



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012115030/04, 16.04.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **16.04.2012**(45) Опубликовано: **10.07.2013** Бюл. № 19(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US5993608 A, 30.11.1999. US 2892775 A1, 30.06.1959. WO 1999021821 A1, 06.05.1999. SU 1685921 A1, 23.10.1991.**

Адрес для переписки:

**115583, Москва, а/я 130, ООО "Газпром
ВНИИГАЗ", отдел интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Набоков Сергей Владимирович (RU),
Шкляр Роман Лазаревич (RU),
Петкина Наталья Петровна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Общество с ограниченной
ответственностью "Научно-
исследовательский институт природных
газов и газовых технологий - Газпром
ВНИИГАЗ" (RU)****(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ РАСТВОРА ДИЭТАНОЛАМИНА ОТ ПРИМЕСЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому способу очистки раствора диэтанолamina от примесей, включающему нагрев загрязненного водного раствора диэтанолamina, содержащего продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли, с последующим фракционированием полученной парожидкостной смеси. При этом указанную парожидкостную смесь фракционируют в ректификационной колонне при давлении 100-110 кПа и температуре куба 170-180°C с подачей в кубовую часть инертного газа,

отгоняя воду, далее полученный кубовый остаток фракционируют в вакуумной ректификационной колонне при давлении 1-3 кПа и температуре куба 180-185°C с подачей в кубовую часть углеводородов C₉-C₁₃, получая дистиллят - очищенный диэтанолamin и кубовый остаток, содержащий продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли. Способ позволяет повысить степень извлечения диэтанолamina из загрязненного водного раствора и уменьшить его потери при очистке. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 табл.

RU
2 487 113
C1

RU
2 487 113
C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 487 113** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C07C 213/10 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012115030/04, 16.04.2012**

(24) Effective date for property rights:
16.04.2012

Priority:

(22) Date of filing: **16.04.2012**

(45) Date of publication: **10.07.2013 Bull. 19**

Mail address:

**115583, Moskva, a/ja 130, OOO "Gazprom
VNIIGAZ", otdel intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Nabokov Sergej Vladimirovich (RU),
Shkljar Roman Lazarevich (RU),
Petkina Natal'ja Petrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Nauchno-issledovatel'skij institut prirodnykh
gazov i gazovykh tekhnologij - Gazprom
VNIIGAZ" (RU)**

(54) **METHOD OF CLEANING DIETHANOLAMINE SOLUTION FROM IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of cleaning diethanolamine solution from impurities involves heating a contaminated aqueous solution of diethanolamine which contains diethanolamine decomposition products and thermally stable salts, followed by fractionation of the obtained vapour-liquid mixture. Said vapour-liquid mixture is fractionated in a fractionation column at pressure of 100-110 kPa and bottom temperature of 170-180°C while feeding inert gas into the bottom part, distilling water; the obtained still residue is

fractionated in a vacuum fractionation column at pressure of 1-3 kPa and bottom temperature of 180-185°C while feeding C₉-C₁₃ hydrocarbons into the bottom part and obtaining a distillate - purified diethanolamine and a still residue which contains diethanolamine decomposition products and thermally stable salts.

EFFECT: method increases the degree of extraction of diethanolamine from a contaminated aqueous solution and reduces loss thereof during purification.

2 cl, 1 dwg, 3 tbl

RU 2 487 113 C1

RU 2 487 113 C1

Изобретение относится к области очистки газов и может быть использовано в газовой или нефтеперерабатывающей промышленности для очистки абсорбентов от примесей.

Одним из наиболее широко применяющихся абсорбентов для поглощения кислых газов (H_2S и CO_2) из различных газовых потоков является водный раствор диэтанолamina (ДЭА). В промышленных условиях при очистке газов, содержащих до 40% об. кислых газов, ДЭА подвергается существенной термохимической деструкции амина, скорость которой возрастает с увеличением насыщения амина кислыми газами (до 0,8 моль/моль и выше) и повышенной температуры насыщенного абсорбента (до 90-100°C). В этих условиях концентрация продуктов деструкции ДЭА (ПДД) может составлять до 50% от массы исходного ДЭА в растворе. Основными продуктами превращения ДЭА в результате необратимого взаимодействия с CO_2 являются оксазолидоны, производные этилендиамина и пиперазина. В наибольшем количестве присутствует диэтанолпиперазин (ДЭП), который является конечным продуктом термохимического превращения ДЭА. В значительно меньших количествах присутствуют производные имидазолидона и аминоэтиловых эфиров. Кроме ПДД в растворах абсорбентов могут накапливаться термостабильные соли (ТСС), которые представляют собой нелетучие продукты взаимодействия органических кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, тиосерной) со щелочами, в частности с ДЭА.

Наличие в растворе ПДД и ТСС повышает вязкость раствора, способствует его вспениванию, т.е. приводит к снижению производительности и увеличению энергетических затрат. Для нормальной эксплуатации установки очистки газа необходимо осуществлять очистку раствора от ПДД и ТСС.

Известен процесс одностадийной рекуперации ДЭА из загрязненного абсорбента очистки газа от кислых компонентов (US №2892775, C10G 21/28, опубл. 30.06.1959). В данном способе загрязненный амин предварительно смешивают с раствором щелочи для разложения ТСС и подают в дистилляционную колонну, в куб которой подводится тепло, а в верхнюю часть - охлаждающая вода. Водяные пары поднимаются вверх, контактируя на насадке с раствором амина, а не сконденсировавшиеся пары воды отводят с верха колонны. Пары амина выводят с нижней части колонны и конденсируют их путем охлаждения, а из кубовой части отводят расплав нелетучих солей. Необходимая температура в кубовой части 205-245°C поддерживается циркуляцией теплоносителя в трубчатом подогревателе.

Недостатками способа являются существенные потери ДЭА, обусловленные термическим разложением из-за достаточно высокой температуры процесса, а также повышенные энергетические затраты за счет использования для отгонки амина из раствора водяного пара.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ очистки водного раствора технологической жидкости при пониженном давлении (около 400 мм рт.ст.), содержащей амин (гликоль) и термостабильные соли, включающий нагрев технологической жидкости, однократное испарение (дистилляцию) воды и амина на первой стадии и последующее фракционирование газожидкостной смеси в колонне с конденсатором на второй стадии (US №5993608, B01D 53/14, опубл. 30.11.1999). В данном способе на второй стадии с верха ректификационной колонны выводят воду, частично используя ее в качестве флегмового орошения, а из кубовой части колонны - очищенную технологическую жидкость.

Недостатком данного способа является низкая степень очистки раствора от

примесей, особенно от примесей, которые имеют близкую к ДЭА температуру кипения (летучесть) и выводятся вместе с рекуперированным амином, а также повышенные потери из-за невысокой степени извлечения амина из загрязненного раствора.

5 Техническим результатом, на достижение которого направлено предлагаемое изобретение, является повышение степени извлечения ДЭА из загрязненного водного раствора и уменьшение его потерь при очистке.

10 Технический результат достигается за счет того, что в способе очистки раствора диэтанолamina от примесей, включающем нагрев загрязненного водного раствора диэтанолamina, содержащего продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли, с последующим фракционированием полученной парожидкостной смеси, указанную парожидкостную смесь фракционируют в
15 ректификационной колонне при давлении 100-110 кПа и температуре куба 170-180°C с подачей в кубовую часть инертного газа, отгоняя воду, далее полученный кубовый остаток фракционируют в вакуумной ректификационной колонне при давлении 1-3 кПа и температуре куба 180-185°C с подачей в кубовую часть углеводородов C₉-C₁₃, получая дистиллят - очищенный диэтанолamin и кубовый остаток, содержащий
20 продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли.

В качестве инертного газа в кубовую часть ректификационной колонны может быть подан азот, а в качестве углеводородов C₉-C₁₃ в кубовую часть вакуумной ректификационной колонны может быть подана смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах 155-210°C.

25 Сущность изобретения поясняется чертежом, на котором представлена схема очистки раствора ДЭА от примесей. Схема состоит из ректификационной колонны 1, вакуумной ректификационной колонны 2, холодильников 3 и 5, сепаратора 4, вакуумного трехфазного сепаратора 6, барометрических сборников 7 и 8, паровых подогревателей 9-12, рекуперативного теплообменника 13.

30 Способ реализуется следующим образом.

Загрязненный раствор ДЭА предварительно подогревают потоком кубового остатка из вакуумной ректификационной колонны 2 до 60-70°C в теплообменнике 13 и подают в верхнюю часть ректификационной колонны 1. На первой стадии разделения
35 при контакте паровой и жидкой фаз на контактных элементах колонны происходит разделение воды и остатка, содержащего ДЭА, ПДД и ТСС. Не сконденсировавшиеся в холодильнике 3 пары углеводородов, ПДД, кислых газов (H₂S и CO₂) и азота из сепаратора 4 направляют на утилизацию. Сконденсированную воду из сепаратора 4
40 направляют на приготовление абсорбента путем смешения с перегнанным ДЭА, полученным на второй стадии.

Жидкий остаток ректификационной колонны 1 направляют на вторую стадию разделения в вакуумную ректификационную колонну 2, в которой осуществляют разделение ДЭА от ПДД и ТСС. С верхней части колонны 2 производят отбор паров
45 ДЭА с их последующей конденсацией в холодильнике 5. В кубовую часть вакуумной ректификационной колонны 2 подают пары углеводородов C₉-C₁₃.

Сконденсированный ДЭА из вакуумного трехфазного сепаратора 6 поступает через гидрозатвор в барометрический сборник 7, а сконденсированные углеводороды C₉-
50 C₁₃ в барометрический сборник 8. Часть ДЭА из барометрического сборника 7 используют в качестве рефлюксного орошения, подаваемого наверх колонны 2. Кубовый остаток - ПДД и ТСС выводят под контролем уровня из кубовой части колонны 2 и через рекуперативный теплообменник 13 направляют на утилизацию.

Для ограничения содержания воды в кубовой части колонны 1 в нижнюю часть колонны 1 подают предварительно подогретый в паровом подогревателе 11 отдувочный инертный газ (азот) с температурой 180°C. С целью уменьшения потерь ДЭА с кубовым остатком в кубовую часть вакуумной ректификационной колонны 2 подают фракцию углеводородов C₉-C₁₃, предварительно подогретой в подогревателе 11 до температуры 180°C.

Пример реализации предлагаемого способа

Загрязненный раствор ДЭА, содержащий, % масс: 24,83 ДЭА; 14,82 ПДД; 1,0 ТСС; 58,82 H₂O; 0,01 H₂S; 0,05 CO₂ - в количестве 2000 кг/ч с температурой 45°C подают насосом в рекуперативный теплообменник 13 и нагревают потоком кубового остатка из колонны 2 до 75°C. На первой стадии разделения нагретый загрязненный раствор ДЭА подают в верхнюю часть колонны 1, в которой при давлении 105 кПа происходит разделение воды и амина, содержащего ПДД и ТСС. В куб колонны 1 подают подогретый до 180°C азот в количестве 9,5 кг/ч. Пары с верха колонны 1 охлаждают и конденсируют в водяном холодильнике-дефлегматоре 3 до 50-55°C, далее газовую фазу отделяют от сконденсированной воды в сепараторе 4. Сконденсированную воду отводят из сепаратора 4 в количестве 1172,10 кг/ч и направляют на смешение с очищенным ДЭА для приготовления абсорбента для очистки газа, а несконденсированную газовую фазу в количестве 11,49 кг/ч, содержащую, % масс: 1,48 H₂S, 8,18 CO₂, 82,68 N₂ и 7,66 воды направляют на утилизацию (в печь дожигания).

Кубовую жидкость колонны 1, содержащую, % масс: 60,03 ДЭА, 36,06 ПДД, 2,42 ТСС и остатки воды, не отогнанной с первой стадии в количестве 825,91 кг/ч, под контролем уровня направляют в вакуумную ректификационную колонну 2, в которой при остаточном давлении 1,5 кПа и температуре куба 180°C осуществляют отделение ДЭА от ПДД и ТСС. Температуру верха колонны 150-160°C поддерживают подачей рефлюксного орошения в количестве 400-550 кг/ч.

В кубовую часть колонны подают предварительно нагретую до 185°C смесь парафиновых углеводородов (% масс: 40 C₁₀, 35 C₁₁, 25 C₁₂) в количестве 230 кг/ч.

С верхней части вакуумной ректификационной колонны 2 после конденсации паров и разделения двух жидких фаз отводят 499,65 кг/ч жидкого ДЭА, содержащего около 3% примесей (ДЭП, ТСС, H₂O) и смеси углеводородов в количестве 223,78 кг/ч. Несконденсированная паровая фаза, включая 9,6 кг/ч паров воды, 0,3 кг/ч ДЭА и 1,49 кг/ч углеводородов C₉-C₁₃ поступает в вакуумный насос и далее на утилизацию. Из кубовой части вакуумной ректификационной колонны 2 под контролем уровня отбирается 321,99 кг/ч остатка перегонки, содержащего, % масс: 90,08 ПДД, 4,10 ДЭА и 4,35 ТСС и 1,47 смеси углеводородов. Потери углеводородов с кубовым остатком восполняются подпиткой в линию их циркуляции.

Необходимая температура кубовой части колонн 1 и 2 обеспечивается циркуляцией кубовой жидкости через паровые подогреватели 10 и 12, в которые подается водяной пар среднего давления. Подогрев смеси углеводородов и инертного газа обеспечивается паровыми подогревателями 9 и 11 соответственно.

Данные материального баланса, проведенной экспериментальной проверки предлагаемого способа с производительностью 2 т/ч по исходному загрязненному раствору ДЭА, показаны в таблицах 1 и 2. В таблице 1 показан материальный баланс при реализации первой стадии фракционирования загрязненного раствора ДЭА, в таблице 2 - материальный баланс при реализации второй стадии фракционирования ДЭА, в таблице 3 - общий баланс процесса в целом.

Из таблиц видно, что повышение степени извлечения ДЭА и уменьшение его потерь при очистке загрязненного водного раствора обеспечивается за счет двухстадийного процесса, в котором первую стадию осуществляют в ректификационной колонне при давлении 100-110 кПа и температуре куба 170-180°C с использованием отпарного агента - азота, отгоняя воду от загрязненного абсорбента, а вторую - под вакуумом при давлении 1,3-2 кПа и температуре куба 180-185°C с подачей смеси углеводородов C₉-C₁₃, получая очищенный дистиллят ДЭА и кубовый остаток, содержащий продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли. Извлечение ДЭА из загрязненного раствора составляет 96,7%.

Таблица 1

Материальный баланс первой стадии фракционирования

Компоненты	Питание колонны 1		Газ из сепаратора 4		Дистиллят колонны 1 (вода)		Кубовая фракция колонны 1	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
H ₂ S	0,20	0,01	0,17	1,48	0,03	0,00	0,00	0,0
CO ₂	1,00	0,05	0,94	8,18	0,06	0,00	0,00	0,0
Вода	1182,0	59,10	0,88	7,66	1168,8	99,72	12,30	1,49
ДЭА	499,0	24,95	0,0	0,00	3,19	0,28	495,8	60,03
ПДД	297,8	14,89	0,0	0,00	0,00	0,00	297,8	36,06
ТСС	20,0	1,00	0,0	0,00	0,00	0,00	20,0	2,42
N ₂	9,50		9,50	82,68	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого	2009,50	100,00	11,49	100,00	1172,1	100,0	825,91	100,00

Таблица 2

Материальный баланс второй стадии фракционирования

Компоненты	Питание колонны 2		Газ из сепаратора 6		Дистиллят колонны 2 (ДЭА)		Кубовая фракция колонны 2	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	12,30	1,49	9,60	84,28	3,60	0,72	0,00	0,00
ДЭА	495,81	60,03	0,30	2,63	482,31	96,53	13,20	4,10
ПДД	297,80	36,06	0,00	0,00	7,74	1,55	290,06	90,08
ТСС	20,00	2,42	0,00	0,00	6,00	1,20	14,00	4,35
Углеводородная фракция	230,00		1,49	13,09	223,78		4,73	1,47
Итого	1055,91	100,00	11,39	100,00	499,65	100,00	321,99	100,00

Таблица 3

Материальный баланс процесса фракционирования

Наименование	кг/ч	%
Приход		
1. Загрязненный абсорбент	2000,00	99,22
2. Азот	9,50	0,47
3. Подпитка углеводородной фракции	6,22	0,31
ИТОГО	2015,72	100,00
Расход		
1. Вода	1172,1	58,15
2. Фракция ДЭА	498,75	24,74
3. Кубовый остаток колонны 2	321,99	15,97
4. Газовые сбросы	22,88	1,14
ИТОГО	2015,72	100,00

Формула изобретения

1. Способ очистки раствора диэтанолamina от примесей, включающий нагрев загрязненного водного раствора диэтанолamina, содержащего продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли, с последующим фракционированием
5 полученной парожидкостной смеси, отличающийся тем, что указанную парожидкостную смесь фракционируют в ректификационной колонне при давлении 100-110 кПа и температуре куба 170-180°C с подачей в кубовую часть инертного газа, отгоняя воду, далее полученный кубовый остаток фракционируют в
10 вакуумной ректификационной колонне при давлении 1-3 кПа и температуре куба 180-185°C с подачей в кубовую часть углеводородов C₉-C₁₃, получая дистиллят - очищенный диэтанолamin и кубовый остаток, содержащий продукты деструкции диэтанолamina и термостабильные соли.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертного газа в кубовую часть
15 ректификационной колонны подают азот, а в качестве углеводородов C₉-C₁₃ в кубовую часть вакуумной ректификационной колонны подают смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах 155-210°C.

20

25

30

35

40

45

50

