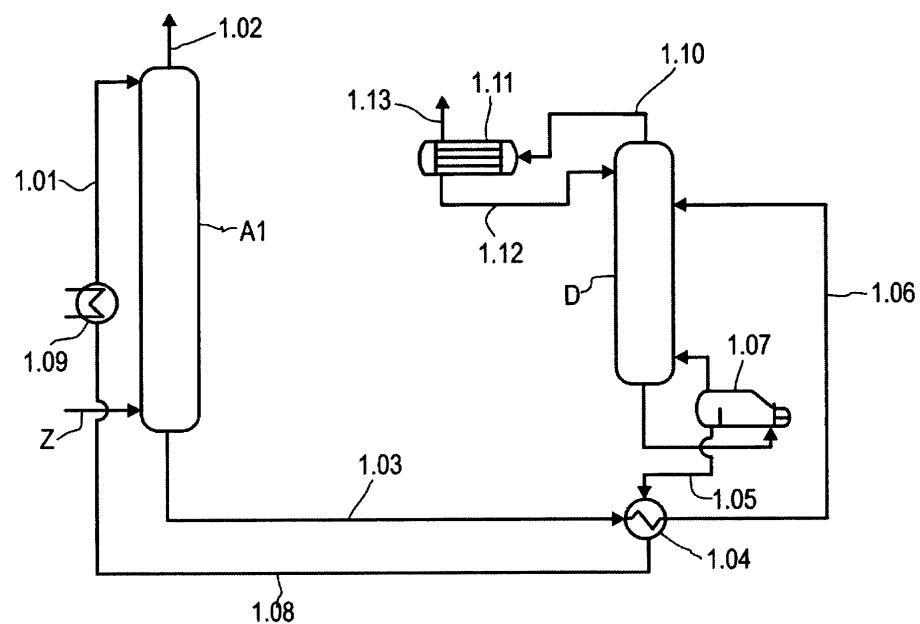
25

30

35

40

45



Фиг. 1