



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104718014 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201380033713. 1

B01D 53/52(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 05. 29

B01D 53/78(2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 17/16(2006. 01)

61/653, 927 2012. 05. 31 US

C07C 217/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/043110 2013. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/181249 EN 2013. 12. 05

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

申请人 亨斯迈石油化学有限责任公司

(72) 发明人 J·E·克里希菲尔德 周井军

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

B01D 53/14(2006. 01)

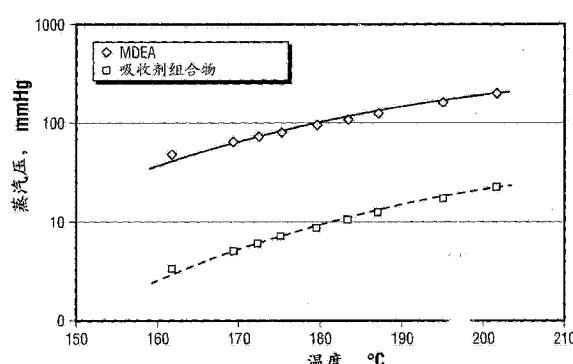
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

用于高温选择性吸收硫化氢的方法

(57) 摘要

一种用于处理具有硫化氢和二氧化硫这两者浓度的气体物流以获得硫化氢浓度降低的处理后气体物流的高温选择性吸收方法。所述高温选择性吸收方法独特地利用能够在困难吸收条件下处理所述气体物流和提供本发明吸收过程的其它特征的新的吸收剂组合物。



1. 一种用于从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中高温选择性吸收硫化氢的方法, 其中所述方法包括 :

在高温吸收条件下使所述气体物流与包含多分散聚乙二醇 (PEG) 混合物和叔丁基胺的胺化反应产物的吸收剂组合物接触, 其中所述多分散聚乙二醇 (PEG) 混合物的平均分子量为 180–1000 ; 和

获得硫化氢浓度降低的处理后气体物流。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述高温吸收条件包括 50–150 °C 的吸收塔接触温度。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述接触还在包括小于 1.4bara 的吸收塔接触压力的低压吸收条件下进行。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中所述吸收剂组合物在温度 200 °C 下的蒸气压小于 30mmHg。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其中所述处理后气体物流包含小于 15ppmv 的蒸发的吸收剂组合物浓度。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述处理后气体物流基本不含所述胺化反应产物。

7. 一种用于从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中高温选择性吸收硫化氢的方法, 其中所述方法包括 :

在大于 50 °C 的接触温度下将贫含 H₂S 的吸收剂组合物引入接触塔中, 用于使所述贫含 H₂S 的吸收剂组合物与所述气体物流接触, 其中所述吸收剂组合物包含多分散聚乙二醇 (PEG) 混合物和叔丁基胺的胺化反应产物, 其中所述多分散聚乙二醇 (PEG) 混合物的平均分子量为 180–1000 ; 和

从所述接触塔中获得具有小于 15ppmv 的所述胺化反应产物胺浓度的处理后气体物流和富含 H₂S 的吸收剂组合物。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述方法还包括 :

在未在先处理所述处理后气体物流的情况下如通过燃烧进一步处理所述处理后气体物流, 以从所述处理后气体物流中除去至少部分所述胺浓度。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中所述方法还包括 :

将所述富含 H₂S 的吸收剂组合物引入再生塔用于再生所述富含 H₂S 的吸收剂组合物 ; 和从所述再生塔中获得热的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述方法还包括 :

通过在所述富含 H₂S 的吸收剂组合物和所述热的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物之间间接换热交换热量和提供冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中所述方法还包括 :

在无明显额外冷却的情况下利用所述冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物, 由此在将其作为贫含 H₂S 的吸收剂组合物引入所述接触塔之前使温度降至 50 °C 以下。

用于高温选择性吸收硫化氢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从包含硫化氢和二氧化碳的气体混合物中高温选择性吸收硫化氢的方法。

背景技术

[0002] 在气体处理领域使用某些胺化合物和溶液从气体混合物中分离酸性气体如 CO₂、H₂S、CS₂、HCN 和 COS 是已知的。US 3,347,621 公开了一种从气体混合物中分离酸性气体的早期方法。在该专利中公开的方法使用包含烷醇胺和砜的液体吸收剂与含酸性气体组分的气体混合物接触。公开在处理包含明显浓度 H₂S、CO₂ 和 COS 的气体混合物中使用烷醇胺和砜的溶液的其它早期专利有 US 3,965,244 和 US 3,989,811。

[0003] US 4,894,178、US 4,961,873 和其它专利均公开了已发现某些具体限定的严重位阻胺化合物混合物可用于从包含硫化氢和二氧化碳的气态流体中选择性吸收硫化氢。这些专利表明，其中所公开的包含某些具体限定的严重位阻胺化合物的吸收剂组合物特别选择性吸收包含硫化氢以及二氧化碳的流体中的硫化氢。这些专利的教导涉及的是提供具有良好的 H₂S 选择性、负载和容量特征的吸收组合物，而不是提供具有改进的高温吸收特性的吸收组合物或提供从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中高温选择性吸收硫化氢的吸收方法。

[0004] 在典型的气体处理吸收过程中，将贫吸收剂引入使待处理气体物流与贫吸收剂接触的吸收塔中。当在最冷的可行温度下使气体物流与贫吸收剂接触时，通常得到较好的吸收。在通过冷却贫吸收剂的各种方式可以提供的更冷温度下，吸收趋于更好。如通过空气或水冷换热器和通过制冷系统可以冷却贫吸收剂。

[0005] 有许多要求在严格、高温过程条件下操作吸收气体处理系统的情况。例如，在世界的某些地理区域中，环境条件限制了空气冷却的有效使用。而且，还可能限制了冷却水可利用性和其它冷却方式。在这些情况中，可以使用制冷系统，但它们有昂贵和操作成本高的缺点。即使在理想条件下，有时吸收气体处理过程仍要求或受益于使用用于在使贫吸收剂与待处理气体物流接触之前冷却该贫吸收剂的制冷系统。

[0006] 除了与使用用于冷却气体处理过程的贫吸收剂的系统相关的资本成本和操作费用以外，当吸收阶段的温度条件很高时，从吸收塔获得的处理后气体通常可能包含明显浓度的蒸发的吸收剂。与处理后气体一起损失的吸收剂成本可能很明显，这些损失随着吸收塔操作温度的升高而增加。使这些吸收剂损失最小化的一种方式是通过应用用于回收处理后气体物流中包含的蒸发的吸收剂的系统如水洗系统。

[0007] 希望 H₂S 选择性气体处理系统包括的吸收接触步骤可以在比典型的温度条件更高的温度条件下操作而没有与处理后气体物流一起蒸发的吸收剂明显损失，同时仍用于明显选择性降低在处理后气体物流中的 H₂S。

[0008] 还可能有益的是，所述高温吸收气体处理过程可以不需贫吸收剂制冷冷却系统向该过程的吸收塔提供冷却的贫吸收剂而操作。而且，对于这种高温吸收气体处理过程，不需

吸收剂回收系统从处理后气体物流中回收蒸发的吸收剂而操作可能是有益的。

发明内容

[0009] 因此,提供了从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中高温选择性吸收硫化氢的方法,其中所述方法包括:在高温吸收条件下使所述气体物流与包含多分散聚乙二醇(PEG)混合物和叔丁基胺的胺化反应产物的吸收剂组合物接触,其中所述多分散聚乙二醇(PEG)混合物的平均分子量为180-1000;和获得硫化氢浓度降低的处理后气体物流。

[0010] 从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中高温选择性吸收硫化氢的方法的另一个实施方案包括:在大于50°C的接触温度下将贫含H₂S的吸收剂组合物引入接触塔,用于使所述贫含H₂S的吸收剂组合物与所述气体物流接触;和从所述接触塔中获得具有小于15ppmv的所述胺化反应产物的胺浓度的处理后气体物流和富含H₂S的吸收剂组合物。

附图说明

[0011] 图1为对于本发明吸收剂组合物和现有技术吸收剂溶剂MDEA的蒸气压的图线。

[0012] 图2的图线针对利用本发明吸收剂组合物和现有技术吸收剂溶剂MDEA的情况作为吸收处理温度的函数给出了处理后气体物流中计算出的吸收剂(胺)浓度。

[0013] 图3的图线作为待处理气体中包含的CO₂的函数给出了本发明胺混合物和MDEA提供的来自高温条件下操作的吸收塔的处理后气体流出物中的测量的H₂S浓度。

[0014] 图4的图线给出了通过胺混合物和MDEA在高温吸收条件下吸收的气体进料物流中包含的总CO₂百分比。

[0015] 图5给出了利用高温吸收过程的气体吸收和再生过程系统的简化流程图。

具体实施方式

[0016] 本发明方法用于在不常见的高吸收接触温度条件下从包含硫化氢和二氧化碳的气体物流中选择性吸收硫化氢,以有效获得硫化氢浓度明显降低的处理后气体物流。也可以在相对低吸收接触压力条件下进行吸收接触。通过使用新的吸收剂组合物,使在这些高温和低压的困难吸收条件下有效选择性吸收H₂S成为可能,如本文所详细描述的,所述吸收剂组合物的某些特性使其成为H₂S高选择性吸收剂,即使在高温吸收条件下使用时也是如此。

[0017] 本发明方法解决了在限制用水和空气冷却吸收剂和要求制冷冷却的位置操作吸收气体处理操作中通常遇到的一些问题。由于本发明方法的高温容量,可以降低和在一些情况下甚至消除或避免了与操作气体吸收系统相关的制冷冷却成本。

[0018] 本发明方法还解决了与当在高温条件下操作时在吸收塔-接触塔中气化吸收剂相关的问题,和当在高温和/或低压的困难条件下操作吸收塔时与处理后气体物流一起离开的蒸发的吸收剂最小化。这可以取消安装或使用用于回收处理后气体物流中的蒸发的吸收剂的昂贵吸收剂回收系统的需求。

[0019] 可以从多种气体混合物源获得本发明方法的包含硫化氢(H₂S)和二氧化碳(CO₂)的气体物流。该气体混合物可以包括通过包括沥青砂热解的过程产生的含烃气体和通过精炼焦化器和裂化单元和其它原油石油精炼操作产生的含烃气体。也可以处理具有一定浓度

酸性化合物如 CO₂、H₂S、CS₂、HCN 和 COS 的天然气物流。

[0020] 该方法还可以用于处理包含非常低的浓度烃和甚至没有实质烃浓度或基本没有烃浓度或基本不存在烃的气体物流。如果有的话,这种烃浓度非常低的气体物流的一个例子是 Claus 单元尾气物流。

[0021] 因为本发明的特征之一使得即使在苛刻的吸收条件下相比 CO₂选择性吸收 H₂S, 所以它特别可用于处理 Claus 尾气物流。通常 Claus 尾气物流的 H₂S 浓度比其二氧化碳浓度低, 但 H₂S 浓度仍趋于太高而不能使物流进行燃烧或释放到空气中。因此, 通常希望从尾气物流中除去大部分 H₂S 和使用除去的 H₂S 作为循环进料进入 Claus 单元。然而, 通常不希望将含有回收的 H₂S 的 CO₂循环到 Claus 单元, 因为 CO₂ 经过该单元无变化而只是加重了该单元负载。

[0022] 通常 Claus 单元尾气物流的 H₂S 浓度为约 0.2-4vol% (2,000-40,000ppmv)。更具体地, H₂S 浓度可以为 4,000-15,000ppmv, 和甚至为 6,000-12,000ppmv。

[0023] 尾气物流的 CO₂浓度有时可以高达该气体物流的 90vol%, 这取决于 Claus 单元热步骤中使用的特定燃烧气体。例如, 如果在 Claus 单元热步骤中使用纯氧燃烧气体以燃烧 H₂S, 尾气中的氮气很少和 CO₂的浓度非常高。但是当将空气作为燃烧气体时, 那么尾气中的 CO₂浓度将低得多和 N₂浓度将是尾气的主要组分。一般地, 尾气中的 CO₂浓度远高于其 H₂S 浓度, 尾气中的 CO₂浓度可以为 1vol% (10,000ppmv)-60vol%。更特别地, CO₂浓度为 2-50vol% 或 3-40vol%。

[0024] 在典型情况下, 空气是 Claus 单元热步骤的燃烧气体, 尾气物流包含作为主要部分的分子氮 (N₂), 其浓度通常为 40-80vol%。

[0025] 通过该过程处理的含烃气体物流, 除了酸性组分 H₂S 和 CO₂, 可以包含通常气态的烃如甲烷、乙烷和丙烷。该过程能够处理其中组分以非常宽范围的浓度存在的气体混合物。例如, 待处理的气体混合物可能包含浓度高达 30mol% 或甚至更高的 H₂S, 和 CO₂与 H₂S 的摩尔比可以为 0.1:1-10:1。气体物流的剩余余量可以包含通常气态的烃或氮或其它组分或它们的任何组合。可以通过该方法处理的气体物流的例子可以包含浓度为约 0.1vol.% (1,000ppmv)-20vol.% 的 H₂S 和 CO₂浓度使得 CO₂与 H₂S 的摩尔比为 0.1:1-5:1。

[0026] 在该过程中, 获得了硫化氢浓度比加入或引入过程单元的接触塔或吸收塔中的气体物流的硫化氢浓度明显降低的处理后气体物流。该接触或吸收步骤可以通过将气体物流进料到细长的接触或吸收容器的下部进行, 所述容器限定吸收区域和提供使气体物流与贫含 H₂S 的吸收剂组合物接触的装置。优选将贫含 H₂S 的吸收剂组合物引入细长的接触或吸收容器的上部和与气体物流逆流流动以选择性除去其中的 H₂S。接触或吸收区域通常装配有接触塔板或填料或促进吸收剂组合物与气体物流接触的任何其它适合的装置。

[0027] 本发明方法的特别明显特征是在接触或吸收区域中维持和本发明方法实施的实际过程条件。该过程涉及从气体物流中高温选择性吸收硫化氢, 因此接触或吸收条件比使用常规吸收剂溶剂通常希望或甚至实现的更严格。如上面提到的, 使用常规吸收剂溶剂, 通常希望在特定环境中在尽可能低的温度下进行吸收步骤。在最常规过程中, 对于接触或吸收温度, 希望或必须小于 50°C。

[0028] 但在本发明方法中能够在高温吸收条件下操作, 虽然为高接触温度, 仍可实现从气体物流中良好地选择性除去硫化氢以获得硫化氢浓度比待处理气体物流的 H₂S 浓度明显

降低的处理后气体物流。因此，在接触或吸收区域中贫含 H₂S 的吸收剂组合物与气体物流的接触温度可以超过 50℃。通常，高温吸收条件的接触温度为 50- 约 150℃。更通常，高温吸收温度可以为 55-120℃，或可以为 60-110℃。

[0029] 本发明方法的接触塔或吸收塔也可以在低压吸收条件下操作。虽然在常规过程中可能希望在较高压力条件下进行吸收步骤，但本发明方法的一个优势是能够在低压吸收条件以及高温吸收条件下进行其吸收步骤。这种困难吸收条件的组合在利用常规吸收溶剂的常规吸收过程中是不常见的。

[0030] 低压吸收条件可以为小于 1.4bar (绝对) 的压力。因此，吸收容器可以合适地在 0.3-1.4bara 的压力下操作。更通常，压力为 1-1.3bara，和可以为 1-1.25bara。

[0031] 在较高接触温度和低接触压力下操作常规吸收过程的吸收塔装置通常遇到的一个问题是吸收剂溶剂的蒸发损失。通常，在常规吸收过程中，当接触温度超过约 50℃时，大部分吸收剂溶剂蒸发和与处理后气体物流一起离开，由此引起昂贵的吸收剂溶剂损失。低接触压力倾向于使吸收剂溶剂的蒸发损失问题甚至更严重。

[0032] 该问题的一个解决方法是使用吸收剂回收系统用于回收处理后气体物流包含的蒸发的吸收剂溶剂以返回和重新用于吸收过程中。这种系统的一个例子是用于处理处理后气体物流以从中除去至少部分蒸发的吸收剂溶剂的水洗系统。通常在处理处理后气体物流之后，如通过燃烧或直接释放到大气中或通过任何其它方法进一步处理处理后气体物流。

[0033] 然而，通过最小化与处理后气体物流一起离开的吸收剂组合物的量，本发明方法可以不需要处理处理后气体物。因此，本发明方法还可以用于在高温吸收条件和 / 或低压吸收条件下吸收处理气体物流以提供具有低浓度吸收剂组合物的处理后气体物流。

[0034] 本发明方法处理后气体物流中蒸发的吸收剂组合物的浓度可以小于 15ppmv。更通常，处理后气体物流中吸收剂组合物的量小于 10ppmv，和甚至可以小于 8ppmv。最优先处理后气体物流基本不存在蒸发的吸收剂组合物，但应认识到实际下限为约 1ppmv。这些浓度水平使得在通向下游用于如通过燃烧进一步处理之前不需要处理处理后气体物流以除去吸收剂组合物。此外，由于相比于现有技术过程降低了吸收剂组合物的蒸发损失，所述吸收方法明显更经济地在高温和低压的困难吸收条件下操作。

[0035] 本发明方法的主要特征是利用特别的吸收剂组合物，所述组合物的独特性能能够如以上所讨论的在高温和低压的困难吸收条件下操作该过程，同时仍从包含 H₂S 和 CO₂ 两者的气体物流中选择性吸收 H₂S 以获得具有小于百万分之 100 体积份 (ppmv) 的特别低的 H₂S 浓度、但更具体地 H₂S 浓度小于 50ppmv 的处理后气体物流。处理后气体物流的 H₂S 浓度优选小于 25ppmv，和更优选小于 10ppmv。处理后气体物流的 H₂S 浓度的实际下限为 1ppmv，更通常约 5ppmv，但应理解通常希望处理后气体物流的 H₂S 浓度尽可能最低。

[0036] 吸收剂组合物

[0037] 本发明吸收剂组合物的必要组分为胺化合物的混合物。在另一个实施方案中，吸收剂组合物还可以包含含胺混合物和水的含水溶剂。

[0038] 含水溶剂和吸收剂组合物的胺混合物组分是胺化反应产物。胺化反应产物通过在如本文其它地方更全面描述的适合反应条件下胺化合物与聚乙二醇的催化反应来制备，所述胺化合物优选通式为 (CH₃)₃CNH₂ 的叔丁基胺，所述聚乙二醇的通式为 HOCH₂(CH₂OCH₂)_nCH₂OH，其中 n 是整数。

[0039] 胺混合物或胺化反应产物的一个性能源自用于制备胺混合物的聚乙二醇（此处也称为“PEG”）反应物的特征。PEG 反应物不是仅由单种 PEG 分子组成，而是包含更多种 PEG 分子。

[0040] 优选地，用于制备胺化反应产物的 PEG 反应物是包含具有前述通式的两种或更多种或不同分布的 PEG 分子的混合物，其中对于每种 PEG 分子，整数 n 是不同的值。因此，胺混合物不是叔丁基胺和单种 PEG 分子如三乙二醇的反应产物，而是叔丁基胺与一定分布的 PEG 分子化合物的反应产物。

[0041] 用于制备胺化反应产物的 PEG 化合物的混合物通常包含具有前述通式的两种或更多种不同 PEG 化合物，其中 n 是 1-24 的整数。优选包含前述通式的两种或更多种分子的 PEG 混合物，其中整数 n 是 2-20 的整数，优选 2-18 的整数，最优选 3-15 的整数。

[0042] 用作反应物的 PEG 化合物的混合物通常应该具有 180-1,000 的平均分子量。因此，在制备胺化反应产物中用作反应物的 PEG 化合物的混合物中各种 PEG 分子的组合和它们的相对浓度应提供具有指定平均分子量 180-1,000 的 PEG 化合物的混合物。优选在制备胺化反应产物中用作反应物的 PEG 混合物的平均分子量为约 180-400，更优选平均分子量为 200-300。

[0043] 此处所用的平均分子量为数均分子量，通过测量 PEG 混合物中每个 PEG 分子的分子量、合计分子量和然后除以 PEG 混合物的 PEG 分子数确定。

[0044] 用于制备本发明胺混合物的胺化反应通过在适合的胺化反应条件下使反应物即叔丁基胺、PEG 混合物和氢与本发明胺化催化剂接触进行，以产生胺混合物即胺化反应产物。

[0045] 提供具有本发明所需性能和特征的胺混合物时，选择用于该催化反应的胺化催化剂是重要的。PEG 反应物的特征和性能与用于胺化反应的胺化催化剂的特征和性能的组合提供了本发明独特的胺混合物。因此，胺化催化剂的组成和其它特征可能是重要的，甚至是本发明的关键方面。

[0046] 用于制备胺混合物的胺化催化剂包含催化活性金属组分，所述金属组分包括镍 (Ni) 组分、铜 (Cu) 组分以及锆 (Zr) 组分和 / 或铬 (Cr) 组分、及任选但优选的锡 (Sn) 组分。在某些情况下可能希望胺化催化剂实质不存在或基本不存在或不存在金属如钴 (Co)、钨 (W)、钼 (Mo)、铼 (Re) 或它们一种或多种的任意组合。在胺化催化剂的某些其它实施方案中，可能实质不存在或基本不存在或不存在锆或铬，但并非这两种金属组分都没有。

[0047] US 4,152,353、US 6,057,442、US 7,196,033、和 US 7,683,007 公开和描述了可以用于制备胺混合物的可能胺化催化剂组合物，其公开内容在本文作为参考引入。

[0048] 在本发明更具体的实施方案中，胺化催化剂包含：40-90wt% 的镍、4-40wt% 的铜和 1-50wt% 的锆和 / 或铬。胺化催化剂还可以包含和优选包含 0.2-20wt% 的锡。

[0049] 本发明的胺化催化剂可以通过本领域技术人员已知的任意方法制备以获得前述组成的催化剂，条件是这种催化剂可以适合用于制备本发明胺混合物。制备胺化催化剂方法的一个例子是通过使金属（镍，铜，锆，铬和锡）组分的氢氧化物、碳酸盐、氧化物或其它盐的粉状混合物与水按比例胶溶化以提供如本文定义的组合物，随后挤出和热处理所得组合物。

[0050] 胺化反应可以用任何适合的反应器设置或构造和在提供所希望的胺化反应产物

的任何适合反应条件下进行。用于进行胺化反应的可能反应器的例子包括固定床反应器、流化床反应器、连续搅拌反应器和间歇式反应器。

[0051] 第一空间位阻胺选自通式 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ 的胺化合物, 其中 x 为 2–16 的整数, 优选 3–14。

[0052] 第二空间位阻胺选自通式 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的胺化合物, 其中 x 为 2–16 的整数, 优选 3–14。

[0053] 在本发明的某些实施方案中, 胺混合物中包含的第一空间位阻胺与第二空间位阻胺的重量比可以高达 10:1。在其它情况中, 吸收剂组合物的胺混合物中所述第一空间位阻胺与所述第二空间位阻胺的重量比可以为 2.5:1–8:1, 优选 2.8:1–7:1, 和更优选 3:1–6:1。

[0054] 吸收剂组合物的胺混合物的一个特别重要的物理性能是它的低蒸汽压特征。胺混合物的低蒸汽压特征是提供本发明的高温和低压选择性吸收过程的许多特殊操作特征的胺性能之一。吸收剂组合物的胺混合物的蒸气压在 200°C 下可以小于 30mmHg 和在 150°C 下可以小于 10mmHg。更通常和优选地, 胺混合物的蒸气压在 200°C 下小于 25mmHg 和在 150°C 下小于 5mmHg。通过本领域技术人员已知的用于测定液体蒸气压的任何适合的标准方法确定胺混合物的蒸气压。在本公开内容的实施例中提及了一种这类方法。

[0055] 在本发明的一个实施方案中, 吸收剂组合物包含如上所述的胺混合物和水, 由此提供或形成作为吸收剂组合物组分的含水溶剂。

[0056] 含水溶剂的胺混合物组分的存在量通常为 20–70wt% 和水组分的存在量通常为 30–80wt%。这些组分的重量百分数值以含水溶剂或胺混合物加水的总重量计。

[0057] 优选含水溶剂包含 25–65wt% 的胺混合物或 35–55wt% 的胺混合物。存在于含水溶剂中的胺混合物更优选为 40–50wt%。

[0058] 含水溶剂的水含量可以优选为 35–75wt% 或 45–65wt%, 和水含量更优选为 50–60wt%。

[0059] 现在参考图 5, 其中给出气体处理吸收 / 再生过程系统 10 的简化流程图。吸收 / 再生过程系统 10 包括吸收塔 12 和再生塔 14。吸收塔 12 限定了接触和吸收区域 16 和用于使贫含 H₂S 的吸收剂组合物在接触和吸收区域 16 中与待处理气体物流接触。该过程的吸收剂组合物是如在本文其它地方所详细定义的那些。

[0060] 吸收塔 12 的接触和吸收区域 16 在高温吸收条件和 / 或低压吸收条件下操作。包含硫化氢和二氧化碳两者的气体物流通过管线 18 和被引入吸收塔 12 的接触和吸收区域 16, 其中在高温吸收条件包括如接触温度大于 50°C 下使该气体物流与贫含 H₂S 的吸收剂组合物接触。

[0061] 由吸收塔 12 的接触和吸收区域 16 通过管线 20 获得和抽取处理后气体物流。处理后气体物流具有小于 15ppmv 的特别低的蒸发的吸收剂组合物 (胺化产物或胺混合物的胺) 浓度和明显降低的硫化氢浓度。处理后气体物流由吸收塔 12 通过管线 20 进入下游用于如通过燃烧进一步处理 (未标出), 但不用在先处理处理后气体物流以除去其中包含的部分蒸发的吸收剂组合物浓度。实际上, 这是本发明方法特别有利的特征, 因为处理后气体物流中蒸发的吸收剂组合物的浓度足够低, 从而不需从中被除去以进行进一步处理。

[0062] 由吸收塔 12 的接触和吸收区域 16 通过管线 22 获得和抽取富含 H₂S 的吸收剂组合物, 由此进入再生塔 14。再生塔 14 限定了再生区域 24 和用于再生富含 H₂S 的吸收剂

组合物。将富含 H₂S 的吸收剂组合物引入再生塔 14 的再生区域 24，通过管线 28 从中获得和抽取汽提气。通过管线 30 由再生塔 14 的再生区域 24 获得和抽取热的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物。

[0063] 热的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物通过管线 30 进入进料 / 流出物换热器 32，该换热器 32 限定了换热区域和用于通过在富含 H₂S 的吸收剂组合物和热的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物之间间接换热交换热能，由此提供冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物。

[0064] 冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物然后通过管线 34 和在高温下引入吸收塔 12 的接触和吸收区域 16。冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物用作贫含 H₂S 的吸收组合物。冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物进入吸收塔 12，而不需如通过制冷冷却的明显的额外冷却，由此将温度降至 50°C 以下。如通过使用所描述的翅扇式冷却器 36 可以应用轻微的冷却，但这取决于环境条件，这些类型的换热器设备可能不明显冷却冷却的贫含 H₂S 的再生吸收剂组合物。

[0065] 实施例

[0066] 提供下面的实施例来描述本发明的某些实施方案，但不应该认为这些实施方案在任何方面限定本发明。

[0067] 实施例 1

[0068] 该实施例 1 给出了本发明无水形式的吸收剂组合物的蒸气压测定结果，并与公开的无水 MDEA 的蒸气压数据进行了比较。

[0069] 该实施例和下面实施例的吸收剂组合物源自通过如本文所述在胺化催化剂存在下和在反应温度 200°C 和反应压力 2,000psig 下通过叔丁基胺与平均分子量 180–1000、特别是平均分子量约 240 的多分散聚乙二醇 (PEG) 的混合物的催化反应制备的胺化反应产物。

[0070] 在高温下使用沸点测定器测定吸收剂组合物的蒸气压。表 1 给出了蒸气压测定结果。表 1 还给出了从 DIPPR Database Diadem 2011 获得的无水 MDEA 的公开可得信息用于对比。图 1 给出了这些数据的图线。

[0071] 表 1– 蒸气压测定结果

[0072]

	吸收剂	MDEA
温度 °C	mmHg	mmHg
161. 7	3. 41	48. 22
169. 3	5. 2	65. 12
172. 3	6. 19	73. 05
175. 2	7. 24	81. 34
179. 6	8. 89	95. 68

183.4	10.55	109.51
186.9	12.74	124.3
195.0	17.8	163.71
201.6	22.85	203.25

[0073] 从给出的数据可以看出,吸收剂组合物的蒸气压数量级比现有技术吸收溶剂 MDEA 的小。本发明吸收剂组合物的这种性能有利地提供了当在困难的高温和低压吸收处理条件下处理气体物流时吸收剂损失的明显降低。

[0074] 实施例 2(计算实施例)

[0075] 该实施例 2 是计算实施例,意在证明,相比使用现有技术吸收溶剂 MDEA,当使用本发明吸收剂组合物时在高温吸收条件下处理气体物流时吸收装置操作的改进。

[0076] 作为例子估算了尾气处理装置的 MDEA 蒸气损失。该实施例装置包含 21,300 磅的已装入胺存量。假定实施例装置每天处理 7MMscf 的 Claus 尾气来估算 MDEA 的挥发性损失。这些损失表示为处理后气体中的 MDEA 浓度,该浓度导致每年需要补充固定百分比的已装入胺存量。

[0077] 商业模拟工具 PROMAX v3.2 用于估算产生在例子尾气装置操作的处理后气体中的 MDEA 浓度。吸收塔的处理后气体在 1psig 压力下。进入吸收塔的贫胺温度是变化的,而处理后气体中 MDEA 的所得浓度是确定的。模拟的贫胺溶液包含 45wt. % 的 MDEA。

[0078] PROMAX v3.2 还用于估算在较低温度下 MDEA 的纯组分蒸气压。拉乌尔定律应用于该估算的蒸气压,以在离开吸收塔顶部的处理后气体中产生第二估算 MDEA 浓度。

[0079] 从实施例 1 可以看出,吸收剂组合物的蒸气压为 MDEA 的 1/10,在相同条件下估算了处理后气体中吸收剂组合物的浓度。

[0080] 图 2 给出了这些估算的结果。

[0081] 从图 2 给出的图线可以看出,对于高温吸收条件(大于 50°C),当使用本发明吸收剂组合物时处理后气体的胺浓度明显低于当使用 MDEA 时的胺浓度。实际上,即使在约 75°C 的吸收塔温度条件下,使用本发明吸收剂组合物时进入处理后气体的胺损失也要比在 40°C 的更典型吸收塔温度下与使用 MDEA 相关的这种损失更低。吸收剂组合物的这种独特性能允许在高温吸收条件下操作气体吸收过程而无随处理后气体物流蒸发的吸收剂的明显损失。

[0082] 实施例 3

[0083] 该实施例描述了用于确定吸收剂组合物和对比胺 MDEA 在高温吸收条件下从气体物流中吸收除去硫化氢的性能的过程,并给出了该实验的数据。

[0084] 制备本发明吸收剂组合物的 45wt. % 溶液并进料到包括在连续流动回路中连接在一起的吸收塔和汽提塔的气体处理装置。将贫吸收剂温度控制在约 70°C 的高温,同时用汽提蒸汽加热汽提塔至约 117°C。由包含 H₂S、CO₂ 和 N₂ 的钢瓶气体制备酸性进料气体。改变气体流量以向吸收塔提供具有 43% CO₂ 和 6,000ppm H₂S 近似浓度的气体。控制吸收剂循环流量和循环率在 110–180ml/min 变化。操作约 4 小时之后,通过在线气体色谱分析离开

吸收塔和汽提塔的气体物流。还测定了进出吸收塔的气体体积。对于 45wt. % MDEA, 重复相同过程。

[0085] 图 3 的图线给出了相比进料气体包含的 CO₂ 在高温吸收条件下操作的吸收塔的处理后气体流出物中测定的 H₂S 浓度。数据表明吸收剂组合物在高温吸收条件下从气体进料中洗涤 H₂S 比现有技术吸收剂 MDEA 表现得更好。

[0086] 实施例 4

[0087] 该实施例描述了用于确定吸收剂组合物和对比胺 MDEA 从包含二氧化碳浓度的气体物流中高温吸收二氧化碳的性能的过程，并给出了该实验的数据。

[0088] 制备本发明吸收剂组合物的 45wt. % 溶液并进料到包括在连续流动回路中连接在一起的吸收塔和汽提塔的气体处理装置。将贫吸收剂组合物温度控制在约 70°C 的高温，同时用汽提蒸汽加热汽提塔至约 117°C。由包含 H₂S、CO₂ 和 N₂ 的钢瓶气体制备酸性进料气体。改变气体流量，以特定的 CO₂ 浓度（0–65%）和 H₂S 浓度（大约 6000ppm）向吸收塔提供气体。吸收剂循环流量控制在 110–120ml/min。操作约 4 小时之后，通过在线气体色谱分析离开吸收塔和汽提塔的气体物流。还测定了进出吸收塔的气体体积。对于 45wt. % MDEA, 重复相同过程。

[0089] 图 4 的图线给出了通过吸收剂组合物和 MDEA 吸收的气体进料物流中包含的总 CO₂ 的百分比。数据表明在高温吸收条件下吸收剂组合物比 MDEA 吸收的二氧化碳少。对于相比二氧化碳选择性吸收硫化氢是希望的属性的情况，这是吸收剂组合物希望的特征。

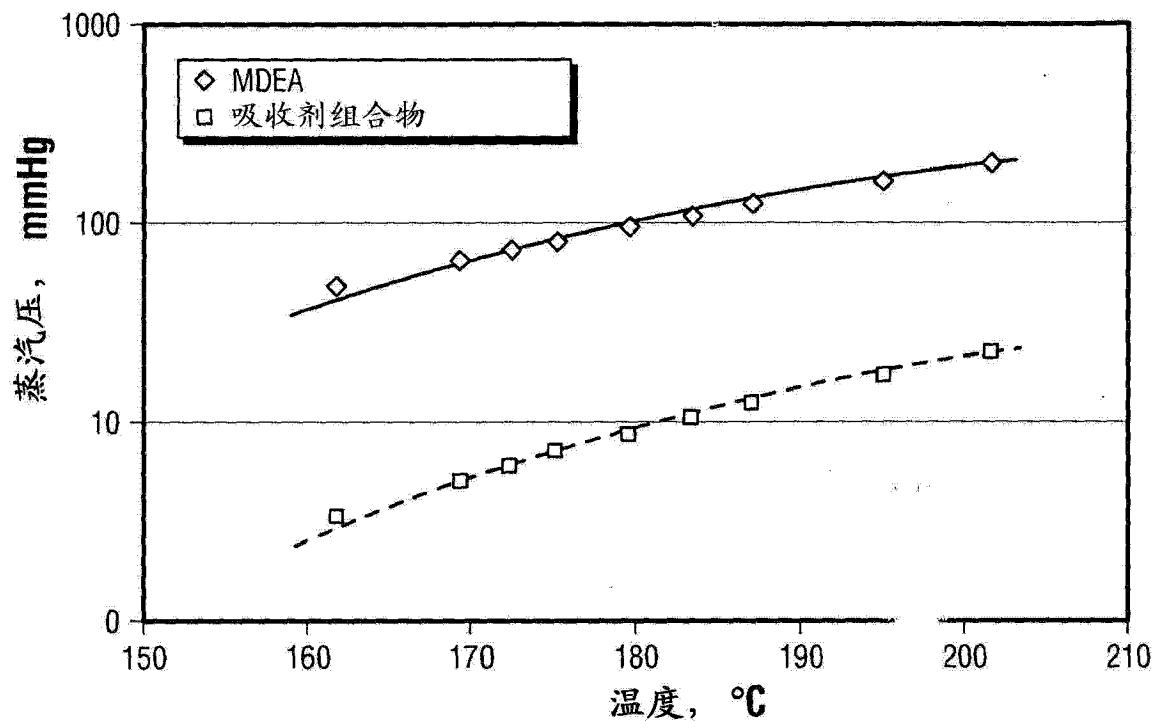


图 1

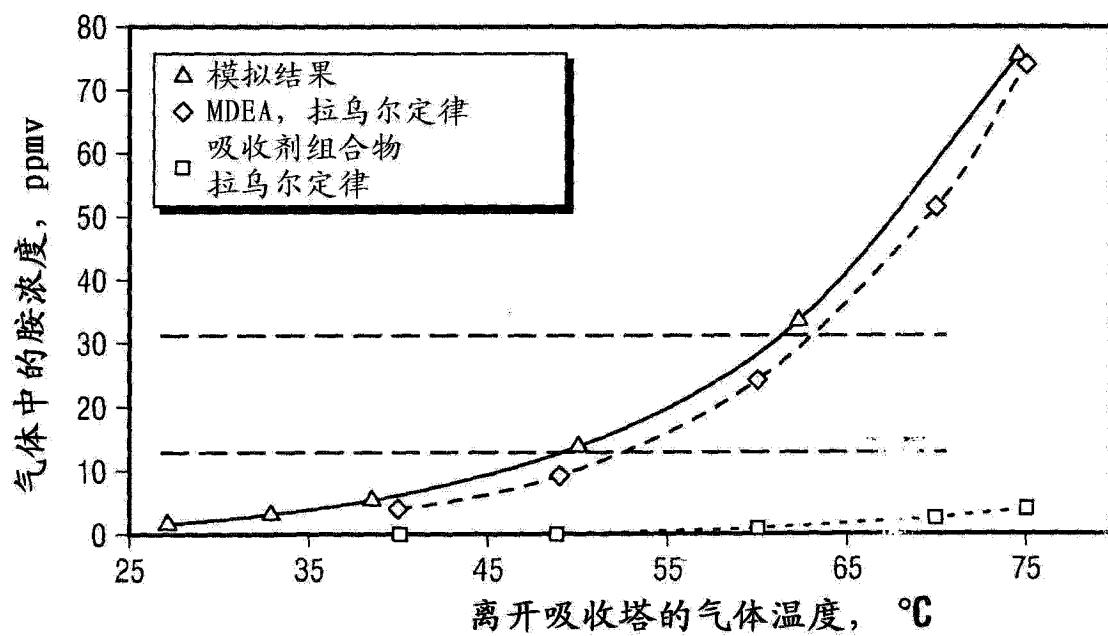


图 2

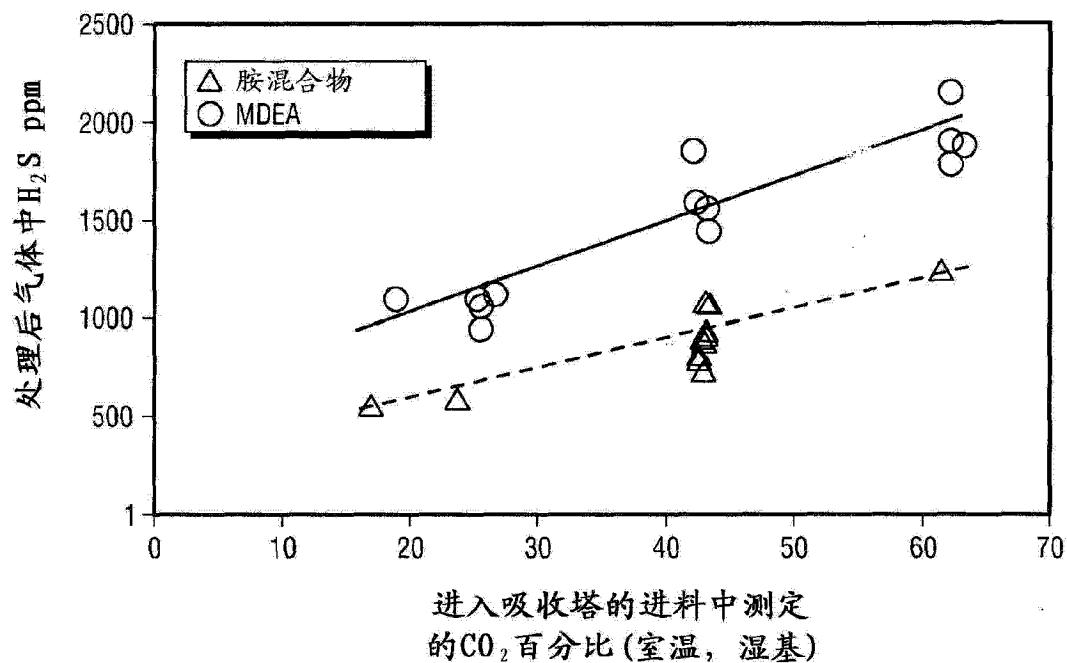


图 3

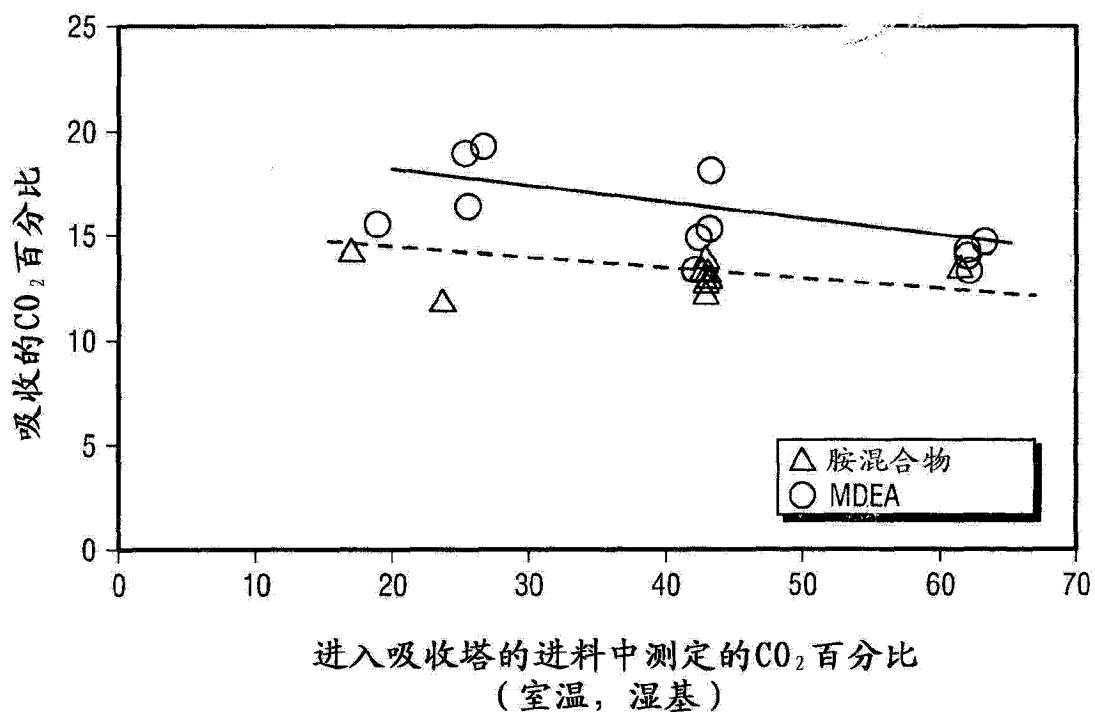


图 4

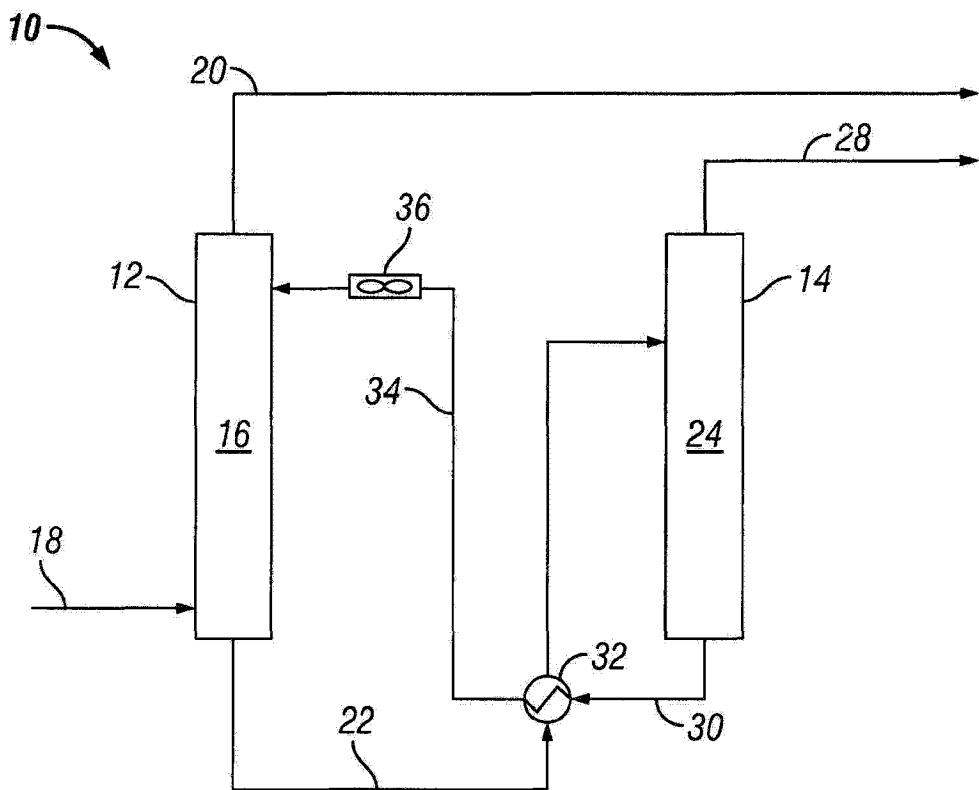


图 5