

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039492**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.02**

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

(21) Номер заявки  
**202190003**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.05.31**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ПОТОКА ТЕКУЧЕЙ СРЕДЫ**

---

(31) **18176963.9; 18176959.7**

(56) DE-A1-102005033837  
US-A1-2010319540  
US-A1-2002059865

(32) **2018.06.11**

(33) **EP**

(43) **2021.03.31**

(86) **PCT/EP2019/064160**

(87) **WO 2019/238432 2019.12.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БАСФ СЕ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Зидер Георг (DE), Фернандес-Родилес  
Ракель (US), Инграм Томас (DE)**

(74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

---

(57) Предложен способ получения нейтрализованного потока текучей среды из потока текучей среды, содержащего метанол и по меньшей мере один кислотный газ, включающий а) этап абсорбции, при котором поток текучей среды соединяют с абсорбентом в абсорбере, причем получают загруженный метанолом и кислотными газами абсорбент и, по меньшей мере, частично нейтрализованный поток текучей среды; б) этап регенерации, при котором по меньшей мере часть полученного на этапе а) загруженного абсорбента регенерируют в регенераторе с получением, по меньшей мере, частично регенерированного абсорбента и газообразного потока, содержащего метанол и по меньшей мере один кислотный газ; в) этап рециркуляции, при котором по меньшей мере один частичный поток регенерированного абсорбента из этапа б) возвращают на этап абсорбции а); д) этап конденсации, при котором конденсат, содержащий метанол, переконденсируют из газообразного потока из этапа б); отличающийся тем, что регенератор дополнительно содержит секцию обратной промывки, а конденсат из этапа д) частично возвращают в регенератор в верхнюю часть зоны обратной промывки или выше зоны обратной промывки.

**B1**

**039492**

**039492**

**B1**

Настоящее изобретение касается способа получения нейтрализованного потока текучей среды, в частности получения нейтрализованного природного газа с низким содержанием метанола.

Удаление кислотных газов из потоков текучей среды является желательным по различным причинам.

Природный газ после добычи, помимо метана, содержит другие различные компоненты, такие как другие углеводороды, воду, а также кислотные газы, такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или меркаптан.

Неочищенный природный газ, так называемый товарный газ, перед продажей необходимо подвергать очистке, чтобы он соответствовал спецификациям и требованиям клиентов и сбытовых компаний.

Так, например, из природного газа необходимо удалять воду, так как при недостаточном высушивании природного газа это может привести к образованию гидратов метана. Твердые гидраты метана могут вызывать сильное падение давления в нагнетательных трубах и засорение или даже повреждение клапанов и трубопроводов.

Высушивание также гарантирует постоянную теплоту сгорания газа при подаче в общественную сеть газоснабжения.

Кроме того, такие кислотные газы как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптаны, необходимо удалять, так как они являются коррозионными и могут привести к коррозионному повреждению в трубопроводах или в установках по переработке неочищенного газа. К тому же, такие кислотные газы как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  являются вредными для окружающей среды и могут являться причиной так называемых кислотных дождей.

Во время получения сжиженного природного газа (англ.: Liquid Natural Gas=LNG) перед сжижением необходимо провести очистку неочищенного газа, в том числе необходимо отделить  $\text{CO}_2$  до значения 50 об.ч./млн, чтобы предотвратить образование твердого вещества в сжижаемом потоке.

Поэтому неочищенный газ, как правило, проходит различные этапы очистки перед подачей в сеть природного газа в виде товарного газа.

Обычно сначала отделяют большую часть содержащейся воды и конденсата природного газа. При этом неочищенный газ обычно охлаждают, поэтому вода и компоненты, образующие конденсат природного газа, такие как алканы с длинной цепью и ароматические вещества, переконденсируются. Переконденсированные текучей среды, т.е. конденсат природного газа и воды, могут быть отделены от несжиженного природного газа. Отделение воды и конденсата природного газа, как правило, осуществляют в месте или рядом с местом добычи газа.

В более холодных районах в природный газ после отделения воды и конденсата природного газа и перед транспортировкой на установку по переработке природного газа обычно добавляют метанол. Метанол является ингибитором в отношении образования гидратов метана в неочищенном газе.

Таким образом, добавление метанола в неочищенный газ позволяет транспортировать его с конвейера на установку по переработке природного газа при низких температурах окружающей среды.

Однако добавление метанола в неочищенный газ может привести к проблемам на последующих этапах переработки в установке по переработке природного газа.

В установке по переработке природного газа обычно осуществляют один или более следующих этапов:

- (i) нейтрализация;
- (ii) удаление воды;
- (iii) удаление ртути;
- (iv) удаление азота;
- (v) удаление конденсатов природного газа и/или
- (vi) сжижение для получения сжиженного природного газа.

На этапе (i) нейтрализации неочищенный газ обычно проходит через абсорбент, который, по меньшей мере, поглощает часть кислотных газов, таким образом получают нейтрализованный природный газ и абсорбент, загруженный кислотными газами.

На этапе (i) нейтрализации присутствующий в неочищенном газе метанол, как правило, не полностью соабсорбируется в абсорбенте, поэтому нейтрализованный природный газ по-прежнему содержит определенное остаточное количество метанола до подачи на этап (ii) удаления воды. В частности, в тех случаях, когда сам абсорбент содержит остаточное количество метанола. В абсорбенте может содержаться остаточное количество метанола, если для нейтрализации используют регенерированный абсорбент, из которого метанол не был полностью удален.

Однако остаточное количество метанола может привести к проблемам на последующем этапе (ii) удаления воды.

Например, удаление воды может быть осуществлено в виде адсорбции изменения давления (или адсорбции при переменном давлении (PSA)), предпочтительно в виде адсорбции изменения температуры (TSA) или в виде гликолевой сушки.

Если этап (ii) удаления воды осуществляют, например, в виде PSA или TSA, при котором в качестве твердого сушильного агента используют молярное сито, то при наличии остаточного метанола необходимо использовать молярное сито 4 А вместо молярного сита 3 А, чтобы кроме воды и метанола также поглотить дополнительные компоненты, такие как  $\text{H}_2\text{S}$  и этан. Кроме того, поглощение метанола конкурирует с предпочтительным поглощением воды. Совместное поглощение метана и других компонентов

при использовании молярного сита требует применения большего количества адсорбера. Кроме того, метанол может привести к более быстрому коксованию молярного сита при его регенерации за счет повышения температуры.

Как при адсорбции с использованием PSA или TSA, так и при использовании дегидрирующих устройств на основе так называемого гликольного обезвоживания может произойти отток метанола через разные части устройства, так как при регенерации сушильного агента отделенная вода также дополнительно содержит метанол.

Присутствие метанола обычно требует дополнительной последующей очистки отделенной воды, при которой от нее отделяют метанол, чтобы снова получить метанол и/или воду такой чистоты, при которой вещества могут быть использованы повторно в качестве подпиточной воды или ингибитора.

Поэтому RU 2602908 раскрывает способ нейтрализации неочищенного газа, при котором получают нейтрализованный природный газ с незначительным содержанием MeOH.

При этом способе неочищенный газ, содержащий MeOH, сначала направляют в абсорбер. В абсорбере неочищенный газ, содержащий MeOH, вступает в контакт с водным раствором амина. При этом также, помимо кислотных газов, как, например, CO<sub>2</sub>, поглощается большая часть MeOH. В регенераторе при более высоких температурах регенерируется загруженный раствор амина, при этом кислотные газы и MeOH из него удаляют. Образовавшийся поток через верхнюю часть регенератора подают в конденсатор, в котором подавляющую долю метанола переконденсируют вместе с впрыскиваемым паром и отделяют от кислотных газов, оставшихся в газовой фазе. RU 2602908 раскрывает последующую переработку конденсата, содержащего MeOH, из регенератора в дистилляционной колонне, расположенной ниже. При этом конденсат из регенератора разделяют на метанол (продукт верхней части) и воду (продукт низа колонны). Затем MeOH может быть повторно использован в качестве ингибитора в неочищенном газе. Почти полностью очищенную от MeOH воду помещают в буферную емкость, смешивают там с регенерированным абсорбирующим средством для компенсации потери воды и возвращают назад в абсорбер.

Недостатком описанного в RU 2602908 способа является то, что описанный в RU 2602908 способ требует установки дополнительной дистилляционной колонны. Это увеличивает эксплуатационные расходы и/или капитальные вложения.

Подобные проблемы могут возникнуть при получении синтез-газа. Таким образом, при получении синтез-газа с помощью парового риформинга метана в качестве побочного продукта может быть образован метанол. Таким образом, в жидком потоке, помимо водорода и кислотных газов, таких как CO<sub>2</sub> и CO, также может присутствовать и метанол. После отделения по меньшей мере части кислотных газов при их промывке нейтрализованный синтез-газ и/или нейтрализованный водород также могут содержать остаточное количество метанола. Кроме воды, которая, как правило, может поступать через водный абсорбент, при последующем высушивании синтез-газа и/или водорода также могут возникнуть описанные выше проблемы.

Поэтому задача настоящего изобретения заключалась в получении нейтрализованного потока текущей среды, в частности нейтрализованного природного газа, который имеет низкое содержание MeOH, при этом способ его получения должен иметь более низкие эксплуатационные расходы и/или капитальные вложения.

В частности, данное изобретение должно обеспечить высокую долю регенерации метанола, используемого в качестве ингибитора.

Кроме того, оно должно способствовать уменьшению количества компонентов абсорбента, таких как вода, которые необходимо подавать для компенсации возможных потерь в способе. По этой причине способ согласно изобретению должен способствовать возвращению потоков из определенных этапов технологических процессов на другие этапы технологических процессов.

Задачу данного изобретения решают с помощью способа получения нейтрализованного потока текущей среды из потока текущей среды, содержащего метанол и по меньшей мере один кислотный газ, включающего

а) этап адсорбции, при котором поток текущей среды контактирует с абсорбентом в абсорбере, причем получают загруженный метанолом и кислотными газами абсорбент и, по меньшей мере, частично нейтрализованный поток текущей среды;

б) этап регенерации, при котором по меньшей мере одну часть полученного на этапе а) загруженного абсорбента регенерируют в регенераторе, причем получают, по меньшей мере, частично регенерированный абсорбент и газообразный поток, содержащий метанол и по меньшей мере один кислотный газ;

с) этап рециркуляции, при котором по меньшей мере один частичный поток регенерированного абсорбента из этапа б) возвращают на этап а) адсорбции;

д) этап конденсации, при котором конденсат, содержащий метанол, переконденсируют из газообразного потока из этапа б);

отличающегося тем, что регенератор дополнительно содержит секцию обратной промывки и конденсат из этапа д) частично возвращают в верхнюю часть зоны обратной промывки или выше зоны обратной промывки в регенераторе.

В способе согласно изобретению используют поток текущей среды, содержащий метанол и по

меньшей мере один кислотный газ.

Количество метанола в потоке текучей среды предпочтительно находится в диапазоне 50-5000 об.ч./млн, особенно предпочтительно 100-1000 об.ч./млн и весьма предпочтительно 200-800 об.ч./млн.

Предпочтительно метанол добавляют к потоку текучей среды перед этапом а). Но метанол также может образоваться в виде побочного продукта при получении потока текучей среды, например при паровом риформинге метана.

Далее применяемый поток текучей среды содержит по меньшей мере один кислотный газ. Предпочтительно неочищенный природный газ содержит  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ , в неочищенном природном газе могут присутствовать другие кислотные газы, такие как  $\text{COS}$  и меркаптан. Кроме того, также может содержаться  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{HCN}$ .

Содержание кислотных газов в потоке текучей среды, в общем, находится в диапазоне 0,01-40 об.%, предпочтительно 0,05-15 об.% и особенно предпочтительно 0,1-5 об.%.

В особенно предпочтительной форме выполнения использованный в способе согласно изобретению поток текучей среды содержит углеводороды.

Содержание углеводородов в потоке текучей среды, в общем, находится в диапазоне 60-99,9 об.%, предпочтительно 85-99,5 об.% и особенно предпочтительно 95-99 об.%.

Присутствующие в потоке текучей среды углеводороды содержат предпочтительно 80-100 об.% метана, особенно предпочтительно 90-99,9 об.% и весьма предпочтительно 95-99 об.% метана.

В способе согласно изобретению применяемый поток текучей среды может содержать воду.

Содержание воды в потоке текучей среды, в общем, находится в диапазоне от  $>0$  об.% до содержания, соответствующего концентрации насыщения водой в потоке текучей среды при данных условиях давления и температуры.

Помимо содержания метана, метанола, кислотных газов и воды, поток текучей среды может содержать другие компоненты, такие как другие газы ( $\text{N}_2$  или  $\text{He}$ ), ртуть или природные радиоактивные вещества.

Количество других компонентов в потоке текучей среды, в общем, составляет 0-4 об.%, предпочтительно 0,0001-3 об.% и весьма предпочтительно 0,0005-1,5 об.%.

Поток текучей среды может быть любым потоком текучей среды, который содержит по меньшей мере один кислотный газ и метанол. Предпочтительно поток текучей среды является неочищенным природным газом. Но поток текучей среды также может быть синтез-газом или биогазом, в которые добавлен метанол или при производстве которых метанол образовался в качестве побочного продукта. В качестве неочищенного природного газа обычно используют неочищенный природный газ, от которого при перегонки конденсат природного газа и воду. Разделение конденсата природного газа и воды может быть осуществлено с помощью известных специалисту способов, например при понижении температуры транспортируемого неочищенного газа и отделении перегонки конденсированных компонентов, таких как вода и конденсат природного газа, от неконденсированных компонентов неочищенного природного газа.

Предпочтительно используют поток текучей среды, полное давление которого находится в диапазоне 20-120 бар, особенно предпочтительно 40-100 бар и весьма предпочтительно 50-80 бар.

Этап абсорбции.

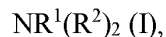
Поток текучей среды направляют согласно изобретению на этап абсорбции, при котором поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом в абсорбере с получением загруженного метанолом и кислотными газами абсорбента и, по меньшей мере, частично нейтрализованного потока текучей среды.

Абсорбент.

Абсорбент содержит по меньшей мере один амин.

Предпочтительными аминами являются следующие:

i) амины формулы I



где  $\text{R}^1$  выбран из  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -гидроксиалкильных групп,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкокси- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкильных групп, гидрокси- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкокси- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкильных групп и 1-пиперазинил- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкильных групп и

$\text{R}^2$  независимо выбран из  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкильных групп и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -гидроксиалкильных групп;

ii) амины формулы II



где  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  и  $\text{R}^6$  независимо друг от друга выбраны из  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкильных групп,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -гидроксиалкильных групп,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкокси- $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкильных и  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -аминоалкильных групп, и

$\text{X}$  означает  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкиленовую группу,  $-\text{X}^1-\text{NR}^7-\text{X}^2-$  или  $-\text{X}^1-\text{O}-\text{X}^2-$ , где  $\text{X}^1$  и  $\text{X}^2$  независимо друг от друга означают  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -алкиленовые группы,

и  $\text{R}^7$  означает  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -алкильную группу,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -гидроксиалкильную группу или  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -аминоалкильную группу;

iii) 5-7-членные насыщенные гетероциклы по меньшей мере с одним атомом азота в кольце, которые могут содержать один или два дополнительных гетероатома, выбранных из азота и кислорода, и

iv) их смеси.

Особыми примерами предпочтительно применяемых аминов являются

i) 2-аминоэтанол (моноэтаноламин), 2-(метиламино)этанол, 2-(этиламино)-этанол, 2-(н-бутиламино)этанол, 2-амино-2-метилпропанол, N-(2-аминоэтил)-пиперазин, метил-диэтаноламин, этил-диэтаноламин, диметиламинопропанол, трет-бутиламиноэтоксиэтанол (ТВАЕЕ), 2-амино-2-метилпропанол, диизопроаноламин (DIPA);

ii) 3-метиламинопропиламин, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилететрамин, 2,2-диметил-1,3-диаминопропан, гексаметилендиамин, 1,4-диаминобутан, 3,3-иминобиспропиламин, трис(2-аминоэтил)амин, бис(3-диметиламинопропил)амин, тетраметилгексаметилендиамин;

iii) пиперазин, 2-метилпиперазин, N-метилпиперазин, 1-гидроксиэтил-пиперазин, 1,4-бис-гидроксиэтилпиперазин, 4-гидроксиэтилпиперидин, гомопиперазин, пиперидин, 2-гидроксиэтилпиперидин и морфолин; и

iv) их смеси.

В предпочтительной форме выполнения абсорбент содержит по меньшей мере один из аминов моноэтаноламин (МЕА), метиламинопропиламин (МАРА), пиперазин (PIP), диэтаноламин (DEA), триэтаноламин (ТЕА), диэтилэтаноламин (DEEA), диизопроаноламин (DIPA), аминоэтоксиэтанол (АЕЕ), трет-бутиламиноэтоксиэтанол (ТВАЕЕ диметиламинопропанол (DIMAP) и метилдиэтаноламин (MDEA) или их смеси.

Другими аминами, которые могут быть использованы в способе согласно изобретению, являются трет-бутиламино-пропандиол, трет-бутиламиноэтокси-этилморфолин, трет-бутиламиноэтилморфолин, метоксиэтоксиэтил-трет-бутиламин, трет-бутиламиноэтилпирролидон.

Предпочтительно амин является стерически затрудненным амином или третичным амином. Стерически затрудненный амин является вторичным амином, в котором аминный азот связан, по меньшей мере, со вторичным атомом углерода и/или, по меньшей мере, с третичным атомом углерода; или первичный амин, в котором аминный азот связан с третичным атомом углерода. Предпочтительным стерически затрудненным амином является трет-бутиламиноэтоксиэтанол. Предпочтительным третичным амином является метилдиэтаноламин.

Если желательно полностью или почти полностью удалить  $\text{CO}_2$ , содержащийся в потоке текучей среды, то абсорбент также предпочтительно содержит активатор, если амин, содержащийся в абсорбенте, является стерически затрудненным амином или третичным амином. В общем, активатор является стерически незатрудненным первичным или вторичным амином. В этих стерически незатрудненных аминах аминный азот, по меньшей мере, аминной группы, связан только с первичными атомами углерода и атомами водорода. Если желательно удалить часть газа, содержащегося в потоке текучей среды, например селективное удаление  $\text{H}_2\text{S}$  из потока текучей среды, содержащей  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , то абсорбент предпочтительно не содержит активатор.

Стерически незатрудненный первичный или вторичный амин, который может быть использован в качестве активатора, выбран, например, из алканоламинов, таких как моноэтаноламин (МЕА), диэтаноламин, (DEA), этиламиноэтанол, 1-амино-2-метил-пропан-2-ол, 2-амино-1-бутанол, 2-(2-аминоэтокси)этанол и 2-(2-аминоэтокси)этанамин, полиаминов, таких как гексаметилендиамин, 1,4-диаминобутан, 1,3-диаминопропан, 3-(метиламино)-пропиламин (МАРА), N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, 3-(диметиламино)-пропиламин (DMAРА), 3-(диэтиламино)пропиламин, N,N"-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин, 5-, 6- или 7-членные насыщенные гетероциклы по меньшей мере с одной NH-группой в кольце, которые могут содержать один или два других выбранных из азота и кислорода гетероатома в кольце, как пиперазин, 2-метилпиперазин, N-метилпиперазин, N-этилпиперазин, N-(2-гидроксиэтил)-пиперазин, N-(2-аминоэтил)пиперазин, гомопиперазин, пиперидин и морфолин.

Особенно предпочтительными являются 5-, 6- или 7-членные насыщенные гетероциклы по меньшей мере с одной NH-группой в кольце, которые могут содержать один или два других, выбранных из азота и кислорода гетероатома в кольце. Весьма предпочтительным является пиперазин.

В форме выполнения изобретения абсорбент содержит третичный амин метилдиэтаноламин и активатор пиперазин.

Молярное отношение активатора к стерически затрудненному амину или третичному амину предпочтительно находится в диапазоне 0,05-1,0, особенно предпочтительно в диапазоне 0,05-0,7.

В общем, абсорбент содержит 10-60 мас.% амина.

Абсорбент может дополнительно содержать физические растворители. Подходящими физическими растворителями являются, например, N-метилпирролидон, тетраметилсульфон, олигоэтиленгликольдиалкиловый эфир, такой как олигоэтиленгликольметилизопропиловый эфир (SEPASOLV MPE), олигоэтиленгликольдиметиловый эфир (SELEXOL). Физические растворители содержатся в абсорбенте, в общем, в количестве 1-60 мас.%, предпочтительно 10-50 мас.%, особенно предпочтительно 20-40 мас.%.

Абсорбент В предпочтительной форме выполнения содержит менее 10 мас.%, например менее 5 мас.%, особенно предпочтительно менее 2 мас.% неорганических щелочных солей, как, например, карбоната калия.

Абсорбент также содержит добавки, такие как ингибиторы коррозии, антиоксиданты, энзимы, антивспенивающие средства и т.д. В общем, количество таких добавок находится в диапазоне около 0,01-3 мас.% абсорбента.

В абсорбер может быть добавлен свежий абсорбент, или в абсорбер может быть добавлен регенерированный абсорбент из этапа е) рециркуляции. Подача свежего абсорбента означает, что компоненты абсорбента еще полностью не прошли этапы б)-е). Подача регенерированного абсорбента требует, чтобы по меньшей мере часть компонентов абсорбента полностью прошла этапы б)-е).

Абсорбент предпочтительно содержит 0,05 об.% или менее метанола, особенно предпочтительно 0,03 об.% или менее метанола, весьма предпочтительно 0,01 об.% или менее метанола и более предпочтительно 0,005 об.% или менее метанола.

Абсорбент предпочтительно является водным. Это означает, что разные компоненты абсорбента, такие как амин, метанол, физические растворители, добавки смешивают в вышеуказанных количествах с водой.

Весьма предпочтительно в качестве абсорбента применяют водный раствор метилдиэтанолamina.

Абсорбер.

Соединение потока текучей среды с абсорбентом на этапе а) осуществляют в абсорбере.

Абсорбер предпочтительно является абсорбционной башней или абсорбционной колонной, например колонной с наполнителем, насадочной или тарельчатой колонной.

В общем, абсорбер содержит зону абсорбции и выборочно зону обратной промывки.

Зона абсорбции.

Зона абсорбции представляет собой секцию абсорбционной колонны, в которой поток текучей среды соединяют с абсорбентом для массообмена.

Соединение потока текучей среды с абсорбентом на этапе а) осуществляют в зоне абсорбции предпочтительно противотоком.

Для улучшения контакта с абсорбентом и создания большей пограничной поверхности массообмена зона абсорбции содержит, как правило, встроенные элементы, например наполнители, насадки и/или тарелки, такие как клапанная, колпачковая тарелка, тарелка Торманна или сетчатая тарелка.

Если зона абсорбции содержит наполнители или насадки, то высота наполнителей/насадок в зоне абсорбции предпочтительно находится в диапазоне 5-20 м, особенно предпочтительно в диапазоне 6-15 м и весьма предпочтительно в диапазоне 8-14 м.

Если зона абсорбции содержит тарелки, то количество тарелок зоны абсорбции предпочтительно находится в диапазоне 8-30, особенно предпочтительно 12-25 и весьма предпочтительно 15-23 тарелки.

В колонне с наполнителем или насадочной колонне зона абсорбции может быть разделена на один или более участков, предпочтительно 2-4 участка. Между отдельными участками зоны абсорбции могут быть расположены несущие и поддерживающие и/или распределительные тарелки, которые улучшают распределение абсорбента по всему поперечному сечению колонны.

Температура абсорбента, попадающего в зону абсорбции, составляет, в общем, около 0-60°C, предпочтительно 10-50°C и особенно предпочтительно 25-50°C.

Давление в абсорбере обычно находится в диапазоне 30-120 бар, особенно предпочтительно 40-100 бар и весьма предпочтительно 50-80 бар.

Место подачи направленного потока текучей среды предпочтительно находится ниже зоны абсорбции или в ее нижней части. Предпочтительно подачу осуществляют через газораспределитель.

Абсорбент может иметь одну или более точек подачи вводимого абсорбента. Так, абсорбер может иметь одну точку подачи свежего абсорбента и одну точку подачи регенерированного абсорбента. Но свежий и регенерированный абсорбент также можно подавать вместе в абсорбер через одну точку подачи. Одна или более точек подачи находятся предпочтительно выше зоны абсорбции или в ее верхней зоне. Через точку подачи свежего абсорбента также можно подавать отдельные компоненты абсорбента, такие как затворная вода.

Если абсорбер имеет дополнительную зону обратной промывки, то подачу предпочтительно осуществляют между зоной абсорбера и зоной обратной промывки.

При соединении потока текучей среды с абсорбентом в зоне абсорбции получают, по меньшей мере, частично нейтрализованный поток текучей среды и абсорбент, загруженный MeOH и кислотными газами.

В верхней зоне абсорбера находится, как правило, место отвода нейтрализованного потока текучей среды. В зоне отвода может быть размещен отделитель текучей среды для разделения любых остатков текучей среды абсорбента или промывочного средства из вытекающего потока текучей среды.

В нижней зоне абсорбера, предпочтительно в отстойнике, находится, в общем, место приема для загруженного абсорбента.

По меньшей мере, частично нейтрализованный поток текучей среды в зоне абсорбции может при необходимости быть соединен с промывочной жидкостью.

Подающее устройство промывочного средства предпочтительно находится в верхней зоне или над зоной абсорбции.

Особенно предпочтительной промывочной жидкостью является водная текучая среда. Промывоч-

ная жидкость в способе может означать собственную текучую среду, т.е. текучую среду на водной основе, которая возникает в другом месте способом, или водную текучую среду, подаваемую извне. Предпочтительно промывочная жидкость содержит конденсат, образованный при охлаждении нейтрализованного потока текучей среды ниже по течению (так называемый конденсат верхней части абсорбера), и/или пресную воду.

При соединении, по меньшей мере, частично нейтрализованного потока текучей среды с промывочной жидкостью транспортируемые компоненты абсорбента, такие как амины, могут быть вымыты. При соединении с водной промывочной жидкостью также может уравниваться водный баланс способа, если через вытекающие потоки переносится больше воды, чем поступает через входящие потоки.

Зона обратной промывки.

Выборочно абсорбер может содержать так называемую зону обратной промывки. В зоне обратной промывки нейтрализованный поток текучей среды подают навстречу промывочной жидкости противотоком.

Промывочная зона является, как правило, секцией абсорбера, который находится над местом загрузки абсорбента.

Предпочтительно зона обратной промывки содержит наполнители, насадки и/или тарелки для улучшения соединения потока текучей среды с промывочной жидкостью. Особенно предпочтительно зона обратной промывки содержит тарелки, более предпочтительно клапанные, колпачковые тарелки, тарелки Торманна или сетчатые тарелки.

Зона обратной промывки содержит предпочтительно 1-7, особенно предпочтительно 2-6 и весьма предпочтительно 3-5 тарелок, или высота наполнителей (наполнителей/насадок) предпочтительно составляет 1-6 м, особенно предпочтительно 2-5 и весьма предпочтительно 2-3 м.

Промывочная жидкость, в общем, проходит над зоной обратной промывки или в верхней части зоны обратной промывки. В качестве промывочной жидкости могут быть использованы ранее названные промывочные жидкости.

Можно перерабатывать промывочную жидкость через зону обратной промывки. Для этого промывочную жидкость собирают под зоной промывки, например с помощью подходящей сборной тарелки, и насосом подают к верху конца зоны обратной промывки. Можно охладить переработанную промывочную жидкость, желательно до температуры 20-70°C, особенно предпочтительно 30-60°C. Для этого промывочную жидкость целесообразно способом перекачивать через кулер. Чтобы избежать накопления вымытых компонентов абсорбента в промывочной жидкости, предпочтительно пропускать часть потока промывочной жидкости из зоны обратной промывки.

Спецификация нейтрализованного потока текучей среды.

Нейтрализованный поток текучей среды, как описано ранее, предпочтительно отводят через отводной канал в верхней части абсорбера.

Выборочно нейтрализованный поток текучей среды может проходить через конденсатор.

В качестве конденсатора могут быть использованы, например, конденсаторы с охлаждающим змеевиком или трубой со спиральным сварным швом, пластинчатым теплообменником, двухтрубным охладителем, а также теплообменником с пучком труб. В общем, конденсатор используют при температурах в диапазоне 10-60°C, предпочтительно 20-50°C, особенно предпочтительно 20-30°C.

Нейтрализованный поток текучей среды, полученный на этапе а), предпочтительно содержит 0,01-10 об.ч./млн метанола, особенно предпочтительно 0,05-5 об.ч./млн метанола и весьма предпочтительно 0,1-3 об.ч./млн метанола.

Содержание воды в нейтрализованном потоке текучей среды, в общем, составляет 80-100 % концентрации насыщения водой в потоке текучей среды при данных условиях давления и температуры.

Если нейтрализованный поток текучей среды используют как товарный газ, то содержание H<sub>2</sub>S в нейтрализованном потоке текучей среды предпочтительно составляет 5 об.ч./млн или менее и содержание CO<sub>2</sub> составляет 2 об.% и менее.

Если нейтрализованный поток текучей среды используют как сжиженный природный газ, то содержание CO<sub>2</sub> в нейтрализованном потоке текучей среды предпочтительно составляет 100 об.ч./млн или менее и особенно предпочтительно 50 об.ч./млн и менее. Содержание H<sub>2</sub>S в нейтрализованном потоке текучей среды при LNG (сжиженном природном газе) предпочтительно составляет 5 об.ч./млн и менее и особенно предпочтительно 2 об.ч./млн и менее.

Последующая переработка.

В дополнение к получению нейтрализованного потока текучей среды на этапе а), нейтрализованный поток текучей среды подвергают одному или более из следующих этапов обработки:

- aa) удаление воды;
- bb) удаление ртути;
- cc) удаление азота;
- dd) удаление конденсатов природного газа и/или
- ee) сжижение (LNG)

Удаление воды aa) предпочтительно осуществляют в виде адсорбции изменения давления (или ад-

сорбции при переменном давлении (PSA)) и особенно предпочтительно в виде адсорбции изменения температуры (TSA) или в виде гликолевой сушки.

PSA или TSA можно получить с помощью известных специалисту способов. Распространенные варианты выполнения описаны, например, в Nag, Ashis, "Destination and Hydrocarbon Processing Practices", PennWell 2016, ISBN 978-1-59370-343-1 или в A. Terrigeol, GPA Europe, Annual Conference, Берлин, Германия, 23-25-го мая 2012г. (<https://www.cecachemicals.com/export/sites/ceca/.content/medias/downloads/products/dtm/molecular-sieves-contaminants-effects-consequences-and-mitigation.pdf>).

При PSA или TSA предпочтительно применяют цеолит, активный уголь или молекулярное сито.

Предпочтительно в PSA или TSA используют молекулярное сито в виде твердого адсорбирующего вещества.

При гликолевой сушке предпочтительно используют жидкий абсорбент, такой как моноэтиленгликоль (MEG), диэтиленгликоль (DEG), триэтиленгликоль (TEG) или тетраэтиленгликоль (TREG). Особенно предпочтительно в качестве жидкого абсорбента применяют TEG.

Гликолевую сушку можно проводить согласно известным специалисту вариантам способа. Примеры гликолевой сушки также, например приведены в Nag, Ashis "Destination and Hydrocarbon Processing Practices", PennWell 2016, ISBN 978-1-59370-343-1.

После сушки aa) можно при необходимости осуществлять дополнительные этапы переработки, такие как bb) удаление ртути, cc) удаление азота, dd) удаление конденсатов природного газа и ee) сжижение природного газа в сжиженный природный газ. Подробности названных вариантов способа также приведены в Nag, Ashis "Hydrocarbon Processing Practices".

С помощью одного или более этапов aa)-dd) очистки получают обычно поток текучей среды, отвечающий требованиям спецификации конечного потребителя и/или сбытовых компаний, или природный газ может быть продан как товарный газ, или он может быть сжижен во время следующего этапа ee) сжижения для получения LNG.

Загруженный абсорбент.

На этапе a) также получают абсорбент, загруженный кислотными газами.

Загруженный абсорбент может подаваться непосредственно на этап b) регенерации.

Этап уменьшения давления (при необходимости).

В особенно предпочтительном варианте выполнения данного способа загруженный абсорбент перед введением на этап b) регенерации сначала проходит сначала этап уменьшения давления.

На этапе уменьшения давления загруженные адсорбирующие вещества, в общем, направляют в бак уменьшения давления.

Для этого, как правило, в извлеченных загруженных адсорбирующих веществах на тарелке абсорбера уменьшают давление в помощью дроссельного клапана.

Предпочтительно в загруженных адсорбирующих веществах уменьшают давление до 3-15 бар, более предпочтительно до 4-12 и особенно предпочтительно до 5-10 бар.

Уменьшение давления, как правило, приводит к десорбции соадсорбированных углеводородов, которые переходят в газовую фазу (так называемый газ мгновенного испарения). Газ мгновенного испарения можно вернуть в процесс адсорбции с помощью компрессора, сжечь на месте для получения энергии или сжечь в факеле.

Бак уменьшения давления, как правило, означает контейнер, который не содержит особенных встроенных элементов. Предпочтительным баком для уменьшения давления является так называемый испарительный барабан. В качестве бака для уменьшения давления также принимают во внимание колонны со встроенными элементами, например наполнителями, насадками или тарелками.

Во время уменьшения давления получают газообразную фазу (газ мгновенного испарения).

В верхней части бака для уменьшения давления, как правило, находится отводной канал газа для газа, превращающегося в газовую фазу. В зоне отвода газа может быть снова предпочтительно расположен отделитель текучей среды. При необходимости из газа мгновенного испарения в другой адсорбционной колонне могут быть отделены содержащиеся в ней кислотные газы. Как правило, для этого частичный поток регенерированного растворителя подают в дополнительную колонну адсорбции.

На дне бака для уменьшения давления, как правило, собирается, по меньшей мере, частично загруженный кислотными газами, которые не перешли в газовую фазу, абсорбент и, как правило, направляется на этап b).

Этап регенерации.

По меньшей мере, частично загруженные кислотными газами адсорбирующие вещества согласно изобретению направляют на этап b) регенерации.

Во время этапа регенерации по меньшей мере одну часть полученного на этапе a) загруженного абсорбента регенерируют в регенераторе, причем получают, по меньшей мере, частично регенерированный абсорбент и газообразный поток, содержащий метанол и по меньшей мере один кислотный газ. Поток текучей среды может содержать остаточное количество воды, которая не была отделена в зоне обратной промывки.

Перед вводом на этап b) регенерации адсорбирующее вещество, по крайней мере, частично загру-



женное кислотными газами, предпочтительно проходит через теплообменник.

В теплообменнике, по меньшей мере, частично загруженный кислотными газами абсорбент нагревают предпочтительно до температуры в диапазоне 50-150°C, особенно предпочтительно 70-130°C и весьма предпочтительно 80-110°C.

В особенно предпочтительной форме выполнения в теплообменнике в качестве нагревающего агента используют регенерированный абсорбент, извлеченный из отстойника регенератора. Преимуществом этой формы выполнения является то, что тепловая энергия регенерированного абсорбента из этапа b) может быть использована для нагрева загруженного абсорбента. Благодаря этому можно уменьшить затраты на производство энергии и ее получение со стороны всего процесса.

Регенератор.

Согласно изобретению этап регенерации осуществляют в регенераторе. Как правило, регенератор выполнен в виде стриппинг-колонны. Регенератор предпочтительно содержит зону регенерации и испаритель.

Регенератор предпочтительно функционирует при давлении в верхней части в диапазоне 1-5 бар, предпочтительно 1,2-4 и особенно предпочтительными 1,3-2,5 бар.

В отстойнике регенератора, в общем, расположен канал для отвода текучей среды для регенерированного растворителя.

В верхней части регенератора, как правило, находится отводной канал газа для газообразного потока. В зоне отвода газа предпочтительно установлен отделитель текучей среды.

Газообразный поток направляют согласно изобретению на этап d) конденсации, как описано ранее.

Зона регенерации.

В общем, регенератор содержит зону регенерации, расположенную над отстойником и ниже промывочной зоны. Предпочтительно зоной регенерации считают область регенератора, в которой загруженный абсорбент соединяется с паром, образующимся перед испарителем отстойника.

Для улучшения контакта и создания большей пограничной поверхности массообмена зона регенерации содержит, как правило, встроенные элементы, например наполнители, насадки и/или тарелки, такие как клапанная, колпачковая тарелка, тарелка Торманна или сетчатая тарелка.

Если зона регенерации содержит насадки или наполнители, то высота насадок/наполнителей в зоне регенерации предпочтительно находится в диапазоне 5-15 м, особенно предпочтительно 6-12 м и весьма предпочтительно 8-12 м.

Если зона регенерации содержит тарелки, то количество тарелок зоны регенерации предпочтительно находится в диапазоне 10-30, особенно предпочтительно 15-25 и весьма предпочтительно 17-23 тарелки.

В колонне с наполнителем или насадочной колонне зона регенерации может быть далее разделена на несколько участков, предпочтительно 2-4. Между участками зоны регенерации могут быть расположены несущие и поддерживающие и/или распределительные тарелки, которые улучшают распределение текучей среды по всему поперечному сечению регенератора.

Как правило, загруженный абсорбент предпочтительно направляют в верхнюю зону или над зоной регенерации и ниже зоны промывки в регенератор. В противотоке с абсорбентом, проходящим вниз через зону регенерации, в этой зоне поступает пар, образовавшийся в испарителе.

Отстойник.

Зону регенератора ниже зоны регенерации, в общем, называют отстойник.

В этой области регенерированный абсорбент обычно собирают и подают в испаритель через отводной канал жидкости в нижней части регенератора по трубам и/или частично возвращают в абсорбер в виде регенерированного абсорбента.

Отстойник может быть разделен сборным дном, расположенным между отводным каналом отстойника и местом подачи пара, который образуется в испарителе.

Испаритель.

Как правило, по меньшей мере часть регенерированного абсорбента направляют в испаритель из отводного канала отстойника регенератора.

Предпочтительно отводной канал отстойника из регенератора полностью входит в испаритель. Испаритель обычно означает кипятильник (испаритель парового котла), испаритель с естественной циркуляцией (термосифон) или выпарной аппарат с принудительной циркуляцией.

Испаритель регенератора предпочтительно расположен за регенератором и соединен с отводным каналом отстойника с помощью труб.

Испаритель, в общем, нагревают 100-150°C, особенно предпочтительно 105-140°C и весьма предпочтительно 110-130°C.

В испарителе, по меньшей мере, в общем, выпаривают часть вытяжки из отводного канала отстойника и возвращают в регенератор. Впрыскивание образовавшегося пара и непревращенных в пар текучих сред предпочтительно происходит под зоной регенерации, предпочтительно в отстойнике регенератора.

Если в отстойнике расположена дополнительная сборная тарелка (сборный поддон), то подачу образующегося пара предпочтительно осуществляют под сборной тарелкой.

Зона обратной промывки.

Согласно изобретению регенератор над зоной регенерации, особенно предпочтительно над местом подачи загруженного абсорбента, содержит зону обратной промывки.

Зона обратной промывки, как правило, выполнена в виде секции регенератора, расположенной над зоной регенерации.

Предпочтительно зона обратной промывки содержит встроенные элементы, особенно предпочтительно наполнители, насадки и/или тарелки для улучшения соединения потока текучей среды с промывочной жидкостью. Особенно предпочтительно секция промывки имеет тарелки, более предпочтительно клапанные тарелки или колпачковые тарелки.

В предпочтительной форме выполнения встроенные элементы являются наполнителями и/или насадками. Высота насадок (наполнителей/насадок) предпочтительно находится в диапазоне 1-10, особенно предпочтительно 2-8 и более предпочтительно 3-6 м.

В весьма предпочтительной форме выполнения зона обратной промывки содержит тарелки, особенно предпочтительно клапанные тарелки или колпачковые тарелки, причем количество тарелок предпочтительно находится в диапазоне 3-20, особенно предпочтительно 4-16 и весьма предпочтительно 6-12 тарелок.

В верхней части зоны промывки или над зоной промывки можно дополнительно к возвращенному конденсату из этапа d) подавать промывочную жидкость.

В качестве промывочной жидкости, как правило, используют водный или слегка нейтрализованный водный раствор, особенно предпочтительно воду.

Температура промывочной жидкости, как правило, находится в диапазоне 10-60°C, предпочтительно 20-55°C и особенно предпочтительно 30-40°C.

В зоне обратной промывки остаточное количество принесенных аминов может вымываться из абсорбента, таким образом, кислотный отработанный газ, выходящий из регенератора, в основном не содержит амины. Кроме того, в зоне обратной промывки содержание воды в газовом потоке, который получен в верхней части регенератора, может быть уменьшено, так как при контакте с более холодным промывочным средством часть парообразной воды может конденсироваться. Преимуществом этого является то, что эту воду не нужно отделять на последующем этапе дистилляции, и газообразный поток, образовавшийся в верхней части регенератора, будет иметь более высокое содержание метанола. Таким образом, зона обратной промывки обеспечивает концентрирование метанола в газообразном потоке, поэтому его не нужно разделять в следующей колонне, но последующего этапа конденсации достаточно, чтобы получить метанол с чистотой, которая позволяет использовать его повторно в качестве ингибитора.

Этап c) рециркуляции.

Согласно изобретению образовавшийся в отстойнике регенератора регенерированный абсорбент из этапа b) возвращают на этап a) абсорбции.

При этом возврат регенерированного абсорбента, как описано ранее, происходит в одном из мест подачи абсорбера для регенерированного абсорбента.

Этап d) конденсации.

Газообразный поток из регенератора согласно изобретению направляют на этап d) конденсации.

На этапе конденсации конденсат, содержащий метанол, переконденсируют из газообразного потока из этапа b) (сток конденсата). Конденсат также может содержать воду, которую не отделили в секции обратной промывки. Непереконденсированную газовую фазу предпочтительно отводят из способа в виде отработанных газов (отработанный газ).

Предпочтительно этап конденсации осуществляют таким образом, что газообразный поток из этапа b) проходит через один или более конденсаторов (дефлегматоров регенератора).

Дефлегматоры обычно содержат теплообменник и резервуар, в котором жидкая фаза может быть отделена от газовой фазы (фазовый разделительный резервуар). Однако теплообменник и резервуар также могут быть объединены в один элемент.

Дефлегматоры регенератора эксплуатируют таким образом, что метанол и присутствующая при необходимости вода конденсируются, в то время как кислотные газы остаются преимущественно в газовой фазе.

В качестве дефлегматоров регенератора могут быть использованы, например, конденсаторы с охлаждающим змеевиком или трубой со спиральным сварным швом, двухтрубным охладителем, а также теплообменником с пучком труб.

В общем, дефлегматор регенератора используют при температурах в диапазоне 10-60°C, предпочтительно 20-55°C, особенно предпочтительно 30-40°C.

В предпочтительной форме выполнения газообразный поток из этапа b) проходит через один дефлегматор регенератора.

В другой предпочтительной форме выполнения газообразный поток из этапа b) проходит через два дефлегматора регенератора.

Предпочтительно первый из двух дефлегматоров регенератора охлаждают воздухом или водой для охлаждения, а второй из двух дефлегматоров регенератора охлаждают охлаждающей текучей средой.

В общем, первый дефлегматор регенератора используют при температурах 20-60°C и предпочтительно 25-45°C.

Второй дефлегматор регенератора, в общем, используют с охлаждающей текучей средой при температурах 3-20°C, предпочтительно 5-15°C, особенно предпочтительно 5-10°C.

Преимуществом формы выполнения по меньшей мере с двумя дефлегматорами является то, что конденсат из второго дефлегматора имеет более высокое содержание метанола и, таким образом, может быть использован далее без дополнительной переработки в качестве ингибитора в неочищенном природном газе. Далее преимуществом формы выполнения по меньшей мере с двумя дефлегматорами является то, что содержание метанола в кислотном отработанном газе может уменьшаться, так как при низких температурах может переконденсироваться большее количество метанола. Это позволяет увеличить долю регенерации метанола, например до более чем 80%, относительно метанола, введенного в способ.

Возврат конденсата из этапа d) в зону обратной промывки регенератора.

Согласно изобретению часть конденсата из этапа d) конденсации возвращают назад на этап b) регенерации.

Часть конденсата из этапа d) конденсации отводят из способа, и эта часть является регенерированным метанолом.

Соотношение возврата относительно потока конденсата (соотношение возвращенного конденсата и выведенного из способа конденсата) предпочтительно находится в диапазоне 5-100, особенно предпочтительно 10-70, весьма предпочтительно 12-40 и особенно предпочтительно 15-38.

Согласно изобретению введение конденсата из этапа d) конденсации происходит в верхней зоне или над зоной обратной промывки регенератора на этапе b).

При необходимости вместе с конденсатом из этапа d) дополнительно в регенератор можно вводить промывочную жидкость, как было описано выше. Введение можно осуществлять через то же самое место подачи. Введение промывочного средства также можно осуществлять через отдельное место подачи.

Устройства.

Предпочтительные устройства, в которых можно осуществлять способ согласно изобретению, схематично представлены на фиг. 1-4.

Фиг. 1 и 3 представляют форму выполнения, в которой регенератор содержит один дефлегматор. Фиг. 2 и 4 представляют предпочтительную форму выполнения, в которой регенератор содержит дополнительно два дефлегматора.

На фиг. 1-4 абсорбер представлен в виде абсорбционной колонны. Абсорбционная колонна предпочтительно содержит зону абсорбции. В рамках данного изобретения зона абсорбции представляет собой секцию абсорбционной колонны, в которой поток текучей среды соединяют с абсорбентом для массообмена. Для улучшения контакта и создания большей пограничной поверхности массообмена зона абсорбции предпочтительно содержит встроенные элементы, например наполнители, насадки и/или тарелки.

При использовании колонны с наполнителями или насадками зона абсорбции предпочтительно разделена на две-четыре расположенные друг над другом секции, которые отделены друг от друга несущими и поддерживающими и/или распределительными тарелками.

Если зона абсорбции содержит наполнители или насадки, то высота наполнителей/насадок в зоне абсорбции предпочтительно находится в диапазоне 5-20 м, особенно предпочтительно 6-15 м и весьма предпочтительно 8-14 м.

Если зона абсорбции содержит тарелки, то количество тарелок зоны абсорбции предпочтительно находится в диапазоне 8-30, особенно предпочтительно 12-25 и весьма предпочтительно 15-23 тарелки.

В нижней части зоны абсорбции или под ней находится подающее устройство для нейтрализованного потока текучей среды.

Свежий абсорбент можно подавать в верхнюю часть или над зоной абсорбции через подающее устройство. Подача свежего абсорбента также может включать в себя подачу отдельных компонентов абсорбента, таких как затворная вода.

Регенерированный абсорбент можно подавать через то же самое подающее устройство или через отдельное подающее устройство, которое также находится в верхней части или над зоной абсорбции.

Над зоной абсорбции, предпочтительно в верхней части абсорбционной колонны, предпочтительно находится отводной канал для нейтрализованного потока текучей среды.

В зоне отводного канала для нейтрализованного потока текучей среды предпочтительно установлен отделитель текучей среды.

Подающее устройство для промывочного средства в особенно предпочтительной форме выполнения находится в верхней зоне или над зоной абсорбции.

В весьма предпочтительной форме выполнения абсорбер выше зоны абсорбции содержит дополнительную зону обратной промывки.

Зона обратной промывки, как правило, является участком абсорбера, выполненного в виде усиливающей части, расположенной над местом подачи абсорбента. Предпочтительно зона обратной промывки содержит наполнители, насадки и/или тарелки для улучшения соединения потока текучей среды с

промывочной жидкостью. Особенно предпочтительно зона обратной промывки содержит тарелки, более предпочтительно клапанные, колпачковые тарелки, тарелки Торманна или сетчатые тарелки.

Предпочтительно над зоной промывки находится подающий канал для промывочного средства.

Зона обратной промывки содержит предпочтительно 1-7, особенно предпочтительными 2-6 и весьма предпочтительно 3-5 тарелок, или высота наполнителей (наполнителей/насадок) предпочтительно составляет 1-6 м, особенно предпочтительно 2-5 и весьма предпочтительно 2-3 м.

Под зоной обратной промывки может быть расположена собирающая тарелка, на которую собирают промывочную жидкость для последующей повторной рециркуляции. При этом рециркуляцию осуществляют, как правило, с помощью насоса, который подает с помощью накачивания промывочную жидкость со сборной тарелки в подающий канал. При рециркуляции промывочную жидкость можно охлаждать с помощью теплообменника.

В нижней зоне абсорбера предпочтительно находится отводной канал жидкости для загруженного абсорбента.

В предпочтительной форме выполнения между отводящим каналом текучей среды для загруженного абсорбента на абсорбере и подающим каналом для загруженного абсорбента на регенераторе находится теплообменник. В качестве нагревателя для этого теплообменника предпочтительно используют возвращенный поток регенерированного абсорбента от отстойника регенератора к абсорберу. В предпочтительной форме выполнения можно уменьшить потребность в энергии.

На фиг. 1-4 отводной канал жидкости абсорбера соединен с помощью теплообменника с регенератором b) с помощью труб.

Теплообменник может быть выполнен как пластинчатый теплообменник или трубчатый теплообменник. В качестве нагревающего агента теплообменника предпочтительно применяют поток отстойника из регенератора b).

Регенератор на фиг. 1-4 также содержит зону регенерации, испаритель, подающий канал загруженного абсорбента, отводной канал жидкости в отстойнике регенератора, зону обратной промывки и место отвода (отвод газа) в верхней зоне регенератора.

Предпочтительно зоной регенерации считают область регенератора, в которой загруженный абсорбент соединяется с паром, образующимся перед испарителем отстойника.

Для улучшения контакта и создания большей пограничной поверхности массообмена зона регенерации содержит встроенные элементы, например наполнители, насадки и/или тарелки.

При использовании колонны с наполнителями или насадками зона регенерации предпочтительно разделена на две-четыре расположенные друг над другом секции, которые отделены друг от друга несущими и поддерживающими и/или распределительными тарелками.

Если зона регенерации содержит насадки или наполнители, то высота насадок/наполнителей в зоне регенерации предпочтительно находится в диапазоне 5-15 м, особенно предпочтительно 6-12 м и весьма предпочтительно 8-12 м.

Если зона регенерации содержит тарелки, то количество тарелок зоны регенерации предпочтительно находится в диапазоне 10-30, особенно предпочтительно 15-25 и весьма предпочтительно 17-23 тарелки.

Над зоной регенерации или в ее верхней части, как правило, находится подающий канал для загруженного абсорбента.

Регенератор на фиг. 1-4 также содержит испаритель.

Испаритель предпочтительно является кипятивником, выпарным аппаратом с естественной циркуляции или выпарным аппаратом с принудительной циркуляцией.

Испаритель предпочтительно соединен с отводным каналом текучей среды в отстойнике регенератора с помощью трубы. Отстойником, в общем, называют область под зоной регенерации.

Образовавшаяся в испарителе смесь пара и текучих сред направляют предпочтительно над отводным каналом текучей среды в отстойнике, но под зоной регенерации в нижнюю зону регенератора через подающий канал.

В другой предпочтительной форме выполнения отстойник регенератора разделен сборной тарелкой. Собирающийся там абсорбент подают в теплообменник. Подачу пара и рециркуляцию текучей среды осуществляют под сборной тарелкой.

Регенератор на фиг. 1-4 также содержит отводной канал для образовавшегося во время регенерации газообразного потока. Отводной канал для образовавшегося во время регенерации газообразного потока предпочтительно расположен в верхней части регенератора. Предпочтительно в зоне отводного канала расположен отделитель текучей среды.

Регенератор на фиг. 1-4 также содержит зону обратной промывки, которая содержит встроенные элементы.

На фиг. 1 и 2 зона обратной промывки в качестве встроенных элементов содержит насадки или наполнители, причем высота насадок/наполнителей предпочтительно находится в диапазоне 1-10 м, особенно предпочтительно 2-8 м и весьма предпочтительно в диапазоне 3-6 м.

На фиг. 3 и 4 зона обратной промывки в качестве встроенных элементов содержит тарелки. Осо-

бенно предпочтительно количество тарелок находится в диапазоне 3-20, более предпочтительно 4-16 и весьма предпочтительно 6-12. Тарелками секции промывки могут являться, например, клапанные, колпачковые тарелки, тарелки Тормана или сетчатые тарелки.

На фиг. 1-4 над зоной обратной промывки или в ее верхней части может присутствовать отдельный подающий канал для промывочной жидкости. Если дополнительно подают промывочную жидкость, как, например, пресную воду, то предпочтительно эту промывочная жидкость направляется в регенератор вместе с конденсатом из этапа d).

На фиг. 1-4 отводной канал для образовавшегося во время регенерации газообразного потока соединен с дефлегматором.

На фиг. 1 и 3 дефлегматор содержит теплообменник, сосуд для разделения фаз (емкость для разделения фаз), отводной канал газа и отводной канал конденсата.

В качестве конденсатора могут быть использованы, например, конденсаторы с охлаждающим змеевиком или трубой со спиральным сварным швом, двухтрубным охладителем, а также теплообменником с пучком труб.

На фиг. 2 и 4 представлена предпочтительная форма выполнения, которая включает два конденсатора, каждый имеющий теплообменник, емкость для разделения фаз, отводной канал газов и отводной канал конденсата. Первый конденсатор в этих формах выполнения предпочтительно охлаждают воздухом или охлаждающей водой, а второй конденсатор предпочтительно охлаждают охлаждающим средством. Преимуществом этих форм выполнения является то, что содержание метанола в кислотном отработанном газе может уменьшаться, так как метанол может переконденсироваться. Это позволяет увеличить долю регенерации метанола, например до более чем 80%, относительно метанола, введенного в способ.

На фиг. 1-4 регенератор также содержит подающий канал в верхней части или над зоной обратной промывки, который соединен с отводным каналом конденсата дефлегматора.

На фиг. 1-4 предпочтительное устройство также содержит контейнер уменьшения давления. Контейнер уменьшения давления соединен с абсорбером а) и регенератором б), предпочтительно отводной канал жидкости из отстойника абсорбера соединен с контейнером уменьшения давления с помощью вентиля.

В контейнере уменьшения давления по меньшей мере часть кислотных газов загруженного абсорбента превращают в газовую фазу и отделяют от не образовавшейся в пар жидкостной фазы.

Газовая фаза обычно выходит из верхней части контейнера уменьшения давления в виде кислотного отработанного газа и отводится из способа.

В нижней зоне контейнера уменьшения давления предпочтительно находится отводной канал жидкости для не образовавшейся в пар жидкостной фазы, который соединен с регенератором с помощью трубы. Предпочтительно подающий канал для жидкостной фазы из контейнера уменьшения давления находится над зоной регенерации.

Особенно предпочтительно между контейнером уменьшения давления и регенератором расположен теплообменник, который с разгружаемым материалом отстойника регенератора используют в качестве нагревательного элемента.

Представленные на фиг. 1-4 устройства можно эксплуатировать согласно ранее описанным условиям способа.

#### Преимущества

Преимуществом устройства согласно изобретению, его применения согласно изобретению, а также способа согласно изобретению по сравнению с известным из уровня техники способом, в котором конденсат из этапа d) конденсации подвергают последующей дистилляции, является то, что можно сэкономить на использовании дистилляционной колонны.

Кроме того, преимуществом способа согласно изобретению является то, что метанол, подаваемый в качестве ингибитора, может быть возвращен обратно с высоким коэффициентом, предпочтительно более 80%, по отношению к подаваемому метанолу. Это еще больше уменьшает эксплуатационные расходы всего процесса.

Таким образом, регенерированный абсорбент имеет такое незначительное содержание метанола, что метанол, который вводят на этапе а) с помощью нейтрализованного потока текучей среды, может быть почти полностью удален. Таким образом, можно оптимально использовать рециркулирующие потоки и уменьшить подачу компонентов абсорбента для компенсации потерь.

Преимуществом удаления метанола из нейтрализованного потока текучей среды является то что проблемы, возникающие при наличии метанола, могут уменьшаться на последующих этапах обработки.

Если последующее удаление воды осуществляют, например, как PSA или TSA, при которых в качестве твердого сушильного агента используют молярное сито, то необходимо использовать молярное сито 3A вместо молярного сита 4A, так как адсорбция воды не конкурирует с адсорбцией метанола. Благодаря этому также не адсорбируются другие компоненты, как H<sub>2</sub>S и этан. Это позволяет меньше использовать этап обезвоживания. Незначительное содержание метанола приводит к уменьшению коксования молярного сита при его регенерации за счет повышения температуры.

Например, если гликолевая сушка является так называемой единицей TEG (TEG=триэтиленгликоль), присутствие метанола затрудняет регенерацию TEG. Эти недостатки также

можно уменьшить с помощью способа или устройства согласно изобретению и их применения.

В обоих случаях (PSA/TSA и гликолевая сушка) уменьшается утечка метанола через детали установки. Особенно предпочтительно отделенная при регенерации сушильного агента вода содержит меньше метанола, в результате чего, при необходимости, уменьшаются или полностью предотвращаются затраты по последующей переработке воды.

### Примеры

Изобретение подробно разъясняется с помощью следующих примеров.

Примеры основаны на расчетах, выполненных с помощью имитационной модели. Для описания фазового равновесия использовали модель Pitzer (K.S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2-е изд., CRC Press, 1991, Глава 3, Ion Interaction Approach: Theory). Имитация процессов абсорбции описана с помощью использования коэффициента массопередачи; подробности приведены в Aspriion (Aspriion, N.: None-equilibrium Rate-Based Simulation of Reactive Systems: Simulation Model, Heat Transfer, and Influence of Film Discretization, Ind. Eng. Chem. Res. (2006) 45(6), 2054-2069). Конструкцию дистилляционной колонны или разделение воды и метанола в верхней части регенератора осуществляли с помощью термодинамической модели, основанной на использовании NRTL к описанию паро-жидкостного баланса водного метанола.

Давление, указанное в данном документе, является абсолютным давлением.

В данном документе "нм<sup>3</sup>/ч" означает объемный поток, указанный в нормальных кубических метрах в час. Нормальный кубический метр относится к температуре 273,15 К и давлению 1,01325 бар. Все сведения в единице "об.%" также относятся к этим условиям.

В качестве абсорбента во всех примерах используют водный раствор амина, состоящий из пиперазина и метилдиэтанолamina с общим содержанием амина 40 мас. %.

Для всех примеров используют следующие условия процесса.

Подаваемый газ: 0,2 об. % CO<sub>2</sub>, 520 об.ч./млн метанола, следы углеводорода (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) при температуре 26°C и давлении 63,5 бар.

Абсорбент: раствор амина, состоящий из пиперазина и метилдиэтанолamina с общим содержанием амина 40 мас. %.

На 1000 нм<sup>3</sup>/ч подаваемого газа используют 0,1 м<sup>3</sup>/ч регенерированного абсорбента. Регенерированный абсорбент имеет температуру 35°C.

Абсорбционная колонна имеет в качестве встроенных элементов наполнитель с общей высотой засыпки 14 м.

В регенераторе для колонны регенерации также используют насадки с высотой засыпки 10 м. Регенератор работает при давлении 1,5 бар. Секция обратной промывки в регенераторе имеет 7 теоретических ступеней разделения.

Все примеры должны выполнять одинаковую задачу разделения, определенную в следующем.

Содержание метанола в нейтрализованном потоке текучей среды (природном газе), полученном в верхней части абсорбера, не должно превышать значения 1 об.ч./млн.

Содержание CO<sub>2</sub> в нейтрализованном потоке текучей среды (природном газе), полученном в верхней части абсорбера, не должно превышать значения 15 об.ч./млн.

Метанол, регенерированный в верхней части при дистилляции метанола, должен иметь чистоту более 96 мас. %.

Пример 1.

Имитируют способ в установке в соответствии с фиг. 2 (два конденсатора). Способ состоит из абсорбционной колонны, резервуара уменьшения давления (HP-Flash), регенератора с испарителем и двух дефлегматоров. Потоки текучей среды (метанол+вода), переконденсированные в дефлегматоре, объединяют и добавляют в секцию обратной промывки с коэффициентом возврата 29 или отводят из способа в виде метанола.

Рекуперация метанола составляет 85% относительно количества потока текучей среды, введенного на этапе а).

Сравнительный пример 1.

Основываясь на патентной заявке RU 2602908, провели другое моделирование для способа согласно фиг. 5. Поток неочищенного природного газа для очистки идентичен двум примерам, показанным ранее, также размеры оборудования и используемые испарительные мощности регенератора являются постоянными. Дополнительно к регенератору еще необходимо наличие полной дистилляционной установки с дистилляционной колонной, испарителем, конденсатором и дополнительным теплообменником. Пример 1, наоборот, требует только наличия регенератора с расширенной секцией обратной промывки. Т.е. капитальные вложения для примера 1 значительно меньше, чем в сравнительном примере. В то время как мощность испарителя для регенератора в обоих случаях почти одинакова, в сравнительном примере необходимо дополнительно учитывать мощность испарителя дистилляционной колонны.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения нейтрализованного потока текучей среды из потока текучей среды, содержащего метанол и по меньшей мере один кислотный газ, включающий:

а) этап абсорбции, на котором поток текучей среды приводят в контакт с абсорбентом в абсорбере, причем получают загруженный метанолом и кислотными газами абсорбент и, по меньшей мере, частично нейтрализованный поток текучей среды;

б) этап регенерации, на котором по меньшей мере одну часть полученного на этапе а) загруженного абсорбента регенерируют в регенераторе, причем получают, по меньшей мере, частично регенерированный абсорбент и газообразный поток, содержащий метанол и по меньшей мере один кислотный газ;

с) этап рециркуляции, на котором по меньшей мере один частичный поток регенерированного абсорбента, полученного на этапе б), возвращают на этап абсорбции а);

д) этап конденсации, на котором получают конденсат, содержащий метанол, из газообразного потока, полученного на этапе б);

отличающийся тем, что регенератор дополнительно содержит секцию обратной промывки и конденсат, полученный на этапе д), частично возвращают в верхнюю часть зоны обратной промывки или выше зоны обратной промывки в регенератор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что зона обратной промывки регенератора содержит встроенные элементы.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что встроенные элементы являются наполнителями или насадками и высота наполнителей находится в диапазоне 1-10 м.

4. Способ по одному из пп.2, 3, отличающийся тем, что встроенные элементы являются тарелками и количество тарелок находится в диапазоне 3-20.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что на этапе конденсации д) используют по меньшей мере два конденсатора.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что на этапе конденсации д) используют два конденсатора, причем первый конденсатор охлаждают воздухом или охлаждающей водой, а второй конденсатор охлаждают охлаждающим средством.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что зона регенерации регенератора содержит наполнители или насадки и высота наполнителей/насадок в зоне регенерации находится в диапазоне 5-15 м или зона регенерации содержит тарелки и количество тарелок находится в диапазоне 10-30.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что использованный в способе поток текучей среды содержит метанол в диапазоне 50-5000 об.ч./млн.

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что использованный в способе поток текучей среды содержит углеводороды и углеводороды содержат метан в диапазоне 90-99,5 об.%.

10. Способ по одному из пп.1-9, отличающийся тем, что использованный в способе поток текучей среды содержит кислотные газы в диапазоне 0,01-40 об.%.

11. Способ по одному из пп.1-10, отличающийся тем, что между этапом абсорбции а) и этапом регенерации б) осуществляют дополнительный этап уменьшения давления.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что абсорбент является водным абсорбентом.

13. Способ по одному из пп.1-12, отличающийся тем, что конденсат, полученный на этапе д), частично возвращают и частично отводят, причем соотношение возвращенного конденсата и отведенного конденсата находится в диапазоне 5-100.

14. Способ по одному из пп.1-13, отличающийся тем, что нейтрализованный поток текучей среды, полученный на этапе а), проходит один или более этапов обработки:

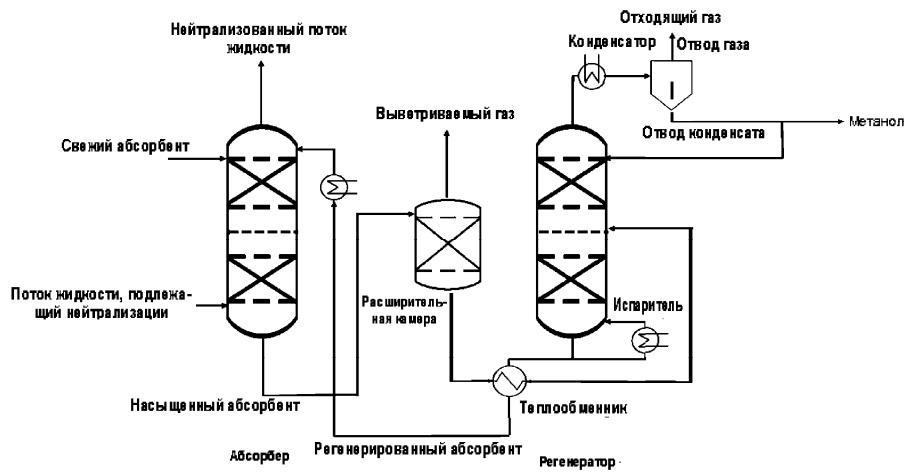
aa) удаление воды;

bb) удаление ртути;

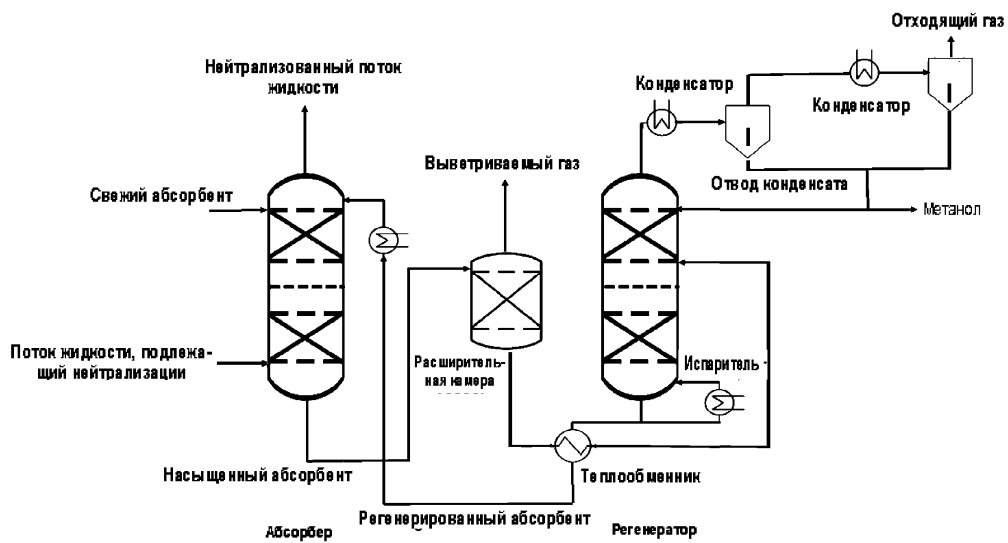
cc) удаление азота;

dd) удаление конденсатов природного газа и/или

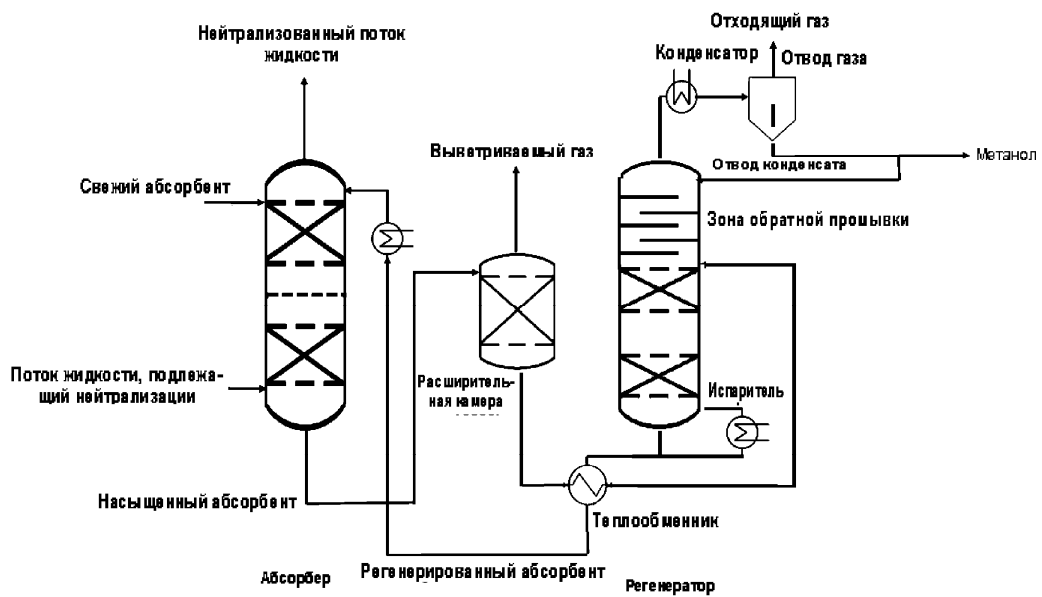
ee) сжижение.



Фиг. 1

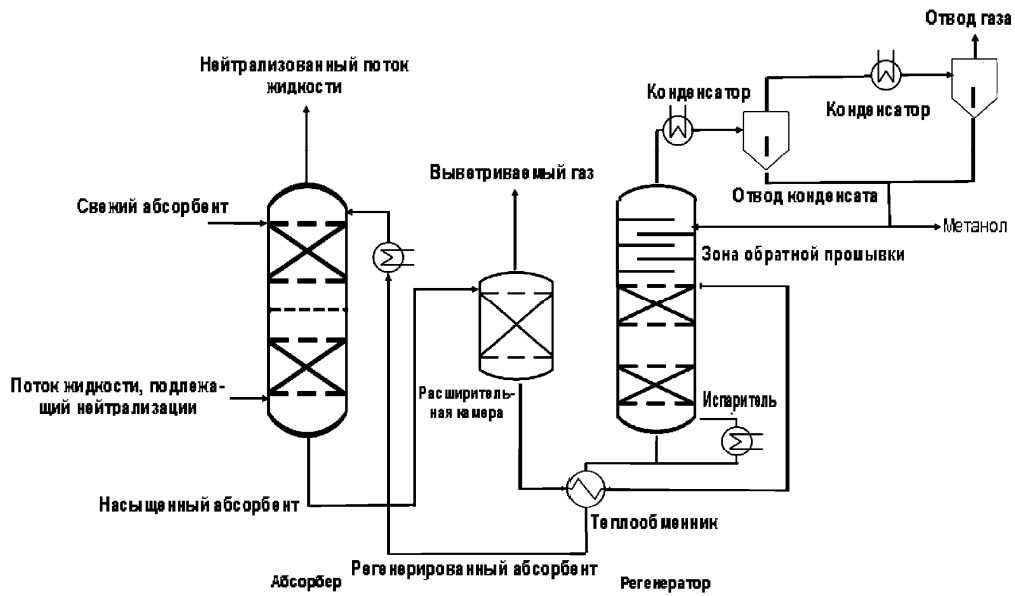


Фиг. 2

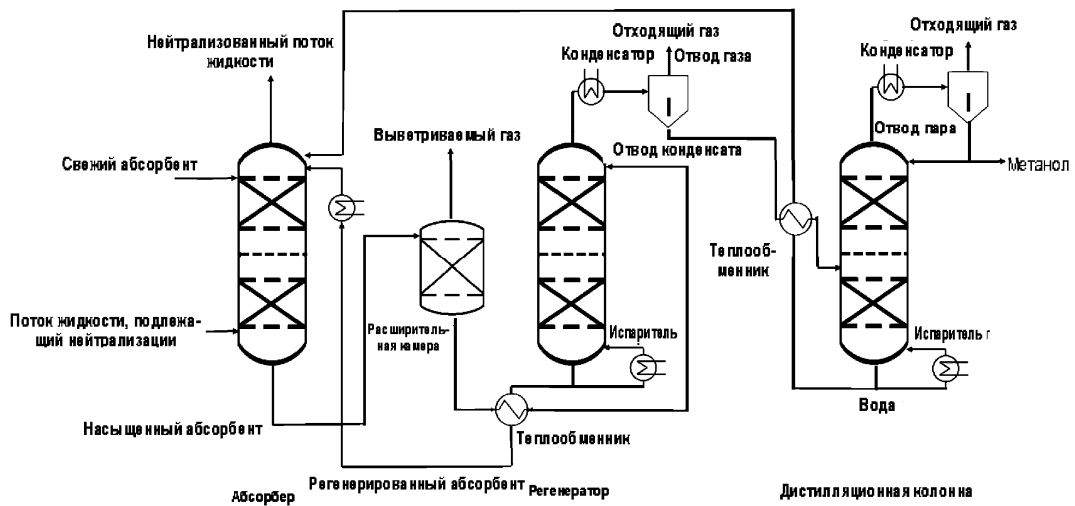


Фиг. 3





Фиг. 4



Фиг. 5

