

空间位阻胺 1,3-二(二乙胺基)-2-丙醇的合成及脱硫性能评价

杨波¹, 诸林^{1*}, 杨超越², 唐诗³

- (1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;
2. 中国石油西南油气田公司天然气研究院, 四川 成都 610213;
3. 中国石油西南油气田川中油气矿, 四川 遂宁 629000)

摘要:以 1,3-二氯-2-丙醇和二乙胺为原料合成一种空间位阻胺 1,3-二(二乙胺基)-2-丙醇(BDAP)。采用 ChemBio 3D 软件对 BDAP 分子进行键角及空间位阻能分析。利用单因素分析法对合成条件进行优化, 探讨反应物摩尔比、反应时间、反应温度以及反应介质与产物产率的关系, 并用红外光谱(IR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对产物结构进行表征。在二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇的摩尔比为 3:1, 反应温度为 110℃, 反应时间为 6 h, 反应介质无水乙醇与反应物之间的体积比为 1:1 时, BDAP 产率最高, 达到 91.1%。脱硫性能测试表明:BDAP 对 H₂S 的酸气负荷达到 0.137 8, 同样条件下脱硫性能优于 MDEA。BDAP 的吸收选择性在同等条件下也优于 MDEA。

关键词:天然气脱硫; 位阻胺; 合成; 评价

中图分类号: TE622

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0146-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.035

Synthesis and desulfurization performance evaluation of steric hindrance amine 1,3-bis(diethylamine)-2-propanol

YANG Bo¹, ZHU Lin^{1*}, YANG Chao-yue², TANG Shi³

- (1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu 610213, China; 3. Central Sichuan Oil & Gas Field District, Southwest Oil & Gas Field Company, CNPC, Suining 629000, China)

Abstract: 1,3-Bis(diethylamine)-2-propanol (BDAP) is synthesized by using 1,3-dichloro-2-propanol and diethylamine as raw material. The bond angle and steric hindrance of BDAP molecules are analyzed by ChemBio 3D software. The effects of molar ratio of reactants, reaction time, reaction temperature and reaction medium on the yield of BDAP are discussed by using single factor analysis method. The chemical structure of BDAP is characterized by Infrared spectrum (IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). The highest yield of BDAP (91.1%) is achieved under the following conditions: 3:1 molar ratio of diethylamine and 1,3-dichloro-2-propanol, 110℃ of the reaction temperature, 6 hours of reaction time and 1:1 volume ratio of anhydrous ethanol and reactant. The test of desulfurization shows that the H₂S gas loading of BDAP can achieve 0.137 8, which is better than MDEA under the same condition. Absorption selectivity of BDAP is also better than MDEA under the same condition.

Key words: natural gas desulfurization; steric hindrance amine; synthesis; evaluation

天然气是一种清洁高效的优质能源,但从油气井中开采出的天然气往往含有一定量的硫化氢。硫化氢是一种有毒有害气体,不仅对人体和环境有危害,而且对钻具、集输管线等也具有极强的腐蚀作用,因而易导致重大的安全事故^[1]。因此,天然气净化是天然气工业中十分重要的组成部分,是原料气进入输配管道之前必不可少的生产环节^[2]。

目前,天然气脱硫的方法种类很多,其中醇胺法是国内外应用最多的脱硫方法^[3-4]。醇胺法中最常用的脱硫溶剂是 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA),它具有

酸气负荷大,对 H₂S 有一定的选择性,且腐蚀性低,再生能耗低,稳定性好等优点^[5-7]。由于原料天然气组成变化大, MDEA 并不适用于所有气质条件的天然气脱硫,开发新型脱硫剂是目前天然气脱硫领域的研究重点。笔者所研究的空间位阻胺是一种新型脱硫剂,因其具有高酸气负荷和对硫化氢的高选择性而受到广泛关注^[8]。

笔者以 1,3-二氯-2-丙醇和二乙胺为原料合成了一种新型的空间位阻胺 1,3-二(二乙胺基)-2-丙醇(简称 BDAP),并对其脱硫性能进行评价。

收稿日期: 2016-08-31

作者简介: 杨波(1989-),男,在读硕士研究生,主要从事天然气加工与处理研究, jyxiaobo@126.com; 诸林(1965-),男,硕士研究生,教授,主要从事能源化工与环境保护领域研究, 通讯联系人, zhulinswpi65@gmail.com。

1 实验设计

BDAP 含有 2 个二乙胺基,且为叔氨基,与仲胺基相比,叔氨基的氮原子上没有活泼氢,不易与 CO_2 反应,具有较强的空间位阻效应,对 H_2S 的吸收能力强。同时含有亲水基团——羟基,保证其具有良好的水溶性。BDAP 的分子结构如图 1 所示。

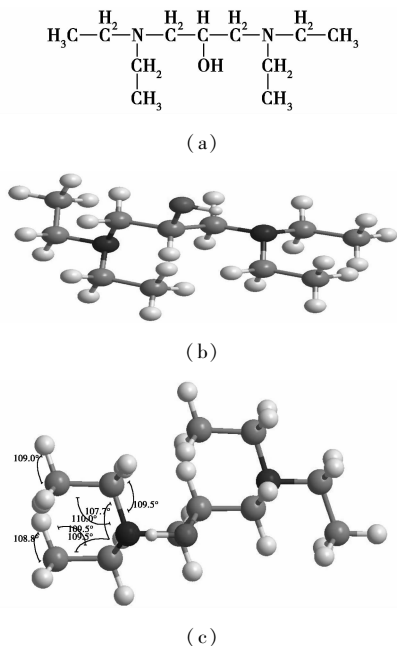


图 1 BDAP 的分子结构

从图 1(a)、图 1(b)可以看出,BDAP 分子为非线性分子,氮原子两端分别连有 1 个乙基。由图 1(c)可以看出,通过 ChemBio 3D 软件模拟出 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 之间的夹角为 109° , $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ 之间的夹角为 107.7° , $\text{H}-\text{C}-\text{N}-$ 之间的夹角为 109.5° , $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ 之间的夹角为 109.5° 。用 ChemBio 3D 软件计算其空间位阻能为 641.323 kcal/mol 。这样的空间结构和空间位阻有助于降低 BDAP 的反应活性,提高对 H_2S 的选择性。

1.1 BDAP 合成路线

BDAP 的合成路线如图 2 所示。

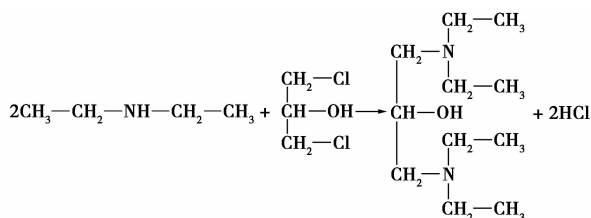


图 2 BDAP 的合成路线

1.2 实验试剂及仪器

实验中所用得到药品及仪器有 1,3-二氯-2-丙

醇、二乙胺、 NaOH 、MDEA、乙醇、高温高压反应釜 (CJF-0.25 巩义市英义高科技仪器厂)、红外光谱仪 (WQF-520 FTIR 北京瑞利分析仪器有限公司)、 ^1H NMR 核磁共振 400 MHz (ASCEND-400 瑞士布鲁克斯公司)、混合气体 ($1\% \text{ H}_2\text{S} + 10\% \text{ CO}_2 + 89\% \text{ N}_2$, 新都配气站)。

2 合成步骤及合成条件优化

将二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇按一定比例加入到反应釜内,加入一定量的无水乙醇溶剂。设置反应温度为 $110 \sim 115^\circ\text{C}$,将反应釜的转数调节至 120 r/min ,反应 6 h ,自然冷却,取出产物。

将反应产物抽滤后,保留液体部分,将液体倒入 500 mL 的三口烧瓶中,反应中生成的 HCl 与胺反应生成强酸弱碱盐,加入一定量的 NaOH ,与生成的强酸弱碱盐反应,使解离出的 Na^+ 与 Cl^- 结合生成 NaCl ,一定温度下回流反应 30 min ,过滤灼烧瓶底部的 NaCl 。滤掉沉淀,将剩下的液体倒入圆底烧瓶中进行蒸馏,收集 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 之间的产物,冷却后有针状晶体析出。过滤,收集晶体,烘干后保存。

采用单因素分析法分别考察反应物的摩尔比、反应时间、反应温度及反应介质对产率的影响,以确定最佳反应条件。

2.1 反应物摩尔比对产率的影响

当无水乙醇与反应物的体积比为 $1:1$,反应温度为 110°C 时,考察反应物摩尔比对产率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇的摩尔比为 $3:1$ 时,BDAP 的产率最大可达到 91.1% 。之后,随着二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇摩尔比的增加,BDAP 的收率反而会有略微的降低。

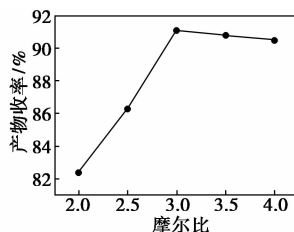


图 3 反应物的摩尔比对产率的影响

2.2 反应温度对反应产率的影响

在二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇的摩尔比为 $3:1$,反应时间为 6 h ,溶剂无水乙醇为 100 mL 的情况下,考察反应温度对反应产物收率的影响,结果如图 4 所示。

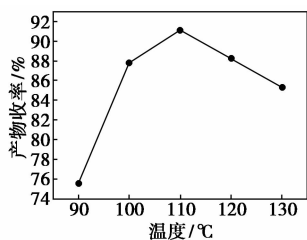


图 4 温度对反应产物收率的影响

由图 4 可以看出,反应产物收率在 90 ~ 110°C 之间随着温度的升高而升高,但是超过 110°C 后产物的收率会出现下降的趋势。

2.3 反应时间对产物的影响

在保持二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇的摩尔比为 3:1,反应温度为 110°C 时,用 100 mL 无水乙醇作溶剂,反应时间对产物收率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 6 h 以前,产物的收率随着时间的增加呈上升趋势,而 6 h 之后,产物收率上升并不明显。说明反应 6 h 合成反应已基本反应完全,所以选取反应时间 6 h 为最佳反应时间。

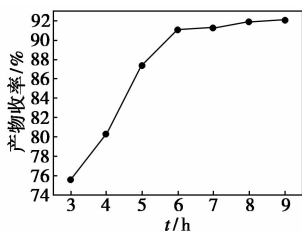


图 5 反应时间对产物收率的影响

2.4 反应介质对产物的影响

以无水乙醇和纯水分别作反应介质,并对其合成产物的产率进行对比,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,用无水乙醇作溶剂时,产物收率明显高于用纯水作溶剂时产物的收率。当溶剂的加入量与反应物的体积比为 1:1 时,产物的收率达到最大。

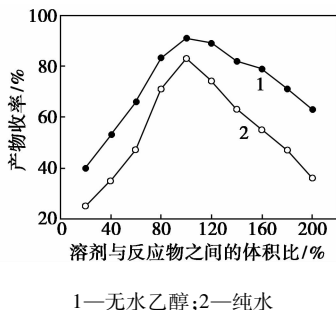


图 6 反应介质投入量与产物收率的关系

3 表征与评价

在二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇摩尔比为 3:1,反

应温度为 110°C,反应时间为 6 h,反应介质无水乙醇与反应物的体积比为 1:1 的情况下合成 BDAP,并通过红外光谱(IR)和核磁氢谱图(¹HNMR)对合成产物进行表征。

3.1 红外光谱图(IR)分析

产物的红外光谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,在 3 270 cm⁻¹ 处为 O—H 伸缩振动吸收峰;在 2 960、2 870 cm⁻¹ 处各有 1 个—CH₃ 伸缩振动吸收峰;在 2 850、2 925 cm⁻¹ 处各有 1 个—CH₂ 伸缩振动吸收峰。另外,在 1 470 cm⁻¹ 处有 1 个—CH₂ 的弯曲振动吸收峰;在 1 460、1 380 cm⁻¹ 处各有 1 个—CH₃ 的弯曲振动吸收峰;在 1 260 cm⁻¹ 处为 C—N 的伸缩振动吸收峰;在 1 125 cm⁻¹ 处有 1 个二重峰为 C—O 伸缩振动吸收峰。通过以上分析,可以初步判断该产物为目标产物。

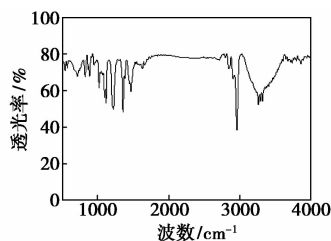


图 7 产物红外光谱图

3.2 核磁共振(¹HNMR)分析

产物核磁共振氢谱图如图 8 所示。由图 8 可以看出,¹HNMR 中氢原子的个数与目标产物中的氢原子个数相同。乙胺基中甲基(—CH₃—)共 12 个出现在 δ 0.98 ppm 处;乙胺基中亚甲基(—CH₂—)与 1,3-二氯-2-丙醇中的亚甲基由于位移重叠在一起,出现在 δ 2.44 ~ 2.52 处,共 12 个;1,3-二氯-2-丙醇中亚甲基(—CH—)出现在 δ 3.61 处,共 1 个;而羟基(—OH)中的活泼氢出现在 δ 3.58 处,共 1 个。由于该谱图是以重水为溶剂,所以在 δ 4.73 处有峰出现,该峰为重水中氢原子的峰。通过以上分析,可以确定实验产物即为目标产物。

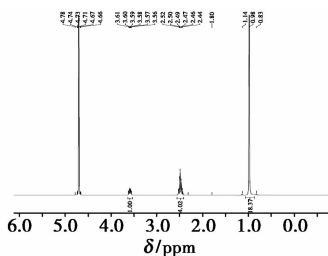


图 8 产物核磁氢谱图

3.3 BDAP 的脱硫性能评定

采用静态评价方法对 BDAP 的脱硫性能进行测试,实验装置如图 9 所示^[9-11]。

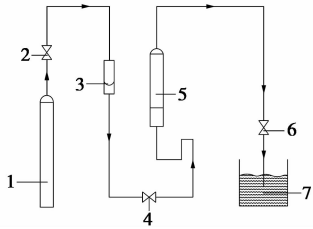


图 9 脱硫评价实验装置图

气瓶中为按一定比例混合的 H_2S 、 N_2 、 CO_2 , 打开气体控制阀门, 让混合气体缓慢流出, 待其稳定后, 通过转子流量计读取其流量。在进气口取样阀处取样进行色谱分析, 再经吸收器进行鼓泡吸收, 吸收时间为 25 min, 然后在出气口取样阀处取样进行尾气色谱分析。

采用碘量法对液相中硫化氢含量进行分析^[12]: 用电子天平准确称取 1 mL 空针筒的质量 m_1 , 用 1 mL 针筒准确量取 1 mL 未吸收酸气前的胺液进行称重, 得到未吸收前的胺溶液质量 m_{amine} , 清洗针筒并放入干燥箱干燥。在 250 mL 锥形瓶中加入 20 mL 浓度为 0.1 mol/L 的乙酸锌溶液, 用烘干后的针筒抽取 1 mL 富液, 准确称量, 记为 m'_{amine} 。将盛有富液的针筒伸入锥形瓶中, 缓慢将溶液注入溶液底部, 并震荡锥形瓶, 反复洗涤针筒 3 次。再用去离子水洗涤 2 次, 将洗涤液加入锥形瓶中。向锥形瓶中加入 0.01 mol/L 稀盐酸调节溶液 pH 至 6.5 ~ 7.0。向锥形瓶中加入 15 mL 碘标准溶液, 密封并置于暗处 10 min 后, 用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定未反应完全的碘, 先用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 然后加入质量分数为 1% 淀粉指示剂, 继续用硫代硫酸钠滴定至蓝色刚好消失, 此时即为滴定终点, 记录滴定前后滴定管读数。然后计算 H_2S 的酸气负荷。采用差量法分析液相中 CO_2 的酸气负荷。 H_2S 的酸气负荷和 CO_2 的酸气负荷分别为:

$$m_{H_2S} = [(V_1 C_1 - 1/2 V_{Na_2S_2O_3} C_{Na_2S_2O_3}) \times M_{H_2S}] \quad (1)$$

$$L_{H_2S} (\text{mol } H_2S / \text{mol amine}) =$$

$$\frac{[(V_1 C_1 - 1/2 V_{Na_2S_2O_3} C_{Na_2S_2O_3}) \times 10^{-3}] / [M_{H_2S} \times m_{amine} \times (x_{amine} / M_{amine})]}{\quad} \quad (2)$$

式中: V_1 为加入的碘标准溶液的体积, mL; C_1 为碘标准溶液的浓度, mol/L; $V_{Na_2S_2O_3}$ 为消耗硫代硫酸钠

标准溶液的体积, mL; $C_{Na_2S_2O_3}$ 为消耗硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; M_{H_2S} 为硫化氢的摩尔质量; x_{amine} 胺的质量分数; M_{amine} 为胺的摩尔质量; m_{amine} 为吸收酸气前 1 mL 胺的质量; m_{H_2S} 为富液中硫化氢的质量。其中:

$$m_{CO_2} = m'_{amine} - m_{amine} - m_{H_2S} \quad (3)$$

$$L_{CO_2} (\text{mol } CO_2 / \text{mol amine}) = \frac{m_{CO_2} / [M_{CO_2} \times m_{amine} \times (x_{amine} / M_{amine})]}{\quad} \quad (4)$$

式中: m'_{amine} 为吸收酸气后 1 mL 富液的质量; m_{CO_2} 为吸收后富液中二氧化碳的质量; M_{CO_2} 为二氧化碳的摩尔质量。

为了确定脱硫的最佳温度和最佳质量分数, 分别考察了温度 (30、35、40、45、50℃) 和 BDAP 质量分数 (30%、35%、40%、45%、50%) 对酸气负荷的影响, 结果如图 10、图 11 所示。

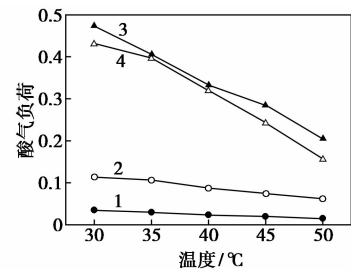


图 10 温度对 BDAP 酸气负荷的影响

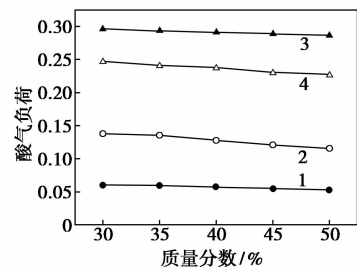


图 11 质量分数对 BDAP 酸气负荷的影响

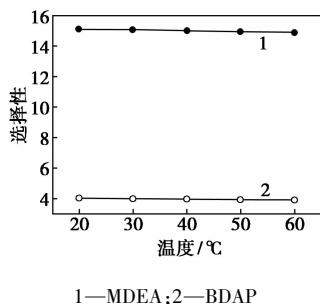
由图 10 可以看出, 在不同的温度下, BDAP 对 H_2S 的酸气负荷比 MDEA 大很多, 而对 CO_2 的酸气负荷比 MDEA 小很多。且随着温度的升高, BDAP 的酸气负荷明显降低。由图 11 可以看出, 在不同质量分数下, BDAP 对 H_2S 的酸气负荷比 MDEA 大 0.077 4, 对 CO_2 的酸气负荷比 MDEA 小 0.049, 并且随着质量分数的增加, BDAP 和 MDEA 对 H_2S 和 CO_2 的酸气负荷都呈减小趋势。

配置质量分数为 30% 的 BDAP 溶液和 MDEA 溶液,分别测定这 2 组溶液在不同温度下的吸收选择性 S :

$$S = (x_{\text{H}_2\text{S}}/x_{\text{CO}_2}) / (y_{\text{H}_2\text{S}}/y_{\text{CO}_2}) \quad (5)$$

其中: $x_{\text{H}_2\text{S}}$ 为液相中硫化氢摩尔分数; x_{CO_2} 为液相中二氧化碳的摩尔分数; $y_{\text{H}_2\text{S}}$ 为气相中硫化氢的摩尔分数; y_{CO_2} 为气相中二氧化碳摩尔分数。

温度对吸收选择性的影响如图 12 所示。

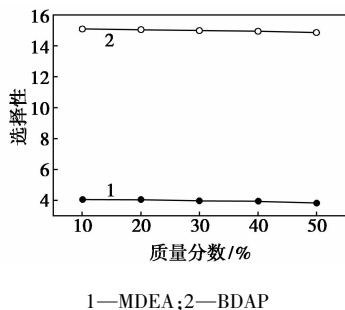


1—MDEA; 2—BDAP

图 12 温度对吸收选择性的影响

由图 12 可知,在质量分数相同的情况下, BDAP 的吸收选择性要明显优于 MDEA 溶液,且随着温度的升高,2 组溶液的选择性都有所下降。

在 30 °C 下,不同质量分数的 BDAP 和 MDEA 的吸收选择性如图 13 所示。



1—MDEA; 2—BDAP

图 13 质量分数对选择性的影响

由图 13 可知,在不同质量分数下, BDAP 的吸收选择性同样比 MDEA 好,且随质量分数的增加, BDAP 和 MDEA 的吸收选择性均略微降低。

4 结论

(1) 以二乙胺和 1,3-二氯-2-丙醇为原料进行合成实验,对实验产物进行红外及核磁共振分析,结果证明实验产物为目标产物 BDAP。

(2) 通过单因素分析该反应的最佳反应条件,即在自压反应下,反应釜中的搅拌速度为 110 r/min,反应时间为 6 h,二乙胺与 1,3-二氯-2-丙醇的摩尔比为 3:1,无水乙醇和反应物的体积比

为 1:1 时, BDAP 产率最高,可以达到 91.1%。

(3) 通过静态评价实验可以得出 BDAP 的酸气负荷可达到 0.137 8。

(4) BDAP 在吸收同时含有 H_2S 和 CO_2 的酸气时,酸气负荷随温度升高而大大减小,随质量分数的增大而缓慢减小,说明低温有利于酸气吸收,胺液质量分数对酸气负荷影响不大。

(5) BDAP 在同时吸收 H_2S 和 CO_2 的酸气时,吸收选择性随温度和质量分数的增加均出现略微降低的趋势,说明温度和质量分数对 BDAP 的吸收选择性影响不大。

参考文献

- [1] Haghtalab A, Izadi A, Shojaeian A. High pressure measurement and thermodynamic modeling the solubility of H_2S in the aqueous *N*-methyldiethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol + piperazine systems[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 363(363): 263–275.
- [2] 陈昌介, 何金龙, 温崇荣. 高含硫天然气净化技术现状及研究方向[J]. *天然气工业*, 2013, 33(1): 112–115.
- [3] 王剑, 张晓萍, 李恩田, 等. 天然气脱硫技术研究现状与发展趋势[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2013, 25(3): 88–92.
- [4] 韩淑怡, 王科, 黄勇, 等. 醇胺法脱硫脱碳技术研究进展[J]. *天然气与石油*, 2014, 32(3): 19–22.
- [5] 迟明浩, 李春虎, 张祥坤, 等. 空间位阻胺 TBEE 对天然气中酸气吸收的研究[J]. *石油与天然气化工*, 2015, 44(3): 14–18.
- [6] 陆建刚, 王连军, 李健生, 等. MDEA-TBEE 复合溶剂吸收酸性气体性能的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2005, 19(4): 450–455.
- [7] Pan M Y, Li T, Zhou Y, et al. Selective absorption of H_2S from a gas mixture with CO_2 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor[J]. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, 2015, 95: 135–142.
- [8] Mandal B P, Biswas A K, Bandyopadhyay S S. Selective absorption of H_2S from gas streams containing H_2S and CO_2 into aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. *Separation & Purification Technology*, 2004, 35(3): 191–202.
- [9] 郭晓丹, 诸林, 焦文超, 等. 高选择性位阻胺脱硫剂的研制及性能测试[J]. *化工进展*, 2015, 34(9): 3291–3295.
- [10] 李晓, 李少萍, 詹敏, 等. 高选择性脱硫吸收剂的研制[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 1999, (3): 265–268.
- [11] 徐心茹, 杨敬一, 李少萍, 等. 高效选择性脱硫剂的消泡性能研究[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 1999, (5): 461–464.
- [12] 黄韵弘. 天然气中硫化氢含量的测定——碘量法影响分析结果的主要因素[J]. *天然气与石油*, 2007, 25(1): 23–25. ■