



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 179 475** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 D 53/14, 53/52**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98104523/12, 27.02.1998

(24) Дата начала действия патента: 27.02.1998

(43) Дата публикации заявки: 20.01.1999

(46) Дата публикации: 20.02.2002

(56) Ссылки: SU 856088 A1, 27.01.1996. RU 2021004 C1, 15.10.1994. RU 94015125 A1, 27.02.1996. EP 0612556 A1, 31.08.1994. US 4849191 A, 18.07.1989. JP 02218417 A, 31.08.1990. WO 91/10617 A1, 25.07.1991. GB 2224499 A, 09.05.1990. US 4705676 A, 10.11.1987.

(98) Адрес для переписки:
420045, г.Казань, ул. Н. Ершова, 35-А, ГУП
"ВНИИУС", М.Г.Ибрагимову

(71) Заявитель:

ГУП "Всероссийский
научно-исследовательский институт
углеводородного сырья",
Фахриев Ахматфаиль Магсумович,
Фахриев Рустем Ахматфаилович

(72) Изобретатель: Фахриев А.М.,
Фахриев Р.А.

(73) Патентообладатель:

ГУП "Всероссийский
научно-исследовательский институт
углеводородного сырья",
Фахриев Ахматфаиль Магсумович,
Фахриев Рустем Ахматфаилович

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА

(57)

Изобретение относится к области абсорбционной очистки углеводородных газов от сернистых соединений жидкими органическими абсорбентами и может найти применение в газовой, нефтяной отраслях промышленности для очистки природных газов от сероводорода, а также одновременно от сероводорода и меркаптанов. Очистка природного газа от сероводорода включает противоточное контактирование его с жидким органическим абсорбентом, не смешивающимся с водой, при повышенном давлении, регенерацию насыщенного

абсорбента обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа, выделение регенерированного абсорбента отстаиванием и возврат его на стадию очистки газа, регенерацию отработанного раствора комплексоната железа продувкой воздухом, отделение образующейся элементарной серы фильтрованием или центрифугированием и возврат регенерированного раствора комплексоната железа на стадию регенерации насыщенного абсорбента. Данный способ позволяет повысить эффективность процесса очистки.

RU 2 179 475 C2

RU 2 179 475 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 179 475** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01 D 53/14, 53/52**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98104523/12, 27.02.1998
(24) Effective date for property rights: 27.02.1998
(43) Application published: 20.01.1999
(46) Date of publication: 20.02.2002
(98) Mail address:
420045, g.Kazan', ul. N. Ershova, 35-A, GUP
"VNIUS", M.G.Ibragimovu

(71) Applicant:
GUP "Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij
institut uglevodorodnogo syr'ja",
Fakhriev Akhmatfail' Magsumovich,
Fakhriev Rustem Akhmatfailovich
(72) Inventor: Fakhriev A.M.,
Fakhriev R.A.
(73) Proprietor:
GUP "Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij
institut uglevodorodnogo syr'ja",
Fakhriev Akhmatfail' Magsumovich,
Fakhriev Rustem Akhmatfailovich

(54) **METHOD OF REMOVING HYDROGEN SULFIDE FROM NATURAL GAS**

(57) Abstract:

FIELD: gas treatment. SUBSTANCE: cleaning of natural gas involves: countercurrent contact thereof with water-immiscible liquid organic absorbent at elevated pressure, regeneration of loaded absorbent by treatment thereof with water-alkali solution of ferric complexonate, recovery of regenerated absorbent through settling, recycle of absorbent into gas-treatment

stage, air blowing-mediated regeneration of exhausted ferric complexonate solution, filtration or centrifugation separation of formed elementary sulfur, and return of regenerated ferric complexonate solution into loaded absorbent regeneration stage. Simultaneously, gas can be freed from optionally present mercaptans. EFFECT: enhanced gas treatment efficiency. 4 ex _

RU 2 179 475 C 2

RU 2 179 475 C 2

Изобретение относится к области абсорбционной очистки углеводородных газов от сернистых соединений жидкими органическими абсорбентами и может найти применение в газовой, нефтяной отраслях промышленности для очистки природных газов от сероводорода, а также одновременно от сероводорода и меркаптанов.

Известен способ очистки природного газа от сероводорода и/или меркаптанов путем противоточного контактирования его с триалкилфосфорнокислым эфиром C_1-C_5 , преимущественно трибутилфосфатом при повышенном давлении с последующей регенерацией насыщенного абсорбента снижением давления, нагреванием до $100^\circ C$, продувкой газом (азотом) или водяным паром (пат. СССР 313335, В 01 Д 53/16, 1971 г.; Справочник азотчика. М.: Химия, 1986 г., с.306-308).

Недостатками известного способа являются сравнительно большие расход тепла на регенерацию насыщенного абсорбента, потери углеводородного газа из-за высокой растворимости углеводородов в применяемом абсорбенте и образование отходящего сероводородсодержащего кислого газа с высоким содержанием углеводородов, что затрудняет последующую его переработку в элементарную серу на установке Клауса. Кроме того, использование данного способа требует строительства дорогостоящих установок Клауса для последующей переработки сероводородсодержащего кислого газа и установки доочистки "хвостового" газа процесса Клауса от сернистых соединений. В связи с этим использование данного способа (и других известных способов очистки с применением органических растворителей) экономически целесообразно только в случаях очистки больших объемов природного газа с высоким содержанием сероводорода.

Известен способ очистки газов от сероводорода путем контактирования с абсорбционным раствором, представляющим собой органический растворитель с добавкой 0.05-5.0 весовых частей алкиламина, преимущественно диметиламина, с последующей окислительной регенерацией насыщенного абсорбента продувкой кислородсодержащим газом, отделением образующейся элементарной серы фильтрованием или центрифугированием, удалением реакционной воды ректификацией и возвратом регенерированного абсорбента на стадию очистки газа. При этом в качестве органического растворителя, селективно абсорбирующего сероводород, используют монометилформамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфотриамид, сульфолан, диметилформамид (пат. США 3777010, С 01 В 17/04, 1973 г.; РЖ "Химия", 22Л18П, 1974 г.).

Известен также способ очистки газов от сероводорода путем контактирования с диметилформамидом или диметилацетамидом при повышенном давлении с последующей окислительной регенерацией насыщенного абсорбента продувкой воздухом в присутствии в качестве катализатора сульфоталлоцианина кобальта и основания Манниха, взятых в количестве 0.001-0.1 мас.% и 0.05-1.5 мас.%, соответственно, отделением образующейся элементарной серы фильтрованием или

центрифугированием, удалением реакционной воды ректификацией и возвратом регенерированного абсорбента на стадию очистки газа (авт. свид. СССР 1150007, В 01 Д 53/16, 1985 г.).

Основными недостатками указанных способов являются большие потери углеводородного газа из-за высокой растворимости углеводородов в органических абсорбентах и отдува их воздухом регенерации, значительные потери дорогостоящего органического растворителя (абсорбента) за счет отдува воздухом регенерации и частичного его окисления кислородом воздуха, особенно в присутствии фталоцианинового катализатора окисления, отложение элементарной серы в газоочистной аппаратуре, сложность и энергоемкость удаления реакционной воды из регенерированного абсорбента. Эти (и другие) недостатки значительно снижают эффективность процесса в целом и препятствуют его применению в промышленности.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ очистки природных и других газов от сероводорода путем противоточного контактирования с триалкилфосфатом при повышенном давлении (до 100 ата) с последующей окислительной регенерацией насыщенного абсорбента продувкой кислородсодержащим газом в присутствии в качестве катализатора алифатического амина и тетралкилфталоцианина кобальта, отделением образующейся элементарной серы фильтрованием или центрифугированием, удалением реакционной воды отстаиванием и возвратом регенерированного абсорбента на стадию очистки газа (авт. свид. СССР 856088, В 01 Д 53/14, опубл. БИ, 1996 г., 3, с.314).

В указанном способе используются сравнительно доступный, водонерастворимый абсорбент (трибутилфосфат) и водонерастворимые катализаторы окисления, что позволяет удалить реакционную воду из регенерированного абсорбента простым отстаиванием и значительно уменьшить потери катализатора с образующимися реакционной водой и элементарной серой.

Основными недостатками данного способа являются большие потери углеводородного газа с отходящим воздухом регенерации, значительные сероотложения в газоочистной аппаратуре, особенно в абсорбере при высоком давлении, а также дефицитность и высокая стоимость применяемого катализатора-тетралкилфталоцианина кобальта (не освоено его промышленное производство). Указанные недостатки снижают эффективность процесса в целом и препятствуют его применению в газовой промышленности для целей сероочистки природных газов при повышенных давлениях.

Задачей изобретения является повышение эффективности процесса за счет уменьшения сероотложений в абсорбционной аппаратуре, работающей при высоком давлении, и снижения потерь природного газа при регенерации насыщенного органического абсорбента, а также исключения применения в процессе дефицитного и дорогостоящего фталоцианинового катализатора при сохранении степени регенерации абсорбента,

и следовательно, степени очистки газа на высоком уровне.

Согласно изобретению названный технический результат достигается описываемым способом очистки природного газа от сероводорода путем противоточного контактирования его с жидким органическим абсорбентом, не смешивающимся с водой, при повышенном давлении с последующей регенерацией насыщенного абсорбента и возвратом его на стадию очистки газа, в котором регенерацию насыщенного абсорбента проводят обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа с последующим выделением регенерированного абсорбента отстаиванием и регенерацией отработанного раствора комплексоната железа продувкой воздухом, отделением образующейся элементарной серы и возвратом регенерированного раствора комплексоната железа на стадию регенерации насыщенного абсорбента.

При этом обработку насыщенного абсорбента водно-щелочным раствором комплексоната железа предпочтительно ведут в молярном соотношении комплексонат железа:сероводород (0,5-2):1 при давлении, приблизительно равном давлению на стадии очистки газа. Причем обработку насыщенного абсорбента, содержащего одновременно сероводород и меркаптаны, водно-щелочным раствором комплексоната железа ведут в молярном соотношении комплексонат железа:сера сероводородная и меркаптановая, равным (0,5-2):1. При этом преимущественно используют водно-щелочной раствор комплексоната железа с рН, равным 7,1-10 и концентрацией комплексоната железа 4-20 г/л в расчете на железо. Причем в качестве щелочного агента водно-щелочного раствора комплексоната железа используют фосфат и/или карбонат щелочного металла и/или водорастворимый органический амин. При этом в качестве фосфата щелочного металла преимущественно используют фосфат, полифосфат натрия или калия, а в качестве водорастворимого органического амина-моно-, ди-, триэтаноламин, N-метилдиэтаноламин, N,N-диметилэтаноламин или их смеси. Кроме того, в качестве комплексоната железа преимущественно используют хелатный комплекс железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой или с ее динатриевой солью (трилоном Б).

Кроме того, в качестве органического абсорбента, не смешивающегося с водой, преимущественно используют ароматические углеводороды C_8 - C_{10} , высококипящие нефтяные фракции (керосиновые, дизельные фракции), стабильный газоконденсат или его высококипящую фракцию, высококипящие нефтяные сульфоксиды, трибутилфосфат или их смеси с водонерастворимым органическим амином. Причем в качестве последнего предпочтительно используют триалкиламины C_4 - C_9 , диметилалкиламины C_{10} - C_{20} , диалкиламинопропионитрилы C_7 - C_9 , первичные алкиламины C_{17} - C_{20} или их смеси в количестве 0,01-50,0 мас.%. При этом обработку насыщенного органического абсорбента, склонного к образованию стойкой эмульсии, водно-щелочным раствором комплексоната железа предпочтительно

проводят в присутствии эффективного количества деэмульгатора, который вводят в применяемый водно-щелочной раствор или в органический абсорбент или в образовавшуюся эмульсию (в зависимости от типа, растворимости применяемого деэмульгатора).

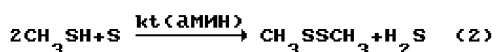
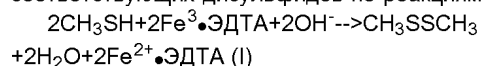
Отличительными признаками

предложенного способа являются проведение регенерации насыщенного сероводородом водонерастворимого органического абсорбента обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа при рН 7,1-10 с последующим выделением регенерированного абсорбента отстаиванием и регенерацией отработанного раствора комплексоната железа продувкой воздухом, отделением образующейся элементарной серы и возвратом регенерированного раствора комплексоната железа на стадию регенерации насыщенного органического абсорбента, а также вышеописанные предпочтительные условия обработки и преимущественное использование конкретных щелочных агентов и органических абсорбентов.

Указанные отличительные признаки предложенного технического решения определяют его новизну и изобретательский уровень в сравнении с известным уровнем техники в данной области, т.к. проведение регенерации насыщенного сероводородом органического абсорбента обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа при найденных оптимальных условиях с последующим выделением регенерированного абсорбента отстаиванием и регенерацией отработанного раствора продувкой воздухом, отделением образующейся серы и возвратом регенерированного раствора на стадию регенерации насыщенного абсорбента в литературе не описано и позволяет снизить потери природного газа, уменьшить сероотложения в абсорбере и исключить применение в процессе дефицитного, дорогостоящего фталоцианинового катализатора. При этом снижение потерь природного газа связано с тем, что при регенерации насыщенного абсорбента экстрактивной обработкой водно-щелочным раствором комплексоната железа при повышенном давлении (при давлении, приблизительно равном давлению в абсорбере) растворенные в органическом абсорбенте углеводороды практически полностью остаются в составе регенерированного органического абсорбента, т.к. легкие углеводороды значительно лучше растворимы в органических растворителях, чем в водно-щелочных растворах комплексоната железа и они вместе с регенерированным органическим абсорбентом снова возвращаются на стадию очистки газа в абсорбер, т.е. при проведении процесса предложенным способом исключается отдув растворенных углеводородов из абсорбента воздухом регенерации. Уменьшение сероотложения в абсорбционном аппарате также связано с регенерацией насыщенного абсорбента обработкой водно-щелочным раствором комплексоната железа, т.к. в этом случае регенерация насыщенного абсорбента происходит за счет экстракции содержащегося сероводорода водно-щелочным раствором с

образованием в основном сульфида, гидросульфида щелочного металла и/или амина (и промежуточных комплексов сероводорода с комплексонатом железа), которые только потом на стадии регенерации отработанного водно-щелочного раствора комплексоната железа окисляются до элементарной серы, в результате чего на стадии регенерации насыщенного абсорбента практически исключаются образование серы и ее растворение в регенерированном органическом абсорбенте и, следовательно, ее отложение в абсорбционно-регенерационной аппаратуре.

Таким образом, проведение регенерации насыщенного абсорбента обработкой водно-щелочным раствором комплексоната железа является необходимым условием, обеспечивающим достижение одновременно снижения потерь природного газа и уменьшения сероотложений в абсорбционно-регенерационном аппарате, работающем при высоком давлении. При этом проведение обработки при давлении, приближенно равному давлению на стадии очистки газа, является целесообразным, т. к. в этом случае практически исключается испарение растворенных легких углеводородов из абсорбента в газовую фазу (выветривание абсорбента) и обеспечивается их возврат в абсорбер в составе регенерированного абсорбента. Кроме того, в этом случае снижается расход электроэнергии на циркуляцию органического абсорбента. Проведение обработки в предлагаемом молярном соотношении комплексонат железа:сероводород (0,5-2:1) также является целесообразным, т. к. при соотношении менее 0,5:1 снижается степень регенерации абсорбента, а увеличение молярного соотношения более 2:1 уже не приводит к дальнейшему повышению степени регенерации абсорбента и, следовательно, экономически нецелесообразно. Следует указать, что в случае очистки природного газа, содержащего одновременно сероводород и меркаптаны, регенерацию насыщенного сероводородом и меркаптанами абсорбента целесообразно провести в молярном соотношении комплексонат железа:сера сероводородная и меркаптановая, равном (0,5: 2):1. Это связано с тем, что в этом случае содержащиеся в насыщенном абсорбенте легкие метил-, этилмеркаптаны также растворяются в водно-щелочном растворе комплексоната железа и окисляются затем комплексонатом трехвалентного железа и образующейся элементарной серой до соответствующих дисульфидов по реакциям



Образующиеся диалкилдисульфиды хорошо растворимы в применяемых органических абсорбентах и остаются в составе регенерированного абсорбента (в качестве компонента абсорбента). Таким образом, в этом случае происходит регенерация абсорбента и, следовательно, очистка природного газа одновременно от сероводорода и меркаптанов. Кроме того, в этом случае частично растворимая в органическом абсорбенте элементарная сера

затем полезно расходуется на каталитическое окисление содержащихся легких меркаптанов по реакции (2), в результате чего также исключаются загрязнение регенерированного абсорбента коррозионной элементарной серой и сероотложения в абсорбционно-регенерационной аппаратуре, работающей при высоком давлении. При этом активным катализатором реакции окисления меркаптанов элементарной серой (2) служит органический амин, содержащийся в составе как применяемого органического абсорбента, так и водно-щелочного раствора в комплексонате железа в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления предложенного способа. Следует отметить, что использование различных органических аминов в качестве эффективного катализатора окисления меркаптанов до дисульфидов элементарной серой в процессе очистки газообразных и жидких углеводородов от меркаптанов описано в литературе (авт.свид. СССР 1272542, 1341807, 1681434 пат. РФ 2095393 и др.).

Целесообразность использования водно-щелочного раствора комплексоната железа с pH 7,1-10 обусловлена тем, что при pH растворе ниже 7,1 существенно увеличивается его коррозионная агрессивность по отношению к обычной углеводородистой стали и уменьшается экстракционная способность по отношению к сероводороду и меркаптанам, а при pH растворе более 10 резко снижается прочность применяемого комплексоната железа и происходит его частичное разрушение осаждением нежелательных гидроксидов и сульфидов железа. Предлагаемая концентрация комплексоната железа в растворе (4-20 г/л в расчете на железо) является оптимальной, т.к. при его концентрации менее 4 г/л потребуются использование в системе больших объемов раствора, что экономически нецелесообразно из-за повышенного расхода электроэнергии на его циркуляцию, а при его концентрации более 20 г/л наблюдается выпадение из раствора твердого осадка, т.е. верхний предел его концентрации связан с растворимостью в воде. При этом целесообразность использования в качестве щелочного агента раствора комплексоната железа именно фосфатов, карбонатов щелочного металла и/или водорастворимого органического амина обусловлена возможностью приготовления применяемого комплексоната железа из его исходных компонентов - соли железа и комплексона (трилона Б) без образования нежелательных гидроксидов железа, т.к. при использовании для этих целей (создания и поддержания pH раствора в пределах 7,1-10,0) сильных щелочных агентов-гидроксидов щелочных металлов наблюдается образование и осаждение гидроксидов железа, что приводит к образованию и осаждению труднорегенерируемых сульфидов железа при дальнейшем использовании приготовленного водно-щелочного раствора для регенерации насыщенного органического абсорбента. Кроме того, при детальном исследовании растворов комплексонатов железа неожиданно было обнаружено, что использование в качестве щелочного агента именно фосфатов щелочных металлов и водорастворимых органических аминов

приводит к резкому снижению коррозионной агрессивности растворов комплексоната трехвалентного железа и степени коррозии металла, т.е. в данном случае они служат одновременно щелочным агентом и эффективным ингибитором коррозии металла. При этом целесообразность использования в качестве фосфата щелочного металла и водорастворимого органического амина именно вышеуказанных соединений обусловлена их доступностью, сравнительно низкой стоимостью, технологичностью для практического применения и высокой эффективностью как в качестве щелочного агента, так и ингибитора коррозии в растворах комплексонатов железа. Причем наиболее целесообразно использование для этих целей тринатрийфосфата (или триполифосфата натрия) и триэтаноламина, являющихся наиболее доступными, дешевыми и высокоэффективными среди вышеуказанных соединений.

Целесообразность использования в качестве комплексоната железа именно хелатного комплекса железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУ) и с ее динатриевой солью (трилон Б) обусловлена доступностью применяемого исходного комплексона - ЭДТУ и трилона Б (производятся в нашей стране в промышленном масштабе) и сравнительно высокой растворимостью, устойчивостью комплексоната в водно-щелочной среде при pH 7,1-10,0. Следует указать, что в предложенном способе могут быть использованы и другие известные водорастворимые комплексонаты железа, устойчивые в водно-щелочной среде, в частности комплексы железа с нитрилотриуксусной (НТУ), гидроксизтилэтилендиаминтриуксусной (ГЭДТУ), диэтилентриаминпентауксусной (ДЭПУ) кислот и с их натриевой или калиевой солью. Эти комплексонаты железа также обладают растворимостью и достаточно высокой устойчивостью в водно-щелочной среде при pH 7,1-10,0 (кн. Маргулова Т. Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат, 1986. - 280с.; Дятлова Н.М. и др. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. - 544 с.).

В качестве органического абсорбента, не смешивающегося с водой, в предложенном способе могут быть использованы любые известные водонерастворимые органические растворители, обладающие достаточно высокой селективностью и поглотительной способностью по отношению к сероводороду, меркаптанам и имеющие плотность не более 1050 кг/м³ для обеспечения возможности выделения абсорбента от водно-щелочного раствора комплексоната железа (с плотностью не менее 1080 кг/м³) простым гравитационным отстаиванием. При этом целесообразность использования в качестве органического абсорбента, не смешивающегося с водой, именно вышеуказанных органических растворителей обусловлена их доступностью и сравнительно низкой стоимостью (производятся в промышленном масштабе), а также сравнительно высокой селективностью и поглотительной способностью по отношению к сероводороду и меркаптанам. Причем наиболее целесообразно использование их в смеси с высококипящим водонерастворимым

органическим амином, т.к. в данном случае, как уже указывалось выше, он служит одновременно катализатором реакции (2) окисления поглощенных меркаптанов с растворенной в абсорбенте элементарной серой и ингибитором сероводородной коррозии, а также активным компонентом абсорбента, обладающим поглотительной способностью по отношению к сероводороду и меркаптанам. При этом предлагаемая концентрация водонерастворимого органического амина в органическом абсорбенте (0,01-50,0%) является оптимальной, т.к. при его концентрации менее 0,01% значительно снижается скорость каталитической реакции (2) и увеличивается скорость коррозии газоочистного оборудования, а увеличение его концентрации более 50% приводит к удорожанию применяемого органического абсорбента (цена водонерастворимых аминов выше, чем применяемых органических растворителей) и поэтому экономически нецелесообразно. Целесообразность использования в качестве водонерастворимого органического амина именно вышеперечисленных аминов обусловлена их доступностью и сравнительно низкой стоимостью (производятся в промышленном масштабе), а также сравнительно высокими растворимостью в используемых органических абсорбентах, каталитической активностью в реакции (2) и эффективностью ингибирования сероводородной коррозии оборудования. Причем наиболее целесообразно использование для этих целей смеси диалкиламинопропионитрилов C₇-C₉, которая обладает высокой каталитической активностью в реакции (2), является высокоэффективным ингибитором сероводородной коррозии оборудования (авт. свид. СССР 1153960, 1341807, 1699547 и др.) и производится отечественной промышленностью (под названием ингибитор "ИФХАНГАЗ" по ТУ 38.40800-78) для применения в газовой и нефтяной промышленности в качестве ингибитора сероводородной коррозии. Следует указать, что в предложенном способе могут быть использованы и другие известные водонерастворимые высококипящие органические амины, обладающие достаточно хорошей растворимостью в используемом органическом абсорбенте.

Следует отметить, что при проведении процесса предложенным способом происходит частичная очистка природного газа одновременно и от содержащегося диоксида углерода. Это связано с тем, что при регенерации насыщенного органического абсорбента, содержащего одновременно сероводород и диоксид углерода, происходит также частичная экстракция содержащегося диоксида углерода применяемым водно-щелочным раствором комплексоната железа, т.к. в отличие от легких углеводородов, диоксид углерода обладает хорошей растворимостью в воде и водно-щелочном растворе комплексоната железа. Затем при последующей окислительной регенерации отработанного раствора комплексоната железа растворенный диоксид углерода отдывается из регенерируемого раствора воздухом регенерации, особенно в случае проведения

регенерации отработанного раствора комплексоната железа при атмосферном давлении, повышенной температуре (30-40 °C) и большом избытке воздуха регенерации. Это подтверждается тем фактом, что при обработке органического абсорбента, насыщенного только диоксидом углерода, величина показателя pH водно-щелочного раствора комплексоната железа снижается с 9 до ~8, а затем при последующей продувке его воздухом в вышеуказанных условиях регенерации pH раствора снова увеличивается практически до прежнего значения за счет отдува растворенной уголекислоты воздухом регенерации.

Предложенный способ апробирован в лабораторных условиях и иллюстрируется нижеследующими конкретными, но не ограничивающими его примерами.

Пример 1. Полученный после абсорбционной очистки метана от сероводорода насыщенный органический абсорбент - стабильный газоконденсат в смеси с 0,1 мас.% диалкиламинопропионитрилом

C₇-C₉ (ингибитор "ИФХАНГАЗ" по ТУ 38.40800-78), содержащий 0,95 мас. % сероводорода, подвергают регенерации обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа. В делительную воронку вместимостью 250 мл помещают 50 мл (38 г) насыщенного органического абсорбента, содержащего 0,95 мас.% сероводорода (0,0106 моль), затем добавляют 50 мл водно-щелочного раствора с величиной показателя pH 9,6 и концентрацией комплексоната железа 8 г/л в расчете на ион железа (0,00714 моль). При этом в качестве щелочного агента водно-щелочного раствора комплексоната железа используют тринатрийфосфат (по ГОСТ 201-76) в количестве 60 г/л, триэтанолламин (по ТУ 6-02-916-85) в количестве 25 г/л и карбонат натрия (сода кальцинированная по ГОСТ 5100-85) в количестве 15 г/л. Молярное соотношение комплексонат трехвалентного железа:сероводород в реакционной смеси равно 0,67:1.

Следует указать, что в предложенном способе раствор комплексоната железа готовят путем растворения исходных его компонентов - динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б по ТУ 113-04-260-87) и соли железа (железного купороса по ГОСТ 6981-75), взятых в молярном соотношении трилон Б: железный купорос 1,25:1, в дистиллированной воде (что связано с отсутствием в нашей стране промышленного производства готового твердого комплексоната железа). При этом некоторый избыток (15-30%-ный от стехиометрически необходимого) трилона Б берут для обеспечения полного (100%-ного) комплексования содержащихся в растворе ионов железа и исключения осаждения гидроксидов и сульфидов железа при последующих приготовлении и использовании водно-щелочного раствора комплексоната железа с pH 7,1-10,0. Затем добавлением в приготовленный водный раствор комплексоната железа щелочного агента, в частности фосфата и/или карбоната щелочного металла, и/или водорастворимого органического амина (до заданной величины

pH раствора), получают используемый в предложенном способе водно-щелочной раствор комплексоната железа с величиной pH 7,1-10,0, который при приготовлении или же перед использованием в качестве экстракционного раствора предварительно продувают воздухом для окисления комплексоната двухвалентного железа в комплексонат трехвалентного железа (только при применении для его приготовления соли двухвалентного железа). Кроме того, при использовании водно-щелочного раствора комплексоната железа для регенерации насыщенного органического абсорбента, склонного к образованию стойкой эмульсии, в приготовленный таким образом водно-щелочной раствор комплексоната трехвалентного железа дополнительно вводят известный водорастворимый деэмульгатор, например деэмульгатор типа "Дироксамин" или "Дисольван" в количестве 0,05-5 г/л, что обеспечивает быстрое и четкое отделение (разделение) регенерированного органического абсорбента от отработанного водно-щелочного раствора в обычном отстойнике.

Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 3-х мин и оставляют на 10 мин на отстаивание. Затем нижний слой - отработанный водно-щелочной раствор комплексоната железа сливают в термостатированную стеклянную колонну диаметром 40 мм и высотой 400 мм, снабженную нижним распределителем (барботером) воздуха, и отработанный раствор регенерируют продувкой воздухом при температуре около 40°C. По окончании регенерации образующуюся в регенераторе мелкодисперсную элементарную серу отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, присоединенной к водоструйному насосу, и отфильтрованный от элементарной серы регенерированный водно-щелочной раствор комплексоната трехвалентного железа (фильтрат) возвращают на стадию регенерации насыщенного органического абсорбента. Верхний слой - отрегенированный органический абсорбент анализируют на остаточное содержание сероводорода и на содержание растворенной элементарной серы методом потенциометрического титрования (по ГОСТ 17323-71) и возвращают на стадию абсорбционной очистки метана от сероводорода. При этом степень регенерации насыщенного органического абсорбента от сероводорода составляет 100% и растворенная в отрегенированном абсорбенте элементарная сера количественно не определяется (в следовых количествах), и, следовательно, исключается возможность отложения элементарной серы в абсорбционном аппарате на стадии очистки природного газа от сероводорода.

Пример 2. Регенерацию насыщенного органического абсорбента, содержащего 0,95 мас.% сероводорода, проводят аналогично и в условиях примера 1 с использованием отрегенированного водно-щелочного раствора комплексоната трехвалентного железа (фильтрата от первого опыта). Степень регенерации органического абсорбента от сероводорода составляет 100% и присутствие растворенной элементарной серы в отрегенированном органическом

абсорбенте не обнаруживается, и, следовательно, исключается возможность сероотложения в абсорбционном аппарате.

Пример 3. Полученный после абсорбционной очистки метана от сероводорода и этилмеркаптана органический абсорбент - бутилбензолную фракцию (по ТУ 38.10297-76) в смеси с 5,0% триалкиламинами C₇-C₉ (по ТУ 6-02-740-79), содержащую 1,03 мас.% сероводорода и 0,12 мас.% этилмеркаптана, регенерируют аналогично примеру 1 с использованием водно-щелочного раствора комплексоната трехвалентного железа с величиной показателя pH 9 и концентрацией комплексоната 10 г/л в расчете на железо. При этом в качестве щелочного агента раствора комплексоната железа используют тринатрийфосфат (50 г/л), N-метилдиэтаноламин (30 г/л) и карбонат натрия (сода кальцинированная). Молярное соотношение комплексонат трехвалентного железа:сера сероводородная и меркаптановая равно 2:1 и время перемешивания реакционной смеси - 30 мин. Степень регенерации органического абсорбента от сероводорода составляет 100%, от этилмеркаптана - 69% и присутствие растворенной элементарной серы в органическом абсорбенте не обнаруживается, и, следовательно, исключается возможность сероотложения в абсорбционном аппарате.

Пример 4. Регенерацию насыщенного органического абсорбента, содержащего 1,03% сероводорода и 0,12 мас.% этилмеркаптана проводят аналогично и в условиях примера 3 с использованием абсорбента и водно-щелочного раствора комплексоната железа от третьего опыта. Степень регенерации органического абсорбента от сероводорода составляет 100%, от этилмеркаптана - 68,5% и присутствие растворенной элементарной серы в органическом абсорбенте не обнаруживается, и, следовательно, исключается возможность сероотложения в абсорбционном аппарате. В качестве контрольной проверки отсутствия сероотложений проводят охлаждение отрегенированного органического абсорбента от второго и третьего опытов до 0 °С и выдерживают их при этой температуре в течение 1 ч. При этом выпадение из абсорбентов осадка (кристаллов) элементарной серы не обнаруживается, т.е. при проведении процесса предложенным способом сероотложения в абсорбционном аппарате не наблюдается.

Сравнительный эксперимент показал, что при очистке газа известным способом-прототипом степень регенерации насыщенного органического абсорбента от сероводорода составляет 99% и отрегенированный абсорбент содержит растворенную элементарную серу, которая выпадет в виде осадка (кристаллов) при охлаждении и выдержке абсорбента при 0°С, т.е. при проведении процесса известным способом наблюдается сероотложение в абсорбционном аппарате.

Приведенные в примерах 1-4 экспериментальные данные показывают, что проведение процесса предложенным способом позволяет практически полностью исключить (или существенно уменьшить) сероотложения в абсорбционном аппарате

при сохранении степени регенерации органического абсорбента и, следовательно, степени очистки природного газа от сероводорода на высоком уровне. Кроме того, проведение процесса предложенным способом в сравнении с известным позволяет значительно уменьшить потери природного газа за счет исключения отдува растворенных в органическом абсорбенте легких углеводородов воздухом регенерации. Приведенные в примерах 3 и 4 экспериментальные данные показывают также, что проведение процесса предложенным способом обеспечивает регенерацию органического абсорбента одновременно от этилмеркаптана и, следовательно, очистку природного газа от меркаптанов. Кроме того, при проведении процесса предложенным способом отпадает необходимость в применении дефицитного и дорогостоящего катализатора окисления - тетралкилфталоцианина кобальта.

Вышеуказанные преимущества предложенного способа позволяют повысить эффективность процесса сероочистки природного газа в целом по сравнению с известным.

Формула изобретения:

1. Способ очистки природного газа от сероводорода путем противоточного контактирования его с жидким органическим абсорбентом, не смешивающимся с водой, при повышенном давлении с последующей регенерацией насыщенного абсорбента и возвратом его на стадию очистки газа, отличающийся тем, что регенерацию насыщенного абсорбента проводят обработкой его водно-щелочным раствором комплексоната трехвалентного железа с последующим выделением регенерированного абсорбента отстаиванием и регенерацией отработанного раствора комплексоната железа продувкой воздухом, отделением образующейся элементарной серы и возвратом регенерированного раствора комплексоната железа на стадию регенерации насыщенного абсорбента.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку насыщенного абсорбента водно-щелочным раствором комплексоната железа ведут в молярном соотношении комплексонат железа: сероводород, равном (0,5-2): 1, при давлении, приблизительно равном давлению на стадии очистки газа.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку насыщенного абсорбента, содержащего одновременно сероводород и меркаптаны, водно-щелочным раствором комплексоната железа ведут в молярном соотношении комплексонат железа: сера сероводородная и меркаптановая, равном (0,5: 2): 1, при давлении, приблизительно равном давлению на стадии очистки газа.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что используют водно-щелочной раствор комплексоната железа с pH 7,1-10 и концентрацией комплексоната железа 4-20 г/л в расчете на железо.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что в качестве щелочного агента водно-щелочного раствора комплексоната железа используют фосфат и/или карбонат щелочного металла и/или водорастворимый органический амин.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что в качестве фосфата щелочного металла используют фосфат, полифосфат натрия или калия, а в качестве водорастворимого органического амина - моно-, ди-, триэтаноламин, N-метилдиэтаноламин, N, N-диметилэтаноламин или их смеси.

7. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что в качестве комплексоната железа используют хелатный комплекс железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой или с ее динатриевой солью.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве органического абсорбента, не

смешивающегося с водой, используют ароматические углеводороды C_8-C_{10} , высококипящие нефтяные фракции, стабильный газоконденсат или его высококипящую фракцию, высококипящие нефтяные сульфоксиды, трибутилфосфат или их смеси с водонерастворимым органическим амином.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что в качестве водонерастворимого органического амина используют триалкиламины C_4-C_9 , диметилалкиламины $C_{10}-C_{20}$, диалкиламинопропионитрилы C_7-C_9 , первичные алкиламины $C_{17}-C_{20}$ или их смеси в количестве 0,01-50,0 мас. %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60