

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042422**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.13

(21) Номер заявки
202190754

(22) Дата подачи заявки
2019.09.09

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

(54) УДАЛЕНИЕ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГАЗОВ ИЗ СОДЕРЖАЩИХ ИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

(31) 102018000008452

(32) 2018.09.10

(33) IT

(43) 2021.06.11

(86) PCT/EP2019/073923

(87) WO 2020/053116 2020.03.19

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

(72) Изобретатель:
**Беллусси Джузеппе, Де Ангелис
Альберто Ренато (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A1-2016325225

CA-A1-3000030

US-A-4100257

US-A1-2015328581

KR-A-20140139821

NANTA PHAWINEE ET AL.: "Dissolution and modification of cellulose using high-pressure carbon dioxide switchable solution", THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS, vol. 130, 22 July 2017 (2017-07-22), p. 84-90, XP085171938, ISSN: 0896-8446, DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2017.07.019, p. 85; fig. 4, 7, 8

(57) Абсорбирующая смесь для удаления высокосернистых газов из газовых смесей, содержащая по меньшей мере одно органическое основание, имеющее значение pK_b (в воде), равное 3,2 или менее; по меньшей мере один спиртовой растворитель общей формулы $R(OH)_n$, имеющий температуру кипения, равную 100°C или выше при нормальном давлении, где R представляет собой линейную или разветвленную насыщенную алкильную группу, имеющую число атомов углерода в интервале от 2 до 20, и n представляет собой целое число от 1 до 20; апротонный полярный растворитель, имеющий диэлектрическую проницаемость ϵ при 25°C, равную 30 или более, вязкость μ при 25°C, равную 14 сП или менее, предпочтительно равную 12 сП или менее, и температуру кипения при нормальном давлении, равную 130°C или выше; и способ удаления высокосернистых газов с использованием указанной абсорбирующей смеси.

B1**042422****042422****B1**

Настоящее изобретение относится к способу удаления кислых газов (или "высокосернистых газов" - наиболее часто используемый термин) из содержащих их газовых смесей.

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

Высокосернистые газы, такие как, например, CO_2 , H_2S , COS или их смеси, содержатся в многочисленных газах или газовых смесях, присутствующих в природной среде (воздухе) или производимых промышленным способом. Присутствие или выброс высокосернистых газов является нежелательным, поскольку эти газы являются причиной многих вредных или разрушительных явлений, таких как коррозия, кислотный дождь, отравление, заболевание легких, парниковый эффект и т.д. Их контроль и/или устранение является более чем когда-либо актуальной проблемой с точки зрения безопасности и борьбы с изменением климата.

Природный газ, например, обычно содержит высокосернистые газы, которые надлежащим образом удаляют с целью удаления токсичных веществ (H_2S , COS), повышения теплоты сгорания (удаление CO_2), уменьшения проблем с коррозией (H_2S) и удаления неприятных запахов (H_2S и меркаптаны).

Природный газ, как сообщается в статье G. Hammer et al. "Natural gas", в томе 17 Энциклопедии Ульмана по промышленной химии, обычно состоит из метана в качестве его основного компонента, сопровождаемого другими углеводородами, как алифатическими, так и в меньшей степени ароматическими. Другие неуглеводородные компоненты метана представляют собой: азот, диоксид углерода, H_2S , меркаптаны и гелий. Например, можно отметить, что существуют газы (Groningen, Нидерланды), в которых содержание H_2S ниже порогового значения [1 ppm по объему], тогда как на других газовых месторождениях, таких как Ekofisk в Норвегии, содержание H_2S составляет 100 ppm по объему, возрастая до 8% по объему на газовых месторождениях Oldenburg в Германии, 16% на газовых месторождениях Тенгиз в России и 90% на газовых месторождениях Bearberry в Канаде. Традиционно "сверхкислые" природные газы определяют, как имеющие содержание H_2S более 30% по объему.

Большое количество CO_2 образуется в результате промышленных процессов и при сгорании, например, в дизельных двигателях или двигателях с циклом Отто (бензин), на цементных заводах, в сталелитейной промышленности и на теплоэлектростанциях, и выбрасывается в окружающую среду, где способствует повышенному нагреву биосферы.

Селективная абсорбция H_2S и/или CO_2 в последнее время стала предметом постоянно растущего числа научно-исследовательских проектов и промышленных применений, особенно в области очистки природного газа и снижения выбросов, а также очистки неуглеводородных газов, таких как газы, образующиеся в процессах газификации угля, и хвостовые газы установок Клауса.

В прошлом были предложены многочисленные способы и циклы очистки высокосернистого газа, эффективность которых может обеспечить остаточное содержание высокосернистого газа в потоке очищенного газа порядка ppm (частей на миллион), а в некоторых случаях порядка ppb (частей на миллиард).

Наиболее широко используемые системы для промывания газовых смесей для удаления присутствующих в них высокосернистых газов включают 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 обработки сильными щелочными растворами с последующим окислением комплексами кобальта). Например, используют водные растворы метилдиэтанолamina (MDEA), которые устойчивы как к термическому, так и к химическому разложению, не вызывают коррозии и имеют низкую теплоту, выделяемую при реакции с H_2S и CO_2 . Кроме того, MDEA плохо смешивается с углеводородами и не образует карбаматов, таких как первичные и вторичные амины, из-за отсутствия атомов водорода, связанных с азотом. Поэтому промывание растворами MDEA имеет большое значение при очистке газов, имеющих высокие концентрации кислотных соединений, благодаря пониженным требованиям к рабочей энергии, высокой производительности и превосходной стабильности. Его главный недостаток заключается в более низкой способности абсорбировать CO_2 . Если также требуется высокий процент удаления диоксида углерода, может быть добавлен еще один или два реакционноспособных амина, первичных или вторичных (MEA (метилэтиламин) или DEA (диэтиламин), что может значительно улучшить общую скорость реакции раствора, не влияя на полезные свойства MDEA; в этом случае очевидно увеличиваются затраты на процесс и разложение первичных аминов, которые термически менее стабильны, чем MDEA.

В качестве альтернативы водным растворам алканоламинов для абсорбции CO_2 был предложен ряд систем с жидким абсорбентом на основе других растворителей. В различных публикациях алканоламины и амины были объединены со спиртами, диолами и циклическими карбонатами 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 еще один 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 температуре окружающей среды, в отсутствие других растворителей. Несмотря на то что они имеют низкие требования к регенерации (температура, энергия), они не превосходят водные растворы аминов с точки зрения производительности вследствие таких факторов, как низкая нагрузочная способность по CO_2 при низких давлениях и высокая вязкость, а также высокая стоимость, что на сегодняшний день затрудняет промышленную разработку такого применения.

Использование неводного жидкого растворителя для отделения CO_2 от газовых смесей, содержащих водяной пар, может привести к накоплению H_2O в жидком растворе, как в однофазном, так и в двухфазном растворе, в зависимости от условий процесса (например, давление, температура, концентрация H_2O) и сродства неводного растворителя к H_2O . Накопление H_2O является пагубным для процесса отделения и очистки CO_2 , поскольку для регенерации растворителя требуется больше энергии из-за необходимости непрерывного удаления из растворителя воды.

Другой группой неводных жидкостей, предложенных для решения многих проблем, влияющих на отделение CO_2 от содержащих его газовых смесей, являются ионные жидкости, которые могут быть переклочены на комнатную температуру. Это эквимольные смеси азотсодержащих оснований амидина или гуанидина и спиртов, которые по существу представляют неионные жидкости при комнатной температуре, но образуют ионные жидкости в результате реакции с CO_2 при комнатной температуре. Обычно проводимость переключаемых ионных жидкостей увеличивается на один или два порядка при добавлении CO_2 .

Важно подчеркнуть, что эти растворители допускают более высокие нагрузки по CO_2 , чем некоторые водные амины, и могут быть регенерированы в более мягких условиях.

CO_2 улавливается за счет образования алкилкарбонатов в соответствии со следующим механизмом реакции:



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

В заявке на патент US 2012/060686 описана система для абсорбции CO_2 из газовых смесей, образующихся при сгорании, с использованием комбинации сильного азотсодержащего основания, такого как DBU или гуанидин, и менее основного алкиламина, такого как анилин или пиперидин, возможно в присутствии органических растворителей, таких как толуол, тетрагидрофуран или диметилсульфоксид (DMSO). В тексте упоминается образование карбаматов во время абсорбции CO_2 .

И наоборот, образование карбонатов или карбаматов невозможно для других кислых молекул, присутствующих в природном газе, таких как H_2S , которые в любом случае могут быть захвачены путем образования солей, учитывая высокую основность некоторых соединений, используемых в методе образования ионных жидкостей, но часто в неудовлетворительных количествах, особенно в случае высоких концентраций H_2S и/или в случае необходимости получения низких остаточных концентраций H_2S , например, менее 1000 ppm.

Ионные жидкости также имеют недостаток, заключающийся в значительном увеличении их вязкости, когда концентрация абсорбированного CO_2 или другого высокосернистого газа является очень высокой, делая тем самым процесс отделения более обременительным с точки зрения давления и энергии, необходимых для обращения с ними.

Поэтому было бы выгодно разработать новый процесс, способный эффективно удалять высокосернистые газы, обеспечивая еще более высокую эффективность абсорбции, меньшее увеличение вязкости жидкости во время абсорбции и последующее легкое отделение газов, например, при относительно низких температурах, чтобы обеспечить легкую регенерацию и повторное использование промывающего раствора в промышленных процессах.

Таким образом, заявитель поставил цель добиться за одну стадию удаления из газовых потоков всех высокосернистых газов, а также возможно других нежелательных веществ, таких как меркаптаны, наряду с упрощением схемы установки, избеганием использования сильнощелочных веществ (коррозионных и имеющих сильное воздействие на окружающую среду), а также уменьшением потребления энергии на регенерацию абсорбирующего раствора.

Заявитель неожиданно обнаружил, что вышеупомянутые проблемы и недостатки могут быть легко преодолены путем использования конкретных неводных тройных композиций.

Таким образом, предметом настоящего изобретения является абсорбирующая смесь, которая может быть использована для удаления высокосернистых газов из содержащих их смесей газов, содержащая

(А) по меньшей мере один спирт общей формулы R(OH)_n , имеющий температуру кипения при нормальных условиях, равную 100°C или выше, где R представляет собой алкильную или алкилароматическую группу, линейную или разветвленную, возможно замещенную, имеющую число атомов углерода в интервале от 2 до 20, и n представляет собой переменное целое число от 1 до 20;

(В) по меньшей мере одно органическое основание, имеющее значение pK_b (в воде), равное 3,2 или менее;

(С) апротонный полярный растворитель, имеющий диэлектрическую постоянную ϵ при 25°C, равную 30 или более, вязкость μ при 25°C, равную 14 сП (сантипуаз) или менее, предпочтительно равную 12 сП или менее, и температуру кипения при нормальных условиях, равную 130°C или выше.

Вторым предметом настоящего изобретения также является способ удаления высокосернистых газов из содержащей их газовой смеси, включающий следующие последовательные стадии:

(а) приведение указанной газовой смеси при температуре от 0 до 70°C и предпочтительно при давлении от 50 кПа до 15 МПа в контакт с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь в соответствии с настоящим изобретением, с получением очищенной газовой смеси и жидкого раствора, содержащего по меньшей мере часть указанных высокосернистых газов;

(b) отделение очищенной газовой смеси от указанного жидкого раствора;

(с) регенерацию системы растворителей, используемой на стадии (а), и образование газовой смеси, содержащей указанные высокосернистые газы.

В предпочтительном варианте осуществления газовая смесь, обработанная с помощью способа по настоящему изобретению, состоит из природного газа.

Во втором варианте осуществления способа по настоящему изобретению указанная газовая смесь представляет собой отходящий газ, полученный в ходе процесса сгорания.

Следует также учитывать, что объем настоящей патентной заявки включает варианты осуществления заявленного изобретения, в которых термин "содержащий" следует интерпретировать как "который состоит по существу из" или "который состоит из", даже если это не указано явно.

Объем определения любого компонента или соединения, содержащего более одного элемента, следует также рассматривать как включающий смеси, полученные любым способом между двумя или более из указанных элементов, если не указано иное.

В настоящем описании и формуле изобретения термин "температура кипения при нормальных условиях" означает температуру кипения жидкости при давлении 0,1013 МПа (1 атм).

Если не указано иное, предельные значения числовых диапазонов, определенные каким-либо образом, следует рассматривать как находящиеся в пределах диапазона.

В соответствии с настоящим изобретением компоненты А), В) и С) содержатся в указанной абсорбирующей смеси предпочтительно в следующих массовых отношениях:

В/А составляет от 0,1 до 1,5, более предпочтительно от 0,3 до 1;

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

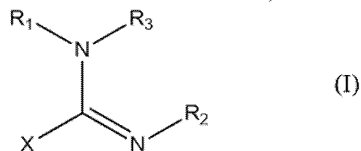
Указанное органическое основание В) абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением обычно может быть выбрано из сильных органических оснований, имеющих низкую летучесть, т.е. обычно имеющих температуру кипения при нормальных условиях по меньшей мере выше 100°C, предпочтительно выше 130°C, более предпочтительно находящуюся в интервале от 130 до 300°C.

Предпочтительно указанное органическое основание В) имеет pK_b от 0,3 до 3, более предпочтительно 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 азотсодержащее органическое соединение с низкой летучестью, содержащее от 5 до 25, предпочтительно от 5 до 20 атомов углерода и от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 6 атомов N.

Предпочтительной группой органических оснований В) в соответствии с настоящим изобретением являются органические основания, не содержащие в своей формуле какой-либо гидроксильной группы -ОН.

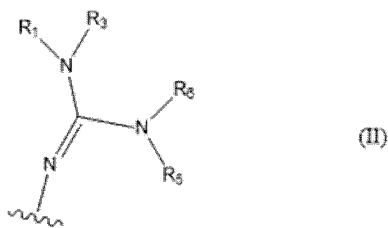
Предпочтительно указанное органическое основание В) имеет следующую общую формулу (I):



где R_1 представляет собой линейную или разветвленную C_1 - C_5 алкильную группу; или представляет собой арильную группу с 6-10 атомами углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной C_1 - C_5 алкильной группой; или вместе с X он образует насыщенное или ненасыщенное кольцо из 5-9 членов;

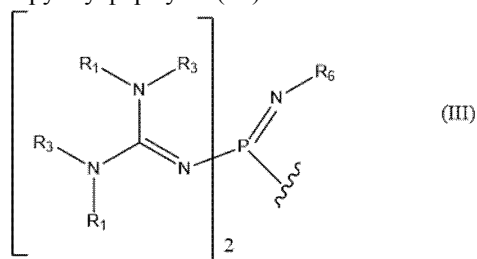
R_3 представляет собой C_1 - C_5 алкильную группу, линейную или разветвленную; или представляет собой арильную группу с 6-10 атомами углерода, необязательно замещенную линейной или разветвленной C_1 - C_5 алкильной группой; или вместе с R_2 образует кольцо из 5-7 членов;

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



R_2 представляет собой водород, линейную или разветвленную C_1 - C_5 алкильную группу; или вместе с R_3 он образует кольцо из 5-7 членов, содержащее по меньшей мере два атома азота; или представляет собой арильную группу с 6-10 атомами углерода, необязательно замещенную по меньшей мере одной линейной или разветвленной C_1 - C_5 алкильной группой; или представляет собой C_7 - C_{12} алкиларильную группу, такую как, например, бензил;

или R_2 может представлять группу формулы (III):



где графический символ "~~~~" представляет группу в формуле (I), с которой связан X или R_2 ;

R_4 представляет собой C_1 - C_5 алкильную группу, линейную или разветвленную;

R_5 представляет собой C_1 - C_5 алкильную группу, линейную или разветвленную;

R_6 представляет собой водород или C_1 - C_5 алкильную группу, линейную или разветвленную;

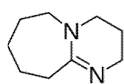
и их смеси.

Под арильной группой понимают фенил или нафтил.

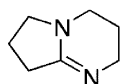
В предпочтительном аспекте настоящего изобретения R_1 , R_3 , R_4 , R_5 и R_6 соответствуют метильной группе и R_2 представляет собой водород или метил.

Органические основания формулы (I) преимущественно выбирают, например, из 1,5-диазацикло(5.4.0)ундец-5-ена (DBU) [pK_b 1,1], 1,5-диазацикло[4.3.0]нон-5-ена (DBN) [pK_b 0,5], 1,1,3,3-тетраметилгуанидина (TMG) [pK_b 0,4], производных бигуанида (1-(диаминотетраметилгуанидин), таких как N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N,N,N',N'-тетраметилгуанидин, 1,8-бис-(тетраметилгуанидино)нафталин, соединений фосфазенового типа, таких как N-[бис(диметиламино)-[метилимино-бис[[трис-(диметиламино)-λ5-фосфанилиден]амино]-λ5-фосфанил]имино-λ5-фосфанил]-N-метилметанамин (также известный как N'',N''',N''''-фосфинимилидинетрис[N,N,N',N'-тетраметилгуанидин]), или их смесей, как показано ниже.

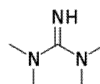
DBU



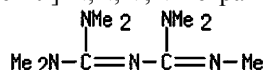
DBN



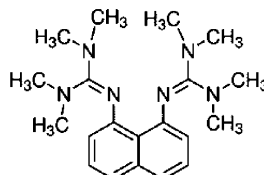
TMG



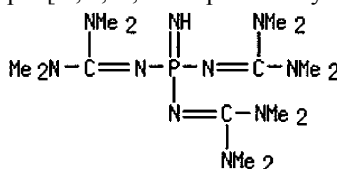
N''-[(диметиламино)(метилимино)метил]-N,N,N',N'-тетраметилгуанидин



1,8-бис(тетраметилгуанидино)нафталин



N'',N''',N''''-фосфинимилидинетрис[N,N,N',N'-тетраметилгуанидин]



Другими органическими основаниями В), подходящими для настоящего изобретения, являются, например, хинуклидин(1-азабицикло[2.2.2]октан) и 1,8-бис-(тетраметиламино)нафталин (N,N,N',N'-тетраметил-1,8-диаминонафталин).

Особенно предпочтительными органическими основаниями В) являются циклические амидины, имеющие pK_b от 0,3 до 3, такие как указанные DBU, DBN, хинуклидин и т.д.

Многочисленные примеры возможных органических оснований можно найти в библиографической ссылке: "Superbase for organic synthesis" edited by T. Ishikawa, publishers Wiley and sons, 2009.

В соответствии с настоящим изобретением спирт А) формулы $R(OH)_n$ имеет температуру кипения при нормальных условиях, равную 100°C или выше, предпочтительно находящуюся в интервале от 110 до 250°C.

Указанная группа R в спирте А) формулы $R(OH)_n$ предпочтительно представляет собой алкильную группу, имеющую от 2 до 20, более предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода, или алкилароматическую группу, имеющую от 7 до 20, более предпочтительно от 7 до 15 атомов углерода. Указанная группа R может быть необязательно замещена от 1 до 5 атомами галогена, предпочтительно Cl или F, более предпочтительно F.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения указанная группа R не содержит атомов азота.

Указанный индекс n обозначает количество групп -ОН, связанных с атомом углерода в любом положении спирта, имеющего формулу $R(OH)_n$, в абсорбирующей смеси по настоящему изобретению. Предпочтительно "n" равно от 1 до 5.

Классы спиртов, которые преимущественно можно использовать в качестве компонента А) абсорбирующей смеси по настоящему изобретению, включают

алифатические спирты, линейные или разветвленные, возможно фторированные, имеющие только одну группу -ОН ($n=1$) и от 4 до 20, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода;

алифатические полиолы, имеющие от 2 до 10, предпочтительно от 2 до 5 групп -ОН (n равно от 2 до 10, предпочтительно 2-5) и 2-20, предпочтительно 2-10 атомов углерода;

алкилароматические спирты, имеющие 1-3 алифатических групп -ОН (n равно от 1 до 3) и 7-15 атомов углерода, содержащие по меньшей мере одну арильную группу.

Предпочтительными спиртами А) для образования абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением являются бутанол, гексанол, гептанол и октанол среди одноатомных спиртов, гександиол, этиленгликоль и пропиленгликоль среди диолов, глицерин среди триолов, бензиловый спирт среди алкилароматических соединений, 2,2,3,3-тетрафторпропанол среди фторированных спиртов.

В абсорбирующей смеси по настоящему изобретению соотношение между молями групп ОН спирта А) и молями основания В) в реакционной смеси предпочтительно составляет от 10/1 до 1/1, более предпочтительно находится в интервале от 10/1 до 2/1.

Апротонный полярный растворитель С), содержащийся в абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой органическое или неорганическое, предпочтительно органическое соединение, предпочтительно жидкость при температуре 15°C, имеющую следующие основные характеристики:

диэлектрическую проницаемость ϵ при 25°C, равную 30 или более, предпочтительно находящуюся в интервале от 35 до 60;

вязкость μ при 25°C, равную 14 сП или менее, предпочтительно находящуюся в интервале от 2 до 12 сП, и температуру кипения при нормальном давлении, равную 130°C или выше, предпочтительно выше 150°C.

Апротонные полярные растворители С), адаптированные для образования абсорбирующей смеси по настоящему изобретению, могут быть выбраны специалистом в данной области из жидкостей (при 15°C), имеющих вышеуказанные характеристики и которые не являются реакционноспособными с одним из компонентов, присутствующих в газовой смеси, подлежащей очистке от высокосернистых газов. Например, они не должны давать реакции гидролиза при контакте с водой.

Сульфоксиды, сульфоны и нитроароматические соединения являются предпочтительными как классы соединений.

Среди апротонных полярных растворителей для настоящего изобретения особенно предпочтительными являются диметилсульфоксид (DMSO), сульфолан (SO) и нитробензол (NB), характеристики которых показаны в следующей таблице.

Апротонный полярный растворитель	ϵ (при 25°C)	Температура кипения при нормальных условиях (°C)	μ (при 25°C в сП)
DMSO	47	189	3,9
SO	43	287	10
NB	34	211	4,0

В соответствии с настоящим изобретением наиболее предпочтительные абсорбирующие смеси не содержат в значительных количествах (менее 1% по массе) растворителей С), содержащих амидные

группы, в частности, диметилформамид (DMF). Композиции, содержащие растворители с амидными группами, показали менее предпочтительную комбинацию таких характеристик, как диэлектрическая постоянная и температура кипения.

Абсорбирующую смесь в соответствии с настоящим изобретением можно применять для осуществления способа удаления высокосернистых газов из содержащей их газовой смеси, также являющегося предметом настоящего изобретения, который включает следующие последовательные стадии:

(а) приведение указанной газовой смеси при температуре от 0 до 70°C и предпочтительно при давлении от 50 кПа до 15 МПа в контакт с системой растворителей, содержащей абсорбирующую смесь в соответствии с настоящим изобретением, с получением очищенной газовой смеси и жидкого раствора, содержащего по меньшей мере часть указанных высокосернистых газов;

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

(с) регенерацию системы растворителей, используемой на стадии (а), и образование отделенной газовой смеси, содержащей указанные высокосернистые газы, предпочтительно путем нагревания указанного жидкого раствора, отделенного на стадии (b).

Вышеупомянутый способ удаления высокосернистого газа может быть осуществлен в реакторе непрерывного или периодического действия в соответствии с известными методами обработки. Стадия абсорбции (а) может быть осуществлена в любом аппарате, обычно используемом для этой цели, таком как абсорбционная башня, автоклав или другие. Специалист в данной области может легко определить размер аппарата на основе предшествующих знаний об этом типе единичной операции и характеристик используемой в изобретении системы растворителей (вязкость, абсорбционная способность при насыщении и т.д.).

Способ, который является предметом настоящего изобретения, позволяет удалить все нежелательные вещества за одну стадию, наряду с упрощением схемы установки, а также меньшим потреблением энергии для регенерации абсорбирующей смеси.

Способ удаления нежелательных высокосернистых газов путем абсорбции в системе растворителей, содержащей абсорбирующую смесь по настоящему изобретению, осуществляют на стадии (а) путем обработки исходной газовой смеси указанной системой растворителей при температуре в интервале от 0 до 70°C, предпочтительно от 10 до 60°C, и при давлении от 50 кПа до 15 МПа, предпочтительно от 100 кПа до 5 МПа. Газовую смесь очищают (также называют "умягчают") путем удаления нежелательных веществ, а затем могут использовать желаемым способом. В непрерывных полностью действующих промышленных применениях система растворителей, подаваемая на стадии (а), предпочтительно в основном образована системой растворителей, регенерированной на стадии (с) настоящего способа, за исключением подпиточной части, если таковая имеется. Указанная система растворителей может также содержать в дополнение к абсорбирующей смеси в соответствии с настоящим изобретением остаток высокосернистых газов, не отделенных на стадии (с). Кроме того, возможно, что система растворителей, используемая на стадии (а), также содержит до 20% по объему инертного разбавителя, отличного от апротонного полярного растворителя, для дополнительного улучшения характеристик низкой вязкости смеси. Соответственно этот разбавитель выбирают среди алифатических или ароматических органических жидкостей, смешиваемых с абсорбирующей смесью по настоящему изобретению, имеющих температуру кипения выше 120°C, предпочтительно 150°C или выше.

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

На стадии (а) систему растворителей и газовую смесь, содержащую высокосернистые газы, предпочтительно приводят в контакт одним из известных способов для процессов экстракции и абсорбции данного типа в одном и том же направлении или противотоком, диспергируя газовую смесь в жидкости, чтобы максимизировать контакт между двумя фазами, например, путем перемешивания и диспергирования газа в жидкости или стекания жидкости ("trickling in") и распределения капелек жидкости в газе. Время контакта двух фаз может быть выбрано специалистом в данной области на основании известных параметров кинетики абсорбции или путем простых предварительных измерений и обычно составляет от 1 до 100 мин, предпочтительно от 2 до 30 мин.

Количество высокосернистых газов, абсорбированных на стадии (а), может варьироваться в широких пределах в зависимости от характеристик системы растворителей, давления и концентрации высокосернистых газов в исходной газовой смеси, а также от температуры системы и от времени контакта. Как правило, предпринимают действия, чтобы приблизить систему растворителей к степени насыщения в выбранных рабочих условиях таким образом, чтобы в очищенной газовой смеси присутствовало минимально возможное количество остаточного высокосернистого газа, предпочтительно ниже максимальных значений, допустимых в спецификации.

На стадии (а) в случае присутствия H_2S должен быть удален из очищенной газовой смеси до очень низких конечных значений, во многих случаях не превышающих 10 ppm.

На стадии (b) способа в соответствии с настоящим изобретением осуществляют отделение очищен-

ной газовой смеси от жидкого раствора, образованного при абсорбции, и высокосернистых газов в системе растворителей. Это отделение на стадии b) может также происходить контекстуально с реакцией абсорбции a) в отдельном специально разработанном реакторе, в котором, например, газовую смесь, содержащую высокосернистые газы, подают снизу и приводят в непрерывный противоточный контакт с абсорбирующей смесью, подаваемой в верхней части реактора и текущей вниз под действием силы тяжести. Во втором неограничивающем варианте осуществления настоящего изобретения двухфазная смесь, образованная путем смешивания газовой смеси с системой растворителей, может быть разделена в камере, отличной от абсорбционной камеры, необязательно с помощью системы центрифугирования.

На стадии (c) способа в соответствии с настоящим изобретением жидкий раствор, полученный на стадии (b) или на стадиях (a)+(b), контекстуально обрабатывают таким образом, чтобы регенерировать систему растворителей, используемую на стадии (a), и получить отдельную газовую смесь, содержащую высокосернистые газы.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления на стадии (c) жидкий раствор со стадии (b) нагревают до температуры, достаточной для удаления желаемого количества высокосернистых газов, предпочтительно до температуры в интервале от 70 до 180°C, более предпочтительно от 80 до 150°C и даже более предпочтительно от 90 до 130°C.

Регенерированная таким образом система растворителей, содержащая абсорбирующую смесь, может быть рециркулирована на стадию (a) абсорбции. Специалист в данной области необязательно может также использовать поток инертного газа, такого как азот или метан, на стадии (c) для облегчения удаления высокосернистых газов из жидкого раствора.

Стадия (c) может быть выгодно осуществлена при более низком давлении, чем на стадии (a), чтобы облегчить удаление абсорбированного газа. В некоторых случаях специалист в данной области может также осуществить стадию (c) при температуре по существу равной температуре на стадии (a) или немного выше, но работая при давлениях, ниже чем на стадии (a), или даже применяя давление ниже атмосферного (вакуум). В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадия (c) может включать быстрое испарение (больше известное как "мгновенное испарение") высокосернистых газов, содержащихся в жидком растворе, путем быстрого снижения давления в адиабатических или полуадиабатических условиях. Жидкая смесь охлаждается, выделяя тепло для отделения высокосернистых газов. Этот вариант осуществления является особенно предпочтительным, когда жидкая смесь, отделенная на стадии (b), находится при относительно высокой температуре, предпочтительно в интервале от 40 до 70°C. Для этой цели настоящий способ может необязательно включать стадию предварительного нагревания жидкого раствора между стадией (b) и стадией (c) до температуры в интервале от 70 до 150°C.

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

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

Например, на стадии (c) выгодно, чтобы не весь CO₂ удалялся из регенерированной абсорбирующей смеси; предпочтительно небольшое количество обычно от следов до 1,9% по массе относительно массы регенерированной системы растворителей может оставаться абсорбированным в системе растворителей, чтобы не использовать экстремальные условия десорбции, что делает способ экономически менее выгодным.

Способ, который является предметом настоящего изобретения, как проиллюстрировано выше, позволяет снизить содержание высокосернистых газов в газовой смеси до значений ниже 1000 ppm, предпочтительно ниже 500 ppm, более предпочтительно ниже 100 ppm, при этом количества рассчитываются по объему, предполагая идеальную природу газовых смесей. В случае если высокосернистый газ представляет собой H₂S или содержит его, способ по настоящему изобретению позволяет выгодно достичь требуемых значений для природного газа, а также для отходящих газов или газов сгорания с уменьшенным потреблением энергии. Действительно неожиданно было обнаружено, что количество высокосернистого газа, абсорбированного на стадии a), для равного объема абсорбирующей смеси намного больше, чем ожидалось на основании правила добавления отдельных компонентов. Другими словами, как лучше проиллюстрировано на практике в следующих примерах, объем, состоящий, например, из одного литра смеси DBU, 1-гексанола и DMSO в массовом соотношении 50/100/100, абсорбирует гораздо больше высокосернистого газа, чем один литр DMSO или один литр смеси DBU/1-гексанол в соотношении 50/100.

Еще более неожиданным оказалось, что вязкость абсорбирующей смеси увеличивается намного меньше во время абсорбции, чем, например, вязкость смеси ионной жидкости предшествующего уровня техники, такой как DBU/1-гексанол.

Способ в соответствии с настоящим изобретением также можно применять для удаления других

нежелательных соединений, присутствующих в природном газе, таких как, например, меркаптаны, до значений ниже 30 ppm, предпочтительно ниже 15 ppm, более предпочтительно ниже 5 ppm.

Еще одним преимуществом способа по настоящему изобретению является то, что раствор, используемый для абсорбции высокосернистого (кислого) газа, может быть регенерирован при температурах ниже, чем температуры, обычно используемые для регенерации растворов аминов, с заметной экономией энергии.

Например, раствор, состоящий из DBN с добавлением гексанола и DMSO, может быть уже полностью регенерирован при 80°C, в то время как лучшая температура для регенерации раствора MDEA находится в интервале от 120 до 130°C. Дополнительное преимущество этого способа по сравнению с существующим уровнем техники, основанным на использовании алканоламинов в воде, состоит в низкой летучести компонентов абсорбирующей смеси, в результате чего на стадии регенерации, которая проводится при более низких температурах, чем промышленный процесс, в выходящем газе отсутствуют потери летучих продуктов.

Следующие ниже иллюстративные варианты осуществления представлены только для иллюстрации настоящего изобретения и не должны пониматься как ограничивающие объем защиты, определенный прилагаемой формулой изобретения.

Примеры.

Растворители и реагенты.

Диметилсульфоксид (DMSO; >99%; Sigma-Aldrich);

1,5-диазабицикло(5.4.0)ундец-5-ен (DBU; >99%; Sigma-Aldrich);

1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (DBN; >99%; Sigma-Aldrich);

1,1,3,3-тетраметилгуанидин (TMG; >99%; Sigma-Aldrich);

моноэтаноламин (MEA; >99%; Sigma-Aldrich);

метилдиэтаноламин (MDEA; >99%; Sigma-Aldrich);

1-гексанол (>99%; Sigma-Aldrich);

диоксид углерода (CO₂; чистый газ; SIAD).

Пример 1. Абсорбция высокосернистого газа (CO₂) с помощью смеси DBU-гексанол-DMSO.

50 г (0,328 моль) DBU, 100 г (0,846 моль) гексанола и 100 г диметилсульфоксида (0,978 моль) загружали в автоклав вместимостью 500 см³. Смесь перемешивали, автоклав закрывали и создавали вакуум при комнатной температуре, затем смесь нагревали до 40°C. Затем свободный объем автоклава (около 250 см³) заполняли CO₂ под давлением 40 бар, при этом отмечалась быстрая абсорбция газа. Автоклав повторно загружали CO₂ при 40 бар до тех пор, пока не прекратится абсорбция CO₂ и давление не будет оставаться постоянным. Измеряли количество абсорбированного CO₂, которое оказалось равным 200 г/л.

Вязкость системы при 40°C увеличилась с 3 до 6 сП после абсорбции CO₂.

Пример 2 (сравнительный). Абсорбция высокосернистого газа (CO₂) с помощью смеси DBU-гексанол.

83 г (0,547 моль) DBU и 167 г (1,635 моль) гексанола загружали в автоклав вместимостью 500 см³. Смесь перемешивали и автоклав закрывали, затем создавали вакуум при комнатной температуре, а затем смесь нагревали до 40°C. Затем свободный объем автоклава (около 250 см³) заполняли CO₂ под давлением 40 бар, при этом отмечалась быстрая абсорбция газа. Автоклав повторно загружали CO₂ под давлением 40 бар до тех пор, пока не прекратится абсорбция CO₂ и давление не будет оставаться постоянным. Измеряли количество абсорбированного CO₂, которое оказалось равным 110 г/л.

Вязкость системы при 40°C увеличилась с 9 до 82 сП после абсорбции CO₂.

Пример 3 (сравнительный). Абсорбция высокосернистого газа (CO₂) с помощью DMSO 250 г (1,642 моль).

DMSO загружали в автоклав вместимостью 500 см³. Его нагревали до 40°C, автоклав закрывали, затем создавали вакуум.

Затем свободный объем автоклава (около 250 см³) заполняли CO₂ под давлением 40 бар, при этом отмечалась быстрая абсорбция газа. Автоклав повторно заполняли CO₂ под давлением 40 бар до тех пор, пока не прекратится абсорбция CO₂ и давление не будет оставаться постоянным. Измеряли количество абсорбированного CO₂, которое оказалось равным 147 г/л.

Пример 4 (сравнительный). Абсорбция высокосернистого газа (CO₂) с помощью MEA-20%.

250 г водного раствора метаноламина с концентрацией 20% по массе, промышленного раствора для абсорбции CO₂, загружали в автоклав вместимостью 500 см³. Нагревание осуществляли до 40°C и автоклав закрывали.

Затем свободный объем автоклава (около 250 см³) заполняли CO₂ под давлением 40 бар, при этом отмечалась быстрая абсорбция газа. Автоклав повторно заполняли CO₂ при 40 бар до тех пор, пока не прекратится абсорбция CO₂ и давление не будет оставаться постоянным. Измеряли количество абсорбированного CO₂, которое составило 56 г/л.

Пример 5. Абсорбция высокосернистого газа (CO₂) с помощью смеси DBU-гексанол-SO.

50 г (0,328 моль) DBU, 100 г (0,846 моль) гексанола и 100 г (0,832 моль) сульфолана загружали в автоклав вместимостью 500 см³. Смесь перемешивали и автоклав закрывали, затем создавали вакуум при

температуре окружающей среды, а затем смесь нагревали до 40°C. Затем свободный объем автоклава (около 250 см³) заполняли CO₂ под давлением 40 бар, при этом отмечалась быстрая абсорбция газа. Автоклав повторно заполняли CO₂ при 40 бар до тех пор, пока не прекратится абсорбция CO₂ и давление не будет оставаться постоянным. Измеряли количество абсорбированного CO₂, которое оказалось равным 170 г/л.

Вязкость системы при 40°C увеличилась с 4,5 до 8,2 сП после абсорбции CO₂.

Пример 6 (десорбция).

Жидкий раствор, в котором растворены кислотные компоненты, полученный, как описано в примере 5 выше, направляли в регенерационную колонну, работающую при температуре 110°C, в которой отделение может быть осуществлено путем подачи азота. В этой колонне систему растворителей регенерируют из жидкого раствора, при этом кислотные компоненты (CO₂) десорбируются и удаляются в токе азота в верхней части регенерационной колонны для отправки в следующие секции обработки, такие как, например, сжатие и сжижение CO₂ для последующей обратной закачки в подземный пласт или его использование для синтеза органических соединений, таких как метанол или метан, в соответствии с известными производственными процессами.

Оставшаяся регенерированная абсорбирующая смесь может быть снова использована для очистки газовой смеси, содержащей высокосернистые газы.

В заключение следует понимать, что в способ и составы, описанные и проиллюстрированные в настоящем документе, могут быть внесены дополнительные модификации и вариации, которые, хотя конкретно не упоминаются в тексте, тем не менее должны рассматриваться как очевидные варианты настоящего изобретения в рамках объема прилагаемой формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Абсорбирующая неводная смесь для удаления высокосернистых газов из содержащих их газовых смесей, содержащая

(А) по меньшей мере один спирт общей формулы R(OH)_n, имеющий температуру кипения при нормальных условиях, равную 100°C или выше, где R представляет собой алкильную или алкилароматическую группу, линейную или разветвленную, замещенную или незамещенную, имеющую число атомов углерода от 2 до 20, и n представляет собой целое число от 1 до 20, причем указанная группа R не содержит атомов азота и, если указанный по меньшей мере один спирт (А) является алифатическим спиртом, линейным или разветвленным, имеющим только одну -ОН-группу, т.е. имеющим n=1, указанный спирт (А) имеет число атомов углерода от 5 до 15;

(В) по меньшей мере одно органическое основание, имеющее значение рK_b, равное 3,2 или менее, причем органическое основание (В) представляет собой азотированное органическое соединение, содержащее от 5 до 25 атомов С и от 1 до 10 атомов N и не содержащее какой-либо гидроксильной группы -ОН;

(С) апротонный полярный растворитель, имеющий диэлектрическую постоянную ε при 25°C, равную 30 или более, вязкость μ при 25°C, равную 14 сП или менее, и температуру кипения при нормальных условиях, равную 130°C или выше, где указанный растворитель (С) выбран из сульфоксидов, сульфонов и нитроароматических соединений.

2. Абсорбирующая смесь по п.1, в которой указанный апротонный полярный растворитель (С) имеет вязкость μ при 25°C, равную 12 сП или менее, и температуру кипения при нормальных условиях, равную 160°C или выше.

3. Абсорбирующая смесь по п.1 или 2, в которой указанные компоненты (А), (В) и (С) присутствуют в следующих массовых отношениях:

В/А составляет от 0,1 до 1,5;

С/А составляет от 0,1 до 2.

4. Абсорбирующая смесь по п.3, в которой указанные компоненты (А), (В) и (С) присутствуют в следующих массовых отношениях:

В/А составляет от 0,3 до 1;

С/А составляет от 0,5 до 1,5.

5. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-4, в которой указанное органическое основание (В) имеет значение рK_b в интервале от 0,3 до 3,0 и температуру кипения выше 100°C.

6. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-5, в которой указанное органическое основание (В) представляет собой азотсодержащее органическое соединение, содержащее от 5 до 20 атомов С и от 2 до 6 атомов N.

7. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-6, в которой указанное органическое основание (В) представляет собой циклический амидин, имеющий значение рK_b в интервале от 0,3 до 3.

8. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-7, в которой указанная группа R в спирте (А), имеющем формулу R(OH)_n, представляет собой алкильную группу, имеющую от 2 до 20 атомов углерода, или алкилароматическую группу, имеющую от 7 до 20 атомов углерода.

9. Абсорбирующая смесь по п.8, в которой указанная группа R в спирте (А), имеющем формулу $R(OH)_n$, представляет собой алкильную группу, имеющую от 2 до 12 атомов углерода, или алкилароматическую группу, имеющую от 7 до 15 атомов углерода.

10. Абсорбирующая смесь по п.8 или 9, в которой указанная группа R в спирте (А) замещена 1-5 атомами хлора или фтора.

11. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-10, в которой указанный спирт (А) выбран из любого одного из следующих классов:

алифатические спирты, линейные или разветвленные, фторированные или нефторированные, имеющие одну группу -ОН ($n=1$) и 5-15 атомов углерода;

алифатические полиолы, имеющие 2-10 групп -ОН (n от 2 до 10) и 2-20 атомов углерода;

алкилароматические спирты, имеющие 1-3 алифатических групп -ОН (n от 1 до 3) и 7-15 атомов углерода, содержащие по меньшей мере одну арильную группу.

12. Абсорбирующая смесь по п.11, в которой указанный спирт (А) выбран из алифатических полиолов, имеющих 2-5 групп -ОН (n от 2 до 5) и 2-10 атомов углерода.

13. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-12, в которой указанный апротонный полярный растворитель (С) выбран из соединений или смесей соединений, имеющих следующие характеристики:

диэлектрическая проницаемость ϵ при 25°C в интервале от 35 до 60;

вязкость μ при 25°C в интервале от 2 до 12 сП; и

температура кипения при нормальном давлении, равная 130°C или выше.

14. Абсорбирующая смесь по п.13, в которой указанный апротонный полярный растворитель (С) выбран из соединений или смесей соединений, имеющих температуру кипения при нормальном давлении, равную 150°C или выше.

15. Абсорбирующая смесь по любому из пп.1-14, в которой указанный апротонный полярный растворитель (С) не является диметилформамидом.

16. Способ удаления высокосернистых газов из содержащей их газовой смеси, включающий следующие последовательные стадии:

(а) приведение указанной газовой смеси при температуре от 0 до 70°C в контакт с системой растворителей, содержащей абсорбирующую неводную смесь по любому из предшествующих пп.1-15, с получением очищенной газовой смеси и жидкого раствора, содержащего по меньшей мере часть указанных высокосернистых газов;

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

(с) регенерация системы растворителей, используемой на стадии (а), и образование отделенной газовой смеси, содержащей указанные высокосернистые газы.

17. Способ по п.16, в котором на стадии (а) указанную газовую смесь приводят в контакт с системой растворителей при давлении от 50 кПа до 15 МПа.

18. Способ по п.16 или 17, в котором стадию (с) выполняют путем нагревания указанного жидкого раствора, отделенного на стадии (b).

19. Способ по п.16, дополнительно включающий стадию (d), на которой указанную систему растворителей, регенерированную на стадии (с), рециркулируют на указанную стадию (а).

20. Способ по любому из пп.16-19, в котором указанная газовая смесь, содержащая высокосернистые газы, подаваемая на стадию (а), состоит из природного газа или отходящего газа, полученного в ходе процесса сгорания.

21. Способ по любому из пп.16-20, в котором указанные стадии (а) и (b) осуществляют контекстуально в одном и том же аппарате.

22. Способ по любому из пп.16-21, в котором очищенная газовая смесь, полученная на стадии (b) или на стадиях (а)+(b) контекстуально, представляет собой природный газ, содержащий H_2S ниже 10 ppm.

23. Способ по любому из пп.16-22, в котором на указанной стадии (с) жидкий раствор со стадии (b) нагревают до температуры в интервале от 70 до 180°C.

24. Способ по п.23, в котором на указанной стадии (с) жидкий раствор со стадии (b) нагревают до температуры в интервале от 80 до 150°C.

25. Способ по любому из пп.16-24, в котором указанную стадию (с) осуществляют в режиме мгновенного испарения.

26. Способ по п.25, в котором указанную стадию (с) осуществляют путем предварительного нагревания жидкого раствора, полученного на стадии (b), до температуры в интервале от 70 до 150°C.

