

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046607**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.29

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

(21) Номер заявки
202391248

(22) Дата подачи заявки
2021.11.23

(54) УДАЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ СОДЕРЖАЩИХ ИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ(31) **10202000028301**

(56) WO-A1-2020053116
CN-A-106566299
US-A1-2010285560
KR-A-20140139821
US-A1-2018257022
WO-A1-2018203835

(32) **2020.11.25**(33) **IT**(43) **2023.07.17**(86) **PCT/IB2021/060849**(87) **WO 2022/112934 2022.06.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Де Анжеллис Альберто Ренато, Фиори
Джанлука, Кастальдо Филомена (IT)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к абсорбирующей кислые газы смеси и к способу удаления кислых газов (высокосернистых газов в соответствии с широко используемой терминологией) из содержащих их газовых смесей, таких как природный газ, воздух и дымовые газы. Более конкретно, данное изобретение относится к абсорбирующей смеси, пригодной для удаления кислых газов из содержащих их газовых смесей, содержащей: А) по меньшей мере один диол общей формулы $R(OH)_2$, имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую $100^{\circ}C$, где R представляет собой алкильную группу, линейную или разветвленную, возможно замещенную, имеющую число атомов углерода от 2 до 8; В) по меньшей мере одно органическое основание, имеющее pK_b (в воде) меньший или равный 3; С) полярный апротонный растворитель, имеющий диэлектрическую постоянную ϵ при $25^{\circ}C$, большую или равную 30, вязкость μ при $25^{\circ}C$, меньшую или равную 40 сП (сантипуаз) (0,04 Па·с), предпочтительно меньшую или равную 20 сП (0,02 Па·с), и нормальную температуру кипения, равную или превышающую $140^{\circ}C$, и в которой массовое отношение органическое основание/диол меньше или равно 0,6 и предпочтительно больше или равно 0,25; массовое отношение апротонный растворитель/диол составляет от 0,05 до 0,6.

046607
B1

046607
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу удаления кислых газов (высокосернистых газов в соответствии с наиболее используемой терминологией) из содержащих их газовых смесей.

В частности, настоящее изобретение относится к способу удаления кислых газов, присутствующих в природном газе, воздухе и дымовых газах.

Уровень техники

Кислые газы, такие как, например, CO_2 , H_2S , COS или их смеси, содержатся во многих газах или газовых смесях, которые присутствуют в природной среде (воздухе) или производятся промышленным путем. Присутствие или выброс кислых газов оказывает неблагоприятное воздействие, поскольку эти газы ответственны за многие вредные явления, такие как коррозия, кислотные дожди, отравление, легочные заболевания, парниковый эффект и т.д. Их регулирование и/или ликвидация являются проблемой, которая как никогда актуальна с точки зрения безопасности и борьбы с изменениями климата.

Природный газ, например, обычно содержит кислые газы, которые должным образом удаляются для удаления токсичных веществ (H_2S , COS), увеличения теплотворной способности (удаление CO_2), уменьшения проблем с коррозией (H_2S) и удаления неприятно пахнущих веществ (H_2S и меркаптанов).

Природный газ, как сообщается в статье "Natural gas", G. Hammer et al., *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol.17, обычно состоит из метана в качестве основного компонента в сочетании с другими углеводородами, как алифатическими, так и в меньшей степени ароматическими. Другими неуглеводородными компонентами метана являются: азот, углекислый газ, H_2S , меркаптаны и гелий. Можно отметить, например, что существуют газы (Гронинген, Нидерланды), в которых содержание H_2S ниже порогового значения (1 ч./млн по объему), в то время как на других газовых месторождениях, таких как Экофиск в Норвегии, содержание H_2S составляет 100 ч./млн по объему, увеличиваясь до 8 об.% на газовых месторождениях в Ольденбурге в Германии, до 16% на газовых месторождениях в Тенгизе в России и до 90% на газовых месторождениях в Бирберри в Канаде. Условно природные газы определяются как "сверхсернистые", если они имеют содержание H_2S более 30 об.%.

Большое количество 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 выбрасывается в окружающую среду, что способствует усилению потепления биосферы.

Селективная абсорбция H_2S и/или CO_2 в последнее время становится предметом все большего числа исследований и исследовательских проектов, а также промышленного внедрения, в частности в области очистки природного газа и снижения выбросов, а также в области очистки неуглеводородных газов, таких как газы, полученные в процессах газификации угля, и хвостовые газы установок Клауса.

Многочисленные способы и циклы снижения содержания кислых газов были 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 используемые системы промывки газовых смесей для удаления присутствующих в них кислых газов предусматривают обработку водным раствором аминов, состав которого зависит от относительного содержания CO_2 и/или H_2S , с последующей возможной обработкой для удаления меркаптанов, в частности, для природного газа, в зависимости от количества, в котором они присутствуют (например, абсорбция на ситах или обработка сильнощелочными растворами с последующим окислением комплексами кобальта). 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 H_2S и CO_2 . Кроме того, MDEA плохо смешивается с углеводородами и не образует карбаматов, как первичные и вторичные амины, из-за отсутствия связанных с азотом атомов водорода. Таким образом, промывка растворами MDEA имеет большое значение для очистки газов с высокой концентрацией кислотных соединений из-за низкой потребности в энергии при эксплуатации, высокой производительности и превосходной стабильности. Их главным недостатком является меньшая склонность к абсорбции CO_2 . Если также требуется высокий процент удаления углекислого газа, добавление еще одного или двух более реактивных аминов, первичных или вторичных (MEA, т.е. метилэтиламина, или DEA, т.е. диэтиламина), является возможным, что может значительно повысить общую скорость реакции раствора, не влияя на полезные свойства MDEA. В этом случае, конечно, увеличиваются технологические затраты и увеличивается разложение первичных аминов, которые являются менее термически стабильными, чем MDEA.

В качестве альтернативы водным растворам алканоламинов для абсорбции CO_2 был предложен ряд жидкостных абсорбционных систем 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, 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 15-11-2017 2 Park, et al., *set. Sci. Technol.* 2005, 40, 1885.

Ионные жидкости представляют собой другой неводный растворитель, который в настоящее время находится в стадии разработки. 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 (температура, энергия), но не превосходят водные растворы аминов с точки зрения производительности из-за таких факторов, как низкая способность поглощения CO_2 при низких давлениях и высокая вязкость, кроме того, имеют высокую стоимость, что до сих пор затрудняет их промышленное развитие для такого применения.

Использование неводного жидкого растворителя для отделения CO_2 из газовых смесей, содержащих водяной пар, может привести к накоплению H_2O в жидком растворе как в виде однофазного, так и в виде двухфазного раствора, в зависимости от условий процесса (например, давления, температуры, концентрации H_2O) и сродства неводного растворителя к H_2O . Накопление H_2O отрицательно сказывается на процессе отделения и очистки CO_2 , 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 удалением CO_2 из содержащих его газовых смесей, являются ионные жидкости, которые допускают переключение при комнатной температуре. 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 CO_2 при комнатной температуре. Как правило, электропроводность допускающих переключение ионных жидкостей увеличивается на один или два порядка при добавлении CO_2 .

Важно подчеркнуть, что эти растворители допускают более высокую концентрацию CO_2 , чем некоторые водные амины, и регенерируются в более мягких условиях.

CO_2 улавливается посредством образования алкилкарбонатов в соответствии со следующим механизмом реакции:



Механизм, указанный в приведенной выше реакции, возможен для общей молекулы формулы XO_2 , где X представляет собой, как и в предыдущем случае, C или X=S или N.

В заявке на патент US 2012/060686 описана система поглощения 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 CO_2 .

С другой стороны, образование карбонатов или карбаматов невозможно для других молекул кислот, присутствующих в природном газе, таких как H_2S , 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 H_2S и/или при необходимости получения низких остаточных концентраций H_2S , например, ниже 1000 ч./млн.

Ионные жидкости также обладают недостатком, заключающимся в значительном увеличении их вязкости, когда концентрация CO_2 или другого поглощенного кислого газа является очень высокой, что делает процесс отделения более дорогостоящим с точки зрения давлений и энергии, необходимых для их обработки.

Способ, способный эффективно удалять кислые газы (высокосернистые газы) из газового источника, такого как, например, 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 композиция, содержащая: а) по меньшей мере один спирт общей формулы R(OH)_n ; б) по меньшей мере одно сильное органическое основание (сверхоснование); в) полярный апротонный растворитель.

Способ, описанный в WO 2020/053116 A1, позволяет удалять все кислые газы и, возможно, другие нежелательные вещества, такие как меркаптаны, за одну стадию, упрощая схему установки, исключая использование сильных щелочных веществ (коррозионно-активных и оказывающие сильное воздействие на окружающую среду), а также уменьшая энергоемкость регенерации абсорбирующего раствора.

Хотя было установлено, что описанный выше способ эффективен при удалении кислых газов из природной газовой смеси, отмечался недостаток, связанный с тем, что композиция для извлечения

кислых газов приводила также к извлечению некоторого количества C_1 - C_5 углеводородов. В результате, природный газ обедняется важными компонентами, что приводит к существенному экономическому ущербу.

Сущность изобретения

Заявителю удалось разработать композицию для обработки кислых газов и связанный с ней способ обработки кислых газов с использованием такой композиции, что решает указанную выше проблему и имеет дополнительные преимущества по сравнению с известным уровнем техники.

В соответствии с первым аспектом, настоящее изобретение предлагает композицию для обработки кислых газов, в частности абсорбирующую смесь, как определено в прилагаемых пп.1-9 формулы изобретения.

Второй аспект настоящего изобретения представляет собой способ обработки природного газа, как определено в прилагаемом п.10 формулы изобретения.

Текст формулы изобретения должен рассматриваться включенным в описание для оценки обоснованности описания.

Подробное описание изобретения

Таким образом, задачей настоящего изобретения является абсорбирующая смесь, пригодная для удаления кислых газов из содержащих их газовых смесей, в частности из природного газа, содержащая:

А) по меньшей мере один диол общей формулы $R(OH)_2$, имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую $100^\circ C$, где R представляет собой алкильную группу, линейную или разветвленную, возможно замещенную, имеющую число атомов углерода от 2 до 8;

В) по меньшей мере одно органическое основание, имеющее pK_b (в воде) меньший или равный 3, предпочтительно меньший или равный 2;

С) полярный апротонный растворитель, имеющий диэлектрическую постоянную ϵ при $25^\circ C$, большую или равную 30, вязкость μ при $25^\circ C$, меньшую или равную 40 сП (сантипуаз) (0,04 Па·с), предпочтительно меньшую или равную 20 сП (0,02 Па·с), и нормальную температуру кипения, равную или превышающую $140^\circ C$, и в которой

массовое отношение органическое основание/диол меньше или равно 0,6 и предпочтительно больше или равно 0,25,

массовое отношение апротонный растворитель/диол составляет от 0,05 до 0,6.

Вариант осуществления настоящего изобретения, в котором термин "содержащий" должен интерпретироваться как "в основном состоящий из" или "состоящий из", даже если это не указано явным образом, также должен рассматриваться как находящийся в пределах объема данной патентной заявки.

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

В данном описании и в формуле изобретения термин "нормальная температура кипения" означает температуру 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.

В предпочтительных вариантах осуществления массовое отношение органическое основание/диол составляет от 0,45 до 0,55, или составляет от 0,45 до 0,5.

В предпочтительных вариантах осуществления массовое отношение апротонный растворитель/диол составляет от 0,08 до 0,5, более предпочтительно от 0,08 до 0,2.

В абсорбирующей смеси настоящего изобретения отношение между количеством моль ОН-групп диола А) и количеством моль основания В) в реакционной смеси предпочтительно составляет от 10/1 до 6/1, более предпочтительно составляет от 8/1 до 6/1.

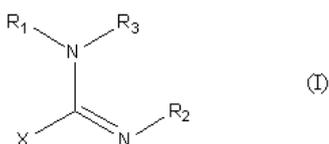
В предпочтительном варианте осуществления диол $R(OH)_2$ имеет алкильную группу R, содержащую от 2 до 3 атомов углерода. Более предпочтительно диол $R(OH)_2$ выбирают из этиленгликоля, пропиленгликоля и 1,3-пропандиола.

Указанное органическое основание В) абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, как правило, может быть выбрано из сильных органических оснований, обладающих низкой летучестью, т.е. обычно имеющих нормальную температуру кипения по меньшей мере более $100^\circ C$, предпочтительно более $130^\circ C$, более предпочтительно от 130 до $300^\circ C$.

Предпочтительно указанное органическое основание В) имеет pK_b в пределах от 0,3 до 2, более предпочтительно в пределах от 0,5 до 2, где pK_b , согласно известному определению в химии, означает антилогарифм константы диссоциации указанного органического основания В) в воде.

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.

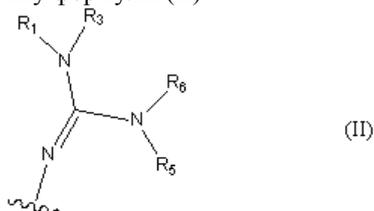
Обычно указанное органическое основание В) имеет следующую общую формулу (I):



где R₁ представляет собой линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу; или представляет собой арильную группу, содержащую 6-10 атомов углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной C₁-C₅ алкильной группой; или вместе с X он образует 5-9-членный насыщенный или ненасыщенный цикл;

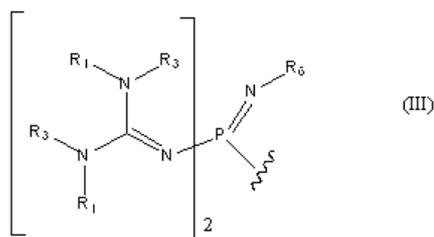
R₃ представляет собой линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу; или представляет собой арильную группу, содержащую 6-10 атомов углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной C₁-C₅ алкильной группой; или вместе с R₂ он образует 5-7-членный цикл;

X представляет собой -NR₄R₅ группу, или линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу, или X может представлять собой группу формулы (II)



R₂ представляет собой водород, линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу; или вместе с R₃ он образует 5-7-членный цикл, содержащий по меньшей мере два атома азота; или он представляет собой арильную группу, содержащую 6-10 атомов углерода, необязательно замещенную по меньшей мере одной линейной или разветвленной C₁-C₅ алкильной группой; или он представляет собой C₇-C₁₂ алкильную группу, такую как, например, бензил;

или R₂ может представлять собой группу формулы (III):



где графический символ " " представляет собой группу в формуле (I), к которой присоединен X или R₂;

R₄ представляет собой линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу;

R₅ представляет собой линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу;

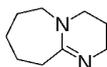
R₆ представляет собой водород или линейную или разветвленную C₁-C₅ алкильную группу; и их смеси.

Арильная группа означает фенил или нафтил.

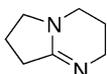
В предпочтительном аспекте настоящего изобретения R₁, R₃, R₄, R₅ и R₆ соответствуют метильной группе, и R₂ представляет собой водород или метил.

Органические основания формулы (I) целесообразно выбирать, например, из 1,8-диазобисцикло-(5.4.0)-ундец-7-ена (DBU) [pK_b 1,1], 1,5-диазобисцикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) [pK_b 0,5], 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG) [pK_b 0,4], производных бигуанид-(1-(диаминометилиден)гуанидина, таких как N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N, N,N',N'-тетраметилгуанидин, 1,8-бис-(тетраметилгуанидино)нафталин, соединений фосфазенового типа, таких как N'',N''',N''''-фосфинимидинтрис[N, N,N',N'-тетраметилгуанидин], или их смесей, как показано ниже.

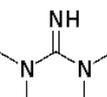
DBU



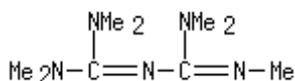
DBN



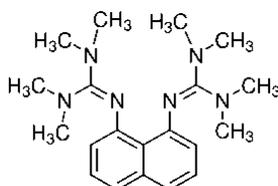
TMG



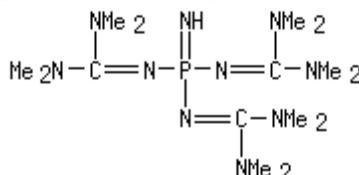
N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N,N,N',N'-тетраметилгуанидин



1,8-бис-(тетраметилгуанидино)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)НА $pK_b=3$, и 1,8-бис(тетраметиламино)нафталин (N, N,N',N'-тетраметил-1,8-диаминонафталин).

Многочисленные примеры возможных органических оснований могут быть найдены в литературе по ссылке: "Superbase for organic synthesis" под редакцией Т. Ishikawa, ed. Wiley and sons, 2009.

Полярный апротонный растворитель С), содержащийся в абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой органическое или неорганическое соединение, предпочтительно органическое, предпочтительно жидкое при температуре 15°C, обладающее следующими существенными характеристиками:

диэлектрическая постоянная ϵ при 25°C больше или равна 30, предпочтительно составляет от 35 до 60;

вязкость μ при 25°C меньше или равна 40 сП (0,04 Па·с), предпочтительно меньше или равна 20 сП (0,02 Па·с), и

температура кипения при нормальном давлении равна или выше 140°C, предпочтительно выше 150°C.

Полярные апротонные растворители С), подходящие для получения абсорбирующей смеси настоящего изобретения, могут быть выбраны специалистом в данной области из жидкостей (при 15°C), обладающих указанными выше характеристиками и не вступающих в реакцию ни с одним из компонентов, присутствующих в газовой смеси, подлежащей обработке для удаления кислых газов. Например, они не должны приводить к реакции гидролиза при контакте с водой.

Сульфоксиды, сульфоны, амиды и нитроароматические соединения являются предпочтительными классами соединений.

Среди полярных апротонных растворителей диметилсульфоксид (DMSO), сульфан (SO), N,N-диметилформамид (DMF), N,N-димилацетамид (DMA) и нитробензол (NB), предпочтительно сульфан, характеристики которых приведены в табл. 1 ниже, являются особенно предпочтительными для настоящего изобретения.

Таблица 1

Полярный апротонный растворитель	ϵ (при 25°C)	Т кипения (при давлении окружающей среды)	μ (при 25°C в сП)
DMSO	47	189	3,9
SO	43	287	10
DMA	38	166	3,7
DMF	37	153	3,9
NB	34	211	4,0

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения абсорбирующая смесь изобретения содержит:

А) 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол в массовых процентах, составляющих от 55 до 65%;

В) диазабициклоундецен (DBU) в массовых процентах, составляющих от 25 до 35%;

С) сульфан в массовых процентах, составляющих от 5 до 15%;

при этом массовое отношение В/А меньше или равно 0,6.

Абсорбирующая смесь в соответствии с настоящим изобретением может использоваться для осуществления способа удаления кислых газов из содержащей их газовой смеси, который также является задачей настоящего изобретения и предусматривает следующие последовательные стадии:

(а) контактирование указанной газовой смеси, при температуре, составляющей от 0 до 70°C, и предпочтительно при давлении, составляющем от 50 кПа до 15 МПа, с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь 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).

Указанный выше способ удаления кислых газов может быть осуществлен в реакторе непрерывного или периодического действия в соответствии с известным техническим способом. Стадия абсорбции (а) может быть выполнена в любом устройстве, обычно используемом для этой цели, таком как абсорбционная колонна, автоклав или другие. Специалист в данной области может легко определить размеры устройств на основе известных знаний об этом типе единичной операции и характеристик системы растворителей, используемой в изобретении (вязкость, абсорбционная способность при насыщении и т.д.).

С помощью способа, который является предметом настоящего изобретения, удаление всех нежелательных веществ достигается за одну стадию, при упрощении схемы установки, а также при меньшем количестве энергии для регенерации абсорбирующей смеси.

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, составляющих от 0 до 70°C, предпочтительно от 10 до 60°C, и при давлении, составляющем от 50 кПа до 15 МПа, предпочтительно от 100 кПа до 5 МПа. Газовая смесь очищается (так называемое умягчение) путем удаления нежелательных веществ и далее может быть использована желаемым образом. При непрерывном промышленном применении в установившемся режиме система растворителей, подаваемая на стадии (а), предпочтительно в значительной степени образована системой растворителей, регенерированной на стадии (с) этого способа, за исключением возможной подпиточной части. Указанная система растворителей может содержать, в дополнение к абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, также остаток кислых газов, не отделенных на стадии (с). Также возможно, что система растворителей, используемая на стадии (а), также содержит до 20% по объему инертного разбавителя, отличного от полярного апротонного растворителя, для дальнейшего улучшения характеристик низкой вязкости смеси. В подходящем случае, такой разбавитель выбирают из алифатических или ароматических органических жидкостей, смешиваемых с абсорбирующей смесью настоящего изобретения, имеющих температуру кипения более 120°C, предпочтительно большую или равную 150°C.

Следовательно, способ в соответствии с настоящим изобретением может предусматривать необязательную дополнительную стадию (d), на которой указанную систему растворителей, регенерированную на стадии (с), рециркулируют на указанную стадию (а).

На стадии (а) система растворителей и газовая смесь, содержащая кислые газы, надлежащим 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 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 мин, предпочтительно от 2 до 30 мин.

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, разрешенных в спецификации.

На стадии (а) H₂S, если он имеется, должен быть удален из очищаемой газовой смеси до очень низких конечных значений, во многих случаях не превышающих 10 ч./млн.

На стадии (b) способ в соответствии с настоящим изобретением, 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 варианте осуществления, не ограничивающем настоящее изобретение, двухфазная смесь, образованная путем смешивания газовой смеси с системой растворителей, 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, предпочтительно от 70 до 180°C, более предпочтительно от 80 до 150°C, еще более предпочтительно от 90 до 130°C.

Регенерированная таким образом система растворителей, содержащая абсорбирующую смесь, может быть рециркулирована на стадию абсорбции (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 (более известное под термином "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. Этот вариант осуществления особенно удобен, когда жидкая смесь, отделенная на стадии (b), находится при относительно высоких температурах, предпочтительно составляющих от 40 до 70°C. С этой целью настоящий способ может необязательно предусматривать стадию предварительного нагрева жидкого раствора между стадией (b) и стадией (c) до температур от 70 до 150°C.

Специалист в данной области техники подходящим образом 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 CO₂ удалялся из регенерированной абсорбирующей смеси, но малое количество, обычно от следового до 1,9 мас.% 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 экономически более выгодным.

Способ, являющийся предметом настоящего изобретения, как было показано ранее, позволяет снизить содержание кислых газов в газовой смеси 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. В случае, если кислый газ представляет собой или содержит H₂S, способ настоящего изобретения в качестве преимущества позволяет достичь заданных значений для природного газа, а также для выхлопных газов или газообразных продуктов сгорания, при сниженном энергопотреблении. Фактически, было неожиданно обнаружено, что количество кислого газа, абсорбированного на стадии a) при таком же объеме абсорбирующей смеси, намного больше, чем ожидалось, исходя из правила аддитивности отдельных компонентов.

Иными словами, объем, состоящий, например, из 1 л смеси DBU, пропандиола и сульфолана в соотношении по массе 30/60/10, абсорбирует намного больше кислого газа, чем 1 л сульфолана.

Также относительно абсорбирующей смеси, описанной в WO 2020/053116 A1 этого же заявителя, абсорбирующая смесь настоящего изобретения позволяет дополнительно улучшить абсорбцию кислых газов, в частности CO₂.

Опять же, относительно WO 2020/053116 A1, абсорбирующая смесь настоящего изобретения решает техническую проблему, присущую такой смеси известного уровня техники, в том, что поглощение C₁-C₅ углеводородов сводится к минимуму, как будет показано далее в экспериментальной части.

Способ в соответствии с настоящим изобретением также применим 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.

Дополнительным 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, со значительной экономией энергии.

Другими важными преимуществами по сравнению с известными абсорбирующими смесями, включая смесь, которая описана в WO 2020/053116 A1, являются

исключение вспенивания во время фазы регенерации,

потери диолов на этапе регенерации благодаря их высокой температуре кипения, что выгодно как с экономической, так и с экологической точек зрения,

сокращение или исключение обезвоживания после умягчения, поскольку диолы обладают высоким обезвоживающим действием, что позволяет снизить затраты на строительство и эксплуатацию, связанные с установкой обезвоживания, необходимой на самых современных заводах.

Следующие ниже примеры осуществления представлены только для иллюстрации настоящего изобретения и не должны истолковываться в смысле, ограничивающем объем защиты, определяемый формулой изобретения.

Примеры

Растворители и реагенты.

Сульфолан (>99%; Sigma-Aldrich)

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

1-гексанол (>99%; Sigma-Aldrich)

1,3-пропандиол (>99%; Sigma-Aldrich)

Кислый газ (G) следующего состава.

Таблица 2. Состав газа, использованного для сравнения [об. %]

CO ₂	H ₂ S	N ₂	Этан	Пропан	i-C4	n-C4	i-C5	CH ₄
5,7	100 ч/млн	0,8%	13,2%	5,7%	2,15%	0,63%	0,57%	71,54%

Пример 1. Абсорбция кислого газа с помощью DBU-гексанол-сульфоланового основания/спирта 0,77, апротонного растворителя/спирта 1 (сравнение, в соответствии с WO 2020/053116).

В автоклав объемом 500 см³ загружали 28 г (0,184 моль) DBU, 36 г (0,353 моль) гексанола и 36 г сульфолана (0,300 моль). Смесь перемешивали и автоклав закрывали, создавали вакуум при комнатной температуре и затем смесь нагревали до 40°C. Затем свободный объем автоклава заполняли газом G при давлении 30 бар (3 МПа) и замечали поглощение газа. Автоклав повторно заполняли газом G при давлении 30 бар (3 МПа) до тех пор, пока давление не сохранялось постоянным. Абсорбирующую смесь извлекали, регенерировали, как описано выше, и затем анализировали содержание экстрагированных C₁-C₅ углеводородов, присутствующих в извлеченном газе.

Пример 2. Абсорбция кислого газа с помощью DBU-1,3-пропандиол-сульфоланового основания/спирта 0,5, апротонного растворителя/спирта 0,17.

Эксперимент примера 1 повторяли с использованием абсорбирующей смеси, состоящей из 30 г (0,197 моль) DBU, 60 г (0,780 моль) 1,3-пропандиола и 10 г (0,083 моль) сульфолана. Абсорбирующую смесь извлекали, регенерировали, как описано выше, и затем анализировали содержание экстрагированных C₁-C₅ углеводородов, присутствующих в извлеченном газе.

В табл. 3 ниже приведены данные для сравнения состава примера 1 с составом примера 2 с точки зрения экстракции C₁-C₅ углеводородов из исходной газовой смеси.

Таблица 3. Абсорбция C₁-C₅ углеводородов (в г/кг абсорбирующей смеси) абсорбирующей смесью примеров 1 и 2

Пример смеси	Метан	Этан	Пропан	и-бутан	н-бутан	и-пентан
Прим. 1	6,0	5,1	9,5	6,4	2,6	4,2
Прим. 2	0,7	1,3	3,5	1,4	0,7	0,2

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, абсорбирующая смесь по изобретению (пример 2) позволяет значительно снизить абсорбцию C₁-C₅ углеводородов по сравнению со смесью с гексанолом (пример 1) в соответствии с известным уровнем техники (WO 2020/053116).

Пример 3. Абсорбция кислых газов из смеси газообразных углеводородов. Сравнение смеси по изобретению со смесью в соответствии с WO 2020/053116.

Эксперимент примера 1 повторяли с использованием двух образцов углеводородного газа, содержащего метан, CO₂ (15 и 16,5% по объему, соответственно), H₂S (0,42 и 0,01% по объему, соответственно) и работая со следующими абсорбирующими смесями:

1) DBU 28 мас.%; гексанол 36 мас.%; сульфолан 36 мас.% (в соответствии с описанием WO 2020/053116).

2) DBU 28 мас.%; 1,3-пропандиол 62 мас.%; сульфолан 10 мас.% (по изобретению).

Условия обработки были следующими: Т прилб. 40°C; давление прилб. 30 бар (3 МПа).

Результаты показаны в табл. 4.

Таблица 4. Абсорбция кислых газов из углеводородных газов

Абсорбирующая смесь	CO ₂ (абсорбция, %)	H ₂ S (абсорбция, %)
1	88-89%	100%
2	91-100%	100%

Из приведенных выше результатов видно, что смесь по изобретению позволяет получить более высокий процент абсорбции кислых газов, в частности CO₂, содержащихся в исходном углеводородном газе, в некоторых случаях снижая их содержание до уровней ниже порога обнаружения.

Пример 4 (сравнительный). Абсорбция кислых газов с помощью сульфолана.

Эксперимент примера 2 повторяли, но с использованием одного только сульфолана в количестве, равном общему количеству абсорбирующей смеси примера 2.

Результат в пересчете на массовое отношение между поглощенным CO₂ и CO₂, содержащимся во входящем газе, составляет 15,8%.

Наконец, следует понимать, что в способ и композиции, описанные и проиллюстрированные в настоящем документе, могут быть внесены дополнительные модификации и изменения, которые не указаны специально в тексте, но которые следует рассматривать как очевидные изменения настоящего изобретения в пределах объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Абсорбирующая смесь, пригодная для удаления кислых газов из содержащих их газовых смесей, содержащая:

А) по меньшей мере один диол общей формулы R(OH)₂, имеющий нормальную температуру кипения, равную или превышающую 100°C, где R представляет собой алкильную группу, линейную или разветвленную, имеющую число атомов углерода от 2 до 8;

В) по меньшей мере одно органическое основание, имеющее рК_б (в воде) меньший или равный 3;

С) полярный апротонный растворитель, имеющий диэлектрическую постоянную ε при 25°C, большую или равную 30, вязкость μ при 25°C, меньшую или равную 40 сП (сантипуаз) (0,04 Па·с), и нормальную температуру кипения, равную или превышающую 140°C, и в которой массовое отношение органическое основание/диол меньше или равно 0,6 и больше или равно 0,25, массовое отношение апротонный растворитель/диол составляет от 0,05 до 0,6.

2. Абсорбирующая смесь по п.1, в которой массовое отношение органическое основание/диол составляет от 0,45 до 0,55 или составляет от 0,45 до 0,5.

3. Абсорбирующая смесь по п.1 или 2, в которой массовое отношение апротонный растворитель/диол составляет от 0,08 до 0,5 или от 0,08 до 0,2.

4. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-3, в которой отношение между количеством моль ОН-групп диола А) и количеством моль основания В) в реакционной смеси составляет от 10/1 до 6/1 или составляет от 8/1 до 6/1.

5. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-4, в которой диол R(OH)₂ имеет алкильную группу R, содержащую от 2 до 3 атомов углерода, или диол R(OH)₂ выбран из этиленгликоля, пропиленгликоля и 1,3-пропандиола.

6. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-5, в которой указанное органическое основание В) имеет рК_б, меньший или равный 2, или составляющий от 0,3 до 2, или составляющий от 0,5 до 2.

7. Абсорбирующая смесь по п.6, в которой 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, или органическое основание В) выбрано из 1,8-диазабицикло-(5.4.0)-ундец-7-ена (DBU) [рК_б 1,1], 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) [рК_б 0,5], 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG) [рК_б 0,4], производных бигуанид-(1-(диаминометилден)гуанидина, таких как N"-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N,N,N',N'-тетраметилгуанидин, 1,8-бис-(тетраметилгуанидино)нафталин, соединений фосфазенового типа, таких как N",N""",N""""-фосфинимилидинтрис[N,N,N',N'-тетраметилгуанидин], 1,8-бис-(тетраметилгуанидино)нафталин или их смеси.

8. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-7, в которой полярный апротонный растворитель выбран из диметилсульфоксида (ДМСО), сульфолана (SO), N,N-диметилформамида (DMF), N,N-диметил-ацетамида (DMA) и нитробензола (NB), предпочтительно сульфолана.

9. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-8, содержащая:

А) 1,2-пропандиол или 1,3-пропандиол в массовых процентах, составляющих от 55 до 65%;

В) диазабициклоундецен (DBU) в массовых процентах, составляющих от 25 до 35%;

С) сульфолан в массовых процентах, составляющих от 5 до 15%.

10. Способ удаления кислых газов из содержащей их газовой смеси, причем указанная газовая смесь состоит из природного газа или выхлопного дыма, образующегося в результате процесса сгорания, предусматривающий следующие последовательные стадии:

(а) контактирование указанной газовой смеси при температуре, составляющей от 0 до 70°C, с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь, как определена по любому из предшествующих пп.1- 9, 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.

