

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037511**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.06

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

(21) Номер заявки
201892435

(22) Дата подачи заявки
2017.04.19

(54) **СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ ПОТОКОВ ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ ГИБРИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

(31) **62/328,269**

(56) US-A-4414004
US-A1-2012058545
US-A-3877893
WO-A1-2007068695

(32) **2016.04.27**

(33) **US**

(43) **2019.03.29**

(86) **PCT/US2017/028307**

(87) **WO 2017/189297 2017.11.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)**

(72) Изобретатель:
**Даудл Джон Р., Хэллон Тимоти Д.,
Ларош Кристоф Р., Ортис Вега Диего,
Пертл Линда Л., Падиля Херардо
(US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ регенерации гибридного растворителя, используемый для удаления загрязнителей из потока текучей среды и для обеспечения повышенного выхода очищенной текучей среды. Указанный способ включает в себя по меньшей мере два блока очистки и по меньшей мере один блок регенерации, при этом регенерированный обедненный гибридный растворитель и сконденсированная вода из блока регенерации используются для получения дополнительной очищенной текучей среды во втором блоке очистки.

B1

037511

037511

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу регенерации гибридного растворителя, использованного для удаления загрязнителей из потока текучей среды, и повышению выхода полученного очищенного потока. Предпочтительно указанный поток текучей среды представляет собой поток природного газа.

Уровень техники изобретения

Потоки текучей среды, полученные из пластов-коллекторов природного газа, нефти или угля, часто содержат значительные количества кислых газов, например, диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы, сероуглерода, карбонилсульфида, циановодорода, аммиака или меркаптанов, в качестве примесей. Указанные потоки текучей среды могут быть газом, жидкостью или их смесями, например, такими газами, как природный газ, нефтезаводской газ, газообразные углеводороды пиролиза нефтегазоносных сланцев, синтез-газ и тому подобное, или жидкостями, такими как сжиженный нефтяной газ (СНГ) и газоконденсатные жидкости (ГКЖ). Различные композиции и способы удаления кислых газовых загрязнителей известны и описаны в литературе.

Удаление кислых газов из газовых потоков, в частности удаление сероводорода и диоксида углерода из газовых потоков, образующихся в технологических установках нефтеперерабатывающих заводов, установках по производству синтез-газа и оборудовании для добычи нефти и газа, необходимо, чтобы можно было использовать и/или продавать этот газ по системе трубопроводов. Удаление соединений серы из этих кислых газов или "высокосернистых газов" называется "демеркаптанризацией".

Как правило, кислые газы удаляют, используя растворитель для удаления кислого газа, посредством образования обогащенного растворителя. Например, хорошо известно, что такие потоки текучей среды очищают с помощью химических растворителей, физических растворителей или их комбинаций. Действие химических растворителей, таких как аминные растворы, основано на химической реакции между растворителем и кислыми газовыми загрязнителями. Амин обычно контактирует с кислыми газовыми загрязнителями в потоке текучей среды в виде водного раствора, содержащего амин, в абсорбционной колонне с водным раствором амина, контактирующим с потоком текучей среды в противотоке. Регенерация химических растворителей достигается с помощью нагревания.

В качестве альтернативы, потоки текучей среды могут очищаться с помощью физических растворителей, таких как охлажденный метанол, простые диалкиловые эфиры полиэтиленгликолей (DEPG), N-метил-2-пирролидоны (NMP), пропиленкарбонат и тому подобное, которые химически не реагируют с примесями кислого газа. Физические растворители растворяют (абсорбируют) кислые газовые загрязнители из потока текучей среды, как правило, под высоким давлением. Поскольку никаких химических реакций не происходит, процессы с физическими растворителями обычно требуют меньше энергии, чем процессы с химическими растворителями. В то время как регенерация химических растворителей достигается за счет нагревания, физические растворители могут быть очищены от примесей за счет уменьшения давления без подведения тепла. Физические растворители являются предпочтительными по сравнению с химическими растворителями, когда парциальное давление кислых газов или других примесей очень высоко. В отличие от химических растворителей физические растворители не вызывают коррозии, требуя только конструкций из углеродистой стали.

Кислые газовые загрязнители удаляются путем контактирования загрязненного газообразного продукта со свежим растворителем в абсорбере или другом специализированном оборудовании, работающем в условиях высокого давления и/или низкой температуры, которые благоприятны для используемого типа растворителя. После удаления загрязнителей очищенный газ готов для продажи, для использования или для дополнительной последующей обработки, в зависимости от технических требований к потоку продукта. Растворитель регенерируют для повторного использования путем удаления абсорбированных загрязнителей в условиях низкого давления и/или высокой температуры, благоприятных для десорбции. Для осуществления этого разделения обычно используют резервуары мгновенного испарения и/или десорбционные колонны.

Хотя в данной области техники известны многочисленные способы и системы для абсорбции кислого газа и регенерации растворителя, многие из них страдают от одного или более недостатков или неэффективности. Постоянно существует потребность в дальнейшем усовершенствовании этих технологий, например, в отношении очистки и энергопотребления.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является усовершенствование традиционной технологии регенерации растворителя для использования в обработке потоков текучей среды.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой способ обработки потока углеводородной текучей среды, содержащего один или более кислый газ, предпочтительно поток текучей среды получен из природного газа и представляет собой газ, жидкость или их смеси, причем способ включает стадии: i) абсорбции одного или более кислого газа из потока углеводородной текучей среды в первом блоке очистки путем контактирования в противотоке потока текучей среды с обедненным гибридным растворителем, содержащим химический растворитель, который предпочтительно представляет собой моноэтаноламин, метилэтанолламин, моноизопропаноламин, диизопропаноламин, 2-

гидроксиэтилпиперазин, пиперазин, 1-метилпиперазин, 2-метилпиперазин, 2-(2-аминоэтокси)этанол, 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-бутиламино)этоксиэтанол, 2-(2-изопропиламино)пропоксиэтанол, трет-амиламиноэтоксиэтанол, (1-метил-2-этилпропиламино)этоксиэтанол, трис-(2-гидроксиэтил)амин (триэаноламин, ТЕА), трис-(2-гидроксипропил)амин (триизопропанол), трибутаноламин, бис-(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэаноламин, MDEA), 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэаноламин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилэаноламин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол, 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N'-бис-(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропаноламин, MDIPA), N,N'-бис-(2-гидроксиэтил)пиперазин (дигидроксиэтилпиперазин, DiHEP), диэаноламин (DEA), 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-(трет-бутиламиноэтокси)этанол, 1-амино-2-метилпропан-2-ол, 2-амино-2-метил-1-пропанол (AMP), 2-(2-аминоэтокси)этанол и их смеси; физический растворитель, причем предпочтительно физический растворитель представляет собой простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля, пропиленкарбонат, N-метил-2-пирролидон, метанол, N-ацетилморфолин, N-формилморфолин, 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинон, метокситриглицоль, глицерин, сульфолан, этиленгликоль или их смеси; и воду, предпочтительно 5-40 мас.% воды, исходя из общей массы гибридного растворителя, с образованием очищенного потока углеводородной текучей среды и обогащенного гибридного растворителя, содержащего гибридный растворитель, углеводороды и кислый газ (газы); ii) поступления обогащенного гибридного растворителя в блок разделения для отделения углеводородов от обогащенного гибридного растворителя с получением потока углеводородов и обогащенного гибридного растворителя с низким содержанием углеводородов; iii) поступления обогащенного гибридного растворителя с низким содержанием углеводородов в блок регенерации с получением газового потока, содержащего кислый газ (газы) и водяной пар, который конденсируется, и регенерированного обедненного гибридного растворителя и iv) поступления потока углеводородов во второй блок очистки, в котором поток углеводородов контактирует в противотоке с обедненным регенерированным гибридным растворителем и водяным конденсатом из блока регенерации с образованием очищенного потока углеводородов и второго обогащенного гибридного растворителя.

В одном варианте осуществления способа настоящего изобретения описанный выше способ дополнительно включает в себя стадии: v) объединения обогащенного гибридного растворителя с низким содержанием углеводородов из блока разделения со вторым обогащенным гибридным растворителем из второго блока очистки и vi) пропускания объединенных обогащенных растворителей через блок регенерации.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения описанный выше способ дополнительно включает в себя стадии: vii) поступления потока углеводородов в компрессор с получением сжатого потока углеводородов, имеющего более высокое давление; и viii) пропускания сжатых углеводородов через охладитель.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения описанный выше способ дополнительно включает в себя стадии: ix) поступления очищенного потока углеводородов в компрессор с получением сжатого очищенного потока углеводородов, имеющего более высокое давление; и x) пропускания сжатого очищенного потока углеводородов через охладитель.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения описанный выше способ дополнительно включает в себя стадию: ix) объединения очищенного потока углеводородов и очищенного потока углеводородной текучей среды.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена схема способа обработки потока текучей среды, включающая ступень регенерации известной конфигурации.

На фиг. 2 представлена схема варианта осуществления способа обработки потока текучей среды по настоящему изобретению.

На фиг. 3 представлена схема второго варианта осуществления способа обработки потока текучей среды по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к обработке текучих сред для удаления кислых газов, при которой поток текучей среды приводится в контакт с гибридным растворителем, который предпочтительно абсорбирует кислые газы. Более конкретно, изобретение относится к регенерации гибридного растворителя указанного типа для повторного использования и к максимальному увеличению количества образующегося очищенного потока текучей среды.

Потоки текучей среды, которые можно очищать способом по настоящему изобретению, могут представлять собой газ, жидкость или их смеси, например газы, производимые газификатором, содержащие водород, диоксид углерода и монооксид углерода; поток синтез-газа, содержащий водород, диоксид углерода и монооксид углерода; природный газ, нефтезаводской газ, газообразные углеводороды пиролиза нефтегазоносных сланцев, синтез-газ; и жидкости, такие как сжиженный нефтяной газ (СНГ) и газоконденсатные жидкости (ГКЖ). Например, потоки текучей среды, полученные из пластов-коллекторов природного газа, нефти или угля, содержат метан (CH₄) и обычно существуют в смесях с другими углеводородами, главным образом, этаном (C₂H₆), пропаном (C₃H₈), бутанами (C₄H₁₀), пентанами (C₅H₁₂) и, в

меньшей степени, с более тяжелыми углеводородами. Такие потоки текучей среды содержат множество примесей, таких как водород (H_2), вода (H_2O), монооксид углерода (CO), азот (N_2) и кислые газы, например диоксид углерода (CO_2), сероводород (H_2S), диоксид серы (SO_2), сероуглерод (CS_2), аммиак (NH_3), циановодород (HCN), карбонилсульфид (COS) и/или меркаптаны. В варианте осуществления термин "загрязнитель", как правило, относится к одному или более из C_2 или более тяжелых углеводородов, примесям, кислым газам и их смесям, которые должны быть удалены из потока текучей среды.

Термин "гибридный растворитель", используемый в настоящем документе, означает раствор, содержащий объединенные химический растворитель и физический растворитель с некоторым количеством воды, причем эти растворы способны абсорбировать кислые газы. Соответствующие гибридные растворители, подходящие для использования в способе настоящего изобретения, могут удалять один или более из указанных выше загрязнителей из потока текучей среды. Растворители могут быть неселективными, т.е. могут удалять один или несколько более тяжелых углеводородов/примесей/кислых газов, или селективными, т.е. они могут быть нацелены на определенные более тяжелые углеводороды/примеси/кислый газ (газы).

Предпочтительно химический растворитель представляет собой одно или несколько аминосоединений. Подходящие аминосоединения могут быть выбраны из первичного амина, вторичного амина, третичного амина или их смесей. Алканол амины являются подходящими, особенно те, которые имеют от 1 до 4 и предпочтительно от 2 до 3 атомов углерода на алканольный радикал, при этом диалканол амины являются особенно предпочтительными. Аминосоединения, используемые в способе по настоящему изобретению, включают без ограничения, моноэтаноламин, метилэтаноламин, моноизопропаноламин, диизопропаноламин, 2-гидроксиэтилпиперазин, пиперазин, 1-метилпиперазин, 2-метилпиперазин, 2-(2-аминоэтокси)этанол, 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-бутиламино)этоксиэтанол, 2-(2-изопропиламино)пропоксиэтанол, трет-амиламиноэтоксиэтанол, (1-метил-2-этилпропиламино)этоксиэтанол, трис-(2-гидроксиэтил)амин (триэтаноламин, ТЕА), трис-(2-гидроксипропил)амин (триизопропанол), трибутанамины, бис-(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэтаноламин, MDEA), 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэтаноламин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтаноламин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол, 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N'-бис-(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропаноламин, MDIPA), N,N'-бис-(2-гидроксиэтил)пиперазин (дигидроксиэтилпиперазин, DiHEP), диэтаноламин (DEA), 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-(трет-бутиламиноэтокси)этанол, 1-амино-2-метилпропан-2-ол, 2-амино-2-метил-1-пропанол (AMP), 2-(2-аминоэтокси)этанол и их смеси.

Гибридный растворитель, подходящий для использования в настоящем изобретении, содержит химический растворитель в количестве, равном или меньшем 70 мас.%, предпочтительно равном или меньшем 60 мас.%, более предпочтительно равном или меньшем 50 мас.% и более предпочтительно равном или меньшем 40 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя. Предпочтительно количество химического растворителя, присутствующего в гибридном растворителе, представляет собой количество, равное или превышающее 5 мас.%, более предпочтительно равное или превышающее 10 мас.%, более предпочтительно равное или превышающее 20 мас.% и предпочтительно равное или превышающее 30 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя.

Подходящие физические растворители включают, без ограничения, одно или более из простого диметилового эфира полиэтиленгликоля (DMPEG), пропиленкарбоната (PC), N-метил-2-пирролидона (NMP), метанола (MeOH), смесей N-ацетилморфолина и N-формилморфолина, 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMTP), метокситригликоля (MTG), глицерина, сульфолана, этиленгликоля и их смесей.

DMPEG представляет собой смесь простых диметиловых эфиров полиэтиленгликоля ($CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$ (n составляет от 2 до 9), используемую в так называемом процессе SELEXOL™ для физической абсорбции H_2S , CO_2 и меркаптанов из газовых потоков, см., например, патент US 6203599, который включен в настоящий документ во всей полноте посредством ссылки. Растворители, содержащие DMPEG, лицензированы и/или производятся несколькими компаниями, включая Coastal Chemical Company (в качестве COASTAL™ AGR) и Dow (SELEXOL). Другие производственные поставщики, такие как Clariant GmbH, Германия, предлагают аналогичные растворители. Растворители Clariant представляют собой семейство простых диалкиловых эфиров полиэтиленгликоля под товарным знаком GENOSORB™. DMPEG может использоваться для селективного удаления H_2S , которое требует десорбции, вакуумной десорбции или ребойлера.

Гибридный растворитель, подходящий для использования в настоящем изобретении, содержит физический растворитель в количестве, равном или меньшем 70 мас.%, предпочтительно равном или меньшем 60 мас.%, более предпочтительно равном или меньшем 50 мас.% и более предпочтительно равном или меньшем 40 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя. Предпочтительно количество физического растворителя, присутствующего в гибридном растворителе, представляет собой количество, равное или превышающее 5 мас.%, более предпочтительно равное или превышающее 10 мас.%, более предпочтительно равное или превышающее 15 мас.% и более предпочтительно равное или превышаю-

ще 25 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя.

Гибридный растворитель, подходящий для использования в настоящем изобретении, содержит конденсированный десорбирующий растворитель, предпочтительно воду, причем при нагревании конденсированный десорбирующий растворитель испаряется, превращаясь в способный конденсироваться десорбирующий газ, в случае воды он превращается в водяной пар. Предпочтительно конденсированный десорбирующий газ (в жидкой форме) присутствует в растворителе в количестве, равном или меньшем 50 мас.%, предпочтительно равном или меньшем 40 мас.%, более предпочтительно равном или меньшем 30 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя. Предпочтительно конденсированный десорбирующий газ (в жидкой форме) присутствует в растворителе в количестве, равном или превышающем 5 мас.%, более предпочтительно равном или превышающем 15 мас.% и более предпочтительно равном или превышающем 25 мас.%, исходя из общей массы гибридного растворителя.

Традиционный способ с растворителем для удаления загрязнителей из потока текучей среды показан на фиг. 1; регенерация растворителя происходит в блоке регенерации, как правило, десорбционной колонне с ребойлером в донной части для подачи тепла в растворитель. Десорбционная колонна обычно представляет собой колонну, предназначенную для создания эффективного контакта газ/жидкость, содержащую тарелки или насадку. Обогащенный гибридный растворитель, содержащий загрязнители, например кислые газы (такие как CO_2 и H_2S), вводится в десорбционную колонну, как правило, по месту или вблизи верха, и течет вниз по колонне, при этом способный конденсироваться десорбирующий газ, например водяной пар, образующийся в ребойлере, течет вверх по колонне, противотоком к нисходящему обогащенному растворителю. Способный конденсироваться десорбирующий газ способствует "десорбции" загрязнителей из обогащенного гибридного жидкого растворителя и направляет их обратно вверх десорбционной колонны. Тепло, добавляемое ребойлером в десорбер, несколько повышает температуру гибридного растворителя, однако большая часть тепла уходит на испарение способного конденсироваться десорбирующего газа, который, в свою очередь, поступает в десорбционную колонну и течет вверх. Это тепло, добавляемое или вводимое в ребойлер, должно подаваться от внешнего источника, такого как водяной пар из другого процесса, теплоносители, циркулирующие через ребойлер или непосредственно нагреваемые в ребойлере. Когда загрязнители, такие как газ и/или пар, выходят из верхней части десорбционной колонны, большое количество способного конденсироваться десорбирующего газа также выходит в виде примеси с загрязнителями. Этот отводимый с верха способный конденсироваться десорбирующий газ и газовый/паровый поток (называемый головным погоном) может иметь более высокую температуру, чем подача в верхнюю часть десорбционной колонны. Газы и способный конденсироваться десорбирующий газ, выходящие из верха десорбционной колонны, поступают в конденсатор (называемый конденсатором орошения), где загрязнители охлаждаются до температуры, близкой к температуре окружающей среды, и большая часть способного конденсироваться десорбирующего газа конденсируется в сконденсированный газ десорбера, например, воду. В традиционном блоке с растворителем этот конденсируемый газ десорбера отделяется с помощью приемника орошения и возвращается вблизи верха десорбционной колонны. В зависимости от состава загрязняющих газов/паров они могут удаляться, разделяться, улавливаться и/или дополнительно очищаться.

На фиг. 1 проиллюстрирован традиционный способ обработки потока текучей среды, включающий единственный блок 12 очистки, в котором используется растворитель для контактирования и очистки загрязненной текучей среды. В других вариантах осуществления ступень очистки может включать множество блоков обработки, в которых осуществляется данная очистка. Множество блоков могут быть одинаковыми или различными. В других вариантах осуществления, в дополнение к блокам абсорбции и/или в качестве альтернативы к блокам очистки могут использоваться мембраны.

Во многих случаях контакт между растворителем и загрязненной текучей средой, такой как поток углеводородной текучей среды, происходит в блоке 12 противотоком, как показано на фиг. 1. Обогащенный растворитель входит в первый блок 12 очистки в верхний конец 14 через впускное отверстие 16. После абсорбции загрязнителей из очищаемой текучей среды полученный обогащенный растворитель выходит из первого блока 12 очистки на нижнем конце 18 через выпускное отверстие 20. Загрязненная текучая среда движется через блок 12 в противоположном направлении. По магистрали 21 загрязненный поток текучей среды входит в первый блок 12 очистки на нижнем конце 18 и выходит в более чистом виде из верхнего конца 14 по магистрали 23. Когда очищенная текучая среда представляет собой газ, очищенный газ может увлекать испарившийся растворитель, водяной пар или тому подобное. Может быть желательно отделять очищенный газ от таких увлеченных компонентов. Соответственно очищенный газ может быть направлен в необязательный конденсатор (не показан на фигуре), где испарившийся растворитель или водяной пар, выходящий из блока 12, конденсируется.

Используемый в настоящем документе термин "обедненный" по отношению к растворителю должен означать, что концентрация загрязнителей в растворителе является достаточно низкой, благодаря чему будет происходить массоперенос загрязнителя из очищаемой текучей среды в растворитель при контакте растворителя и загрязненной текучей среды. В одном варианте осуществления обедненный растворитель включает раствор регенерированного гибридного растворителя, который был очищен с удалением содержания загрязнителей из раствора обогащенного гибридного растворителя, необязательно све-

жий растворитель, введенный в систему, который еще не использовался для очистки, и/или их сочетание. В другом варианте осуществления обедненный растворитель включает регенерированный растворитель, который был очищен с удалением содержания загрязнителей из обогащенного растворителя, необязательно свежий растворитель, введенный в систему, который еще не использовался для очистки, и/или их сочетание. "Свежий растворитель" относится к растворителю, который вводится в систему 10 обработки в первый раз из подходящего источника. Свежий растворитель также обеднен относительно загрязнителей. Термин "обогащенный" в отношении растворителя относится к растворителю, который абсорбировал загрязнители по сравнению с обедненным растворителем в ходе очистки.

После выхода обогащенного растворителя из первого блока 12 очистки, желательно регенерировать растворитель, чтобы растворитель можно было рециркулировать обратно в первый блок 12 очистки для дополнительного цикла (циклов) очистки.

Соответственно первая магистраль 26 используется для транспортировки обогащенного растворителя в блок разделения, предпочтительно в резервуар 28 мгновенного испарения, где происходит сброс давления и в связи с этим десорбция основной части абсорбированных углеводородов 29. Обогащенный растворитель с более низким содержанием углеводородов поступает из резервуара 28 мгновенного испарения по трубопроводу 30 через теплообменник 31 и трубопровод 32, затем вводится в верхнюю часть колонны регенерации, предпочтительно десорбционной колонны 40, где обедненный растворитель регенерируется из обогащенного растворителя. В целях иллюстрации на фиг. 1 показан блок регенерации, который включает в себя десорбционную колонну 40, имеющую верхнюю и нижнюю части и содержащую по меньшей мере одну секцию парожидкостного контактного устройства (устройств) 41, иногда называемую ступенью (ступенями), и соответствующий ребойлер 50. В традиционной десорбционной колонне 40 обогащенный растворитель обычно поступает к верхней части колонны в местоположении 33, которое находится на уровне или ниже местоположения 63 возврата сконденсированного газа десорбера из приемника 60 орошения.

Используемые в настоящем документе и применительно к колонне термины "верхний" и "нижний" следует понимать относительно друг друга. Например, отведение или добавление потока из верхней части колонны означает, что отведение или добавление происходит в более высоком положении (относительно поверхности, когда колонна находится в эксплуатации) по сравнению с потоком, отведенным или добавленным из нижней части этой же самой колонны. С другой стороны, термин "верхний" может относиться к верхней половине колонны, тогда как термин "нижний" может относиться к нижней половине колонны. Аналогичным образом, если используется термин "средний", следует понимать, что средняя часть колонны является промежуточной между верхней частью и нижней частью. Однако, когда термины "верхний", "средний" и "нижний" используются в отношении колонны, не нужно считать, что эта колонна строго поделена на трети.

В других вариантах осуществления известного уровня техники и настоящего изобретения, десорбционная колонна 40 может содержать столько секций парожидкостного контакта, сколько необходимо для получения обедненного растворителя, например, от 1 до 20 секций или более (от 2 до 20 секций не показано на фиг. 1), иначе говоря, десорбционная колонна может содержать 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 или более секций. Каждая секция парожидкостного контакта может содержать устройства для массопереноса, такие как насадка или тарелки, для облегчения десорбции загрязнителей.

Как используется здесь в отношении секций парожидкостного контакта, термин "часть секции" следует понимать как означающий, что может быть местоположение внутри секции, при этом какая-то часть или участок секции находится выше этого местоположения, и какая-то часть или участок секции находится ниже этого местоположения.

В других вариантах практического применения, в соответствии с известным уровнем техники и по настоящему изобретению, первая часть ступени регенерации может включать в себя множество десорбционных блоков, с по меньшей мере двумя секциями и/или блоками ребойлера, в которых происходит соответствующая регенерация. Множество блоков могут быть одинаковыми или различными. В дополнение к десорбционной колонне 40 могут использоваться и другие виды оборудования для регенерации, способствующие регенерации обедненного растворителя, если это необходимо.

Как показано на фиг. 1, первая магистраль 32 используется для транспортировки обогащенного растворителя из теплообменника 31 в верхнюю часть, на уровне или выше первой секции 41, десорбционной колонны 40, в положение 33 впускного отверстия. Растворитель далее очищается в десорбционной колонне 40 с помощью контактирования растворителя со способным конденсироваться десорбирующим газом для нагревания растворителя. Как правило, растворимость растворенных загрязнителей, таких как кислые газы, имеет тенденцию к понижению при увеличении температуры растворителя. Таким образом, нагревание растворителя с помощью способного конденсироваться десорбирующего газа в десорбционной колонне 40, по мере того как растворитель перемещается из верхней части колонны в нижнюю часть колонны, удаляет загрязнители, с получением растворителя, который является более бедным относительно этих загрязнителей.

Десорбированные загрязнители выходят из верхней части десорбционной колонны 40 по трубопро-

воду 49 со способным конденсироваться десорбирующим газом (например, водяным паром) в виде смеси загрязнителей, водяного пара и, возможно, растворителя. Смесь направляется в конденсатор 60. В конденсаторе 60 растворитель, конденсируемый газ десорбера (например, конденсируемый водяной пар) и другие соединения, которые могут выходить из верхней части десорбционной колонны 40 вместе с десорбированными загрязнителями, конденсируются. Десорбированные загрязнители отводятся из конденсатора в трубопровод 61 для дальнейшей обработки ниже по потоку или удаления по мере необходимости. По меньшей мере часть конденсированного десорбирующего газа, например водяного пара, и/или растворителя и других соединений, которые могут конденсироваться, возвращается по трубопроводу 62 в верхнюю часть десорбционной колонны 40 на уровне или выше местоположения 63 возврата обогащенной подачи и используется, чтобы способствовать десорбции загрязнителей из регенерируемого растворителя.

Растворитель, выходящий из нижней части десорбционной колонны по трубопроводу 51, поступает в ребойлер 50, который соединен с десорбционной колонной с помощью возвратного трубопровода 52, и снова входит в десорбционную колонну в местоположении 53. Растворитель, циркулирующий через ребойлер 50, нагревается с образованием дополнительного пара, который подается обратно в десорбционную колонну 40. Растворитель будет иметь увеличенное время пребывания в этих блоках 40 и 50, пока часть растворителя не выйдет из ребойлера 50 по трубопроводу 54 через теплообменник 31 и обратно в блок 12 очистки.

Горячий растворитель, выходящий из ребойлера 50 по трубопроводу 54, нагревает растворитель, транспортируемый в десорбционную колонну 40 по трубопроводу 31, в теплообменнике 31, в то время как относительно более холодный растворитель, транспортируемый в десорбционную колонну 40 по трубопроводу 30, охлаждает относительно горячий растворитель, выходящий из ребойлера 50 по трубопроводу 54. Дополнительный блок 56 охлаждения может быть встроен в трубопровод 55 для дополнительного охлаждения обедненного растворителя перед введением растворителя в блок 12 очистки через впускное отверстие 16.

Одной из задач способа по настоящему изобретению является повышение эффективности ступени регенерации, в частности экономия энергии, необходимой для регенерации гибридного растворителя. Это достигается за счет уменьшения содержания десорбирующего растворителя, т.е. воды, рециркулируемой в колонну регенерации, предпочтительно в десорбционную колонну 40, как показано на фиг. 2. В способе настоящего изобретения, вода, которая конденсируется в конденсаторе 60, не вводится повторно в верхнюю часть десорбционной колонны 40, как в традиционном способе обработки потока текучей среды. Снижение содержания воды означает, что при одной и той же температуре гибридный растворитель будет иметь более низкое общее давление пара, что приведет к более низкому общему давлению для ступени регенерации при фиксированной температуре. Это приведет к тому, что парциальное давление кислотного компонента будет дальше от своего равновесного значения, и следовательно, движущая сила для массопереноса (десорбции) должна быть больше. Однако, обычно невозможно эксплуатировать регенератор при более низком давлении, поскольку это определяется находящимися ниже по потоку установками. В этом случае давление может оставаться неизменным и, если нет ограничений на теплопередачу, температура может быть повышена. Это также выгодно для десорбции, поскольку при более высокой температуре кислый газ является менее растворимым.

Кроме того, пониженная доля воды в гибридном растворителе уменьшает прочность химической связи между гибридным растворителем и кислым газом, что снижает сопротивление абсорбированных газов к десорбции.

Для того чтобы изобретение оказало существенный эффект на энергопотребление, требующееся для регенерации гибридного растворителя, гибридный растворитель не должен содержать слишком большого количества воды, чтобы ее удаление из зоны регенерации существенно не изменяло имеющиеся там термодинамические и химические условия. Тем не менее, некоторое количество воды/водяного пара должно оставаться в регенераторе, поскольку это необходимо для удаления кислых газов из регенератора. Кроме того, в гибридном растворителе должно присутствовать достаточное количество воды, чтобы значительная часть ее могла быть отведена из регенератора без того, чтобы температура в нижней части регенератора становилась нестабильной из-за слишком низкого парциального давления остающейся воды; тем не менее, способ устранения этого явления предлагается ниже.

Второй задачей способа настоящего изобретения является максимальное увеличение количества очищенного газа. Это достигается за счет использования второго блока 70 очистки. Десорбированный углеводородный поток 29 из резервуара 28 мгновенного испарения подается в нижний конец второго блока 70 очистки. В одном варианте осуществления (не показан на чертежах) поток углеводородов подвергается одной или нескольким операциям сжатия/охлаждения перед вхождением во второй блок очистки. Обедненный регенерированный гибридный растворитель 73 входит во второй блок 70 очистки на верхнем конце через впускное отверстие 74. Вода из конденсатора 60 подается во второй блок 70 очистки по трубопроводу 71 и входит во второй блок 70 очистки через впускное отверстие 72, которое находится предпочтительно ниже в колонне, чем впускное отверстие 74 для обедненного регенерированного гибридного растворителя. Предпочтительно сконденсированная вода 71 и регенерированный абсорби-

рующий растворитель 73 не смешиваются друг с другом перед входом во второй блок 70 очистки.

Поток абсорбированных углеводородов движется через блок 70 в противоположном направлении к регенерированному гибричному растворителю и выходит в более чистом виде из верхнего конца через выпускное отверстие 78 по магистрали 77 и может оставаться отдельным и/или быть объединен с очищенным потоком 23 из первого блока 12 очистки. Когда очищенная текучая среда представляет собой газ, очищенный газ может увлекать испарившийся растворитель, водяной пар или тому подобное. Может быть желательно отделять очищенный газ от таких увлеченных компонентов. Соответственно очищенный газ может быть направлен в необязательный конденсатор (не показан на фигуре), где испарившийся растворитель или водяной пар, выходящий из блока 70, конденсируется. После абсорбции загрязнителей из очищаемой текучей среды полученный обогащенный гибридный растворитель выходит из второго блока 70 очистки на нижнем конце через выпускное отверстие 76 по магистрали 75 и объединяется с обогащенным гибридным растворителем 30 из резервуара 28 мгновенного испарения, и далее подается в десорбционную колонну 40 для регенерации.

В одном варианте осуществления способа настоящего изобретения поток углеводородов 29, выходящий из резервуара 28 мгновенного испарения, подвергается одной или более операции сжатия/охлаждения. В одном варианте осуществления (не показан на чертежах) поток углеводородов 29, выходящий из резервуара 28 мгновенного испарения, проходит через один или более блок сжатия (не показан на чертежах), за которым следует один или более охладитель (не показан на чертежах), перед вхождением во второй блок 70 очистки.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения очищенный поток 77, выходящий из второго блока 70 очистки, подвергается одной или более операции сжатия/охлаждения. В одном варианте осуществления, как показано на фиг. 3, очищенный поток 77, выходящий из второго блока 70 очистки, проходит через один или более блок 80 сжатия, за которым следует один или более охладитель 90, перед объединением с очищенным потоком 23 из первого блока 12 очистки с образованием объединенного потока 79.

В настоящем изобретении предлагается установка и способ для обработки потока текучей среды, который (1) является более энергоэффективным и/или рентабельным за счет снижения количества энергии, необходимого для получения потока обедненного растворителя из потока обогащенного растворителя, и (2) обеспечивает более высокий выход очищенного потока текучей среды.

Примеры

Моделирование десорбционной колонны с модификацией подачи конденсатора

Две различные системы моделировали и сравнивали. В сравнительном примере А моделировали традиционный способ обработки газа (например, показанный на фиг. 1). В примере 1 моделировали способ обработки газа по настоящему изобретению (например, на фиг. 3). Моделирование осуществляли с использованием программного обеспечения ASPEN Plus. Метод свойств, используемый для фаз текучей среды, являлся моделью электролита NRTL, предложенной Chen с соавторами, см. Song, Y., Chen, C.-C., 2009, Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 7788-7797. doi:10.1021/ie9004578, Kraats, E.J. van de, Darton, R.C., 1984, Process For Regeneration Of Solvents In Hydrogen Sulfide Removal From Gases, и в патенте США 4452763. Параметры модели были разработаны на основе данных о чистом компоненте и бинарном парожидкостном равновесии. Колонны абсорбции и регенерации моделировали с использованием модели Aspen RateSep, которая является моделью колонны на основе скорости. Основная абсорбционная колонна имела 28 клапанных тарелок и работала при 6920 кПа. Колонна регенерации имела 20 клапанных тарелок и работала при 175 кПа. Соответствующая температура блока конденсации (60 на фиг. 1-3) была установлена равной 49°C. Обогащенный растворитель подавали на верхнюю тарелку блока регенерации при температуре 365 K (91,9°C). В варианте осуществления настоящего изобретения вторая абсорбционная колонна 70 на фиг. 3 имела 16 клапанных тарелок и работала при 620 кПа. Только 7 мол.% обедненного гибридного растворителя 55 отводили в 73 и подавали на верхнюю тарелку второй абсорбционной колонны 70. Трубопровод 71 конденсированной воды осуществлял подачу на пятую тарелку второй абсорбционной колонны 70. Все другие типовые процессы на технологической схеме выполняли с использованием обычных настроек для операций газоочистки. Нагрузку ребойлера регенератора регулировали для достижения одинаковой обедненной концентрации H₂S в обедненном гибридном растворителе в обоих случаях, при этом содержание определяли как отношение количества моль H₂S к количеству моль алканолamina.

Технологические условия и состав сырьевого газа приведены в табл. 1.

Таблица 1

УСЛОВИЯ		
Скорость потока	кмоль/с	1,29
Температура	К (°С)	305 (31,9)
Давление	кПа	6920
СОСТАВ		
Вода	мольная доля	0,0008
CO ₂	мольная доля	0,0555
H ₂ S	мольная доля	0,0393
Метан	мольная доля	0,8213
Этан	мольная доля	0,0527
Пропан	мольная доля	0,0208
Бутан	мольная доля	0,0093
Метилмеркаптан	об.ч/млн	119
Этилмеркаптан	об.ч/млн	85
Пропилмеркаптан	об.ч/млн	27
н-Бутилмеркаптан	об.ч/млн	3

Технологические условия и состав обедненного гибридного растворителя приведены в табл. 2. В табл. 2 "MDEA" означает метилдиэтаноламин, "MTG" означает метокситриглицоль и "Концентрация" для данного соединения кислых газов определяется как отношение количества моль этого соединения в растворе к количеству моль алканолamina в растворе. "MTG" означает метокситриглицоль.

В табл. 3 потери углеводов и удаление меркаптанов определяются как молярное процентное содержание углеводов или меркаптанов, соответственно, от сырьевого газового потока, которое не извлекается в потоке очищенного газа. В сравнительном примере А данное различие имеется между потоком очищенного газа 23 и сырьевым газовым потоком 21 на фиг. 1, в то время как в настоящем изобретении, пример 1, это различие имеется между потоком 79 на фиг. 3 и сырьевым газовым потоком 21 на фиг. 3. "Проскок CO₂" определяется как молярное процентное содержание CO₂ от сырьевого газового потока 21, которое остается в потоке 23 очищенного газа, или в случае примера 1, в объединенном потоке 79.

Таблица 2

УСЛОВИЯ		
Скорость потока	кмоль/с	1,14
Температура	К (°С)	318 (44,9)
Давление	кПа	6950
СОСТАВ		
Вода	массовая доля	0,2200
MDEA	массовая доля	0,4100
MTG	массовая доля	0,3700
CO ₂	Концентрация	0,0000
H ₂ S	Концентрация	0,0002

В случаях сравнительного примера А и примера 1 способы разработаны для селективного удаления серы и поэтому желательно минимизировать потери углеводов и максимально увеличить проскок CO₂ при удалении как можно большего количества серосодержащих соединений. В случае сравнительного примера А выражение "газообразный продукт" относится к потоку 23 очищенного газа на фиг. 1, тогда как в настоящем изобретении, пример 1, выражение "газообразный продукт" относится к объединенному потоку 79 на фиг. 3. "Суммарная нагрузка" включает в себя тепловую нагрузку, необходимую для ребойлера 50, блока 60 конденсации и обедняющего охладителя 56, а также, в случае примера 1, нагрузку для охладителя 90 и компрессора 80.

Как показано в табл. 3, результаты моделирования для случая по настоящему изобретению, пример 1, оказались значительно лучше, чем результаты моделирования для традиционного случая, сравнительный пример А. Отмечено 25% уменьшение количества энергии, необходимой для ребойлера для достижения одинаковой обедненной концентрации, и снижение на порядок величины потерь углеводов.

Таблица 3

		Сравн. прим. А	Пример 1
Суммарная потеря углеводородов	мол. %	1,1	0,1
Суммарное удаление меркаптанов	мол. %	87	82
Проскок CO ₂	мол. %	40	45
Концентрация CO ₂ в газообразном продукте	мол. %	2,4	2,7
Концентрация H ₂ S в газообразном продукте	об. ч/млн	11	11
Суммарная концентрация меркаптанов в газообразном продукте	об. ч/млн	32	47
Нагрузка ребойлера	ГДж/ч	45	35
Суммарная нагрузка	ГДж/ч	87	68

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки потока углеводородной текучей среды, содержащего один или более кислых газов, включающий стадии, на которых:

i) абсорбируют один или более кислых газов из потока углеводородной текучей среды в первом блоке очистки путем приведения в контакт в противотоке потока текучей среды с обедненным гибридным растворителем, содержащим химический растворитель, физический растворитель и воду, с образованием очищенного потока углеводородной текучей среды и обогащенного гибридного растворителя, содержащего гибридный растворитель, углеводороды и кислый газ (газы);

ii) пропускают обогащенный гибридный растворитель со стадии (i) в блок разделения для отделения углеводородов от обогащенного гибридного растворителя с получением потока углеводородов и обогащенного гибридного растворителя с низким содержанием углеводородов;

iii) пропускают обогащенный гибридный растворитель с низким содержанием углеводородов со стадии (ii) в блок регенерации, с получением газового потока, содержащего кислый газ (газы) и водяной пар, который затем конденсируется, и регенерированного обедненного гибридного растворителя; и

iv) пропускают поток углеводородов со стадии (ii) во второй блок очистки, в котором поток углеводородов приводят в контакт в противотоке с обедненным регенерированным гибридным растворителем со стадии (iii) и конденсированным водяным паром из блока регенерации с образованием очищенного потока углеводородов и второго обогащенного гибридного растворителя, при этом конденсированный водяной пар со стадии (iii) подают во второй блок очистки и не вводят повторно в блок регенерации.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя стадии, на которых:

v) объединяют обогащенный гибридный растворитель с низким содержанием углеводородов из блока разделения со вторым обогащенным гибридным растворителем из второго блока очистки и

vi) пропускают объединенные обогащенные растворители через блок регенерации.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя стадии, на которых:

vii) пропускают поток углеводородов в компрессор с получением сжатого потока углеводородов, имеющего более высокое давление; и

viii) пропускают сжатый поток углеводородов через охладитель.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя стадии, на которых:

ix) пропускают очищенный поток углеводородов со стадии (iv) в компрессор с получением сжатого очищенного потока углеводородов, имеющего более высокое давление; и

x) пропускают сжатый очищенный поток углеводородов через охладитель.

5. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя стадию, на которой:

xi) объединяют очищенный поток углеводородов и очищенный поток углеводородной текучей среды.

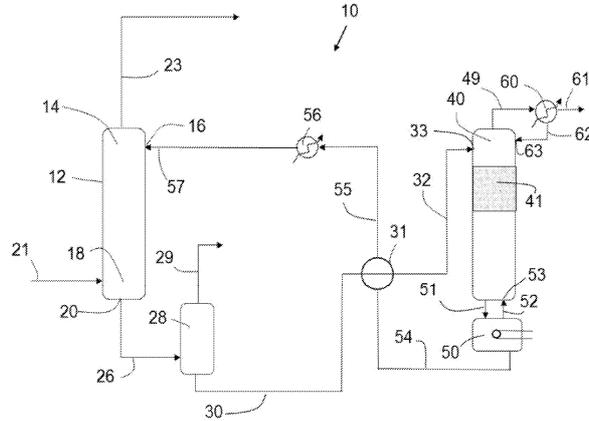
6. Способ по п.1, в котором поток текучей среды получают из природного газа и он представляет собой газ, жидкость или их смеси.

7. Способ по п.1, в котором физический растворитель представляет собой простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля, пропиленкарбонат, N-метил-2-пирролидон, метанол, N-ацетилморфолин, N-формилморфолин, 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинон, метокситриглицоль, глицерин, сульфолан, этиленгликоль или их смеси.

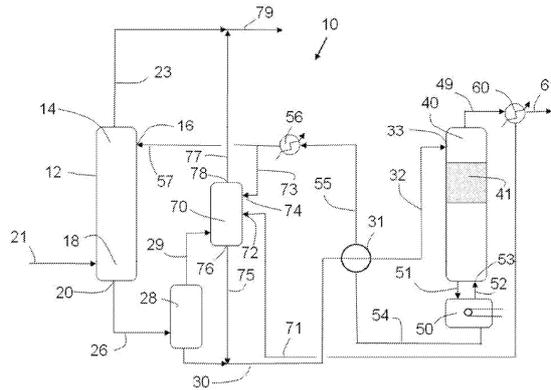
8. Способ по п.1, в котором химический растворитель представляет собой моноэтаноламин, метилэтанолламин, моноизопропаноламин, диизопропаноламин, 2-гидроксиэтилпиперазин, пиперазин, 1-метилпиперазин, 2-метилпиперазин, 2-(2-аминоэтокси)этанол, 2-(2-трет-бутиламино)пропоксиэтанол, 2-(2-трет-бутиламино)этоксизэтанол, 2-(2-изопропиламино)пропоксиэтанол, трет-амиламиноэтоксизэтанол, (1-метил-2-этилпропиламино)этоксизэтанол, трис-(2-гидроксиэтил)амин (триэтанолламин, ТЕА), трис-(2-гидроксипропил)амин (триизопропанол), трибутаноламин, бис-(2-гидроксиэтил)метиламин (метилдиэта-

ноламин, MDEA), 2-диэтиламиноэтанол (диэтилэтанолламин, DEEA), 2-диметиламиноэтанол (диметилэтанолламин, DMEA), 3-диметиламино-1-пропанол, 3-диэтиламино-1-пропанол, 2-диизопропиламиноэтанол (DIEA), N,N'-бис-(2-гидроксипропил)метиламин (метилдиизопропанолламин, MDIPA), N,N'-бис-(2-гидроксиэтил)пиперазин (дигидроксиэтилпиперазин, DiNEP), диэтанолламин (DEA), 2-(трет-бутиламино)этанол, 2-(трет-бутиламиноэтокси)этанол, 1-амино-2-метилпропан-2-ол, 2-амино-2-метил-1-пропанол (AMP), 2-(2-аминоэтокси)этанол и их смеси.

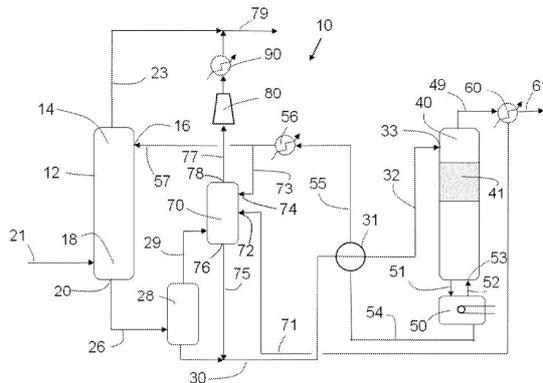
9. Способ по п.1, в котором гибридный растворитель содержит 5-40 мас.% воды, исходя из общей массы гибридного растворителя.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

