



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01D 47/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018115418, 24.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.04.2018

Дата регистрации:
28.05.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.04.2018

(45) Опубликовано: 28.05.2019 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

420139, г. Казань, а/я 88, Ахмадуллину Ренату
Маратовичу

(72) Автор(ы):

Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Хамидуллина Лейсан Шамилевна (RU),
Хакимова Гузалия Азатовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: БЕРЛИН М. А.

**КВАЛИФИЦИРОВАННАЯ
ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
НЕФТЯНЫХ И ПРИРОДНЫХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ / М. А.
БЕРЛИН, В. Г. ГОРЕЧЕНКОВ, В. П.
КАПРАЛОВ. - КРАСНОДАР:
СОВЕТСКАЯ КУБАНЬ, 2012. 516 с. RU
2385759 C2, 10.04.2010. RU 2603635 C1,
27.11.2016. RU 2529500 C2, 27.09.2014. RU
2120823 C1, 27.10.1998. RU 2316384 C2,
10.02.2008. US 7785399 B2, (см. прод.)**

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АЛКАНОЛАМИНОВ ПРИ ОЧИСТКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для нефтяной, газовой и химической промышленности, относится к регенерации водных растворов алканоламинов при очистке углеводородных газов от сероводорода. Способ регенерации водных растворов алканоламинов (моноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и др.) при очистке углеводородных газов от сероводорода включает жидкофазное окисление поглощенного алканолaminaми сероводорода в присутствии углеводородного растворителя. В качестве растворителя используется бензиновая, или керосиновая, или дизельная фракция. В качестве

катализатора используют гетерогенный катализатор окисления сернистых соединений на полипропиленовом носителе КСМ-Х, в состав которого входит дихлорфталоцианин кобальта и оксиды металлов переменной валентности. Сероводород в процессе окислительной регенерации алканоламинов превращается в элементарную серу. Изобретение обеспечивает возможность проведения регенерации водных растворов сероводородсодержащих алканоламинов при более низких температурах с образованием безвредной элементарной серы. 1 табл., 12 пр.

(56) (продолжение):
31.08.2010. WO 2000030738 A1, 02.06.2000.

R U 2 6 8 9 5 7 2 C 1

R U 2 6 8 9 5 7 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B01D 47/00 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018115418, 24.04.2018**

(24) Effective date for property rights:
24.04.2018

Registration date:
28.05.2019

Priority:

(22) Date of filing: **24.04.2018**

(45) Date of publication: **28.05.2019** Bull. № 16

Mail address:

**420139, g. Kazan, a/ya 88, Akhmadullinu Renatu
Maratovichu**

(72) Inventor(s):

**Akhmadullin Renat Maratovich (RU),
Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),
Khamidullina Lejsan Shamilevna (RU),
Khakimova Guzaliya Azatovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),
Akhmadullin Renat Maratovich (RU)**

(54) **METHOD OF REGENERATING ALKANOLAMINES WHEN PURIFYING HYDROCARBON GASES FROM HYDROGEN SULPHIDE**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention is intended for oil, gas and chemical industry, relates to regeneration of water solutions of alkanolamines at cleaning of hydrocarbon gases from hydrogen sulphide. Method of regenerating aqueous solutions of alkanolamines (monoethanolamine, diethanol amine, methyldiethanolamine, etc.) in cleaning hydrocarbon gases from hydrogen sulphide involves liquid-phase oxidation of hydrogen sulphide absorbed by alkanolamines in the presence of a hydrocarbon solvent. Solvent used is a gasoline, or kerosene, or diesel fraction. Catalyst used is a

heterogeneous catalyst for oxidation sulfur compounds on a polypropylene carrier KSM-X, which includes cobalt dichlorophthalocyanine and variable-valence metal oxides. Hydrogen sulphide during oxidative regeneration of alkanolamines is converted to elemental sulfur.

EFFECT: invention enables regeneration of aqueous solutions of hydrogen sulphide-containing alkanolamines at lower temperatures with formation of harmless elemental sulfur.

1 cl, 1 tbl, 12 ex

RU 2 689 572 C1

RU 2 689 572 C1

Изобретение предназначено для нефтяной, газовой и химической промышленности, относится к регенерации водных растворов алканоломинов (моноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и др.) при очистке углеводородных газов от сероводорода.

5 Известны способы удаления сероводорода из углеводородных газов на установках аминной очистки с последующей утилизацией кислого газа, получаемого при термической (110-130°C) регенерации водного раствора алканоломина, на установке Клауса с получением элементной «газовой» серы [1]. Для превращения сероводорода в элементную серу по этой технологии требуется строительство отдельной установки
10 Клауса, использование которой экономически оправдано только при получении не менее 5 тонн элементной серы в сутки. Это обусловлено высокими капитальными затратами на строительство такого комплекса газоочистки и высокими энергетическими затратами на утилизацию кислого газа на установке Клауса.

Наиболее близким по технической сущности к настоящему изобретению является
15 применение для очистки газов от сероводорода абсорбента, включающего водный раствор органического амина с последующей его термической регенерацией при 110-130°C [2]. Согласно данному способу аминовый раствор рекомендуется регенерировать при следующих параметрах: давление 0,06-0,09 МПа, температура регенерации раствора 116-122°C.

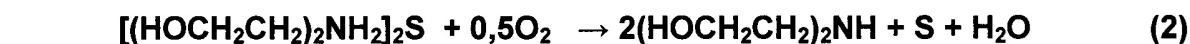
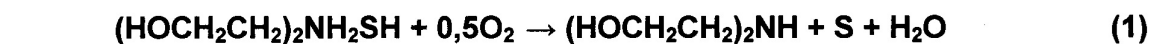
20 К недостаткам вышеуказанного способа относятся высокая температура регенерации алканоломинов и выделение при регенерации токсичного сероводорода, требующего дальнейшей утилизации одним из известных способов.

Целью настоящего изобретения является снижение температуры регенерации сероводородсодержащих алканоломинов и получение при этом безвредной элементной
25 серы.

Поставленная цель в настоящем изобретении достигается регенерацией насыщенных сероводородом алканоломинов прямым жидкофазным окислением поглощенного аминами сероводорода кислородом или воздухом в элементную серу с выделением
30 свободного алканоломина, проводимым в присутствии гетерогенного катализатора и углеводородного растворителя, позволяющим осуществлять регенерацию алканоломинов при пониженных температурах без выделения токсичных сероводородсодержащих кислых газов, требующих дальнейшей утилизации.

Поставленная задача решается следующим образом.

Предлагается способ, заключающийся в регенерации насыщенных сероводородом
35 водных растворов алканоломинов (моноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и др.) при 40-80°C в присутствии воздуха или кислорода, углеводородного растворителя, в качестве которого используется бензиновая или керосиновая или дизельная фракции и гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений на полипропиленовом носителе [3], в состав которого входит дихлорфталоцианин кобальта
40 и оксиды металлов переменной валентности (далее по тексту катализатор КСМ-Х). В указанных условиях протекает жидкофазная окислительная регенерация сульфида и гидросульфида алканоломина с образованием элементной серы и выделением свободного алканоломина по реакциям (1-2):



Сероводород по предлагаемому изобретению превращается при регенерации водных растворов алканоломинов в элементную серу, которая отделяется в последующем от

алканоламина и углеводородного растворителя фильтрованием. При этом исключаются проблемы образования и утилизации токсичных сероводородсодержащих кислых газов, выделяющихся при термической регенерации аминов.

Углеводородный растворитель предотвращает дезактивацию гетерогенного катализатора, исключая осаждение элементарной серы на его поверхности, и ускоряет реакцию окисления сульфидной серы за счет более высокого коэффициента растворимости кислорода в углеводородах в сравнении с водной средой [4], выполняя роль депонирующей кислород среды, а катализатор повышает эффективность окисления поглощенного аминами сероводорода при пониженных температурах.

Техническим результатом от использования изобретения является возможность проведения регенерации водных растворов сероводородсодержащих алканоламинов при более низких температурах с образованием безвредной элементарной серы. При этом исключается необходимость строительства специальной установки окисления сероводорода для получения элементарной серы дорогостоящими способами.

Применение предлагаемого способа регенерации насыщенных сероводородом алканоламинов позволит решить актуальную задачу регенеративной очистки попутных нефтяных газов от сероводорода в промышленных условиях добычи нефти.

Сущность предлагаемого изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Определенный объем 35%-ого водного раствора метилдиэтанолamina, насыщенного сероводородом, помещают в обогреваемый стеклянный реактор периодического действия объемом 100 мл и нагревают до заданной температуры. Затем в реактор наливают керосиновую фракцию, помещают гетерогенный катализатор КСМ-Х и интенсивно перемешивают смесь на магнитной мешалке с подачей в реакционную смесь газообразного кислорода. О глубине регенерации водных растворов алканоламинов судят по изменению остаточного содержания окисляемого сероводорода во времени потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985-90 и времени начала выпадения в осадок элементарной серы. Условия проведения экспериментов: масса гетерогенного катализатора КСМ-Х 6 г, объем 30%-ого водного раствора диэтанолamina, насыщенного сероводородом, - 70 мл, объем керосиновой фракции - 30 мл, температура опыта 50°C, расход кислорода 300 ч⁻¹.

Результаты испытаний регенерации алканоламинов приведены в табл. 1.

Пример 2. По примеру 1 с заменой 35%-ого водного раствора метилдиэтанолamina на 30%-ый водный раствор диэтанолamina.

Пример 3. По примеру 1 с заменой 35%-ого водного раствора метилдиэтанолamina на 15%-ый водный раствор моноэтанолamina.

Пример 4. По примеру 1 с заменой керосиновой фракции на бензиновую фракцию.

Пример 5. По примеру 1 с заменой керосиновой фракции на дизельную фракцию.

Пример 6. По примеру 1 с изменением температуры реакции с 50°C на 30°C.

Пример 7. По примеру 1 с изменением температуры реакции с 50°C на 80°C.

Пример 8. По примеру 1 с проведением реакции в атмосфере воздуха, а не в атмосфере кислорода.

Пример 9. По примеру 1 без катализатора КСМ-Х.

Пример 10. По примеру 9 без углеводородного растворителя.

Пример 11. По примеру 1 с заменой кислорода на воздух.

Пример 12. По примеру 1 без углеводородного растворителя.

Источники информации:

1. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. 4.1. М.: ООО Недра-Бизнесцентр. 2002. 517 С.

2. Квалифицированная первичная переработка нефтяных и природных углеводородных газов / М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, В.П. Капралов. - Краснодар: Советская Кубань, 2012. - 520 с.

3. Патент RU 2529500, опубликован 05.08.2014 г. // Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян СИ.

4. Шайпак А.А. Гидравлика и гидропневмопривод: Учебное пособие. 4.1. Основы механики жидкости и газа. М.: МГИУ, 2003. С. 14.

Таблица 1.

№ опыта	Алконоламин	Катализатор	Углеводородный растворитель	T, °C	Исходная концентрация сероводорода, % масс	Время начала выпадения элементной серы, мин	Время полного окисления сероводорода в водном растворе алконоламина, мин.
1.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	50	4,2	42	57
2.	30%-ый водный раствор диэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	50	2,9	30	43
3.	15%-ый водный раствор моноэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	50	6,0	44	56
4.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	бензиновая фракция	50	4,2	41	58
5.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	керосиновая фракция	50	4,2	44	57
6.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	30	4,3	113	152
7.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	80	4,2	25	30
8.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	50	4,2	78	96
9.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	без катализатора	дизельная фракция	50	6,5	135	150
10.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	без катализатора	без углеводородного растворителя	50	5,2	235	260
11.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	дизельная фракция	50	3,6	145	175
12.	35%-ый водный раствор метилдиэтанолamina	КСМ-Х	без углеводородного растворителя	50	3,3	72	98

(57) Формула изобретения

Способ жидкофазной окислительно-каталитической регенерации водных растворов алконоламинов, насыщенных сероводородом, с образованием элементной серы и выделением свободного алконоламина, отличающийся тем, что их регенерацию осуществляют окислением воздухом или кислородом при температуре 30-80°C в присутствии углеводородных растворителей, в качестве которых применяют бензиновую, или керосиновую, или дизельную фракцию, с использованием в качестве катализатора гетерогенного катализатора окисления сернистых соединений КСМ-Х.