

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300223 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 200680029481. 2

C07C 217/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 21

B01D 53/54 (2006. 01)

C09K 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/706, 614 2005. 08. 09 US

(56) 对比文件

US 4417075 A, 1983. 11. 22,

US 4665195 A, 1987. 05. 12,

US 4318829 A, 1982. 03. 09,

US 4417075 A, 1983. 11. 22,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/028686 2006. 07. 21

审查员 邢维伟

(87) PCT申请的公布数据

W02007/021462 EN 2007. 04. 12

(73) 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 迈克尔·斯思金

埃德蒙·约翰·莫泽莱斯基

罗伯特·巴斯尔·费蒂克 王正宇

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C07C 213/00 (2006. 01)

C07C 215/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页 附图3页

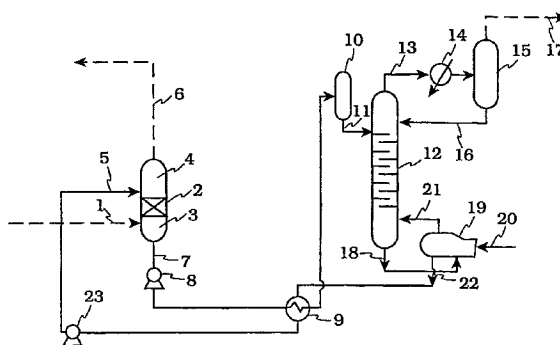
(54) 发明名称

用于酸气涤气工艺的烷基氨基烷氧基(醇)单烷基醚

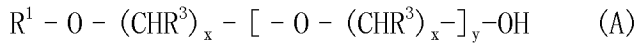
(57) 摘要

本发明涉及包括烷基氨基烷氧基(醇)单烷基醚的酸性气体吸收剂和利用包括烷基氨基烷氧基醇单烷基醚的吸收溶液从含有CO₂和H₂S的气态混合物中选择性除去H₂S的方法。

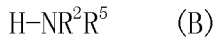
用于选择性除去 H₂S 的吸收-再生单元



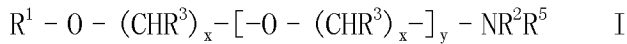
1. 通过使下式的烷氧基醇



和下式的烷基胺



催化反应而用于制备下式



的吸收材料的方法，

其中：

x 是 2 或 3；

y 是 1 或 2；

R¹ 是 C₁-C₉ 烷基；

R² 是 C₃-C₉ 支链烷基，其中 N 通过 R² 的仲或叔碳原子连接到 R² 上；

R³ 是 H；

R⁵ 是氢。

2. 权利要求 1 的方法，其中 R¹ 是 C₃-C₉ 支链烷基。

3. 权利要求 1 的方法，其中，

R¹ 是 C₁-C₄ 烷基，

R² 是 C₃-C₆ 支链烷基。

4. 权利要求 3 的方法，其中 R¹ 是 C₃-C₄ 支链烷基。

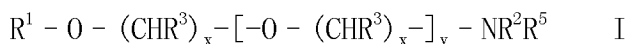
5. 权利要求 3 的方法，其中 x=2 且 y=1。

6. 权利要求 1 的方法，其中 x=2 且 y=2。

7. 权利要求 1 的方法，其中 R³ 是 H 且 R² 是 C₄-叔烷基，其中 N 通过 R² 的叔碳原子连接到 R² 上。

8. 权利要求 1 的方法，其中烷氧基醇是甲氧基三甘醇且烷基胺是叔丁基胺。

9. 用于从含有 H₂S、CO₂ 和气态非酸性组分的气态混合物中选择性除去 H₂S 的吸收剂，所述吸收剂包括下式的材料，



其中，x、y、R¹、R²、R³、R⁵ 如权利要求 1 中的定义。

10. 权利要求 9 的吸收剂，其中，

R¹ 是 C₁-C₄ 烷基，

R² 是 C₃-C₆ 支链烷基。

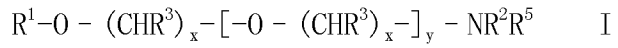
11. 权利要求 10 的吸收剂，其中 R¹ 是 C₃-C₄ 支链烷基。

12. 权利要求 9 的吸收剂，其中 x=2 且 y=1。

13. 权利要求 9 的吸收剂，其中 x=2 且 y=2。

14. 权利要求 9 的吸收剂，其中 R³ 是 H 且 R² 是 C₄-叔烷基，其中 N 通过 R² 的叔碳原子连接到 R² 上。

15. 用于从含有 H₂S、CO₂ 和气态非酸性组分的气态混合物中选择性除去 H₂S 的方法，所述方法在使得其中所述 H₂S 从所述混合物中被选择性吸收的条件下，使所述混合物与含有包括下式吸收剂材料的吸收溶液接触，



其中, x 、 y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 如权利要求 1 中的定义。

16. 权利要求 15 的方法, 其中,

R^1 是 C_1 - C_4 烷基,

R^2 是 C_3 - C_6 支链烷基。

17. 权利要求 16 的方法, 其中 R^1 是 C_3 - C_4 支链烷基。

18. 权利要求 15 的方法, 其中 $x=2$ 且 $y=1$ 。

19. 权利要求 15 的方法, 其中 $x=2$ 且 $y=2$ 。

20. 权利要求 15 的方法, 其中 R^3 是 H 且 R^2 是 C_4 -叔烷基, 其中 N 通过 R^2 的叔碳原子连接到 R^2 上。

用于酸气涤气工艺的烷基氨基烷氧基（醇）单烷基醚

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及吸收组合物和利用所述吸收组合物选择性吸收一种或多种气态酸性组分的方法，所述气态酸性组分来自含有所述气态酸性组分和气态非酸性组分和 CO_2 的通常为气态的混合物。

背景技术

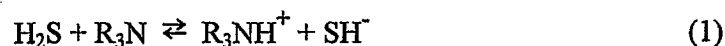
[0003] 在本领域中，用胺溶液处理气体和液体，如含有酸性气体包括 CO_2 ， H_2S ， CS_2 ， HCN ， COS 和氧及 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烃的硫衍生物的混合物，以除去这些酸性气体是公知的。所述胺通常作为吸收塔中的含胺水溶液与所述酸性气体和液体接触，所述胺水溶液与酸性流体逆流接触。

[0004] 通常，用胺溶液处理尤其含有 CO_2 和 H_2S 的酸性气体混合物可同时除去大量的 CO_2 和 H_2S 。例如，在通常称作“胺水溶液工艺”的这样一种工艺中，使用相对浓的胺溶液。这种工艺的最近改进涉及使用如 USP4, 112, 052 中所述的位阻胺，以得到酸性气体如 CO_2 和 H_2S 的几乎完全去除。这类工艺可被用于其中 CO_2 和相关气体的分压较低的情况。另一种经常用于特定应用的工艺涉及胺与物理吸收剂的结合使用，通常称作“非水溶剂工艺”，所述的特定应用是其中 CO_2 的分压极高和 / 或其中存在许多酸性气体的情况。对该工艺的改进涉及使用位阻胺和有机溶剂作为所述物理吸收剂，如在 USP4, 112, 051 中所述。

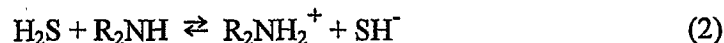
[0005] 然而，通常希望处理含有 CO_2 和 H_2S 的酸性气体混合物以从所述混合物中选择性除去 H_2S ，从而最小化 CO_2 的去除。 H_2S 的选择性去除在分离的酸气中产生相对高的 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 比，这简化了利用 Claus 工艺 H_2S 向元素态硫的转化。

[0006] 通常仲胺和叔胺水溶液与 CO_2 和 H_2S 的反应可由如下的通式表示：

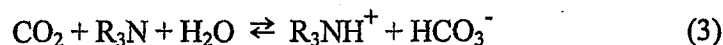
[0007]



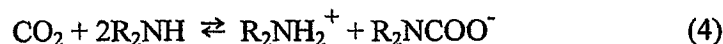
[0008]



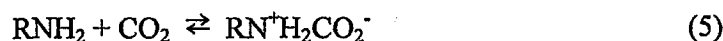
[0009]



[0010]



[0011]



[0012]



[0013] 其中各个 R 是相同或不同的有机基团，并可由羟基取代。上述反应是可逆的，从而

CO₂ 和 H₂S 的分压在决定上述反应发生的程度方面是重要的。

[0014] 尽管选择性的 H₂S 去除可应用于低 H₂S/CO₂ 比的多种气体处理操作,包括来自页岩热解、炼厂气和天然气的烃气体处理,它特别希望被用于其中的 H₂S 分压比 CO₂ 的相对低的气体的处理中,因为胺从后者类型的气体中吸收 H₂S 的能力非常低。具有相对低的 H₂S 分压的气体例如包括:由煤的气化制得的合成气,精练厂中遇到的硫工厂尾气和低焦燃料气,其中重质渣油被热转化成为较低分子量的液体和气体。

[0015] 尽管已知伯胺和仲胺的溶液如一乙醇胺 (MEA),二乙醇胺 (DEA),二丙醇胺 (DPA),和羟基乙氧乙基胺 (DGA) 可吸收 CO₂ 和 H₂S 气体二者,它们没有被证明对于优选排除 CO₂ 的 H₂S 的吸收是特别令人满意的,因为如等式 5 和 6 所示的胺很容易与 CO₂ 反应形成氨基甲酸盐。

[0016] 在仲氨基醇中,二异丙醇胺 (DIPA) 是相对独特的,在于它单独或与物理性溶剂如环丁砜一起被工业化应用,用于从含有 CO₂ 和 H₂S 的气体中选择性除去 H₂S,但必须保持相对短的接触时间,以利用上文等式 2 和 4 中所示与 CO₂ 的反应速度相比 H₂S 与胺的更快反应。

[0017] 1950 年, Frazier and Kohl, Ind. and Eng. Chem., 42, 2288 (1950) 提出了叔胺、甲基二乙醇胺 (MDEA) 相对于 CO₂ 具有高度的 H₂S 吸收选择性。这种较强的选择性归因于与 H₂S 的快速化学反应相比, CO₂ 与叔胺相对慢的化学反应。然而,由于其对于 H₂S 的负载能力有限和其在低压力下降低 H₂S 含量至一定程度的能力有限,而这对于例如处理由煤气化制得的合成气是必要的, MDEA 的工业应用受到了限制。

[0018] 近来, Shell 的英国专利公开 2, 017, 524A 公开了在高于 MDEA 溶液的负载水平下,二烷基单烷醇胺特别是二乙基单乙醇胺 (DEAE) 的水溶液具有较高的 H₂S 去除选择性和能力。然而,即使 DEAE 对于工业中频繁遇到的低 H₂S 负载也并非非常有效。同样, DEAE 的沸点为 161 °C, 这样,其特征在于是低沸点的、相对高挥发性的氨基醇。这种高挥发性在大多数涤气条件下导致大量的材料损失和相应的经济性损失。

[0019] 美国专利 4, 405, 581 ; 4, 405, 583 和 4, 405, 585 公开了使用空间受阻严重的胺化合物用于在 CO₂ 存在情况下选择性除去 H₂S。与甲基二乙醇胺 (MDEA) 的水溶液相比,空间受阻严重的胺在高 H₂S 负载下产生高得多的选择性。

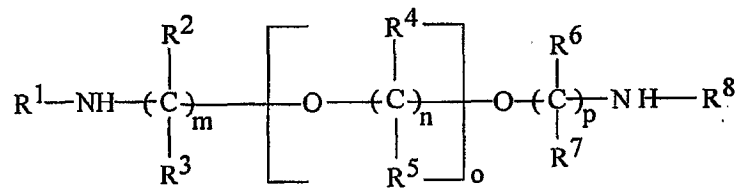
[0020] USP4, 487, 967 公开了在高温和压力下,在氢化催化剂存在下通过使伯氨基化合物与聚链烯基醚二醇反应而用于选择性制备空间受阻严重的仲氨基醚醇的催化合成方法。

[0021] USP4, 665, 195 公开了在高温和压力下,在氢化催化剂存在下通过使 (a) 一种或多种脂肪族或杂环氨基化合物与 (b) 一种或多种聚链烯基醚二醇或聚链烯基氨基醚醇反应而制备二 - 氨基 - 聚链烯基醚的催化合成方法。

[0022] 在 USP4, 405, 583 中公开了 BTEE 组合物和由叔丁基胺和二 - (2- 氯代乙氧基) - 乙烷的合成。然而, BTEE 水溶液的问题在于在再生条件 (约 110 °C) 下的相分离。USP4, 471, 138 中公开了 EEETB 作为新的组合物,并可由叔丁基胺和氯代乙氧基乙氧基乙醇制备。水溶液中的 EEETB 可用于在 CO₂ 存在下选择性除去 H₂S。然而 BTEE/EEETB 混合物比 EEETB 产生更好的选择性和对于 H₂S 具有更高的能力。在再生条件下所述混合物不会产生相分离,即该混合物克服了 BTEE 的相分离问题。如美国专利 4, 405, 581 和 4, 405, 585 所述,与由空间受阻严重的胺如乙氧基乙醇 - 叔丁基胺 (EETB) 所观察到的相比,所述 BTEE/EEETB 混合物还得到了对于 H₂S 的更高选择性。

[0023] USP4, 417, 075 教导了一类具有下式的二仲氨基醚：

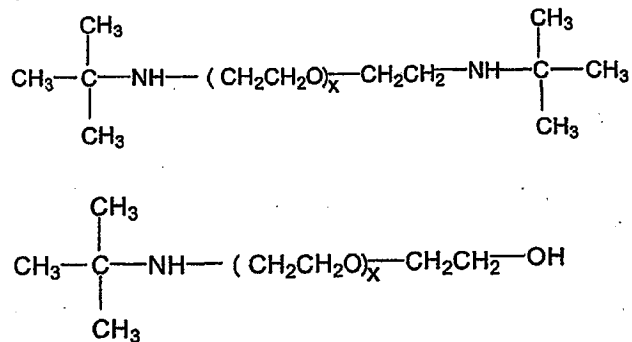
[0024]



[0025] 其中 R^1 和 R^8 各自独立地选自：含 1-8 个碳原子的伯烷基、和含 2-8 个碳原子的伯羟烷基、含 3-8 个碳原子的仲烷基和仲羟烷基、含 4-8 个碳原子的叔烷基和叔羟烷基， $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 和 R^7 各自独立地选自：氢、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基和羟烷基，前提是当 R^1 和 R^8 是伯烷基或羟烷基时 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^6$ 和 R^7 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或羟烷基，且当 R^1 和 R^8 是仲烷基时 R^2 或 R^3 和 R^6 和 R^7 至少之一是 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基或羟烷基， m, n 和 p 是 2-4 的正整数， a 是 0 或 1-10 的正整数。这些化合物可用于从含有 CO_2 和 H_2S 的气体混合物中选择性除去 H_2S 。

[0026] USP4, 894, 178 教导了具有下式的两种空间受阻严重的胺的混合物：

[0027]



[0028] 其中 x 是 2-6 的整数，且所述第一胺与第二胺的重量比范围为 0.43 : 1 ~ 2.3 : 1。该混合物可在一步法合成中通过聚链烯基醚二醇、 $\text{HO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ 的催化叔丁胺化而制备。例如，可通过三乙二醇的催化叔丁胺化得到双（叔丁基氨基乙氧基）乙烷 (BTEE) 和乙氧基乙氧基乙醇叔丁胺 (EETB) 的混合物。

附图说明

[0029] 图 1 是说明用于从含有 H_2S 和 CO_2 的气态物流中选择性除去 H_2S 的吸收再生单元的图解流程图。

[0030] 图 2 表示温度对从叔丁基胺和二甘醇单甲基醚合成甲氧基乙氧基乙醇叔丁基胺的影响。

[0031] 图 3 比较了在 225°C 下由甲基、乙基和丁基封端的二甘醇和单甲基封端的三甘醇与叔丁基胺的催化反应制得的产品水平。

[0032] 图 4 比较了在 225°C 下由三甘醇和单甲基封端的三甘醇与叔丁基胺的催化反应制得的产品水平。

[0033] 发明概述

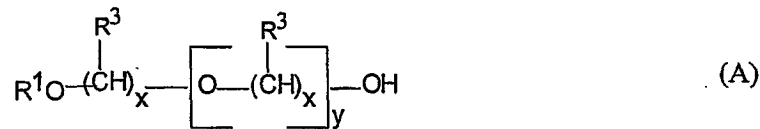
[0034] 本发明涉及由末端封端的短链烷氧基二醇即短链烷氧基醇单烷基醚、或长链的聚亚烷基二醇的催化烷基胺化制得的吸收剂，所述二者均可抗环化作用，本发明还涉及所述

吸收剂本身,并涉及这种吸收剂用于从含有所述气态酸性组分和气态非酸性组分和 CO₂ 的气态混合物中选择性吸收一种或多种气态酸性组分(例如 H₂S)的应用。

[0035] 发明详述

[0036] 一种通过如下方法而制得的烷基胺烷氧基(醇)单烷基醚,即使下式的烷氧基醇醚

[0037]



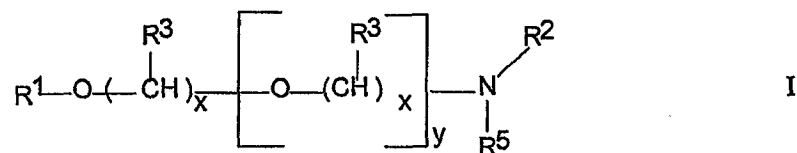
[0038] 和下式的烷基胺

[0039]



[0040] 催化反应而得到下式

[0041]



[0042] 其中,

[0043] x 是 1, 2, 3 或 4;

[0044] y 是 1, 2, 3, 4 或 5, 优选 1 或 2; 和

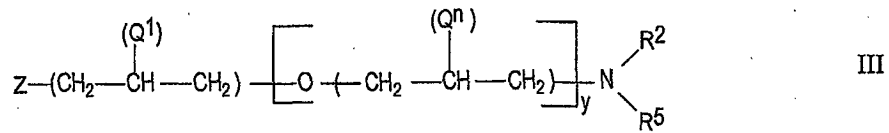
[0045] R¹ 是 H, C₁-C₉ 烷基, C₃-C₉ 支链烷基, C₅-C₉ 环烷基, C₆-C₁₀ 芳基、烷基芳基, 芳基烷基, C₁-C₉ 羧基, 优选 C₁-C₄ 烷基, C₃-C₄ 支链烷基, 更优选 C₁-C₂ 烷基, 条件是当 x 是 1 且 y 是 1, 2, 3, 4 或 5, 或者当 x 是 2 和 y 是 1 时, 优选当 x 是 2 和 y 是 1 或 2 时, 更优选当 x 是 2 且 y 是 1, 2 或 3 时, 或者当 x 是 3 且 y 是 1 时, R¹ ≠ H, 这样使得所述短链烷氧基醚是末端封端的烷氧基醇单烷基醚并且抗环化作用, 优选当 x 是 2 且 y 是 1, 2, 3, 4 或 5 时, R¹ ≠ H。

[0046] R² 是 C₃-C₉ 直链或支链烷基, 优选 C₃-C₆ 直链或支链烷基, 更优选 C₃-C₄ 直链或支链烷基, 优选其中 N 通过仲或叔碳原子连接到 R² 上, 其中优选叔碳原子, 最优选叔丁基的叔碳原子;

[0047] R⁵ 是氢或 C₁-C₆ 烷基, 优选氢或 C₁-C₄ 烷基, 更优选氢或 C₁-C₂ 烷基, 最优选氢;

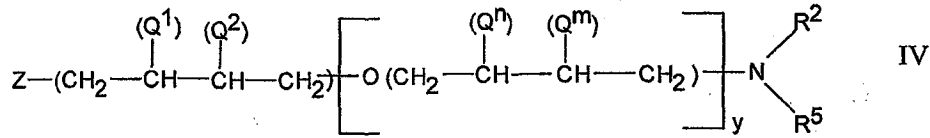
[0048] 当 x 是 1 或 2 时 R³ 是 H 或 C₁-C₅ 烷基, 或当 x 是 3 或 4 时是 -H, C₁-C₅ 烷基 -OH 或 -R⁴OH, 其中 R⁴ 是 C₁-C₄ 烷基、优选 C₂-C₃ 烷基, 条件是当 R³ 是 -OH 或 -R⁴OH 时它不在其自身已经键接到醚氧、-OH 或 -OR' 基团上的碳上, 条件是 (i): 在 (I) 中, 当 x 是 2 和 y 是 2, 3, 4 或 5 且 R¹ = H 时 R³ 和 / 或 R⁵、优选 R⁵ ≠ H, 或 (ii): 在 (II) 中, 当 x 是 2 和 y 是 2, 3, 4 或 5 时, R³ 和 / 或 R⁵、优选 R⁵ ≠ H。从而, 当 x 是 3 或 4 且 R³ 是 -OH, -R⁴OH 时, 反应产物可以是:

[0049]



[0050] 或者

[0051]

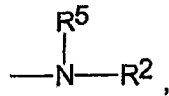


[0052] 其中 Q^1 , Q^2 , Q^m 和 Q^n 选自：

[0053] H, C_1-C_5 烷基, OH, $-R^4\text{OH}$ 或者 $\begin{matrix} -\text{N}-\text{R}^5 \\ | \\ \text{R}^2 \end{matrix}$

[0054] 条件是在 (IV) 中, Q^1 和 Q^2 之一与 Q^m 和 Q^n 之一是 H 或 C_1-C_5 烷基, 且优选至少 Q^1-Q^n 之一优选是

[0055]

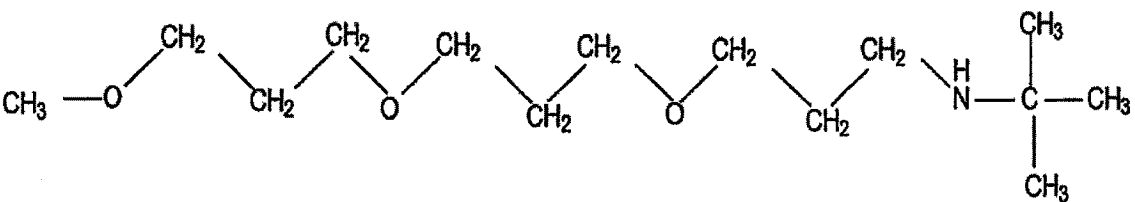
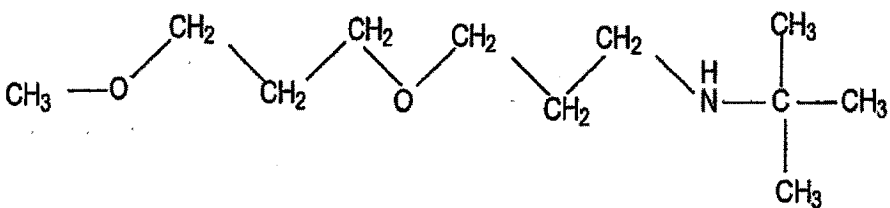
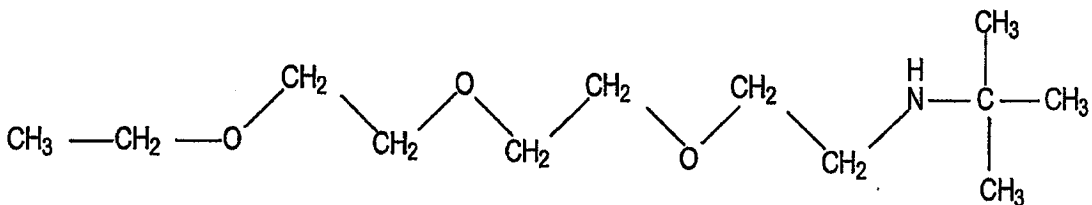
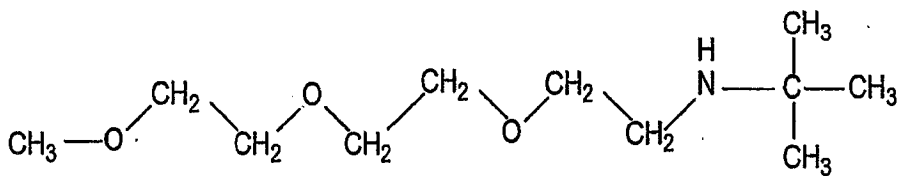
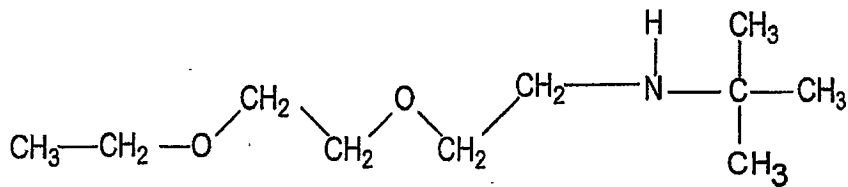
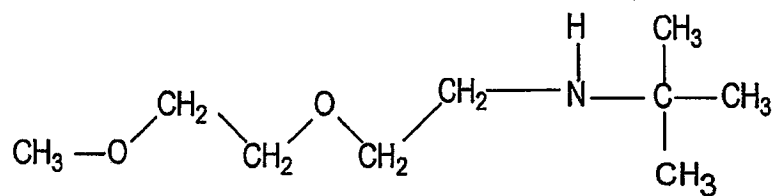


[0056] 和 Z 是 $-\text{OR}^1$ 或 $\begin{matrix} \text{R}^2 \\ | \\ -\text{N}-\text{R}^5 \end{matrix}$

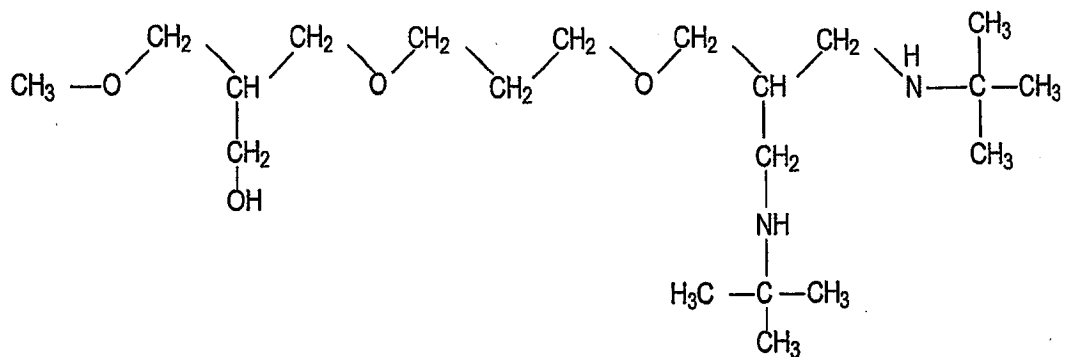
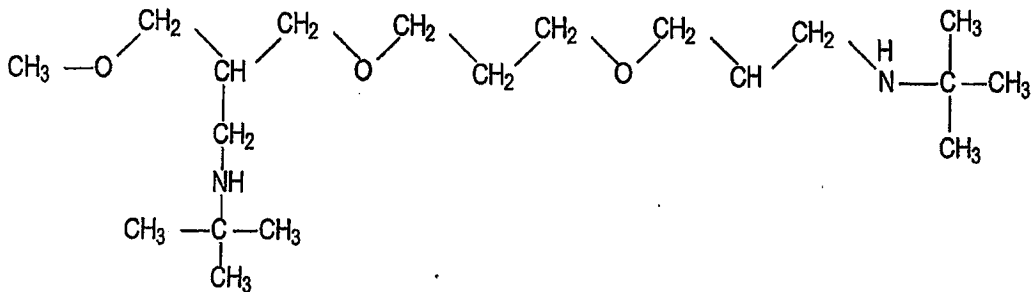
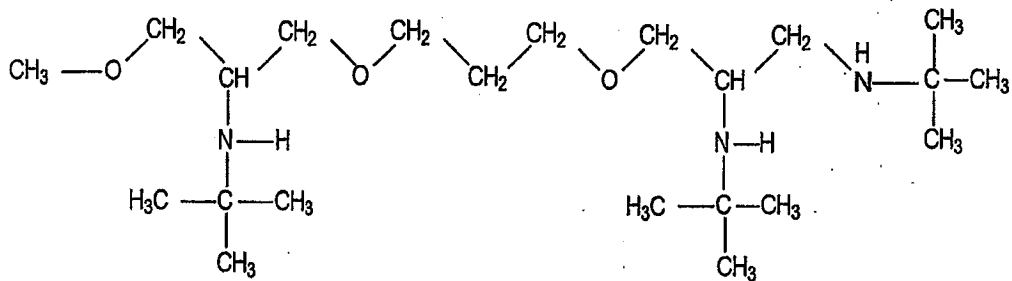
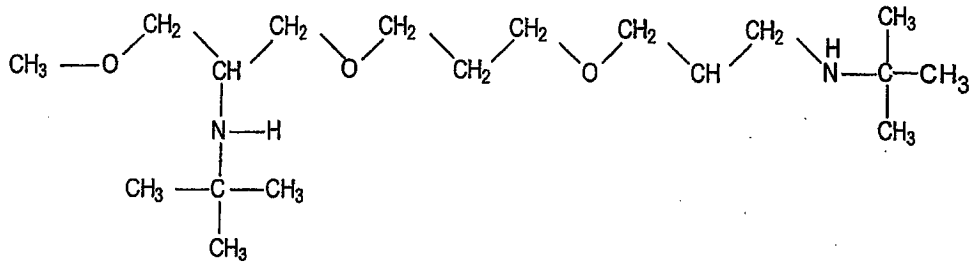
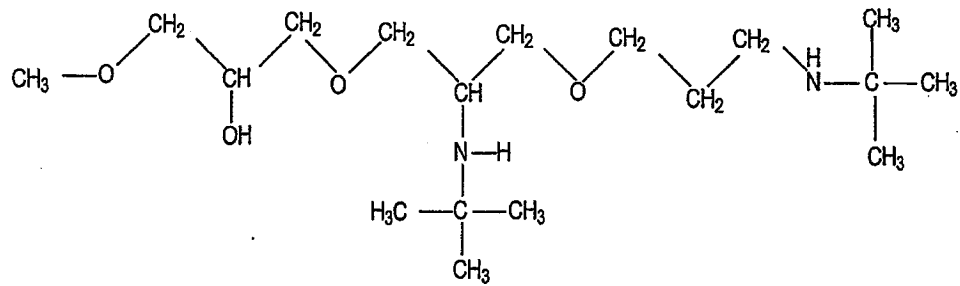
[0057] 通过所述短链烷氧基二醇的末端封端, 当 x 是 2 且 y 是 1, 或优选当 y 是 1 或 2 或更高, 优选当 y 是 1、2 或 3, 或当 x 是 3 且 y 是 1 时, 所述反应物是烷氧基醇单烷基醚, 其在催化烷基胺化步骤中可抗环化。

[0058] 通过举例而非限制的方式, 希望的产物包括：

[0059]



[0060]



[0061] 在约 160°C ~ 约 425°C、优选约 180°C ~ 约 400°C、和最优选约 190°C ~ 约 250°C 的温度下和在氢气压力下,进行其一步合成的催化胺化工艺。反应器中的压力范围为约 50 ~ 约 3000psig,优选约 100 ~ 约 1000psig,和最优选约 150 ~ 约 750psig。

[0062] 采用的所述反应器可包括任何能够承受进行胺化工艺的压力适当容器。优选，在胺化中反应物以顺流或逆流方式通过催化剂的固定床。这里适用的其他反应器包括移动床反应器和连续搅拌反应器。例如，在连续搅拌反应器中催化剂被进行循环且所述反应物和反应产物以控制速率通过所述反应容器。

[0063] 这里在胺化反应中采用的氢化催化剂可以包括任何已知的氢化催化剂。示例性的氢化催化剂包括沉积在惰性载体如碳、氧化硅、氧化铝或其他难溶性氧化物上的铂、钯和其他贵金属如钌、铑、铱和铱，Raney 镍，在硅藻土上的镍，在惰性载体上的镍，与具有氧化铝或硅藻土载体的硅酸盐和 / 或铝盐共沉淀的镍块或镍 - 钴或镍 - 钴 - 铜。优选的催化剂包括负载于氧化硅、氧化铝或其混合物上的共沉淀的镍、镍 - 钴和镍 - 钴 - 铜。同样优选在氧化铝上的铂。仍更优选具有增大的镍浓度约 40wt% - 70wt% 的镍的催化剂。由于优选的催化剂包括在美国专利 3,697,445 ; 4,251,394 ; 4,251,672 ; 4,263,173 ; 4,263,225 ; 4,273,680 ; 4,273,939 ; 4,307,248 ; 4,318,829 中所述的那些块状金属共沉淀氢化催化剂 ; 且在美国序列号为 388,966 和 388,967 的申请中公开并要求保护含有铝和氧化硅的所述金属共沉淀催化剂，其公开内容在此引入作为参考。优选用于在胺化反应中之前，所述催化剂被惰性物质如氢还原或活化。通常通过在 175°C ~ 约 400°C、优选 200°C ~ 约 350°C 的温度下，使氢气通过催化剂而进行这种还原或活化。

[0064] 基于所述反应物装载的重量，氢化催化剂的浓度是催化有效的且其量通常为约 0.1 ~ 约 10wt%。应按照氢化催化领域普通技术人员已知的实践所述标准预处理条件和氢化催化剂的处理。这里使用的氨基化合物与聚烯基醚二醇的摩尔比范围为 1.2 : 1 ~ 4 : 1。

[0065] 为本发明目的，可能希望在反应介质中含有惰性溶剂。优选所述溶剂是如含环状或链状醚或烃的化合物，其中可溶解反应物。所述溶剂应具有相对低的分子量以便于从反应产物中将其除去。溶剂的量可以不同，但通常基于使用的反应物重量其范围为约 10 ~ 50wt%，优选为 15 ~ 30wt%。优选的溶剂包括四氢呋喃、乙二醇和甲苯的二甲基醚。

[0066] 在氢存在下进行所述工艺的同时，可原位进行所述催化剂的还原。

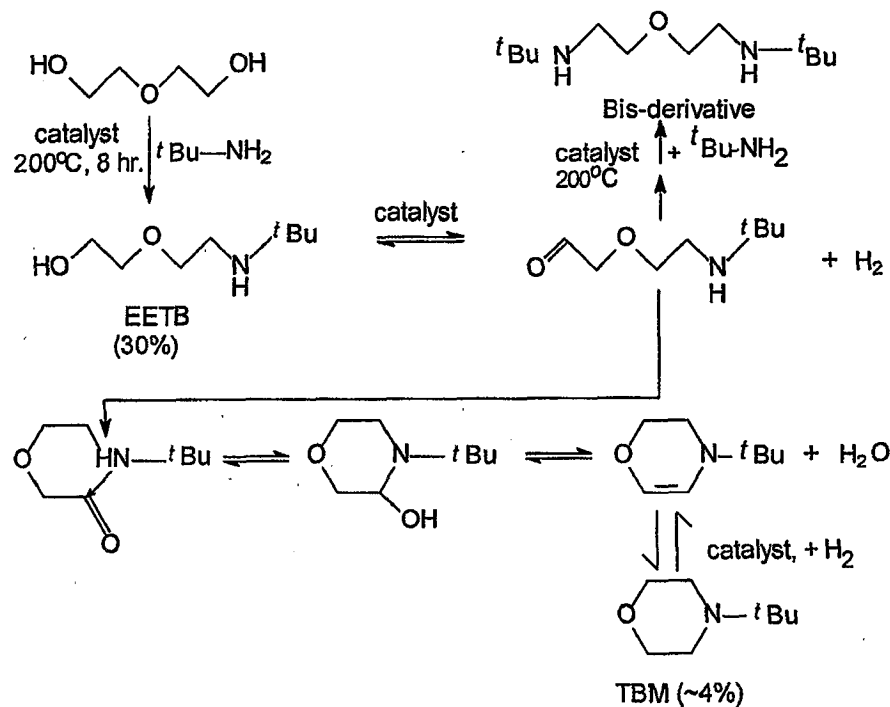
[0067] 所述反应一旦完成，可通过已知方法如溶剂蒸发、挥发性组分蒸发、蒸馏等方便地回收所述反应产物混合物。

[0068] 优选的合成利用 PCT/US2005/003062 中所述的催化剂，其中所述催化剂包括载体上催化活性的金属，所述负载金属的催化剂的特征在于具有约 50 ~ 约 1200m²/g 的 BET 表面积，所述载体的特征在于大于约 0.05cm³/g 的微孔体积，当对 19.99nm 或更小的孔标准化时，负载金属的催化剂表现出这样的孔径分布，约 30% 或更多的孔最高达 4.99nm 和 5 ~ 最高达 19.99nm 的孔构成余量。所述方法利用室温下 0 ~ 300psig 的初始氢压，约 150°C ~ 约 350°C 的温度，在操作温度下 50 ~ 1500psig 的总反应器压力，0.5 ~ 24 小时的反应时间，和式 B 反应物与式 (A) 反应物的摩尔比为 2 : 1 ~ 5 : 1，优选 2 : 1 ~ 4 : 1，最优选为 2 : 1 ~ 3 : 1。优选所述催化金属是镍，所述催化剂基于整体还原催化剂包括约 2.5 ~ 约 80% 的还原金属。

[0069] 所述烷基氨基烷氧基烷基醚的优点在于与乙氧基乙醇叔丁胺 (EETB) 相比它们的合成更有效，这是因为相对于从二甘醇 (DEG) 开始合成乙氧基乙醇叔丁胺 (EETB)，当由例如从二甘醇单烷基醚开始不会形成不希望的副产物。在催化剂存在下从 DEG 和叔丁基胺合

成 EETB 中,在 DEG 的第一羟基的叔丁基胺化之后,将第二羟基脱氢成为醛导致快速成环同时形成 Schiff-Base/ 甲亚胺,其被氢化成为不希望的副产物叔丁基吗啉 (TBM) 和少量的二衍生物 (bis derivative) (二叔丁基氨基乙基醚)。将其概括如下:

[0070]



[0071] 在 EETB 的合成中,利用镍催化剂的转化被限制在约 30%,这是因为与 TBM 形成相关的负面经济性。当利用 PCT/US2005/003062 的镍催化剂时,向 TBM 的转化降低,且 EETB 产率达到约 60%。

[0072] 从通式 A 的材料开始,不会形成不希望的环化副产物 TBM,也不会形成二衍生物,从而相对于之前使用的 8 个小时仅达到 30-60%的产率,在 6 个小时内可获得成为 90%+ 的所需产物转化率。此外,当从式 A 材料开始时,无需进行此前需要利用的蒸馏/纯化步骤以从不希望的副产物中回收所需产物。

[0073] 上述的吸收剂对气态酸性组分例如 H₂S 的去除表现出高选择性,并即使在再生之后也保持了它们的高选择性和负载能力。

[0074] 所述吸收剂用于从通常为气态的混合物中选择性吸收一种或多种气态酸性组分 (如 H₂S),所述混合物含有这种气态酸性组分 (如 H₂S) 和气态非酸性组分和 CO₂,包括:

[0075] (a) 使所述通常为气态的混合物与吸收溶液接触,所述吸收溶液的特征在于能够选择性地从所述混合物中吸收气态酸性组分, (如 H₂S);

[0076] (b) 至少部分地再生含有气态酸性组分 (如 H₂S) 的所述吸收溶液;和

[0077] (c) 通过如步骤 (a) 中所述进行接触,重复利用所述再生溶液用于气态酸性组分 (如 H₂S) 的选择性吸收。

[0078] 优选通过加热和汽提、并更优选通过用蒸气加热和汽提进行所述再生步骤。

[0079] 这里使用的术语“吸收溶液”包括但不限于其中氨基化合物溶于选自水或物理吸收剂或其混合物的溶剂中的溶液。例如,在 USP4, 112, 051 中描述了物理吸收剂溶剂 (与作为化学吸收剂的氨基化合物相对而言),其全部公开内容此处引入作为参考,其包括:如脂

族酸酰胺、N-烷基化吡咯烷酮、砜、亚砜、二醇和其单醚和二醚。本文所述优选的物理吸收剂是砜,最特别是环丁砜。优选的液体介质包括水。

[0080] 主要取决于使用的特定氨基化合物和采用的溶剂体系,所述吸收溶液的氨基化合物浓度通常为约 0.1 ~ 6 摩尔 / 升总溶液,并优选 1 ~ 4 摩尔 / 升。主要取决于采用的氨基化合物类型,如果所述溶剂体系是水和物理吸收剂的混合物,使用的物理吸收剂的有效量通常可在 0.1 ~ 5 摩尔 / 升总溶液之间变化,并优选 0.5 ~ 3 摩尔 / 升。氨基化合物的浓度对于使用的具体化合物具有显著依赖性,这是因为增大氨基化合物的浓度可降低吸收溶液的碱度,从而不利地影响其对于 H₂S 去除的选择性,特别是如果在所述氨基化合物具有将决定在上述给定范围内的最大浓度水平的特定水溶液溶解度的情况下。从而对于确保满意的结果,保持适于各特定氨基化合物的适当浓度水平是重要的。

[0081] 本发明的溶液可包括各种常用于选择性气体去除工艺的添加剂,例如,消泡剂、抗氧化剂、腐蚀抑制剂等。这些添加剂的量通常在它们的有效范围内,即有效量。

[0082] 本文所述的氨基化合物还可与其他氨基化合物作为共混物混合。所述各氨基化合物的比例可显著不同,例如,1 ~ 99wt% 本文所述的氨基化合物。

[0083] 在决定本文所述氨基化合物的 H₂S 去除效率中最重要的三个特征是“选择性”、“负载”和“容量”。说明书通篇中使用的术语“选择性”由如下的摩尔比分数定义:

[0084] 液相中 (H₂S 的摩尔数 / CO₂ 的摩尔数) /

[0085] 气相中 (H₂S 的摩尔数 / CO₂ 的摩尔数)

[0086] 该分数越高,所述吸收溶液对于气体混合物中的 H₂S 选择性越高。

[0087] 术语“负载”是指以气体的摩尔数 / 胺的摩尔数表示的物理溶解和化学结合在所述吸收溶液中的 H₂S 和 CO₂ 气体的浓度。最好的氨基化合物是表现出高达相对高负载水平的良好选择性的那些。本发明实践中使用的氨基化合物通常在 0.1 摩尔的“负载”下具有基本不小于 10 的“选择性”,优选在 0.2 或更高的 H₂S 和 CO₂ 摩尔数 / 氨基化合物摩尔数下“选择性”基本不小于 10。

[0088] “容量”定义为在所述吸收步骤的最后吸收溶液中负载的 H₂S 摩尔数减去在所述解吸步骤的最后吸收溶液中负载的 H₂S 摩尔数。高容量使得可减少被循环的胺溶液的量和在再生过程中使用较少的热量或蒸气。

[0089] 本文的酸性气体混合物须包括 H₂S,可任选包括其他气体如 CO₂, N₂, CH₄, H₂, CO, H₂O, COS, HCN, C₂H₄, NH₃ 等。通常这种气体混合物存在于燃烧气体、精练厂气体、民用燃气、天然气合成气、水煤气、丙烷、丙烯、重质烃气等。这里,当所述气态混合物是这样得到的气体时所述吸收溶液特别有效,所述气体例如来自:页岩油干馏炉,煤的液化或气化,用蒸气气化重质油,空气 / 蒸气或氧 / 蒸气,重质渣油向较低分子量液体和气体的热转化如流化焦化器、Flexi 焦化器或延迟焦化装置,或硫工厂尾气清除操作。

[0090] 本发明的吸收步骤一般包括使通常为气态的物流与吸收溶液在任何适当的接触容器中接触。在这种工艺中,可利用常规方法使所述含有 H₂S 和 CO₂ 的通常为气态的混合物与吸收溶液密切接触,其中所述气态混合物中的 H₂S 待被选择性除去,所述常规方法如用例如环形料或筛板装填的塔或容器或鼓泡反应器。与 CO₂ 相比,也将优选除去其他酸性气态组分。

[0091] 在实践本发明的常见方式中,通过将所述通常为气态的混合物进料到吸收塔的底

部、同时将新鲜的吸收溶液进料到塔的顶部区域进行所述吸收步骤。释放大部分 H_2S 的所述气态混合物从塔的顶部逸出,含有选择性吸收的 H_2S 的负载吸收溶液从接近塔底部或在其底部离开。优选,在所述吸收步骤中吸收溶液的入口温度范围为约 $20^{\circ}C$ ~约 $100^{\circ}C$,更优选约 $30^{\circ}C$ ~约 $60^{\circ}C$ 。压力可大幅变化;吸收器内可接受的压力为 $5 \sim 2000$ psig,优选 $20 \sim 1500$ psig,最优选 $25 \sim 1000$ psig。所述接触在使得 H_2S 可被所述溶液选择性吸收的条件下进行。将吸收条件和设备设计为使得可最小化液体在吸收器内的驻留时间以减少 CO_2 的吸收,同时保持气体混合物与液体的足够驻留时间以吸收最大量的 H_2S 气体。需要被循环以得到给定的 H_2S 去除程度的液体量将取决于所述氨基化合物的化学结构和碱度和进料气体中的 H_2S 分压。在相同吸收条件下,具有低分压的气体混合物(如在热转化工艺中遇到的那些)将比具有较高分压的气体(如页岩油干馏炉气体)需要更多的液体。

[0092] 用于选择性除去 H_2S 相的工艺常见步骤包括:在含有多个塔板的塔中,在低温如低于 $45^{\circ}C$ 下,和在至少约 0.3 英尺/秒(基于“活化”或松动的塔板表面)的气体速度下,通过含 H_2S 和 CO_2 的气态混合物与氨基化合物溶液的逆流接触选择性吸收 H_2S ,取决于气体的操作压力,所述板式塔的接触塔板少于 20,例如通常使用 4-16 块塔板。

[0093] 在使所述通常为气态的混合物与吸收溶液接触之后,接触溶液变为由 H_2S 饱和或部分饱和的,可至少部分地再生所述溶液以使得其可被循环回吸收器内。与吸收一样,可在单独的液相中进行再生。可通过在所述容器的顶部以常规方式完成所述吸收溶液的再生或解吸,所述常规方式如降低溶液压力或升高温度至吸收的 H_2S 可被闪蒸掉的点处,或使得所述溶液旁路进入到用于所述吸收步骤中的类似结构的吸收容器内,并使惰性气体如空气或氮气或优选蒸气向上通过所述容器。在再生步骤中所述溶液的温度范围应为约 $50^{\circ}C$ ~约 $170^{\circ}C$,优选约 $80^{\circ}C$ ~约 $120^{\circ}C$,所述再生溶液的压力范围应为约 $0.5 \sim 100$ psia,优选 $1 \sim 50$ psia。所述吸收溶液在被清除掉至少一部分 H_2S 气体之后,可被循环回到吸收器内。根据需要可加入补充的吸收剂。

[0094] 在优选的再生技术中,将富 H_2S 的溶液送至再生器,所述再生器其中通过由所述溶液的再沸产生的蒸气对所述吸收组分进行汽提。闪蒸槽和汽提塔中的压力通常为 $1 \sim 50$ psia,优选 $15 \sim 30$ psia,且温度范围通常为约 $50^{\circ}C$ ~ $170^{\circ}C$,优选约 $80^{\circ}C$ ~ $120^{\circ}C$ 。当然,汽提塔和闪蒸温度将取决于汽提塔压力,从而在约 $15 \sim 30$ psia 的汽提塔压力下,吸收过程中的温度将为 $80^{\circ}C$ ~约 $120^{\circ}C$ 。所述待再生溶液的加热可非常适于通过用低压蒸气间接加热的方式实现。然而,也可使用蒸气的直接加热。

[0095] 在实践本文整个工艺的一种实施方式中,如图 1 所示,将待纯化的气体混合物通过线路 1 引入气-液逆流接触塔 2 的底部,所述接触塔包括底部 3 和顶部 4。根据需要,所述顶部和底部可通过一个或多个填充床隔开。上述的吸收溶液被通过管 5 引入到塔的顶部。所述流向塔底部的溶液遇到逆流流动的气体并优先溶解 H_2S 。释放了大部分 H_2S 的气体通过管 6 离去,用于最终应用。所述主要含有 H_2S 和一些 CO_2 的溶液流向塔的底部,在该处其被通过管 7 释放出来。然后,由任选的泵 8 将所述溶液泵送通过置于管 7 内的任选的热交换器和冷却器 9,这使得来自再生器 12 的热溶液与来自吸收塔 2 的较冷溶液交换热量用于节约能量。所述溶液通过管 7 进入到闪蒸槽 10 中,闪蒸槽 10 配备有排出至线路 13 的线路(未图示),然后通过线路 11 引入到再生器 12 的顶部,其配备有若干板并对所述溶液中携带的 H_2S 和 CO_2 气体进行解吸。该酸性气体通过管 13 被传送入冷凝器 14 中,其中对来

自所述气体的水和胺溶液进行冷却和冷凝。然后,所述气体进入分离器 15 中,在其中进行进一步的冷凝。通过管 16 将所述冷凝溶液返回分离器 12 的顶部。含有 H₂S 和一些 CO₂ 的冷凝剩余气体通过管 17 移出用于最终处理(例如,送至出口或焚烧炉或将 H₂S 转化成为硫的设备,如 Claus 单元或 Stretford 转化单元(未图示))。

[0096] 当所述溶液向下流动通过再生器 12 并通过管 18 在所述再生器的底部离开以转移到再沸器 19 的同时,溶液释放处大多数其含有的所述气体。装配有外部热源(如通过管 20 注入的蒸气和通过第二管(未图示)排出的冷凝物)的再沸器 19 蒸发掉部分的该溶液(主要是水)以从其中排出更多 H₂S。排出的 H₂S 和蒸气经由管 21 被返回到所述再生器 12 的底部,并通过管 13 排出以进入气体处理的冷凝阶段。仍留在所述再沸器 19 中的溶液通过管 22 取出,在热交换器 9 中冷却,并经由泵 23(任选的,如果压力足够高的话)的作用通过管 5 引入到吸收塔 2 内。

[0097] 通常,在通过本发明工艺处理之后,H₂S : CO₂ 摩尔比为 1 : 10 的来自用于重质渣油热转化设备的待处理气态蒸气、或者 H₂S : CO₂ 摩尔比小于 1 : 10 的 Lurgi 煤气将产生 H₂S : CO₂ 摩尔比约为 1 : 1 的酸性气体。本文的所述工艺可与另一种 H₂S 选择性去除工艺结合使用;然而,优选独立进行本发明的工艺,因为所述氨基化合物自身在 H₂S 的优先吸收方面极为有效。

[0098] 实施步骤

[0099] 1. 利用氮 : 二氧化碳 : 硫化氢为 89 : 10 : 1 的试验气体混合物在 35°C 在 0.15M 吸收剂水溶液上进行吸收试验 2 小时。

[0100] 2. 在与试验气体混合物的相同流速下,在 85°C 在流动 N₂ 中进行 2 小时吸收。

[0101] 表和附图的图标

[0102] DEG = 二甘醇	EETB = 乙氧基乙醇叔丁胺
[0103] TEG = 三甘醇	MEETB = 甲氧基 EETB
[0104] DEGM = 二甘醇单甲基醚	EEETB = 乙氧基 EETB
[0105]	BEETB = 丁氧基 EETB
[0106] TEGM = 三甘醇单甲基醚	MEEETB = 甲氧基 TEGTB
[0107] DEGE = 二甘醇单乙基醚	TEGTB = 三甘醇叔丁基胺
[0108] TBM = 叔丁基吗啉	Bis-SE = 二-(叔丁基氨基)DEG
[0109] TBA = 叔丁基胺	BIS-TEGTB = 二-(叔丁基氨基)
[0110]	TEG

[0111] 吸收 / 再生实施例

[0112] 表 1. 吸收试验结果总结

[0113]

化合物	分子量	选择性	负载 (%)	容量 (%)	选择性吸收
EETB(USP4405585)	161.24	15.4	16.3	60	13.3
Bis-SE(USP4405583)	216.36	16.7	28.2	80	25.2
MEETB	175	56.01	21.57	67.4	59.6
EEETB	189.30	75.4	13.1	89.3	86.7
BEETB	217.35	90.2	16.8	92.5	197.6
MEEETB	219.32	64.4	24.2	98.4	69.7
TEGTB(32.2%): [Bis-TEGTB](67.4%) (USP4894178)	205.26/ 260.42	128.2	45.4	82.6	231.2
TBA-NH-(CH ₂) ₂ -HN-TBA	172.31	26.2	9.8	46	20.2

[0114] 选择性 = 溶液中 (H₂S/CO₂) / 进料气体中 (H₂S/CO₂)

[0115] 负载 = H₂S 摩尔数 / 化合物的摩尔数

[0116] 容量 = (被溶液吸收的 H₂S 摩尔数 - 在从溶液中吸收之后的 H₂S 摩尔数) / 溶液吸收的 H₂S 摩尔数

[0117] 如同可以看出的,与文献中的 EETB 和二衍生物相比,所述甲氧基、乙氧基和丁氧基取代的二甘醇和三甘醇叔丁基胺具有较高的选择性程度,与文献中的 EETB 和二衍生物相比,再生之后其至少具有等同的、在大多数情况下具有更优越的容量和更优越的选择性。

[0118] 合成实施例

[0119] a. 在高压釜内在氮气下于室温将 109.9g 叔丁基胺 (TBA) 与 91.2g 的单甲氧基二甘醇 (2 : 1 摩尔比) 混合。使用满足 PCT/US2005/003062 中所述要求的 0.503g (0.25wt%) 新鲜的载镍催化剂并加入到高压釜中。所述催化剂含有还原程度为 0.35 的 64% 的镍 (PCT/US2005/003062 的实施例 1(b))。室温下的开始氢压为 100psi。在 1800rpm 搅拌下,在 200°C、220°C 和 225°C 进行三轮分离,每小时取样。在图 2 中给出的结果表示随温度升高产率提高。当调整为计入未反应的叔丁基胺的产物产率达到至少约 80% 时,可将来自所述反应器的流出物不经纯化或分离即用于 H₂S 吸收反应,所述产物基本上无不希望的副产物。

[0120] b. 利用上述实施例 (a) 的步骤,但在 225°C 下,使叔丁基胺 (TBA) 分别与部分的单甲氧基二甘醇、单乙氧基二甘醇、单丁氧基二甘醇和单甲氧基三甘醇反应 (2 : 1 的摩尔比)。如图 3 所示,在各情况下的产物产率 (作为调整以计入未反应的 TBA 的),在 5-7 小时内获得的产率为 90% 或更高。由于获得了该水平的产出,则无需分离、耗时的纯化步骤。

[0121] c. 在 225°C 下,在实施例 (a) 的 0.25wt% 的催化剂上,使叔丁基胺单独与单甲氧基三甘醇和三甘醇反应 (2 : 1 的摩尔比)。在 5 小时后,得到约 95% 的单甲氧基三甘醇叔丁基胺产率。同样在 5 小时后,来自三甘醇的产物产率约为 55% 的三甘醇叔丁基胺和 10-12% 的双-三甘醇叔丁基胺 (总共约 65-67% 的产率)。然而,随时间变化,随运行持续时间延长,例如 22 小时,对于所需产物约 95% 或更高的组合产率,随其转化成为双-(叔丁基氨基)-三甘醇,三甘醇叔丁基胺的产率降低 (~33%),同时双-三甘醇叔丁基胺的产率增大至约 63% 的产率 (图 4)。

用于选择性除去 H₂S 的吸收-再生单元

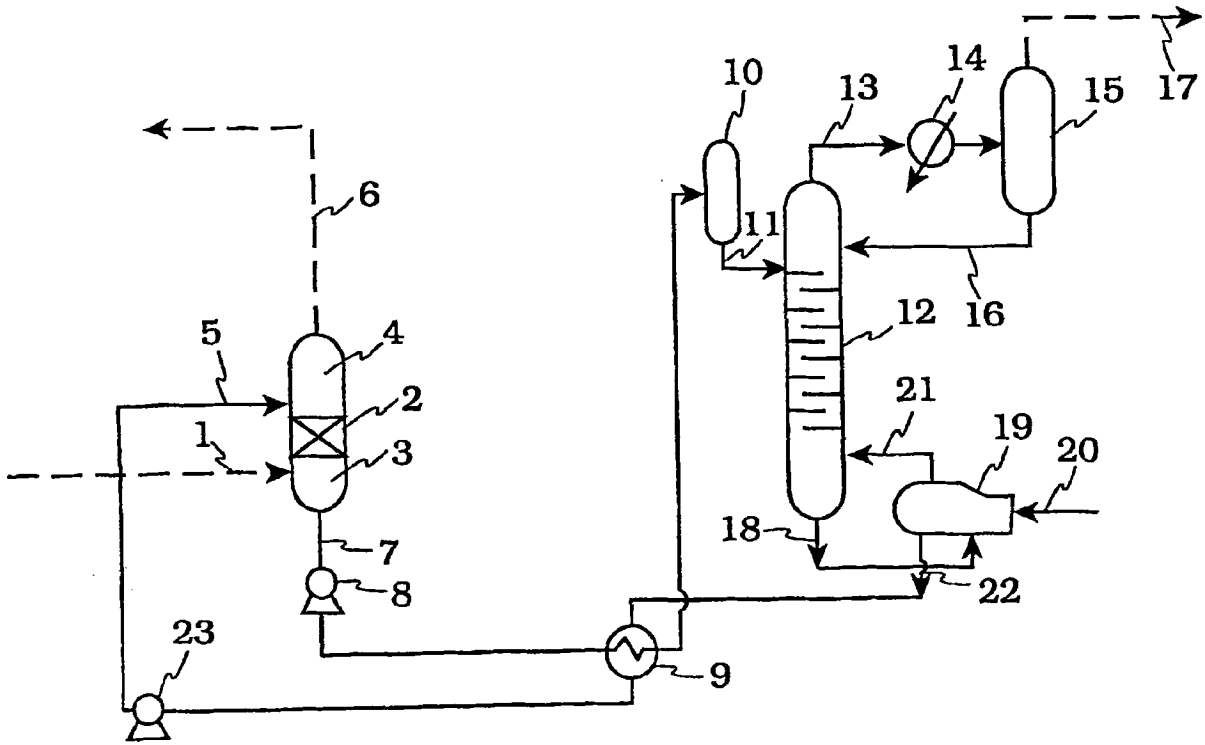


图1

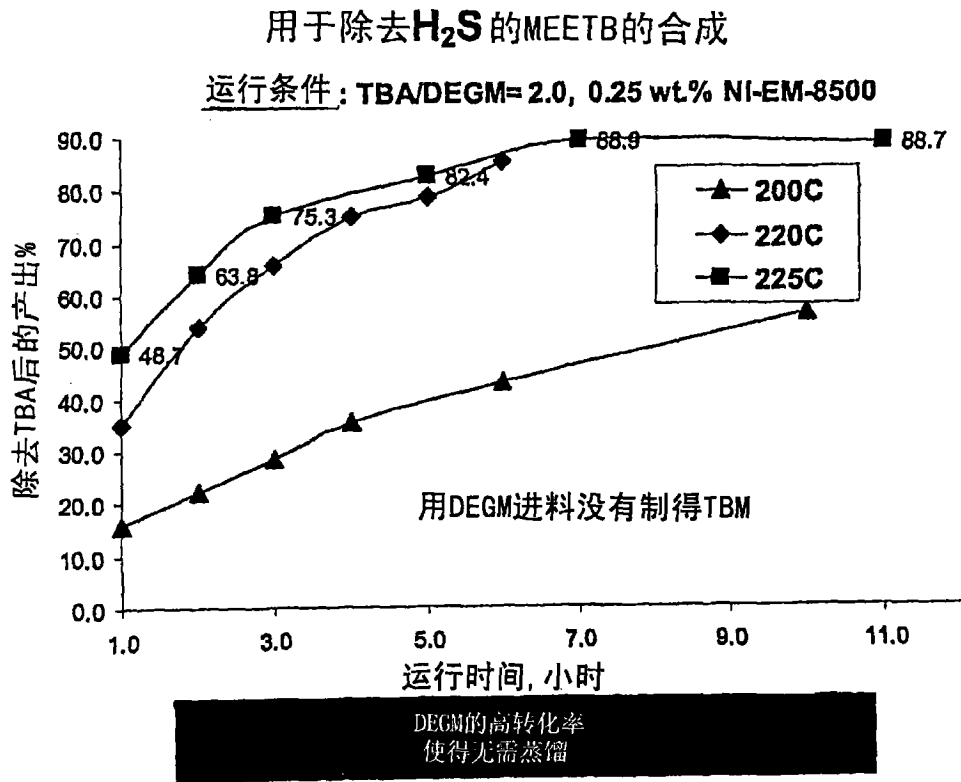


图2

二甘醇单甲基醚(单乙基), (单丁基)和三甘醇单甲基醚进料的比较

运行条件: 225 °C/ 0.25 wt.% EM-8500 催化剂

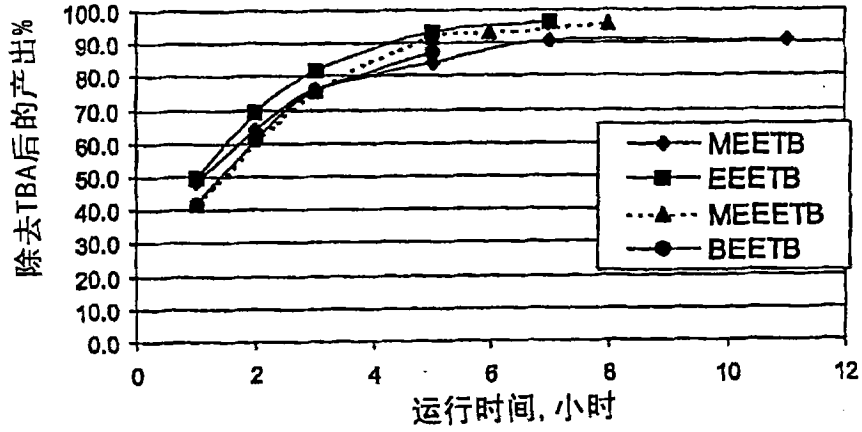


图3

三甘醇与三甘醇单甲基醚进料的比较

运行条件: 225°C/ 0.25 wt% EM-NI-8500

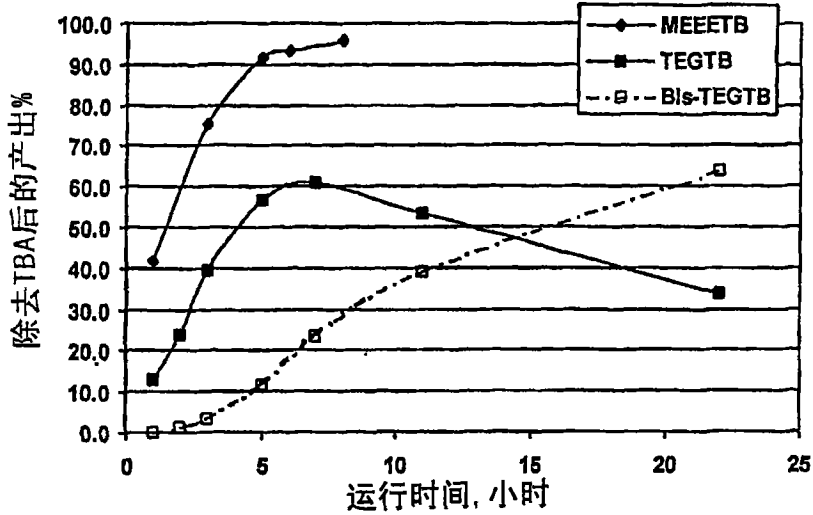


图4