

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035706**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.28

(21) Номер заявки
201791690

(22) Дата подачи заявки
2016.01.06

(51) Int. Cl. **B01D 53/02** (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01D 53/08 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

**(54) ОТДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРУЕМОГО
МАКРОПОРИСТОГО СОДЕРЖАЩЕГО АЛКИЛЕНОВЫЕ МОСТИКИ АДсорбЕНТА**

(31) **62/108,110**

(32) **2015.01.27**

(33) **US**

(43) **2017.11.30**

(86) **PCT/US2016/012259**

(87) **WO 2016/122843 2016.08.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК
(US)

(56) US-A-2495842
US-A1-2011315012
WO-A1-2015130338
US-A-5509956
US-A-5288307
US-A-4382124

(72) Изобретатель:
Роджерс Мэттью Л., Керн Брэндон
Дж., Маттеуччи Скотт Т., Гольтц Х.
Роберт, Гиш Дарил Дж. (US)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В изобретении описан способ отделения жидкостей из природного газа (ЖПГ) от смеси газообразных углеводородов, содержащей жидкости из природного газа и метан, включающий стадии: i) образование слоя адсорбента, более селективного по отношению к ЖПГ, чем по отношению к метану; ii) пропускание смеси газообразных углеводородов, содержащей метан и ЖПГ через слой адсорбента, по меньшей мере, для частичного удаления ЖПГ из смеси газов с получением: (a) содержащего ЖПГ адсорбента и (b) обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов; iii) извлечение обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов; iv) регенерация содержащего ЖПГ адсорбента с помощью, по меньшей мере, частичного удаления ЖПГ из адсорбента и v) последовательное повторение стадий (ii) и (iii) с использованием регенерированного адсорбента, полученного на стадии (iv).

035706
B1

035706
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу отделения углеводородов (например, C_1 или C_2 алканов от C_3 и более тяжелых алканов) с использованием регенируемого полимерного адсорбента.

Введение

Многие источники углеводородов, такие как природный газ, включают смеси парафинов (например, метан, этан, пропан, бутан и т.п.) вместе с множеством более тяжелых углеводородов и других газов. Экономичное отделение выбранных углеводородов (например, метан, этан) от таких смесей стало все более важным в связи с развитием гидравлического разрыва пласта. Многие из этих новых источников природного газа содержат намного более значительные количества жидкостей из природного газа (ЖПГ), чем традиционные источники природного газа (например, теплотворная способность равна более 1058 БТЕ (британская тепловая единица), тогда как для традиционных источников она равна около 1028 БТЕ). Вследствие этого устройства, в которых такой газ используется в качестве источника топлива (например, газовые компрессоры), работают за пределами их проектных параметров, что приводит к более высоким рабочим температурам, повышенным содержаниям загрязнений и большему объему технического обслуживания. Аналогичные затруднения наблюдаются и в связи с газообразным углеводородом, выделяющимся одновременно с нефтью. Хранение и транспортировка таких газов также привели к затруднениям в связи с их более высокой теплотворной способностью.

Для разделения газов использовали множество адсорбентов, включая оксиды алюминия, гидроталькиты, силикаты, силикагели и клиноптилолиты (US5993516). Углеродистые адсорбенты, иногда называемые как "углеродные молекулярные сита", также использовали для очистки водорода и удаления воды, метана, серы, диоксида углерода, оксидов азота и галогензамещенных углеводородов из различных жидких смесей; см., например: US5059578, US5217505, US5972834 и US2013/0220935; см. также Cavenati et al., Methane Purification by PSA from Natural Gas Sources, 2nd Mercosure Congress on Chemical Engineering. Углеродистые адсорбенты являются карбонизированными формами соединений углерода, такие как уголь, кокс, торф, древесный уголь, уголь из скорлупы орехов, уголь из плодовых косточек, уголь из скорлупы кокосовых орехов, костяной уголь, фенольные смолы, фурановые смолы и сополимеры винилиденхлорида, см., например, US5300468 и US5972834. В WO2014/160624 описано применение микропористого углеродного молекулярного сита для отделения алкенов от алканов. Материал содержит неплавкое связующее и непористую гелеобразную сульфированную ионообменную смолу, которая пиролизуется при температурах, равных от 500 до 1000°C. Аналогичное применение пиролизованных гелеобразных сульфированных ионообменных смол также обсуждено в публикациях Liu, J. et al., "High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations" Microporous and Mesoporous Materials (2014); Miura, K., "Preparation novel porous carbons supporting metal nanoparticles and their applications to energy and environmental related issues", J. Ind. Eng. Chem., 11, No. 6, (2005) 797-817, и Miura, K., et al., "Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect", Carbon 37 (1999) 1455-1461. Пиролизованные сульфированные микропористые ионообменные смолы также описаны в литературе; см., например, Neely, J. Characterization of Polymer Carbons Derived from Porous Sulfonated Polystyrene, Carbon 19 (1980) 27-36, US4040990 и US4839331. Обзор различных адсорбентов и их применения для разделения газов приведен в публикации Tagliabue, et al., Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay, Chemical Engineering Journal, 155 (2009) 553-566.

Желательно получение регенируемого полимерного адсорбента и связанного с ним способа, которые позволяют удалить C_2^+ парафины (например, пропан, бутан) или ЖПГ из природного газа экономичным образом. В идеальном случае ЖПГ можно извлечь отдельно. Известны системы микроволновой регенируемой адсорбции периодического, полупериодического или непрерывного действия. Регенерация включает обработку адсорбента при более высокой температуре или более низком давлении. Подходящие методики нагревания адсорбента до более высоких температур включают нагревание слоя с помощью электрических или газовых нагревателей, пропускание горячего газа через слой и облучение адсорбента микроволновым излучением (см., например, US5509956, US594681 и JP2005/194132). Облучение микроволновым излучением является предпочтительной методикой. Однако одним из ограничений таких систем является необходимость установки экранировки в десорбционной камере, поскольку традиционные полимерные адсорбенты не полностью поглощают микроволновое излучение. Кроме того, потери микроволнового излучения предназначены для нагревания адсорбента и любое микроволновое излучение, проходящее через адсорбент, является потерянной энергией и снижает производительность системы.

Краткое изложение сущности изобретения

В одном варианте осуществления настоящее изобретение включает способ отделения метана или этана от смеси газообразных углеводородов, содержащей метан или этан, или комбинацию метана и этана, а также C_2^+ парафины, где способ включает стадии:

- i) образование слоя адсорбента, более селективного по отношению к C_2^+ парафинам, чем по отношению к метану и этану;
- ii) пропускание смеси газообразных углеводородов через слой адсорбента, по меньшей мере, для

частичного удаления C_2^+ парафинов из смеси газов с получением: (а) содержащего C_2^+ парафины адсорбента и (б) обедненной C_2^+ парафинами смеси газообразных углеводородов;

iii) извлечение обедненной C_2^+ парафинами смеси газообразных углеводородов;

iv) регенерация содержащего C_2^+ парафины адсорбента с помощью, по меньшей мере, частичного удаления C_2^+ парафинов из адсорбента и

v) последовательное повторение стадий (ii) и (iii) с использованием регенерированного адсорбента, полученного на стадии (iv).

В предпочтительном варианте осуществления стадия регенерации содержащего ЖПГ адсорбента включает облучение адсорбента микроволновым излучением. В другом предпочтительном варианте осуществления адсорбент включает макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент, который предпочтительно функционализирован (например, аминогруппой или серосодержащей функциональной группой).

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведена схема системы адсорбции и регенерации природного газа в одном варианте осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 2 приведены изотермы сорбции для метана, этана, пропана, бутана и пентана, полученные с использованием DOWEX™ OPTIPORE™ V493 по методике исследования примера 1.

На фиг. 3 приведены изотермы сорбции для метана, этана, пропана, бутана и пентана, полученные с использованием DOWEX™ OPTIPORE™ V503 по методике исследования примера 1.

На фиг. 4 приведена зависимость температуры (°F) от времени (мин) и для примера 2.

На фиг. 5 приведена зависимость скорости изменения температуры (°F/мин) от времени (мин) и для примера 2.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение включает способ и систему для отделения углеводородов (например, ЖПГ от метана; C_2^+ парафинов от метана или этана или комбинации метана и этана). В одном варианте осуществления источником обрабатываемого газа является природный газ, который включает комбинацию парафинов (метан, этан, пропан и бутан). Природный газ чаще всего получают из скважин, газовых скважин и конденсатных скважин. Также могут содержаться различные газовые компоненты. Например, неочищенный природный газ часто содержит значительные количества примесей, таких как вода или кислые газы, например диоксид углерода (CO_2), сероводород (H_2S), диоксид серы (SO_2), дисульфид углерода (CS_2), цианид водорода (HCN), карбонилсульфид (COS) и меркаптаны. Термин "жидкости из природного газа" (ЖПГ) в широком смысле означает углеводороды, содержащие два или большее количество атомов углерода, такие как этан, пропан, бутан и, возможно, небольшие количества пентанов или более тяжелых углеводородов. Термин " C_2^+ парафины" означает парафины ЖПГ, кроме этана.

В одном варианте осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает стадию пропускания находящейся под давлением смеси газообразных углеводородов через слой адсорбента, по меньшей мере, для частичного удаления ЖПГ из смеси газообразных углеводородов с получением: (а) содержащего ЖПГ адсорбента и (б) обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов. На конфигурацию слоя не налагаются особые ограничения и можно использовать и уплотненные, и псевдооживленные слои, но уплотненные подвижные слои являются предпочтительными. Подходящие слои включают резервуар или камеру, в которой можно создавать давление, которая включает один или большее количество каналов для подвода и отвода газа с отверстием (отверстиями) для переноса адсорбента, например отвода содержащего ЖПГ адсорбента и переноса свежего или регенерированного адсорбента. Предпочтительные рабочие условия включают давления, равные от 400 до 1200 фунт-сила/дюйм²; времена пребывания, равные от 0,5 до 1800 с, более предпочтительно от 5 до 480 с; и объемные скорости через слой, равные от 0,5 до 0,001 фут/с. Подходящие смеси газообразных углеводородов включают метан и ЖПГ, например смесей газов, содержащих метан и один или большее количество более тяжелых алканов, включая этан, пропан и бутан.

После того как в адсорбент, по меньшей мере, частично включен ЖПГ, адсорбент можно удалить из слоя и отбросить. Альтернативно, содержащий ЖПГ адсорбент можно регенерировать. Регенерация включает, по меньшей мере, частичную десорбцию ЖПГ из адсорбента. Десорбированные ЖПГ можно извлечь (сохранить, транспортировать и т.п.) или отбросить. Процедуру регенерации можно проводить в том же слое, в котором происходит адсорбция, или адсорбент можно перенести в отдельный слой (резервуар). Регенерация включает обработку адсорбента, по меньшей мере, при одном из следующих условий: а) при более высокой температуре и б) при более низком давлении, чем при условиях на стадии адсорбции ЖПГ. Подходящие методики нагревания адсорбента до более высоких температур включают нагревание слоя с помощью электрических или газовых нагревателей, пропускание горячего газа через слой и облучение адсорбента микроволновым излучением (см., например, US5509956, US5946816 и JP2005/194132). Облучение микроволновым излучением является предпочтительной методикой. Методики снижения давления включают сброс давления в слое во внешний резервуар или в атмосферу. Стадию регенерации можно проводить в периодическом, полупериодическом или непрерывном режиме и

она может включать комбинации TSA (адсорбция с колебаниями температуры), PSA (безнагревная короткоцикловая адсорбция) и VSA (вакуумная короткоцикловая адсорбция).

В предпочтительном варианте осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает стадии:

- i) образование слоя адсорбента, более селективного по отношению к ЖПГ, чем по отношению к метану;
- ii) пропускание смеси газообразных углеводородов, содержащей метан и ЖПГ, через слой адсорбента, по меньшей мере, для частичного удаления ЖПГ из смеси газов с получением: (a) содержащего ЖПГ адсорбента и (b) обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов;
- iii) извлечение обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов;
- iv) регенерация содержащего ЖПГ адсорбента с помощью, по меньшей мере, частичного удаления ЖПГ из адсорбента и
- v) последовательное повторение стадий (ii) и (iii) с использованием регенерированного адсорбента, полученного на стадии (iv).

В предпочтительном варианте осуществления стадия (i) протекает в адсорбционной камере и стадия (iv) протекает в десорбционной камере, и содержащий ЖПГ адсорбент непрерывно переносят из адсорбционной камеры в десорбционную камеру и регенерированный адсорбент непрерывно переносят из десорбционной камеры в адсорбционную камеру. Регенерацию предпочтительно проводят путем облучения адсорбента микроволновым излучением. Хотя разные типы адсорбентов можно использовать в комбинации, они предпочтительно образуют беспорядочные или однородные смеси, образующие один уплотненный подвижный слой. В предпочтительном варианте осуществления используют один тип адсорбента.

Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают такой неожиданной особенностью, что они хорошо регенерируются микроволновым излучением, в особенности те, которые функционализированы. Поэтому способы и системы, в которые используется микроволновая регенерация адсорбентов, предлагаемых в настоящем изобретении, применимы для обеспечения более высокой эффективности и в некоторых случаях приводят к уменьшению необходимости экранирования микроволнового излучения.

Типичная система для практического осуществления настоящего изобретения представлена на фиг. 1 и она включает установку для адсорбции ЖПГ (10), резервуар для адсорбции (1), включающий слой адсорбента (2). Природный газ поступает в установку для адсорбции (10) через трубу (3) в нижней части резервуара для адсорбции (1) и проходит (4) через слой адсорбента (2). Слой адсорбента (2) содержит адсорбент, который селективно адсорбирует C_2 , C_3 , C_4 , C_5 и более тяжелые углеводороды из природного газа. Температура на входе в установку для адсорбции (10) может находиться в диапазоне от 5 до $100^\circ C$, предпочтительно от 15 до $80^\circ C$ и более предпочтительно от 20 до $70^\circ C$. Можно использовать давления, равные от 14 до 1400, предпочтительно от 600 до 1200 и более предпочтительно от 800 до 1000 фунт-сила/дюйм² абс. Поток полученного обогащенного метаном природного газа, обладающий содержанием тяжелых углеводородов, намного уменьшенным по сравнению с содержанием в природном газе, выходит из слоя адсорбента (2) в верхней части резервуара для адсорбции (1) через трубу (5). Поток обогащенного метаном природного газа можно извлечь или сжечь в факеле.

После поглощения ЖПГ адсорбент проходит через дно резервуара для адсорбции (1) с помощью транспортировочного механизма (9) по трубе (11) в установку для микроволновой регенерации (20), содержащую резервуар для регенерации (21) и систему микроволнового нагрева (32). Рабочие температуры в системе микроволнового нагрева (32) могут находиться в диапазоне от 105 до $350^\circ C$, предпочтительно от 140 до $250^\circ C$ и более предпочтительно от 145 до $200^\circ C$. Можно использовать давления, равные от 20 до 600, предпочтительно от 100 до 400 и более предпочтительно от 150 до 200 фунт-сила/дюйм² абс. Источник микроволнового излучения (30) нагревает адсорбент (2) в системе микроволнового нагрева (32), что приводит к испарению ЖПГ (33). Система микроволнового нагрева (32) может включать нагревательный прибор и нагревательную или излучательную систему (не показана), и необязательно систему продувки газом (24). Нагревательный прибор может быть связан с излучательной системой для приема выработанной излучательной системой тепловой энергии, такой как микроволновое излучение или электромагнитная энергия, и с системой продувки газом (24) для приема продувочного газа, чтобы способствовать удалению летучих веществ из адсорбента. ЖПГ отводят из резервуара для регенерации (21) через всасывающий канал (28) с помощью вакуумной отводящей системы (40). Резервуар для регенерации (21) необязательно может быть снабжен системой продувки газом (24), в которой продувочный газ, например азот, поступает через трубу (22) и распределяется (25) на дне резервуара для регенерации (21). Регенерированному адсорбенту (23) предоставляют возможность проходить от дна резервуара для регенерации (21) через трубу (26), затем его возвращают в резервуар для адсорбции (1). Часть обогащенного метаном природного газа из верхней части резервуара (1) циркулирует по трубе (6) с помощью воздуходувки (7) для переноса регенерированного адсорбента (23) по трубе (8) для повторной адсорбции ЖПГ из природного газа (3).

ЖПГ, отводимый с помощью вакуума из резервуара для регенерации (21), проходит через вакуум-

ную отводящую систему (40) через систему сжатия газа (50) и в холодильник (60), в котором ЖПГ конденсируется, необязательно отделяется, и выводится в виде смеси ЖПГ или отдельных фракций этана, пропана, бутана, пентана и/или более тяжелых углеводородов в один или большее количество резервуаров (72, 73, 74 и/или 75). Выведенный ЖПГ можно извлечь, транспортировать, оживить, ввести в систему повторно, удалить, передать или сжечь в факеле. Метан, направляющий его в холодильник, рециркулируют в резервуар для адсорбции (1) по трубе (61) и все остальные газы, продувочный газ, воду и/или загрязнения можно удалить по трубе (62).

В проиллюстрированном варианте осуществления способ отделения ЖПГ является непрерывной процедурой с непрерывной регенерацией адсорбента. Например, в проиллюстрированном варианте осуществления имеется клапан (12) на трубе (11) между резервуаром для адсорбции (1) и резервуаром для регенерации (21) и клапан (27) на трубе (26) между резервуаром для регенерации (21) и резервуаром для сбора (17). Клапаны (12) и (27) синхронизированы для удерживания содержащего адсорбированное вещества адсорбента в резервуаре для адсорбции (1), когда адсорбент регенерируется в установке для регенерации (20). Если адсорбент регенерируется в резервуаре для регенерации (21), то клапан (27) позволяет регенерированному адсорбенту (23) выходить из резервуара для регенерации (21) и транспортироваться обратно в резервуар для адсорбции (1). Затем клапан (12) позволяет содержащему адсорбированное вещества адсорбенту поступать в резервуар для регенерации (21) и подвергаться регенерации. Эта процедура повторяется и обеспечивает непрерывную регенерацию адсорбирующей среды.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ отделения ЖПГ является периодическим способом с периодической регенерацией адсорбента. Например, на фиг. 1 указан накопительный резервуар (13) между резервуаром для адсорбции (1) и резервуаром для регенерации (21). Когда в адсорбент (2) поступает адсорбируемое вещество, он весь транспортируется из резервуара для адсорбции (1) с помощью транспортировочного механизма (9) и трубы (11) в накопительный резервуар (13). Затем содержимое накопительного резервуара (13) транспортируется по трубе (15) в резервуар для регенерации (21), в котором содержащая адсорбированное вещество адсорбирующая среда регенерируется и возвращается в резервуар с адсорбентом (1), в котором она используется до адсорбции адсорбируемого вещества и процедура повторяется.

Адсорбенты, используемые в настоящем изобретении, относятся к хорошо известному классу, т.е. полимерный макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент иногда также называют "макросетчатыми" или "суперсшитыми" адсорбентами. Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, отличаются от углеродистых адсорбентов, поскольку углеродистые адсорбенты пиролизуются (т.е. карбонизируются). Адсорбенты, используемые в настоящем изобретении, также обладают намного большей прочностью на раздавливание, (например, более 500 и предпочтительно более 750 г/слой), чем углеродистые адсорбенты. Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, отличаются от традиционных макропористых ионообменных смол тем, что они обладают отношением количества алкиленовых мостиков к количеству фенола, составляющим от 0,1 до 0,9:1, предпочтительно от 0,4 до 0,8:1 и более предпочтительно от 0,6 до 0,8:1 (см. US5079274). Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, дополнительно отличаются от макропористых ионообменных смол тем, что они обладают относительно большими площадями поверхности, например, равными от 500 до 2100, предпочтительно от 750 до 2000 и более предпочтительно от 1000 до 1500 м²/г). Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, дополнительно отличаются от традиционных макропористых ионообменных смол тем, что они обладают намного большей прочностью на раздавливание, например DOWEX MARATHON MSC обладает прочностью на раздавливание, равной 375-475 г/слой, а DOWEX™ OPTIPORE™ V493 обладает прочностью на раздавливание, находящейся в диапазоне 950-1150 г/слой. DOWEX™ OPTIPORE™ V493, выпускающийся фирмой The Dow Chemical Company, является примером адсорбента, подходящего для применения в настоящем изобретении. Этот адсорбент представляет собой полимерный, нефункционализированный, макропористый, содержащий алкиленовые мостики адсорбент, включающий стирол-дивинилбензолную шитую сополимерную матрицу. Другим подходящим адсорбентом, выпускающимся фирмой The Dow Chemical Company, является DOWEX™ OPTIPORE™ V503, адсорбент, сходный с OPTIPORE™ V493, однако остаточные хлорметильные группы, содержащиеся в матрице, вступают в реакцию с диэтилбензолом и образуется адсорбент, обладающий повышенной гидрофобностью (см. US5504163). В предпочтительном варианте осуществления адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, функционализированы и обладают емкостями в пересчете на массу в сухом состоянии, равными от 0,5 до 2,0 экв./г. Типичный адсорбент, выпускающийся фирмой The Dow Chemical Company, включает DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2, полимерный, макропористый, содержащий алкиленовые мостики адсорбент, включающий стирол-дивинилбензолную шитую сополимерную матрицу, функционализированную слабоосновными группами (диметиламин) (см. US4950332).

Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно адсорбируют (и ресорбируют после дегазации) более 60 см³ (при нормальных температуре и давлении) пропана на 1 г при 35°C и давлении пропана, равном 66,6 кПа (500 мм рт. ст.). В другом варианте осуществления адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно нагреваются до температуры, равной не ниже

100°F, после обработки в течение 45 с микроволновым излучением при частоте, равной 2,45 ГГц (до исследования адсорбенты сушат в течение не менее 15 ч при 95°C). Адсорбенты также предпочтительно характеризуются скоростью повышения температуры, равной не менее 25°F в течение первых 3 мин обработки микроволновым излучением при частоте, равной 2,45 ГГц.

Методики получения и изучения адсорбентов, предлагаемых в настоящем изобретении, подробно описаны; см., например, US3729457, US4263407, US4950332, US4965083, US5460725, US5616622, US5683600 и US5893947, которые включены в настоящее изобретение в качестве ссылки; см. также V.A. Davankov, et al., *Reaction Polymers*, vol. 13, 27 (1990) и V.A. Davankov et al., "Structure and Adsorbent Properties of Hypercrosslinked Polystyrene Sorbents", *Ion Exchange Developments and Applications*, ed. J.A. Greig (1996). Традиционное применение таких адсорбентов (включая нефункционализированные варианты) включает обесцвечивание (US4950332), деминерализации (US5893947), устранение горечи (US4965083), удаление кислоты (EP0481603), удаление кофеина (US5021253) и удаление углеводорода (US5079274, US5288307, US5509956). Адсорбент может быть функционализирован (сульфирован, аминирован и т.п.) по стандартным методикам, обычно используемым в связи с ионообменными смолами. Типичные методики описаны в US4950332 (аминирование), US5616622 (сульфирование) и US5893947. Адсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, может поставляться в различных формах, например пеллетированной, гранулированной и т.п., однако предпочтительной является гранулированная форма со средними диаметрами, равными от 10 до 2000 мкм, и более предпочтительно от 300 до 1500 мкм и еще более предпочтительно от 500 до 1000 мкм. Гранулы могут характеризоваться гауссовым распределением частиц по размерам или могут характеризоваться относительно однородным распределением частиц по размерам, т.е. являются "монодисперсными", т.е. не менее 90 об.% гранул обладают диаметром, равным от примерно 0,8 до примерно 1,2 и более предпочтительно от 0,9 до 1,1 среднего по объему диаметра частицы.

Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, являются макропористыми. Термин "макропористый" при обычном использовании в данной области техники означает, что полимер содержит и макропоры, и мезопоры. Мезопоры обладают диаметрами, равными от примерно 20 до примерно 200 Å, и макропоры обладают диаметрами, превышающими примерно 200 Å. Хотя адсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, также включает микропоры (с диаметрами менее 20 Å), наличие макропор отличает адсорбент, предлагаемый в настоящем изобретении, от гелеобразных или микропористых ионообменных смол. Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают пористостями, составляющими от 0,1 до 0,7 см³ объема пор на 1 см³ (см³/см³). Пористость, средний размер пор и площадь поверхности определяют по методике адсорбции азота, в которой высушенный и дегазированный образец анализируют с помощью автоматического анализатора объемной сорбции. Прибор основан на измерении объема газообразного азота, адсорбированного образцом при данном парциальном давлении азота. Объемы газов, адсорбированных при различных давлениях, используют в модели Брунауэра-Эметта-Теллета для расчета площади поверхности образца. Средний радиус пор рассчитывают с помощью соотношения, связывающего площадь поверхности и объем пор образца.

Полимерные макропористые содержащие алкиленовые мостики адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, основаны на модифицированной порообразователем сшитой сополимерной матрице по меньшей мере из одного моновинилароматического мономера и поливинилароматического сшивающего мономера. Сшитая сополимерная матрица дополнительно сшивается путем последующего образования алкиленовых мостиков. Моновинилароматические мономеры включают стирол, винилтолуолы, этилвинилбензолы и винилнафталины и также могут включать гетероциклические мономеры, такие как винилпиридин. Предпочтительные моновинилароматические мономеры включают стирол, винилтолуол, этилвинилбензол и их смеси. Стирол, этилвинилбензол и их смеси являются наиболее предпочтительными. Моновинилароматические мономеры составляют от 45 до 80 мас.% от всей смеси мономеров, предпочтительно от 65 до 80 мас.% от всей смеси мономеров.

Моновинилалифатические мономеры включают производные акриловой и метакриловой кислот и акрилонитрил. Предпочтительные моновинилалифатические мономеры включают метилметакрилат, акрилонитрил, этилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат и их смеси. Моновинилалифатические мономеры составляют от 0 до 20 мас.% от всей смеси мономеров. Поскольку последующее образование алкиленовых мостиков происходит между ароматическими кольцами, часто предпочтительно не использовать никакой моновинилалифатический мономер или свести его количество к минимуму.

Поливинилароматические сшивающие мономеры включают дивинилбензол и тривинилбензол и дивинилбензол является наиболее предпочтительным. Имеющийся в продаже дивинилбензол обычно содержит от 55 до 80 мас.% дивинилбензола в смеси с 20-45 мас.% этилвинилбензола. Реальный поливинилароматический сшивающий мономер составляет от 20 до 35 мас.% от всей смеси мономеров. В любом случае отношение количества моновинилароматического и -алифатического мономера к количеству поливинилароматического сшивающего мономера равно 1,8-4,0.

Сшитая сополимерная матрица, которая образует основу настоящего изобретения, модифицирована порообразователем, т.е. ее получают с помощью суспензионной полимеризации в присутствии порообразующего растворителя или смесь двух или большего количества таких порообразующих растворителей. Порообразующие растворители являются такими растворителями, которые являются подходящими для

образования пор и/или вытеснения полимерных цепей во время полимеризации. Характеристики и применение таких растворителей при образовании макропористых адсорбентов описаны в US4224415. Порообразующий растворитель является таким, который растворяет смесь сополимеризующихся мономеров, но не растворяет сополимер. Кроме того, порообразующие растворители должны быть инертными при условиях полимеризации, т.е. не мешать полимеризации или не участвовать в ней. Для сшитых сополимеров, полученных из моновинилароматических мономеров и поливинилароматических сшивающих мономеров, предлагаемых в настоящем изобретении, особенно эффективными являются ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол и этилбензол, C_6-C_{12} -насыщенные алифатические углеводороды, такие как гептан и изооктан и C_4-C_{10} -алканола, такие как трет-амиловый спирт, втор-бутанол и 2-этилгексанол. Ароматические углеводороды и C_6-C_{12} -насыщенные алифатические углеводороды и их смеси являются предпочтительными; толуол по отдельности или в смесях с C_6-C_8 -насыщенным алифатическим углеводородом является наиболее предпочтительным. Для разделения фаз или вытеснения полимерной цепи необходима достаточная концентрация порообразующего растворителя. Обычно порообразующий растворитель содержится в количестве, составляющем от 50 до 70 мас.% и предпочтительно от 55 до 65 мас.% в пересчете на полную массу мономеров и порообразующего растворителя.

Термин суспензионная полимеризация хорошо известен специалистам в данной области техники и включает суспендирование капелек мономера или смеси мономеров и порообразующего растворителя в среде, в которой ни один из них не растворим. Это можно выполнить путем добавления мономера или смеси мономеров и порообразующего растворителя вместе с любыми добавками к суспендирующей среде, которая содержит диспергирующий или суспендирующий агент. Для этиленовоненасыщенных ароматических мономеров, предлагаемых в настоящем изобретении, суспендирующей средой обычно является вода и используют суспендирующий агент, стабилизатор суспензии, например желатин, поливиниловый спирт или целлюлозы, такие как гидроксизтилцеллюлоза, метилцеллюлоза или карбоксиметилцеллюлоза. Когда среду перемешивают, органическая фаза (мономер и порообразующий растворитель) диспергируется с образованием мелких капелек. Полимеризацию проводят путем нагревания в присутствии свободнорадикального инициатора. Свободнорадикальным инициатором может быть любой один или комбинация обычных инициаторов, образующих свободные радикалы при полимеризации этиленовоненасыщенных мономеров. Типичными инициаторами являются УФ-излучение и химические инициаторы, такие как азосоединения, такие как азобисизобутиронитрил; и пероксисоединения, такие как бензоилпероксид, трет-бутилпероктоат, трет-бутилпербензоат и изопропилперкарбонат. Необходимо лишь каталитическое количество инициатора. Обычный диапазон составляет от примерно 0,01 до примерно 3% инициатора в пересчете на массу смеси мономеров. Предпочтительный диапазон составляет от 0,1 до 1,5%. Оптимальное количество инициатора в значительной степени определяется природой конкретных выбранных мономеров, природой содержащихся примесей и объемом используемого порообразователя. Например, если используют более значительные количества поливинилароматического сшивающего мономера, может потребоваться использование большего содержания свободнорадикального инициатора, например, превышающего 0,5 мас.%.

При типичной суспензионной полимеризации органическую фазу, содержащую мономер, порообразующий растворитель и инициатор, при перемешивании суспендируют в водной среде. Обычно суспендирующую среду используют в количестве, равном от 30 до 70 мас.%, предпочтительно от 35 до 50 мас.% в пересчете на полную массу органической фазы и суспендирующей среды. Полимеризацию проводят при температуре, равной от 30 до 130°C, предпочтительно от 70 до 110°C.

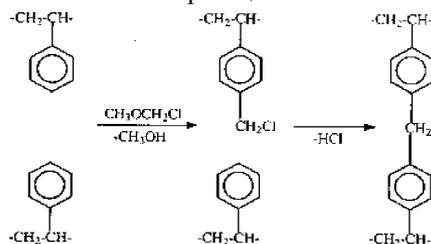
Альтернативно, гранулы сополимера можно получить по методике непрерывного добавления затравки, описанной, например, в US4419245, US4564644 и US5231115, которые включены в настоящее изобретение в качестве ссылки. При использовании такой методики частицы затравки сшитого сополимера суспендируют в водной фазе и они набухают в органической фазе, описанной выше, т.е. в смеси мономеров, порообразующего растворителя и инициатора. После протекания полимеризации на 40-95% непрерывно добавляют вторую органическую фазу и полимеризация продолжается. Вторая органическая фаза может быть такой же, как первая, или другой, при условии, что отношения количеств моновинилароматического мономера, поливинилароматического сшивающего мономера и порообразующего растворителя находятся в пределах, установленных в настоящем изобретении. Предпочтительно, если вторая органическая фаза не содержит инициатора.

Адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, можно получить из указанных выше гранул сшитого сополимера с помощью дополнительного образования алкиленовых мостиков (последующая сшивка) между отдельными полимерными цепями после полимеризации. Последующую сшивку можно провести путем проводимого сначала набухания гранул сополимера при неактивных условиях с использованием агента, способствующего набуханию, вместе с галогеналкилирующим реагентом и эффективным количеством катализатора Фриделя-Крафтса. Предпочтительно, если галогеналкилирующий реагент содержит включенный в него катализатор Фриделя-Крафтса. Затем набухшие гранулы сополимера выдерживают при температуре, достаточной для взаимодействия галогеналкилирующего реагента с гранулами сополимера до протекания реакции в достаточной степени, обычно с введением от 0,6 до 0,7 галогеналкильных групп в пересчете на одно ароматическое кольцо. Температура проведения

реакции может равняться от 20 до 180°C. Более предпочтительно, если температура равна от 60 до 85°C. Методики галогеналкилирования гранул сополимера описаны в US2642417, US2960480, US2992544, US4191813, US4263407 и US4950332, которые включены в настоящее изобретение в качестве ссылки.

Катализаторы Фриделя-Крафтса являются кислотами Льюиса и включают, например, AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 и HF . AlCl_3 и FeCl_3 являются предпочтительными. Предпочтительные галогеналкилирующие реагенты включают хлорметилметиловый эфир и α, α' -дихлорксилол, причем хлорметилметиловый эфир является наиболее предпочтительным. Подходящие агенты, способствующие набуханию, являются растворителями, которые в основном инертны во время последующей сшивки галогеналкилированного сополимера, и включают хлорированные углеводороды, такие как дихлорэтан, хлорбензол, дихлорбензол, метилхлорид и пропилендихлорид, или замещенные азотом ароматические соединения, такие как нитробензол.

Если сополимерная матрица является хлорметиловой, то реакция хлорметильной группы с ароматическим кольцом соседней сополимерной цепи приводит к образованию алкиленового мостика или, в этом примере, метиленового мостика, т.е. фрагмента ($-\text{CH}_2-$), между двумя сополимерными цепями, как это показано на приведенной ниже схеме реакции.



После образования мостикового фрагмента галогеналкилирующий реагент и агент, способствующий набуханию, можно удалить по обычным методикам, таким как экстракция растворителем, промывка, сушка или их комбинация. Если используют стадию сушки, то предпочтительно не использовать содержащую кислород атмосферу при температурах выше обычной комнатной температуры.

Затем содержащую алкиленовые мостики матрицу можно функционализировать (сульфировать, аминировать и т.п.) по классическим методикам, описанным в литературе; см., например, US2500149, US2631127, US2664801, US2764564, US3037052, US3266007, US4950332, US5248435, US5616622, US2002/002267 и US2004/0006145; соответствующие положения которых включены в настоящее изобретение в качестве ссылки. Обычно сульфированные адсорбенты получают по реакции, содержащей алкиленовые мостики сополимерной матрицы с сульфорирующим реагентом, таким как концентрированная серная кислота (кислота, которая содержит не менее примерно 95 мас.% серной кислоты в пересчете на полную массу), олеум, хлорсульфоновая кислота или триоксид серы, при температуре и в течение времени, достаточных для обеспечения желательной степени сульфирования. Предпочтительным сульфорирующим реагентом является концентрированная серная кислота. Количество концентрированной серной кислоты должно быть достаточным для проведения надлежащего перемешивания во время реакции, и отношение массы кислоты к массе гранул, составляющее от примерно 2:1 до примерно 20:1, обычно является достаточным. Обычно кислоты и гранулы сополимера поддерживают при температуре, равной от примерно 0 до примерно 200°C, в течение времени, достаточного для получения адсорбента, обладающего емкостью в пересчете на массу в сухом состоянии, равной не менее примерно 0,5 экв./г. Сульфирование можно провести в присутствии агента, способствующего набуханию. Типичные агенты, способствующие набуханию, включают метилхлорид, этилендихлорид, дихлорпропан, диоксид серы, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, изопропилбензол, хлорбензол, нитробензол, нитрометан, тетрачлорэтан и тетрачлорэтилен.

Примеры подходящих реакций аминирования описаны в US5134169, US5141965, US6756462, US6924317, US7282153, US2004/0256597 и US4950332.

Предпочтительные содержащие аминогруппы соединения включают диметиламин, триметиламин и диэтилентриамин (ДЭТА), также известный под названием N-(2-аминоэтил-1,2-этандиамин).

Описаны многие варианты осуществления настоящего изобретения и в некоторых случаях некоторые варианты осуществления, выбранные значения, диапазоны, компоненты или другие признаки описаны как "предпочтительные". Описание "предпочтительных" признаков никоим образом не следует понимать таким образом, что такие признаки являются необходимыми, существенными или критически важными для настоящего изобретения.

Примеры

Пример 1. Адсорбционную емкость по отношению к ЖПГ и характеристики проскока для двух имеющихся в продаже макропористых содержащих алкиленовые мостики адсорбентов исследовали, как это описано ниже.

Образец 1 (DOWEX™ OPTIPORE™ V493) (нефункционализированный).

Образец 2 (DOWEX™ OPTIPORE™ V503) последующая реакция остаточных хлорметильных групп

по реакции с диэтилбензолом давала среды, которые обладают повышенной гидрофобностью.

Метан, этан, пропан и бутан.

Анализатор площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020 используют для анализа метана (Sigma-Aldrich, 99,0%), этана (Sigma-Aldrich, 99,99), пропана (Sigma-Aldrich, 99,97%) и бутана (Matheson Tri-Gas, 99,9%) путем адсорбции при 308 К. До анализа исследуемый макропористый полимерный адсорбент (от 0,3 до 0,5 г) дегазируют в течение 12 ч в кварцевой U-образной трубке при 423 К в вакууме до установления давления, равного менее 5 мм рт. ст. Используют значения давления, равные от 5 до 600 мм рт. ст. с интервалом приведения в равновесие, равным 45 с. Затем перед повторным использованием значений давления образцы вакуумируют в течение 1 ч.

Пентан.

Анализатор площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020, снабженный устройством для подачи пара с регулированием температуры в двух зонах используют для анализа статической адсорбции пентана при 273 К. Смесь этиленгликоль/вода, содержащаяся в охлаждающем сосуде Дьюара, используют в качестве контроля температуры образца. Пентан (Sigma-Aldrich, безводный, $\geq 99\%$) помещают в кварцевый сосуд, находящийся в паровой печи с регулируемой температурой, которую поддерживают равной 308 К. До анализа пентана исследуемый макропористый полимерный адсорбент дегазируют в течение не менее 12 ч в кварцевой трубке при 373 К в вакууме до установления давления, равного менее 5 мм рт. ст. Относительные значения давления выбирают в диапазоне $0,005 < P/P_0 < 0,50$. Рассчитанное на основе адсорбционных характеристик пентана и анализа температуры ванны давление насыщения, P_0 , равнялось 183,526 мм рт. ст.

Проскок адсорбции.

Зависимость проскока для адсорбента определяли с помощью газового хроматографа/масс-спектрометра (ГХ/МС). ГХ/МС калибруют, затем в колонку для образца загружают 40 г образца. Анализируют смешанный газ, содержащий $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ в соотношении 40/40/40/40 стандартных кубических сантиметров в минуту. Пропускают поток газа. Этот поток обходит уплотненный слой (т.е. колонку). Системе дают прийти в равновесие в течение 2 ч. Затем газ обходного потока анализируют с помощью МС. После задержки на 2 мин трехходовой клапан открывают, чтобы смешанный газ поступал в колонку с уплотненным слоем. Регистрируют результаты МС анализа смешанного газа, выходящего из колонки с уплотненным слоем. Систему используют, пока в МС не будут проанализированы все газы и регистрируют результаты. В табл. 1 приведены времена проскока для каждого газа. Изотермы для образцов 1 и 2 приведены на фиг. 2 и 3 соответственно.

Таблица 1

Полимерные сорбирующие среды	Образец 1	Образец 2
Масса, г	40	40
Объем, см ³	109	130
Насыпная плотность, г/см ³	0,37	0,31
Проскок метана, мин	5,2	6
Проскок этана, мин	13,2	16,5
Проскок пропана, мин	27,3	33,2
Проскок бутана, мин	64	81,4

Пример 2.

Для того чтобы продемонстрировать уникальные характеристики поглощения микроволнового излучения для функционализированных вариантов осуществления макропористых содержащих алкиленовые мостики адсорбентов, предлагаемых в настоящем изобретении, три имеющихся в продаже адсорбента (указаны ниже) обрабатывали микроволновым излучением при одинаковых условиях. Следили за изменением температуры адсорбентов от времени, причем температуру использовали в качестве критерия поглощения микроволнового излучения. Результаты приведены на фиг. 4 и 5.

Образцы адсорбентов:

- ◇ DOWEX™ OPTIPORE™ V503 (нефункционализированный),
- DOWEX™ OPTIPORE™ V493 (нефункционализированный),
- ▲ DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2 (функционализированный).

Пример 3.

Для того чтобы продемонстрировать превосходные характеристики адсорбции пропана для адсорбентов, предлагаемых в настоящем изобретении, пять разных адсорбентов сопоставляли с имеющимися в продаже макропористыми ионообменными смолами. Все образцы были основаны на макропористой сшитой сополимерной матрице, образованной из смесей мономеров, содержащих стирол и дивинилбензол.

Анализатор площади поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020 использовали для анализа пропана (Sigma-Aldrich, 99,97%) путем адсорбции при 308 К. До анализа исследуемый макропористый полимерный адсорбент (от 0,3 до 0,5 г) в течение 12 ч дегазировали в кварцевой U-образной трубке при 423 К в вакууме до давления, равного менее 5 мм рт. ст. Значения давления выбирают равными 400, 500 и 600 мм рт. ст. с интервалом приведения в равновесие, равным 45 с.

Как показывают результаты, приведенные в табл. 2, содержащие алкиленовые мостики адсорбенты, предлагаемые в настоящем изобретении, характеризуются хорошим поглощением пропана, а соответствующие макропористые смолы без алкиленовых мостиков незначительно адсорбировали или вообще не адсорбировали пропан.

Таблица 2

Давление (мм рт. ст.)	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9
400	64,283	64,7	60,2	56,7	45,6	-1	4,1	0,8	-0,32
500	70,411	70,4	65,2	60,5	48,3	-1	4,8	1,3	-0,32
600	75,786	75,7	69,5	65,5	50,4	-1	5,4	1,6	-0,32

Образец 3-1: Dowex™ Optipore™ V493.

Образец 3-2: Dowex™ Optipore™ SD-2.

Образец 3-3: макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент, аналогичный 3-2, но функционализированный триметиламином.

Образец 3-4: макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент, аналогичный 3-2, но функционализированный диэтилентриамином.

Образец 3-5: макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент, аналогичный 3-2, но функционализированный серной кислотой.

*Образец 3-6: Dowex™ 22 (макропористая сильная основная анионообменная смола типа 2).

*Образец 3-7: Dowex™ 66 (макропористая слабая основная анионообменная смола).

*Образец 3-8: Dowex™ Marathon MSC (макропористая катионообменная смола).

*Образец 3-9: Dowex™ Marathon MSA (макропористая анионообменная смола).

*Только для сопоставления (не является частью настоящего изобретения).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения метана или этана от смеси газообразных углеводородов, содержащей метан или этан или комбинацию метана и этана, а также C₃ и более тяжелых парафинов, где способ включает стадии:

i) образование слоя макропористого содержащего алкиленовые мостики адсорбента, более селективного по отношению к C₃ и более тяжелым парафинам, чем по отношению к метану и этану;

ii) пропускание смеси газообразных углеводородов через слой адсорбента, по меньшей мере, для частичного удаления C₃ и более тяжелых парафинов из смеси газов с получением: (а) содержащего C₃ и более тяжелые парафины адсорбента и (б) обедненной C₃ и более тяжелыми парафинами смеси газообразных углеводородов;

iii) извлечение обедненной C₃ и более тяжелыми парафинами смеси газообразных углеводородов;

iv) регенерация содержащего C₃ и более тяжелые парафины адсорбента с помощью, по меньшей мере, частичного удаления C₃ и более тяжелых парафинов из адсорбента; и

v) последовательное повторение стадий (ii) и (iii) с использованием регенерированного адсорбента, полученного на стадии (iv).

2. Способ отделения метана от смеси газообразных углеводородов, содержащей метан и жидкости из природного газа (ЖПГ), которая содержит этан и более тяжелые парафины, где способ включает стадии:

i) образование слоя макропористого содержащего алкиленовые мостики адсорбента, более селективного по отношению к ЖПГ, чем по отношению к метану;

ii) пропускание смеси газообразных углеводородов через слой адсорбента, по меньшей мере, частичного удаления ЖПГ из смеси газов с получением: (а) содержащего ЖПГ адсорбента и (б) обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов;

iii) извлечение обедненной ЖПГ смеси газообразных углеводородов;

iv) регенерация содержащего ЖПГ адсорбента с помощью, по меньшей мере, частичного удаления ЖПГ из адсорбента и

v) последовательное повторение стадий (ii) и (iii) с использованием регенерированного адсорбента, полученного на стадии (iv).

3. Способ по п.2, в котором стадия (i) протекает в адсорбционной камере и стадия (iv) протекает в десорбционной камере и в котором содержащий ЖПГ адсорбент непрерывно переносят из адсорбционной камеры в десорбционную камеру и регенерированный адсорбент непрерывно переносят из десорбционной камеры в адсорбционную камеру.

4. Способ по п.3, в котором адсорбент, находящийся в адсорбционной камере, образует уплотненный подвижный слой.

5. Способ по п.2, в котором стадия регенерации содержащего ЖПГ адсорбента включает облучение адсорбента микроволновым излучением.

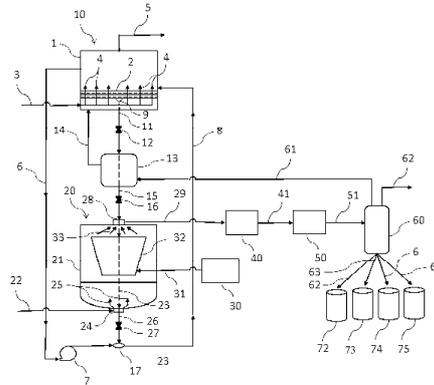
6. Способ по п.1, в котором адсорбент представляет собой функционализированный макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент.

7. Способ по п.6, в котором макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент включает

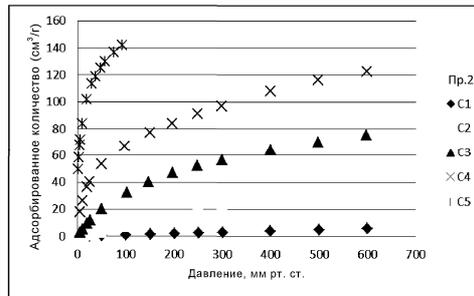
аминогруппу или серусодержащую функциональную группу.

8. Способ по п.2, в котором стадия регенерации включает обработку адсорбента при более низком давлении.

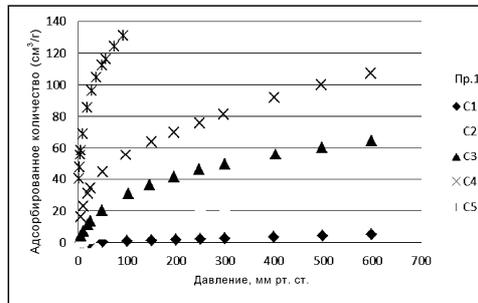
9. Способ по п.2, в котором адсорбент представляет собой функционализированный макропористый содержащий алкиленовые мостики адсорбент.



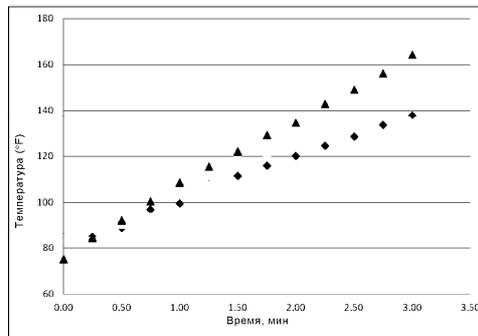
Фиг. 1



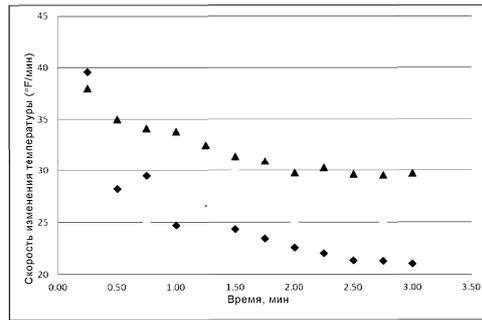
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5