

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202393177 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.12.28(51) Int. Cl. *B01D 53/14* (2006.01)  
*B01D 53/62* (2006.01)  
*B01D 53/77* (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2022.06.15(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ, В ЧАСТНОСТИ CO<sub>2</sub>, ИЗ СОДЕРЖАЩИХ ИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АБСОРБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ МОЧЕВИНЫ В КАЧЕСТВЕ ФИЗИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

(31) 102021000015701

(32) 2021.06.16

(33) IT

(86) PCT/IB2022/055537

(87) WO 2022/264054 2022.12.22

(71) Заявитель:

ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:

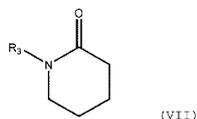
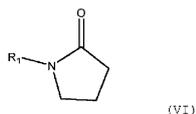
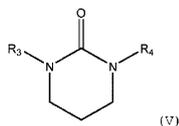
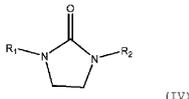
Фиори Джанлука, Де Анджелис

Альберто Ренато (IT)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описана абсорбирующая смесь, которая может быть использована для удаления кислых газов из содержащих их газовых смесей, включающая в себя: А) по меньшей мере один спирт общей формулы R(OH)<sub>n</sub>, имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую 75°C, где R представляет собой необязательно замещенную линейную или разветвленную алкильную или алкилароматическую группу, с числом атомов углерода от 2 до 20, и где n является целым числом в диапазоне от 1 до 20; В) по меньшей мере одно органическое основание с рК<sub>b</sub> (в воде) не более 3; С) растворитель на основе одного или более гетероциклических соединений, выбранных из циклических мочевины, имеющих кольцо из 5 или 6 атомов формулы (IV) и/или (V); циклических лактамов с кольцом из 5 или 6 атомов формулы (VI) и/или (VII); или их сочетаний, при этом R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> независимо выбраны из H, алкильных групп, линейных или разветвленных, с числом атомов углерода от 1 до 10; при этом R<sub>1</sub> и R<sub>3</sub> независимо выбраны из H, алкила, линейных или разветвленных групп с числом атомов углерода от 1 до 10.



A1

202393177

202393177

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580008EA/042

### СПОСОБ УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ, В ЧАСТНОСТИ $\text{CO}_2$ , ИЗ СОДЕРЖАЩИХ ИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АБСОРБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИЕ МОЧЕВИНЫ В КАЧЕСТВЕ ФИЗИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Настоящее изобретение относится к способу удаления кислых газов (или высокосернистых газов в соответствии с наиболее часто используемой англоязычной терминологией) из содержащих их газовых смесей.

В частности, настоящее изобретение относится к способу удаления кислых газов, особенно  $\text{CO}_2$ , но также и  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , присутствующих в газовых композициях, необязательно содержащих также воду, например, в виде водяного пара, таких как, например, природный газ, воздух, выхлопной газ, дымовой газ (дымовые газы, образующиеся в процессе сгорания) и, в более общем плане, выходящие газовые потоки промышленных процессов, содержащие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , азот (необязательно в виде  $\text{NO}_x$ ) и кислород, или синтез-газ, содержащий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Кислые газы, такие как, например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  или их смеси, содержатся во многочисленных газах или газовых смесях, присутствующих в естественной среде (воздухе) или образуются промышленным путем.

Присутствие или выброс кислых газов оказывает неблагоприятное воздействие, учитывая, что эти газы ответственны за ряд повреждающих или вредных явлений, таких как коррозия, кислотные дожди, отравление, легочные заболевания, парниковый эффект и т.д.

Их регулирование и/или ликвидация являются более актуальной, чем когда-либо, проблемой, с точки зрения безопасности и борьбы с изменениями климата.

Большое количество  $\text{CO}_2$  образуется в промышленных процессах и при сгорании, например, в дизельных двигателях или двигателях с циклом Отто (бензиновых), на цементных заводах, в сталелитейной промышленности, на тепловых электростанциях, и впоследствии выбрасывается в окружающую среду, что способствует усилению потепления биосферы.

Селективная абсорбция  $\text{H}_2\text{S}$  и/или  $\text{CO}_2$  в последнее время становится предметом все большего числа исследований и исследовательских проектов, а также проектов промышленного внедрения.

Многочисленные способы и циклы снижения содержания кислых газов предложены в прошлом, эффективность которых позволяет достигать остаточного содержания кислого газа в потоке очищенного газа порядка миллионных долей и, в некоторых случаях, порядка миллиардных долей.

Наиболее часто используются системы промывки газовых смесей для удаления кислых газов, предусматривающие обработку водным раствором аминов, состав которого зависит от относительного содержания  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ .

Например, используются водные растворы метилдиэтанолamina (MDEA), которые устойчивы как к термической, так и к химической деградации, не вызывают коррозии и имеют низкую теплоту реакции с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . Кроме того, MDEA плохо смешивается с углеводородами и не образует карбаматов, таких как первичные и вторичные амины, из-за отсутствия связанных с азотом атомов водорода.

Его главным недостатком является меньшая склонность к абсорбции  $\text{CO}_2$ . Если также требуется высокий процент удаления углекислого газа, можно добавлять один или два более реактивных аминов, первичных или вторичных (MEA, т.е. метилэтиламин, или DEA, т.е. диэтиламин), что может значительно повысить скорость общей реакции раствора, не влияя на полезные свойства MDEA. В этом случае, технологические затраты, как очевидно, возрастают, и увеличивается разложение первичных аминов, которые являются менее термически стабильными, чем MDEA.

В качестве альтернативы водным растворам алканоламинов для абсорбции  $\text{CO}_2$  были предложены некоторые неводные жидкостные абсорбционные системы на основе других растворителей. Алканоламины и амины были объединены со спиртами, диолами и циклическими карбонатами в различных публикациях с образованием «гибридных растворителей», механизмы реакции и кинетика которых были изучены в литературе, как например, в Alvarez-Fuster, et al., Chem. Ing. Sci. 1981,36, 1513; Ali, et al., Separation and Purification Technology 2000, 18, 163; Usubharatana, et al., Energy Procedia 2009, 1, 95; и 15-11-20172 Park, et al., set. Sci. Technol. 2005, 40, 1885.

Ионные жидкости представляют собой другой неводный растворитель, который в настоящее время находится в стадии разработки для абсорбции  $\text{CO}_2$ .

Обычно они состоят из пар ионов, которые находятся в жидком состоянии при температуре, близкой к комнатной, в отсутствие других растворителей. Они имеют низкие требования к регенерации (температуры, энергия), но не превосходят водные растворы аминов из-за таких факторов, как низкая способность поглощения  $\text{CO}_2$  при низких давлениях и высокая вязкость, а также имеют высокую стоимость, что пока тормозит их промышленную разработку для такого применения.

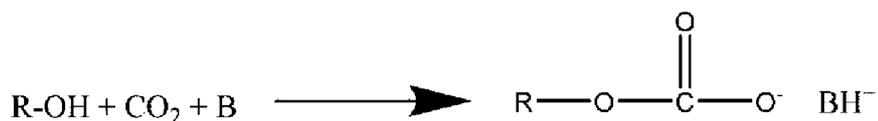
Однако использование неводного жидкого растворителя для отделения  $\text{CO}_2$  из газовых смесей, содержащих водяной пар, может привести к накоплению  $\text{H}_2\text{O}$  в жидком растворе как в виде однофазного, так и в виде двухфазного раствора, в зависимости от условий процесса (например, давления, температуры, концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ ) и сродства неводного растворителя к  $\text{H}_2\text{O}$ . Накопление  $\text{H}_2\text{O}$  отрицательно сказывается на процессе отделения  $\text{CO}_2$  и очистки, поскольку для регенерации растворителя требуется больше энергии из-за необходимости непрерывного удаления воды из растворителя.

Другой группой неводных жидкостей, которые были предложены для решения многих проблем, связанных с отделением  $\text{CO}_2$  из содержащих его газовых смесей, являются переключаемые при комнатной температуре ионные жидкости. Они представляют собой эквимольные смеси амидиновых или гуанидиновых азотистых оснований и спиртов, которые как таковые представляют собой неионные жидкости при

комнатной температуре, но образуют ионные жидкости при реакции с  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре. Как правило, электропроводность переключаемых ионных жидкостей увеличивается на один или два порядка при добавлении  $\text{CO}_2$ .

Важно подчеркнуть, что эти растворители допускают более высокую концентрацию  $\text{CO}_2$ , чем некоторые водные амины, и могут быть регенерированы в более мягких условиях.

$\text{CO}_2$  улавливается посредством образования алкилкарбонатов, в соответствии со следующим механизмом реакции:



Механизм, указанный в реакции выше, возможен для общей молекулы формулы  $\text{XO}_2$ , где X представляет собой, как и в предыдущем случае, C или  $\text{X} = \text{S}$  или N.

В заявке на патент US2012/060686 описана система поглощения  $\text{CO}_2$  из газовых смесей, образующихся в результате сгорания, в которой используется комбинация сильного азотистого основания, такого как DBU или гуанидин, и более слабого алкиламинового основания, такого как анилин или пиперидин, возможно, в присутствии органических растворителей, таких как толуол, тетрагидрофуран или диметилсульфоксид (DMSO). В тексте упоминается образование карбаматов в процессе абсорбции  $\text{CO}_2$ .

Образование карбонатов или карбаматов невозможно для других молекул кислот, присутствующих в природном газе, таких как  $\text{H}_2\text{S}$ , которые по-прежнему могут захватываться путем образования солей, учитывая высокую основность некоторых соединений, используемых в способе для образования ионных жидкостей, однако часто в неудовлетворительных количествах, особенно в случае высоких концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и/или при необходимости получения низких остаточных концентраций  $\text{H}_2\text{S}$ , например, ниже 1000 ч/млн.

Ионные жидкости также обладают недостатком, заключающимся в значительном увеличении их вязкости, когда концентрация  $\text{CO}_2$  или другого поглощенного кислого газа является очень высокой, что делает процесс отделения  $\text{CO}_2$  более обременительным с точки зрения давлений и энергии, необходимых для их перемещения.

Способ, способный эффективно удалять кислые газы из газового источника, такого как природный газ, обеспечивающий еще более высокую эффективность абсорбции, меньшее увеличение вязкости текучей среды во время абсорбции и легкое последующее отделение газов, например, при относительно низких температурах, что обеспечивает легкую регенерацию и рециркуляцию промывочного раствора в промышленных процессах, был предложен заявителем в международной заявке, опубликованной под номером WO 2020/053116 A1.

В описанном там способе используется абсорбирующая композиция, содержащая: а) по меньшей мере один спирт общей формулы  $\text{R}(\text{OH})_n$ ; б) по меньшей мере одно сильное

органическое основание (сверхоснование); с) физический растворитель, выбранный из сульфоксидов, сульфонов, амидов и ароматических нитросоединений.

Способ, описанный в WO 2020/053116 A1, позволяет осуществлять в одну стадию удаление из газовых потоков всех кислых газов и, возможно, также других нежелательных веществ, таких как меркаптаны, при упрощении схемы установки, исключении использования сильнощелочных веществ (коррозионно-активных и оказывающих сильное воздействие на окружающую среду), а также снижении энергопотребления на регенерацию абсорбирующего раствора.

Хотя было установлено, что описанный выше способ эффективен при удалении кислых газов из природной газовой смеси, все же был отмечен недостаток, связанный с тем фактом, что абсорбирующая композиция, содержащая абсорбированный  $\text{CO}_2$ , показывала, даже в присутствии физического растворителя, такого как, например, сульфолан, высокую динамическую вязкость при той же температуре, например,  $25^\circ\text{C}$  или  $40^\circ\text{C}$ : такая ситуация является неудовлетворительной, поскольку чем выше вязкость, тем больше энергии требуется для обработки абсорбирующей композиции, содержащей абсорбированный  $\text{CO}_2$ .

Кроме того, более высокая вязкость может привести к проблемам с насадкой в абсорбционной колонне, обычно содержащей заполняющие элементы, способные увеличивать поверхность контакта между двумя текучими средами, а также и в регенерационной колонне, хотя и в меньшей степени из-за более высокой температуры.

Кроме того, было бы очень желательно, чтобы система, абсорбирующая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  или их смеси, демонстрировала более высокое высвобождение кислых газов (более высокую десорбцию) по сравнению с другими известными системами при такой же температуре регенерации, чтобы осуществлять регенерацию при низких температурах, даже ниже  $70^\circ\text{C}$ , с целью экономии энергии.

Поэтому было бы предпочтительно разработать новый способ, способный эффективно удалять кислые газы, в частности  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  из газовых смесей, даже из смесей, которые включают воду/водяные пары, с помощью использования абсорбирующей системы, которая демонстрирует незначительное повышение вязкости после абсорбции кислого газа и регенерацию, которая может быть достигнута при сравнительно низких температурах, даже ниже  $70^\circ\text{C}$ , чтобы обеспечить удаление  $\text{CO}_2$  из абсорбирующей системы (регенерация), и которая использует физические растворители, являющиеся устойчивыми к гидролизу, в частности к щелочному гидролизу.

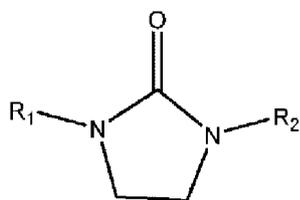
Заявитель смог разработать абсорбирующую композицию для удаления кислых газов, в частности  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  или их смеси, из содержащих их газовых смесей и соответствующую процедуру удаления указанных кислых газов, в которой используется данная композиция, что позволяет решить указанную выше проблему и представляет дополнительные преимущества по сравнению с известным уровнем техники.

Таким образом, целью настоящего изобретения является абсорбирующая смесь, подходящая для удаления кислых газов, таких как, например, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> или их смеси, из содержащих их газовых смесей, включающая в себя

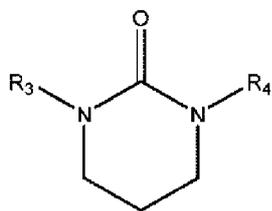
А) по меньшей мере один спирт общей формулы R(OH)<sub>n</sub>, имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую 75°C, предпочтительно равную или превышающую 100°C, где R представляет собой линейный или разветвленный алкил или алкилароматическую группу, возможно замещенную, с числом атомов углерода от 2 до 20, и n представляет собой переменное целое число от 1 до 20;

В) по меньшей мере одно органическое основание с рК<sub>б</sub> (в воде) не более 3, предпочтительно не более 2;

С) растворитель на основе одного или более гетероциклических соединений, выбранных из группы, образованной циклическими мочевинами, имеющими кольцо из 5 или 6 атомов формулы (IV) и/или (V); циклическими лактамами с кольцом из 5 или 6 атомов формулы (VI) и/или (VII); или их сочетания:

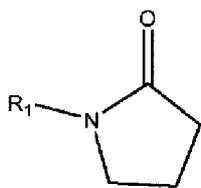


(IV)

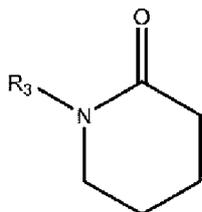


(V)

где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> в формуле (IV), (V) независимо выбраны из H, линейных или разветвленных алкильных групп с числом атомов углерода от 1 до 10, причем указанные R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> необязательно включают независимо друг от друга одну или более -ОН групп;



(VI)



(VII)

где  $R_1$ ,  $R_3$  в формуле (VI), (VII) независимо выбраны из H, линейных или разветвленных алкильных групп с числом атомов углерода от 1 до 10, причем указанные  $R_1$ ,  $R_3$  могут необязательно включать, независимо друг от друга, одну или более -ОН групп.

Варианты осуществления заявленного изобретения, в которых термин «содержащий» должен интерпретироваться как «в основном состоящий из» или «состоящий из», также должны рассматриваться как находящиеся в пределах объема данной патентной заявки, даже если это не указано явным образом.

К тому же, смеси, полученные с использованием двух или более из указанных элементов, если не указано иное, также должны рассматриваться как попадающие в рамки определения любого компонента или соединения, содержащего более одного элемента.

В настоящем описании и в формуле изобретения термин «нормальная температура кипения» относится к температуре кипения жидкости при давлении 0,1013 МПа (1 атм).

Если не указано иное, считается, что крайние значения числовых диапазонов, независимо от определения, попадают в пределы диапазона.

При совместном использовании соединения А) и соединения В), как определено выше, при комнатной температуре образуется неионная жидкость, которая, однако, может образовывать ионную жидкость путем реакции *in situ* с  $CO_2$  или с  $NO_x$ ,  $SO_x$  или их смесями (переключаемую ионную жидкость): компонент С) указанной выше абсорбирующей смеси действует как физический растворитель, который также облегчает физическую абсорбцию (поглощение)  $CO_2$  (или  $NO_x$ ,  $SO_x$ , или их смесей) в смеси А)+В)+С), а также снижает вязкость абсорбирующей смеси, содержащей  $CO_2$  (или  $NO_x$ ,  $SO_x$ , или их смесей), как будет подробно объяснено ниже.

В соответствии с настоящим изобретением компоненты А), В) и С) включены в указанную абсорбирующую смесь предпочтительно в следующих массовых соотношениях:

- В/А от 0,1 до 2,5, более предпочтительно от 0,3 до 1,8;

- C/A от 0,1 до 2, более предпочтительно от 0,5 до 1,5.

Спирт А) может быть преимущественно выбран из любого из следующих классов:

- линейных или разветвленных алифатических спиртов, необязательно фторированных, с одной -ОН группой ( $n=1$ ) и имеющих от 4 до 20, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода;

- алифатических полиолов, имеющих от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5, более предпочтительно 2 или 3, -ОН группы ( $n$  от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5, более предпочтительно 2 или 3) и от 2 до 20, предпочтительно от 2 до 10, атомов углерода;

- алкилароматических спиртов, имеющих от 1 до 3 алифатических -ОН групп ( $n$  от 1 до 3) и от 7 до 15 атомов углерода, включающих по меньшей мере одну арильную группу.

Спирты А), предпочтительные для образования абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой бутанол, гексанол, гептанол и октанол из числа моноспиртов; гександиол, этилен и пропиленгликоль из числа диолов; глицерин из числа триолов; бензиловый спирт из числа алкилароматических соединений; 2,2,3,3-тетрафторпропанол из числа фторированных спиртов.

В качестве компонента А) настоящей абсорбирующей смеси также может использоваться комбинация нескольких спиртов, включенных в приведенное выше определение компонента А).

В предпочтительном варианте осуществления компонент А) представляет собой 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол, или их смеси.

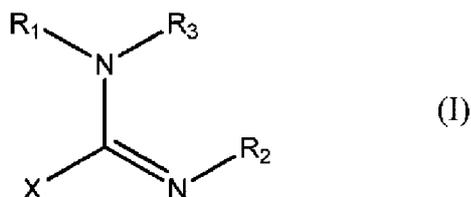
В абсорбирующей смеси по настоящему изобретению указанное органическое основание В) обычно может быть выбрано из числа сильных органических оснований, как определено выше, с низкой летучестью, или обычно с нормальной температурой кипения по меньшей мере более 75°C, предпочтительно по меньшей мере более 100°C, более предпочтительно более 130°C, или наиболее предпочтительно от 130°C до 300°C.

Предпочтительно, указанное органическое основание В) имеет  $pK_b$  более 0,3, предпочтительно более 0,5, где  $pK_b$ , согласно известному определению в химии, относится к антилогарифму константы диссоциации указанного органического основания В) в воде.

В варианте осуществления настоящего изобретения указанное органическое основание В) имеет  $pK_b$  от 0,3 до 2, более предпочтительно от 0,5 до 2.

Предпочтительно, указанное органическое основание В) представляет собой азотистое органическое соединение, обладающее низкой летучестью, содержащее от 5 до 25, предпочтительно от 5 до 20, атомов С, и от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 6, атомов N.

Обычно указанное органическое основание В) имеет следующую общую формулу (I):

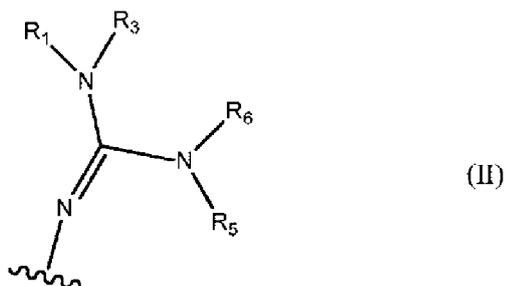


где:

$R_1$  представляет собой линейную или разветвленную  $C_1$ - $C_5$  алкильную группу; или представляет собой арильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной  $C_1$ - $C_5$  алкильной группой; или, вместе с X образует 5-9-членный насыщенный или ненасыщенный цикл;

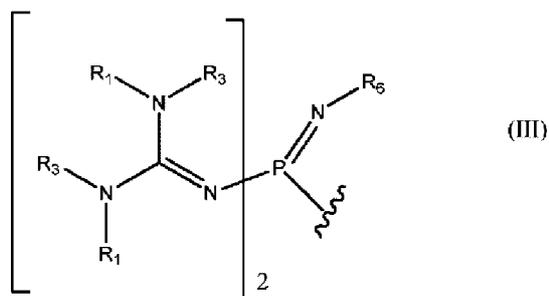
$R_3$  представляет собой линейную или разветвленную  $C_1$ - $C_5$  алкильную группу; или представляет собой арильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной  $C_1$ - $C_5$  алкильной группой; или, вместе с  $R_2$  образует 5-7-членный цикл;

X представляет собой  $-NR_4R_5$  группу, или линейную или разветвленную  $C_1$ - $C_5$  алкильную группу, или X может представлять собой группу формулы (II):



$R_2$  представляет собой водород, линейную или разветвленную  $C_1$ - $C_5$  алкильную группу; или, вместе с  $R_3$  образует 5-7-членный цикл, содержащий по меньшей мере два атома азота; или представляет собой арильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода, необязательно замещенную по меньшей мере одной линейной или разветвленной  $C_1$ - $C_5$  алкильной группой, или представляет собой  $C_7$ - $C_{12}$  алкиларильную группу, такую как, например, бензил;

или  $R_2$  может представлять собой группу формулы (III):



где: графический символ «  » представляет собой группу в формуле (I), с которой связан X или R<sub>2</sub>;

R<sub>4</sub> представляет собой линейную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> алкильную группу;

R<sub>5</sub> представляет собой линейную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> алкильную группу;

R<sub>6</sub> представляет собой водород или линейную или разветвленную алкильную группу, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>;

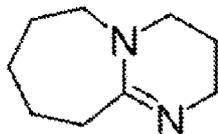
и их смеси.

«Арильная группа» относится к фенилу или нафтилу.

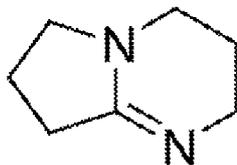
В предпочтительном аспекте настоящего изобретения R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> и R<sub>6</sub> соответствуют метильной группе, и R<sub>2</sub> представляет собой водород или метил.

Органические основания формулы (I) целесообразно выбирать, например, из 1,8-диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ена (DBU) [pK<sub>b</sub> 1,1], 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) [pK<sub>b</sub> 0,5], 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG) [pK<sub>b</sub> 0,4], производных бигуанид-(1-(диаминометилиден)гуанидина, таких как N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N, N,N',N'-тетраметилгуанидин, 1,8-бис-(тетраметилгуанидин)нафталина, соединений фосфазенового типа, таких как N'',N''''',N''''''''-фосфинимилидинтрис-[N, N,N',N'-тетраметилгуанидин], или их смесей, как показано ниже.

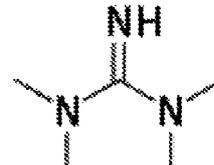
DBU



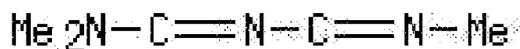
DBN



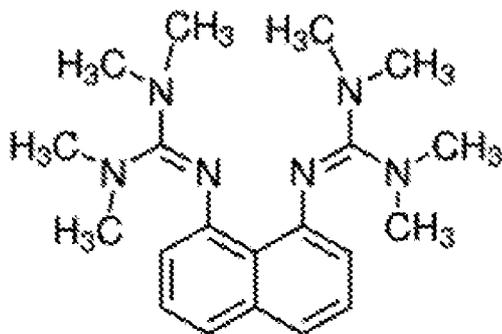
TMG



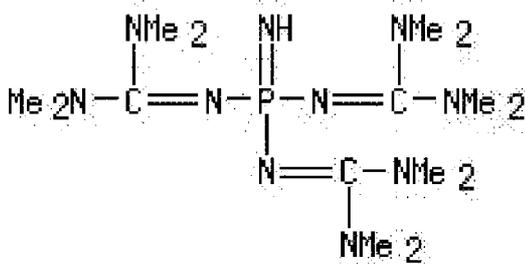
N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N, N,N',N'-тетраметилгуанидин



1,8-бис-(тетраметилгуанидин)нафталин



N'',N''''',N''''''''-фосфинимилидинтрис[N, N,N',N'-тетраметилгуанидин]



Другие органические основания В), подходящие для настоящего изобретения, представляют собой, например, хинуклидин (1-азабицикло[2.2.2]октан) [ $pK_b=3$ ], и 1,8-бис(тетраметиламино)нафталин (N, N,N',N'-тетраметил-1,8-диаминонафталин).

Многочисленные примеры возможных органических оснований могут быть найдены по следующей литературной ссылке: «Superbase for organic synthesis» под редакцией T. Ishikawa, ed. Wiley and sons, 2009.

В качестве компонента В) настоящей абсорбирующей смеси также может использоваться комбинация нескольких сильных органических оснований, включенных в приведенное выше определение компонента В).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения сверхоснование В) представляет собой 1,8-диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ен (DBU).

Соединениями С) формулы (IV), (V), (VI), (VII), используемыми в качестве физического растворителя в абсорбирующей смеси по настоящему изобретению, являются жидкие полярные соединения при температуре 15°C, как правило, апротонные, предпочтительно полярно-апротонные.

Кроме того, они, как правило, показывают температуру кипения при нормальном давлении, равную или выше 140°C, предпочтительно выше 150°C.

Указанные растворители С) также имеют вязкость  $\mu$  при 25°C, обычно меньшую или равную 40 сП (0,04 Па·с), предпочтительно меньшую или равную 20 сП (0,02 Па·с).

Кроме того, указанные растворители С) обычно демонстрируют диэлектрическую постоянную  $\epsilon$  при 25°C, превышающую или равную 30, предпочтительно от 35 до 60.

Среди циклических мочевиных формул (IV), (V) можно упомянуть следующие:

- 1,3-диметилимидазолидин-2-он (DMI), (Т. eb.= 225°C,  $\epsilon=37,6$  [25°C],  $\mu =1,94$  сП (0,00194 Па·с)[25°C]) относящийся к формуле (IV), где  $R_1=R_2=CH_3$ ;

- 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинон (DMPU) (Т. eb.= 246°C,  $\epsilon=36,2$  [25°C],  $\mu =3,11$  сП (0,00311 Па·с) [25°C]), относящийся к формуле (V), где  $R_3=R_4=CH_3$ .

Среди циклических лактамов формулы (VI) можно упомянуть следующие:

- 1-метил-2-пирролидон (NMP), (Т. eb.= 202°C,  $\epsilon=32,2$  [25°C],  $\mu =1,67$  сП (0,00167 Па·с)[25°C]), где  $R_1=CH_3$ ;

N-этилпирролидон (CAS № 2687-91-4), где  $R_1=CH_2CH_3$ ;

N-(2-гидроксиэтил)-2-пирролидон (CAS № 3445-11-2), где  $R_1=CH_2CH_2OH$ .

Конкретными примерами циклических лактамов, относящихся к формуле (VII), являются 2-пиперидинон ( $\delta$ -валеролактам или 2-пиперидон).

Соединения формулы (IV), (V), (VI), (VII), указанные выше, подходящие в качестве растворителей С) в абсорбирующей смеси по настоящему изобретению, также предпочтительно выбраны из тех соединений, которые не вступают в реакцию ни с одним из компонентов, присутствующих в газовой смеси, подлежащей обработке для удаления кислых газов.

Следует отметить, что соединения формулы (IV), (V), (VI), (VII), указанные выше в качестве компонента С), оказались растворителями, устойчивыми к гидролизу, в частности, в основной среде, такой как рабочая среда в способе в соответствии с изобретением, что является особенно выгодной особенностью, когда газовая композиция, подлежащая обработке, возможно, содержит также воду или водяной пар в значительных или, во всяком случае, не пренебрежимо малых количествах в дополнение к  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  или их смеси, как, например, газовые композиции, такие как природный газ, воздух, выхлопные газы, дымовые газы, и, в более общем плане, газовые потоки промышленных процессов, содержащие  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , азот (даже в виде  $\text{NO}_x$ ) и кислород, или синтез-газ, содержащий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , в котором вода может содержаться в количестве до 15 об. %.

Термин «устойчивый к гидролизу» в настоящем документе предназначен для обозначения соединения, которое:

- не претерпевает разрушения одной или более химических связей в молекуле водой, возможно, даже в присутствии кислоты или щелочи, предпочтительно в присутствии основания;

- если оно подвергается указанному разрушению водой, возможно, также в присутствии кислоты или основания, предпочтительно в присутствии основания, количество соединения в гидролизованной форме составляет менее 1% в молях, предпочтительно менее 0,8% в молях, по отношению к исходным молям соединения перед разрушением.

В варианте осуществления настоящего изобретения растворитель С) выбирают из класса циклических мочевины формулы (IV) или (V), или их смесей, предпочтительно 1,3-диметилимидазолидин-2-она (DMI), 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMPU).

В другом предпочтительном варианте осуществления растворитель С) представляет собой 1,3-диметилимидазолидин-2-он, относящийся к формуле (IV).

Особое предпочтение представляет собой абсорбирующую смесь, содержащая:

А) 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол в массовом соотношении от 45% до 65%;

В) диазабициклоундецэн (DBU) в массовом соотношении от 25% до 35%;

С) по меньшей мере одну циклическую мочевины формулы (IV), (V) или по меньшей мере один лактам формулы (VI), (VII), как определено выше, предпочтительно

циклическую мочевины формулы (IV), (V), более предпочтительно 1,3-диметилимидазолидин-2-он, в массовом соотношении от 5% до 25%,

при этом массовое содержание каждого компонента А), В) и С) выбирают таким образом, чтобы их сумма составляла 100%.

Абсорбирующая смесь, состоящая из компонентов А), В), С) в соответствии с настоящим изобретением, может быть использована для осуществления процесса удаления кислых газов, как определено выше, из содержащей их газовой смеси, как определено выше, что также является целью настоящего изобретения.

Способ удаления кислых газов из содержащей их газовой смеси, являющейся целью настоящего изобретения, предусматривает следующие стадии в последовательности:

(а) приведение указанной газовой смеси, при температуре от 0°C до 100°C, в контакт с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь, включающую компоненты А), В) и С) в соответствии с настоящим изобретением, для получения очищенной газовой смеси и жидкого раствора, содержащего по меньшей мере часть указанных кислых газов;

(b) отделение очищенной газовой смеси от указанного жидкого раствора, полученного на стадии (а);

(с) регенерация системы растворителей, подходящей для использования на стадии (а), и образование отдельной газовой смеси, содержащей указанные кислые газы, предпочтительно путем нагревания указанного жидкого раствора, отделенного на стадии (b).

Газовая смесь, содержащая кислые газы, которая подается на стадию (а), может быть преимущественно газовым потоком, содержащим, в качестве кислых газов,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  или их смесь, предпочтительно не содержащим  $\text{H}_2\text{S}$ , и состоящим, например, из природного газа, воздуха, дымового газа (дыма выхлопа, образующегося в результате процесса сгорания), включающего  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (возможно, в виде водяного пара), азот и кислород, и в более общем плане отработавшими газами промышленных процессов или сингазом, содержащим  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (возможно, в виде водяного пара), предпочтительно дымовым газом.

В случае природного газа содержание  $\text{CO}_2$  обычно составляет примерно 15-16% по объему, даже до концентраций, превышающих 30% по объему, по отношению к общему объему природного газа, при давлении газового потока, обычно около 30 бар (3 МПа).

В случае дымового газа содержание  $\text{CO}_2$  обычно может варьировать от 2% до 20% по объему по отношению к общему объему дымового газа при практически атмосферном или несколько более высоком давлении газового потока.

В одном варианте осуществления указанный выше способ используется для удаления кислых газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  или их смеси из газовых потоков, которые их содержат, необязательно содержащих воду/водяной пар, и которые не содержат  $\text{H}_2\text{S}$ .

Указанный выше способ удаления кислых газов может быть осуществлен в реакторе непрерывного или периодического действия в соответствии с известными технологиями.

Давления на указанной стадии а) являются по существу давлениями, которые имеют газовые потоки, образованные природным газом (давление на входе на стадии а) выше атмосферного), дымовым газом (давление на входе на стадии а) по существу атмосферное) или сингазом (давление до 25 бар (2,5 МПа) при получении путем частичного каталитического окисления): они могут составлять от 50 кПа (0,5 бар) до 15 МПа (150 бар), предпочтительно от 100 кПа до 5 МПа, в зависимости от потока газа, подлежащего обработке.

Указанная стадия а) может быть выполнена в любом оборудовании, обычно используемом для этой цели, таком как абсорбционная колонна, автоклав или другие.

Специалист в данной области может легко определить размеры оборудования на основе известных знаний о данном типе операции и характеристик системы растворителей, используемой в изобретении (вязкости, абсорбционной способности при насыщении и т.д.).

С помощью способа, который является целью настоящего изобретения, удаление всех нежелательных веществ достигается в одну стадию, при упрощении схемы установки, а также при меньшем энергопотреблении для регенерации абсорбирующей смеси, содержащей кислый газ.

Способ удаления нежелательных кислых газов путем абсорбции в системе растворителей, содержащей абсорбирующую смесь настоящего изобретения, осуществляется на стадии а) путем обработки исходной газовой смеси указанной системой растворителей, при температурах от 0°C до 100°C, предпочтительно от 0°C до 80°C, более предпочтительно от 10°C до 70°C.

В зависимости от рабочей температуры стадии а) и давления спирт А) абсорбирующей смеси (а также компонент В)) будет выбран таким образом, чтобы он не испарялся при рабочих условиях стадии а).

Затем газовая смесь очищается (т.е. нейтрализуется) на стадии а), с удалением нежелательных веществ, например CO<sub>2</sub>, и затем может быть использована любым желаемым образом.

При непрерывном промышленном применении в установившемся режиме система растворителей, подаваемая на стадию (а), предпочтительно в значительной степени образована системой растворителей, регенерированной на стадии (с) настоящего способа, за исключением возможной подпиточной части.

Указанная система растворителей может также содержать, в дополнение к абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, остаток кислых газов, не отделенных на стадии (с), при этом не выходя за рамки объема настоящего изобретения.

Следует отметить, что соединения формулы (IV), (V), (VI) и (VII) неожиданно показали образование, после реакции системы растворителей с  $\text{CO}_2$ , системы с более низкой вязкостью, чем та, которая получается в результате использования других растворителей, применяемых в данной области техники в качестве физических растворителей.

Кроме того, после реакции системы растворителей по изобретению с  $\text{CO}_2$  не наблюдалось никаких явлений, связанных с образованием двухфазных растворов различной плотности или мутного раствора, - явлений, которые могут представлять проблему для последующего отделения  $\text{CO}_2$  от абсорбирующей смеси посредством термической десорбции.

Фактически, образование нежелательной двухфазной системы может иметь место, когда в качестве разбавителя используется известный инертный растворитель, относящийся к классу алифатических или ароматических органических жидкостей, такой как гексадекан в качестве разбавителя, в результате чего образуется легкая фаза, которая перекрывает тяжелую фазу, состоящую из образовавшегося алкилкарбоната.

На стадии (а) система растворителей и газовая смесь, содержащая кислые газы, удобным образом приводятся в контакт в соответствии с одним из способов, известных для процессов экстракции и абсорбции этого типа, параллельным током или противотоком, путем диспергирования газовой смеси в жидкости для максимального увеличения контакта между двумя фазами, например, путем перемешивания и диспергирования газа в жидкости или путем капания и распыления жидкости в газе.

Время контакта двух фаз на стадии а) может быть выбрано специалистом в данной области на основе известных кинетических параметров абсорбции или с помощью простых предварительных измерений, и обычно составляет от 1 до 100 минут, предпочтительно от 2 до 30 минут.

Количество кислых газов, абсорбированных на стадии (а), может изменяться в широких пределах в зависимости от характеристик системы растворителей, давления и концентрации кислых газов в подаваемой газовой смеси, а также от температуры системы и времени контакта.

Как правило, способ осуществляется таким образом, чтобы приблизить систему растворителей к степени насыщения в выбранных условиях эксплуатации, и таким образом, чтобы в очищенной газовой смеси присутствовало минимально возможное количество остаточного кислого газа, предпочтительно ниже максимальных значений, допустимых в спецификации.

На стадии (а)  $\text{H}_2\text{S}$ , если имеется, должен быть удален из очищаемой газовой смеси до очень низких конечных значений, во многих случаях не превышающих 10 ч/млн.

На стадии (b) способа по настоящему изобретению осуществляют отделение очищенной газовой смеси от жидкого раствора, образующегося в результате абсорбции кислых газов в системе растворителей.

Это отделение на стадии (b) также может происходить одновременно с реакцией абсорбции (a), в одном специально разработанном реакторе, в который, например, газовая смесь, содержащая кислые газы, подается снизу и находится в непрерывном противоточном контакте с абсорбирующей смесью, подаваемой в головную часть реактора и текущей вниз под действием силы тяжести.

Во втором, неограничивающем варианте осуществления настоящего изобретения, смесь, образованная путем смешивания газовой смеси с системой растворителей A)+B)+C) изобретения, может быть разделена в камере, отличной от абсорбционной камеры, возможно, с помощью системы центрифугирования.

На стадии (c) способа по настоящему изобретению жидкий раствор, полученный на стадии (b) или на стадиях (a)+(b) одновременно, обрабатывают таким образом, чтобы регенерировать систему растворителей, подходящую для использования на стадии (a), и образовать отдельную газовую смесь, содержащую кислые газы.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления на стадии (c) жидкий раствор, поступающий со стадии (b), нагревают до температур, достаточных для удаления желаемого количества кислых газов.

В одном варианте осуществления температура стадии (c) составляет от 40°C до 180°C, предпочтительно от 50°C до 180°C.

В другом варианте осуществления температура стадии (c) составляет от 40°C до 150°C, предпочтительно от 50°C до 150°C.

В одном варианте осуществления температура стадии (c) может составлять от 60°C до 130°C, предпочтительно от 80°C до 130°C.

В другом варианте осуществления температура стадии (c) составляет менее 100°C, предпочтительно от 40°C до 100°C, предпочтительно от 50°C до 90°C.

Регенерированная таким образом система растворителей, содержащая абсорбирующую смесь, может быть рециркулирована на стадию (a) абсорбции.

Способ по настоящему изобретению может также предусматривать дополнительную необязательную стадию (d), на которой указанную систему растворителей, регенерированную на стадии (c), рециркулируют на указанную стадию (a).

Необязательно, специалист в данной области может также использовать на стадии (c) поток инертного газа, такого как азот или метан, для облегчения удаления кислых газов из жидкого раствора.

Стадию (c) может быть целесообразно проводить при более низком давлении, чем на стадии (a), чтобы способствовать удалению абсорбированного газа.

В некоторых случаях специалист в данной области может также проводить стадию (c) при температуре, по существу равной температуре стадии (a) или немного более высокой, но работая при более низких давлениях, чем на стадии (a), или даже применяя давления ниже атмосферного (под вакуумом).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадия (c) может включать быстрое испарение (т.е. «мгновенное испарение») кислых газов, содержащихся

в жидком растворе, посредством быстрого снижения давления в адиабатических или полуадиабатических условиях. Жидкая смесь охлаждается, выделяя тепло для отделения кислых газов. Данный вариант осуществления особенно удобен, когда жидкая смесь, отделенная на стадии (b), находится при относительно высоких температурах, предпочтительно от 40°C до 100°C. В данном случае, перед переходом к стадии (c) необходимо обеспечить фазу нагрева жидкого раствора до температур от 70°C до 150°C.

Специалист в данной области в целях удобства выбирает температуры абсорбции на стадии (a) и температуры десорбции на стадии (c) в зависимости от характеристик используемой системы растворителей, предпочтительно так, чтобы температура абсорбции была ниже температуры десорбции, более предпочтительно с разницей по меньшей мере в 20°C.

Стадию (c) целесообразно проводить таким образом, чтобы весь или большая часть кислого газа, содержащегося в жидком растворе, отделенном в (b), удалялась и отделялась. Обычно более 90%, предпочтительно более 95% газа, присутствующего в указанном жидком растворе, отделяется на стадии (c).

Например, на стадии (c) целесообразно, чтобы не весь CO<sub>2</sub> удалялся из регенерированной абсорбирующей смеси, но достаточно небольшое количество, обычно от следового до 1,9% масс. по отношению к массе регенерированной системы растворителей, могло оставаться абсорбированным в системе растворителей, чтобы не нужно было применять очень жесткие условия десорбции и, следовательно, чтобы сделать способ более рентабельным.

Способ, охватываемый настоящим изобретением, позволяет снизить содержание кислого газа в природном газе до значений ниже 1000 ч/млн, предпочтительно ниже 500 ч/млн, более предпочтительно ниже 100 ч/млн, при этом количества рассчитываются по объему, предполагая идеальность газовых смесей.

Кроме того, способ, предлагаемый в соответствии с настоящим изобретением, позволяет снизить содержание CO<sub>2</sub> в дымовом газе, обычно не содержащем H<sub>2</sub>S и необязательно содержащем также воду/водяные пары, до 99% от объема исходного CO<sub>2</sub>.

Таким образом, способ настоящего изобретения преимущественно позволяет достичь заданных в спецификации величин кислых газов для природного газа, а также для выхлопных газов или газообразных продуктов сгорания, при сниженном энергопотреблении.

Фактически обнаружено, что количество кислого газа, абсорбированного на стадии (a) при таком же объеме абсорбирующей смеси, намного больше, чем ожидается, исходя из правила аддитивности индивидуальных компонентов.

Иными словами, объем, состоящий, например, из 1 л смеси DBU/пропандиол/1,3-диметилимидазолидин-2-он (DMI) в соотношении по массе 50/30/20, абсорбирует намного больше кислого газа, чем 1 л 1,3-диметилимидазолидин-2-она, поскольку последний действует только путем физической адсорбции CO<sub>2</sub>, тогда как трехкомпонентная смесь

также демонстрирует поглощение  $\text{CO}_2$  посредством образования химической связи, определяемой комбинацией DBU и пропандиола.

Еще более неожиданно было обнаружено, что после абсорбции вязкость абсорбирующей смеси настоящего изобретения увеличивается гораздо меньше, чем, например, у ионной жидкости известного уровня техники, такой как смесь DBU/пропандиол/сульфолан.

Способ по настоящему изобретению также может быть полезен для удаления других нежелательных соединений, присутствующих в природном газе, таких как, например, меркаптаны, до значений ниже 30 ч/млн, предпочтительно ниже 15 ч/млн, более предпочтительно ниже 5 ч/млн.

Еще одним преимуществом способа настоящего изобретения является то, что раствор, используемый для абсорбции высокосернистого (кислого) газа, может быть регенерирован при более низких температурах, чем те, которые обычно применяются для регенерации аминных растворов, т.е. при относительно низких температурах (благодаря образованию алкилкарбонатов вместо карбаматов), а также систем с обратимыми ионными жидкостями с различным растворителем, что приводит к значительной экономии энергии.

Дополнительные преимущества можно резюмировать следующим образом:

- при одинаковой температуре регенерации, смесь после реакции карбонизации создает большее количество  $\text{CO}_2$  (оцениваемое как внутреннее давление в закрытом реакторе), регенерируясь более эффективно;
- после реакции карбонизации смесь имеет более низкую вязкость, чем другие известные абсорбирующие системы, и поэтому может быть более легко обработана в установке поглощения  $\text{CO}_2$ , что приводит к снижению энергетических затрат на обработку;
- после завершения реакции карбонизации смесь не разделяется на фазы и поэтому может быть более легко регенерирована (удаление  $\text{CO}_2$ ) простым нагреванием, что является наиболее эффективным способом удаления  $\text{CO}_2$  из переключаемых ионных жидкостей по сравнению с разделителями фаз.

Другими важными преимуществами по сравнению с известными абсорбирующими смесями являются:

- исключение вспенивания во время фазы регенерации;
- меньшие потери в фазе регенерации, в случае диолов в качестве компонента В), благодаря их высокой температуре кипения, что дает как экономические, так и экологические преимущества;
- уменьшение или исключение дегидратационной обработки после стадии умягчения в случае диолов, таких как компонент В), поскольку диолы обладают высоким обезвоживающим действием, что позволяет снизить затраты на проектирование и управление, связанные с обезвоживанием, требуемым на установках в соответствии с существующим уровнем техники.

Следующие варианты осуществления приведены исключительно с целью описания настоящего изобретения и не должны толковаться как ограничивающие объем защиты, определенный прилагаемой формулой изобретения.

### ПРИМЕРЫ

#### Растворители и реагенты

1,3-диметилимидазолидин-2-он (>99%; Sigma-Aldrich)

1-метил-2-пирролидон (>99%; Sigma-Aldrich)

1,8-диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ен (DBU; >99%; Sigma-Aldrich)

1,2-пропандиол (>99%; Sigma-Aldrich)

#### Пример 1

#### Испытание на абсорбцию трехкомпонентной смесью DBU/1,2-пропандиол/1,3-диметилимидазолидин-2-он (DMI)

Готовили трехкомпонентную абсорбирующую смесь в количестве 300 г, состоящую из 50% масс. DBU, 30% масс. 1,2-пропандиола, 20% масс. DMI.

Данную абсорбирующую смесь взвешивали на высокоточных весах и помещали в стеклянный барботер, чтобы начать испытание на абсорбцию (карбонизацию), подавая чистый CO<sub>2</sub> до насыщения смеси CO<sub>2</sub>.

Данное испытание имитирует поглощение CO<sub>2</sub>, содержащегося в дымовом газе, которое происходит главным образом за счет химической абсорбции, при условии, что дымовой газ не находится под давлением, но по существу при атмосферном давлении.

Барботер, работающий при атмосферном давлении, поддерживали при комнатной температуре (приблизительно 25°C) для максимальной абсорбции, не прибегая к внешнему охлаждению.

Барботер также оснащали газоотводной трубой.

Окончание испытания на поглощение устанавливали, когда расход CO<sub>2</sub> на выходе, измеренный с помощью объемного расходомера Риттера, равен расходу CO<sub>2</sub> на входе, измеренному с помощью массового расходомера: это именно то состояние, при котором сорбирующая смесь насыщается CO<sub>2</sub> при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Расход поступающего CO<sub>2</sub> фиксировали на уровне 10 н.л/ч CO<sub>2</sub>.

В конце испытания на поглощение поступающий поток CO<sub>2</sub> прерывали, оставляя образец в покое до тех пор, пока не отмечали, что масса образца оставалась постоянной (спустя примерно 2 ч): таким образом, физически адсорбированный CO<sub>2</sub> десорбируется в карбонизированном образце из-за высокой вязкости.

Наконец, образец, насыщенный только химически абсорбированным CO<sub>2</sub>, взвешивали на высокоточных весах.

Разница по массе между насыщенной смесью химически абсорбированного CO<sub>2</sub> и исходной массой представляет собой количество CO<sub>2</sub>, химически абсорбированного при взаимодействии с DBU и спиртом (диолом), с учетом того, что количество физически

абсорбированного CO<sub>2</sub> является очень низким и близким к нулю при атмосферном давлении.

При этом CO<sub>2</sub>, химически абсорбированный реакционной смесью, составлял 14,5% масс. в расчете на массу смеси.

Вязкость этой карбонизированной реакционной смеси измеряли при 25°C и 40°C с помощью лабораторного вискозиметра модели Anton-Paar SVM 3001. В указанной карбонизированной смеси не наблюдалось разделения фаз или помутнения, благодаря чему смесь была однородной.

<b>Вязкость карбонизата (сП/Па·с)</b> при 25°C	<b>Вязкость карбонизата (сП/Па·с)</b> при 40°C
3300/3,3	740/0,74

Указанную карбонизированную смесь помещали внутрь автоклава с измеренным внутренним объемом 203 см<sup>3</sup> и оснащенный термопарой и манометром для правильного измерения внутренней температуры и давления вследствие образования CO<sub>2</sub> (десорбции CO<sub>2</sub>) при различных температурах.

Автоклав помещали в термостатируемую масляную тепловую баню Lauda, которая позволяет нагревать его в широком диапазоне температур, охватывающем как рабочие условия абсорбции, так и регенерации в колонне (40-150 °C).

Давление, создаваемое и индуцируемое постепенным выделением CO<sub>2</sub> внутри свободного головного пространства автоклава, измерялось манометром, расположенным на верхней части.

Данные давления и температуры приведены в следующей ниже таблице.

Р	Р	Р	Р	Р	Р
40°C	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C
(бар изб.)					
0,2	3,8	8,6	16,2	27,0	39,6

### Пример 2

Испытание на гидролиз DMI в основной среде Химическую стабильность при гидролизе 1,3-диметилимидазолидин-2-она (DMI) - компонента С) абсорбирующей смеси примера 1 - в щелочной среде (для моделирования сильнощелочной среды, в которой находится растворитель С)) подтверждали экспериментально.

Готовили трехкомпонентную смесь в количестве 300 г, состоящую из:

- 90% масс. DMI;
- 10% масс. H<sub>2</sub>O на 0,1М NaOH (для моделирования сильнощелочной среды, задаваемой основанием В) смеси по изобретению).

Раствор помещали в автоклав и доводили до температуры 150°C в течение приблизительно 3 ч.

После слива раствора его анализировали методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ядерный магнитный резонанс), который выявил 90% масс. DMI и 10% масс.  $\text{H}_2\text{O}$  без присутствия гидролизованного DMI.

Следовательно, при основных условиях реакции  $\text{CO}_2$  в способе по изобретению растворитель С) не подвергается гидролизу.

### Пример 3

Испытание на абсорбцию трехкомпонентной смесью DBU/1,2-пропандиол/1-метил-2-пирролидон (NMP)

Пример 1 повторяли, заменяя DMI на NMP: таким образом, приготовленная абсорбирующая смесь (300 г) содержала 50% масс. DBU, 30% масс. 1,2-пропандиола, 20% NMP.

Расход поступающего  $\text{CO}_2$  устанавливали на уровне 10 н.л/ч  $\text{CO}_2$ .

При этом  $\text{CO}_2$ , химически абсорбированный реакционной смесью, составлял 14,5% масс. в расчете на массу смеси.

Вязкость этой карбонизированной реакционной смеси измеряли при 25°C и 40°C с помощью лабораторного вискозиметра модели Anton-Paar SVM 3001. В указанной карбонизированной смеси не наблюдалось разделения фаз или помутнения.

<b>Вязкость карбонизата (сП/Па·с)</b> при 25°C	<b>Вязкость карбонизата (сП/Па·с)</b> при 40°C
2550/2,55	570/0,57

Указанную карбонизированную смесь обрабатывали при различных температурах, измеряя давление  $\text{CO}_2$ , которое образовалось внутри автоклава, после помещения в тепловую баню, как в примере 1.

Давление, создаваемое и индуцируемое постепенным выделением  $\text{CO}_2$  внутри свободного головного пространства автоклава, измеряли манометром, помещенным на верхней части, получая значения, показанные в следующей таблице:

Р 40°C (бар изб.)	Р 70°C (бар изб.)	Р 90°C (бар изб.)	Р 110°C (бар изб.)	Р 130°C (бар изб.)	Р 150°C (бар изб.)
0,2	3,8	8,6	16,7	27,4	39,7

### Пример 4

Испытание на гидролиз NMP в основной среде

Химическую стабильность при гидролизе 1-метил-2-пирролидона (NMP) в щелочной среде, компонент С) абсорбирующей смеси примера 3, подтверждали экспериментально, аналогично тому, что проводили в примере 2.

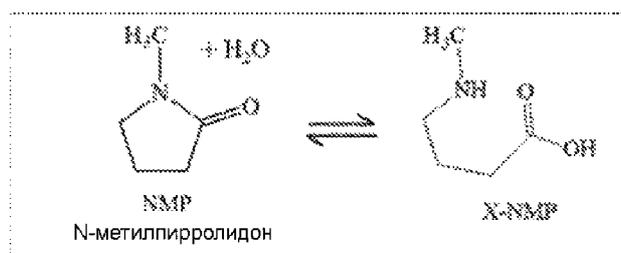
Готовили трехкомпонентную смесь в количестве 300 г, состоящую из:

- 90% масс. NMP;
- 10% масс.  $\text{H}_2\text{O}$  при 0,1 М NaOH.

Раствор помещали в автоклав и доводили до температуры 150°C в течение приблизительно 3 ч.

Слитый раствор анализировали методом  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ядерный магнитный резонанс), который выявил 89,6% масс. NMP, 0,6% масс. гидролизованного NMP (X-NMP) и 9,8% масс.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из исходного присутствовавшего NMP 99,4% моль составлял негидролизированный NMP, тогда как 0,6% моль превратилось в X-NMP, в соответствии с приведенной ниже реакцией.



#### Пример 5 (сравнительный)

#### Испытание на абсорбцию с использованием трехкомпонентной смеси DBU/1,2-пропандиол/сульфолан

Пример 1 повторяли, заменяя DMI на сульфолан: таким образом, приготовленная абсорбирующая смесь (300 г) содержала 50% масс. DBU, 30% масс. 1,2-пропандиола, 20% сульфолана.

Расход поступающего  $\text{CO}_2$  устанавливали на уровне 10 н.л/ч  $\text{CO}_2$ .

При этом  $\text{CO}_2$ , химически абсорбированный реакционной смесью, составлял 14,5% масс. в расчете на массу смеси.

Вязкость этой карбонизированной реакционной смеси измеряли при 25°C и 40°C с помощью лабораторного вискозиметра модели Anton-Paar SVM 3001.

Вязкость карбонизата (сП/Па·с) при 25°C	Вязкость карбонизата (сП/Па·с) при 40°C
10000/10,00	2200/2,20

Указанную карбонизированную смесь помещали в тепловую баню, как в примере 1, и подвергали воздействию различных температур, измеряя давление  $\text{CO}_2$ , которое создавалось внутри автоклава.

Давление, создаваемое и индуцируемое постепенным выделением  $\text{CO}_2$  внутри свободного головного пространства автоклава, измеряли манометром, помещенным на верхней части, получая значения, показанные в следующей таблице:

Р	Р	Р	Р	Р	Р
40°C	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C
(бар изб.)					
0,1	2,4	6,6	13,8	23,4	35,1

**Таблица 1** (сводная)

	Абсорбированный CO <sub>2</sub> (% масс./масс абсорбирующей смеси)	Вязкость (сП/Па·с) при 25°C	Вязкость (сП/Па·с) при 40°C
Пример 1	14,5	3300/3,30	740/0,74
Пример 3	14,5	2250/2,25	570/0,57
Пример 5 (сравн.)	14,5	10000/10,00	2200/2,20

Из сравнения данных таблицы 1 (сводной) можно отметить, что система карбонизированных растворителей, содержащая С) растворители согласно настоящему изобретению, демонстрирует вязкость при аналогичной температуре, которая оказывается значительно ниже (примерно на 1 порядок величины), чем у известных систем карбонизированных растворителей, в которых применяются различные растворители, устойчивые к гидролизу, такие как, например, сульфолан.

**Таблица 2** (сводная)

	Р 40°C (бар изб.)	Р 70°C (бар изб.)	Р 90°C (бар изб.)	Р 110°C (бар изб.)	Р 130°C (бар изб.)	Р 150°C (бар изб.)
Пример 1	0,2	3,8	8,6	16,2	27,0	39,6
Пример 3	0,2	3,8	8,6	16,7	27,4	39,7
Пример 5 (сравн.)	0,1	2,4	6,6	13,8	23,4	35,1

На основе сравнения данных, приведенных в таблице 2, можно отметить, что, хотя количество абсорбированного CO<sub>2</sub> является одинаковым (14,5% масс. во всех примерах 1, 3 и 5 (сравнительный)), система карбонизированных растворителей, содержащая С) растворители по настоящему изобретению, при одинаковой температуре регенерации демонстрирует более высокое внутреннее давление в автоклаве по сравнению с давлением, создаваемым известными системами карбонизированных растворителей, в которых применяются различные растворители, устойчивые к гидролизу, указанное более высокое внутреннее давление является показателем более высокого выделения CO<sub>2</sub> при такой же температуре.

Эта более высокая десорбция, которая была неожиданной и удивительной, особенно выгодна при низких температурах, учитывая, что она позволяет осуществлять даже при низких температурах, таких как, например, в диапазоне от 40°C до 80°C, большее удаление CO<sub>2</sub> (более высокая десорбция CO<sub>2</sub> из абсорбирующей системы и, следовательно, более высокая эффективность десорбции) по сравнению с

абсорбирующими системами, в которых используются физические растворители, отличные от циклических мочевины и лактамов настоящего изобретения.

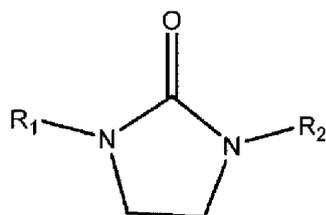
### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Абсорбирующая смесь для удаления кислых газов, в частности  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  или их смеси, из содержащих их газовых смесей, в частности, из газовых смесей, не содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ , включающая в себя:

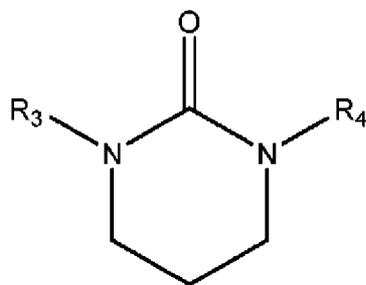
А) по меньшей мере один спирт общей формулы  $\text{R}(\text{OH})_n$ , имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую  $75^\circ\text{C}$ , предпочтительно равную или превышающую  $100^\circ\text{C}$ , где  $\text{R}$  представляет собой линейную или разветвленную, необязательно замещенную, алкильную или алкилароматическую группу, имеющую от 2 до 20 атомов углерода, и где  $n$  является целым числом в диапазоне от 1 до 20;

В) по меньшей мере одно органическое основание с  $\text{pK}_b$  (в воде) меньший или равный 3;

С) растворитель на основе одного или более гетероциклических соединений, выбранных из циклических мочевины, имеющих 5-членное или 6-членное кольцо атомов формулы (IV) и/или (V); циклических лактамов, имеющих 5-членное или 6-членное кольцо атомов формулы (VI) и/или (VII); или их сочетаний:

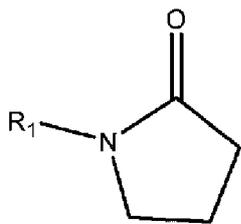


(IV)

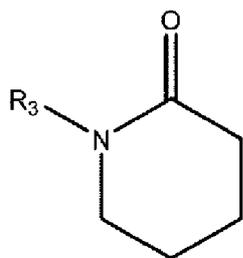


(V)

где  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  в формуле (IV), (V) независимо выбраны из  $\text{H}$ , линейных или разветвленных алкильных групп с числом атомов углерода от 1 до 10, причем указанные  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  необязательно включают независимо друг от друга одну или более  $-\text{OH}$  групп;



(VI)



(VII)

где  $R_1$  и  $R_3$  в формуле (VI), (VII) независимо выбраны из H, линейных или разветвленных алкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, причем указанные  $R_1$ ,  $R_3$  включают независимо друг от друга одну или более -ОН групп.

2. Смесь по п.1, в которой компоненты А), В) и С) включены в указанную абсорбирующую смесь в следующих соотношениях по массе (массовых соотношениях):

- В/А от 0,1 до 2,5, более предпочтительно от 0,3 до 1,8;

- С/А от 0,1 до 2, более предпочтительно от 0,5 до 1,5.

3. Абсорбирующая смесь по п.1 или п.2, в которой спирт А) выбран из любого из следующих классов:

- линейных или разветвленных алифатических спиртов, необязательно фторированных, с одной -ОН группой ( $n=1$ ) и имеющих от 4 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода;

- алифатических полиолов, имеющих от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5, -ОН групп ( $n$  от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5, более предпочтительно 2 или 3) и имеющих от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода;

- алкилароматических спиртов, имеющих от 1 до 3 алифатических -ОН групп ( $n$  от 1 до 3) и от 7 до 15 атомов углерода, включающих по меньшей мере одну арильную группу.

4. Смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой компонент А) смеси представляет собой 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол, или их смеси.

5. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой указанное органическое основание В) имеет  $pK_b$ , меньший или равный 2.

6. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой указанное органическое основание В) имеет нормальную температуру кипения по меньшей мере выше 75°C, предпочтительно выше 100°C.

7. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой указанное органическое основание В) представляет собой азотистое органическое соединение с низкой летучестью (т.е. имеющее нормальную температуру кипения по меньшей мере выше 75°C), содержащее от 5 до 25, предпочтительно от 5 до 20 атомов углерода и от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 6, атомов N.

8. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой указанное органическое основание В) выбрано из группы, состоящей из 1,8-диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ена (DBU) [pK<sub>b</sub> 1,1], 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) [pK<sub>b</sub> 0,5], 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG) [pK<sub>b</sub> 0,4], производных бигуанид-(1-(диаминометилиден)гуанидина, таких как N"-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N, N,N',N'-тетраметилгуанидин, 1,8-бис-(тетраметилгуанидин)нафталин, соединений фосфазенового типа, таких как N",N""",N""""-фосфинимилидинтрис[N,N,N',N'-тетраметилгуанидин], 1,8-бис(тетраметиламино)нафталин или их смесей;

предпочтительно указанное органическое основание В) представляет собой 1,8-диазабицикло(5.4.0)ундец-7-ен (DBU).

9. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, в которой растворитель С) выбран из циклических мочевины формулы (IV), (V), или их смесей, предпочтительно 1,3-диметил-2-имидазолидинона (DMI), 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинона (DMPU).

10. Абсорбирующая смесь по любому из предшествующих пунктов, содержащая:

А) 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол в массовом соотношении от 45% до 65%;

В) диазабициклоундецен (DBU) в массовом соотношении от 25% до 35%;

С) циклическую мочевины формулы (IV), (V) или лактам формулы (VI), (VII), предпочтительно циклическую мочевины формулы (IV), (V), более предпочтительно 1,3-диметилимидазолидин-2-он, в массовом соотношении от 5% до 25%,

при этом массовое содержание каждого компонента А), В) и С) выбрано таким образом, чтобы их сумма составляла 100%.

11. Способ удаления кислых газов, в частности CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> или их смесей, из содержащей их газовой смеси, в частности из газовой смеси, не содержащей H<sub>2</sub>S, предусматривающий следующие стадии в последовательности:

(а) приведение указанной газовой смеси, при температуре от 0°C до 100°C и предпочтительно при давлении от 50 кПа до 15 МПа, в контакт с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь, как определено в любом из предшествующих п.п.1-10, для получения очищенной газовой смеси и жидкого раствора, содержащего по меньшей мере часть указанных кислых газов;

(б) отделение очищенной газовой смеси от указанного жидкого раствора, полученного на стадии (а);

(с) регенерация системы растворителей, подходящей для использования на стадии (а), и образование отдельной газовой смеси, содержащей указанные кислые газы, предпочтительно путем нагревания указанного жидкого раствора, отделенного на стадии (b);

d) необязательно, рециркуляция на указанную стадию (а) растворителя, регенерированного на стадии (с).

12. Способ по п.11, дополнительно предусматривающий указанную стадию (d), на которой указанную систему растворителей, регенерированную на стадии (с), рециркулируют на указанную стадию (а).

13. Способ по п.11 или п.12, в котором указанная газовая смесь, содержащая кислые газы, которую подают на стадию (а), состоит из природного газа, воздуха, дымового газа, содержащего  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , азот или кислород, или сингаза, содержащего  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , предпочтительно дымового газа.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанные стадии (а) и (b) осуществляют в одном и том же устройстве.

15. Способ по любому из предшествующих п.п.11-14, в котором стадию (с) осуществляют при температуре от  $40^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $50^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$ .

16. Способ по любому из предшествующих п.п.11-15, в котором стадию (с) осуществляют при давлении, более низком, чем давление на стадии (а).

По доверенности