

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035776**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.10

(21) Номер заявки
201891070

(22) Дата подачи заявки
2016.11.09

(51) Int. Cl. **B01D 53/14** (2006.01)
B01D 53/48 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВ ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА(31) **15193683.8**(32) **2015.11.09**(33) **EP**(43) **2018.10.31**(86) **PCT/EP2016/077173**(87) **WO 2017/081100 2017.05.18**

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

(72) Изобретатель:
Вадман Сипке Хидде (NL)

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

(56) WO-A1-2015071226
WO-A1-2012076502
WO-A1-2012076378
WO-A1-2009156621
GB-A-1551344

(57) В данном изобретении предложен способ удаления меркаптанов из потока газа. Первый меркаптансодержащий поток газа, который содержит по меньшей мере один меркаптан общей формулы R_1-SH , где R_1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, приводят в контакт со встречным потоком водной абсорбирующей среды, содержащей замещенный дисульфид и аминсодержащее основание в количестве по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного дисульфида, с получением второго потока газа со сниженным содержанием меркаптана. Замещенный дисульфид имеет общую формулу $R_{II}-SS-R_{III}$, где R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными и выбраны из $-(CH_2)_n-X$, где $n = 2$ или 3 и где $X = CO(O)H$, или $-(CH_2)_n-CH(X)-(CH_2)_m-CH_3$, где $n = 0, 1, 2$ или 3 и $m = 0, 1, 2$ или 3 , и $X = CO(O)H$. Количество замещенного дисульфида составляет 0,001-10% мас./мас. от абсорбирующей среды. Абсорбирующую среду регенерируют и возвращают в цикл, не подвергая её окислению.

B1**035776****035776****B1**

Область техники

Данное изобретение относится к способу удаления меркаптанов из газового потока.

Уровень техники

Природный газ содержит, главным образом, метан и может дополнительно содержать другие компоненты, такие как высшие углеводороды (например, этан, пропан, бутаны, пентаны). Кроме того, он может также содержать существенные количества нежелательных серосодержащих примесей и диоксид углерода. Обычные серосодержащие примеси представляют собой сероводород (H_2S), меркаптаны (RSH), также называемые тиолами, и карбонилсульфид (COS).

В одном из способов удаления сероводорода, COS и диоксида углерода используют аминоксодержащую абсорбирующую жидкость на основе химического абсорбента, и такой способ называют также способом селективной абсорбции амином. В указанном способе газовый поток, содержащий сероводород, COS и диоксид углерода, приводят в контакт с аминоксодержащей абсорбирующей жидкостью в абсорбционной установке, также называемой установкой обработки амином. Сероводород, COS и диоксид углерода селективно абсорбируют в аминоксодержащую абсорбирующую жидкость и тем самым удаляют из газового потока.

Недостаток указанного способа заключается в том, что он не обеспечивает эффективную абсорбцию меркаптанов.

Хорошо известной модификацией указанного способа селективной абсорбции является применение аминоксодержащей абсорбирующей жидкости на основе смешанного абсорбента, т.е. смеси, содержащей химический абсорбент и физический абсорбент, например, сульфинол. Такая смешанная абсорбирующая жидкость также может улавливать меркаптаны из газового потока. Такой способ описан, например, в WO 2010060975. Недостаток применения смешанных абсорбирующих жидкостей заключается в том, что вместе с серными примесями и диоксидом углерода абсорбируются также $C2^+$ углеводороды, также называемые конденсатами. Поскольку указанные конденсаты являются ценными продуктами, то необходимо дополнительное отделение конденсатов от серосодержащих примесей и диоксида углерода.

Альтернативно, природный газ, из которого удален сероводород и диоксид углерода, например, посредством обработки способом селективной абсорбции амином, дополнительно обрабатывают для удаления меркаптанов, например, способом, предложенным в US 4705620. В указанном способе, который обычно используют для удаления меркаптанов из сжиженного нефтяного газа (LPG), пропана, бутанов, легких бензиновых фракций, керосина и реактивного топлива, меркаптаны удаляют посредством их окислительного превращения в жидкие дисульфиды углеводородов. Меркаптаны приводят во взаимодействие со стехиометрическим количеством каустика в воде с образованием соответствующих натриевых солей, например, CH_3-S-Na . Полученную соль окисляют воздухом с образованием дисульфида, например, $CH_3-SS-CH_3$, и $NaOH$, который возвращают в цикл. Недостатком указанного способа является высокая чувствительность к присутствию сероводорода и диоксида углерода. Будучи кислотами, указанные соединения взаимодействуют с каустиком, что приводит к необратимой потере каустика. Поэтому в указанном способе окисления меркаптана всегда используют установку предварительного удаления сероводорода и диоксида углерода, такую как установка селективной абсорбции амином, описанная выше. Даже при наличии предварительной обработки для удаления сероводорода и диоксида углерода расход каустика остается существенным вследствие присутствия остаточного сероводорода и диоксида углерода в сырье для процесса окисления.

В GB 1551344 описан способ, в котором используют (неводные) смеси жидких органических дисульфидов в качестве растворителя для абсорбции загрязняющих газообразных соединений серы из газовых потоков, например сероводорода и диоксида серы. Однако установлено, что это приводит к снижению селективности удаления H_2S относительно CO_2 . Напротив, в соответствии с данным изобретением, присутствие по меньшей мере каталитических количеств азотсодержащего основания является необходимым для эффективного удаления меркаптанов.

Кроме того, в WO 2009156621 описан абсорбирующий раствор для нейтрализации кислоты в газообразных выбросах. В частности, в WO 2009156621 описана активность некоторых сероорганических соединений, содержащих карбонильную группу, для ингибирования разложения. Среди предложенных соединений, которые можно использовать в качестве ингибитора разложения амина, 3-меркапто-2-бутанон, N-(метил)меркаптоацетамид, 2-меркаптоацетат изопропила, 2-меркаптопропионат и меркаптоянтарная кислота. В WO 2009156621 не описаны новые факты, относящиеся к удалению меркаптанов из газообразных выбросов для описанного абсорбирующего раствора.

Известны способы удаления сероводорода, COS и диоксида углерода, в которых используют аминоксодержащую абсорбирующую жидкость на основе химического абсорбента, и такие способы также называют способами селективной абсорбции амином. В указанном способе газовый поток, содержащий сероводород, COS и диоксид углерода, приводят в контакт с аминоксодержащей абсорбирующей жидкостью в абсорбционной установке, также называемой установкой обработки амином. Сероводород, COS и/или диоксид углерода селективно абсорбируют (посредством химического, кислотно-основного взаимодействия с аминной смесью) в аминоксодержащую абсорбирующую жидкость и тем самым удаляют из газового потока. Однако недостаток указанного способа заключается в том, что он не обеспечивает эф-

фективную абсорбцию меркаптанов. Меркаптаны, имеющие гораздо более высокое значение pK_a , чем, например, H_2S , не вступают в химическое взаимодействие с аминной смесью до такой степени, чтобы их можно было эффективно удалить из данного процесса. Меркаптаны лишь частично удаляются в результате физического взаимодействия с абсорбентом (раствор/процесс растворения).

В недавно разработанном способе меркаптановые примеси можно удалять из газового потока посредством обратимой химической реакции путем приведения в контакт потока природного газа, содержащего меркаптан, с абсорбирующей средой, содержащей определенным образом замещенный органический дисульфид, в комбинации с, по меньшей мере, каталитическим количеством основания. Указанный способ описан в WO 2012076378 и WO 2012076502. Описанный способ является селективным в отношении меркаптанов, без абсорбции конденсата/газа. Способы, описанные в 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 приводят во взаимодействие с указанными дисульфидом, необратимо образуя "новые" смешанные дисульфидные продукты и "новый" тиол (например, $MeSH + RSSR \rightleftharpoons MeSSR + RSH$). Поскольку указанная реакция является равновесной реакцией, регенерацию до исходных дисульфидов проводят посредством удаления меркаптана ($MeSH$ в примере, приведенном выше) из абсорбирующей среды, предпочтительно с применением отпарного газа при повышенных температурах. Однако было обнаружено, что обратная реакция в сторону исходных дисульфидов протекает медленнее, чем можно ожидать. Кроме того, было обнаружено, что это приводит к накоплению "нового" тиола в регенерированной абсорбирующей среде и к нежелательному расходу органического дисульфида в процессе удаления меркаптана.

Оптимизированный способ для решения указанных проблем накопления "нового" тиола и нежелательного расхода дисульфида описан в WO 2015071226. Тиолы подвергают повторному окислению. Агент, используемый для повторного окисления, может быть выбран из H_2O_2 , органических пероксидов, йода, амин-N-оксидов, оксидов азота, серы, диоксида серы, газа, содержащего свободный кислород, кислорода и воздуха. Предпочтительно используют воздух. Таким образом, для такого способа необходима дополнительная стадия повторного окисления.

Существует потребность в более простом способе для предотвращения проблем накопления "нового" тиола и нежелательного расхода дисульфида в таких способах, как описаны в WO 2012076378 и WO 2012076502.

Краткое описание сущности изобретения

В данном изобретении предложен способ удаления меркаптанов из потока газа, включающий стадии:

a) обеспечение первого меркаптансодержащего потока газа, который содержит по меньшей мере один меркаптан общей формулы



где R_I представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; и

b) приведение меркаптансодержащего потока газа в контакт со встречным потоком водной абсорбирующей среды, содержащей замещенный дисульфид и аминсодержащее основание в количестве по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного дисульфида,

с получением второго потока газа со сниженным содержанием меркаптана,

c) возврат абсорбирующей среды со стадии b);

d) регенерация абсорбирующей среды;

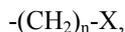
e) подача регенерированной абсорбирующей среды на стадию b);

причем абсорбирующую среду не подвергают окислению и количество замещенного дисульфида составляет 0,001-10% мас./мас. от абсорбирующей среды; и замещенный дисульфид имеет общую формулу



где

R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными и где R_{II} и R_{III} выбраны из

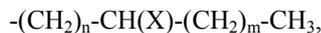


где $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H$,

или

где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 0, 1, 2$ или 3 , и

$m = 0, 1, 2$ или 3 , и

$X = CO(O)H$.

Способ по данному изобретению обеспечивает возможность обратимой абсорбции меркаптанов из природного газа и его эффективной очистки.

Кроме того, способ по данному изобретению обеспечивает возможность снижения содержания сероводорода, диоксида углерода, воды и/или COS в природном газе. Он может быть внедрен в существующий процесс селективного удаления амином, исключая необходимость предварительной обработки потока природного газа для удаления сероводорода и диоксида углерода.

Было обнаружено, что в соответствии с данным изобретением, посредством противоточного приведения в контакт и применения определенного алифатического дисульфида, стадия повторного окисления, описанная в WO2015071226, не является необходимой.

Предотвращено накопление "нового" тиола и нежелательный расход дисульфида.

Таким образом, способ по данному изобретению является усовершенствованием способов, описанных в WO 2012076378 и WO 2012076502.

Подробное описание сущности изобретения

Данное изобретение относится к способу удаления меркаптанов из потока газа, включающему стадии:

a) обеспечение первого меркаптансодержащего потока газа, который содержит по меньшей мере один меркаптан общей формулы



где R_I представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; и

b) приведение меркаптансодержащего потока газа в контакт со встречным потоком водной абсорбирующей среды, содержащей

замещенный дисульфид и

аминсодержащее основание в количестве по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного дисульфида,

с получением второго потока газа со сниженным содержанием меркаптана,

c) возврат абсорбирующей среды со стадии b);

d) регенерация абсорбирующей среды;

e) подача регенерированной абсорбирующей среды на стадию b);

причем абсорбирующую среду не подвергают окислению и количество замещенного дисульфида составляет 0,001-10% мас./мас. от абсорбирующей среды; и

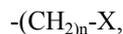
замещенный дисульфид имеет общую формулу



где

R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными и

где R_{II} и R_{III} выбраны из

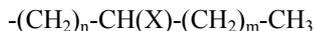


где $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H,$

или

где R_{II} и R_{III} выбраны из

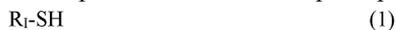


где $n = 0, 1, 2$ или 3 и

$m = 0, 1, 2$ или $3,$ и

$X = CO(O)H.$

Меркаптансодержащий поток газа содержит по меньшей мере меркаптаны общей формулы



где R_I представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода.

Стадия повторного окисления, описанная в WO 2015071226, не является необходимой.

В предпочтительном варианте реализации данного изобретения регенерированную абсорбирующую среду, полученную на стадии d), не подвергают окислению перед стадией e). Таким образом, регенерированную абсорбирующую среду предпочтительно не подвергают окислению перед подачей регенерированной абсорбирующей среды на стадию b).

В данном контексте упоминание меркаптана (R-SH) относится к алифатическим меркаптанам. Данное изобретение, в частности, включает удаление метилмеркаптана (R=метил), этилмеркаптана (R=этил), нормального и изопропилмеркаптана (R=n-пропил и изопропил) и бутилмеркаптановых (R=бутил) изомеров. Указанные меркаптаны имеют давление паров в диапазоне от 5 до 210 кПа, измеренное при 25°C.

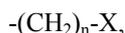
На стадии (b) способа по данному изобретению меркаптансодержащий поток газа приводят в контакт с абсорбирующей средой. Абсорбирующая среда содержит замещенный дисульфид общей формулы



где

R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными и

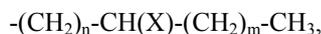
где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H$, или

где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 0, 1, 2$ или 3 и

$m = 0, 1, 2$ или 3 , и

$X = CO(O)H$.

R_{II} и R_{III} могут быть одинаковыми или различными. Если R_{II} и R_{III} являются одинаковыми, то многообразие образующихся тиолов сокращается, что облегчает выбор технологических условий и условий обязательной регенерации.

Предпочтительно замещенный дисульфид растворим в воде в тех условиях, в которых используют абсорбирующую среду по данному изобретению. Предпочтительно замещенный дисульфид содержит одну или более групп COH или одну или более групп $COOH$, предпочтительно две группы COH или две группы $COOH$. Если замещенный дисульфид содержит кислотную группу, можно использовать его соли, предпочтительно соли калия или натрия.

В соответствии с данным изобретением количество замещенного дисульфида в абсорбирующей среде, используемой в способе по данному изобретению, выбрано на основании, по меньшей мере, эквивалентности с количеством меркаптана, подлежащего удалению. Количество замещенного дисульфида составляет 0,001-10% мас./мас. относительно абсорбирующей среды, используемой в способе по данному изобретению, предпочтительно 0,01-10% мас./мас. и более предпочтительно 0,01-5% мас./мас.

Абсорбирующая среда содержит азотсодержащее основание. Предпочтительно указанное основание представляет собой аминоксодержащее основание. Азотсодержащее основание катализирует реакцию между замещенным дисульфидом и меркаптаном R_1SH . В отсутствие азотсодержащего основания реакция протекает едва заметно. Таким образом, в соответствии с данным изобретением в абсорбирующей среде должно присутствовать, по меньшей мере, каталитическое количество азотсодержащего основания, где термин "каталитическое" относится к действию основания для существенного ускорения (означая ускорение времени реакции с коэффициентом более 10, предпочтительно более 100) реакции между меркаптаном R_1SH и замещенным дисульфидом. Для этого должно присутствовать по меньшей мере 3 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 5 мол.% азотсодержащего основания относительно количества замещенного дисульфида. Кроме того, азотсодержащее основание может обратимо взаимодействовать с кислотными компонентами в меркаптансодержащем потоке газа, такими как сероводород, диоксид углерода и/или CO_2 , в меркаптансодержащем потоке газа. Таким образом, необходимо добавлять достаточное количество азотсодержащего основания для того, чтобы на любой стадии указанного процесса присутствовало каталитическое количество не прореагировавшего или свободного азотсодержащего основания в абсорбирующей среде по мере приведения в контакт абсорбирующей среды с меркаптансодержащим потоком газа. Необходимую концентрацию азотсодержащего основания можно определить на основании предполагаемого количества основания, необходимого для обратимого связывания с кислотными компонентами потока газа. На основании содержания кислотных компонентов в меркаптансодержащем потоке газа и объема меркаптансодержащего потока газа, приводимого в контакт на единицу абсорбирующей среды, можно легко определить минимальное необходимое количество основания.

Абсорбирующая среда предпочтительно представляет собой жидкую абсорбирующую среду, т.е. представляет собой жидкость при тех условиях, при которых ее приводят в контакт с меркаптансодержащим потоком газа. Абсорбирующая среда может представлять собой, например, жидкий дисульфид с основанием, растворенным в нем, или жидкое основание с дисульфидом, растворенным в нем.

Абсорбирующая среда может быть в форме раствора, суспензии или эмульсии. Предпочтительно абсорбирующая среда представляет собой жидкий раствор, содержащий замещенный дисульфид и азотсодержащее основание, растворенные в нем. Более предпочтительно абсорбирующая среда представляет собой водный раствор, содержащий замещенный дисульфид и азотсодержащее основание, растворенные в нем.

Предпочтительная абсорбирующая среда представляет собой водную аминоксодержащую абсорбирующую жидкость. Особенно подходящими водными аминоксодержащими абсорбирующими жидкостями являются те, которые обычно используют для удаления так называемых кислотных газов, таких как сероводород, диоксид углерода и/или CO_2 , из потока газа, содержащего указанные соединения. Такие водные аминоксодержащие абсорбирующие жидкости подробно описаны в данной области техники. См., например, A.L. Kohl and F.C. Riesenfeld, 1974, Gas Purification, 2oe издание, Gulf Publishing Co. Houston and R.N. Maddox, 1974, Gas and Liquid Sweetening, Campbell Petroleum Series.

В промышленном масштабе такие абсорбирующие жидкости принципиально классифицируют на две категории, в зависимости от механизма абсорбции кислотных компонентов: химические абсорбенты

и физические абсорбенты. В данном контексте химический абсорбент относится к жидкости, которая абсорбирует кислотный газ посредством обратимой химической реакции. В данном контексте физический абсорбент относится к жидкости, которая абсорбирует кислотный газ посредством образования физического раствора/процесса растворения, примеры физических абсорбентов включают циклотетраметилсульфон и его производные, амиды алифатических кислот, N-метилпирролидон, N-алкилированные пирролидоны и соответствующие пиперидоны, метанол, этанол и смеси диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей, или их смеси. Физические абсорбенты обычно используют в комбинации с химическими абсорбентами. Такие комбинации называют смешанными абсорбентами. Каждый абсорбент имеет свои преимущества и недостатки в отношении таких характеристик как емкость, кинетика, способность к регенерации, селективность, стабильность, коррозионность, требования нагревания/охлаждения и т.д.

В способе по данному изобретению абсорбирующие жидкости на основе химических абсорбентов являются предпочтительными, поскольку они существенно не абсорбируют компоненты конденсата в меркаптансодержащем потоке газа. В данном контексте конденсаты относятся к C_2^+ углеводородам, включая компоненты ВТХ (бензол, толуол и ксилол). Физические абсорбенты абсорбируют компоненты конденсата, что приводит к нежелательному удалению указанных ценных компонентов конденсата из потока газа. В данном контексте абсорбирующие жидкости на основе химического абсорбента относятся к абсорбирующим жидкостям, действие которых основано на обратимой химической реакции поглощения кислотного газа в отсутствие существенных количеств физических абсорбентов, предпочтительно абсорбирующие жидкости на основе химического абсорбента содержат от 0 до 15 мас.% физического абсорбента, более предпочтительно от 0 до 5 мас.%, еще более предпочтительно от 0 до 1 мас.% физического абсорбента относительно общей массы абсорбента.

Химические абсорбенты, подходящие для способа по данному изобретению, предпочтительно содержат алифатический алканоламин и первичный или вторичный амин в качестве активатора, действие которого ускоряет скорость абсорбции CO_2 . Химический абсорбент может дополнительно содержать воду или другой подходящий растворитель. Предпочтительные алифатические алканоламины включают моноэтаноламин (MEA), диизопропаноламин (DIPONA) и третичные алканоламины, особенно триэтаноламин (TEA) и/или метилдиэтаноламин (MDEA). Подходящие активаторы включают первичные или вторичные амины, особенно выбранные из группы пиперазина, метилпиперазина и морфолина. Предпочтительно химический абсорбент содержит от 1,0 до 5 моль/л, более предпочтительно от 2,0 до 4,0 моль/л алифатического алканолamina. Предпочтительно химический абсорбент содержит от 0,5 до 2,0 моль/л, более предпочтительно от 0,5 до 1,5 моль/л первичного или вторичного амина в качестве активатора. Особенно предпочтителен химический абсорбент, содержащий MDEA и пиперазин. Наиболее предпочтителен химический абсорбент, содержащий от 2,0 до 4,0 моль/л MDEA и от 0,8 до 1,1 моль/л пиперазина. Указанные абсорбирующие жидкости на основе химического абсорбента содержат азотсодержащее основание и имеют дополнительное преимущество эффективного удаления диоксида углерода, COS и сероводорода из меркаптансодержащего потока газа, при их наличии, в частности, при высоких давлениях.

В предпочтительном варианте реализации способ по данному изобретению внедряют в традиционный аминный способ удаления сероводорода и диоксида углерода из потока газа, содержащего сероводород и/или диоксид углерода.

В данном контексте упоминание аминного способа выделения относится к способу, включающему аминсодержащую абсорбирующую жидкость. Способ выделения с применением аминов обычно проводят в установке обработки амином. Такие установки обработки амином хорошо известны для извлечения сероводорода и/или диоксида углерода из потока газа. Указанные установки обработки амином обычно основаны на контактном реакторе (также называемом абсорбером) для приведения в контакт газообразного потока с жидким абсорбентом. Способ выделения с применением аминов основан на процессе промывания, в котором поток газа промывают химическим абсорбентом, в частности водным раствором амина. Из потока газа посредством химической адсорбции выделяют некоторые компоненты, т.е. сероводород и диоксид углерода, содержащиеся в потоке газа (экстракция растворителем).

Добавляя, в соответствии с данным изобретением, замещенный дисульфид в аминсодержащую абсорбирующую жидкость и предпочтительно растворяя его в ней, получают абсорбирующую среду, содержащую замещенный дисульфид и азотсодержащее основание по данному изобретению, в результате чего аминсодержащая абсорбирующая жидкость обеспечивает как абсорбирующую среду, так и азотсодержащее основание.

Внедряя способ по данному изобретению в процесс разделения на основе амина, описанный выше, из меркаптансодержащего потока газа преимущественно не только удаляют меркаптаны R_I-SH , но и можно удалять сероводород и диоксид углерода, содержащиеся в потоке газа, без необходимости в отдельном процессе удаления сероводорода и диоксида углерода.

Как указано выше, на стадии (b) указанного способа из меркаптансодержащего потока газа удаляют меркаптаны R_I-SH . В то же время абсорбирующая среда наполняется продуктами реакции между меркаптанами R_I-SH и $R_{II}-SS-R_{III}$.

Предпочтительно наполненную абсорбирующую среду регенерируют и возвращают в цикл на ста-

дию (b) указанного способа, а десорбированные меркаптаны и необязательно сероводород, диоксид углерода и COS возвращают по отдельности.

Возврат наполненной абсорбирующей среды со стадии b) можно осуществлять, например, посредством выведения ее из нижней части, например, дна реактора или колонны, или другого устройства, в котором проводят стадию b). В процессе регенерации десорбируют меркаптаны и необязательно сероводород, диоксид углерода и COS. Десорбированные меркаптаны и необязательно сероводород, диоксид углерода и COS можно, например, возвращать посредством вывода газа из верхней части, например верха реактора или колонны, или другого устройства, в котором проводят стадию d). Возврат регенерированной абсорбирующей среды можно проводить, например, посредством выведения ее из нижней части, например дна реактора или колонны, или другого устройства, в котором проводят стадию d).

Реакция между меркаптанами R_I-SH и $R_{II}-SS-R_{III}$ является равновесной реакцией. В результате удаления меркаптанов R_I-SH на стадии регенерации происходит изменение направления реакции абсорбции меркаптана R_I-SH с образованием меркаптанов R_I-SH .

Наполненную абсорбирующую среду можно регенерировать посредством отгонки наполненной абсорбирующей среды с применением газа, такого как азот или пар.

Предпочтительно наполненную абсорбирующую среду регенерируют, подвергая абсорбирующую среду повышенной температуре, предпочтительно температуре от 80 до 200°C, еще более предпочтительно от 100 до 175°C. При воздействии на абсорбирующую среду повышенной температуры преимущественно протекает процесс десорбции и, кроме того, это обеспечивает возможность эффективной десорбции сероводорода, диоксида углерода и COS, если они были абсорбированы из меркаптансодержащего потока газа.

Предпочтительно наполненную абсорбирующую среду регенерируют посредством отгонки наполненной абсорбирующей среды с применением газа при повышенных температурах, таких как температуры, указанные выше.

Если способ по данному изобретению внедрен в процесс выделения с применением амина, описанный выше, то способ регенерации для восстановления абсорбирующей жидкости на основе амина, используемой в способе выделения с применением амина, можно использовать для регенерации замещенного дисульфида в абсорбирующей среде.

Предпочтительно азотсодержащее основание сохраняется в той фазе, которую возвращают в цикл на стадии (b).

Способ по данному изобретению можно осуществлять в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме. Предпочтительно указанный способ осуществляют в непрерывном режиме, более предпочтительно посредством пропуска меркаптансодержащего потока газа и отдельно потока абсорбирующей среды через контактный реактор, в котором оба потока непрерывно приводят в контакт. Поток газа со сниженным содержанием меркаптана (или второй поток газа) непрерывно выводят из контактного реактора, при этом из контактного реактора одновременно выводят поток наполненной абсорбирующей среды. Поток наполненной абсорбирующей среды предпочтительно направляют в установку регенерации для регенерации и рецикла во входное отверстие контактного реактора. Меркаптансодержащий поток газа и поток абсорбирующей среды приводят в контакт противоточным образом. При приведении в контакт меркаптансодержащего потока газа со встречным потоком меркаптансодержащий поток газа приводят в контакт со свежей или только что регенерированной абсорбирующей средой, содержащей наибольшее количество азотсодержащего основания, до его выхода из контактного реактора. Это существенно снижает влияние кислотных соединений в меркаптансодержащем потоке газа на концентрацию несвязанного основания в абсорбирующей среде.

Меркаптансодержащий поток газа предпочтительно приводят в контакт с абсорбирующей средой при температуре от 0 до 100°C, более предпочтительно от 10 до 70°C, еще более предпочтительно от 20 до 60°C. Снижение температуры расширяет выбор абсорбирующей среды.

Меркаптансодержащий поток газа предпочтительно приводят в контакт с абсорбирующей средой при любом подходящем давлении, предпочтительно при давлении от 1 до 150 бар абсолютного давления, более предпочтительно от 20 до 100 бар абсолютного давления, еще более предпочтительно от 30 до 75 бар абсолютного давления.

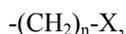
В случае непрерывного процесса, в котором меркаптансодержащий газ и абсорбирующую среду непрерывно приводят в контакт, меркаптансодержащий газ можно предпочтительно подавать в процесс в любом подходящем соотношении с абсорбирующей средой. Предпочтительно массовое отношение потока меркаптансодержащего газа ($кг_{газа}/ч.$) к потоку абсорбирующей среды ($кг_{среды}/ч.$) составляет от 0,1 до 100.

Замещенный дисульфид может быть любым замещенным дисульфидом в соответствии с общей формулой (2)



R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно R_{II} и R_{III} являются одинаковыми.

R_{II} и R_{III} выбраны из

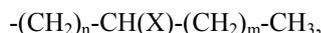


где $n = 1, 2$ или 3 , предпочтительно 2 или 3 , и

$X = CO(O)H$,

или

где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 0, 1, 2$ или 3 и

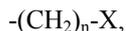
$m = 0, 1, 2$ или 3 , и

$X = CO(O)H$.

Если R_{II} и R_{III} выбраны из $-(CH_2)_n-X$, то n предпочтительно равен 2 или 3 и

X предпочтительно представляет собой OH .

Предпочтительно R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H$.

Предпочтительно абсорбирующая среда представляет собой водный раствор, содержащий замещенный дисульфид и основание. Более предпочтительно абсорбирующая среда представляет собой аминосодержащую абсорбирующую жидкость, предпочтительно абсорбирующую жидкость на основе химического абсорбента, предпочтительно содержащую алифатический алканоламин и первичный или вторичный амин в качестве активатора.

Предпочтительно указанный способ дополнительно включает стадии:

c) возврат абсорбирующей среды со стадии b);

d) регенерация абсорбирующей среды;

e) подача регенерированной абсорбирующей среды на стадию b). Предпочтительно дисульфидную смесь на стадии d) регенерируют посредством воздействия на абсорбирующую среду повышенной температуры, предпочтительно температуры в диапазоне от 80 до $200^\circ C$, еще более предпочтительно от 100 до $175^\circ C$.

Меркаптансодержащий поток газа может быть потоком любого газа, содержащим меркаптаны. Предпочтительно меркаптансодержащий поток газа представляет собой природный газ. В данном контексте природный газ представляет собой газ, который обычно содержит, главным образом, метан и может дополнительно содержать другие компоненты, такие как высшие углеводороды. Высшие углеводороды обычно называют конденсатом или компонентами конденсата, и они могут включать, например, этан, пропан, бутаны, пентаны, бензол, толуол и ксилолы. Природный газ может дополнительно содержать такие компоненты, как азот, диоксид углерода, серосодержащие примеси и ртуть. Количество и тип серосодержащих примесей могут варьироваться. Обычные серосодержащие примеси представляют собой сероводород (H_2S), меркаптаны (RSH) и карбонилсульфид (COS).

Следует понимать, что состав потока природного газа зависит от месторождения природного газа, из которого его добывают. Как правило, природный газ содержит, главным образом, метан, предпочтительно от 40 до 99 об.% метана, более предпочтительно от 60 до 99 об.% метана, более предпочтительно от 60 до 99 об.% метана от общего количества меркаптансодержащего потока природного газа.

Предпочтительно количество меркаптанов в потоке газа, подаваемого в процесс, составляет от 1 об.ч./млн.ч. до 5 об.% от общего количества меркаптансодержащего потока газа, предпочтительно от 5 об.ч./млн.ч. до 5 об.%, более предпочтительно от 6 об.ч./млн.ч. до 3 об.%, еще более предпочтительно от 10 до 1500 об.ч./млн.ч.

Меркаптансодержащий поток газа также может содержать другие компоненты, такие как один или более из сероводорода, диоксида углерода, воды, C^{2+} углеводородов или COS . Предпочтительно поток газа не содержит или по существу не содержит кислорода (менее 1 части на млн частей).

Если меркаптансодержащий поток газа содержит сероводород, то меркаптансодержащий поток газа предпочтительно содержит до 50 об.%, более предпочтительно от $0,1$ об.ч./млн.ч. до 50 об.%, еще более предпочтительно от $0,2$ до 25 об.% сероводорода от общего количества меркаптансодержащего потока газа.

Предпочтительно меркаптансодержащий поток газа содержит от 0 до 40 об.% диоксида углерода, предпочтительно от 0 до 30 об.% диоксида углерода от общего количества меркаптансодержащего потока газа.

Если меркаптансодержащий поток газа содержит COS , то меркаптансодержащий поток газа предпочтительно содержит от $0,1$ до 5000 об.ч./млн.ч., более типично от $0,1$ до 2500 об.ч./млн.ч. COS , от общего количества меркаптансодержащего потока газа.

Если меркаптансодержащий поток газа содержит ртуть, то ртуть предпочтительно удаляют.

Предпочтительно меркаптансодержащий поток газа содержит незначительное количество или не содержит водорода и/или монооксида углерода, более предпочтительно содержит не более 20 об.% от

общего объема меркаптансодержащего потока газа, еще более предпочтительно не более 1 об.% водорода и/или монооксида углерода. При продолжительном времени контакта указанные компоненты могут необратимо взаимодействовать с частью дисульфида.

Данное изобретение проиллюстрировано следующими неограничивающими примерами.

Примеры

Характеристики дисульфидов испытывали в лабораторной установке.

Газ, содержащий около 250 ч./млн.ч. метилмеркаптана, 1 об.% сероводорода и 0,25 об.% изобутана в азоте подавали в зону абсорбции со скоростью 500 норм. л/ч. Растворитель подавали в зону абсорбции встречным потоком со скоростью 0,8 кг/ч. Температура растворителя на входе растворителя составляла около 40°C.

Газ, содержащий меркаптан, приводили в контакт с растворителем в зоне абсорбции. Давление в зоне абсорбции составляло около 40 бар.

Растворитель регенерировали в зоне регенерации при давлении около 2 бар и температуре около 125°C в присутствии 30 норм. л/ч. азота, который использовали в качестве отпарного газа. Обедненный растворитель охлаждали и возвращали в зону абсорбции.

Испытывали три различных растворителя, см. табл.1. Растворитель А представляет собой эталонный растворитель. С растворителем В получали сравнительный пример. Растворитель С представляет собой растворитель по данному изобретению.

Таблица 1

	Растворитель А	Растворитель В	Растворитель С
MDEA	50% мас.	49,25% мас.	49,44% мас.
вода	50% мас.	49,25% мас.	49,44% мас.
Калиевая соль 3,3'-дипропановой дисульфида (ММ = 286,45 г/моль)	0% мас.	0% мас.	1,12% мас.
Калиевая соль ди(4-карбоксифенил)дисульфида (ММ = 382,54 г/моль)	0% мас.	1,50% мас.	0% мас.

Концентрация метилмеркаптана в газе, выходящем из абсорбера, в зависимости от времени эксперимента, показана на фиг. 1.

На фиг. 1 хорошо видно, что добавление дисульфида улучшает характеристики улавливания метилмеркаптана растворителем, по сравнению с эталонным растворителем А.

Растворитель В демонстрирует проскок метилмеркаптана примерно через 20 ч эксперимента, после чего концентрация метилмеркаптана быстро повышается до уровней, наблюдаемых для растворителя А.

Эксперименты с растворителем С не привели к проскоку метилмеркаптана в течение всего эксперимента (примерно 60 ч), наглядно демонстрируя его превосходные характеристики при непрерывной эксплуатации, по сравнению с растворителем В.

Результаты экспериментов представлены также в табл. 2.

Таблица 2

Растворитель	А	В	С
Начало проскока MeSH	0	20 часов	>60 часов

Другие примеры, выполненные с калиевой солью дисульфида 3,3'-дипропановой кислоты в периодическом режиме, демонстрировали проскок NeSH через 2 ч. Это наглядно демонстрирует превосходные характеристики применения растворителя по данному изобретению противоточным способом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления меркаптанов из потока газа, включающий стадии:

а) обеспечение первого меркаптансодержащего потока газа, который содержит по меньшей мере один меркаптан общей формулы



где R_1 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; и

б) приведение меркаптансодержащего потока газа в контакт со встречным потоком водной абсорбирующей среды, содержащей

замещенный дисульфид и

аминсодержащее основание в количестве по меньшей мере 3 мол.% относительно количества замещенного дисульфида,

с получением второго потока газа со сниженным содержанием меркаптана,

с) возврат абсорбирующей среды со стадии б);

д) регенерация абсорбирующей среды;

е) подача регенерированной абсорбирующей среды на стадию б);

причем абсорбирующую среду не подвергают окислению и

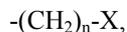
количество замещенного дисульфида составляет 0,001-10% мас./мас. от абсорбирующей среды;
и замещенный дисульфид имеет общую формулу



где

R_{II} и R_{III} представляют собой углеродсодержащие заместители, которые могут быть одинаковыми или различными и

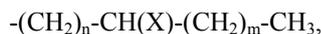
где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H$, или

где R_{II} и R_{III} выбраны из



где $n = 0, 1, 2$ или 3 и

$m = 0, 1, 2$ или 3 , и

$X = CO(O)H$.

2. Способ по п.1, где R_{II} и R_{III} являются одинаковыми.

3. Способ по п.1 или 2, где R_{II} и R_{III} выбраны из

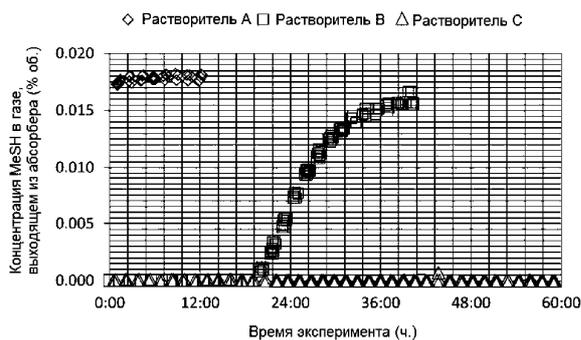


причем $n = 2$ или 3 и

$X = CO(O)H$.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что водная абсорбирующая среда содержит алифатический алканоламин в качестве аминсодержащего основания и дополнительно содержит первичный или вторичный амин в качестве активатора.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что дисульфидную смесь на стадии d) регенерируют посредством воздействия на абсорбирующую среду температуры в диапазоне от 80 до 200°C.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2