

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201790462 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.06.30

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

(22) Дата подачи заявки
2015.08.20

(54) УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ПОТОКА ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ

(31) 14182101.7

(32) 2014.08.25

(33) EP

(86) PCT/EP2015/069154

(87) WO 2016/030272 2016.03.03

(88) 2016.05.12

(71) Заявитель:

БАСФ СЕ (DE)

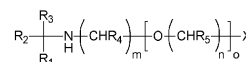
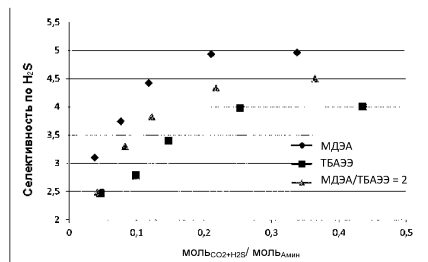
(72) Изобретатель:

Инграм Томас, Нотц Ральф, Форберг
Геральд, Зидер Георг (DE)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Настоящее изобретение касается способа удаления сероводорода и диоксида углерода из потока текучей среды, включающего: а) этап абсорбции, на котором поток текучей среды вступает в контакт с абсорбентом, содержащим водный раствор (i) амина общей формулы (I), где R₁, R₂ и R₃ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; R₄ соответственно независимо выбран из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; R₅ соответственно независимо выбран из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; X означает OH или NH(CR₁R₂R₃); m означает 2, 3, 4 или 5; n означает 2, 3, 4 или 5; и o означает 0 или 1; и, при необходимости, (ii) по меньшей мере одного третичного амина, при этом молярное отношение (i) к (ii) составляет более 0,05; причем из потока текучей среды извлекают по меньшей мере 90% сероводорода, и селективность для сероводорода по отношению к диоксиду углерода составляет не более 8, и, таким образом, получают CO₂- и H₂S-насыщенный абсорбент; б) этап регенерации, на котором регенерируют по меньшей мере один ответвленный поток CO₂- и H₂S-насыщенного абсорбента, и, таким образом, получают регенерированный абсорбент; и с) этап рециркуляции, на котором по меньшей мере один ответвленный поток регенерированного абсорбента возвращают на этап а) абсорбции. Способ позволяет получить высокую степень отделения сероводорода при одновременно высокой соабсорбции диоксида углерода.



A1

201790462

201790462

A1

Удаление сероводорода и диоксида углерода из потока текучей среды

Настоящее изобретение касается способа удаления сероводорода и диоксида углерода из потока текучей среды, который при достаточной селективности сероводорода позволяет получить улучшенное удаление диоксида углерода.

Удаление кислых газов, как например, CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS или меркаптанов, из потоков текучей среды, такой как природный газ, газ, полученный при переработке нефти, или синтез-газ, имеет значение по разным причинам. Содержание сернистых соединений природного газа необходимо уменьшить с помощью подходящих мероприятий по предварительной обработке непосредственно в источнике природного газа, так как сернистые соединения часто образуют в воде, принесенной природным газом, кислоты, которые оказывают коррозионное действие. Поэтому для транспортировки природного газа в магистральном газопроводе или для дальнейшей переработки в установке для сжижения природного газа (СПГ, англ. LNG = liquefied natural gas) необходимо соблюдать заданное предельное значение серосодержащих примесей. Кроме того, большинство сернистых соединений уже при незначительных концентрациях имеют неприятный запах и являются токсичными.

Кроме того, необходимо удалять диоксид углерода природного газа, так как большая концентрация CO_2 уменьшает теплоту сгорания газа. Кроме того, CO_2 в соединении с влажностью, которая часто попадает в потоки текучей среды, может приводить к коррозии трубопроводов и оборудования. Если природный газ для транспортировки сжижают в жидкий природный газ (СПГ, англ. LNG = Liquid Natural Gas), то заранее необходимо удалить CO_2 . При температуре сжиженного природного газа (примерно $-162\text{ }^\circ\text{C}$) повторно сублимировался бы CO_2 и повредились бы детали устройства. С другой стороны, слишком незначительная концентрация CO_2 также может быть нежелательной, например, при подаче в сеть природного газа, так как из-за этого теплота сгорания газа может быть слишком высокой.

Для удаления кислот применяют промывание водными растворами неорганических или органических оснований. Во время растворения кислотных газов в абсорбенте с основаниями образуются ионы. Абсорбент может восстанавливаться при снижении давления и/или отгонке легких фракций, причем виды ионов опять реагируют в кислотные газы и/или уходят с помощью пара. После процесса регенерирования абсорбент снова можно использовать.

Способ, в котором все кислые газы, особенно CO_2 и H_2S , удаляют в большом количестве, называют "полная абсорбция". В определенных случаях напротив может быть желательно предпочтительно абсорбировать H_2S перед CO_2 , например, чтобы сохранить $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -соотношение, оптимизирующее теплоту сгорания, для присоединенного устройства Клауса. В этом случае говорят о "селективном промывании". Неблагоприятное соотношение $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ может нанести вред мощности и эффективности устройства Клауса из-за образования COS/CS_2 и коксования катализатора Клауса или из-за слишком низкой теплоты сгорания.

Стерически очень затрудненные амины (такими называют амины со стерическим параметром (константой Тафта) E_s более 1,75), такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, и третичные амины, такие как метилдиэтанолламин (МДЭА), показывают кинетическую селективность для H_2S по сравнению с CO_2 . Эти амины не реагируют непосредственно с CO_2 ; напротив, CO_2 во время медленной реакции с амином и водой превращается в бикарбонат – в противоположность этому H_2S сразу же реагирует в растворах аминов. Эти амины особенно подходят для селективного удаления H_2S из газовых смесей, которые содержат CO_2 и H_2S .

Селективное удаление сероводорода часто находит применение в потоках текущей среды с низким парциальным давлением кислого газа, как например, в отходящем газе или при обогащении кислых газов (Acid Gas Enrichment, AGE), например, для насыщения H_2S перед процессом Клауса.

Так в US 4,471,138 показано, что стерически очень затрудненные вторичные амины, такие как 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, также в комбинации с другими аминами, такими как метилдиэтанолламин, имеют

селективность по H_2S значительно выше, чем метилдиэтанолламин. Этот эффект подтверждается в публикации Lu et al. in Separation and Purification Technology, 2006, 52, 209-217. EP 0 084 943 раскрывает применение стерически очень затрудненных вторичных и третичных алканоламинов в абсорбционных растворах для селективного удаления сероводорода по отношению к диоксиду углерода из газовых потоков.

Также во время очистки природного газа (обработки природного газа, англ. Natural Gas Treatment) для магистрального газопровода может быть желательно селективное удаление H_2S по отношению к CO_2 . Этап абсорбции при предварительной обработке обычно проводят при высоком давлении 20 - 130 бар (абсол.) и парциальном давлении кислого газа, например, по меньшей мере, 0,2 бар для H_2S и, по меньшей мере, 1 бар для CO_2 , которое значительно выше, чем парциальное давление кислого газа при обработке отходящего газа.

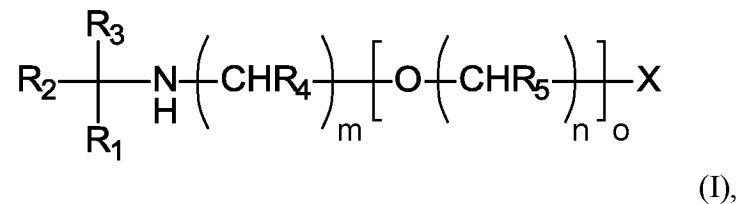
US 2013/0243676 описывает способ абсорбции H_2S и CO_2 из газовой смеси с абсорбентом, который содержит стерически очень затрудненный третичный эфирамин-триэтиленгликолевый спирт или его производные, а также жидкий амин.

Во многих случаях при очистке природного газа стремятся к одновременному удалению H_2S и CO_2 , причем необходимо соблюдать указанное H_2S -предельное значение, но полное удаление CO_2 не требуется. Типичная для газа из газопровода спецификация требует удаления кислых газов примерно до 1,5 - 3,5 об.% CO_2 и меньше, чем 4 об. ч./млн. H_2S . В этих случаях нежелательной является максимальная селективность по H_2S .

Поэтому задачей изобретения было получение способа, который позволяет получить высокую степень отделения сероводорода при одновременно высокой соабсорбции диоксида углерода. Необходимая энергия для регенерации по отношению к H_2S -селективным абсорбентам не должна существенно повышаться.

Задачу решили с помощью способа удаления сероводорода из потока текучей среды, содержащего

- а) этап абсорбции, на котором поток текучей среды вступает в контакт с абсорбентом, который содержит водный раствор (i) амина общей формулы (I)



где R_1 , R_2 и R_3 независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; R_4 соответственно независимо выбран из водорода, C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; R_5 соответственно независимо выбран из водорода, C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; X означает OH или $\text{NH}(\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3)$; m означает 2, 3, 4 или 5; n означает 2, 3, 4 или 5; и o означает 0 или 1;

и, при необходимости, (ii) по меньшей мере, одного третичного амина, причем молярное отношение (i) к (ii) больше 0,05;

причем, по меньшей мере, 90% сероводорода удаляют из потока текучей среды и селективность для сероводорода по отношению к диоксиду углерода не выше 8,

причем получают CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент;

- b) этап регенерации, на котором регенерируют, по меньшей мере, один ответвленный поток CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента и получают регенерированный абсорбент; и
- c) этап рециркуляции, на котором ответвленный поток регенерированного абсорбента возвращают на этап а) абсорбции

Согласно уровню техники селективность по H_2S 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТБАЭЭ) при пониженном H_2S -парциальном давлении выше, чем селективность третичного амина метилдиэтанолamina (МДЭА). Неожиданно было обнаружено, что селективность по H_2S аминов формулы (I), как ТБАЭЭ, при высоком парциальном давлении кислого газа снижается и меньше, чем селективность при МДЭА. Это значит, что амины (I) в этих условиях

CO₂ могут быстрее усваиваться и таким образом усваивать больше CO₂ при одинаковой высоте абсорбера.

На этапе а) абсорбции селективность сероводорода по отношению к сероводороду не выше 8, предпочтительно не выше 6, особенно предпочтительно не выше 5, весьма предпочтительно не выше 4. Как правило, селективность выше 1.

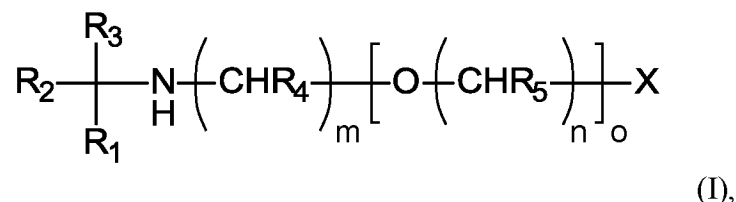
Под “селективностью для сероводорода” в данном контексте понимают значение следующих индексов:

$$\frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{обработ.}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}} - y(\text{CO}_2)_{\text{обработ.}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}}}}$$

где $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}}$ означает долю количества вещества (моль/моль) H₂S в потоке текучей среды, $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{обработ.}}$ означает долю количества вещества в обработанном потоке текучей среды, $y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}}$ означает долю количества вещества CO₂ в потоке текучей среды и $y(\text{CO}_2)_{\text{обработ.}}$ означает долю количества вещества CO₂ в обработанном потоке текучей среды.

Предпочтительно накопленная CO₂- и H₂S-насыщенность CO₂- и H₂S-насыщенного абсорбента после этапа а) абсорбции составляет, по меньшей мере, 0,25 моль/моль, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 0,30 моль/моль, выраженная в виде суммы количества веществ, растворенных в абсорбенте CO₂ и H₂S на количество веществ компонентов (i) + (ii).

Абсорбент содержит водный раствор амина общей формулы (I),



где R₁, R₂ и R₃ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; R₄ соответственно независимо выбран из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; R₅ соответственно независимо выбран из

водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила; X означает OH или NH(CR₁R₂R₃); m означает 2, 3, 4 или 5; n означает 2, 3, 4 или 5; и o означает 0 или 1. R₄ в каждой повторяющейся единице независимо выбран из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила. R₅ в каждой повторяющейся единице независимо выбран из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-гидроксиалкила. Предпочтительно R₁, R₂ и R₃ соответственно означают метил. R₄ предпочтительно означает водород или метил, особенно предпочтительно водород. R₅ предпочтительно означает водород или метил, особенно предпочтительно водород. Предпочтительно m означает 2, 3 или 4, особенно 2 или 3, весьма предпочтительно означает 2. Предпочтительно n означает 2, 3 или 4, особенно 2 или 3, весьма предпочтительно означает 2. Предпочтительно o означает 1.

Подходящими аминами (I) являются 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол (ТБАЭЭ), 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол, 2-(2-(1-метил-1-этилпропиламино)этокси)этанол, 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-(трет-бутиламино)пропанол, 2-(трет-бутиламино)бутанол, (2-(трет-бутиламино)этил)метиламин и их смеси. В предпочтительной форме выполнения амин (i) означает 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол.

Экзотермический тепловой эффект реакции аминов формулы (I) с диоксидом углерода выше, чем третичных аминов. При использовании абсорбента, который содержит амин общей формулы (I) в качестве единственного щелочного компонента, нельзя – особенно при низком соотношении абсорбента/потока текучей среды – получить слишком большого теплового эффекта и необходимой H₂S-спецификации в этих условиях. Поэтому задачей изобретения было то, чтобы абсорбент кроме амина (i) мог содержать, при необходимости, по меньшей мере, один третичный амин (ii). Кроме управления тепловым эффектом было обнаружено, что с помощью добавления третичного амина (ii) к амину (i) можно регулировать селективность по H₂S. Чем выше доля амина (i), тем ниже селективность по H₂S, т.е. при одинаковой высоте абсорбера можно отделить больше CO₂. Одновременно способ позволяет получить высокую степень отделения для H₂S.

Под "третичным амином" понимают соединения с, по меньшей мере, одной третичной аминогруппой. Предпочтительно третичный амин (ii) содержит только

третичные аминогруппы, т.е. помимо, по меньшей мере, одной третичной аминогруппы он не содержит первичных или вторичных аминогрупп. Третичный амин (ii) предпочтительно не имеет кислотных групп, как особенно групп фосфоновых, сульфоновых и/или карбоновых кислот.

К подходящим третичным аминам (ii), в частности, относят:

1. Третичные алканоламины, такие как

бис(2-гидроксиэтил)-метиламин (метилдиэтанолламин, МДЭА), трис(2-гидроксиэтил)амин (триэтанолламин, ТЭА), трибутанолламин, 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэтанолламин, ДЭЭА), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтанолламин, ДМЭА), 3-диметиламино-1-пропанол (N,N-диметилпропанолламин), 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N-бис(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропанолламин, MDIPA);

2. Третичные аминоэфиры, такие как

3-метоксипропилдиметиламин;

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)этиловый]эфир), 1,4-диазабигцикло[2.2.2]октан (TEDA), тетраметил-1,6-гександиамин;

и их смеси.

Третичные алканоламины, т.е. амины, по меньшей мере, с одной, связанной с атомом азота гидроксиалкильной группой, в общем, являются предпочтительными. Особенно предпочтительной является метилдиэтанолламин (МДЭА).

Молярное отношение (i) к (ii) больше 0,05 и предпочтительно составляет 0,1 - 0,9. С помощью вариаций молярных отношений (i) к (ii) можно согласовывать селективность по H_2S внутри предельных значений согласно изобретению с соответствующими требованиями. Несмотря на уменьшенную селективность по H_2S энергия регенерации является равной или ниже, чем селективность H_2S -селективного абсорбента.

В целом, общая концентрация (i) и (ii) в водном растворе составляет 10 - 60 мас.%, предпочтительно 20 - 50 мас.%, особенно предпочтительно 30 - 50 мас.%.

В форме выполнения водный раствор содержит, по меньшей мере, один органический растворитель. Органический растворитель предпочтительно выбран из сульфолана, гликолей, таких как этиленгликоль, диэтиленгликоль, этиленгликольдиметилового эфира, триэтиленгликоля, триэтиленгликольдиметилового эфира, моноэтиленгликолей ди- или моно- C_1 - C_4 -алкилового эфира и полиэтиленгликолей ди- или моно- C_1 - C_4 -алкилового эфира, N-метилпирролидона, N-метил-3-морфолина, N-формилморфолина, N-ацетилморфина, N,N-диметилформамида, N,N-диметилимидазолидин-2-она, N-метилимидазола и их смесей.

Предпочтительно абсорбент может содержать стерически незатрудненный первичный или вторичный амин. Соединения этого вида действуют как сильные промоторы CO_2 -абсорбции. Из-за этого может теряться селективность по H_2S абсорбента.

Под стерически незатрудненными первичными или вторичными аминами понимают соединения, которые имеют первичные или вторичные аминогруппы, с которыми связаны только атомы водорода или первичные атомы углерода.

Абсорбент также может содержать добавки, такие как ингибиторы коррозии, энзимы и т.д. В общем, количество таких добавок может составлять 0,01 - 3 мас.% абсорбента.

Способ согласно изобретению подходит для обработки потоков текучих сред любых видов. Потоками текучих сред являются, с одной стороны, газы, такие как природный газ, синтез-газ, коксовый газ, крекинг-газ, газ, полученный в

результате газификации угля, рециркулирующий газ, свалочный газ и отработавшие газы, и, с другой стороны, в основном, не смешиваемые с абсорбентом жидкости, такие как LPG (сжиженный углеводородный газ, англ. Liquefied Petroleum Gas) или NGL (сжиженный природный газ, англ. Natural Gas Liquids). Способ согласно изобретению, особенно подходит для обработки углеводородсодержащих потоков текучей среды. Присутствующие углеводороды являются, например, алифатическими углеводородами, как C₁-C₄-углеводороды, такие как метан, ненасыщенные углеводороды, такие как этилен или пропилен, или ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол или ксилол.

Способ согласно изобретению или абсорбент подходит для удаления CO₂ и H₂S. Кроме диоксида углеводорода и сероводорода могут присутствовать другие кислые газы в потоке текучей среды, как COS и меркаптан. Кроме того, также можно удалять SO₃, SO₂, CS₂ и HCN.

В предпочтительной форме выполнения поток текучей среды означает содержащий углеводороды поток текучей среды; особенно поток природного газа. Особенно предпочтительно поток текучей среды содержит более 1,0 об.% углеводородов, особенно предпочтительно более 5,0 об.% углеводородов, наиболее предпочтительно более 15 об.% углеводородов.

Парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды обычно составляет, по меньшей мере, 2,5 мбар. В предпочтительных формах выполнения в потоке текучей среды парциальное давление сероводорода составляет, по меньшей мере, 0,1 бар, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 0,5 бар, весьма предпочтительно, по меньшей мере 1 бар. В предпочтительных формах выполнения в потоке текучей среды парциальное давление диоксида углерода составляет, по меньшей мере, 0,2 бар, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 0,5 бар, весьма предпочтительно, по меньшей мере 1 бар. Особенно предпочтительно парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, по меньшей мере, 0,1 бар и парциальное давление диоксида углерода, по меньшей мере, 1 бар. Весьма предпочтительно парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, по меньшей мере, 0,5 бар и парциальное давление диоксида углерода, по меньшей мере, 1 бар. Названное

парциальное давление относится к потоку текучей среды во время первого контакта с абсорбентом на этапе абсорбции.

В предпочтительных формах выполнения в потоке текучей среды общее давление потока составляет, по меньшей мере, 3,0 бар, особенно предпочтительно, по меньшей мере, 5,0 бар, весьма предпочтительно, по меньшей мере 20 бар. Как правило, в потоке текучей среды общее давление потока составляет макс. 180 бар, чаще всего макс. 120 бар. Общее давление потока текучей среды в основном соответствовало давлению в абсорбере на этапе абсорбции а).

Этап а) абсорбции не означает полное поглощение, т.е. обработанный поток текучей среды содержит по сравнению с концентрацией в обрабатываемом потоком текучей среды незначительную концентрацию CO_2 . Обработанный поток текучей среды обычно содержит, по меньшей мере, еще 1,0 об.% CO_2 , предпочтительно, по меньшей мере, 1,5 об.% CO_2 , особенно предпочтительно, по меньшей мере, 2,0 об.% CO_2 .

Способ согласно изобретению, использует селективное удаление сероводорода по отношению к CO_2 , причем, однако селективность для сероводорода по отношению к диоксиду углерода не выше 8. Удаляют, по меньшей мере, 90% сероводорода из потока текучей среды. Процентного удаления сероводорода можно достигнуть с помощью балансирования объемного потока обрабатываемого потока текучей среды (в нм^3), умноженного на H_2S -концентрацию обрабатываемого потока текучей среды (в об.%), по сравнению с объемным потоком обрабатываемого потока текучей среды, умноженного на H_2S -концентрацию в обрабатываемом потоке текучей среды.

Специалист может достичь высокой степени отделения сероводорода при определенной селективности с помощью изменений условий на этапе абсорбции, в частности, отношения абсорбент/поток текучей среды, высоты колонны абсорбера, вида вспомогательных встроенных элементов в абсорбере, таких как наполнители, основания или упаковку, и/или остаточной насыщенности регенерированного абсорбента.

Низкое отношение абсорбент/поток текучей среды приводит к повышенной селективности абсорбента, более высокое отношение абсорбент/поток текучей среды приводит к неселективной абсорбции. Так как CO_2 абсорбируется медленнее, чем H_2S , то при более продолжительном времени обработки поглощается больше CO_2 , чем при более быстрой обработке. Поэтому более высокая колонна способствует неселективной абсорбции. Основания или упаковки с большой удерживающей способностью жидкости также приводят к неселективной абсорбции. С помощью энергии нагрева, полученной во время регенерации, можно регулировать остаточную насыщенность регенерированного абсорбента. Незначительная остаточная насыщенность регенерированного абсорбента приводит к улучшенной абсорбции.

В способе согласно изобретению поток текучей среды в абсорбере на этапе абсорбции приводят в контакт с абсорбентом, благодаря тому, что, по меньшей мере, частично вымывают диоксид углерода и сероводород. Получают CO_2 - и H_2S -обедненный поток текучей среды и CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент.

В качестве абсорбера используют промывающее устройство, обычно применяемое для способа абсорбционной очистки газов. Подходящими промывающими устройствами являются, например, колонны с насадочными телами, насадочные и тарельчатые колонны, мембранные контакторы, радиально-поточные скрубберы, струйные промыватели, скрубберы Вентури и ротационные скрубберы, предпочтительными являются насадочные колонны, колонны с насадочными телами и тарельчатые колонны, особенно предпочтительными являются тарельчатые колонны и колонны с насадочными телами. При этом обработку потока текучей среды абсорбентом проводят предпочтительно в колонне в противотоке. При этом поток текучей среды, в общем, подводят в нижнюю часть, и абсорбент подводят в верхнюю часть колонны. В тарельчатую колонну встроены сетчатое дно, колпачковая или клапанная тарелка, через которые обычно проходит жидкость. Колонны с насадочными телами могут быть наполнены различными формованными изделиями. Тепло- и массообмен улучшают с помощью увеличения поверхности с помощью размера формованных изделий 25 - 80 мм. Известными примерами являются кольцо Рашига (полый цилиндр), кольцо Паля, кольцо Hiflow, седло Инталокс и т.п. Насадочные тела

можно размещать как в определенном порядке, так и беспорядочно (в виде засыпки) в колонне. В качестве материалов принимают во внимание стекло, керамику, металл и синтетические материалы. Структурированные упаковки являются усовершенствованными упорядоченными насадочными телами. Они имеют структуру правильной формы. Благодаря этому с помощью упаковок можно уменьшить падение давления в газовом потоке. Существуют различные выполнения упаковок, например, тканевая или жестяная тара. В качестве материалов можно применять металл, пластик, стекло и керамику.

Температура абсорбента на этапе абсорбции, в общем, составляет около 30 - 100°C, при использовании колонны, например, 30 - 70°C вверху колонны и 50 - 100°C внизу колонны.

Способ согласно изобретению, может включать один или более, особенно предпочтительно два следующих друг за другом этапа абсорбции. Абсорбцию можно проводить на нескольких следующих друг за другом этапах реакции, причем неочищенный газ, содержащий кислотные компоненты газа, на каждом этапе реакции приводят в контакт соответственно с парциальным потоком абсорбента. Абсорбент, с которым контактирует неочищенный газ, уже может быть частично насыщен кислыми газами, т.е. он может означать, например, абсорбент, который был возвращен из последующего этапа абсорбции на первый этап абсорбции, или частично регенерированный абсорбент. Относительно проведения двухступенчатой абсорбции ссылаются на EP 0 159 495, EP 0 190 434, EP 0 359 991 и WO 00100271.

Способ содержит этап регенерирования, в котором регенерируют CO₂- и H₂S-насыщенный абсорбент. На этапе b) регенерации из CO₂- и H₂S-насыщенного абсорбента высвобождают CO₂ и H₂S и, при необходимости, кислотные газовые компоненты, причем получают регенерированный абсорбент. Как правило, этап b) регенерации включает, по меньшей мере, одну из операций по нагреванию, уменьшению давления и отгонки с инертной текучей средой.

CO₂- и H₂S-насыщенный абсорбент предпочтительно регенерируют с помощью сероводородной насыщенности, которая соответствует равновесию насыщенности для содержания сероводорода предпочтительно менее 90%,

особенно предпочтительно менее 50% содержания сероводорода обработанного потока текущей среды. Под равновесием насыщенности понимают содержание сероводорода в абсорбенте, которое при условиях давления и температуры в вершине абсорбера находится в равновесии с указанным содержанием сероводорода в обработанном газовом потоке, который покидает абсорбер.

Предпочтительно накопленная CO_2 - и H_2S -насыщенность регенерированного абсорбента составляет менее 0,20 моль/моль, особенно предпочтительно менее 0,15 моль/моль. Насыщенность выражают как количество веществ растворенного в абсорбенте $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ на количество веществ компонентов (i) + (ii).

Этап b) регенерации предпочтительно включает нагревание абсорбента, насыщенного кислотными компонентами газов. При этом поглощаемые кислые газы отгоняют с помощью нагревания раствора полученного водяного пара. Также вместо пара можно использовать инертную текучую среду, такую как азот. Абсолютное давление в десорбере обычно составляет 0,1 - 3,5 бар, предпочтительно 1,0 - 2,5 бар. Температура обычно составляет $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $170\text{ }^\circ\text{C}$, предпочтительно $80\text{ }^\circ\text{C}$ - $130\text{ }^\circ\text{C}$, причем температура естественно зависит от давления.

Альтернативно или дополнительно этап b) регенерации может включать понижение давления. Оно охватывает, по меньшей мере понижение давления насыщенного абсорбента от более высокого давления, которое присутствует при проведении этапа абсорбции, до более низкого давления. Понижение давления можно осуществлять, например, с помощью дроссельного клапана и/или турбодетандера. Регенерация с этапом понижения давления описана, например, в US 4,537,753 и US 4,553,984.

Высвобождение кислотных газовых компонентов на этапе b) регенерации можно проводить, например, в колонне, понижающей давление, например, в вертикально или горизонтально встроенном контейнере мгновенного действия или противоточной колонне со встроенными элементами.

Регенерирующая колонна может означать также колонну с наполнителем, насадочную или тарельчатую колонну. Регенерирующая колонна в зумпфе обнаруживает подогреватель, например, ребойлер, натриевый циркуляционный

выпарной аппарат, выпарной аппарат с принудительной циркуляцией с циркуляционным насосом или редукционный выпарной аппарат с принудительной циркуляцией. В верхней части регенерирующая колонна обнаруживает выпускное отверстие для высвобождаемых кислых газов. Принесенные пары абсорбента могут выборочно конденсироваться в конденсаторе и возвращаться в колонну.

Можно соединять подряд несколько колонн для понижения давления, в которых регенерация проходит при различном давлении. Например, регенерация происходит в колонне предварительного понижения давления при высоком давлении, которое обычно составляет примерно на 1,5 бар выше парциального давления кислотных компонентов на этапе абсорбции, и в колонне основного понижения давления при низком давлении, например, 1 - 2 бар абсол. Регенерация с двумя или несколькими этапами понижения давления описана в 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.

Высвобожденный на этапе b) регенерации содержащий CO_2 - и H_2S газовый поток можно направлять, например, в установку Клауса. В установке Клауса можно превращать содержащийся в газовом потоке сероводород в элементарную серу и надолго извлекать из среды. Однако если комбинировать H_2S -селективную абсорбцию и превращение сероводорода в элементарную серу в установке Клауса, то остаточное содержание серы в отработанном газе установки Клауса (отходящий газ установки Клауса) будет представлять проблему. Остаточное содержание отходящего газа в установке Клауса, как правило, достаточно высоко, чтобы выпускать отходящий газ установки Клауса в окружающую атмосферу. Поэтому изобретение также касается предпочтительных неправильных соединений H_2S -селективной абсорбции и установки Клауса, которые содержат удаление H_2S из отходящего газа Клауса и/или обогащение H_2S во время подачи в установку Клауса.

С помощью присоединенной гидрирующей установки можно гидрировать в отходящем газе установки Клауса содержащие серу или кислородсодержащие сернистые соединения и/или сероуглерод в сероводород. Этот содержащий H_2S газовый поток можно, например, снова очищать в абсорбере отходящего газа.

В форме выполнения вышеописанный способ, кроме того, включает:

- d) этап добычи серы, на котором, по меньшей мере, один ответвленный поток CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока, высвобожденного на этапе b) регенерации, направляют в установку Клауса, причем получают отходящий газ установки Клауса и гидрируют отходящий газ установки Клауса, причем получают гидрированный отходящий газ установки Клауса;
- e) второй этап абсорбции, на котором гидрированный отходящий газ установки Клауса обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают первый H_2S -насыщенный абсорбент;
- f) этап, на котором первый H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации и/или на этап a) абсорбции.

Гидрированный отходящий газ установки Клауса направляют во второй абсорбер, поток верхней части которого обогащен CO_2 и обеднен H_2S . Обогащенный CO_2 и обедненный H_2S поток верхней части можно выводить из способа, например, подавать для сжигания. Поток из нижней части колонны является первым насыщенным H_2S абсорбентом, который можно очищать насыщенным CO_2 и H_2S абсорбентом и направлять на этап b) регенерации. Так как первый насыщенный H_2S абсорбент, как правило, насыщен не полностью и поэтому еще может еще принимать CO_2 и/или H_2S , то можно также направлять первый насыщенный H_2S абсорбент для использования остаточной емкости полностью или частично на этап a) абсорбции.

Как правило, второй этап e) абсорбции проводят при пониженном давлении, как на этапе a) абсорбции. Так как селективность по H_2S применяемого согласно изобретению абсорбента при низком H_2S -парциальном давлении выше, то этим способом достигают эффективного удаления H_2S и обогащения H_2S при подаче в установку Клауса.

В другой предпочтительной форме выполнения способ, кроме того, включает:

- d□) третий этап абсорбции, на котором ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего

газового потока обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают второй H_2S -насыщенный абсорбент;

- e□) этап, на котором второй H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации.

Форма выполнения включает этап абсорбции, на котором обрабатывают ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока регенерированным абсорбентом. Обогащенный CO_2 и обедненный H_2S поток верхней части можно выводить из способа, например, подавать для сжигания. Поток из нижней части колонны является вторым H_2S -насыщенным абсорбентом, который можно очищать CO_2 - и H_2S -насыщенным абсорбентом и направлять на этап b) регенерации. Таким способом достигают обогащения H_2S в CO_2 - и H_2S -содержащем газовом потоке, который высвобождают на этапе b) регенерации.

В особенно предпочтительно форме выполнения способа направляют ответвленный поток насыщенного CO_2 и H_2S абсорбента из этапа a) на третий этап d□) абсорбции. Таким образом можно использовать оставшуюся емкость абсорбции абсорбента аз первого абсорбера.

В другой предпочтительной форме выполнения ранее описанный способ, кроме того, содержит:

- f□) этап добычи серы, на котором один ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока направляют в установку Клауса, причем получают отходящий газ установки Клауса, и гидрируют отходящий газ установки Клауса, причем получают гидрированный отходящий газ установки Клауса;
- g□) второй этап абсорбции, на котором гидрированный отходящий газ установки Клауса обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают первый H_2S -насыщенный абсорбент;
- h□) этап, на котором первый H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации и/или на этап a) абсорбции.

Способ содержит обработку гидрированного отходящего газа Клауса на втором этапе абсорбции и обработку парциального потока высвобожденного на этапе b) регенерации газового потока, содержащего CO_2 и H_2S , на третьем этапе абсорбции. Таким способом достигают эффективного обогащения H_2S во время подачи в установку Клауса.

В предпочтительной форме выполнения, которую предпочтительно комбинируют со всеми ранее описанными формами выполнения, способ, кроме того, содержит:

- i) этап возврата, на котором ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока возвращают и направляют на этап a) абсорбции.

Таким способом достигают обогащения H_2S в содержащем CO_2 и H_2S газовом потоке, который высвобождается на этапе b) регенерации.

В другой предпочтительной форме выполнения регенерацию CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента проводят двухступенчато, причем на первом этапе преимущественно высвобождают CO_2 -содержащий газовый поток, который содержит незначительное количество H_2S . Содержащий CO_2 газовый поток направляют на другой этап абсорбции. Этап b) регенерации в этой форме выполнения включает:

- b1) первый этап регенерации, на котором уменьшают давление CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента, причем получают CO_2 -содержащий газовый поток и частично регенерированный абсорбент; и
- b2) второй этап регенерации, на котором осуществляют нагревание и/или отгонку легких фракций частично регенерированного абсорбента, причем получают регенерированный абсорбент;

Кроме того, способ включает:

- d) четвертый этап абсорбции, на котором CO_2 -содержащий газовый поток обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают третий H_2S -насыщенный абсорбент;

е) этап, на котором третий H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап б) регенерации.

Удаление основного количества диоксида углерода из насыщенного CO_2 и H_2S абсорбента при помощи понижения давления обогащает H_2S относительно к CO_2 и уменьшает размер установки и циркуляцию абсорбента.

В особенно предпочтительной форме выполнения способ, кроме того, включает:

f) этап понижения давления, на котором уменьшают давление CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента до давления, которое присутствует между давлением на этапе а) абсорбции и давлением на первом этапе б1) регенерации, для высвобождения, в основном, от диоксида углерода и сероводорода различных растворенных компонентов газа из CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента.

Эти варианты соединений устройства способствуют более высокой чистоте образовавшихся CO_2 -обогащенных, а также H_2S -обогащенных газовых потоков.

Изобретение более подробно разъясняется с помощью приложенных чертежей и нижеописанных примеров. На Фиг. 1 - 8 для элементов с одинаковыми функциями используют основные одинаковые обозначения. На Фигурах для понимания представлены не все такие неважные детали устройства, как насосы.

Фиг. 1 показывает схематичное изображение устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 2 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 3 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 4 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 5 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 6 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 7 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 8 показывает схематичное изображение дополнительного устройства, подходящего для проведения способа согласно изобретению.

Фиг. 9 показывает селективность по H_2S ТБАЭЭ и МДЭА в зависимости от насыщенности при низком парциальном давлении H_2S .

Фиг. 10 показывает селективность по H_2S ТБАЭЭ, МДЭА и смеси ТБАЭЭ/МДЭА, в зависимости от насыщенности при высоком парциальном давлении H_2S .

Фиг. 11 показывает селективность по H_2S МДЭА и смеси ТБАЭЭ/МДЭА, в зависимости от скорости циркуляции абсорбента при постоянной работе ребойлера.

Фиг. 12 показывает селективность по H_2S 1,2-бис(трет-бутиламино)этана (бис-ТБАЭ) и МДЭА, в зависимости от насыщенности при низком парциальном давлении H_2S .

Фиг. 13 показывает селективность по H_2S 1,2-бис(трет-бутиламино)этана (бис-ТБАЭ) и МДЭА, в зависимости от насыщенности при высоком парциальном давлении H_2S .

Согласно Фиг. 1 в противотоке через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку газ, содержащий сероводород и диоксид углерода, в абсорбере А1 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, который подают через трубопровод 1.01 для абсорбента. Абсорбент удаляет сероводород и диоксид углерода с помощью абсорбции из газа; при этом через

выпускной газопровод 1.02 получают очищенный газ, обедненный сероводородом и диоксидом углерода.

Через трубопровод 1.03 для абсорбента, теплообменник 1.04, в котором CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент нагревают теплом, подведенным из трубопровода 1.05 для абсорбента, регенерированного абсорбента, и трубопровод 1.06 для абсорбента подводят CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент в десорбционную колонну D и регенерируют.

Между абсорбером A1 и теплообменником 1.04 может быть предусмотрен контейнер понижения давления (не представленный на Фиг. 1), в котором понижают давление в CO_2 - и H_2S -насыщенном абсорбенте, например, до 3 - 15 бар.

Из нижней части десорбционной колонны D абсорбент направляют в рибойлер 1.07, где его нагревают. Содержащий воду пар направляют в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент через трубопровод 1.05 для абсорбента, теплообменник 1.04, в котором регенерированный абсорбент нагревает CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент и сам таким образом охлаждается, трубопровод 1.08 для абсорбента, охладитель 1.09 и трубопровод 1.01 для абсорбента снова возвращают в абсорбер A1. Вместо показанного рибойлера также можно применять другие типы теплообменников для получения впрыскиваемого пара, как естественный циркуляционный выпарной аппарат, выпарной аппарат с принудительной циркуляцией, или редукционный выпарной аппарат с принудительной циркуляцией. В этих типах выпарных аппаратов многофазовый поток из регенерированного абсорбента и впрыскиваемый пар направляют назад в зумпф десорбционной колонны, где происходит разделение фаз между паром и абсорбентом. Регенерированный абсорбент из теплообменника 1.04 извлекают или из циркулирующего потока от зумпфа десорбционной колонны к выпарному аппарату, или подводят через отдельный трубопровод непосредственно из зумпфа десорбционной колонны к теплообменнику 1.04.

Выделенный в десорбционной колонне D CO_2 - и H_2S -содержащий газ покидает десорбционную колонну D через выпускной газопровод 1.10. Его направляют в конденсатор 1.11 с интегрированным разделением фаз, где его

отделяют от принесенного пара абсорбента. В этом и в других устройствах, подходящих для проведения способа согласно изобретению, конденсация и разделение фаз также могут присутствовать отдельно друг от друга. Затем жидкость, состоящую в основном из воды, проводят через трубопровод 1.12 для абсорбента в верхнюю часть десорбционной колонны D, и выводят CO₂- и H₂S-насыщенный газ через газопровод 1.13.

Согласно Фиг. 2 в противотоке через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку газ, содержащий CO₂ и H₂S, предпочтительно природный газ, в абсорбере A1 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, который подают через трубопровод 2.01 для абсорбента. Абсорбент удаляет CO₂ и H₂S с помощью абсорбции из газа; причем через выпускной газопровод 2.02 добывают CO₂- и H₂S-обедненный газ. Через трубопровод 2.03 для абсорбента CO₂- и H₂S-насыщенный абсорбент направляют в контейнер для понижения давления HPF и снижают давление (например, примерно от 70 бар до 3 - 15 бар, предпочтительно 5 - 10 бар), причем температура, в основном, равна температуре насыщенного абсорбента. Обычно разница температур составляет менее 10 °C, предпочтительно менее 5 °C. В этих условиях высвобождают, в основном, все присутствующие в насыщенном абсорбенте углеводороды в виде газа и могут отделять через трубопровод 2.04.

Через трубопровод 2.05 для абсорбента, трубопровод 2.07 для абсорбента, теплообменник 2.08, в котором нагревают насыщенный абсорбент теплом, подведенным из трубопровода 2.09 для абсорбента из нижней зоны рибойлера 2.10, регенерированного абсорбента, и трубопровод 2.11 для абсорбента подводят насыщенный абсорбент в десорбционную колонну D и регенерируют. Регенерированный абсорбент направляют в рибойлер 2.10, где его нагревают. Содержащий в основном воду пар возвращают в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент отводят через трубопровод 2.09 для абсорбента, теплообменник 2.08, трубопровод 2.12 для абсорбента, охладитель 2.13, трубопровод 2.14 для абсорбента и разделяют на два парциальных потока 2.01 и 2.15 и направляют в абсорберы A1 или TGA. Относительные объемные потоки потоков 2.01 или 2.15 можно изменять для достижения желательных

спецификаций отработанного газа, также, например, при изменяющемся H_2S -содержании обрабатываемого потока текучей среды.

Образовавшийся в десорбционной колонне D CO_2 - и H_2S -содержащий газ покидает десорбционную колонну D через газопровод 2.16 и в конденсаторе 2.17 с интегрированным разделением фаз отделяется от принесенного пара, после чего состоящую в основном из воды жидкость возвращают через трубопровод 2.18 для абсорбента в верхнюю часть десорбционной колонны D. Содержащий CO_2 и H_2S газ подают через газопровод 2.19 в установку Клауса CL, отработанный газ которой возвращают устройство гидрогенизации HY. Гидрированный отходящий газ установки Клауса подводят в абсорбер отходящего газа TGA, где он вступает в контакт с подведенным через трубопровод 2.15 для абсорбента, регенерированным абсорбентом в противотоке. Через газопровод 2.20 CO_2 -обогащенный газ извлекают из абсорбера для отходящего газа TGA. Через трубопровод 2.06 для абсорбента H_2S -насыщенный абсорбент объединяют с насыщенным абсорбентом, подведенным через трубопровод 2.05, и направляют через трубопровод 2.07 для абсорбента в десорбционную колонну D.

Схематически представленное на Фиг. 3 устройство соответствует устройству на Фиг. 2, причем через трубопровод 2.06 для абсорбента H_2S -насыщенный абсорбент из абсорбера для отходящего газа TGA подводят в среднюю зону абсорбера A1.

Согласно Фиг. 4 в противотоке через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку CO_2 - и H_2S -содержащий газ в абсорбере A1 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, который подают через трубопровод 4.01 для абсорбента. Абсорбент удаляет CO_2 и H_2S с помощью абсорбции из газа; при этом CO_2 - и H_2S -обедненный газ отводят через газопровод 4.02.

Через трубопровод для абсорбента, трубопровод 4.06 для абсорбента, теплообменник 4.07, в котором CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент нагревают теплом, подведенным из трубопровода 4.08 для абсорбента из нижней зоны рибойлера 4.09, регенерированного абсорбента, и трубопровод 1.06 для абсорбента подводят CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент в десорбционную

колонну D и регенерируют. Абсорбент направляют в ребойлер 4.09, где его нагревают. Содержащий в основном воду пар возвращают в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент отводят через трубопровод 4.08 для абсорбента, теплообменник 4.07, трубопровод 4.11 для абсорбента, охладитель 4.12, трубопровод 4.13 для абсорбента. Регенерированный абсорбент разделяют на парциальные потоки 4.01 или 4.14 и подают в верхнюю часть абсорбера A1 и A2. Относительные объемные потоки в трубопроводах 4.01 и 4.14 для абсорбента можно изменять для достижения желательных спецификаций отработанного газа также при изменяющемся H_2S -содержании.

Образовавшийся в десорбционной колонне D, обогащенный CO_2 и H_2S газ покидает десорбционную колонну D через газопровод 4.15 и в конденсаторе с интегрированным разделением фаз 4.16 отделяется от принесенного пара, после чего состоящую в основном из воды жидкость возвращают через трубопровод для абсорбента 4.17 в верхнюю часть десорбционной колонны D. Обогащенный CO_2 и H_2S газ отводят через газопровод 4.18. Ответвленный поток подают через газопровод 4.19 для дальнейшей обработки, и подводят ответвленный поток через газопровод 4.20 в нижнюю зону абсорбера A2.

В абсорбере A2 CO_2 - и H_2S -обогащенный газ из трубопровода 4.20 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, поданным через трубопровод 4.14 для абсорбента, в противотоке. Через газопровод 4.21 обедненный кислородом абсорбент отводят из абсорбера A2 и выводят из устройства. Через трубопровод 4.05 для абсорбента очищают H_2S -насыщенный абсорбент из абсорбера A2 с помощью поданного в трубопровод 4.04 CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента и через трубопровод 4.06 для абсорбента направляют в десорбционную колонну D.

Схематически представленное на Фиг. 5 устройство соответствует устройству Фиг. 4, причем ответвленный поток насыщенного CO_2 и H_2S абсорбента направляют через трубопровод 4.23 для абсорбента, охладитель 4.24 и трубопровод 4.25 для абсорбента в нижнюю часть абсорбера A2.

Согласно Фиг. 6 через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку газ, содержащий CO_2 и H_2S , в абсорбере A1 приводят

в контакт с добавленным в верхнюю зону через трубопровод для абсорбента 6.01 регенерированным абсорбентом и приводят в контакт с добавленным в среднюю зону через трубопровод 6.02 для абсорбента частично насыщенным абсорбентом в противотоке. Абсорбент удаляет кислые газы с помощью абсорбции из газа; при этом обедненный кислородом газ отводят через газопровод 6.03 и выводят из устройства.

Через трубопровод 6.05 для абсорбента извлекают CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент и делят на парциальные потоки 6.06 и 6.07. Часть насыщенного абсорбента подводят через трубопровод 6.07 для абсорбента в среднюю часть абсорбера А2. Таким образом можно использовать оставшуюся емкость абсорбции абсорбента из абсорбера А1.

Другую часть CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента вводят через трубопровод 6.06 для абсорбента, трубопровод 6.09 для абсорбента, теплообменник 6.10, в котором CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент нагревают теплом, подведенным из трубопровода 6.11 для абсорбента из нижней зоны рибойлера 6.12, регенерированного абсорбента, и трубопровод 6.13 для абсорбента подводят в десорбционную колонну D и регенерируют. Регенерированный абсорбент направляют в рибойлер 6.12, где его нагревают. Содержащий в основном воду пар возвращают в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент отводят через трубопровод 6.11 для абсорбента, теплообменник 6.10, трубопровод 6.14 для абсорбента, охладитель 6.15, трубопровод 6.16 для абсорбента и разделяют на парциальные потоки 6.01, 6.17 и 6.18. Часть регенерированного абсорбента направляют через трубопровод 6.01 для абсорбента в верхнюю часть абсорбера А1, другую часть регенерированного абсорбента направляют через трубопровод 6.17 для абсорбента в верхнюю часть абсорбера TGA, и следующую часть регенерированного абсорбента направляют через трубопровод 6.18 для абсорбента в верхнюю часть абсорбера А2. Относительные объемные потоки в трубопроводах 6.01, 6.17 и 6.18 для абсорбента можно изменять для достижения желательных спецификаций отработанного газа также при изменяющемся H_2S -содержании.

Образовавшийся в десорбционной колонне D CO_2 - и H_2S -содержащий газ покидает десорбционную колонну D через газопровод 6.19 и в конденсаторе 6.20 с интегрированным разделением фаз отделяется от принесенного пара, после чего состоящую в основном из воды жидкость возвращают через трубопровод 6.21 для абсорбента в верхнюю часть десорбционной колонны D. CO_2 - и H_2S -содержащий газ частично подводят через газопровод 6.23 в нижнюю часть абсорбера A2.

Другой ответвленный поток CO_2 - и H_2S -содержащего газа подают через газопровод 6.24 в установку Клауса CL, отработанный газ которой гидрируют в устройстве гидрогенизации HY. Гидрированный отходящий газ установки Клауса подводят в абсорбер отходящего газа TGA, где он вступает в контакт с подведенным через трубопровод 6.17 для абсорбента, регенерированным абсорбентом в противотоке. Через трубопровод 6.02 для абсорбента H_2S -насыщенный абсорбент из абсорбера отходящего газа TGA подводят в среднюю часть абсорбера A1. Таким образом можно использовать оставшуюся емкость абсорбции абсорбента из абсорбера отходящего газа TGA. Через газопровод 6.25 отводят обедненный H_2S или CO_2 газ из абсорбера отходящего газа TGA, объединяют с газовым потоком 6.26 и выводят из газопровода 6.27.

В абсорбере A2 содержащий CO_2 и H_2S газ из газопровода 6.23 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, поступившим через трубопровод 6.18 для абсорбента в верхнюю часть, и с поступившим в среднюю часть через трубопровод 6.07 для абсорбента насыщенным CO_2 и H_2S абсорбентом из абсорбера A1 в противотоке. Через газопровод 6.26 обедненный кислородом абсорбент отводят из абсорбера A2. Через трубопровод 6.08 для абсорбента насыщенный H_2S абсорбент из абсорбера A2 объединяют с насыщенным абсорбентом, подведенным через трубопровод 6.06, и направляют дальше через трубопровод 6.09 для абсорбента в десорбционную колонну D.

Схематично изображенное на Фиг. 7 устройство соответствует устройству Фиг. 1, причем возвращают один ответвленный поток CO_2 - и H_2S -содержащего газа 1.13 через трубопровод 1.14 в подающее устройство Z. Устройство 1.14 может содержать компрессор (не представлен), который необходим в устройствах, в которых давление при впуске подающего устройства Z выше, чем давление на выпуске конденсатора с интегрированным разделением фаз 1.11.

Согласно Фиг. 8 в противотоке через подающую линию Z прошедший нужную предварительную обработку газ, содержащий CO_2 и H_2S , в абсорбере А1 приводят в контакт с регенерированным абсорбентом, который подают через трубопровод 8.01 для абсорбента. Абсорбент удаляет CO_2 и H_2S с помощью абсорбции из газа; причем через газопровод 8.02 добывают CO_2 - и H_2S -обедненный газ. Через трубопровод 8.03 для абсорбента CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент направляют в контейнер для понижения давления HPF и снижают давление (например, примерно от 70 бар до 3 - 15 бар, предпочтительно 5 - 10 бар), причем температура в основном равна температуре насыщенного абсорбента. Обычно разница температур меньше 10°C , предпочтительно меньше 5°C . В этих условиях высвобождают в основном все присутствующие в насыщенном абсорбенте углеводороды в виде газа и могут отделять через трубопровод 8.04.

Через трубопровод 8.05 для абсорбента, теплообменник 8.06, в котором нагревают CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент с помощью тепла, регенерированного абсорбента, подведенного через трубопровод 8.07 для абсорбента из нижней части рибойлера 8.08, и трубопровод 8.09 для абсорбента проводят насыщенный абсорбент в контейнер для понижения давления LPF и снижают давление (ниже 5 бар, предпочтительно ниже 3 бар). В этих условиях освобождают значительные части содержащегося в насыщенном абсорбенте диоксида углерода в виде газа и могут быть отделены через газопровод 8.10, причем получают частично регенерированный абсорбент. Газ CO_2 при этом содержит значительное количество H_2S , который можно отделять до выведения CO_2 . Для этого газ CO_2 подходит через охладитель 8.11 и газопровод 8.12 в абсорбер LPA, где его приводят в контакт с добавленным через трубопровод 8.13 для абсорбента, регенерированным абсорбентом в противотоке. При этом получают CO_2 -обогащенный газ, который выводят через газопровод 8.14 из устройства.

Выведенный из нижней части контейнера для понижения давления LPF, частично регенерированный абсорбент и выведенный из нижней части абсорбера LPA, H_2S -насыщенный абсорбент вводят через трубопровод 8.15 или 8.16 для абсорбента в верхнюю часть десорбционной колонны D, где он регенерируется.

Регенерированный абсорбент направляют в рибойлер 8.08, где его нагревают. Полученный в результате, содержащий в основном воду пар возвращают в десорбционную колонну D, в то время как регенерированный абсорбент отводят через трубопровод 8.07 для абсорбента, теплообменник 8.06, трубопровод 8.17 для абсорбента, охладитель 8.18, трубопровод 8.19 для абсорбента и разделяют на два парциальных потока 8.01 и 8.13 и направляют в абсорберы A1 или LPA.

Полученный в десорбционной колонне D, обогащенный кислородом газ покидает десорбционную колонну D через газопровод 8.20 и поступает в конденсатор с интегрированным разделением фаз 8.21. В конденсаторе с интегрированным разделением фаз 8.21 газовый поток отделяют от принесенного пара, после чего состоящую в основном из воды жидкость направляют через трубопровод 8.22 для абсорбента в верхнюю часть десорбционной колонны, и выводят обогащенный кислородом газ через газопровод 8.23.

Пример 1

В пилотной установке исследовали селективность по H_2S ТБАЭЭ по сравнению с МДЭА или ТБАЭЭ + МДЭА при различных скоростях циркуляции абсорбента.

Пилотная установка соответствовала Фиг. 1. В абсорбере использовали структурированную упаковку. Давление составляло 60 бар. Высота упаковки в абсорбере составила 3,2 м при диаметре колонны 0,0531 м. В десорбере использовали структурированную упаковку. Давление составляло 1,8 бар. Высота упаковки в десорбере составила 6,0 м при диаметре 0,085 м.

Газовую смесь из 96 об.% N_2 , 2 об.% CO_2 и 2 об.% H_2S отправили в абсорбер при потоке массы 47 кг/ч и температуре 40 °С. В абсорбере скорость циркуляции абсорбента варьируется от 30 до 100 кг/ч. Температура абсорбента составляла 50 °С. H_2S удалили менее, чем 80 ч./млн. Следующая таблица показывает результаты этих испытаний:

Пример	Система	Скорость циркуляции абсорбента [кг/ч]	Селективность
1-1*	ТБАЭЭ	30	-.**
1-2	ТБАЭЭ	42	1,14
1-3	ТБАЭЭ	60	1,11
1-4*	МДЭА	60	1,35
1-5	МДЭА + ТБАЭЭ	60	1,11

* сравнительные примеры

** H₂S-спецификации не достигли

При низкой скорости циркуляции абсорбента в сравнительном примере 1-1 экзотермия абсорбции в основанном на ТБАЭЭ абсорбенте была слишком высока, таким образом не смогли достичь спецификации менее 80 ч./млн. H₂S в обработанном текучем потоке. При более высокой скорости циркуляции (Пример 1-2) решили задачу по разделению. Очевидно, что селективность ТБАЭЭ при одинаковой скорости циркуляции абсорбента (Пример 1-3) ниже, чем селективность МДЭА (Сравнительный пример 1-4). Также комбинация МДЭА + ТБАЭЭ (Пример 1-5) обнаружила более низкую спецификацию, чем чистый МДЭА.

Пример 2

В единице абсорбции согласно Примеру 13 EP 0 084 943 A2 проводили испытания абсорбции с различными абсорбентами.

Во время первого испытания газовую смесь 10 об.% CO₂ (парциальное давление CO₂ 0,1 бар), 1 об.% H₂S (парциальное давление H₂S 0,01 бар) и 89 об.% N₂ при скорости 216 нл/ч и при температуре 40 °С провели через 100 мл водного абсорбента в стеклянном цилиндре. Абсорбент содержит 3 М МДЭА или 3 М ТБАЭЭ. Периодически извлекали аликвоты абсорбента и определяли содержание H₂S- и CO₂. Результаты представлены на Фиг. 9. Селективность по H₂S представлена в зависимости от насыщенности в моль (CO₂ + H₂S) на моль амина. Очевидно, что при небольшой насыщенности и низком парциальном

давлении, как МДЭА, так и ТБАЭЭ обнаруживает высокую селективность. При увеличении насыщенности селективность МДЭА снижается, в то время как ТБАЭЭ далее высокую селективность по H_2S .

Во время второго испытания газовую смесь 90 об.% CO_2 (парциальное давление CO_2 0,9 бар) и 10 об.% H_2S (парциальное давление H_2S 0,1 бар) и при скорости 10 нл/ч и при температуре 40 °С провели через 150 мл водного абсорбента в стеклянном цилиндре. Абсорбент содержит 1,9 М МДЭА, 1,9 М ТБАЭЭ или 1,4 М МДЭА + 0,5 М ТБАЭЭ. Периодически извлекали аликвоты абсорбента и определяли содержание H_2S и CO_2 . Результаты представлены на Фиг. 10. Селективность по H_2S представлена в зависимости от насыщенности в моль ($CO_2 + H_2S$) на моль амина. Показано, что при более высоком парциальном давлении и более высокой скорости циркуляции абсорбента возрастает селективность по H_2S при увеличении насыщенности у всех абсорбентов, пока не достигнут плато. селективность по H_2S МДЭА выше, чем ТБАЭЭ, причем селективность по H_2S ТБАЭЭ + МДЭА составляет между МДЭА и ТБАЭЭ.

Пример 3

Испытания по абсорбции проводили в пилотной установке. Пилотная установка имела такое строение так, как описано в примере 1.

Селективность по H_2S водного абсорбента, который содержит 40 мас.% МДЭА, а также водного абсорбента, который содержит 30 мас.% МДЭА и 15 мас.% ТБАЭЭ, исследовали в природном газе при различных скоростях абсорбента. В потоке природного газа присутствовали концентрации 5% CO_2 и 2% H_2S . H_2S удалили менее 10 ч./млн. Давление составляло 60 бар. Необходимую для регенерации энергию абсорбента (мощность ребойлера) поддерживали на постоянном уровне и исследовали полученную селективность по H_2S абсорбента. Фиг. 11 показывает данные измерений.

Заметно, что селективность по H_2S при низкой скорости циркуляции абсорбента выше. Здесь селективности абсорбентов с МДЭА или МДЭА + ТБАЭЭ находятся еще близко друг к другу, причем селективность смеси МДЭА + ТБАЭЭ всегда ниже. В обоих случаях селективность снижается, если скорость циркуляции абсорбента повышается. Разумеется, примерно от 50 кг/ч

селективность абсорбента МДЭА является относительно постоянной, в то время как селективность смеси ТБАЭЭ + МДЭА продолжает уменьшаться. Итак, чем выше скорость циркуляции абсорбента, тем более выгодным является применение ТБАЭЭ с МДЭА по сравнению с МДЭА, если наряду с высокой степенью отделения H_2S также необходимо достичь высокой соабсорбции диоксида углерода с получением минимального количества.

Пример 4

В единице абсорбции согласно Примеру 13 EP 0 084 943 A2 проводили испытания абсорбции с различными абсорбентами.

Во время первого испытания газовую смесь 10 об.% CO_2 (парциальное давление CO_2 0,1 бар), 1 об.% H_2S (парциальное давление H_2S 0,01 бар) и 89 об.% N_2 при скорости 216 нл/ч и при температуре 40 °С провели через 100 мл водного абсорбента в стеклянном цилиндре. Абсорбент содержит 0,64 М МДЭА или 0,64 М 1,2-бис(трет-бутиламино)этана (бис-ТБАЭ). Периодически извлекали аликвоты абсорбента и определяли содержание H_2S и CO_2 . Результаты представлены на Фиг. 12. Селективность по H_2S представлена в зависимости от насыщенности в моль ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) на моль амина. Очевидно, что при небольшой насыщенности и низком парциальном давлении МДЭА и бис-ТБАЭ обнаруживают высокую селективность. При увеличении насыщенности селективность МДЭА уменьшается быстрее, чем, селективность по H_2S бис-ТБАЭ.

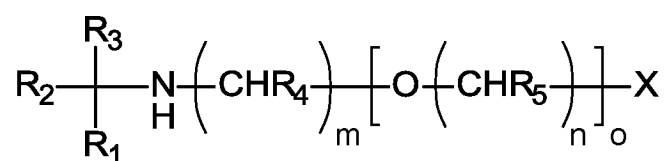
Во время второго испытания газовую смесь 90 об.% CO_2 (парциальное давление CO_2 0,9 бар) и 10 об.% H_2S (парциальное давление H_2S 0,1 бар) и при скорости 10 нл/ч и при температуре 40 °С провели через 150 мл водного абсорбента в стеклянном цилиндре. Абсорбент содержит 0,64 М МДЭА или 0,64 М 1,2-бис(трет-бутиламино)этана (бис-ТБАЭ). Периодически извлекали аликвоты абсорбента и определяли содержание H_2S и CO_2 . Результаты представлены на Фиг. 13. Селективность по H_2S представлена в зависимости от насыщенности в моль ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) на моль амина. Показано, что при более высоком парциальном давлении более высокой скорости циркуляции абсорбента селективность по H_2S МДЭА выше, чем бис-ТБАЭ.

Формула изобретения

1. Способ удаления сероводорода и диоксида углерода из потока текучей среды, включающий

а) этап абсорбции, на котором поток текучей среды вступает в контакт с абсорбентом, который содержит водный раствор

(i) амина общей формулы (I)



(I),

где R_1 , R_2 и R_3 независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; R_4 соответственно независимо выбран из водорода, C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; R_5 соответственно независимо выбран из водорода, C_1 - C_4 -алкила и C_1 - C_4 -гидроксиалкила; X означает OH или $\text{NH}(\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3)$; m означает 2, 3, 4 или 5; n означает 2, 3, 4 или 5; и o означает 0 или 1;

и, при необходимости, (ii) по меньшей мере, одного третичного амина, причем молярное отношение (i) к (ii) составляет более 0,05;

причем в потоке текучей среды парциальное давление сероводорода составляет, по меньшей мере, 0,1 бар, и парциальное давление диоксида углерода составляет, по меньшей мере, 0,2 бар;

причем из потока текучей среды извлекают, по меньшей мере, 90% сероводорода, и селективность для сероводорода по отношению к диоксиду углерода составляет не более 8,

причем получают CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент и обработанный поток текучей среды;

причем под селективностью для сероводорода по отношению к диоксиду углерода понимают значение коэффициента (S)

$$\frac{\frac{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}} - y(\text{H}_2\text{S})_{\text{обработ.}}}{y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}}}}{\frac{y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}} - y(\text{CO}_2)_{\text{обработ.}}}{y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}}}} \quad (\text{S}),$$

где $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{подан.}}$ означает долю количества вещества (моль/моль) H_2S в потоке текучей среды, $y(\text{H}_2\text{S})_{\text{обработ.}}$ означает долю количества вещества в обработанном потоке текучей среды, $y(\text{CO}_2)_{\text{подан.}}$ означает долю количества вещества CO_2 в потоке текучей среды и $y(\text{CO}_2)_{\text{обработ.}}$ означает долю количества вещества CO_2 в обработанном потоке текучей среды.

- b) этап регенерации, на котором регенерируют, по меньшей мере, один ответвленный поток CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента и получают регенерированный абсорбент; и
 - c) этап рециркуляции, на котором ответвленный поток регенерированного абсорбента возвращают на этап а) абсорбции.
2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что общая концентрация (i) и (ii) в водном растворе составляет 10 - 60 мас.%.
 3. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся тем**, что амин (i) представляет собой 2-(2-трет-бутиламиноэтокси)этанол.
 4. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что третичный амин (ii) представляет собой метилдиэтанолламин.
 5. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что абсорбент не содержит стерически незатрудненный первичный или вторичный амин.
 6. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что абсорбент содержит, по меньшей мере, один органический растворитель.

7. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что поток текучей среды содержит углеводороды.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что парциальное давление сероводорода в потоке текучей среды составляет, по меньшей мере, 0,1 бар и парциальное давление диоксида углерода составляет, по меньшей мере, 1,0 бар.

9. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что общее давление потока текучей среды составляет, по меньшей мере, 3,0 бар.

10. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что CO_2 - и H_2S -насыщенный абсорбент регенерируют на этапе b) регенерации для насыщения H_2S , которое соответствует равновесному насыщению для содержания H_2S менее 90% содержания H_2S обработанного потока текучей среды.

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что накопленная CO_2 - и H_2S -насыщенность CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента составляет, по меньшей мере, 0,25 моль/моль, и накопленная CO_2 - и H_2S -насыщенность регенерированного абсорбента составляет менее 0,20 моль/моль.

12. Способ по одному из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что этап b) регенерации включает, по меньшей мере, одну из операций по нагреванию, уменьшению давления и отгонки с инертной текучей средой.

13. Способ по одному из предшествующих пунктов, кроме того, включающий:

- d) этап добычи серы, на котором, по меньшей мере, один ответвленный поток CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока, высвобожденного на этапе b) регенерации, направляют в установку Клауса, причем получают отходящий газ установки Клауса и гидрируют отходящий газ установки Клауса, причем получают гидрированный отходящий газ установки Клауса;

- e) второй этап абсорбции, на котором гидрированный отходящий газ установки Клауса обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают первый H_2S -насыщенный абсорбент;
 - f) этап, на котором первый H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации и/или на этап a) абсорбции.
14. Способ по п. 13, **отличающийся тем**, что второй этап e) абсорбции проводят при пониженном давлении, как на этапе a) абсорбции.
15. Способ по одному из пп. 1 - 12, кроме того, включающий:
- d□) третий этап абсорбции, на котором ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают второй H_2S -насыщенный абсорбент;
 - e□) этап, на котором второй H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации.
16. Способ по п. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, **отличающийся тем**, что ответвленный поток CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента направляют на третий этап d□)абсорбции.
17. Способ по п. 15 или 16, кроме того, включающий:
- f□) этап добычи серы, на котором один ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока направляют в установку Клауса, причем получают отходящий газ установки Клауса, и гидрируют отходящий газ установки Клауса, причем получают гидрированный отходящий газ установки Клауса;
 - g□) второй этап абсорбции, на котором гидрированный отходящий газ установки Клауса обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают первый H_2S -насыщенный абсорбент;
 - h□) этап, на котором первый H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации и/или на этап a) абсорбции.

18. Способ по одному из предшествующих пунктов, кроме того, включающий:

i) этап возврата, на котором ответвленный поток высвобожденного на этапе b) регенерации CO_2 - и H_2S -содержащего газового потока возвращают и направляют на этап а) абсорбции.

19. Способ по одному из пп. 1 - 112, отличающийся тем, что этап b) регенерации включает:

b1) первый этап регенерации, на котором уменьшают давление CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента, причем получают CO_2 -содержащий газовый поток и частично регенерированный абсорбент; и

b2) второй этап регенерации, на котором осуществляют нагревание и/или отгонку легких фракций частично регенерированного абсорбента, причем получают регенерированный абсорбент;

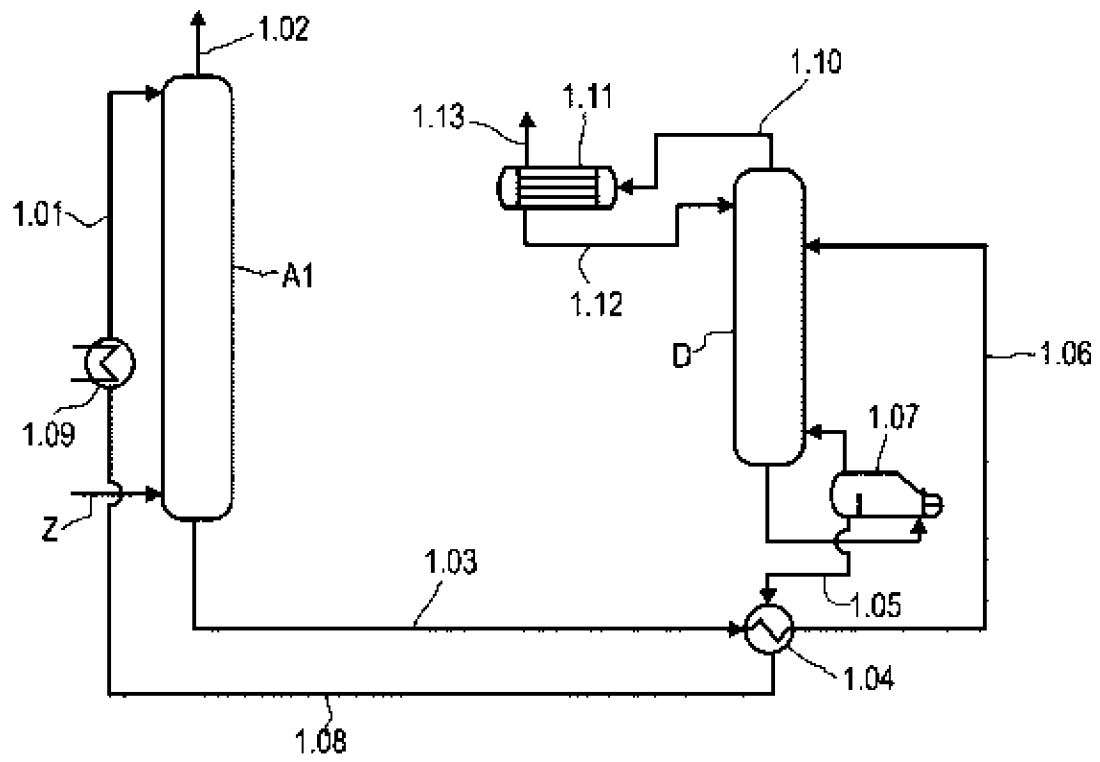
и способ, кроме того, включает:

d) четвертый этап абсорбции, на котором CO_2 -содержащий газовый поток обрабатывают регенерированным абсорбентом, причем получают третий H_2S -насыщенный абсорбент;

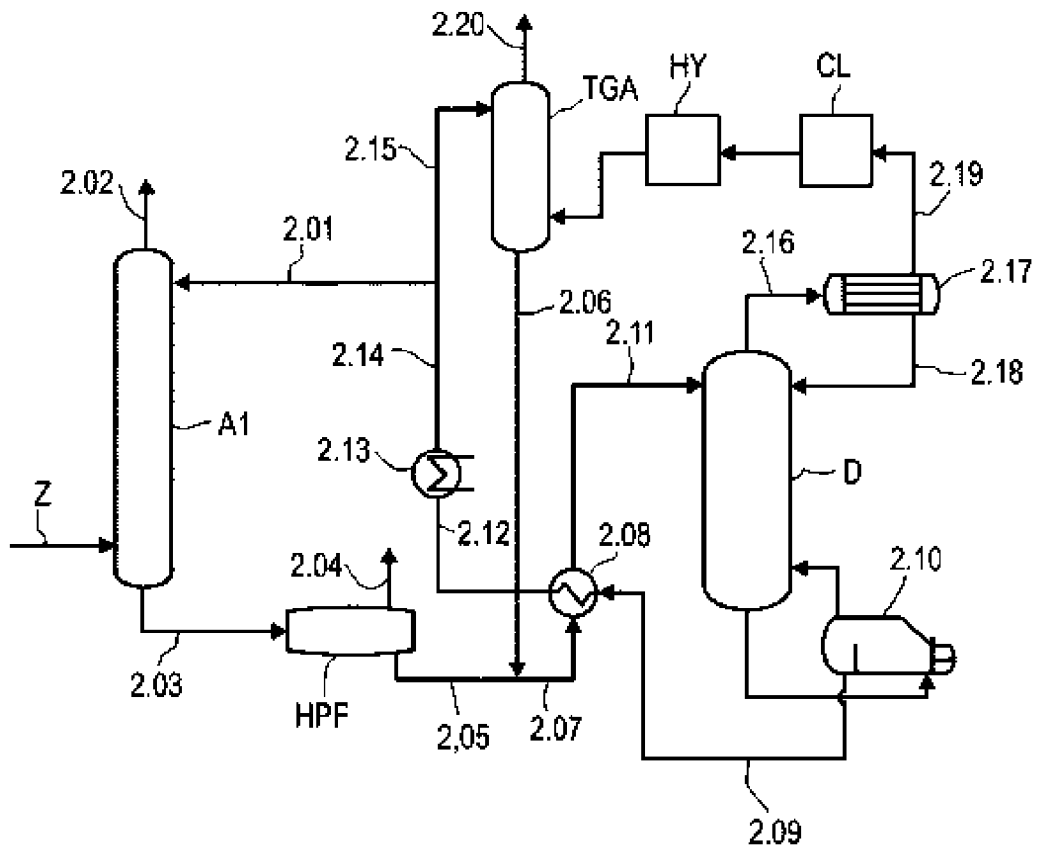
e) этап, на котором третий H_2S -насыщенный абсорбент направляют на этап b) регенерации.

20. Способ по п. 19, кроме того, включающий:

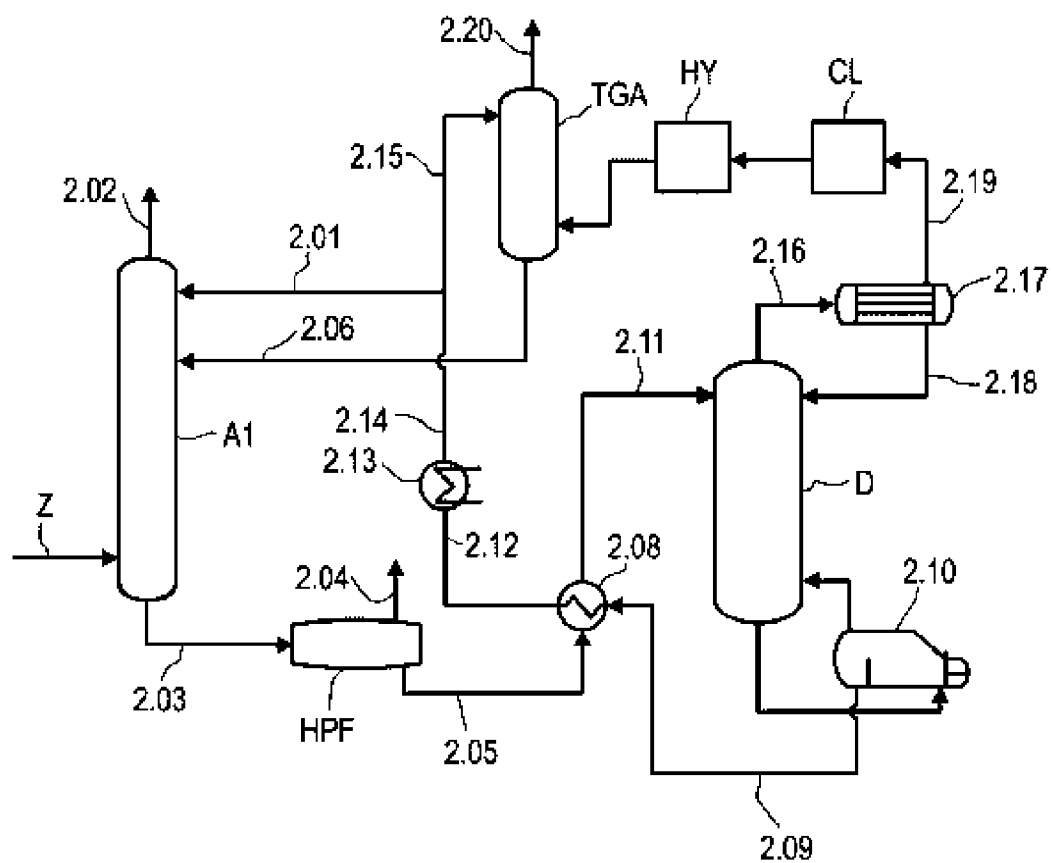
f) этап понижения давления, на котором уменьшают давление CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента до давления, которое присутствует между давлением на этапе а) абсорбции и давлением на первом этапе b1) регенерации, для высвобождения, в основном, от диоксида углерода и сероводорода различных растворенных компонентов газа из CO_2 - и H_2S -насыщенного абсорбента.



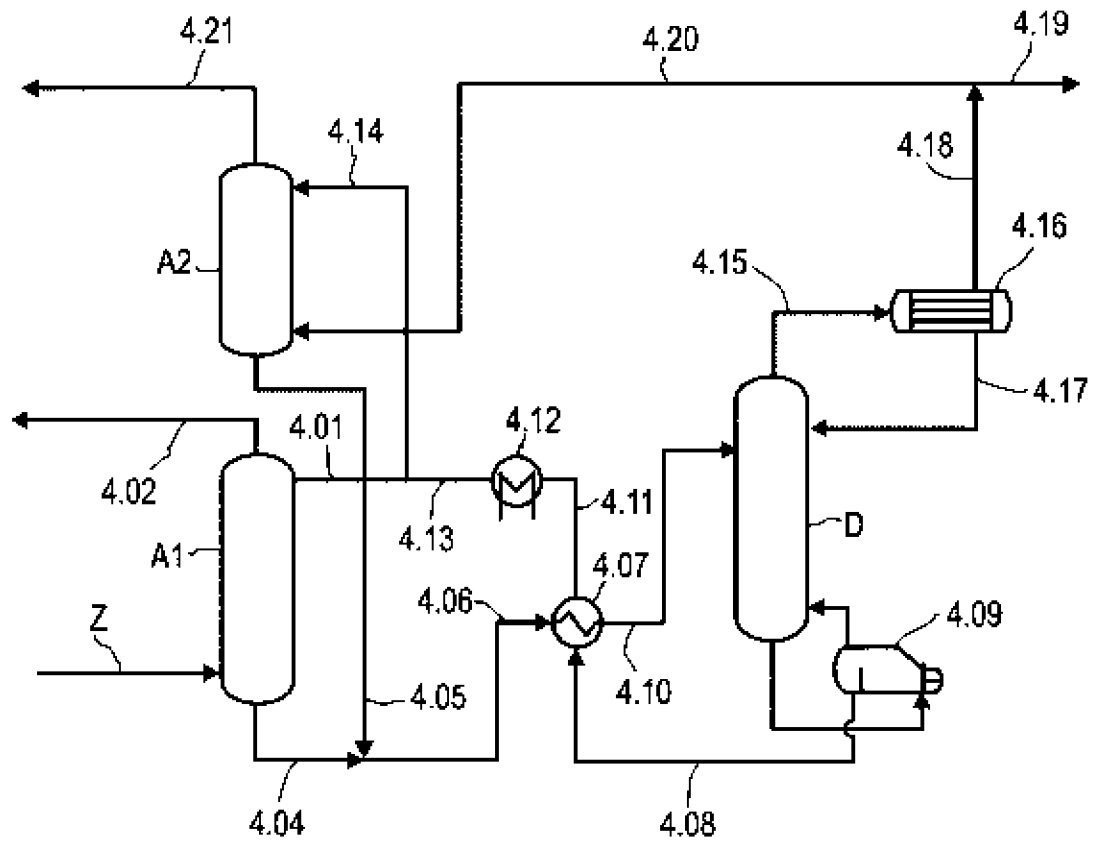
Фиг. 1



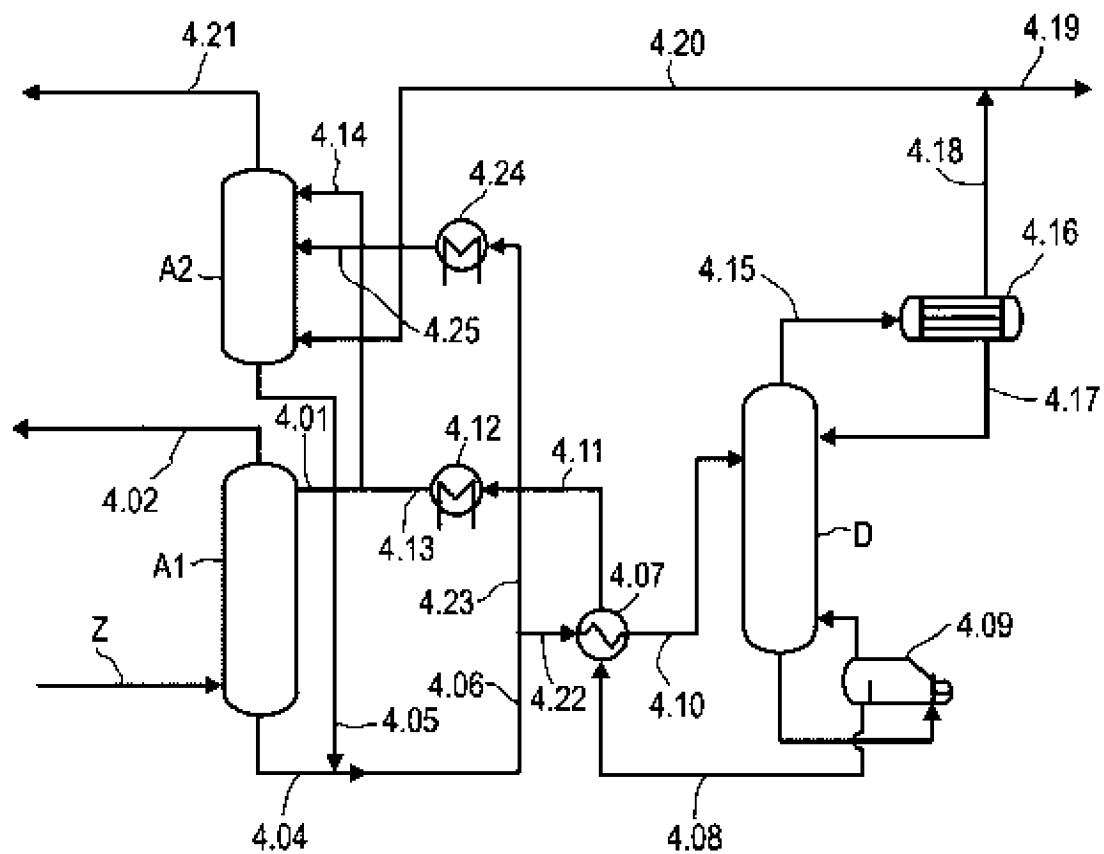
Фиг. 2



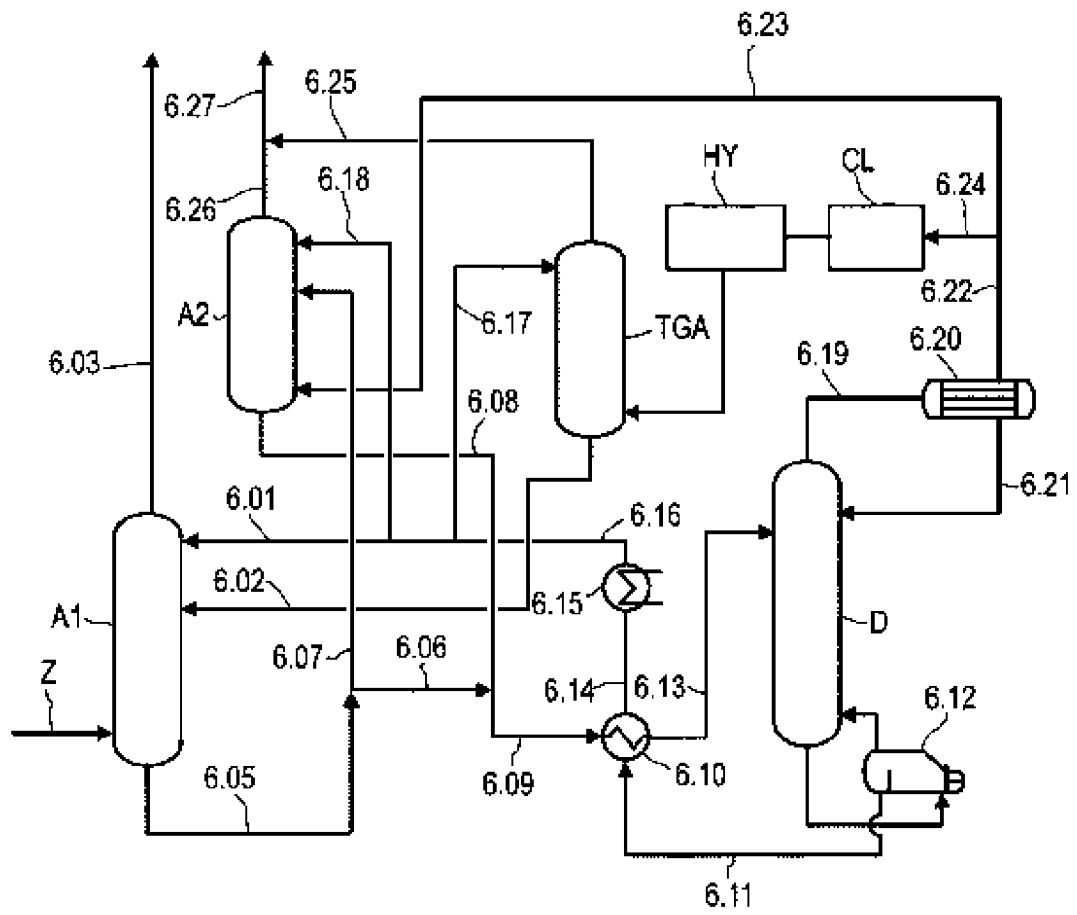
Фиг. 3



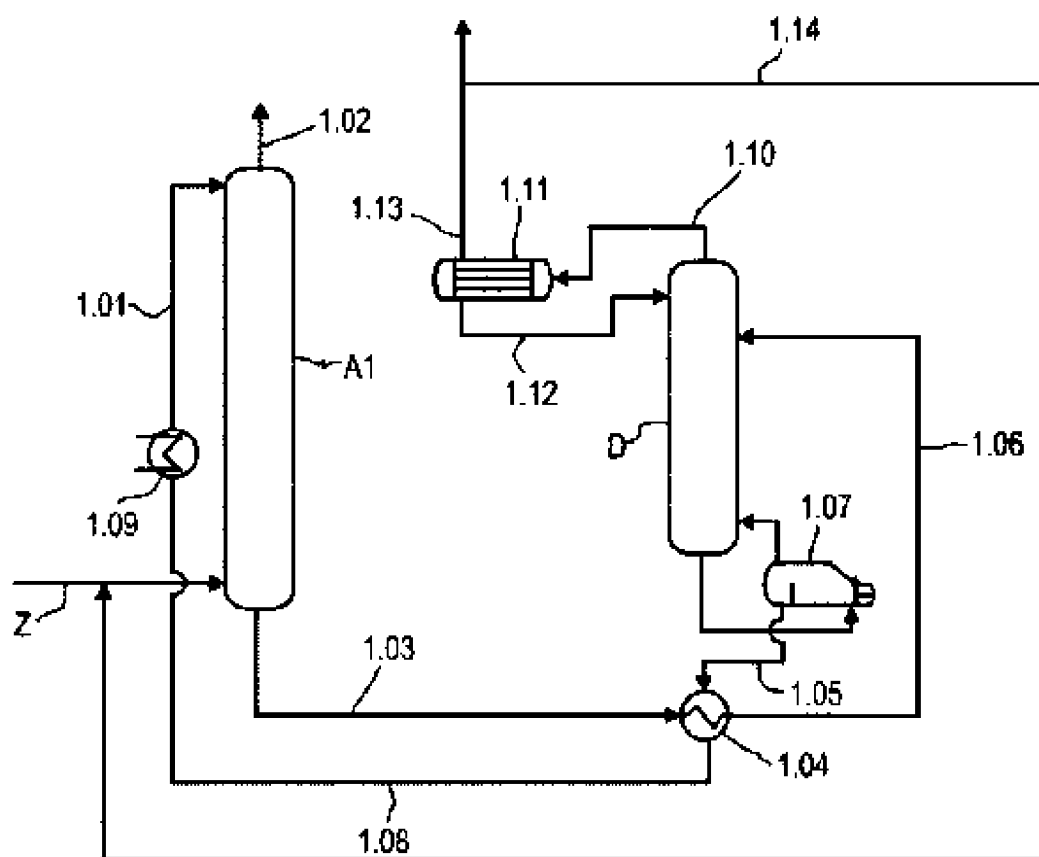
Фиг. 4



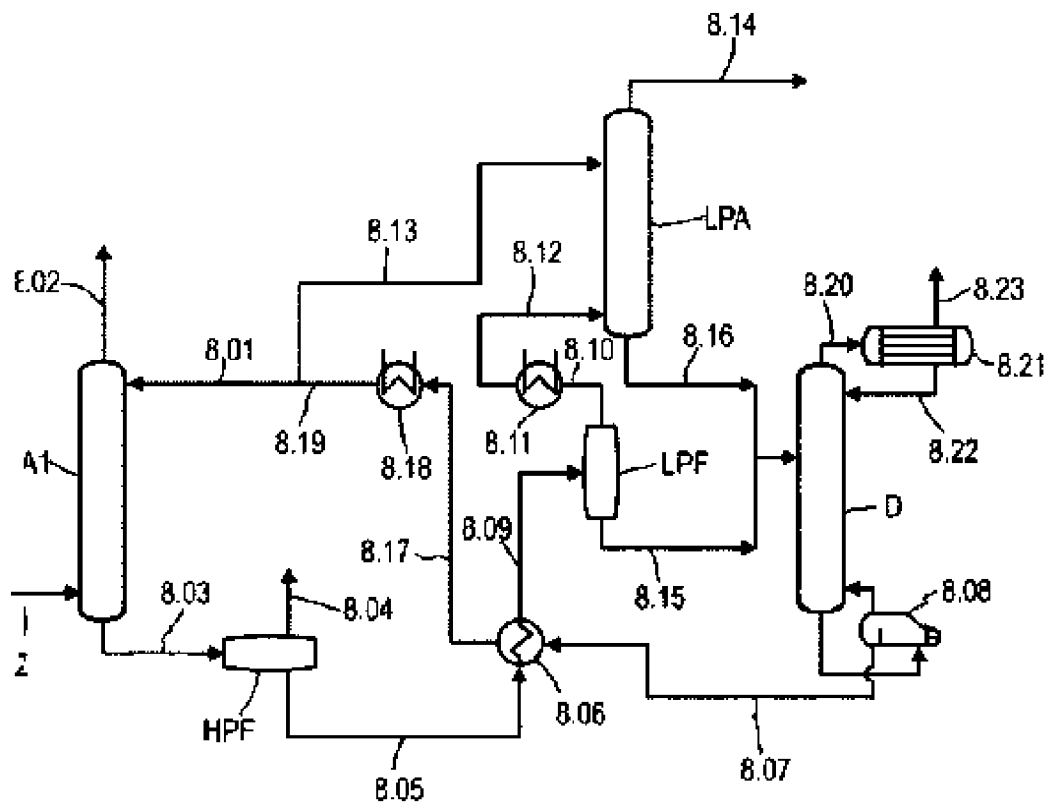
Фиг. 5



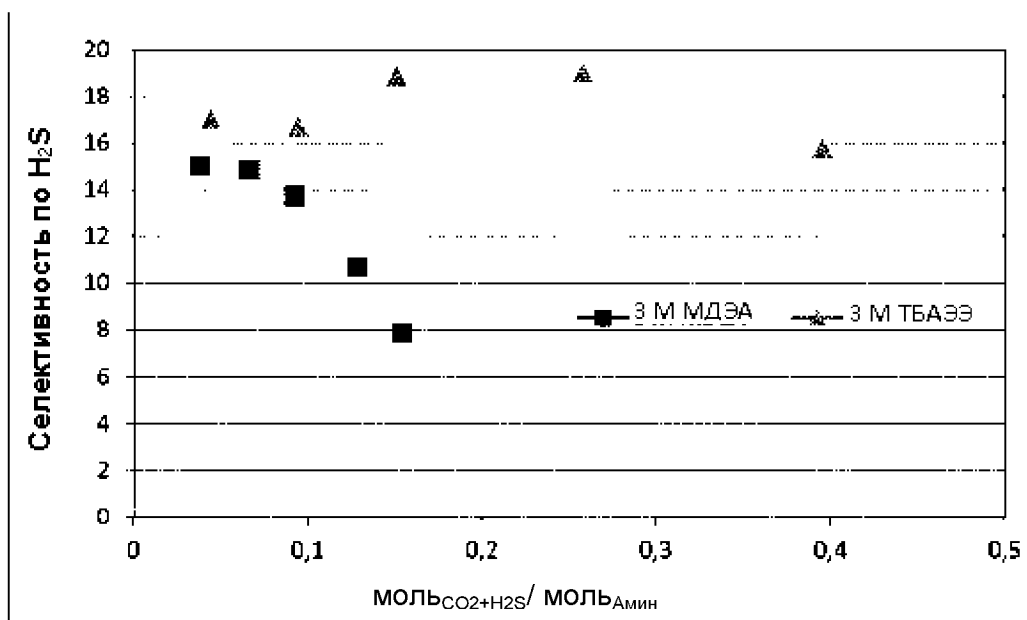
Фиг. 6



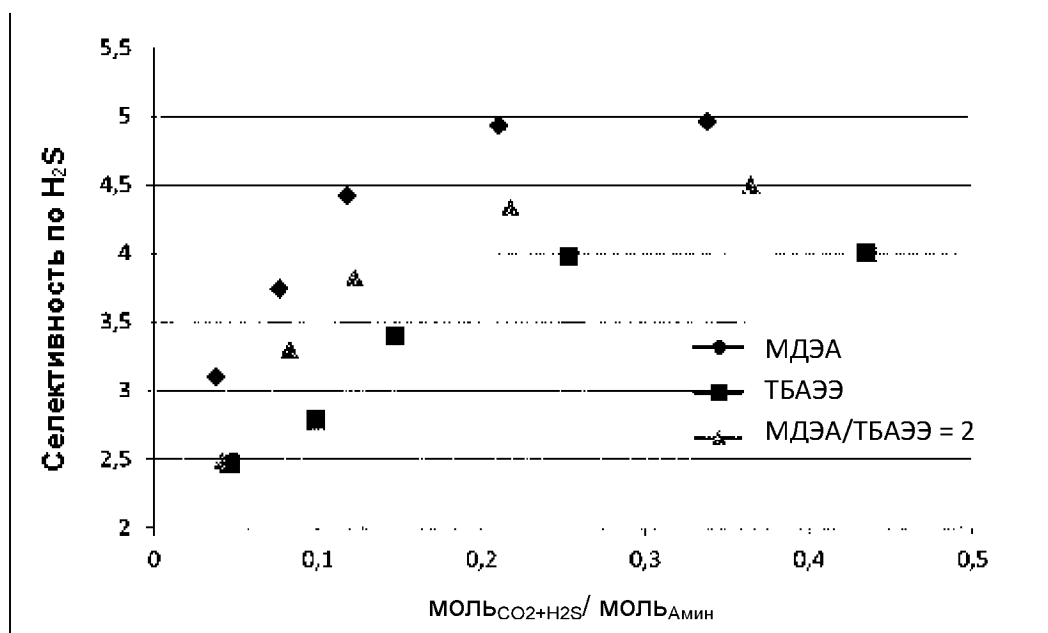
Фиг. 7



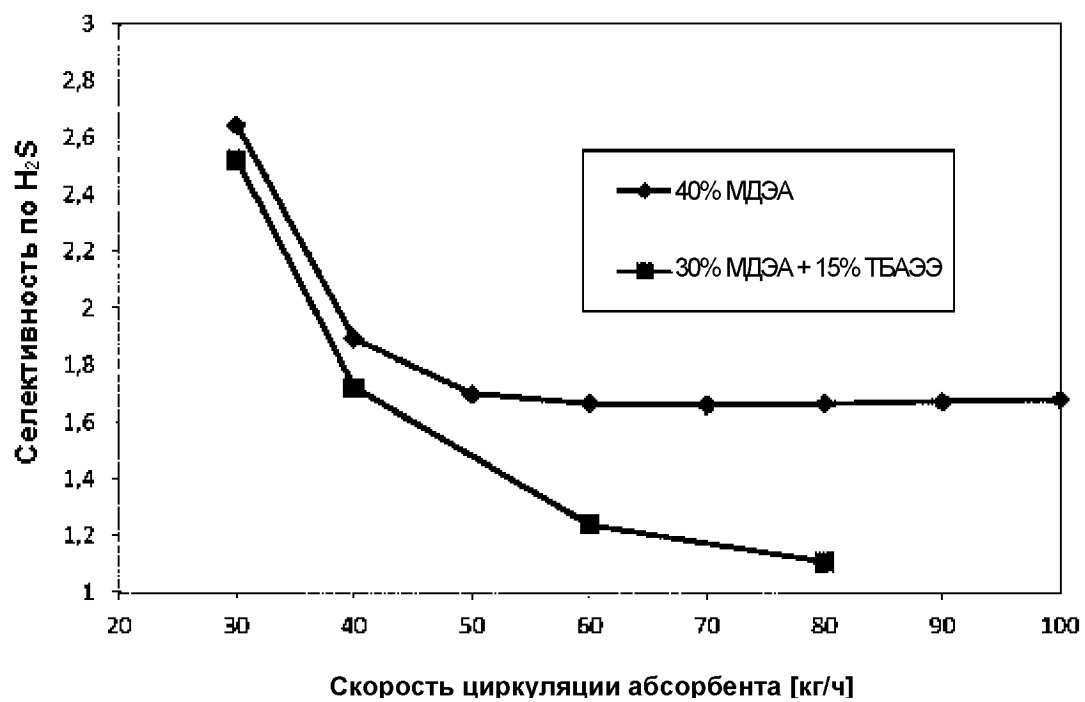
Фиг. 8



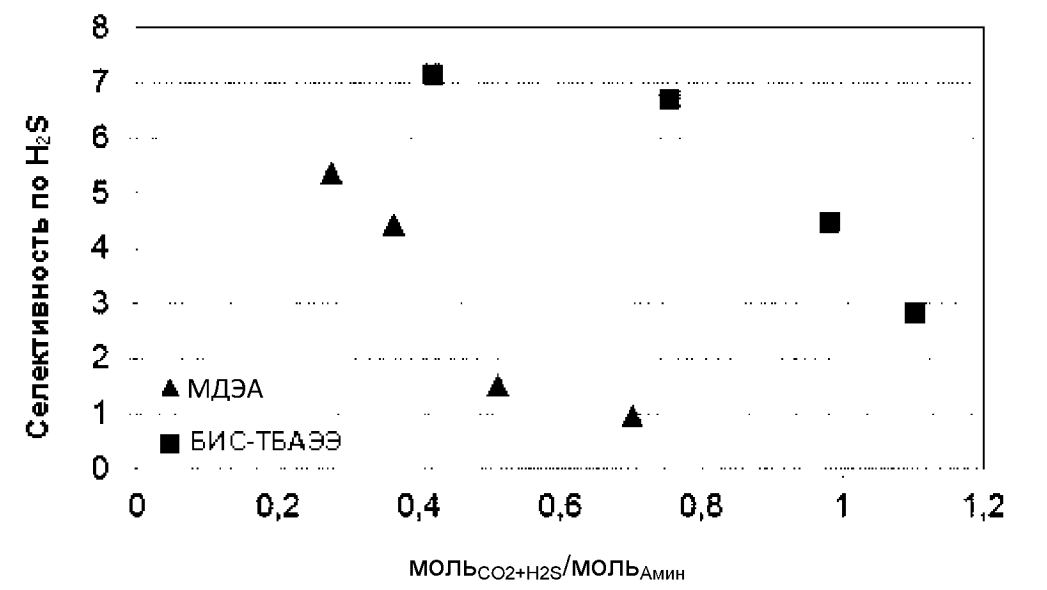
Фиг. 9



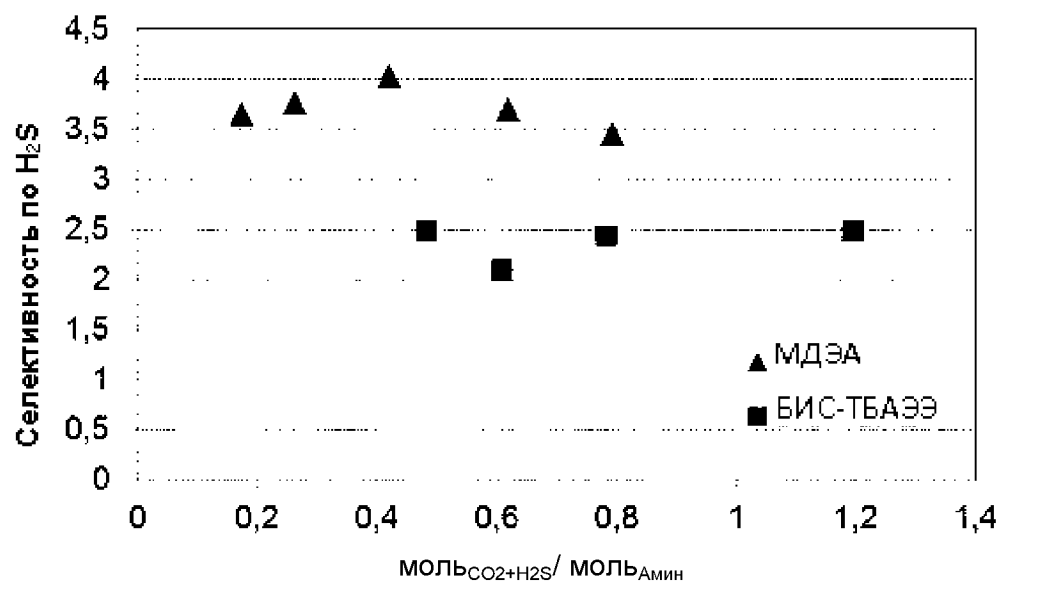
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13