

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034036**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.20

(21) Номер заявки
201690983

(22) Дата подачи заявки
2014.11.10

(51) Int. Cl. **B01D 53/14** (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА

(31) **13192909.3**

(32) **2013.11.14**

(33) **EP**

(43) **2016.11.30**

(86) **PCT/EP2014/074196**

(87) **WO 2015/071226 2015.05.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Смитс Йозеф Якобус Титус, Вадман
Сипке Хидде (NL)**

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(56) GB-A-1551344
WO-A1-2012076378

(57) Изобретение относится к способу удаления меркаптанов из газового потока, включающему стадии, на которых (а) осуществляют контактирование газового потока, содержащего, по меньшей мере, меркаптан общей формулы R_1-SH , где R_1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, с абсорбирующей средой, содержащей (1)-(3): (1) растворитель; (2) замещенный дисульфид общей формулы R_2-SS-R_3 , где R_2 и R_3 представляют собой углеродсодержащие заместители, соответствующие тиолы R_2-SH и R_3-SH которых имеют давление пара ниже, чем давление пара любого тиола R_1-SH , и по меньшей мере один из R_2 и R_3 представляет собой электронно-акцепторную группу; и, (3) по меньшей мере, каталитическое количество основания, предпочтительно азотсодержащего основания; (b) извлекают указанную абсорбирующую среду после использования на стадии (а); (с) осуществляют регенерацию абсорбирующей среды в установке регенерации; (d) осуществляют рециркуляцию регенерированного абсорбирующего раствора на стадию (а), причем способ дополнительно включает стадию (с)', которая следует после стадии (с) и перед стадией (d), на которой по меньшей мере часть регенерированной абсорбирующей среды подвергают окислению. Способ изобретения является оптимизированным способом удаления меркаптанов из газового потока, позволяющим осуществлять эффективное повторное использование замещенных дисульфидов.

034036 B1

034036 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу удаления меркаптанов из газового потока.

Уровень техники

Природный газ состоит в основном из метана и может также содержать другие компоненты, такие как высшие углеводороды (например, этан, пропан, бутаны, пентаны). Кроме того, он может также содержать значительные количества нежелательных серосодержащих загрязнителей и диоксида углерода. Обычными серосодержащими загрязнителями являются сероводород (H_2S), меркаптаны (RSH , также называемые тиолами) и карбонилсульфид (COS).

В GB 1551344 описан способ, использующий (неводные) жидкие органические дисульфидные смеси в качестве растворителя для абсорбции загрязняющих газообразных соединений серы из газовых потоков, например сероводорода и диоксида серы.

Известны другие способы удаления сероводорода, COS и диоксида углерода, которые используют аминоксодержащую абсорбирующую жидкость на основе химического абсорбента, также называемые способами селективного поглощения амином. В таком способе газовый поток, содержащий сероводород, COS и диоксид углерода, приводят в контакт с аминоксодержащей абсорбирующей жидкостью в абсорбционной установке, также называемой установкой аминовой обработки. Сероводород, COS и/или диоксид углерода селективно абсорбируются (с помощью химического кислотно-основного взаимодействия с аминовой смесью) в аминоксодержащей абсорбирующей жидкости и тем самым удаляются из газового потока. Однако недостаток такого способа заключается в том, что он не обеспечивает эффективную абсорбцию меркаптанов. Меркаптаны, имеющие гораздо более высокий pK_a , чем, например, H_2S , не проявляют химического взаимодействия с аминовой смесью в такой степени, что они могут быть эффективно удалены в данном способе. Меркаптаны лишь частично удаляются за счет физического взаимодействия с абсорбентом (раствор/процесс растворения).

В недавно разработанном способе меркаптановые загрязнители могут быть удалены из газового потока с помощью обратимой химической реакции, за счет контактирования меркаптансодержащего потока природного газа с абсорбирующей средой, содержащей специфический замещенный органический дисульфид в сочетании, по меньшей мере, с каталитическими количествами основания (см. WO 2012076378 и WO 2012076502). Указанный способ является селективным в отношении меркаптанов без поглощения конденсата/газа. Способы WO 2012076378 и WO 2012076502 основаны на химическом взаимодействии меркаптанов с органическим дисульфидом, а не на физическом взаимодействии с абсорбирующей средой (т.е. растворимости). Меркаптаны в газовом потоке реагируют с указанными дисульфидами с обратимым образованием "новых" смешанных дисульфидных продуктов и "нового" тиола (например, $MeSH + RSSR \rightleftharpoons MeSSR + RSH$). Поскольку эта реакция представляет собой равновесную реакцию, регенерация в исходные дисульфиды достигается за счет удаления меркаптанов ($MeSH$ в приведенном выше примере) из абсорбирующей среды, предпочтительно с помощью десорбирующего газа при повышенных температурах. Однако в настоящее время установлено, что обратная реакция для регенерации исходных дисульфидов протекает медленнее, чем ожидалось. Кроме того, было обнаружено, что это приводит к накоплению "нового" тиола в регенерируемой абсорбирующей среде и нежелательному расходованию органического дисульфида в процессе удаления меркаптанов.

Раскрытие изобретения

Разработан новый оптимизированный способ для решения проблемы накопления "нового" тиола и нежелательного расходования дисульфида.

Соответственно настоящее изобретение относится к способу удаления меркаптанов из газового потока, включающему стадии, на которых:

(а) осуществляют контактирование указанного газового потока, содержащего, по меньшей мере, меркаптан общей формулы R_1-SH , где R_1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, с абсорбирующей средой, содержащей (1)-(3):

(1) растворитель;

(2) замещенный дисульфид общей формулы R_2-SS-R_3 , где R_2 и R_3 представляют собой углеродсодержащие заместители, соответствующие тиолы R_2-SH и R_3-SH которых имеют давление пара ниже, чем давление пара любого тиола R_1-SH , и по меньшей мере один из R_2 и R_3 представляет собой алканольную, алкокси или арильную группу; и,

(3) по меньшей мере, каталитическое количество аминоксодержащего основания, причем указанное каталитическое количество составляет по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного дисульфида, образуя тем самым тиол R_2-SH и/или R_3-SH вместе с дисульфидом R_2-SS-R_1 и/или R_1-SS-R_3 ,

при этом указанная абсорбирующая среда представляет собой водный раствор, содержащий указанный замещенный дисульфид и указанное аминоксодержащее основание, причем указанный замещенный дисульфид присутствует в указанной абсорбирующей среде в количестве 25 мас.% или менее;

(b) извлекают указанную абсорбирующую среду после использования на стадии (а);

(с) осуществляют регенерацию указанное абсорбирующей среды (т.е. удаление "химически абсорбированных" меркаптанов из абсорбирующей среды) в установке регенерации;

(d) осуществляют рециркуляцию регенерированного абсорбирующего раствора на стадию (а),

причем способ дополнительно включает стадию (с)', которая следует после стадии (с) и перед стадией (d), на которой по меньшей мере часть регенерированной абсорбирующей среды подвергают окислению.

На стадии окисления накопившиеся "новые" тиолы окисляются в исходные дисульфиды, которые могут быть повторно использованы в способе. Таким образом решены проблемы накопления тиолов и расходования дисульфидов. Способ изобретения представляет собой оптимизированный способ удаления меркаптанов из газового потока, позволяющий осуществлять эффективное повторное использование замещенных дисульфидов.

Осуществление изобретения

В способе по настоящему изобретению меркаптаны удаляются из меркаптансодержащего газового потока.

Приводимая здесь ссылка на меркаптаны (R_1 -SH) относится к алифатическим меркаптанам. Изобретение, в частности, включает удаление метилмеркаптана (R_1 =метил), этилмеркаптана (R_1 =этил), нормального и изопропилмеркаптана (R_1 =н-пропил и изопропил) и изомеров бутилмеркаптана (R_1 =бутил). Эти меркаптаны имеют давление паров в диапазоне от 5 до 210 кПа, измеренное при 25°C. Приводимая здесь ссылка на давление пара тиола (или меркаптана) относится к давлению пара, измеренному при 25°C в соответствии с ASTM E1194 для тиолов, имеющих давление пара в диапазоне от 1×10^{-11} до 1 кПа, и в соответствии с ASTM 2879 для тиолов, имеющих давление пара свыше 1 кПа, причем в случае сомнений давление пара предпочтительно определяют в соответствии со способом ASTM E1194. В случае, если тиол имеет давление пара ниже 1×10^{-11} кПа, давление пара тиола для целей изобретения считается равным нулю.

Считается, что R_1 SH меркаптан в способе изобретения обратимо взаимодействует с замещенным дисульфидом (2) в абсорбирующей среде. В ходе данной реакции с замещенным дисульфидом образуется тиол R_2 -SH и/или R_3 -SH вместе с дисульфидом R_2 -SS- R_1 и/или R_1 -SS- R_3 , и в дальнейшем могут образоваться некоторые количества R_1 -SS- R_1 . Благодаря более высокому давлению паров образовавшихся тиолов можно выбрать такие условия процесса, в которых меркаптансодержащий газовый поток приводят в контакт с абсорбирующей средой таким образом, что основная часть или, по существу, все образовавшиеся тиолы удерживаются в абсорбирующей среде вместе с вновь образовавшимися замещенными дисульфидными, которые обычно имеют низкое давление паров.

Предпочтительно R_2 и R_3 представляют собой углеродсодержащие заместители, соответствующие тиолы R_2 -SH и/или R_3 -SH которых имеют давление паров ниже 1 кПа, более предпочтительно ниже 0,5 кПа, еще более предпочтительно 0,01 кПа, наиболее предпочтительно 0,001 кПа, которое определяют, как указано выше.

R_2 и R_3 могут быть одинаковыми или различными. В случае, если R_2 и R_3 являются одинаковыми, разнообразие образованных тиолов снижается, что делает выбор условий эксплуатации и возможно условий регенерации более легким. В случае, когда R_2 и R_3 являются различными, один из них является электронно-акцепторной группой, а второй может быть другой электронно-акцепторной группой или другой подходящей группой, которая будет определена далее.

Предпочтительно R_2 и R_3 выбирают таким образом, чтобы соответствующие тиолы R_2 -SH и/или R_3 -SH были жидкими или растворенными в абсорбирующей среде в условиях температуры и давления, при которых меркаптансодержащий газовый поток приводят в контакт с абсорбирующей средой.

В соответствии с изобретением по меньшей мере один из R_2 и R_3 является электронно-акцепторной группой. Такие заместители приводят к дисульфидам с повышенной тенденцией к взаимодействию с R_1 -SH меркаптаном.

Электронно-акцепторные группы хорошо известны в области техники и их выбирают, например, из замещенной алкильной группы, содержащей по меньшей мере 5 атомов углерода, предпочтительно содержащей по меньшей мере 7 атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере 10 атомов углерода; необязательно замещенной арильной группы, содержащей от 6 до 14 атомов углерода (такой как фенил, нафтил, толил и тому подобные); и необязательно замещенной гетероарильной группы, содержащей от 5 до 13 атомов углерода (такой как пирролил, тиофенил, фуранил и пиридинил); где каждый из заместителей может быть выбран из одной или более групп -OH, -SH, галогена (предпочтительно фтора), карбоновой кислоты, карбоксилата, amino-(например, -NH₂, -NH(алкил), -N(алкил)₂, где алкильная группа содержит от 1 до 6 атомов углерода и может быть замещена -OH), нитро-, группы простого эфира и простого тиоэфира (такой как -O-((C₁-C₄)алкил), простого олигоэфира, простого полиэфира, -S-((C₁-C₄)алкил), простого олиготиоэфира, простого политиоэфира и тому подобного), группы сложного эфира (такой как -O-C(O)-((C₁-C₄)алкил), -C(O)-O-((C₁-C₄)алкил) и тому подобное), сульфоновой кислоты, сульфонил (такого как ((C₁-C₄)алкил)сульфонил, тозилсульфонил и тому подобное), сульфонатные группы (такие как ((C₁-C₄)алкил)сульфонат, трифлат, тозилат и безилат) и тому подобные.

Упомянутые здесь алкильные группы могут быть разветвленными или неразветвленными алкильными группами. Термин (C₁-C₄)алкил относится к алкильной группе с 1-4 атомами углерода.

Кроме того, подходящие R_2 и R_3 группы включают

алкильные группы, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода, предпочтительно содержащие по меньшей мере 7 атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере 10 атомов углерода;
 алкенильные группы, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода, предпочтительно содержащие по меньшей мере 7 атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере 10 атомов углерода;
 алкинильные группы, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода, предпочтительно содержащие по меньшей мере 7 атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере 10 атомов углерода;
 циклоалкильные группы, содержащие по меньшей мере 5 атомов углерода;
 алкоксигруппы, в том числе кетоны, альдегиды, простые (поли)эфиры, сложные (поли)эфиры, карбоновая кислота и карбоксилатные группы;
 амины и аминогруппы;
 полимеры,
 где алкильная группа определена, как указано выше в описании.

Подходящие заместители R_2 и R_3 также включают заместители, содержащие комбинацию любых из указанных выше функциональных групп, например комбинацию арильной и алканольной группы, такую как группа фенольного заместителя. В случаях, когда алкил, алкенил или алкинил объединяется с другой функциональной группой с образованием заместителя, может использоваться любое число атомов углерода, такое как, например, в группе этилфенильного заместителя.

Приводимая здесь ссылка на арильные группы относится к группам, содержащим одну или несколько ароматических кольцевых структур, в том числе нафеновые и полициклические кольцевые структуры, например 2,2'-дитиобисбензотиазол.

Приводимая здесь ссылка на замещенные арильные группы относится к арильным группам, содержащим одно или несколько фенильных колец, где арильная группа дополнительно содержит по меньшей мере одну другую функциональную группу, например бензойную кислоту.

В предпочтительном варианте осуществления R_2 и R_3 включают в себя как электронно-акцепторные группы, так и другие функциональные группы, которые улучшают растворимость в абсорбирующей среде. В случае водной абсорбирующей среды или полярной органической абсорбирующей среды дополнительные функциональные группы предпочтительно представляют собой гидрофильные функциональные группы, более предпочтительно группы, которые могут образовывать водородные связи. Примеры гидрофильных функциональных групп включают спиртовые, кислотные, карбоксилатные, amino-, серные и сернистые группы. В случае неполярной органической абсорбирующей среды дополнительные функциональные группы предпочтительно представляют собой гидрофобные функциональные группы. Примеры гидрофобных функциональных групп включают арильную, алкильную, алкенильную и алкинильную группы.

Предпочтительно замещенный дисульфид R_2 -SS- R_3 обладает растворимостью в абсорбирующей среде, которая является водной или органической абсорбирующей средой, в присутствии азотсодержащего основания. Более предпочтительно продукты, полученные в результате контакта с R_1 SH меркаптаном, R_2 -SS- R_1 и/или R_1 -SS- R_3 , также являются растворимыми в абсорбирующей среде в присутствии азотсодержащего основания. Более предпочтительно продукты, полученные в результате контакта с R_1 SH меркаптаном, R_2 -SH и/или R_3 -SH, также являются растворимыми в абсорбирующей среде в присутствии азотсодержащего основания.

Предпочтительные замещенные дисульфиды включают без ограничения: дифенилдисульфид, дитолуилдисульфид, динитрофенилдисульфид, дитиодибензойную кислоту, ди(олигоэтиленгликольфенил)дисульфид, динафтилдисульфид, дипиридилдисульфид, 2,2'-дитиобисбензотиазол.

Особенно предпочтительные замещенные дисульфиды, которые хорошо растворяются в абсорбирующей среде настоящего изобретения, включают без ограничения: дитиодибензойную кислоту, дитиоди(бензоат калия) и ди(олигоэтиленгликольфенил)дисульфид.

В еще одном варианте осуществления по меньшей мере один из заместителей R_2 и R_3 представляет собой полимер. Полимерные тиолы имеют очень низкое или практически нулевое давление пара. Дисульфид на основе полимера может быть обеспечен в виде твердой абсорбирующей среды или в виде дисперсии в жидкой среде.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из R_2 и R_3 представляет собой алканольную, алкокси или арильную группу, предпочтительно арильную группу, более предпочтительно замещенную арильную группу, обеспечивающую растворимость дисульфида в воде, и наиболее предпочтительно алканол-, алкокси- или карбоксилат-замещенную арильную группу.

Выбор наиболее подходящих групп R_2 и R_3 зависит от природы абсорбирующей среды и осуществляется на основе информации, приведенной выше в описании, с учетом общих знаний специалиста в данной области техники.

В варианте осуществления изобретения замещенный дисульфид (2) содержится в абсорбирующей среде в количестве 50 мас.% или менее, предпочтительно 25 мас.% или менее, более предпочтительно 10 мас.% или менее, еще более предпочтительно 5 мас.% или менее, в частности в диапазоне 2-0,1 мас.%.

Абсорбирующая среда содержит основание, предпочтительно азотсодержащее основание. Предпочтительно основание является аминоксодержащим основанием.

Основание катализирует реакцию между замещенным дисульфидом и R_1SH меркаптаном. В отсутствие основания эта реакция протекает едва заметно. Таким образом, согласно настоящему изобретению, в абсорбирующей среде должно присутствовать, по меньшей мере, каталитическое количество основания, при этом термин "каталитическое" относится к действию основания, существенно ускоряющему (что означает ускорение более чем в 10 раз, предпочтительно более чем в 100 раз) реакцию между R_1SH меркаптаном и замещенным дисульфидом. Для получения такого действия основание должно присутствовать в количестве по меньшей мере 3 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 5 мол.% относительно количества замещенного дисульфида.

Кроме того, основание может обратимо взаимодействовать с кислотными компонентами в меркаптансодержащем газовом потоке, такими как сероводород, диоксид углерода и/или COS . Следовательно, достаточное количество основания должно добавляться, чтобы гарантировать, что на соответствующих стадиях способа каталитическое количество непрореагировавшего или свободного основания присутствует в абсорбирующей среде. Требуемая концентрация основания может быть определена с учетом ожидаемого количества основания, которое будет нужно для обратимого связывания любых кислотных компонентов в газовом потоке. С учетом содержания кислотных компонентов меркаптансодержащего газового потока и объема меркаптансодержащего газового потока, контактирующего с единицей объема абсорбирующей среды, можно легко определить необходимое минимальное количество основания.

Как уже упоминалось выше, основание может реагировать с кислотными компонентами в меркаптансодержащем газовом потоке. В зависимости от силы основания данная реакция может быть обратной или необратимой. Как правило, могут быть идентифицированы два типа оснований:

- сильные основания, т.е. основания, имеющие pK_a 14 или выше; и
- слабые основания, т.е. имеющие pK_a ниже 14.

Как правило, взаимодействие с сильными основаниями, такими как $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$, является необратимым, тогда как реакции с более слабыми основаниями, такими как NEt_3 , аланин, аммиак, метиламин, диэтанолламин, метилдиэтанолламин, ацетат натрия, карбонат натрия или пиридин, обычно обратимы.

Предпочтительными основаниями являются слабые основания, поскольку они не приводят к необратимой реакции с любыми кислотными компонентами в меркаптансодержащем газе. Предпочтительно основание имеет pK_a ниже 14, более предпочтительно pK_a ниже 11.

Приводимая здесь ссылка на pK_a основания относится к pK_a , определяемому с помощью ASTM D1067-06.

В соответствии с настоящим изобретением абсорбирующая среда представляет собой водный раствор, содержащий растворенные в нем замещенный дисульфид и (предпочтительно азотсодержащее) основание. Следовательно, растворитель содержит воду.

Предпочтительная абсорбирующая среда представляет собой водную аминсодержащую абсорбирующую жидкость. Особенно подходящими водными аминсодержащими абсорбирующими жидкостями являются такие, которые обычно используются для удаления так называемых кислых газов, таких как сероводород, диоксид углерода и/или COS , из газового потока, содержащего данные соединения. Эти водные аминсодержащие абсорбирующие жидкости хорошо описаны в области техники; например, см. A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, 1974, *Gas Purification*, 2nd edition (Очистка газов, 2-е изд.), Gulf Publishing Co. Houston, и R.N. Maddox, 1974, *Gas and Liquid Sweetening* (Демеркаптаннизация газов и жидкостей), Campbell Petroleum Series. В промышленном масштабе указанные абсорбирующие жидкости обычно классифицируют в зависимости от механизма абсорбции кислотных компонентов на две категории: химические абсорбенты и физические абсорбенты. Приводимая здесь ссылка на химический абсорбент относится к жидкости, которая абсорбирует кислый газ за счет обратимой химической реакции (кислота-основание). Приводимая здесь ссылка на физический абсорбент относится к жидкости, которая абсорбирует кислый газ за счет процесса физического растворения.

Примеры физических абсорбентов включают циклотетраметилсульфон и его производные, амиды алифатических кислот, N-метилпирролидон, N-алкилированные пирролидоны и соответствующие пиперидоны, метанол, этанол и смеси простых диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей, или смеси перечисленного. Физические абсорбенты, как правило, используются в сочетании с химическими абсорбентами. Такие сочетания называются смешанными абсорбентами. Каждый абсорбент имеет свои собственные преимущества и недостатки применительно к таким характеристикам, как поглотительная способность, кинетика, способность к регенерации, селективность, стабильность, коррозионная активность, требования к нагреванию/охлаждению и т.д.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительными являются абсорбирующие жидкости на основе химических абсорбентов, так как они незначительно абсорбируют конденсатные компоненты в меркаптансодержащем газовом потоке. Приводимая здесь ссылка на конденсаты относится к C_2^+ углеводородам, в том числе БТК (бензол, толуол и ксилолы) компонентам. Физические абсорбенты действительно абсорбируют конденсатные компоненты, тем самым удаляя эти ценные конденсатные компоненты из газового потока, что нежелательно. Согласно настоящему изобретению ссылка на абсорбирующие жидкости на основе химических абсорбентов относится к абсорбирующим жидкостям, действие

которых основано на обратимой кислотно-основной химической реакции, при которой поглощается кислый газ, в отсутствие значительных количеств физических абсорбентов.

Химические абсорбенты, которые используются в способе настоящего изобретения, предпочтительно содержат алифатический алканоламин и первичный или вторичный амин в качестве активатора, действие которого заключается в увеличении скорости абсорбции CO_2 . Химический абсорбент также содержит воду или другой подходящий растворитель. Предпочтительные алифатические алканол амины включают моноэтаноламин (МЭА), диизопропаноламин (ДИПА) и третичные алканол амины, особенно триэтанол амин (ТЭА) и/или метилдиэтанол амин (МДЭА). Подходящие активаторы включают первичные или вторичные амины, особенно такие, которые выбраны из группы пиперазина, метилпиперазина и морфолина. Предпочтительно химический абсорбент содержит алифатический алканол амин в диапазоне 1,0-5,0 моль/л, более предпочтительно 2,0-4,0 моль/л. Предпочтительно химический абсорбент содержит в качестве активатора первичный или вторичный амин в диапазоне 0,5-2,0 моль/л, более предпочтительно 0,5-1,5 моль/л. Особенно предпочтительным является химический абсорбент, содержащий МДЭА и пиперазин. Наиболее предпочтительным является химический абсорбент, содержащий МДЭА в диапазоне 2,0-4,0 моль/л и пиперазин в диапазоне 0,8-1,1 моль/л. Данные абсорбирующие жидкости на основе химических абсорбентов содержат азотсодержащее основание и имеют дополнительное преимущество, заключающееся в том, что они эффективно удаляют диоксид углерода, COS и сероводород (если имеются) из меркаптансодержащего газового потока, в частности, при повышенном давлении.

Путем добавления согласно настоящему изобретению замещенного дисульфида в аминоксодержащую абсорбирующую жидкость, с предпочтительным растворением в ней, получают абсорбирующую среду по настоящему изобретению, содержащую замещенный дисульфид и азотсодержащее основание, в результате аминоксодержащая абсорбирующая жидкость обеспечивает как абсорбирующую среду, так и азотсодержащее основание.

В варианте осуществления изобретения процессу удаления меркаптанов в соответствии с изобретением предшествует традиционная стадия процесса разделения с использованием амина для удаления кислотных компонентов, таких как сероводород, диоксид углерода и COS , из газового потока, содержащего указанные компоненты. Благодаря предварительной очистке меркаптансодержащего газового потока с помощью процесса разделения на основе амина содержание кислотных компонентов меркаптансодержащего газового потока понижается, если не устраняется полностью, таким образом уменьшая количество основания, требуемое в абсорбирующей среде.

Приводимая здесь ссылка на процесс разделения на основе амина относится к процессу, содержащему аминоксодержащую абсорбирующую жидкость. Процесс разделения на основе амина, как правило, осуществляют в установке аминовой обработки. Такие установки аминовой обработки хорошо известны для извлечения сероводорода и/или диоксида углерода из газовых потоков. Эти установки аминовой обработки обычно включают в себя контактный смеситель (также называемый абсорбером) для контактирования газового потока с жидким абсорбентом. В основе процесса разделения на основе амина лежит процесс промывки, в котором газовый поток промывают химическим абсорбентом, в частности водным раствором амина. Газовый поток разделяется за счет химической абсорбции определенных компонентов, т.е. сероводорода и диоксида углерода, из газового потока (сольвентная экстракция).

Как указано выше, во время стадии (а) способа $\text{R}_1\text{-SH}$ меркаптаны удаляются из меркаптансодержащего газового потока. На этой стадии способ абсорбирующая среда насыщается продуктами взаимодействия между $\text{R}_1\text{-SH}$ меркаптанами и $\text{R}_2\text{-SS-R}_3$.

Насыщенную абсорбирующую среду подвергают регенерации на стадии (с) и рециркулируют обратно на стадии (d) способа, в то время как десорбированные $\text{R}_1\text{-SH}$ меркаптаны, и необязательно сероводород, диоксид углерода и COS , отводятся отдельно.

Насыщенную абсорбирующую среду можно регенерировать, например, с помощью отгонки насыщенной абсорбирующей среды газом, таким как азот или водяной пар.

Предпочтительно насыщенную абсорбирующую среду регенерируют, подвергая абсорбирующую среду воздействию повышенной температуры, предпочтительно температуры в диапазоне 80-200°C, еще более предпочтительно 100-175°C. Под воздействием повышенной температуры на насыщенную абсорбирующую среду преимущественно протекает процесс десорбции, и, кроме того, это позволяет осуществлять эффективную десорбцию сероводорода, диоксида углерода и COS , если эти примеси абсорбированы из меркаптансодержащего газового потока.

Предпочтительно насыщенную абсорбирующую среду регенерируют путем отгонки газом при повышенных температурах, например при температурах, указанных выше.

В случае, если некоторое количество основания расходуется или иным образом теряется в процессе, может быть предпочтительно добавлять свежее основание к регенерированной абсорбирующей среде перед подачей регенерированной абсорбирующей среды на стадию (а).

В дополнение к стадии регенерации, в соответствии с изобретением абсорбирующая среда дополнительно направляется на стадию (с) окисления. Нет необходимости подвергать весь поток регенерированной абсорбирующей среды окислению, при условии того, что достаточное количество дисульфида снова присутствует в среде на стадии (а) способа. Часть абсорбирующей среды, которая подлежит окис-

лению, может окисляться в установке, отдельной от установки способа, но в предпочтительном варианте осуществления стадия (с)' осуществляется как неавтономная стадия, при этом (часть) регенерированной абсорбирующей среды проходит через установку окисления и, после прохождения через эту установку, при необходимости объединяется снова с остальным потоком регенерированной абсорбирующей среды и далее поступает на стадию (d).

Для окисления может использоваться любой известный окислитель, который не влияет на другие компоненты, присутствующие в абсорбирующей среде. Окислители, образующие продукты, которые уже присутствуют в растворе, предпочтительнее окислителей, которые вводят новые посторонние вещества (например, кислород образует воду). В варианте осуществления изобретения реагент, используемый для окисления на стадии (с)', выбирают из H_2O_2 , оксидов металлов, органических пероксидов, йода, амин-N-оксидов, оксидов азота, серы, диоксида серы, предпочтительно (газа, содержащего молекулярный) кислород и наиболее предпочтительно воздух.

Для окисления могут использоваться типичные катализаторы окисления, такие как металлы и оксиды металлов. Предпочтительными катализаторами окисления являются Pd/C и V_2O_5 .

Температуру для стадии окисления в подходящем случае выбирают между температурой регенератора и температурой абсорбирующей среды, предпочтительно от 20 до 175°C, более предпочтительно вплоть до 130°C, в частности вплоть до 100°C.

Давление для стадии окисления является достаточно низким, как и давление в регенераторе, но более высокие давления также могут использоваться.

Способ согласно изобретению может быть осуществлен в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме.

Предпочтительно способ осуществляется в непрерывном режиме, более предпочтительно путем пропускания меркаптансодержащего газового потока и отдельно потока абсорбирующей среды через контактный смеситель, в котором оба потока непрерывно контактируют. Обедненный меркаптанами газовый поток непрерывно выводится из контактного смесителя, одновременно поток насыщенной абсорбирующей среды выводится из контактного смесителя. Поток насыщенной абсорбирующей среды направляется в установку регенерации для регенерации, последующего, по меньшей мере, частичного окисления и рециркуляции ко входу в контактный смеситель. Меркаптансодержащий газовый поток и поток абсорбирующей среды предпочтительно контактируют в противотоке. При контактировании меркаптансодержащего газового потока и потока абсорбирующей среды в противотоке меркаптансодержащий газовый поток контактирует со свежей или свежерегенерированной абсорбирующей средой, содержащей наиболее высокую концентрацию основания, до выхода из контактного смесителя. Это значительно снижает влияние любых кислотных соединений в меркаптансодержащем газовом потоке на концентрацию свободного основания в абсорбирующей среде.

Меркаптансодержащий газовый поток предпочтительно контактирует с абсорбирующей средой при температуре в диапазоне от 0 до 100°C, более предпочтительно от 10 до 70°C, еще более предпочтительно от 20 до 60°C. При понижении температуры выбор жидкой и/или твердой абсорбирующей среды расширяется.

Меркаптансодержащий газовый поток предпочтительно контактирует с абсорбирующей средой при любом подходящем давлении, предпочтительно при давлении в диапазоне от 1 до 150 бар абс, более предпочтительно от 20 до 100 бар абс, еще более предпочтительно от 30 до 75 бар абс.

В случае непрерывного способа, в котором меркаптансодержащий газ и абсорбирующая среда непрерывно контактируют, меркаптансодержащий газ может предпочтительно поступать в процесс в любом подходящем соотношении к абсорбирующей среде. Предпочтительно массовое отношение потока меркаптансодержащего газа ($кг_{газа}/ч$) к потоку абсорбирующей среды ($кг_{среды}/ч$) находится в диапазоне от 0,1 до 100.

Меркаптансодержащий газовый поток может быть любым газовым потоком, содержащим меркаптаны. Предпочтительно меркаптансодержащий газовый поток представляет собой природный газ. Приводимая здесь ссылка на природный газ относится к газу, который обычно содержит главным образом метан и может также содержать другие компоненты, такие как высшие углеводороды. Высшие углеводороды обычно называются конденсатом или компонентами конденсата, при этом они могут включать в себя, например, этан, пропан, бутаны, пентаны, бензол, толуол и ксилолы. Природный газ может также содержать такие компоненты, как азот, диоксид углерода, серосодержащие загрязнители и ртуть. Количество и тип серосодержащих загрязнителей может варьировать. Обычными серосодержащими загрязнителями являются сероводород (H_2S), меркаптаны (RSH) и карбонилсульфид (COS).

Следует иметь в виду, что состав потока природного газа зависит от месторождения, из которого природный газ добывается. Как правило, природный газ содержит метан, предпочтительно в диапазоне от 40 до 99 об.% метана, более предпочтительно от 60 до 99 об.% метана, в расчете на весь поток меркаптансодержащего природного газа.

Предпочтительно количество меркаптанов в газовом потоке, поступающем в процесс, находится в диапазоне от 1 об.ч./млн до 5 об.%, в расчете на весь меркаптансодержащий газовый поток, предпочтительно от 5 об.ч./млн до 5 об.%, более предпочтительно от 6 об.ч./млн до 3 об.%, еще более предпочти-

тельно от 10 до 1500 об.ч./млн.

Меркаптано-содержащий газовый поток может содержать до 50 об.% кислотных компонентов в расчете на весь меркаптано-содержащий газовый поток. Типичные кислотные компоненты включают, без ограничения, сероводород, диоксид углерода и/или COS.

В варианте осуществления меркаптано-содержащий газовый поток содержит кислотные компоненты в диапазоне от 0 до 5 об.%, предпочтительно от 0 до 1 об.%, еще более предпочтительно от 0 до 0,01 об.% кислотных компонентов, еще более предпочтительно от 0 до 10 об.ч./млн в расчете на весь меркаптано-содержащий газовый поток. Более низкое содержание кислотных компонентов является выгодным, поскольку меньшее количество основания будет связано кислотными компонентами и, таким образом, будет свободно для катализирования процесса. В таком случае предпочтительно выбирают сильное основание.

Также предпочтительно, чтобы газовый поток не содержал или по существу не содержал кислорода (менее 1 ч./млн).

В еще одном варианте осуществления меркаптано-содержащий газовый поток содержит не более до 20 об.% диоксида углерода в расчете на весь меркаптано-содержащий газовый поток. Предпочтительно меркаптано-содержащий газовый поток содержит диоксид углерода в диапазоне от 0 до 5 об.%, предпочтительно от 0 до 1 об.%, еще более предпочтительно от 0 до 0,01 об.% диоксида углерода, еще более предпочтительно от 0 до 10 об.ч./млн, в расчете на весь меркаптано-содержащий газовый поток. Более низкое содержание диоксида углерода является выгодным, поскольку меньшее количество основания будет связано диоксидом углерода и, таким образом, будет свободно для катализирования процесса.

Кроме того, предпочтительно, чтобы меркаптано-содержащий газовый поток содержал не более 5000 об.ч./млн COS, более предпочтительно в диапазоне от 0 до 5000 об.ч./млн, более предпочтительно от 0 до 500 об.ч./млн, еще более предпочтительно от 0 до 10 об.ч./млн, в расчете на весь меркаптано-содержащий газовый поток. Более низкое содержание COS является выгодным, поскольку меньшее количество основания будет связано COS и, таким образом, будет свободно для катализирования процесса.

В случае, если меркаптано-содержащий газовый поток содержит ртуть, предпочтительно, чтобы ртуть была удалена перед процессом удаления меркаптанов.

В другом аспекте изобретение относится к системе для удаления меркаптанов из газового потока, причем указанные меркаптаны имеют общую формулу R_1-SH , где R_1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, при этом система содержит установку (p) удаления меркаптанов, которая содержит абсорбирующую среду, содержащую (1) растворитель; (2) замещенный дисульфид общей формулы R_2-SS-R_3 , где R_2 и R_3 представляют собой углеродсодержащие заместители, соответствующие тиолы R_2-SH и R_3-SH которых имеют давление пара ниже, чем давление пара любого тиола R_1-SH , и по меньшей мере один из R_2 и R_3 представляет собой электронно-акцепторную группу; и (3) по меньшей мере, каталитическое количество азотсодержащего основания; установку (q) регенерации, в которой абсорбирующая среда после использования в установке удаления меркаптанов регенерируется; и установку (r) окисления, расположенную после установки регенерации. Система может быть системой для непрерывного удаления меркаптанов, дополнительно содержащей соединительную линию между установкой регенерации и установкой удаления меркаптанов, причем данная линия при необходимости содержит соединение, с помощью которого присоединяется линия, выходящая из установки окисления, что позволяет вводить окисленную часть регенерированной абсорбирующей среды. В последнем случае установка (r) окисления расположена параллельно линии, выходящей из установки регенерации.

В предпочтительном варианте осуществления выходящий поток из установки регенерации, имеющий повышенную температуру, используется при теплообменном контакте с абсорбирующей средой, полученной на стадии (b), для повышения ее температуры при направлении в установку регенерации. Таким образом, по меньшей мере часть тепла, необходимого для повышения температуры, нужной для регенерации, получают с помощью охлаждения выходящего потока со стадии (c).

Краткое описание чертежа

На чертеже представлена принципиальная технологическая схема системы удаления меркаптанов по настоящему изобретению, включающей окисление свободного тиола в дисульфид. Установка окисления расположена после регенератора для предотвращения окисления H_2S (среди прочего). Она также находится после теплообменника, чтобы ограничить рабочую температуру до примерно $40^\circ C$, что достаточно в случае атмосферного реактора. Размеры установки окисления определяются скоростью окисления. Окисление должно быть гораздо быстрее, чем отмечено в испытаниях, описанных в экспериментальной части, но адекватный контакт газа и жидкости, повышенная температура и давление будут ускорять эту реакцию. Поскольку меркаптаны обычно присутствуют только в низкой концентрации, - не весь поток требуется пропускать через эту боковую установку, что позволяет ограничить ее размер.

Пояснения к чертежу.

На чертеже - принципиальная схема системы удаления меркаптанов в соответствии с изобретением, использующей дисульфиды, включающей окисление свободного тиола. Реакции H_2S и CO_2 с аминовым раствором не показаны (ПГ=природный газ; УИС=установка извлечения серы).

Изобретение проиллюстрировано следующими не ограничивающими примерами.

Пример 1.

Испытания на окисление тиолсодержащих растворов проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Также испытание проводили при 40°C, что давало аналогичные результаты. В качестве окислителя использовали воздух, но альтернативные окислители также могут использоваться. Окислителям, образующим продукты, которые уже присутствуют в растворе, отдавали предпочтение над окислителями, которые вводят новые посторонние вещества (например, кислород образует воду). N-оксиды аминов являлись мягкими окислителями, и восстановленными продуктами были вода и амин. Таким образом, триметиламин-N-оксид, который использовали в ЯМР эксперименте, показал эффективное окисление свободного тиола в дисульфид (нагревание смеси 1:1 тиола и Me₃NO при МДЭА:D₂O=1:9 до 70°C в течение 1,5 ч).

(а) Образец 50:50 ДМЭА (диметилэтанолламин):D₂O, содержащий тиол KO₂CPhSH (примерно 50 мг в 0,5 мл раствора, т.е. около 10 мас.%), который приводили в контакт при комнатной температуре и атмосферном давлении с воздухом в присутствии катализатора Pd/C. Свободный тиол хорошо окислялся с образованием соответствующего дисульфида. В отсутствие катализатора почти никакой реакции не наблюдалось; см. таблицу.

(b) Образец 50:50 МДЭА (метилдиэтанолламин):D₂O, содержащий тиол триэтиленгликольтиофенол (HEO₃PhSH) (примерно 50 мг в 0,5 мл раствора, т.е. около 10 мас.%), который приводили в контакт при комнатной температуре и атмосферном давлении с воздухом в присутствии катализатора Pd/C. Свободный тиол хорошо окислялся с образованием соответствующего дисульфида. В отсутствие катализатора почти никакой реакции не наблюдалось; см. таблицу.

Время полураспада свободного "нового" тиола

Тиол	Pd/C	нет катализатора
(a) KO ₂ CPhSH	1,5 ч	>24 ч
(b) HEO ₃ PhSH	1,4 ч	>24 ч

Пример 2.

В круглодонной трехгорлой колбе объемом 25 мл 4-меркаптобензойную кислоту (0,0966 г) растворяли в 10 мл D₂O, содержащей 0,228 г NaOD. Добавляли 0,0337 г V₂O₅. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки и подавали воздух, оставляя круглодонную колбу открытой для воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении. Свободный тиол хорошо окислялся с образованием соответствующего дисульфида. Реакцию контролировали с помощью ЯМР. Определили, что время полураспада составляло 19 ч.

Пример 3.

Образец 10:90 МДЭА (метилдиэтанолламин):D₂O, содержащий тиол KO₂CPhSH и окислитель триметиламин-N-оксид (1,05 экв.), нагревали до 70°C, и полное окисление наблюдалось в пределах 1 ч.

Пример 4. Регенерация дисульфидов с кислородом и Pd/C.

В стеклянном реакторе объемом 100 мл растворяли 250 мг (~1 мас.%) 4,4'-дисульфандиилбензоата калия в смеси 12,5 мл метилдиэтанолламина (МДЭА) и 12,5 мл воды. Реактор закрывали и раствор продували азотом со скоростью 1н. л/ч через погружную трубку, с перемешиванием в течение 1 ч, для удаления кислорода. Затем газовую смесь 1 об.% метилмеркаптана в азоте пропускали через раствор со скоростью 1н. л/ч до прекращения абсорбции метилмеркаптана (проскок после 170 мин). Концентрацию компонентов газа определяли с помощью ГХ-анализа. После этого раствор продували азотом в течение 1 ч, и затем добавляли 1 г катализатора (палладия-на-угле). Регенерацию начинали с помощью пропускания воздуха через раствор (2-4н. л/ч) в течение 6 ч, после чего катализатор удаляли из раствора фильтрованием с помощью фильтра 0,45 мкм. Имело место лишь небольшое изменение цвета. Наконец, процедуру абсорбции повторяли, чтобы проверить эффективность регенерации, показывающую (почти) полную регенерацию (проскок после 160 мин). Без процедуры регенерации проскок во втором опыте был практически мгновенным.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления меркаптанов из газового потока, включающий стадии, на которых:

(а) осуществляют контактирование указанного газового потока, содержащего, по меньшей мере, меркаптан общей формулы R₁-SH, где R₁ представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, с абсорбирующей средой, содержащей (1)-(3):

(1) растворитель;

(2) замещенный дисульфид общей формулы R₂-SS-R₃, где R₂ и R₃ представляют собой углеродсодержащие заместители, соответствующие тиолы R₂-SH и R₃-SH которых имеют давление пара ниже, чем давление пара любого тиола R₁-SH, и по меньшей мере один из R₂ и R₃ представляет собой алканольную, алкокси или арильную группу; и,

(3) по меньшей мере, каталитическое количество аминоксодержащего основания, причем указанное каталитическое количество составляет по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного

дисульфида, образуя тем самым тиол R_2-SH и/или R_3-SH вместе с дисульфидом R_2-SS-R_1 и/или R_1-SS-R_3 , при этом указанная абсорбирующая среда представляет собой водный раствор, содержащий указанный замещенный дисульфид и указанное аминоксодержащее основание, причем указанный замещенный дисульфид присутствует в указанной абсорбирующей среде в количестве 25 мас.% или менее;

(b) извлекают указанную абсорбирующую среду после использования на стадии (a);

(c) осуществляют регенерацию указанной абсорбирующей среды в установке регенерации;

(d) осуществляют рециркуляцию регенерированного абсорбирующего раствора на стадию (a),

причем способ дополнительно включает стадию (c)', которая следует после стадии (c) и перед стадией (d), на которой по меньшей мере часть регенерированной абсорбирующей среды подвергают окислению.

2. Способ по п.1, в котором замещенный дисульфид (2) содержится в абсорбирующей среде в количестве 5 мас.% или менее.

3. Способ по п.1, в котором замещенный дисульфид (2) содержится в абсорбирующей среде в количестве в диапазоне от 2 до 0,1 мас.%.

4. Способ по п.1, в котором для окисления на стадии (c)' используют реагент, который представляет собой окислитель, который образует продукты, которые уже присутствуют в растворе.

5. Способ по п.1, в котором для окисления на стадии (c)' используют реагент, выбранный из H_2O_2 , органических пероксидов, йода, амин-N-оксидов, оксидов азота, серы, диоксида серы, газа, содержащего свободный кислород, кислорода и воздуха.

6. Способ по п.1, в котором абсорбирующая среда представляет собой аминоксодержащую абсорбирующую среду, по меньшей мере, содержащую алифатический алканолламин.

7. Способ по п.1, в котором абсорбирующая среда представляет собой аминоксодержащую абсорбирующую среду, по меньшей мере, содержащую алифатический алканолламин и содержащую первичный или вторичный амин в качестве активатора.

8. Способ по п.1, в котором регенерацию абсорбирующей среды на стадии (c) осуществляют, подвергая ее воздействию температуры в диапазоне от 80 до 200°C.

9. Способ по п.1, в котором выходящий поток из установки регенерации, имеющий повышенную температуру, используют при теплообменном контакте с абсорбирующей средой, полученной на стадии (b), для повышения ее температуры при направлении в установку регенерации.

