

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201892387 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.03.29

(51) Int. Cl. B01D 53/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.04.05

(54) ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ НА ОСНОВЕ
МОРФОЛИНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ СУЛЬФИДА ВОДОРОДА

(31) 16166787.8

(32) 2016.04.25

(33) EP

(86) PCT/EP2017/058122

(87) WO 2017/186466 2017.11.02

(71) Заявитель:

БАСФ СЕ (DE); ЭКСОМБИЛЬ
РИСЕРЧ ЭНД ЭНЖИНИРИНГ
КОМПАНИ (US)

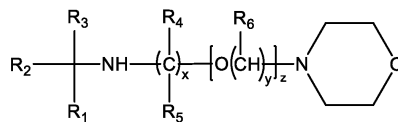
(72) Изобретатель:

Инграм Томас, Форберг Геральд,
Эрнст Мартин (DE), Перера Карла,
Сискин Михаэль (US)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ удаления кислотных газов из потока
текучей среды, отличающийся тем, что поток те-
кучей среды контактирует с абсорбентом, содержа-
щим соединение общей формулы (I)



(I),

где R₁ и R₂ независимо представляют собой C₁-C₄-
алкил; R₃ выбран из водорода и C₁-C₄-алкила, R₄, R₅
и R₆ независимо выбраны из водорода и C₁-C₄-ал-
кила; x и y означают целые числа от 2 до 4, а z озна-
чает целое число от 1 до 3, с получением обрабо-
танного потока текучей среды и нагруженного аб-
сорбента. С помощью способа обеспечивается вы-
сокая циклическая способность, при этом соедине-
ния абсорбента имеют пониженную склонность к
пенообразованию и низкую летучесть.

A1

201892387

201892387

A1

Применение соединений затрудненных аминов на основе морфолина для селективного удаления сульфида водорода

Настоящее изобретение относится к соединениям аминов, которые могут использоваться для удаления кислотных газов из потока текучей среды, в частности, для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды. Настоящее изобретение также относится к абсорбенту и к его применению, а также к процессу для удаления кислотных газов из потока текучей среды, в частности, для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды.

Удаление кислотных газов, например, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов, из потоков текучей среды, например, из потока природного газа, газа нефтепереработки или синтез-газа, является целесообразным по различным причинам. Содержащиеся в природном газе соединения серы могут образовывать агрессивные кислоты, в частности, при реакции с водой, которая зачастую захватывается природным газом. Поэтому для транспортировки природного газа в трубопроводе или для дальнейшей переработки на заводе по сжижению природного газа (СПГ = сжиженный природный газ) необходимо соблюдать определенные ограничения по количеству серосодержащих примесей. Кроме того, различные соединения серы являются токсичными и обладают неприятным запахом даже при низких концентрациях.

Из природного газа необходимо удалять диоксид углерода, так как при высоких концентрациях CO_2 снижается теплота сгорания газа. Более того, CO_2 в сочетании с влагой может быть причиной коррозии в трубах и клапанах.

Известные процессы удаления кислотных газов включают операции скруббинга с помощью водных абсорбирующих растворов неорганических или органических оснований. Когда происходит растворение кислотных газов в абсорбенте, из оснований образуются ионы. Регенерация абсорбента может осуществляться путем декомпрессии до низкого давления и/или путем десорбции, при этом происходит обратная реакция ионных форм, высвобождение и/или

десорбция кислотных газов с помощью пара. После процесса регенерации абсорбент может использоваться повторно.

Процесс, при котором происходит практически полное удаление CO_2 и H_2S , называется «полная абсорбция». В отдельных случаях необходимо или желательно подвергать обработке смеси кислотных газов, содержащие CO_2 и H_2S , таким образом, чтобы осуществлялось селективное удаление H_2S из смеси при минимальном удалении CO_2 . При том, что удаление CO_2 может быть необходимо для того, чтобы избежать коррозии и обеспечить необходимую для потребителя теплоту сгорания газа, в некоторых случаях может быть необходимо или желательно селективное удаление H_2S . Например, из-за технических характеристик трубопроводов для природного газа существуют более строгие ограничения по уровню H_2S по сравнению с уровнем CO_2 , так как H_2S является более токсичным и коррозионно-активным веществом, чем CO_2 : в соответствии с такими характеристиками для трубопроводов природного газа общего пользования содержание H_2S , как правило, не должно превышать 4 об.ч./млн., в то время как требования по содержанию CO_2 являются менее строгими – 2 об.%. Зачастую селективное удаление H_2S желательно для того, чтобы содержание H_2S в исходном потоке, поступающем в установку регенерации серы, например, в расположенную далее по ходу процесса установку Клауса, могло быть более высоким.

Стерически затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ), и третичные амины, такие как метилдиэтаноламин (МДЕА), проявляют кинетическую селективность в отношении H_2S по сравнению с CO_2 . Таким образом, такие амины пригодны для селективного удаления H_2S из газовых смесей, содержащих CO_2 и H_2S . Эти амины не реагируют непосредственно с CO_2 , реакция CO_2 с амином и водой с получением бикарбоната происходит медленно. Кинетика реакции позволяет H_2S реагировать более быстро с группами амина сорбента с образованием гидросульфидной соли в водном растворе.

Применение гидроксилзамещенных аминов (алканоламинов), например, таких, как было указано выше, является общеизвестным, так как присутствие гидроксильных групп улучшает растворимость продуктов реакции абсорбента и

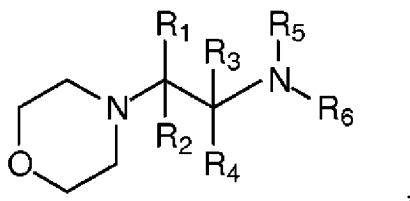
кислотного газа в широко используемых системах водных растворителей, при этом также улучшается циркуляция растворителя через обычную установку абсорбционной колонны/регенерационной колонны. Однако такие преимущества в некоторых случаях могут быть связаны с определенными проблемами. В настоящее время одним из основных факторов развития бизнеса является снижение затрат на регенерацию и повторную компрессию кислотных газов перед их изоляцией и удалением. В системах для природного газа сепарация кислотных газов может происходить при давлениях в диапазоне приблизительно 4,800 - 15,000 кПа абс., в частности, приблизительно 7,250 - 8,250 кПа абс. При том, что алканолламины эффективно удаляют кислотные газы при этих давлениях, предполагается, что селективность удаления H_2S заметно снизится из-за непосредственной физической адсорбции CO_2 в жидкий растворитель и из-за реакции с гидроксильными группами соединения амина. Несмотря на то, что CO_2 преимущественно реагирует с аминным азотом, при более высоких давлениях происходит реакция с кислородом, и при более высоких давлениях происходит стабилизация продуктов реакции бикарбоната/гемикарбоната/карбоната, которые образуются в результате реакции в гидроксильном центре, при этом с увеличением давления происходит прогрессирующее уменьшение селективности в отношении H_2S .

Несмотря на то, что присутствие гидроксильных групп положительно влияет на растворимость аминов в воде, гидроксильные группы придают свойства поверхностно-активных веществ продуктам реакции абсорбент/кислотный газ, в результате чего могут возникать проблемы с пенообразованием в ходе работы установки очистки газа. Также алканолламины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, могут быть подвержены существенной летучести, в результате чего в ходе работы установки очистки газа могут происходить потери абсорбента.

В документе US 2015/0027055 A1 описан способ селективного удаления H_2S из газовой смеси, содержащей CO_2 , с помощью абсорбента, содержащего стерически затрудненные алканолламины, включающие концевую группу простого эфира. Было обнаружено, что образование концевой группы простого эфира у

алканоламинов и исключение воды позволяет добиться более высокой селективности по отношению H_2S .

В документе WO 2014/001664 описаны соединения формулы, приведенной ниже, и их применение для удаления кислотных газов:

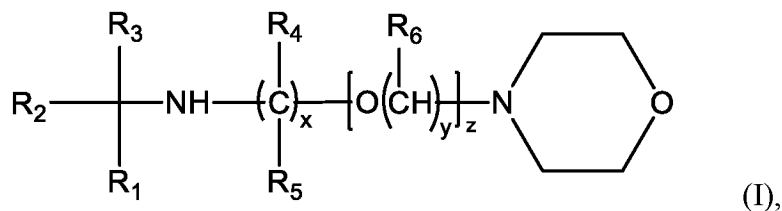


$R_1 - R_4$ выбраны из H и алкила, а R_5 и R_6 представляют собой алкил, или же R_5 и R_6 вместе образуют цикл. Предполагается, что эти соединения, включающие лишь третичные аминогруппы, проявляют ограниченную селективную способность по отношению к H_2S , так как известно, что селективная способность по отношению к H_2S третичных аминогрупп меньше, чем аналогичная способность, например, стерически затрудненных групп вторичного амина.

В документе EP 0 124 835 описано применение производных бис-третичного аминоалкила для удаления кислотного газа из газовых потоков. Предпочтительным производным является бис-(2-морфолиноэтил)эфир.

Целью настоящего изобретения является предоставить способ удаления кислотных газов из потока текучей среды с помощью абсорбента, в частности, для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды. Соединения, входящие в состав абсорбента, должны иметь пониженную склонность к пенообразованию и низкую летучесть. Предпочтительно, чтобы абсорбенты имели высокую способность к образованию циклических соединений. Изобретение также относится к применению абсорбента для удаления кислотных газов из потока текучей среды.

Эта цель достигается с помощью способа удаления кислотных газов из потока текучей среды, при котором поток текучей среды контактирует с абсорбентом, содержащим раствор соединения общей формулы (I)



где R₁ и R₂ независимо представляют собой C₁-C₄-алкил; R₃ выбран из водорода и C₁-C₄-алкила, R₄, R₅ и R₆ независимо выбраны из водорода и C₁-C₄-алкила; x и y означают целые числа от 2 до 4, а z означает целое число от 1 до 3.

Предпочтительно R₄, R₅ и R₆ представляют собой водород. Предпочтительно x означает 2 или 3. Предпочтительно y означает 2. Предпочтительно z означает 1.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения R₁ и R₂ представляют собой метил, а R₃ представляет собой водород; или R₁, R₂ и R₃ представляют собой метил; или R₁ и R₂ представляют собой метил, а R₃ представляет собой этил.

Предпочтительно соединение общей формулы (I) выбрано из N-[2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этил]-морфолина и N-[2-(3-трет-бутиламинопропокси)этил]-морфолина.

Соединение общей формулы (I) включает вторичную аминогруппу и третичную аминогруппу. К атому азота во вторичной аминогруппе непосредственно примыкает, по меньшей мере, один вторичный или третичный атом углерода. Таким образом, вторичная аминогруппа является стерически затрудненной.

Соединения общей формулы (I) могут быть получены различными способами. При одном способе получения морфолин реагирует с втор-алкиламино- или трет-алкиламиноалкоксиалканолом, таким как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол. Реакцию соответственно осуществляют в присутствии водорода, в присутствии катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации, например, медьсодержащего катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации, при температуре 160 - 220 °C:

В качестве альтернативы может осуществляться реакция N-((гидроксиалкил)алкокси)-морфолина, такого как N-(2-(2-гидроксиэтил)этокси)-морфолин, с первичным амином $R_1R_2R_3C-NH_2$. Реакция может осуществляться в присутствии водорода, в присутствии катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации, например, медьсодержащего катализатора гидрогенизации/дегидрогенизации, при температуре 160 - 220 °С:

Абсорбент, используемый для удаления кислотных газов из потока текучей среды, в частности, для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, содержит раствор соединения общей формулы (I).

Абсорбент предпочтительно содержит 10% - 70 мас.%, более предпочтительно 15% - 65 мас.%, наиболее предпочтительно 20% - 60 мас.% соединения общей формулы (I) из расчета на общую массу абсорбента.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный первичный амин и/или сильно стерически затрудненный вторичный амин, отличный от соединений общей формулы (I). Термин «сильно стерически затрудненный» означает то, что третичный атом углерода непосредственно примыкает к первичному или вторичному атому азота. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный амин, отличный от соединений общей формулы (I), как правило, в количестве 5% - 50 мас.%, предпочтительно 10% - 40 мас.%, более предпочтительно 20% - 40 мас.% из расчета на общую массу абсорбента.

Применимые третичные амины, отличные от соединений общей формулы (I), в частности, включают:

1. Третичные алканол амины, такие как

бис(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтанол амин, MDEA), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтанол амин, TEA), трибутанол амин, 2-диэтиламиноэтанол (диэтилдиэтанол амин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилдиэтанол амин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол (N,N-

диметилпропаноламин), 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N-бис(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропаноламин, MDIPA);

2. Третичные аминоэфиры, такие как

3-метоксипропиддиметиламин;

3. Третичные полиамины, например, бис-третичные диамины, такие как

N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N-диэтил-N',N'-диметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраэтилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандиамин (TMPDA), N,N,N',N'-тетраэтил-1,3-пропандиамин (TEPDA), N,N,N',N'-тетраметил-1,6-гександиамин, N,N-диметил-N',N'-диэтилэтилендиамин (DMDEEDA), 1-диметиламино-2-диметиламиноэтоксизтан (бис[2-(диметиламино)этил] эфир), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (TEDA), тетраметил-1,6-гександиамин;

и их смеси.

Как правило, предпочтительными являются третичные алканоламины, т.е. амины, имеющие, по меньшей мере, одну гидроксиалкильную группу, связанную с атомом азота. Особенно предпочтительным является метилдиэтанолламин (MDEA).

В частности, применимые сильно стерически затрудненные амины (т.е. амины, в которых третичный атом углерода непосредственно примыкает к первичному или вторичному атому азота), отличные от соединений общей формулы (I), включают:

1. Сильно стерически затрудненные вторичные алканоламины, такие как

2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТВАЕЕ), 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-амиламиноэтокси)этанол, 2-(2-(1-метил-1-этилпропиламино)этокси)этанол, 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-трет-бутиламино-1-пропанол, 3-трет-бутиламино-1-пропанол, 3-трет-бутиламино-1-бутанол и 3-аза-2,2-диметилгексан-1,6-диол;

2. Сильно стерически затрудненные первичные алканол амины, такие как 2-амино-2-метилпропанол (2-AMP); 2-амино-2-этилпропанол и 2-амино-2-пропилпропанол;

3. Сильно стерически затрудненные аминоэфиры, такие как 1,2-бис(трет-бутиламиноэтокси)этан, бис(трет-бутиламиноэтил) эфир;

и их смеси.

Как правило, предпочтительными являются сильно стерически затрудненные вторичные алканол амины. Особенно предпочтительным является 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол.

Как правило, абсорбент не содержит стерически незатрудненные первичные или стерически незатрудненные вторичные амины. Термин «стерически незатрудненный первичный амин» означает соединения с первичными аминогруппами, с которыми связаны только атомы водорода или первичные или вторичные атомы углерода. Термин «стерически незатрудненный вторичный амин» означает соединения со вторичными аминогруппами, с которыми связаны только атомы водорода или первичные атомы углерода. Стерически не затрудненные первичные или вторичные амины выступают в качестве сильных активаторов абсорбции CO_2 . Их присутствие в абсорбенте может привести к потере абсорбентом селективности к H_2S .

В одном из вариантов осуществления изобретения абсорбент представляет собой водный раствор. В одном из вариантов осуществления изобретения водный абсорбент содержит кислоту. В дополнение к воде и, при необходимости, кислоте абсорбент может также содержать один или несколько органических растворителей, смешиваемых с водой.

Константа диссоциации кислоты pK_A предпочтительно составляет менее 6, в частности, менее 5, при определении при стандартных условиях (25 °C). В случае если кислоты имеют более одного этапа диссоциации и, соответственно, более одного значения pK_A , это требование соблюдается, если одно из значений pK_A находится в указанном диапазоне. Кислота соответствующим образом выбрана из протонсодержащих кислот (кислот Бренстеда).

Кислоту предпочтительно добавляют в таком количестве, что рН водного раствора при измерении при 120 °С составляет от 7,9 до значений менее 9,5, предпочтительно от 8,0 до значений менее 8,8, более предпочтительно от 8,0 до значений менее 8,5, наиболее предпочтительно 8,0 до значений менее 8,2.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения количество кислоты составляет 0,1% - 5,0 мас.%, предпочтительно 0,2% - 4,5 мас.%, более предпочтительно 0,5% - 4,0 мас.%, наиболее предпочтительно 1,0% - 2,5 мас.% из расчета на общую массу абсорбента.

Кислота выбрана из органических и неорганических кислот. Применимые органические кислоты включают, например, фосфоновые кислоты, сульфоновые кислоты, карбоновые кислоты и аминокислоты. В частном варианте осуществления изобретения кислота представляет собой многоосновную кислоту.

Применимыми кислотами являются, например,

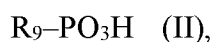
минеральные кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота, амидосерная кислота, фосфорная кислота, неполные сложные эфиры фосфорной кислоты, например моно- и диалкилфосфаты и моно- и диарилфосфаты, такие как тридецилфосфаты, дибутилфосфаты, дифенилфосфаты и бис(2-этил)фосфаты; борная кислота;

карбоновые кислоты, например, насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота, изомасляная кислота, валериановая кислота, изовалериановая кислота, пивалевая кислота, капроновая кислота, н-гептановая кислота, каприловая кислота, 2-этилгексановая кислота, пеларгоновая кислота, капроновая кислота, недекановая кислота, ундекановая кислота, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахидиновая кислота, бегеновая кислота; насыщенные алифатические поликарбоновые кислоты, такие как щавелевая кислота, малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, декандикарбоновая кислота; циклоалифатические

моно- и поликарбоновые кислоты, такие как циклогексанкарбоновая кислота, гексагидрофталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота, смоляные кислоты, нафтеновые кислоты; алифатические гидроксикарбоновые кислоты, такие как гликолевая кислота, молочная кислота, миндальная кислота, гидроксимасляная кислота, винная кислота, яблочная кислота, лимонная кислота; галоидзамещенные алифатические карбоновые кислоты, такие как трихлоруксунная кислота или 2-хлорпропионовая кислота; ароматические моно- и поликарбоновые кислоты, такие как бензойная кислота, салициловая кислота, галлиевая кислота, позиционно изомерные толуиловые кислоты, метоксибензойные кислоты, хлорбензойные кислоты, нитробензойные кислоты, фталевая кислота, терефталевая кислота, изофталевая кислота; технические смеси карбоновых кислот, например, версатиковые кислоты;

сульфоновые кислоты, такие как метилсульфоновая кислота, бутилсульфоновая кислота, 3-гидроксипропилсульфоновая кислота, сульфоксунная кислота, бензолсульфоновая кислота, р-толуолсульфоновая кислота, р-хсилолсульфоновая кислота, 4-додецилбензолсульфоновая кислота, 1-нафталинсульфоновая кислота, динонилнафталинсульфоновая кислота и динонилнафталинсульфоновая кислота, трифторметил- или нафтафор-н-бутилсульфоновая кислота, камфорсульфоновая кислота, 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазин этансульфоновая кислота (HEPES);

органические фосфоновые кислоты, например, фосфоновые кислоты формулы (II)

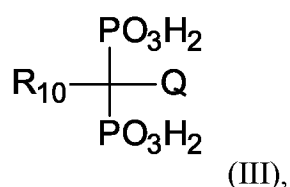


где R_9 означает C_1-C_{18} -алкил, при необходимости, замещенный не более чем четырьмя заместителями, независимо выбранными из карбоксила, карбоксамидо, гидроксила и amino.

Они включают алкилфосфоновые кислоты, такие как метилфосфоновая кислота, пропилфосфоновая кислота, 2-метилпропилфосфоновая кислота, трет-бутилфосфоновая кислота, н-бутилфосфоновая кислота, 2,3-диметилбутилфосфоновая кислота, октилфосфоновая кислота; гидроксилалкилфосфоновые кислоты, такие как гидроксиметилфосфоновая кислота,

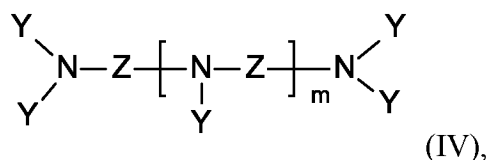
1-гидроксиэтилфосфоновая кислота, 2-гидроксиэтилфосфоновая кислота; арилфосфоновые кислоты, такие как фенилфосфоновая кислота, толилфосфоновая кислота, ксиллилфосфоновая кислота, аминоалкилфосфоновые кислоты, такие как аминометилфосфоновая кислота, 1-аминоэтилфосфоновая кислота, 1-диметиламиноэтилфосфоновая кислота, 2-аминоэтилфосфоновая кислота, 2-(N-метиламино)этилфосфоновая кислота, 3-аминопропилфосфоновая кислота, 2-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропилфосфоновая кислота, 1-аминопропил-2-хлорпропилфосфоновая кислота, 2-аминобутилфосфоновая кислота, 3-аминобутилфосфоновая кислота, 1-аминобутилфосфоновая кислота, 4-аминобутилфосфоновая кислота, 2-аминопентилфосфоновая кислота, 5-аминопентилфосфоновая кислота, 2-аминогексилфосфоновая кислота, 5-аминогексилфосфоновая кислота, 2-аминооктилфосфоновая кислота, 1-аминооктилфосфоновая кислота, 1-аминобутилфосфоновая кислота; амидоалкилфосфоновые кислоты, такие как 3-гидроксиметиламино-3-оксипропилфосфоновая кислота; и фосфонокарбоновые кислоты, такие как 2-гидроксифосфоноуксусная кислота и 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота;

фосфоновые кислоты формулы (III)



где R_{10} означает H или C_1 - C_6 -алкил, Q означает H, OH или NY_2 , и Y означает H или $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, например, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота;

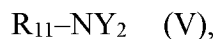
фосфоновые кислоты формулы (IV)



где Z означает C_2 - C_6 -алкилен, циклоалкандиил, фенилен или C_2 - C_6 -алкилен, прерванный циклоалкандиилом или фениленом, Y означает $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, а m означает 0 – 4, например, этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота),

диэтиленстриаминпента(метиленфосфоновая кислота) и бис(гексаметилен)-триаминпента(метиленфосфоновая кислота);

фосфоновые кислоты формулы (V)



где R_{11} означает C_1 - C_6 -алкил, C_2 - C_6 -гидроксиалкил или Y, а Y означает $CH_2PO_3H_2$, например, нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота) и 2-гидроксиэтилиминобис(метиленфосфоновая кислота);

аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например,

α -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например, 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-овая кислота), N-метиллейцин, N,N-диметиллейцин, изолейцин (1-амино-2-метилпентановая кислота), N-метилизолейцин, N,N-диметилизолейцин, валин (2-аминизовалериановая кислота), α -метилвалин (2-амино-2-метилизовалериановая кислота), N-метилвалин (2-метиламиноизовалериановая 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 аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например, 3-диметил-аминопропионовая кислота, N-метилиминодипропионовая кислота, N-метилпиперидин-3-карбоновая кислота,

γ -аминокислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например, 4-диметиламиномасляная кислота,

или аминокарбоновые кислоты с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, например, N-метилпиперидин-4-карбоновая кислота.

Из неорганических кислот предпочтительными являются фосфорная кислота и серная кислота.

Из карбоновых кислот предпочтительными являются муравьиная кислота, уксусная кислота, бензойная кислота, янтарная кислота и адипиновая кислота.

Из сульфоновых кислот предпочтительными являются метансульфоновая кислота, *p*-толуолсульфоновая кислота и 2-(4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил)этансульфоновая кислота (HEPES).

Из фосфоновых кислот предпочтительными являются 2-гидроксифосфоноуксусная 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) (HDTMP) и нитрилотрис(метиленфосфоновая кислота), из них особенно предпочтительной является 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота.

Из аминокарбоновых кислот с третичными аминогруппами или аминогруппами, по меньшей мере, с одним вторичными или третичным атомом углерода, непосредственно примыкающим к аминогруппе, предпочтительным является N,N-диметилглицин и N-метилаланин.

Более предпочтительно, кислота является неорганической кислотой.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, абсорбент содержит, по меньшей мере, один неводный органический

растворитель. В частных случаях, в дополнение к неводному органическому растворителю абсорбент содержит лишь незначительное количество воды или практически не содержит воды. Может быть желательно ограничить максимальное содержание воды в абсорбенте, например, до 20 мас.%, или же до 10 мас.%, предпочтительно до 5 мас.% или до 2 мас.%.

Неводный растворитель предпочтительно выбран из следующих соединений:

C₄-C₁₀ спирты, такие как н-бутанол, н-пентанол и н-гексанол;

кетоны, такие как циклогексанон;

сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат;

лактоны, такие как γ -бутиролактон, δ -валеролактон и ϵ -капролактон.

амиды, такие как третичные карбоксамиды, например, N,N-диметилформамид; или N-формилморфорлин и N-ацетилморфорлин;

лактамы, такие как γ -бутиролактамы, δ -валеролактамы и ϵ -капролактамы и N-метил-2-пирролидон (NMP);

сульфоны, такие как сульфолан;

сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид (DMSO);

гликоли, такие как этиленгликоль (EG) и пропиленгликоль;

полиалкиленгликоли, такие как диэтиленгликоль (DEG) и триэтиленгликоль (TEG);

ди- или моно(C₁-C₄-алкиловый эфир)гликоли, такие как диметилловый эфир этиленгликоля;

ди- или моно(C₁-C₄-алкиловый эфир)полиалкиленгликоли, такие как диметилловый эфир диэтиленгликоля, монометилловый эфир дипропиленгликоля и диметилловый эфир триэтиленгликоля;

цикломочевины, такие как N,N-диметилимидазолин-2-он и диметилпропиленмочевина (DMPU);

тиоалканола, такие как этилендитиоэтанол, тиодиэтиленгликоль (тиодигликоль, TDG) и метилтиоэтанол;

и их смеси.

Более предпочтительно, неводный растворитель выбран из сульфонов, гликолей и полиалкиленгликолей. Наиболее предпочтительно, неводный растворитель выбран из сульфонов. Предпочтительным неводным растворителем является сульфолан.

Абсорбент может также содержать добавки, такие как антикоррозионные добавки, ферменты, противовспенивающие добавки, и т.д. В целом, количество таких добавок находится в диапазоне приблизительно 0,005% - 3 мас.% абсорбента.

Настоящее изобретение также относится к применению абсорбента и его вариантов осуществления в соответствии с описанием выше для удаления кислотных газов из потока текучей среды, в частности, для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода.

В контексте настоящего изобретения термин «селективность в отношении сульфида водорода» означает следующее соотношение:

$$\frac{\frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ жидкая фаза}}{\frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ газовая фаза}}$$

где $\frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ жидкая фаза}$ означает молярное отношение H_2S/CO_2 в жидкой фазе, которая контактирует с газовой фазой,

а $\frac{\text{моль } (H_2S)}{\text{моль } (CO_2)} \text{ газовая фаза}$ означает молярное отношение H_2S/CO_2 в газовой

фазе. В стандартном процессе промывки газа жидкой фазой является абсорбент в

нижней части абсорбционной установки, а газовой фазой является поток текучей среды, подвергающийся обработке.

Способ согласно изобретению может использоваться для обработки всех видов текучих сред. Текучими средами, прежде всего, являются газы, такие как природный газ, синтез-газ, коксовый газ, крекинг-газ, газ газификации угля, рецикловый газ, газ из отходов органического происхождения и газы сгорания, а во-вторых, жидкости, которые являются практически несмешиваемыми с абсорбентом, такие как СУГ (сжиженный углеводородный газ) или ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов). Способ согласно изобретению может использоваться для обработки углеводородных текучих потоков. Присутствующими углеводородами являются, например, алифатические углеводороды, такие как C_1 - C_4 углеводороды, такие как метан, ненасыщенные углеводороды, такие как этилен или пропилен, или ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол или ксилол.

Способ согласно изобретению может использоваться для удаления кислотных газов, например, CO_2 , H_2S , SO_3 , SO_2 , CS_2 , HCN , COS и меркаптанов. В потоке текучей среды также могут присутствовать другие кислотные газы, такие как COS и меркаптаны.

В частности, способ может использоваться для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода, причем этот способ обеспечивает высокую селективность при удалении H_2S при низкой скорости циркуляции растворителя. Способ может использоваться в блоке очистки хвостовых газов установки по производству серы, в процессах обогащения кислого газа для повышения качества бедного отходящего газа из блоков обработки с получением высококачественного исходного потока для установки процесса Клауса или для обработки попутных газов и газов нефтепереработки.

В способе по изобретению поток текучей среды контактирует с абсорбентом на этапе абсорбции в абсорбционном устройстве, в результате чего происходит, по меньшей мере, частичное удаление диоксида углерода и сульфида

водорода. В результате этого получают поток текучей среды, не содержащий CO_2 и H_2S , и абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S .

Используемый абсорбер представляет собой устройство для промывки, используемое в обычных процессах промывки газа. Соответствующими устройствами для промывки являются, например, нерегулярные насадки, колонны со структурированными насадками и тарелками, мембранные контактные фильтры, радиальные скрубберы, форсуночные скрубберы, скрубберы с трубами и динамические мокрые газоочистители, предпочтительно колонны со структурированными насадками и тарелками, более предпочтительно колонны с тарелками и нерегулярными насадками. Поток текучей среды предпочтительно подвергается обработке абсорбентом в колонке с противотоком. Текучую среду, как правило, подают в нижнюю часть колонки, а абсорбент – в верхнюю. В тарельчатых колоннах расположены ситчатые тарелки, колпачковые тарелки или клапанные тарелки, через которые поступает поток жидкости. Колонны с нерегулярными насадками могут быть наполнены телами различной формы. При увеличении поверхности за счет тел различной формы, как правило, размером приблизительно 25 - 80 мм происходит улучшение тепломассообмена. Известными примерами являются кольцо Рашига (полый цилиндр), кольцо Паля, кольцо Хифлоу, седло «Инталокс» и другие подобные тела. Нерегулярные насадки могут помещаться в колонну упорядоченным образом или неупорядоченным образом (в виде слоя). Возможные материалы включают стекло, керамические материалы, металл и пластмассу. Структурированные насадки представляют собой дальнейшее развитие упорядоченных нерегулярных насадок. Они имеют упорядоченную структуру. Вследствие этого может быть снижен перепад давления в газовом потоке. Существуют различные конструкции структурированных насадок, например, плетеные насадки или металлолистовые насадки. Могут использоваться такие материалы как металл, пластмасса, стекло и керамика.

Температура абсорбента на этапе абсорбции, как правило, составляет приблизительно 30 - 100 °С, а при применении колонки, например, 30 - 70 °С в верхней части колонны и 50 - 100 °С в нижней части колонны.

Способ по настоящему изобретению может включать один или несколько, в частности, два последовательных этапа абсорбции. Абсорбция может осуществляться на нескольких последовательных этапах, в этом случае неочищенный газ, содержащий компоненты кислотного газа, контактирует с подпотоком абсорбента на каждом из этапов. Абсорбент, с которым контактирует неочищенный газ, может уже частично содержать кислотные газы; это означает, что такой абсорбент может быть ранее рециркулироваться с этапа абсорбции, который расположен далее по ходу процесса, на первый этап абсорбции, или может представлять собой частично регенерированный абсорбент. Процессы двухэтапной абсорбции описан в публикациях EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 и WO 00100271.

Специалист способен добиться высокого уровня удаления сульфида водорода с определенной селективностью путем варьирования условий на этапе абсорбции, в частности, например, таких условий как отношение потока абсорбента и потока текучей среды, высота колонны абсорбера, тип внутренних элементов абсорбера, обеспечивающих контакт с абсорбентом, таких как нерегулярные насадки, тарелки или структурированные насадки, и/или остаточное содержание кислотных газов в регенерированном абсорбенте.

Так как абсорбция CO_2 происходит медленнее, чем абсорбция H_2S , большая продолжительность обработки обеспечивает абсорбцию большего количества CO_2 по сравнению с меньшей продолжительностью обработки. Следовательно, при использовании более высокой колонны обеспечивается менее селективная абсорбция. Тарелки или структурированные насадки с относительно высокой аккумуляцией жидкости также обеспечивают менее селективную абсорбцию. Тепловая энергия, которую подают на этап регенерации, может использоваться для корректировки остаточного количества кислотных газов в регенерированном абсорбенте. В случае меньшего остаточного количества кислотных газов регенерированный абсорбент обеспечивает улучшенную абсорбцию.

Предпочтительно процесс включает этап регенерации абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S . На этапе регенерации происходит удаление CO_2 и H_2S и, при необходимости, других компонентов кислотного газа

из абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S с получением регенерированного абсорбента. Регенерированный абсорбент предпочтительно затем рециркулируется на этап абсорбции. В целом, этап регенерации включает, по меньшей мере, одно из следующих действий: нагрев, декомпрессия и десорбция с помощью инертной жидкости.

Этап регенерации предпочтительно включает нагревание абсорбента, содержащего большие количества компонентов кислотного газа, например, с помощью котла, испарителя с естественной циркуляцией, испарителя с принудительной циркуляцией или испарителя мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией. Десорбция абсорбированных кислотных газов осуществляется с помощью пара, полученного путем нагревания раствора. Вместо пара также можно использовать инертную текучую среду, такую как азот. Абсолютное давление в десорбционном аппарате, как правило, составляет 0,1 - 3,5 бар, предпочтительно 1,0 - 2,5 бар. Как правило, температура находится в диапазоне 50 °C - 170 °C, предпочтительно 80 °C - 130 °C: очевидно, что температура зависит от давления.

В качестве альтернативы или дополнения, этап регенерации может включать декомпрессию. Это касается, по меньшей мере, одного этапа декомпрессии абсорбента, содержащего большие количества кислотных газов, когда его давление, которое является высоким на этапе абсорбции, снижается до более низкого давления. Декомпрессия может осуществляться, например, с помощью дроссельного клапана и/или декомпрессионной турбины. Процесс регенерации с этапом декомпрессии описан, например, в публикациях US 4,537,753 и US 4,553,984.

Компоненты кислотного газа могут удаляться на этапе регенерации, например, с помощью декомпрессионной колонны, например, испарительной емкости, установленной вертикально или горизонтально, или противоточной колонне с внутренними элементами.

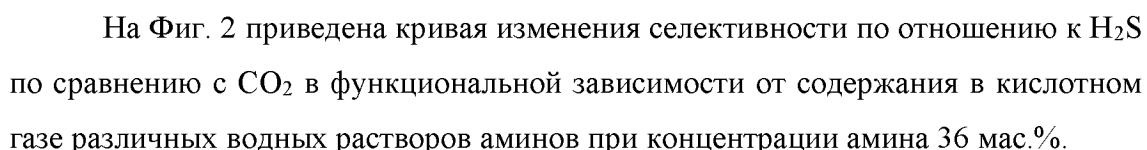
Аналогичным образом, колонна регенерации может представлять собой колонну с нерегулярными насадками, структурированными насадками или с тарелками. В нижней части регенерационной колонны находится нагреватель,

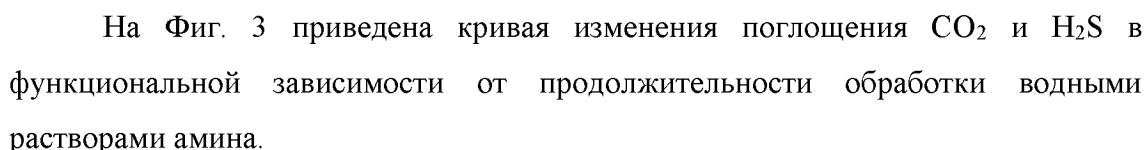
например, испаритель с принудительной циркуляцией с циркуляционным насосом. В верхней части регенерационной колонны находится выходное отверстие для отвода высвободившихся кислотных газов. Захваченные пары абсорбирующей среды конденсируются в конденсаторе и рециркулируются в колонну.

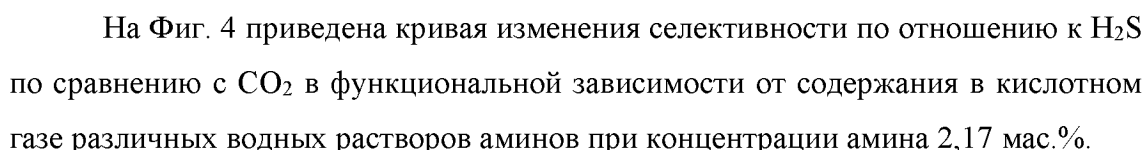
Можно последовательно соединить несколько декомпрессионных колонн, в которых регенерация осуществляется при различных давлениях. Например, в колонне предварительной декомпрессии регенерация может осуществляться при высоком давлении, как правило, при давлении приблизительно на 1,5 бар выше парциального давления компонентов кислотного газа на этапе абсорбции, а в колонне основной декомпрессии – при низком давлении, например, при 1 - 2 бар абс. Процесс регенерации с двумя или более этапами декомпрессии описан, например, в публикациях US 4,537,753, US 4,553,984, EP 0 159 495, EP 0 202 600, EP 0 190 434 и EP 0 121 109.

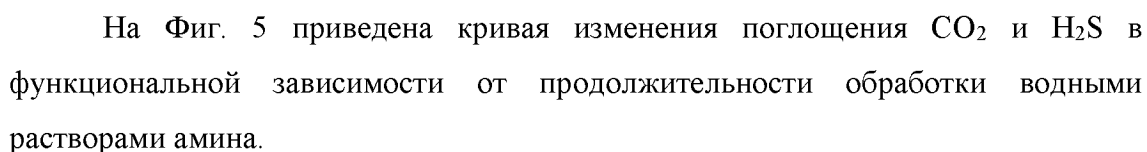
Настоящее изобретение более подробно поясняется прилагаемыми чертежами и последующими примерами.

На Фиг. 1 приведена принципиальная схема установки для осуществления способа по изобретению.

На Фиг. 2 приведена кривая изменения селективности по отношению к H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе различных водных растворов аминов при концентрации амина 36 мас.%.


На Фиг. 3 приведена кривая изменения поглощения CO_2 и H_2S в функциональной зависимости от продолжительности обработки водными растворами амина.


На Фиг. 4 приведена кривая изменения селективности по отношению к H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе различных водных растворов аминов при концентрации амина 2,17 мас.%.


На Фиг. 5 приведена кривая изменения поглощения CO_2 и H_2S в функциональной зависимости от продолжительности обработки водными растворами амина.


В соответствии с Фиг. 1, через входное отверстие Z, газ, прошедший соответствующую обработку, содержащий сульфид водорода и диоксид углерода, в абсорбере A1 контактирует в противотоке с регенерированным абсорбентом, который подается через линию 1.01 абсорбента. С помощью абсорбента путем абсорбции из газа происходит удаление сульфида водорода и диоксида углерода; в результате получают очищенный газ, не содержащий сульфида водорода и диоксида углерода, который поступает в линию 1.02 отходящего газа.

Через линию 1.03 абсорбента, теплообменник 1.04, в котором происходит нагревание абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , с помощью тепла от регенерированного абсорбента, который проходит через линию 1.05 абсорбента и линию 1.06 абсорбента, абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S , подают в колонну D десорбции, и там происходит его регенерация.

Между абсорбером A1 и теплообменником 1.04 может располагаться одна или несколько испарительных емкостей (не показаны на Фиг. 1), где происходит декомпрессия абсорбента, содержащего большие количества CO_2 и H_2S , например, до давления в диапазоне 3 - 15 бар.

Из нижней части колонны D десорбции абсорбент подают в котел 1.07, где происходит его нагревание. Полученный пар рециркулируется в колонну D десорбции, в то время как регенерированный абсорбент подают обратно в абсорбер A1 через линию 1.05 абсорбента, теплообменник 1.04, в котором регенерированный абсорбент нагревает абсорбент, содержащий большие количества CO_2 и H_2S , и остывает сам, через линию 1.08 абсорбента, охладитель 1,09 и линию 1.01 абсорбента. Вместо показанного на фигуре котла для подачи энергии можно также использовать другие типы теплообменных устройств, такие, например, как испаритель с естественной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией или испаритель мгновенного вскипания с принудительной циркуляцией. В случае этих типов испарителя поток смешанных фаз регенерированного абсорбента и пара возвращается в нижнюю часть колонны D десорбции, где происходит сепарация фаз пара и абсорбента. Регенерированный абсорбент, поступающий в теплообменник 1.04, либо отводят из циркулирующего потока из нижней части колонны D десорбции в испаритель,

либо подают через отдельную линию непосредственно из нижней части колонны D десорбции в теплообменник 1.04.

Газ, содержащий CO_2 и H_2S , который высвободился в колонне D десорбции, покидает колонну D десорбции через линию 1.10 отходящего газа. Его подают в конденсатор 1.11 с интегрированной сепарацией фаз, где происходит его отделение от пара, захваченного абсорбентом. В такой установке и в других установках, пригодных для осуществления способа по изобретению конденсация и сепарация фаз могут также осуществляться раздельно. Затем конденсат подают через линию 1.12 абсорбента в верхнюю часть колонны D десорбции, а газ, содержащий CO_2 и H_2S , отводят через линию 1.13 газа.

Настоящее изобретение более подробно поясняется следующими примерами.

Использовались следующие аббревиатуры:

MDEA:	метилдиэтанолламин
TBAEE:	трет-бутиламин этоксиэтанол
MZETB:	метоксиэтоксиэтоксиэтил-трет-бутиламин
TBAEEM:	трет-бутиламиноэтоксиэтилморфолин
TBAEM:	трет-бутиламиноэтилморфолин
Bis-MOE:	бис-(2-морфолинэтил)эфир

Пример получения 1: Получение трет-бутиламиноэтоксиэтилморфолина

Два металлических реактора с масляным нагревом, каждый длиной 100 см и с внутренним диаметром 12 мм, соединены последовательно. В каждый из реакторов загрузили 90 мл (122 г) катализатора аминирования (который включает Ni, Co, Cu, Sn на Al_2O_3 и получен в соответствии с WPO 2011/067199, пример 5). Затем активировали катализатор путем подачи 10 н.л/ч. H_2 при 260 °C и обычном давлении.

Смесь морфолина и 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанола (молярное отношение 2:1) пропускали над катализатором при температуре 170 - 195 °C и давлении 70 бар вместе с водородом (10 н.л/ч.). Среднечасовая скорость подачи 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанола составляла 0,2 кг/(л·ч.). Продукт реакции анализировали путем газовой хроматографии (колонка: 30 м Rtx-5 Amine

производства Restek, внутренний диаметр: 0,32 м, d_f : 1,5 мкм, температурная программа: 60 °С - 280 °С, пошагово, 4 °С/мин). Следующие аналитические значения приведены в процентной площади ГХ.

ГХ-анализ показал, что степень конверсии составила 73-98% от используемого количества 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанола, и трет-бутиламиноэтоксиэтилморфолин (ТВАЕЕМ) был получен с селективностью 17-21%. Неочищенный продукт очистили путем дистилляции. После удаления избыточного морфолина при 80 °С и 1 мбар был выделен целевой продукт при температуре дистилляции 64 °С при 1 мбар, с чистотой > 97%.

Контрольный пример получения 2: Получение трет-бутиламиноэтилморфолина

В стеклянный реактор с масляным нагревом длиной 0,9 м и внутренним диаметром 28 мм загрузили 250 мл сетчатых колец V2A (диаметр 5 мм), сверху поместили 200 мл медного катализатора (алюмооксидный носитель) и, наконец, 550 мл сетчатых колец V2A (диаметр 5 мм).

Затем осуществляли активацию катализатора следующим образом: В течение 2 ч. при температуре 160 °С газовую смесь, состоящую из H_2 (5 об.%) и N_2 (95 об.%) пропускали над катализатором при расходе 100 л/ч. Затем, в течение еще 2 ч. поддерживали температуру катализатора 180 °С. Затем, в течение 1 ч. газовую смесь, состоящую из H_2 (10 об.%) и N_2 (90 об.%), пропускали над катализатором при температуре 200 °С, затем в течение 30 мин. газовую смесь, состоящую из H_2 (30 об.%) и N_2 (70 об.%), – при температуре 200 °С, и наконец, H_2 в течение 1 ч. при температуре 200 °С.

Температура масляной ванны составляла 180 - 200 °С. При расходе 65 - 130 г/ч. смесь трет-бутиламина (ТВА) и N-(2-гидроксиэтил)-морфолина (молярное отношение 4:1) пропускали над катализатором при температуре 200 °С вместе с водородом (80 л/ч.). Продукт реакции сконденсировали с помощью змеевикового охладителя с кожухом и анализировали путем газовой хроматографии (колонка: 30 м, DB1 производства Agilent, внутренний диаметр: 0,25 мм, d_f : 1,0 мкм, температурная программа: 80 °С – 280 °С, пошагово, 10 °С/мин). Следующие аналитические значения приведены в процентной площади ГХ.

ГХ-анализ показал, что степень конверсии составила 80% от используемого количества N-(2-гидроксиэтил)-морфолина, 2-метил-N-(2-морфолиноэтил)-пропан-2-амин был получен с селективностью 90%. Неочищенный продукт очистили путем дистилляции. После удаления избыточного трет-бутиламина при нормальном давлении был выделен целевой продукт при придонной температуре 115 °С и температуре дистилляции 104 °С при 10 мбар, с чистотой > 99,7%.

Пример 1 – Исследование селективности

При исследовании селективности использовали следующие экспериментальные и аналитические методы. Технологическая абсорбционная установка (ТАУ) представляет собой систему с полунепрерывным функционированием, включающую водный насытитель, перемешиваемый автоклав, в который может подаваться газ в режиме восходящего потока и конденсатор. Автоклав снабжен манометром и термопарой типа J. В верхней части автоклава размещен разрывной предохранительный диск. Для подачи тепла в автоклав используют нагреватель с керамоволокном большой мощности. Расход газового потока регулируют с помощью регуляторов массового расхода, а температура конденсатора поддерживается с помощью охладителя.

Для контроля работы ТАУ и для получения экспериментальных данных (температура, давление, скорость перемешивающего устройства, рН, расход потока газа и состав отходящего газа) использовалась специально созданная программа LabVIEW.

В ходе описанных ниже опытов тестовая смесь кислотных газов пропусклась через автоклав, куда раньше был загружен раствор амина. Смесь кислотного газа подавалась в нижнюю часть реактора, в обход водного насытителя. Газы, покидающие автоклав, пропусклись через конденсатор (в котором поддерживали температуру 10 °С) для того, чтобы удалить захваченную жидкость. Отводимый поток отходящего газа, покидающий конденсатор, подавался в газовый микрохроматограф (Inficon) для анализа, в то время как основной газовый поток проходил через скруббер. После прорыва для промывки системы использовался азот.

Состав отходящего газа определялся с использованием специально изготовленного газового микрохроматографа. Газовый микрохроматограф представляет собой анализатор газа нефтепереработки, он включает четыре колонны (молекулярное сито, PLOT U, OV-1, PLOT Q) и четыре детектора теплопроводности. Отводимый поток отходящего газа подавался в газовый микрохроматограф приблизительно каждые 2 мин. Для переноса образца в газовый микрохроматограф использовался внутренний вакуумный насос малого размера. Номинальная производительность насоса составляла ~20 мл/мин. для обеспечения 10-кратного объема промывки линии между образцом и газовым микрохроматографом. Фактический объем газа, который подавался в газовый микрохроматограф, составлял ~1 μ л. Колонка PLOT U использовалась для сепарации и идентификации H_2S и CO_2 , а микродетектор теплопроводности использовался для количественного определения H_2S и CO_2 .

В Примере 1 проводили исследование водных растворов при концентрации 36 мас.% амина. Для Примера 1 использовались следующие условия испытаний: состав исходного газового потока: 10 моль% CO_2 , 1 моль% H_2S , остаток — N_2 ; расход газового потока: 154 куб. см/мин.; температура: 40,8 °C, давление: 1 бар; объем: 15 мл; скорость перемешивания: 200 об./мин.

На Фиг. 2 приведена кривая изменения селективности по отношению к H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе различных водных растворов аминов. На Фиг. 3 приведена кривая изменения поглощения CO_2 и H_2S в функциональной зависимости от продолжительности обработки водными растворами амина.

Из данных, представленных на графиках на Фиг. 2 и 3, очевидны следующие выводы. Способность ТВАЕЕМ к селективному удалению H_2S выше чем у MDEA, ТВАЕЕ и МЗЕТВ. Более высокая селективность по отношению к H_2S , полученная с использованием ТВАЕЕМ, обусловлена более высокой абсорбцией по отношению к H_2S по сравнению с другими стерически затрудненными аминами, ТВАЕЕ и МЗЕТВ. МЗЕТВ и ТВАЕЕМ имеют аналогичный захват CO_2 .

Пример 2

В этом примере проводили исследование водных растворов при молярной концентрации 2,17 М амина. Для Примера 2 использовали следующие условия испытаний: состав исходного газового потока: 10 моль% CO_2 , 1 моль% H_2S , остаток – N_2 ; расход газового потока: 154 куб. см/мин.; температура: 40,8 °С, давление: 1 бар; объем: 15 мл; скорость перемешивания: 200 об./мин.

На Фиг. 4 приведена кривая изменения селективности по отношению к H_2S по сравнению с CO_2 в функциональной зависимости от содержания в кислотном газе различных водных растворов аминов. На Фиг. 5 приведена кривая изменения поглощения CO_2 и H_2S в функциональной зависимости от продолжительности обработки водными растворами амина.

Из данных, представленных на графиках на Фиг. 4 и 5, очевидны следующие выводы. Использование ТВАЕЕМ обеспечивает еще более высокую селективность по отношению к H_2S по сравнению с ТВАЕЕ, МДЕА и МЗЕТВ, до 0,34 моль/моль амина. Аналогично, селективность и эффективность МЗЕТВ снижаются при увеличении содержания, когда используют более концентрированный раствор: 2,17М против 1,50М.

Пример 3 – Относительная летучесть

Летучесть МЗЕТВ, ТВАЕЕМ и ТВАЕЕ измеряли для водных растворов (30 мас.%).

К стеклянному цилиндру с термостатированным кожухом прикрепляли стеклянный конденсатор, функционирование которого осуществлялось при 5 °С. Осуществляли термостатирование стеклянного цилиндра до 50 °С, в каждом случае вводили 200 мл абсорбента. В течение эксперимента продолжительностью 8 ч. 30 н.л/ч. N_2 пропускали через абсорбент при обычном давлении. Затем осуществляли сепарацию конденсата, полученного в стеклянном конденсаторе, и анализ его состава путем ГХ и титрованием по методу Карла Фишера.

Результаты представлены в следующей таблице:

Раствор:	Количество конденсата [г]	Вода [г/100 г]	Амин [г/100 г]
30% МЗЕТВ*	30,1	99,2	0,7
30% ТВАЕЕ*	30	99,3	0,7
30% МДЕА*	27,1	99,4	0,7
30% ТВАЕЕМ	30,5	99,6	0,2

*сравнительный пример

Из приведенных выше данных очевидно, что летучесть ТВАЕЕМ значительно ниже по сравнению с ТВАЕЕ и МЗЕТВ.

Пример 4 – Испытания на вспенивание

Испытания на вспенивание проводят при температуре 25 °С. 150 мл водного раствора амина (30 мас.%) вылили в стеклянный цилиндр с делениями объемом 500 мл. Затем в раствор вставили сферический диффузорный камень с определенным размером пор. Через диффузорный камень в раствор пропускали постоянный поток азота (60 н.л/ч.) с барботированием. По прошествии 5 мин. диффузорный камень достали из цилиндра. Регистрировали общее время до начала гашения (разрушения) пены. Проводили три параллельных испытания, полученные значения времени начала разрушения пены приведены в Таблице ниже.

	ТВАЕЕ	ТВАЕЕМ	ТВАЕМ
начало разрушения [сек.]	32	23	23

Растворы с временем начала разрушения пены менее 30 сек. могут рассматриваться как растворы с низкой склонностью к пенообразованию. Растворы с временем начала разрушения пены > 30 сек. имеют высокую

склонность к пенообразованию. Очевидно, что ТВАЕЕМ и ТВАЕМ имеют значительно более низкую склонность к пенообразованию по сравнению с контрольным примером.

Пример 5 – Способность к содержанию высокосернистого газа

Способность МЗЕТВ, ТВАЕЕМ, ТВАЕМ, ТВАЕЕ, МДЕА и Bis-МОЕ к удержанию кислотных газов измерялась для водных растворов (30 мас.%).

К стеклянному цилиндру с термостатированным кожухом прикрепляли стеклянный конденсатор, функционирование которого осуществлялось при 5 °С. Этим обеспечивалось искажение результатов испытаний вследствие испарения абсорбента. Изначально в стеклянный цилиндр помещали приблизительно 100 мл не содержащего кислотных газов абсорбента (водный раствор амина, 30 мас.%). Для определения абсорбционной способности 8 н.л/ч. CO₂ или H₂S при 40 °С пропускали через абсорбционную жидкость через входной фильтр в течение приблизительно 4 ч. Затем определяли содержание CO₂ или H₂S следующим образом:

Определение H₂S осуществляли путем титрования с использованием раствора нитрата серебра. Для этой цели анализируемый образец отмерили в водный раствор вместе с приблизительно 2 мас.% ацетата натрия и приблизительно 3 мас.% аммиака. Затем определяли содержание H₂S путем потенциометрического титрования с использованием нитрата серебра. В критической точке H₂S полностью связан в виде Ag₂S. Содержание CO₂ определяли как содержание общего неорганического углерода (анализатор TOC-V Series Shimadzu).

Десорбцию раствора, содержащего большое количество кислотных газов, осуществляли путем нагрева в устройстве с аналогичной конструкцией до 80 °С. После подачи раствора, содержащего большое количество кислотных газов, его десорбцию осуществляли с помощью потока N₂ (8 н.л/ч.). По прошествии 60 мин. производили отбор пробы, определение содержания CO₂ или H₂S в абсорбенте производили в соответствии с описанием выше.

Разница между содержанием в конце исследования содержания и содержанием в конце исследования очистки дает соответствующую способность к образованию циклических соединений.

Результаты исследований приведены в Таблице ниже.

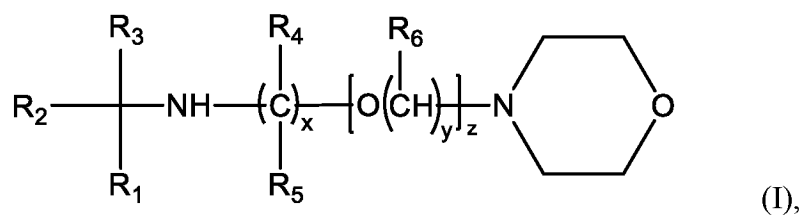
№ опыта	Абсорбент	Содержание CO ₂ после попадания кислотных газов (мольCO ₂ /мольамин)	Содержание CO ₂ после десорбции (мольCO ₂ /мольамин)	Способность к образованию циклических соединений (мольCO ₂ /мольамин)
1	30 мас.% MDEA	0.77	0.05	0.72
2	30 мас.% TBAEE	0.97	0.24	0.73
3	30 мас.% MЗЕТВ	0.97	0.17	0.80
4	30 мас.% TBAEEM	1.04	0.01	1.03
5	30 мас.% TBAEM	0.93	0.03	0.90
6	30 мас.% Bis-MOE	0.25	0.02	0.23

№ опыта	Абсорбент	Содержание H ₂ S после попадания кислотных газов (мольH ₂ S /мольамин)	Содержание H ₂ S после десорбции (мольH ₂ S /мольамин)	Способность к образованию циклических соединений (мольH ₂ S /мольамин)
7	30 мас.% TBAEEM	1.04	0.03	1.01
8	30 мас.% Bis-MOE	0.26	0.01	0.25

Очевидно, что TBAEEM имеет более высокую способность к образованию циклических соединений в отношении CO₂ по сравнению с контрольными аминами MDEA, TBAEE, TBAEM, MЗЕТВ и Bis-MOE. Кроме того, видно, что TBAEEM имеет более высокую способность к образованию циклических соединений в отношении H₂S по сравнению с Bis-MOE.

Формула изобретения

1. Способ удаления кислотных газов из потока текучей среды, **отличающийся тем**, что поток текучей среды контактирует с абсорбентом, содержащим раствор соединения общей формулы (I),



где R_1 и R_2 независимо представляют собой C_1 - C_4 -алкил; R_3 выбран из водорода и C_1 - C_4 -алкила, R_4 , R_5 и R_6 независимо выбраны из водорода и C_1 - C_4 -алкила; x и y означают целые числа от 2 до 4, а z означает целое число от 1 до 3,

с получением обработанного потока текучей среды и нагруженного абсорбента.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что соединение общей формулы (I) выбирают из N-[2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этил]-морфолина и N-[2-(3-трет-бутиламинопропокси)этил]-морфолина.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что абсорбент представляет собой водный раствор.

4. Способ по п. 3, **отличающийся тем**, что абсорбент содержит кислоту.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что абсорбент содержит органический растворитель.

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что органический растворитель выбирают из C_4 - C_{10} спиртов, кетонов, сложных эфиров, лактонов, амидов, лактамов, сульфонов, сульфоксидов, гликолей, полиалкиленгликолей, ди- или моно(C_1 - C_4 -алкиловый эфир) гликолей, ди- или моно(C_1 - C_4 -алкиловый эфир)полиалкиленгликолей, цикломочевин, тиоалканолов и их смесей.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что органический растворитель выбирают из сульфонов, гликолей и полиалкиленгликолей.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что абсорбент содержит третичный амин или сильно стерически затрудненный амин, отличный от соединения общей формулы (I).

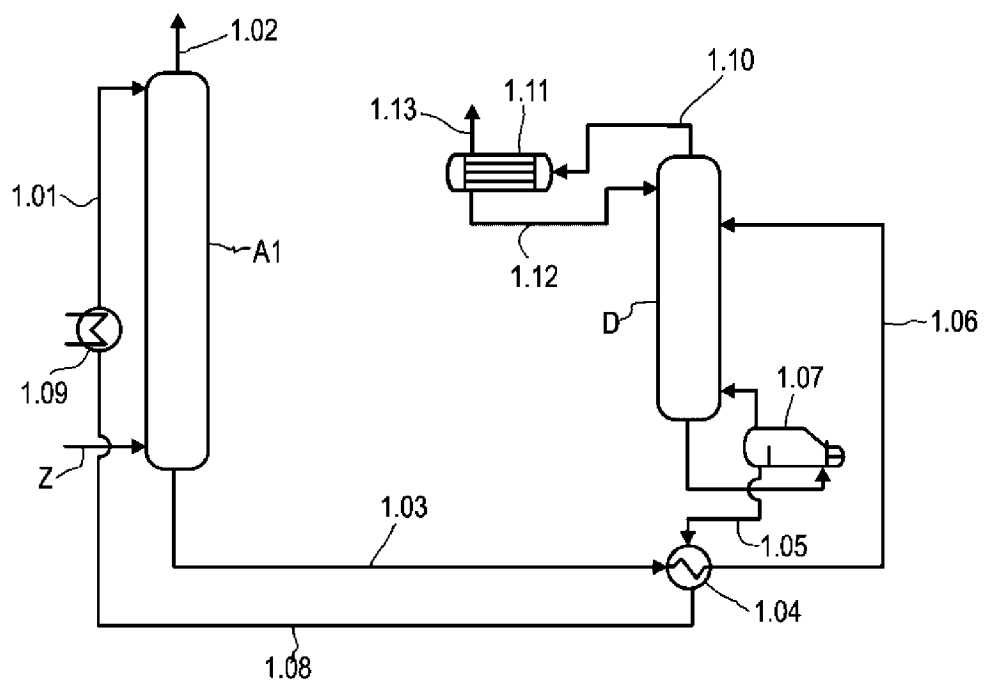
9. Способ по п. 8, **отличающийся тем**, что третичным амином является метилдиэтаноламин, а сильно стерически затрудненным амином является трет-бутиламин этоксиэтанол.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9 для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что осуществляют регенерацию нагруженного абсорбента с помощью, по меньшей мере, одного из следующих действий: нагрев, декомпрессия и десорбция с помощью инертной жидкости.

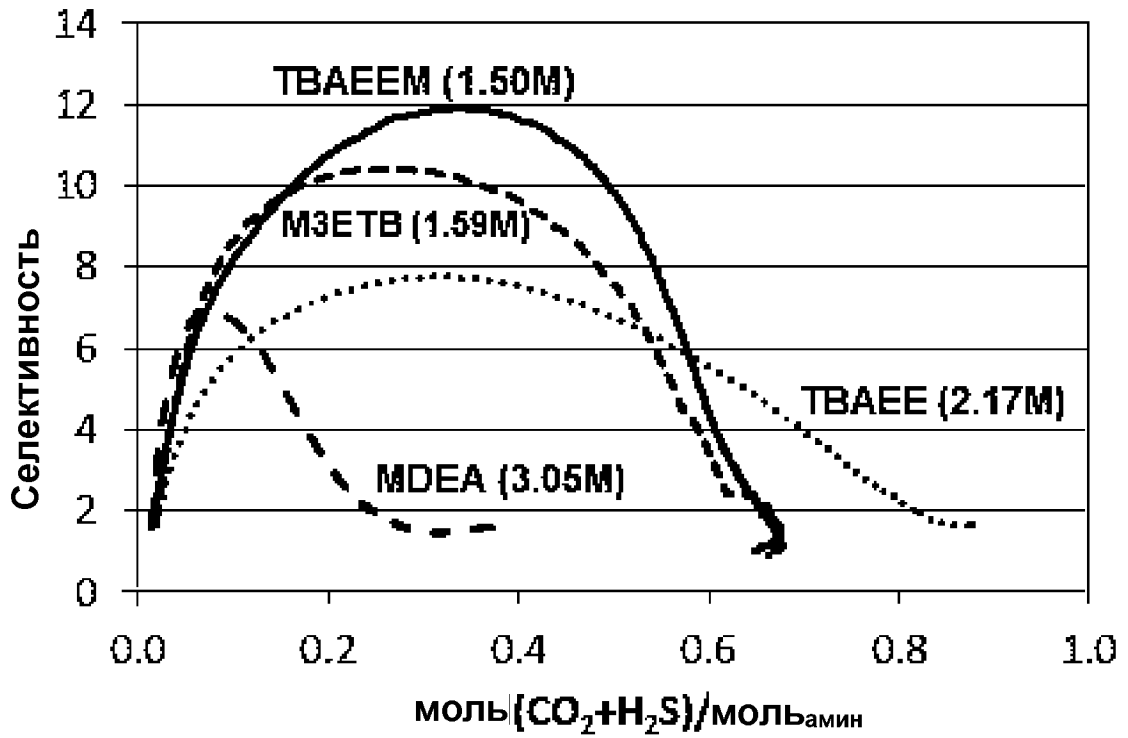
12. Применение абсорбента в соответствии с определением по любому из пп. 1 - 9 для удаления кислотных газов из потока текучей среды.

13. Применение по п. 12 для селективного удаления сульфида водорода из потока текучей среды, содержащего диоксид углерода и сульфид водорода.

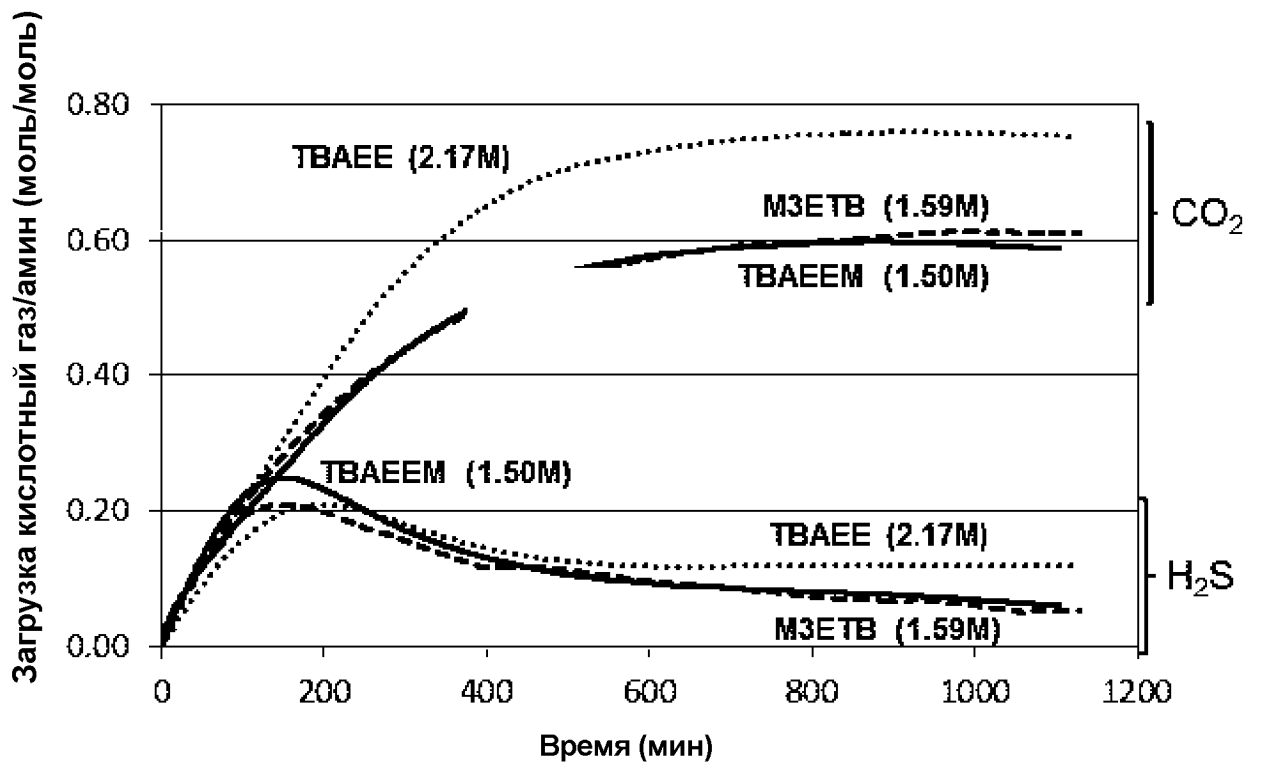


Фиг. 1

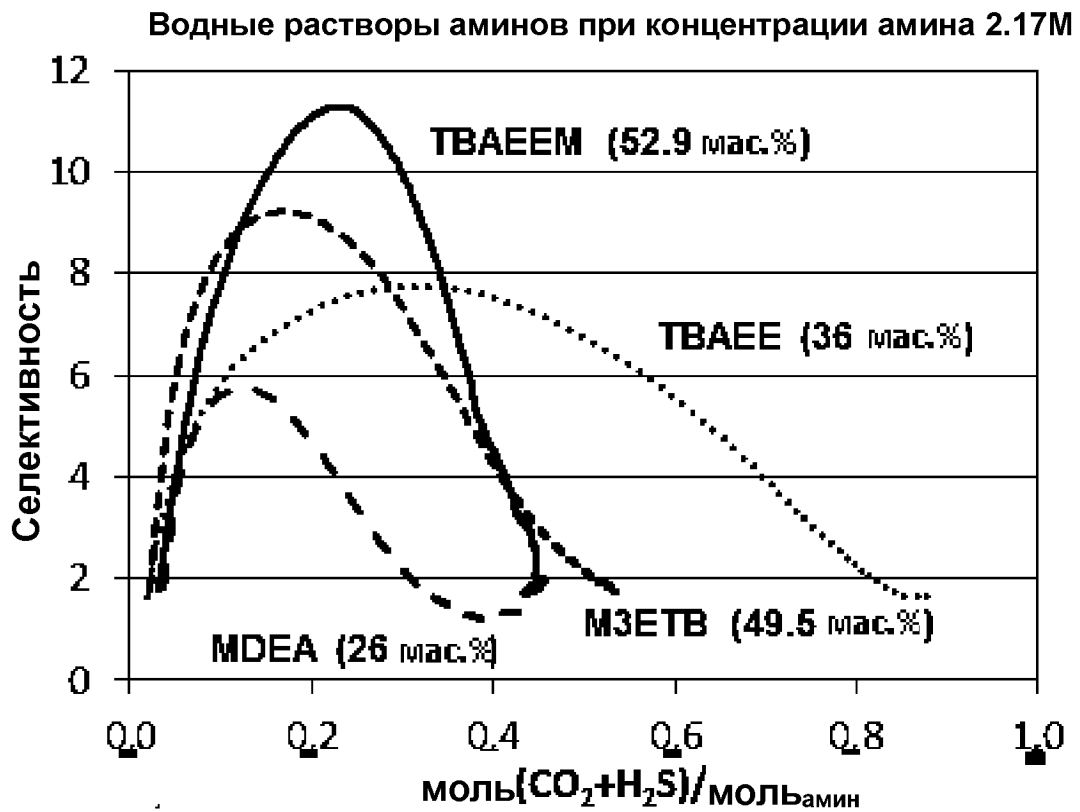
Водные растворы аминов при концентрации амина 36 мас.%.
 ТВАЕЕМ (1.50М)
 МЗЕТВ (1.59М)
 ТВАЕЕ (2.17М)
 МДЕА (3.05М)



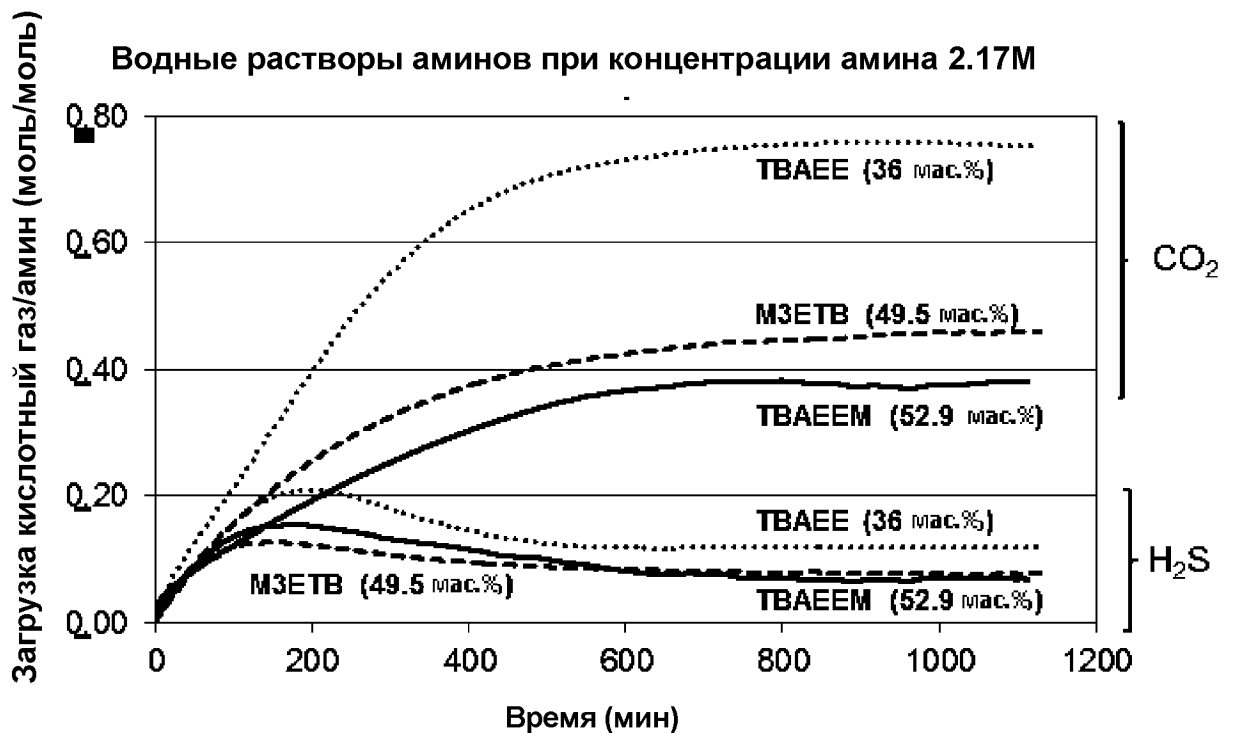
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5