



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808110.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1136031C

[22] 申请日 1999.6.23 [21] 申请号 99808110.8

[30] 优先权

[32] 1998.6.29 [33] DE [31] 19828977.4

[86] 国际申请 PCT/EP99/04366 1999.6.23

[87] 国际公布 WO00/00271 德 2000.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.29

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 C·格罗斯曼 K-H·汉泽尔

D·科拉萨 N·阿斯普里昂

审查员 付明星

[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

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 7 页

[54] 发明名称 从气体中除去酸性气体组分的方法

[57] 摘要

一种从气体中除去选自 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub> 和硫醇的酸性气体组分的方法，其中，在吸收步骤中，将富含酸性气体组分的未处理气体与吸收介质接触，得到贫含酸性气体组分的净化气体和富含酸性气体组分的吸收介质，所用的吸收介质为含有以下组分的混合物 a) 0.1 - 50% (重量) 一种或多种单环或双环含氮杂环化合物作为组分 A，它们为未取代的和/或在碳上被 OH、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 烷基和/或 C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 羟烷基单取代的或多取代的，以及每一环有 5 - 14 个环上原子和 1 或 2 个杂环键取的氮原子， b) 1 - 60% (重量) 一元醇或多元醇作为组分 B， c) 0 - 60% (重量) 脂族链烷醇胺作为组分 C， d) 0 - 98.9% (重量) 水作为组分 D， e) 0 - 35% (重量) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为组分 E，其中组分 A、B、C、D 和 E 的和为 100% (重量)。

1. 一种从气体中除去选自  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$  和硫醇的酸性气体组分的方法，其中在一个吸收步骤中，使富含酸性气体组分的未处理气体与吸收介质接触，得到贫含酸性气体组分的净化气体和富含酸性气体组分的吸收介质，所述方法包括，使用含有以下组分的混合物作为吸收介质

a) 5-30% (重量) 一种或多种单环或双环的含氮杂环化合物作为组分 A，它们是未取代的和/或在碳上被  $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基和/或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  羟烷基单取代的或多取代的，每个环有 5-14 个环上原子和 2 个杂环键联的氮原子，

b) 2-45% (重量) 不含氨基的多元醇作为组分 B，

c) 0-60% (重量) 脂族链烷醇胺作为组分 C，

d) 30-70% (重量) 水作为组分 D，

e) 0-35% (重量)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作为组分 E，其中组分 A、B、C、D 和 E 的和为 100% (重量)。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中吸收介质含有哌嗪作为组分 A，它是未取代的和/或在碳上被  $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷基和/或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  羟烷基单取代的或多取代的。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中吸收介质含有未取代的哌嗪作为组分 A。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中多元醇为丙三醇、1, 3-丙二醇、新戊二醇或三羟甲基丙烷。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中吸收介质由组分 A、B 和 D 组成。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中吸收介质由 15-30% (重量) 哌嗪，3-35% (重量) 丙三醇、新戊二醇或三羟甲基丙烷，和 35-72% (重量) 水组成。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中吸收介质由组分 A、B、C 和 D 组成。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中吸收介质由 8-20% (重量) 哌嗪，

3-35% (重量) 丙三醇, 20-50% (重量) 甲基二乙醇胺和 30-69% (重量) 水组成。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中吸收步骤按多个顺序子步骤进行, 在每一情况下, 在每一子步骤中, 含有酸性气体组分的未处理气体与吸收介质的部分物流接触。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中进行这样的再生步骤, 其中从富含酸性气体组分的吸收介质中释放出酸性气体组分, 得到再生过的吸收介质。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中然后将再生过的吸收介质循环到吸收步骤。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中在再生步骤中进行汽提。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其中再生步骤按多个按顺序的子步骤进行, 按顺序的子步骤之后得到的吸收介质有不断降低的酸性气体组分负载量。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中吸收步骤按多个按顺序的子步骤进行, 包括酸性气体组分的未处理气体与吸收介质的部分物流在每个子吸收步骤中接触, 且该用于吸收步骤的顺序子步骤的部分物流在再生步骤的顺序子步骤以后获得, 该部分物流有不断下降的酸性气体组分负载量。

15. 一种吸收介质, 它含有

a) 5-30% (重量) 一种或多种单环或双环的含氮杂环化合物作为组分 A, 它们为未取代的和/或在碳原子上被 OH、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 羟烷基单取代的或多取代的, 以及每一环有 5-14 个环上原子和 2 个杂环键联的氮原子,

b) 2-45% (重量) 不含氨基的多元醇作为组分 B,

c) 0-60% (重量) 脂族链烷醇胺作为组分 C,

d) 30-70% (重量) 水作为组分 D,

e) 0-35% (重量) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为组分 E,

其中组分 A、B、C、D 和 E 的和为 100% (重量)。

16. 权利要求 15 的吸收介质在从气体中除去酸性气体组分的用途。

## 从气体中除去酸性气体组分的方法

本发明涉及一种使用吸收介质从气体中除去酸性气体组分例如  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的方法，涉及吸收介质本身以及涉及它的应用。

用有机溶剂的含水混合物或非水混合物作为吸收介质、从含有酸性气体组分例如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{COS}$  的气体中除去这些不希望有的组分是已知的。在这一操作中，使用物理溶剂和化学溶剂。已知的物理溶剂例如是环丁砜、N-甲基吡咯烷酮和 N-烷基化的哌啶酮。在化学溶剂中，已证明特别适合工业应用的是伯、仲和叔脂族胺或链烷醇胺的水溶液，例如单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、单甲基乙醇胺 (MMEA)、二乙基乙醇胺 (DEEA)、三乙醇胺 (TEA)、二异丙醇胺 (DIPA) 和甲基二乙醇胺 (MDEA)。胺类作为碱在水存在下与  $\text{CO}_2$  形成相应的碳酸铵或碳酸氢铵，而与  $\text{H}_2\text{S}$  形成相应的硫化铵或硫化氢铵。此外，伯胺和仲胺可与  $\text{CO}_2$  形成氨基甲酸酯。

为了提高溶剂混合物对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{COS}$  的吸收速率，将所述的脂族胺和链烷醇胺与某些饱和的含氮杂环化合物例如哌嗪或吗啉一起使用。DE-A 2551717 公开了一种通过用含有哌嗪和脂族链烷醇胺水溶液的吸收介质洗涤从气体中除去  $\text{CO}_2$  和/或  $\text{H}_2\text{S}$  (如果需要还有  $\text{COS}$ ) 的方法。根据该专利的资料，哌嗪作为吸收的加速剂。所以，根据其公开内容，优选使用催化数量的哌嗪在含有已知的物理溶剂或化学溶剂本身或其混合物的水溶液中用作吸收加速剂。所述的专利还公开了哌嗪在与物理溶剂例如甲醇、N-甲基吡咯烷酮和聚乙二醇二甲醚的混合物中的应用，在这种情况下，由于哌嗪生成氨基甲酸酯，所以只可使用很稀的水溶液。所以，哌嗪优选用于含化学溶剂、优选含脂族叔醇胺的水溶液中。

已知的溶剂混合物有这样的缺点，在这些混合物中哌嗪主要影响  $\text{CO}_2$  的吸收速率，但哌嗪在脂族链烷醇胺例如 MDEA 的水溶液中的溶解

性受限制。

本发明的一个目的是提供一种从气体中除去酸性气体组分的液体吸收介质，该吸收介质除了高吸收速率外还有高的酸性气体组分吸收容量。

我们已发现，这一目的可通过这样一种从气体中除去选自  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$  和硫醇的酸性气体组分的方法来实现，在这一方法中，在吸收步骤中，将富含酸性气体组分的未处理气体与吸收介质接触，其结果得到贫酸性气体组分的净化气体和富含酸性气体组分的吸收介质，该法包括使用含有以下组分的混合物作为吸收介质：

- a) 0.1—50%(重量)一种或多种单环或双环的含氮杂环化合物，它们是未取代的和/或在碳上被  $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$  烷基和/或  $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$  羟烷基单取代的或多取代的，以及它们的每一个环有 5—14 个环上原子和 1 或 2 个杂环键联氮原子，作为组分 A，
- b) 1—60%(重量)一元和/或多元醇，作为组分 B，
- c) 0—60%(重量)脂族链烷醇胺，作为组分 C，
- d) 0—98.9%(重量)水，作为组分 D，
- e) 0—35%(重量) $\text{K}_2\text{CO}_3$ ，作为组分 E，在这里组 A、B、C、D 和 E 的总和为 100%(重量)。

我们已发现，此外这一目的可通过上述规定组成的液体吸收介质来实现。

含有酸性气体组分的气体例如为天然气、合成气、焦炉气、煤气化气以及生产环氧乙烷的循环气。这些气体除一种或多种所述的酸性气体组分外还含有其他惰性气体组分，这些气体组分不被液体吸收介质有明显程度地吸收。其例子为高挥发性的烃类、优选  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  烃类、特别优选甲烷，此外还有氮气和氢气。本发明的方法特别适用于通过除去酸性气体组分来净化这些气体。要净化的气体可含有  $\text{CO}_2$ 、优选数量直到 75%(体积)以及可含有  $\text{H}_2\text{S}$ 、优选数量直到 50%(体积)。此外，要净化的气体还可含有  $\text{COS}$ 、优选其数量直到 5%(体积)， $\text{CS}_2$ 、优选其数量直到 1%(体积)以及硫醇、优选烷基硫醇、特别是甲基硫醇、优选

其数量直到 1%(体积)。本发明的方法特别适用于除去  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ 。

本发明的吸收介质含有 0.1—50、优选 5—30、特别优选 8—25%(重量)一种或多种单环或双环的含氮杂环化合物作为组分 A, 所述杂环化合物为未取代的和/或碳上被 OH、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$  烷基和/或  $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$  羟烷基单取代的或多取代的以及每一环有 5—14 个环上原子和 1 或 2 个杂环键联的氮原子。双环杂环化合物为那些有两个稠合的环或通过单键键联的两个环的杂环化合物。它们优选通过碳原子键联。环可有另外的杂原子, 例如氧或硫。其例子为吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、哌啶、哌嗪、六氢嘧啶、氮杂烷(azepan)、二氮杂烷(diazepan)、八氢吲哚、八氢苯并咪唑、八氢嘌呤、十氢喹啉、十氢异喹啉、十氢喹唑啉、十氢喹啶、十氢蝶啶、2-[2-吡咯烷基]吡咯烷、2-[2-咪唑烷基]咪唑烷、3-[3-吡咯烷基]吡咯烷、2-[3-吡咯烷]哌嗪、3-[3-哌啶基]哌啶、3-[2-哌嗪基]哌啶和 2-[2-哌嗪基]哌嗪。所述的杂环化物可被 OH、甲基、乙基、丙基、羟甲基、羟乙基和羟丙基单取代和多取代。

优选的是, 本发明的吸收介质含有未取代的哌嗪和/或一种或多种在碳上被 OH、 $\text{C}_1$ — $\text{C}_2$  烷基和/或  $\text{C}_1$ — $\text{C}_3$  羟烷基单取代的或多取代的哌嗪作为组分 A。特别优选的是, 本发明的吸收介质含有未取代的哌嗪作为组分 A。

液体吸收介质含有 1—60、优选 2—45、特别优选 3—35%(重量)一元醇或多元醇作为组分 B。对于本发明来说, 一元醇或多元醇仅为那些除一个或多个醇羟基外没有氨基的醇。因此链烷醇胺不作为一元醇或多元醇。适合的一元醇例如为  $\text{C}_1$ — $\text{C}_5$  链烷醇, 例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇、优选甲醇。甲醇特别适用于低温法(在低至  $-70^\circ\text{C}$  下吸收)。适合的多元醇例如为  $\text{C}_2$ — $\text{C}_8$  链烷二醇、 $\text{C}_3$ — $\text{C}_{10}$  链烷三醇、 $\text{C}_4$ — $\text{C}_{12}$  链烷四醇、 $\text{C}_5$ — $\text{C}_{16}$  链烷五醇、 $\text{C}_6$ — $\text{C}_{20}$  链烷六醇, 例如乙二醇、丙二醇、丙三醇、丁二醇、丁三醇、戊二醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、季戊四醇以及多元醇的低聚醚, 例如二乙二醇和三乙二醇、优选二乙二醇或二丙二醇, 此外还有糖醇。

优选的多元醇的沸点大于  $180^\circ\text{C}$ 。优选的多元醇为乙二醇、丙二

醇、1, 3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、1, 2, 4-丁三醇、2, 5-二甲基-2, 5-己二醇、1, 4-丁二醇、2, 3-丁二醇、1, 2-戊二醇和1, 5-戊二醇。

通常在一元醇和多元醇中, 优选多元醇, 特别优选丙三醇、1, 3-丙二醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷。特别优选丙三醇。

液体吸收介质含有0—60%(重量)脂族链烷醇胺作为组分C。适合的脂族链烷醇胺例如为那些通常用作酸性气体组分的化学溶剂的脂族链烷醇胺, 例如二异丙醇胺(DIPA)、单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、单甲基乙醇胺(MMEA)、二乙基乙醇胺(DEEA)、氨基二乙醇(ADG)和3-二乙基氨基-1, 2-丙二醇(DEAPD)。优选MDEA。

作为组分D, 液体吸收介质含有0—98.9%(重量)、优选30—70%(重量)水。

此外, 作为另一化学吸收介质,  $K_2CO_3$ 可作为组分E存在, 其数量直到35%(重量)。

液体吸收介质还可含有其他常规组分, 例如消泡剂、腐蚀抑制剂和絮凝助剂, 优选其数量为0—5、特别优选0—1%(重量)。

在一实施方案中, 本发明的吸收介质含有组分A、B和D, 而不含组分C和E。在这种情况下, 液体吸收介质优选只由组分A、B和D组成。

在这一实施方案的特别优选的变通方案中, 液体吸收介质由15—30%(重量)哌嗪、3—35%(重量)丙三醇、1, 3-丙二醇、新戊二醇或三羟甲基丙烷和35—72%(重量)水组成。

在另一实施方案中, 本发明的液体吸收介质含有组分A、B、C和D, 而不含组分E。在这一实施方案的特别优选变通方案中, 液体吸收介质由8—20%(重量)哌嗪、3—35%(重量)丙三醇、20—50%(重量)MDEA和30—69%(重量)水组成。

本发明的吸收介质比现有技术已知的吸收介质有许多优点。

当用组分A代替组分C时, 本发明的吸收介质对 $CO_2$ 有明显更高的

负载容量(平衡负载量)。负载容量为该吸收介质对所述的酸性气体组分(这里为  $\text{CO}_2$ )的吸收容量。当本发明的吸收介质含有更多组分 A 而不是组分 C 时,吸收容量就越大。在可比的总胺含量下,本发明的吸收介质对  $\text{H}_2\text{S}$  的负载容量也明显高于现有技术的吸收介质。

除了脂族链烷醇胺对组分 A 的增溶作用外,还存在一元醇或多元醇(组分 B)的增溶作用。已经发现,在一元醇或多元醇存在下组分 A 在本发明的吸收介质中的溶解性通常比在脂族胺存在下、在不使用所述的醇的条件下组分 A 在现有技术的吸收介质中的溶解性明显更高。因此,本发明的吸收介质可含有高浓度的组分 A,它对  $\text{CO}_2$  和/或  $\text{H}_2\text{S}$  有高负载容量。此外,组分 A 的氨基甲酸酯在本发明的吸收介质中的溶解性明显高于在含有组分 C 和水但不含组分 B 作为另外组分的体系中的溶解性。这样就避免由于在高  $\text{CO}_2$  浓度下氨基甲酸酯的沉淀引起的问题。

此外,本发明的液体吸收介质具有明显更高的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速度。在恒定的总胺摩尔含量下,在本发明的液体吸收介质中存在越多的组分 A 和越少的组分 C,  $\text{CO}_2$  的吸收速率越高。在本发明的吸收介质中,可达到特别高的组分 A 含量。例如,在丙三醇/水的混合物中含有哌嗪的吸收介质中,  $\text{CO}_2$  的吸收速率比在相同总胺摩尔含量下,含有 MDEA 而不是哌嗪的吸收介质要高直到 90 倍。在可比的总胺含量下,本发明的吸收介质对  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速率也明显高于现有技术的吸收介质。

此外,本发明的液体吸收介质还有这样的优点,  $\text{CO}_2$  的吸收速率随组分 A 的含量基本上成直线增加,但对于一定的组分 A 的含量,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速率可有一清楚的最大值。当达到这一最大值时,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速率可超过  $\text{CO}_2$  的吸收速率,但对于较低和较高的哌嗪含量,  $\text{H}_2\text{S}$  的吸收速率可低于  $\text{CO}_2$  的吸收速率。因此,通过选择组分 A 的含量,有可能影响本发明的吸收介质对吸收  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  的选择性。

另一些优点是本发明的吸收介质生成泡沫的倾向低、腐蚀性低、哌嗪和水的挥发性低、凝固点和浊点低。



在一吸收步骤中，在吸收塔中将富含酸性气体组分的未处理气体与本发明的吸收介质接触，其结果酸性气体组分至少部分被洗涤出来。富含酸性气体组分的未处理气体例如为上述可含有一种或多种在所述范围的酸性气体组分的气体。用于常规气体洗涤过程的洗涤设备优先用作吸收塔。适合的洗涤设备例如为散堆填料塔、规整填料塔、板式塔、径流洗涤塔、喷淋洗涤塔、文丘里管洗涤塔和旋转喷淋洗涤塔，优选规整填料塔、散堆填料塔和板式塔，特别优选规整填料塔和散堆填料塔。

在吸收步骤中，吸收介质的温度通常为 40—100℃，当使用塔时，例如塔顶为 40—70℃，而塔底为 50—100℃。吸收步骤中，总压通常为 1—120 巴、优选 10—100 巴。CO<sub>2</sub> 分压和 H<sub>2</sub>S 分压与气体混合物的组成有关，但优选 CO<sub>2</sub> 的分压直到 30 巴，而 H<sub>2</sub>S 分压直到 20 巴。得到贫酸性气体组分即上述组分的净化气体和富含酸性气体组分的吸收介质。

在本发明方法的优选实施方案中，吸收步骤按多个顺序的子步骤完成，在每一情况下在每一子步骤中，含有酸性气体组分的未处理气体与吸收介质的分物流接触。这一点例如可按这样一方式实现：将吸收介质的部分物流在吸收塔的不同点送入，送入吸收介质的温度优选按顺序子步骤从塔底到塔顶不断下降。

在一再生步骤中，酸性气体组分可从富含酸性气体组分的吸收介质中释放出来，得到再生过的吸收介质。在再生步骤中，通常吸收介质的负载量不断下降。然后优选将生成的再生吸收介质循环到吸收步骤。

通常，再生步骤包括富含酸性气体组分的吸收介质从吸收步骤进行时的高压下减压到低压。例如可用节流阀进行减压。除了节流阀外，还可使用膨胀透平，可用膨胀透平来驱动发电机，并生产电力，或可驱动溶剂循环的液体泵。

在再生步骤中，例如可在膨胀塔中释放酸性气体组分，例如在竖直或水平安装的闪蒸容器中或在有内部件的逆流塔中。可将多个膨胀

塔串联，其中在不同的压力下进行再生。例如，可在高压下在预膨胀塔中，所述压力通常比吸收步骤中酸性气体组分的分压高约 1.5 巴，以及在例如 1—2 巴绝对压力的低压下在主膨胀塔中进行再生。

在优选的实施方案中，在再生步骤中进行汽提，从吸收介质中释放另外的酸性气体组分。在装有散堆填料或规整填料的解吸塔进行汽提，在解吸塔中以吸收介质相反的方向送入汽提介质(汽提剂)。优选的是，在汽提过程中，压力为 1—3 巴(绝对压力)，温度为 90—130℃，用热气体或水蒸汽进行汽提，优选用水蒸汽。

由于在本发明的吸收介质中酸性气体组分特别是 CO<sub>2</sub> 更高的吸收速率或解吸速率，所以可使用相当低建筑高度的吸收塔或解吸塔，这是本发明方法的一个优点。由于本发明的吸收介质对酸性气体组分特别是 CO<sub>2</sub> 有更高的负载容量和低的残留负载量，所以使用的吸收介质的循环量可减少。

在一优选的实施方案中，再生步骤在多个顺序的子步骤中进行，在顺序的(按次)子步骤以后得到的吸收介质对酸性气体组分有不断下降的负载量。例如，在膨胀塔中，第一部分酸性气体组分可从富含酸性气体组分的吸收介质中释放出来，然后经汽提使另外的酸性气体组分释放出来，从而使吸收介质基本上再生。再生也可在多个串连的膨胀塔中逐步进行，或在多个膨胀塔和另一汽提塔中进行。当使用多个膨胀塔时，例如预膨胀塔和主膨胀塔，优选惰性气体在第一膨胀塔(预膨胀塔)中释放，而酸性气体组分在随后的塔中释放。

例如，正如在 DE-A 2551717 中公开的，可用纯的膨胀回路(无汽提)进行粗洗涤，富含酸性气体组分的吸收介质通过膨胀透平膨胀，然后在预膨胀塔和主膨胀塔中进行逐步再生。最后提到的本发明方法的变通方案特别适用于要洗涤出的酸性气体组分有高分压的气体，如果对洗涤过的气体(净化气体)的纯度仅有低的要求的话。

在本发明方法的另一优选实施方案中，在吸收步骤的顺序子步骤中使用的吸收介质的部分物流可在再生步骤的顺序子步骤以后得到，以及对酸性气体组分有不断下降的负载量。在这里，这样一种方法是

特别优选的，在这一方法中，含有酸性气体组分的未处理气体顺序与吸收介质的第一部分物流接触，所述的第一部分物流在膨胀塔中部分再生以后以及在汽提上游得到，以及与汽提下游得到的吸收介质的第二部分物流接触。

例如，正如在 DE-A 2551717 中公开的，吸收步骤可在两个子步骤，粗洗涤和细洗涤中进行，以及再生步骤可在膨胀透平、预膨胀塔、主膨胀塔和随后的汽提中通过压力膨胀逐步进行，粗洗涤用的部分物流由主膨胀塔产生，而细洗涤用的吸收介质部分物流由汽提产生。

下面参考在附图中说明的例证性实施方案更详细地描述本发明。在附图中：

图 1 表示本发明方法的一优选实施方案的图示说明；

图 2 表示相对  $\text{CO}_2$  平衡负载量，它们根据本发明相对于对比例得到；

图 3 表示  $\text{CO}_2$  的传质速率，它们根据本发明相对于对比例得到；

图 4 表示  $\text{H}_2\text{S}$  的平衡负载量，它们根据本发明和根据对比例得到；

图 5 表示  $\text{CO}_2$  的吸收性质，它根据本发明和根据对比例得到；

图 6 表示根据本发明得到的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的传质速率；以及

图 7 表示哌嗪的溶解曲线，它们根据本发明和根据对比例得到。

图 1 为本发明方法一优选实施方案的图示说明。通过进料管线 1，使富含酸性气体组分的未反应气体在编号为 3 的吸收塔中与再生过的吸收介质接触，后者通过吸收介质管线 5 送入。在这一操作中，贫酸性气体组分的净化气体通过废气管线 7 产生。通过吸收介质管线 9 和节流阀 11，将富含酸性气体组分的吸收介质送入编号为 13 的解吸塔（膨胀塔或汽提塔），在解吸塔中，通过释放出酸性气体组分使吸收介质再生，酸性气体组分通过废气管线 15 离开解吸塔。然后通过热交换器 19 用泵 17 将再生过的吸收介质送回吸收塔。

图 2 表示以 % 表示的含有溶于 60% (重量) 丙三醇和水的混合物中的哌嗪的吸收介质与含有 5% (重量) 哌嗪、35% (重量) MDEA 和 60% (重量) 水的吸收介质的  $\text{CO}_2$  平衡负载量相比的相对  $\text{CO}_2$  平衡负载量随以 % (重量) 表示的哌嗪含量的变化。为了测量平衡负载，在气体体积流速 10 升/

小时(标准条件下), 在恒温的玻璃烧瓶(250 毫升)中, 在 70℃和 1 巴下用水蒸汽预饱和的 CO<sub>2</sub> 处理 100 毫升吸收介质 6 小时。然后通过分析测定溶液中的 CO<sub>2</sub> 浓度, 由此计算出以升(标准条件下)气体/公斤吸收介质表示的平衡负载量。

超过大约 10%(重量)的哌嗪含量, 本发明的吸收介质有明显更高的 CO<sub>2</sub> 负载容量。

图 3 表示在上述(图 2)规定的吸收介质中以%表示的 CO<sub>2</sub> 相对传质速率(S)随哌嗪含量(P)的变化。传质速率在分层喷淋室中在 P<sub>总</sub>=1 巴、T=70℃、喷嘴直径=0.94 毫米、喷嘴长=1—8 厘米、吸收介质的体积流速=1.8 毫升/秒下用水蒸汽饱和的酸性气体来测定, 并以米<sup>3</sup>气体体积(标准条件下)/吸收介质单位表面积·压力·时间[m<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup> × bar × h)]表示。

超过大约 10%(重量)的哌嗪含量, 本发明的吸收介质有明显更高的 CO<sub>2</sub> 传质速率。

图 4 表示含有溶于丙三醇和 60%(重量)水的混合物中的哌嗪的吸收介质以%表示的 H<sub>2</sub>S 平衡负载量(H<sub>2</sub>S-G) (三角形, 根据本发明)和与之相比的含有 40%(重量)MDEA 于水中的吸收介质(对比例 A, 圆形)和含有 37%(重量)MDEA 和 3%(重量)哌嗪于水中的吸收介质(对比例 B, 正方形)的 H<sub>2</sub>S 平衡负载量对以%(重量)表示的总胺含量作图。H<sub>2</sub>S 平衡负载量以 CO<sub>2</sub> 相同的方式测定。为了达到可比的平衡负载量, 根据本发明, 明显更低的总胺含量是必要的。

图 5 表示 CO<sub>2</sub> 在含有 9.3%(重量)哌嗪、9.3%(重量)丙三醇和 81.4%(重量)水的吸收介质(根据本发明)和与之相比的有相同平衡负载量和含有 5%(重量)哌嗪、35%(重量)MDEA 和 60%(重量)水的吸收介质(对比例)中的吸收性质。

测量按以下进行: 在恒温的玻璃烧瓶中(250 毫升), 在 1 巴和 70℃下, 在吸收过程中, 用 30 升(标准温度压力)/小时水蒸汽饱和的 20%(体积)CO<sub>2</sub> 和 80%(体积)N<sub>2</sub> 的气体混合物(未处理的气体)处理吸收介质。在气体处理后干燥的气流的 CO 浓度(残留气体)用 URAS-CO<sub>2</sub> 分

析仪在线测定。

表示了以%(体积)表示的残留气体的  $\text{CO}_2$  浓度 ( $\text{CO}_2\text{-K}$ ) 随以秒表示的气体处理时间的变化。溶液是饱和的, 因此达到平衡负载量; 当残留气体的  $\text{CO}_2$  浓度等于未处理气体的  $\text{CO}_2$  浓度时, 也就是 20%(体积)。在本发明的吸收介质的情况下, 1800 秒以后就达到平衡负载量, 而在对比吸收介质的情况下, 3200 秒以后仍未达到。

图 6 图示  $\text{H}_2\text{S}$  (点线) 和  $\text{CO}_2$  (实线) 在含有溶于丙三醇和 60%(重量) 水的混合物中的哌嗪的吸收介质中以标米<sup>3</sup>/(厘米<sup>3</sup>·巴·小时) 表示的传质速率 (SG) 随以%(重量) 表示的哌嗪含量 (P) 的变化。 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的传质速率如上述对  $\text{CO}_2$  描述的那样测量。

在本发明吸收介质中,  $\text{H}_2\text{S}$  的传质速率有明显的最大值, 在这一区域内其传质速率超过  $\text{CO}_2$  的传质速率。

图 7 表示以  $^{\circ}\text{C}$  表示的温度与哌嗪在含有 30%(重量) 增溶剂的水溶液中的溶解性的浓度趋势 [以%(重量) 表示的哌嗪含量 (P)]。根据本发明, 丙三醇用作增溶剂 (正方形); 根据对比例, MDEA 用作增溶剂 (菱形)。

哌嗪的溶解性按 ASTM D2386-67 (相当于 DIN 51421) 测定, 用搅拌、用低的温度梯度冷却适合的溶液。通过观测第一次晶体沉淀来测定溶解性温度, 可通过溶液的浊度来辨别。

已发现在本发明的吸收介质中, 在相同的哌嗪浓度下, 溶解性温度比对比例高  $10^{\circ}\text{C}$  以上。

图 1

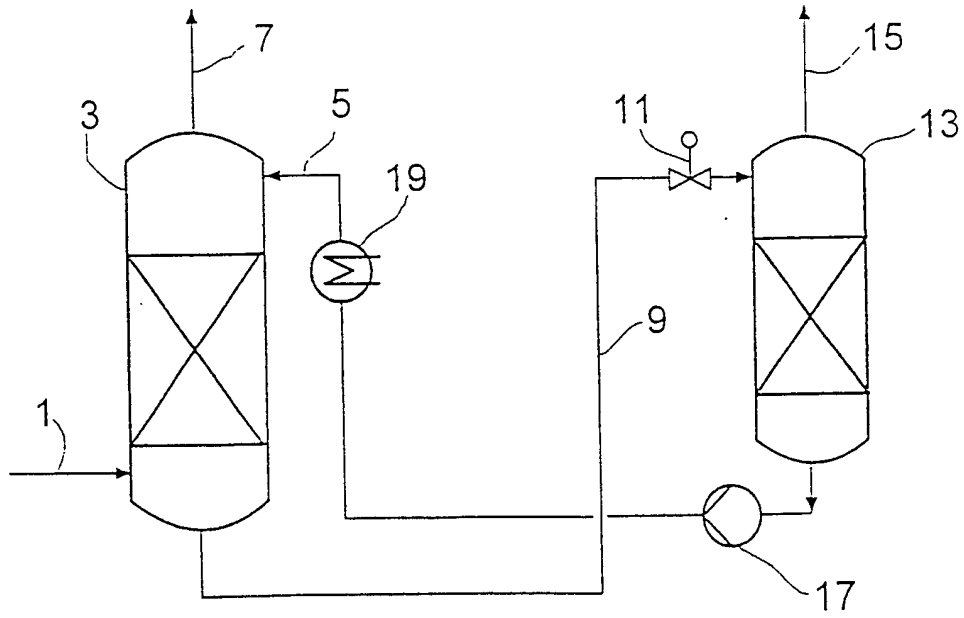


图 2

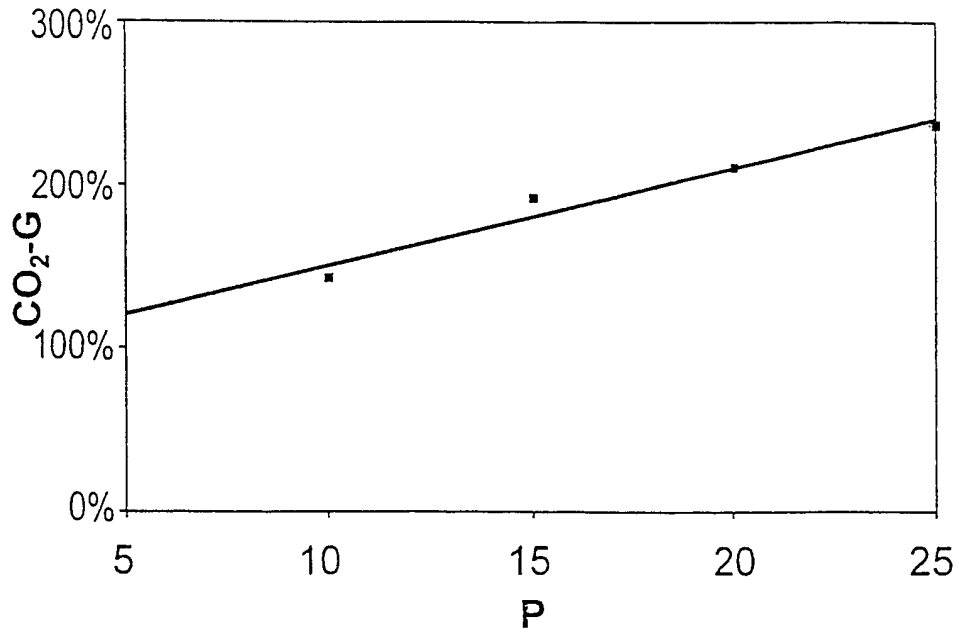


图 3

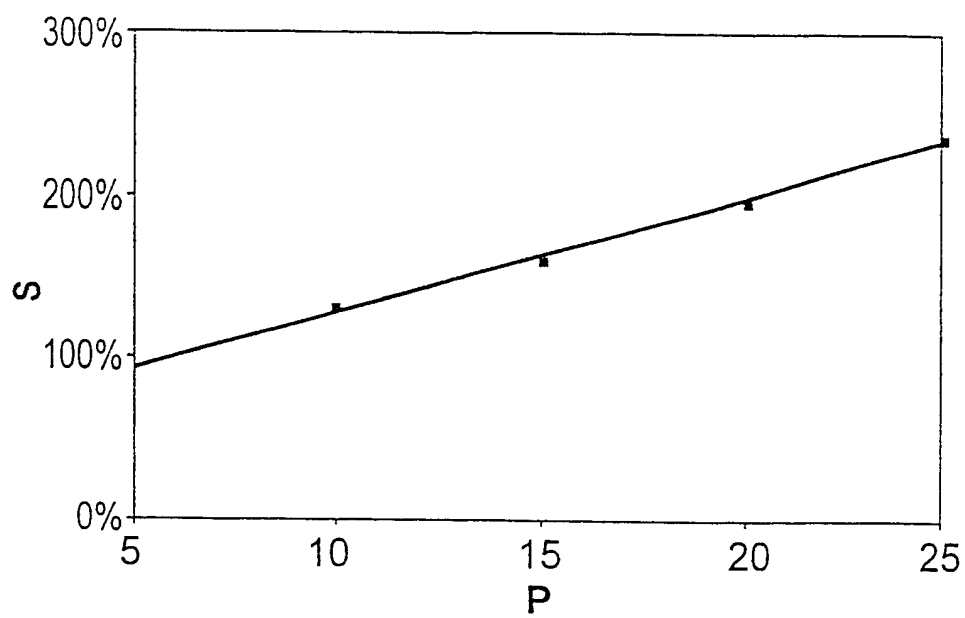




图 4

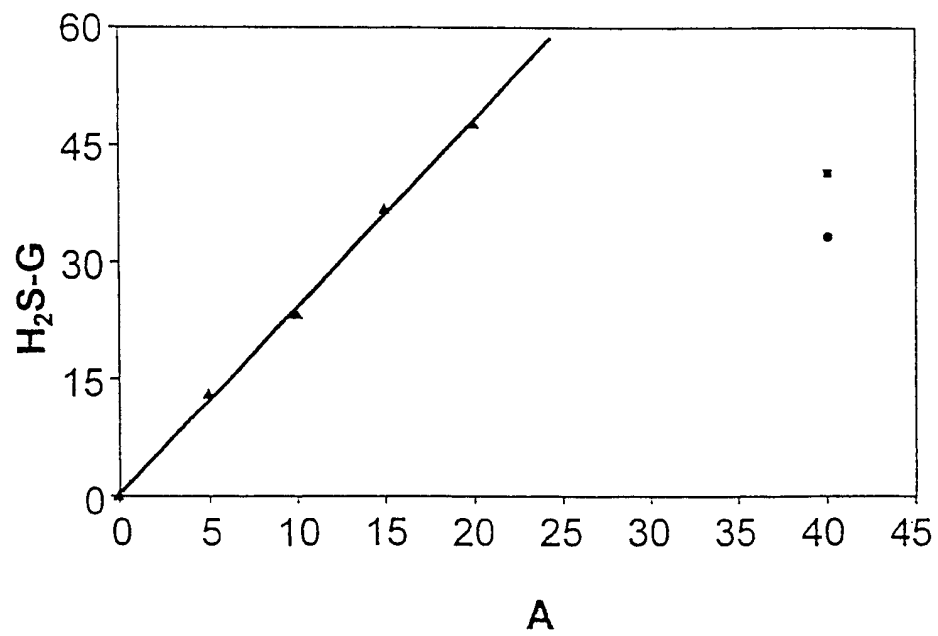


图 5

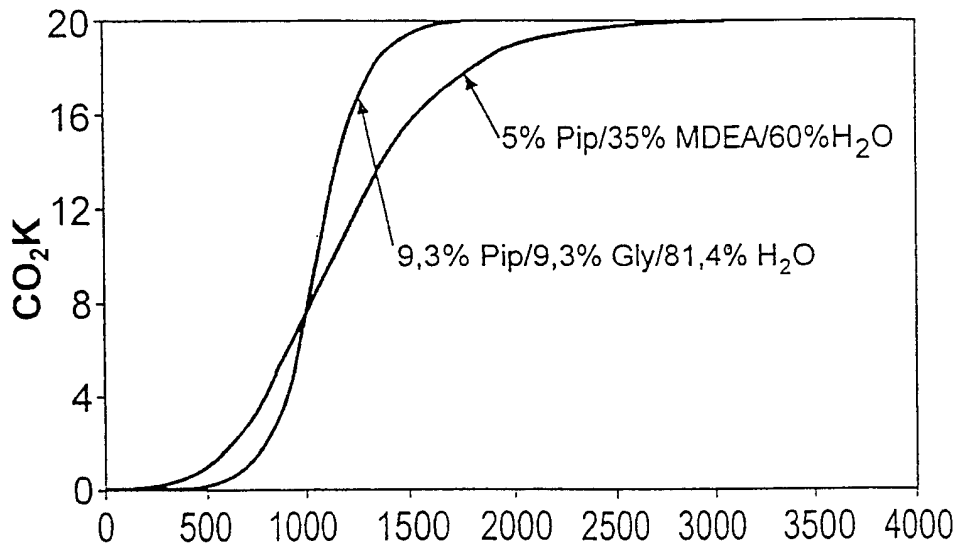


图 6

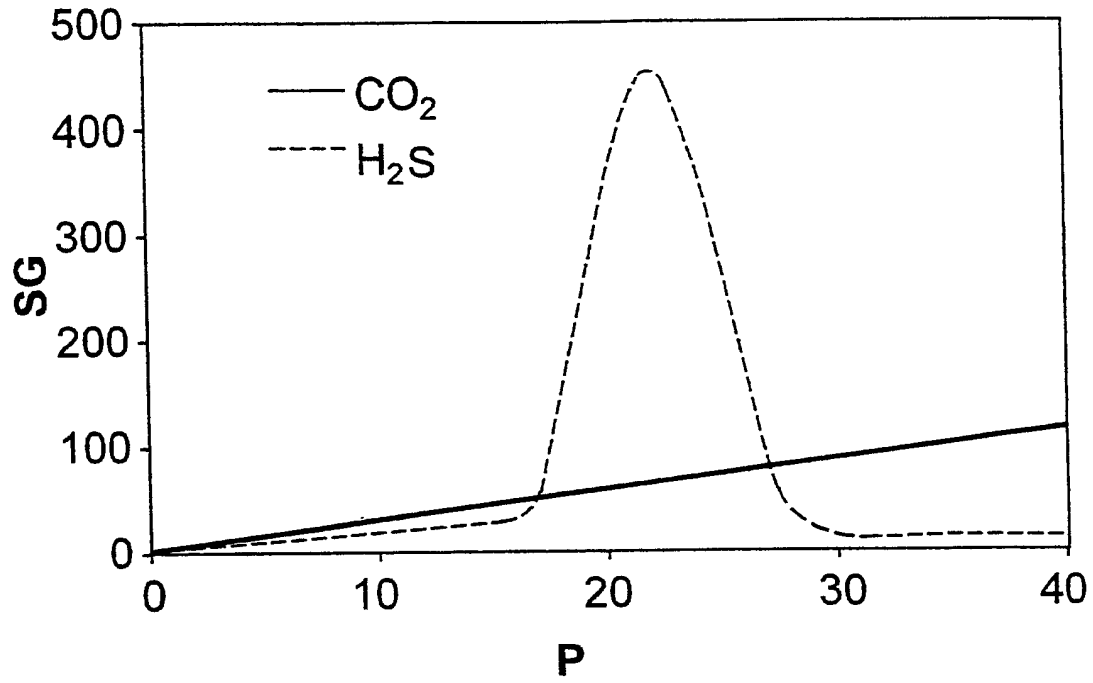


图 7

