(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202390049 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.13

(22) Дата подачи заявки
2021.07.14

(51) Int. Cl. ***B01D 53/14*** (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)

(54) УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОЦЕССОВ УЛАВЛИВАНИЯ ГАЗА

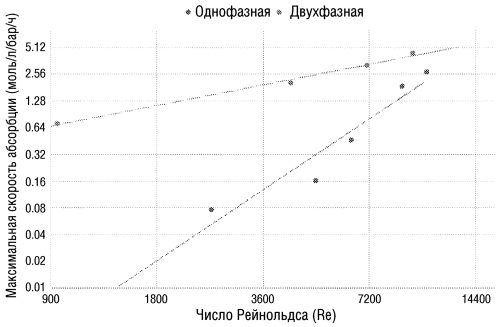
(31) **2010908.8**
(32) **2020.07.15**
(33) **GB**
(86) **PCT/GB2021/051805**
(87) **WO 2022/013550 2022.01.20**

(71) Заявитель:
СИ-КЭПЧЕР ЛТД (GB)

(72) Изобретатель:
Барнс Дуглас, Скулдермен Каспар, Холдсуэрт Дункан, Рэйнер Кристофер (GB)

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

(57) Изобретение относится к способу улавливания CO_2 из потока газа. Способ предусматривает использование улавливающей композиции с двумя жидкими фазами.



202390049 A1

202390049 A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-576723EA/042

УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОЦЕССОВ УЛАВЛИВАНИЯ ГАЗА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Настоящее изобретение относится к способу улавливания CO_2 из потока газа. Способ предусматривает использование двухфазной улавливающей композиции.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Климатические изменения, являющиеся результатом деятельности человека, угрожают здоровью и процветанию миллиардов людей по всей планете. В Парижском соглашении 2015 г. международное сообщество поставило цель не допустить роста глобальной температуры в этом столетии более, чем на 2°C, относительно доиндустриального уровня и продолжить усилия по ограничению роста температуры величиной 1,5°C. Значительный вклад в изменение климата вносит CO_2, в огромных количествах выделяющийся во многих отраслях промышленности, в частности, при получении энергии путем сжигания как ископаемых топлив, так и биотоплива. Для достижения целей Парижского соглашения человечеству следует целиком пересмотреть подход к получению энергии в глобальном масштабе.

[0003] Технология улавливания углерода обеспечивает декарбонизацию систем генерации энергии и промышленных процессов в ближайшей перспективе, выигрывая время для их замены с использованием углеродонейтральных альтернативных решений, и такие варианты, как BECCS (Biomass Energy with Carbon Capture & Storage, Энергия, получаемая из биомассы с улавливанием и хранением углерода), обладают потенциалом достижения отрицательных выбросов CO_2, позволяющих компенсировать выбросы в тех отраслях, где декарбонизация на современном технологическом уровне затруднена, например, в авиации.

[0004] В документе WO2015/092427 описан способ улавливания углерода с использованием композиций, содержащих смесь смешивающихся растворителей.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] В первом аспекте настоящим изобретением обеспечивается способ улавливания CO_2 из потока газа, при этом, поток газа содержит CO_2, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий CO_2, в контакт с улавливающей композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения насыщенной улавливающей композиции, при этом, улавливающая композиция содержит:

i. первую жидкую фазу, включающую, по меньшей мере, один улавливающий реагент; и

ii. вторую жидкую фазу;

при этом, вторая жидкая фаза химически инертна по отношению к CO_2. Типичная вторая фаза может быть эффективным растворителем CO_2. Возможно, что растворимость (например, физическая растворимость) CO_2 во второй жидкой фазе больше, чем

растворимость (например, физическая растворимость) CO_2 в первой жидкой фазе.

[0006] Первая и вторая жидкие фазы - это отдельные фазы, т.е., улавливающая композиция включает две жидкие фазы. Так, компоненты двух фаз и относительные количества, в которых эти компоненты присутствуют, выбирают таким образом, чтобы улавливающая композиция включала две жидкие фазы.

[0007] Изобретение основано на понимании его авторами физических, а также химических этапов механизма улавливания CO_2. Первый этап механизма улавливания состоит в физическом растворении CO_2 в улавливающей композиции, содержащей улавливающий реагент. После физического растворения CO_2 в улавливающей композиции, он может вступать в химическую реакцию с улавливающим агентом. Скорость растворения CO_2 в улавливающей композиции зависит, отчасти, от доступности CO_2, т.е. его объемной концентрации (парциального давления) в газовой фазе и, следовательно, доступности CO_2 для растворения/реакции на границе газовой и жидкой фаз.

[0008] Авторами изобретения установлено, что использование двух жидких фаз способствует увеличению скорости улавливания CO_2. Без связи к какой-либо теорией полагают, что введение второй жидкой фазы, которая является более эффективным растворителем CO_2, чем первая жидкая фаза, оказывает некоторое влияние, вызывающее важное изменение физических элементов механизма улавливания. При наличии второй жидкой фазы CO_2 может сначала растворяться в ней, и растворяться в большей концентрации, чем его концентрация в газовой фазе, затем он может переходить в первую жидкую фазу и там вступать в реакцию с улавливающим реагентом. Общий эффект второй жидкой фазы может заключаться в обеспечении большей доступности CO_2 для улавливающего реагента первой жидкой фазы, в частности, на границе раздела жидкость-жидкость и, таким образом, увеличении общей скорости абсорбции CO_2. В сущности, вторая жидкая фаза может играть роль средства повышения концентрации CO_2 перед его растворением в первой жидкой фазе, содержащей, по меньшей мере, один улавливающий реагент, и вступлением в реакцию с ним. Кроме этого, возможно, что вторая фаза увеличивает площадь поверхности первой жидкой фазы, доступной для CO_2, что очень важно с точки зрения скорости реакции и кинетически усиленного массопереноса, при котором скорость массопереноса становится прямо пропорциональной площади поверхности раздела. Кроме этого, возможно, что если две жидкие фазы являются частично смешивающимися, сопротивление массопереносу на поверхности раздела дополнительно ослабляется в результате снижения сопротивления переходного слоя.

[0009] Во втором аспекте изобретением обеспечивается способ проведения реакции между газом из потока газа и реакционноспособной жидкостью, при этом, в потоке газа содержится указанный газ, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий указанный газ, в контакт с композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения результирующей композиции, при этом, композиция содержит:

i. первую жидкую фазу, включающую реагент, вступающий в реакцию с газом; и

ii. вторую жидкую фазу;

при этом, вторая жидкая фаза химически инертна по отношению к газу.

[0010] Типичная вторая фаза может быть эффективным растворителем CO_2. Возможно, что растворимость CO_2 во второй жидкой фазе больше, чем растворимость CO_2 в первой жидкой фазе.

[0011] Первая и вторая жидкие фазы - это отдельные фазы, т.е., композиция включает две жидкие фазы. Так, компоненты двух фаз и относительные количества, в которых эти компоненты присутствуют, выбирают таким образом, чтобы композиция включала две жидкие фазы.

[0012] Принципы, установленные авторами изобретения в отношении систем улавливания CO_2, равным образом могут быть применены к другим газожидкостным реакционным системам.

[0013] Первая жидкая фаза и вторая жидкая фаза могут быть несмешивающимися. Первая жидкая фаза и вторая жидкая фаза могут быть частично смешивающимися. Если они частично смешивающиеся, они не должны быть полностью смешивающимися в условиях (т.е., при данных температуре, давлении и соотношении двух жидких фаз) стадии газожидкостного контакта.

[0014] Химические реакции с участием реагентов газовой и жидкой (или раствора) фаз представляют особые трудности в промышленном масштабе из-за сложности сведения вместе различных компонентов реакции. Для решения этой проблемы были разработаны, помимо прочего, различные газожидкостные контакторы; насадочные колонны (с неупорядоченной или структурированной насадкой, в прямоточной, противоточной или поперечноточной конфигурации), колонны с распылительным орошением, тарельчатые колонны, реакторы с мешалкой (в конфигурациях для непрерывного и периодического режима), трубчатые реакторы проточного типа (с ламинарным или турбулентным режимом потока), барботажные реакторные колонны, реакторы с падающей пленкой и мембранные контакторы. Недавними разработками являются реакторы с вращающимся диском и вращающимся слоем насадки.

[0015] Для определенного варианта применения набор критериев для выбора оптимального реактора будет зависеть от конкретных условий этого варианта; разработка этих критериев входит в компетенцию инженера-технолога. Примерами определяющих критериев проектирования могут служить, помимо прочего, сведение к минимуму капитальных затрат на строительство установки или достижение максимального выхода реакции или сведение к минимуму потребления установкой электроэнергии. В тех вариантах применения, где это уместно, областью активных инженерно-технологических исследований и разработок является интенсификация процесса, определяемая как «целевое совершенствование процесса на уровне типовых процессов, задач и явлений с целью повышения эффективности процесса и обеспечения устойчивого развития» (Anantasarn N., Babi D. K., Suriyaprapphadilok U., Gani R., Comput. Aided Chem. Eng., 2016,

38, 1093-1098, https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50187-9).

[0016] Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при общем давлении газа от 0,1 до 200 бар (абс). Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при общем давлении газа от 0,1 до 100 бар (абс). Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при общем давлении газа от 0,1 до 50 бар (абс).

[0017] Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при температуре от 0 до 200°C. Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при температуре от 0 до 100°C. Стадия газожидкостного контакта может быть проведена при температуре от 0 до 50°C.

[0018] Оптимальная доля второй жидкой фазы, необходимая для улучшения технологических параметров процесса, будет зависеть от того, каким образом осуществляется процесс газожидкостного контакта. Обычно, вторая жидкая фаза присутствует в количестве, лежащем в диапазоне от 1 до 80% общего объема композиции (т.е., улавливающей композиции). Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 10 до 70% общего объема композиции (т.е., улавливающей композиции). Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 40 до 60% общего объема композиции (т.е., улавливающей композиции). Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 20 до 50% общего объема композиции (т.е., улавливающей композиции).

[0019] Так, возможно, чтобы отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе лежало в диапазоне от 99:1 до 1:4 по объему в общем объеме композиции (т.е., улавливающей композиции). Возможно, чтобы отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе лежало в диапазоне от 9:1 до 1:3 по объему в общем объеме композиции (т.е., улавливающей композиции). Возможно, чтобы отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе лежало в диапазоне от 3:2 до 2:3 по объему в общем объеме композиции (т.е., улавливающей композиции). Возможно, чтобы отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе лежало в диапазоне от 4:1 до 1:1 по объему в общем объеме композиции (т.е., улавливающей композиции).

Улавливание CO_2

[0020] Предшествующее описание применимо ко всем заявленным способам проведения реакции между газом из потока газа и реакционноспособной жидкостью, в том числе, способам улавливания CO_2 первого аспекта изобретения. Описание, следующее ниже, относится именно к способам улавливания CO_2 первого аспекта изобретения.

[0021] Первая жидкая фаза может содержать воду. Первая жидкая фаза может представлять собой водный раствор, содержащий, по меньшей мере, один улавливающий реагент.

[0022] По меньшей мере, один улавливающий реагент может являться, по меньшей мере, одной солью, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты.

[0023] По меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты

может представлять собой соль, по меньшей мере, одного металла. Катион металла может быть выбран из щелочных металлов, щелочноземельных металлов, т.е., 1 и 2 групп Периодической системы, и их смесей. Возможно, чтобы соль карбоновой кислоты являлась солью щелочного металла, такого как литий, натрий или калий. Возможно, чтобы соль карбоновой кислоты являлась солью калия.

[0024] В целях изобретения могут быть использованы соли алифатических, ароматических или гетероароматических карбоновых кислот (например, соли алифатических или ароматических карбоновых кислот). Надлежащие алифатические карбоновые кислоты могут быть выбраны из карбоновых кислот с прямой цепью, разветвленных или циклических карбоновых кислот, которые могут быть насыщенными или ненасыщенными, незамещенными или включающими группы-заместители, гетероатомы, ароматические или гетероароматические кольца. Карбоновая кислота или каждая карбоновая кислота может включать единственную карбоксильную группу. Могут быть применены поликарбоновые кислоты, такие как ди-, три- или тетракарбоновые кислоты, а также полимерные кислоты, такие как полиакриловые и полиметакриловые кислоты, биополимерные карбоновые кислоты естественного происхождения, например, альгиновая кислота (из морских водорослей) и пектин (из стенок растительных клеток). В целях настоящего изобретения также пригодны соли ароматических или гетероароматических карбоновых кислот, таких как бензойная кислота. Такие соли могут присутствовать в форме раствора, суспензии или дисперсии.

[0025] Обычно, указанная, по меньшей мере, одна карбоновая кислота является, по меньшей мере, одной алифатической карбоновой кислотой C_1-C_{10}, более типично, по меньшей мере, одной алифатической карбоновой кислотой C_1-C_8 или, по меньшей мере, одной алифатической карбоновой кислотой C_1-C_6. Указанная(ые) алифатическая(ие) карбоновая(ые) кислота(ы) может(могут) иметь неразветвленную или разветвленную цепь. Примерами кислот являются уксусная кислота, пропионовая кислота, масляная кислота (включая н-масляную кислоту и изо-масляную кислоту), пентановая кислота (включая н-пентановую кислоту и разветвленные пентановые кислоты, например, пивалевую кислоту) и гексановая кислота (включая н-гексановую кислоту и разветвленные гексановые кислоты). В некоторых вариантах осуществления изобретения соль является солью калия и алифатической карбоновой кислоты, например, солью калия и алифатической карбоновой кислоты C_1-C_6, которая может иметь прямую или разветвленную цепь.

[0026] Возможно, чтобы первая жидкая фаза включала единственную соль карбоновой кислоты. Возможно, чтобы первая жидкая фаза включала смесь двух или нескольких солей карбоновых кислот. Если первая жидкая фаза включает смесь двух или нескольких солей карбоновых кислот, возможно, чтобы две или более соли включали один и тот же катионный противоион, однако, были образованы разными карбоновыми кислотами, и/или возможно, чтобы две или более соли были образованы одной и той же карбоновой кислотой, но с разными катионными противоионами. Это может быть смесь,

по меньшей мере, одной соли алифатической карбоновой кислоты C_1-C_4, которая может иметь прямую или разветвленную цепь, и, по меньшей мере, одной соли алифатической карбоновой кислоты C_5-C_6, которая может иметь прямую или разветвленную цепь. Возможно, чтобы обе соли были солями калия и указанных карбоновых кислот.

[0027] Возможно, чтобы алифатические карбоновые кислоты, которые могут иметь прямую или разветвленную цепь, не имели заместителей в виде замещающих групп, включающих гетероатомы, т.е., атомы, отличные от C и H. Возможно, чтобы алифатические карбоновые кислоты не имели заместителей в виде замещающих групп, включающих азот. Однако, алифатические карбоновые кислоты могут иметь заместители в виде замещающих групп, включающих O, например, гидроксильной группы, алкокси-группы или арилокси-группы. Одним из пояснительных примеров является молочная кислота. По меньшей мере, одна карбоновая кислота может состоять только из атомов углерода, азота и кислорода.

[0028] Возможно, чтобы карбоновая кислота не являлась аминокислотой, или каждая карбоновая кислота не являлась аминокислотой. Возможно, чтобы карбоновая кислота не включала азот, или каждая карбоновая кислота не включала азот. Возможно, чтобы улавливающая композиция, по существу, не содержала аминокислоты. Возможно, чтобы улавливающая композиция, по существу, не содержала органические соединения, включающие азот. Термин «по существу, не содержит» может рассматриваться как означающий, что не более 25% вес. улавливающей композиции составляет аминокислота или органическое соединение, включающее азот. Возможно, чтобы не более 10% вес. улавливающей композиции составляла аминокислота или органическое соединение, включающее азот. Он может означать, что не более 5% вес. улавливающей композиции составляет аминокислота или органическое соединение, включающее азот. Он может означать, что не более 2% вес. улавливающей композиции составляет аминокислота или органическое соединение, включающее азот. Он может означать, что не более 1% вес. улавливающей композиции составляет аминокислота или органическое соединение, включающее азот.

[0029] По меньшей мере, один улавливающий реагент (т.е., по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты) может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 0,5M до 15M. По меньшей мере, один улавливающий реагент (т.е., по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты) может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 1M до 15M. По меньшей мере, один улавливающий реагент (т.е., по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты) может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 2M до 15M. По меньшей мере, один улавливающий реагент (т.е., по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты) может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 3M до 12M. По меньшей мере, один улавливающий реагент (т.е., по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной

карбоновой кислоты) может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 4М до 9М. Эти концентрации представляют собой концентрации в первой жидкой фазе, а не в улавливающей композиции в целом.

[0030] Возможно, чтобы первая жидкая фаза содержала водный раствор, по меньшей мере, одного улавливающего реагента (т.е., по меньшей мере, одной соли, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты). Возможно, чтобы первая жидкая фаза содержала водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5. Возможно, чтобы водный раствор имел такую концентрацию, при которой молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:15. Возможно, чтобы водный раствор имел такую концентрацию, при которой молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:12,5. Возможно, чтобы водный раствор имел такую концентрацию, при которой молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:10. Возможно, чтобы водный раствор имел такую концентрацию, при которой молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:7,5. Возможно, чтобы водный раствор имел такую концентрацию, при которой молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:5.

[0031] Возможно, чтобы первая жидкая фаза дополнительно содержала основную добавку.

[0032] Основная добавка может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 1М до 10М. Основная добавка может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 1,5М до 6М. Основная добавка может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 2М до 4М. Эти концентрации представляют собой концентрации в первой жидкой фазе, а не в улавливающей композиции в целом.

[0033] Основная добавка представляет собой химическое соединение, способное депротонировать карбоновую кислоту, образующую соль, в условиях проведения реакции улавливания CO_2. Так, основная добавка представляет собой химическое соединение, сопряженная кислота которого характеризуется большим pKa в условиях проведения реакции улавливания CO_2, чем карбоновая кислота, образующая соль. Основная добавка может характеризоваться pKa от 5 до 14, измеренным в разбавленном водном растворе. В этих вариантах осуществления изобретения возможно, чтобы соль карбоновой кислоты представляла собой соль алифатической карбоновой кислоты C_5-C_8, которая может иметь прямую или разветвленную цепь. Возможно, чтобы соль карбоновой кислоты представляла собой соль калия и алифатической карбоновой кислоты C_5-C_8, которая может иметь прямую или разветвленную цепь.

[0034] Основная добавка может являться солью. Следовательно, возможно, чтобы основная добавка не была азотистым основанием (то есть, не содержала амин).

[0035] Основная добавка может являться карбонатом. Карбонат может представлять собой карбонат щелочного металла или щелочноземельного металла, т.е., элемента 1 и 2 групп Периодической системы, и их смеси. Карбонат может представлять

собой карбонат калия, натрия, лития, магния или кальция или их сочетание.

[0036] Если основная добавка является солью (например, карбонатом или солью фенола), соль может включать тот же катионный противоион, что и, по меньшей мере, одна соль, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты. Основная добавка может быть солью калия.

[0037] Возможно, чтобы первая жидкая фаза дополнительно содержала фермент. Фермент ускоряет улавливание CO_2 и/или высвобождение CO_2. Это может происходить за счет катализа гидратации диоксида углерода с образованием угольной кислоты и ее солей, т.е., карбонатов и бикарбонатов, и/или катализа дегидратации угольной кислоты и ее солей, т.е., карбонатов и бикарбонатов, с образованием диоксида углерода. Так, фермент может представлять собой карбоангидразу. Возможно, чтобы фермент представлял собой природную, или нативную, карбоангидразу. Возможно, чтобы фермент представлял собой карбоангидразу, которая создана специально ввиду ее применения в качестве ускорителя в составе улавливающей композиции. Примерами искусственных карбоангидраз являются те, которые подверглись химической или биохимической модификации относительно природной карбоангидразы. Это может означать, что сначала получен природный фермент, который затем подвергнут модификации, или может означать что модифицированный фермент произведен из составных частей.

[0038] Фермент может присутствовать в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 0,01 до 5 г/л, например, от 0,5 до 1,5 г/л. Эти концентрации представляют собой концентрации в первой жидкой фазе, а не в улавливающей композиции в целом.

[0039] Первая жидкая фаза может содержать ионную жидкость.

[0040] Первая жидкая фаза не обязательно должна быть единственным, чистым растворителем, напротив, она может являться смесью двух или нескольких соединений при условии, что смесь в целом отвечает требованиям, изложенным выше. В зависимости от природы и индивидуальных особенностей первой жидкой фазы, может возникнуть необходимость введения других второстепенных компонентов, облегчающих управление процессом улавливания, например, антиоксиданта для предотвращения или ослабления окислительного разложения компонентов первой жидкой фазы или, возможно, пеногасителя для предотвращения или ослабления вспенивания первой жидкой фазы в газожидкостном контакторе. Соединения, пригодные для осуществления этих функций, хорошо известны специалистам в данной области и не являются определяющими для настоящего изобретения. Природа, индивидуальные особенности и количество второстепенных компонентов может определяться конкретным вариантом осуществления процесса улавливания и индивидуальными особенностями второй жидкой фазы.

[0041] Возможно, чтобы растворимость (например, физическая растворимость) CO_2 во второй жидкой фазе была больше, чем растворимость (например, физическая растворимость) CO_2 в первой жидкой фазе.

[0042] Вторая жидкая фаза может содержать, по меньшей мере, один органический

растворитель. По меньшей мере, один органический растворитель выбирают так, чтобы он был несмешивающимся или частично смешивающимся с первой жидкой фазой. По меньшей мере, один органический растворитель может включать только атомы водорода, кремния, углерода и кислорода, например, только атомы водорода, углерода и кислорода. По меньшей мере, один органический растворитель может включать, по меньшей мере, один атом кислорода. Классы органических растворителей, которые обычно характеризуются высокой растворимостью CO_2, включают: простые эфиры, в том числе, циклические и ациклические эфиры, полиэфиры, такие как эфиры этиленгликоля, эфиры полиэтиленгликоля и эфиры бутиленгликоля и их алкилированные на концах производные, силиконы/силоксаны, в том числе, циклические и ациклические варианты, углеводороды, такие как алканы, циклоалканы, арены, алкилированные арены и их перфторированные производные, и карбонильные соединения, такие как сложные эфиры, лактоны, кетоны и альдегиды. Возможно, чтобы, по меньшей мере, один органический растворитель был выбран из силиконов, силоксанов и простых эфиров.

[0043] Наглядные примеры растворителей, пригодных для использования в контексте способов настоящего изобретения, когда первая жидкая фаза является водным раствором, включают, помимо прочего: 1,2-диметоксиэтан, 1,2-диэтоксиэтан, метилэтиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, метилэтиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, диэтиловый эфир триэтиленгликоля, метилэтиловый эфир триэтиленгликоля, 1,2-диметоксипропан, 1,2-диэтоксипропан, диметиловый эфир дипропиленгликоля, диэтиловый эфир дипропиленгликоля, метилэтиловый эфир дипропиленгликоля, диметиловый эфир трипропиленгликоля, диэтиловый эфир трипропиленгликоля, метилэтиловый эфир трипропиленгликоля, диизопропиловый эфир, дибутиловый эфир, этилбутиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, октаметилтрисилоксан, декаметилтетрасилоксан, гексаметилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, бутилацетат, пентилацетат, пенилпропионат, гексилпропионат, гексилбутират, тептилбутират, гамма-бутиролацетон, гамма-октановый лактон, 2-пентанон, 3-гептанон, 4-октанон, гексаналь, гептаналь, октаналь, деканаль.

[0044] Вторая жидкая фаза не обязательно должна быть единственным, чистым растворителем, напротив, она может представлять собой смесь двух или нескольких соединений при условии, что эта смесь в целом отвечает требованиям, изложенным выше. В зависимости от природы и индивидуальных особенностей второй жидкой фазы, может возникнуть необходимость введения других второстепенных компонентов, облегчающих управление процессом улавливания, например, для предотвращения вспенивания, разложения растворителя или коррозии. Природа, индивидуальные особенности и количество второстепенных компонентов может определяться конкретным вариантом осуществления процесса улавливания и индивидуальными особенностями первой жидкой фазы.

[0045] Типичная вторая жидкая фаза включает только компоненты, химически инертные по отношению к CO_2 в условиях проведения реакции улавливания CO_2.

[0046] Улавливающая композиция может содержать:

i) Первую жидкую фазу, при этом указанная первая жидкая фаза включает водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5; при этом, раствор имеет такую концентрацию, что молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:15;

ii) Вторую жидкую фазу, при этом указанная вторая жидкая фаза включает растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I):

R^1-O-$(CH_2CHR^2$-O$)_n$-R^3 (I),

в которой R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являются незамещенным алкилом C_1-C_4;

R^2 независимо в каждом случае выбран из H и Me; и

n является целым числом, выбранным из 1, 2, 3 и 4.

[0047] Возможно, чтобы улавливающая композиция содержала:

i) Первую жидкую фазу, при этом указанная первая жидкая фаза включает водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5; при этом, раствор имеет такую концентрацию, что молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:5;

ii) Вторую жидкую фазу, при этом указанная вторая жидкая фаза включает растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I):

R^1-O-$(CH_2CHR^2$-O$)_n$-R^3 (I),

в которой R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являются незамещенным алкилом C_1-C_4;

R^2 независимо в каждом случае выбран из H и Me; и

n является целым числом, выбранным из 1, 2, 3 и 4.

[0048] Чтобы исключить сомнения отметим, что относительные количества компонентов (соли, воды, растворителя или растворителей формулы (I)) таковы, что эти две жидкости образуют отдельные фазы.

[0049] Растворители формулы (I) могут быть частично растворимы в воде. Так, первая фаза может дополнительно включать растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I). Первая фаза может состоять из воды, соли щелочного металла и карбоновой кислоты C_2-C_5 и растворителя формулы (I) или смеси растворителей формулы (I).

[0050] Щелочным металлом, предпочтительно, является калий.

[0051] Карбоновая кислота, предпочтительно, представляет собой карбоновую кислоту C_3-C_5, например, пропионовую кислоту, масляную кислоту или пентановую кислоту. Карбоновая кислота может представлять собой карбоновую кислоту C_3-C_4. Карбоновая кислота может быть пропионовой кислотой. Карбоновая кислота может быть масляной кислотой, например, изомасляной кислотой. Возможно, чтобы карбоновая

кислота не была замещена функциональными группами, содержащими гетероатом (например, O, N, S).

[0052] R^2 в каждом случае может представлять собой H. R^2 в каждом случае может представлять собой метил.

[0053] Возможно, чтобы R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являлись незамещенным алкилом C_1-C_3. Возможно, чтобы R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являлись незамещенным алкилом C_2-C_3. Возможно, чтобы R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга были выбраны из метила, этила и пропила. Возможно, чтобы R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга были выбраны из этила и пропила. R^1 и R^3 могут быть одинаковыми. R^1 и R^3 могут быть разными. Каждый из R^1 и R^3 может являться этилом. Каждый из R^1 и R^3 может являться пропилом.

[0054] n может быть целым числом, выбранным из 2 и 3. n может быть 1. n может быть 2. n может быть 3. n может быть 4.

[0055] Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 10 до 70% общего объема композиции (например, улавливающей композиции). Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 40 до 60% общего объема композиции (например, улавливающей композиции). Вторая жидкая фаза может присутствовать в количестве, лежащем в диапазоне от 20 до 50% общего объема композиции (например, улавливающей композиции).

[0056] Отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе может лежать в диапазоне от 9:1 до 1:3 по объему в общем объеме композиции (например, улавливающей композиции). Отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе может лежать в диапазоне от 3:2 до 2:3 по объему в общем объеме композиции (например, улавливающей композиции). Отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе может лежать в диапазоне от 4:1 до 1:1 по объему в общем объеме композиции (например, улавливающей композиции).

[0057] Газовый поток, содержащий CO_2, может включать выбросы процессов горения, в том числе, помимо прочего, процессов выработки энергии или промышленных процессов, или выбросы промышленных процессов, не включающих сжигание.

[0058] К указанным промышленным процессам относятся, помимо прочего, те процессы, для которых отделение диоксида углерода является неотъемлемой частью процесса, например, обессеривание/переработка природного газа, повышение качества биогаза, производство водорода, производство синтез-газа, и те процессы, для которых улавливание углерода предлагается как средство уменьшения их вклада в развивающийся климатический кризис, такие как ферментация, производство железа и стали, производство цемента, производство стекла и плавление алюминия.

[0059] Газовый поток, содержащий CO_2, может быть получен непосредственно из атмосферы.

[0060] Газовый поток, содержащий CO_2, может быть получен из замкнутой среды,

в том числе, помимо прочего, на подводных лодках или космических кораблях.

[0061] В типичном случае, приведение CO_2 в контакт с указанной улавливающей композицией может быть целесообразно осуществлено путем пропускания содержащего CO_2 газового потока через указанную улавливающую композицию, например, при помощи колонны с колпачковыми тарелками, или путем пропускания содержащего CO_2 газового потока вместе с указанной улавливающей композицией, например, через насадочную колонну или с использованием других процессов, известных специалистам в данной области.

[0062] Способ может дополнительно включать:

выделение указанного CO_2 путем нагревания насыщенной улавливающей композиции и/или путем обработки насыщенной улавливающей композиции потоком отдувочного газа, например, воздуха, и/или путем снижения давления над насыщенной улавливающей композицией с целью получения очищенной улавливающей композиции. На этой стадии также получают CO_2.

[0063] Способ может дополнительно включать:

регенерацию улавливающей композиции путем охлаждения и/или увеличения давления над очищенной улавливающей композицией.

[0064] Выделение CO_2 обычно происходит при температуре, лежащей в диапазоне от 0°C до 300°C, типично, лежащей в диапазоне от 40°C до 200°C, например, от 60°C до 150°C.

[0065] Выделения CO_2 целесообразно достигают при давлении, лежащем в диапазоне от 0 до 150 бар абс. В конкретных вариантах осуществления изобретения выделения CO_2, обычно, можно достичь при давлении, примерно, от 1 до 5 бар абс.; в альтернативных вариантах осуществления изобретения с использованием систем под давлением выделение CO_2, обычно, происходит при давлении, лежащем в диапазоне от 1 до 30 бар абс., наиболее типично, около 20 бар абс. В некоторых вариантах осуществления изобретения выделение CO_2 происходит при давлении, лежащем в диапазоне от 0 до 1 бар абс.

[0066] В некоторых вариантах осуществления изобретения первую жидкую фазу не отделяют от второй жидкой фазы до стадии выделения CO_2 из насыщенной улавливающей композиции. Так, в некоторых вариантах осуществления изобретения стадию разделения фаз насыщенной улавливающей композиции не проводят раньше стадии выделения CO_2. Чтобы исключить сомнения отметим, что при выделении CO_2 из насыщенной улавливающей композиции присутствует и первая жидкая фаза, и вторая жидкая фаза.

[0067] В других вариантах осуществления изобретения стадия разделения фаз насыщенной улавливающей композиции может быть осуществлена до стадии выделения CO_2. Эта стадия включает отделение первой жидкой фазы от второй жидкой фазы. Затем стадию выделения CO_2 проводят только в отношении первой жидкой фазы. Вторая жидкая фаза может быть смешана со свежей или регенерированной первой жидкой фазой

и рециркулирована в абсорбер. В таком варианте осуществления может быть уменьшено энергопотребление стадии выделения CO_2 путем сокращения массы жидкости, которую нужно нагреть до температуры выделения CO_2.

[0068] Особенно выгодным аспектом данной технологии является то, что в процессе выделения диоксид углерода генерируется в замкнутых и/или находящихся под давлением системах, что допускает увеличение давления, благодаря чему в дальнейшем в случае хранения требования к сжатию могут быть снижены.

[0069] Выделение захваченного газа из улавливающей композиции путем нагревания упрощает регенерацию улавливающей композиции с тем, чтобы ее можно было повторно использовать на стадиях улавливания и выделения следующей порции CO_2 при охлаждении.

[0070] При выделении захваченного CO_2 из улавливающей композиции путем обработки потоком отдувочного газа, например, воздуха, не требуется дополнительной регенерации растворителя перед его рециркуляцией на стадии последующего улавливания и выделения. Выделение захваченного CO_2 путем обработки потоком отдувочного газа может быть дополнительно интенсифицировано путем нагревания.

[0071] При выделении захваченного CO_2 из улавливающей композиции путем снижения давления в десорбере не требуется дополнительной регенерации улавливающей композиции перед ее рециркуляцией, за исключением доведения растворителя до давления абсорбции. Выделение захваченного CO_2 путем снижения давления в устройстве выделения CO_2 может быть дополнительно интенсифицировано путем нагревания.

[0072] В третьем аспекте изобретением обеспечивается композиция для улавливания CO_2, содержащая:

i) Первую жидкую фазу, при этом указанная первая жидкая фаза включает водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5; при этом, раствор имеет такую концентрацию, что молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:15;

ii) Вторую жидкую фазу, при этом указанная вторая жидкая фаза включает растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I):

R^1-O-$(CH_2CHR^2$-O$)_n$-R^3 (I),

в которой R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являются незамещенным алкилом C_1-C_4;

R^2 независимо в каждом случае выбран из H и Me; и

n является целым числом, выбранным из 1, 2, 3 и 4.

[0073] Композиция для улавливания CO_2 третьего аспекта изобретения может представлять собой любую улавливающую композицию, описанную выше в связи с первым аспектом изобретения.

[0074] В частности, возможно, чтобы в третьем аспекте изобретения в первой жидкой фазе, содержащей водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5, раствор имел такую концентрацию, при которой молярное

отношение соль:вода лежит в диапазоне от 162,5 до 1:5.

Далее изобретение дополнительно поясняется следующими пронумерованными пунктами:

1. Способ улавливания CO_2 из потока газа, при этом, поток газа содержит CO_2, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий CO_2, в контакт с улавливающей композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения насыщенной улавливающей композиции, при этом, улавливающая композиция содержит:

i. первую жидкую фазу, включающую, по меньшей мере, один улавливающий реагент; и

ii. вторую жидкую фазу;

при этом, вторая жидкая фаза является эффективным растворителем CO_2 и химически инертна по отношению к CO_2;

при этом, движение улавливающей композиции через указанное устройство газожидкостного контакта организуют таким образом, чтобы она испытывала ускорение не более 5g.

2. Способ по п. 1, в котором стадию приведения потока газа в контакт с улавливающей композицией проводят в устройстве газожидкостного контакта, выбранном из насадочной колонны (с неупорядоченной или структурированной насадкой, в прямоточной, противоточной или поперечноточной конфигурации), колонны с распылительным орошением, тарельчатой колонны, реактора с мешалкой (в конфигурациях для непрерывного и периодического режима), трубчатого реактора проточного типа (с ламинарным или турбулентным режимом потока), барботажной реакторной колонны, реактора с падающей пленкой или мембранного контактора.

3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором первая жидкая фаза включает водный раствор, по меньшей мере, одной соли, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты.

4. Способ по п. 3, в котором катион, по меньшей мере, одной соли, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты представляет собой щелочной металл, щелочноземельный металл или их смесь.

5. Способ по п. 3 или п. 4, в котором, по меньшей мере, одна карбоновая кислота включает только атомы углерода, водорода и кислорода.

6. Способ по любому из пп. 3-5, в котором по меньшей мере, одна карбоновая кислота является, по меньшей мере, одной алифатической карбоновой кислотой C_1-C_8.

7. Способ по п. 6, в котором, по меньшей мере, одна карбоновая кислота, соответствующая, по меньшей мере, одному карбоксилату, выбрана из группы, состоящей из уксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты и ее разветвленных производных, пентановой кислоты и ее разветвленных производных, гексановой кислоты и ее разветвленных производных, гептановой кислоты и ее разветвленных производных и октановой кислоты и ее разветвленных производных.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая жидкая фаза

дополнительно содержит, по меньшей мере, один карбонат.

9. Способ по п. 8, в котором, по меньшей мере, один карбонат выбран из группы, состоящей из карбонатов щелочных металлов, карбонатов щелочноземельных металлов или их смесей.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая жидкая фаза дополнительно содержит фермент.

11. Способ по п. 10, в котором фермент представляет собой природную карбоангидразу или искусственно синтезированную карбоангидразу.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором, по меньшей мере, один улавливающий реагент присутствует в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 2М до 15М.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая жидкая фаза является органическим растворителем.

14. Способ по п. 13, в котором вторая жидкая фаза выбрана из группы, состоящей из силиконов/силоксанов и простых эфиров.

15. Способ по п. 13, в котором вторая жидкая фаза является растворителем, выбранным из группы, состоящей из: 1,2-диметоксипропана, 1,2-диэтоксипропана, диметилового эфира дипропиленгликоля, диэтилового эфира дипропиленгликоля, метилэтилового эфира дипропиленгликоля, диметилового эфира трипропиленгликоля, диэтилового эфира трипропиленгликоля, метилэтилового эфира трипропиленгликоля, 1,2-диметоксиэтана, 1,2-диэтоксиэтана, метилэтилового эфира этиленгликоля, диметилового эфира диэтиленгликоля, диэтилового эфира диэтиленгликоля, метилэтилового эфира диэтиленгликоля, диметилового эфира триэтиленгликоля, диэтилового эфира триэтиленгликоля, метилэтилового эфира триэтиленгликоля, диизопропилового эфира, дибутилового эфира, этилбутилового эфира, метилтретбутилового эфира, тетрагидрофурана, 2-метилтетрагидрофурана, октаметилтрисилоксана, декаметилтетрасилоксана, гексаметилциклотрисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, бутилацетата, пентилацетата, пенилпропионата, гексилпропионата, гексилбутирата, гептилбутирата, гамма-бутиролацетона, гамма-октанового лактона, 2-пентанона, 3-гептанона, 4-октанона, гексаналя, гептаналя, октаналя, деканаля.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе может лежать в диапазоне от 1:3 до 9:1 по объему.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором растворимость CO_2 во второй жидкой фазе больше, чем растворимость CO_2 в первой жидкой фазе.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором поток газа, содержащий CO_2, содержит выбросы процесса горения.

19. Способ проведения реакции между газом из потока газа и реакционноспособной жидкостью, при этом, в потоке газа содержится указанный газ, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий указанный газ, в контакт с композицией в

устройстве газожидкостного контакта с целью получения результирующей композиции, при этом, композиция содержит:

i. первую жидкую фазу, включающую реагент, вступающий в реакцию с газом; и

ii. вторую жидкую фазу;

при этом, вторая жидкая фаза является эффективным растворителем газа и химически инертна по отношению к газу; и

при этом, движение композиции через указанное устройство газожидкостного контакта организуют таким образом, чтобы она испытывала ускорение не более 5g.

20. Способ по п. 19, в котором растворимость газа во второй жидкой фазе больше, чем растворимость газа в первой жидкой фазе.

21. Способ по п. 19 или п. 20, в котором стадию приведения потока газа в контакт с композицией проводят в устройстве газожидкостного контакта, выбранном из насадочной колонны (с неупорядоченной или структурированной насадкой, в прямоточной, противоточной или поперечноточной конфигурации), колонны с распылительным орошением, тарельчатой колонны, реактора с мешалкой (в конфигурациях для непрерывного и периодического режима), трубчатого реактора проточного типа (с ламинарным или турбулентным режимом потока), барботажной реакторной колонны, реактора с падающей пленкой или мембранного контактора.

22. Способ улавливания CO_2 из потока газа, при этом, поток газа содержит CO_2, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий CO_2, в контакт с улавливающей композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения насыщенной улавливающей композиции, при этом, улавливающая композиция содержит:

iii. первую жидкую фазу, включающую, по меньшей мере, один улавливающий реагент; и

iv. вторую жидкую фазу, при этом, улавливающая композиция может включать:

v) Первую жидкую фазу, при этом, указанная первая жидкая фаза включает водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5; при этом, раствор имеет такую концентрацию, что молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:5;

vi) Вторую жидкую фазу, при этом указанная вторая жидкая фаза включает растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I):

R^1-O-$(CH_2CHR^2$-O$)_n$-R^3 (I),

в которой R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являются незамещенным алкилом C_1-C_4;

R^2 независимо в каждом случае выбран из H и Me; и

n является целым числом, выбранным из 1, 2, 3 и 4.

[0075]

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 Скорость абсорбции CO_2 как функция числа Рейнольдса для примера 11.

Подробное описание изобретения

[0076] Термин «алкил» означает линейную или разветвленную углеводородную цепь. Например, термин «алкил C_1-C_6» означает линейную или разветвленную углеводородную цепь, включающую 1, 2, 3, 4, 5 или 6 атомов углерода, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил и н-гексил. Алкильная группа может быть незамещенной.

[0077] Термин «алифатическая карбоновая кислота» означает карбоновую кислоту, включающую группу CO_2H, соединенную с алкильной группой. Он может означать карбоновую кислоту, включающую группу CO_2H, соединенную с незамещенной алкильной группой.

[0078] Скорость химической реакции в жидкой фазе с участием одного или нескольких газообразных реагентов может определяться, по меньшей мере отчасти, доступностью газообразного(ых) реагента(ов) в указанной жидкой фазе. В соответствии с законом Генри, равновесная концентрация газа, физически растворенного в жидкой фазе, пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью, а коэффициент пропорциональности известен как константа Генри. Другими словами, физическая растворимость газа в жидкой фазе равна его концентрации в газовой фазе, умноженной на некоторый коэффициент, константу Генри, которая учитывает природу газообразного вещества, природу жидкой фазы и температуру, при которой проводятся измерения.

[0079] В контексте улавливания углерода, концентрация CO_2 в подлежащем обработке потоке газа определяется природой процесса образования указанного потока газа. Во многих вариантах потенциального применения технологии улавливания углерода подлежащий обработке поток газа является продуктом процесса горения с потреблением воздуха и поэтому может содержать относительно мало CO_2 (таблица 1). Даже газообразные отходы таких процессов, которые считаются очень активными источниками углеродных выбросов, например, выработка электроэнергии путем сжигания угля (таблица 1, позиция 4) или производство цемента (таблица 1, позиция 8), содержат CO_2 в относительно небольшой объемной концентрации. Улавливание CO_2 из таких источников может представлять технические трудности, будучи связанным с использованием абсорберов большого размера и, следовательно, увеличением капитальных затрат на установку улавливания или с интенсификацией механического процесса и, таким образом, увеличением энергозатрат на процесс улавливания.

Таблица 1. Типичное содержание CO_2 в отходящем газе для различных потенциальных вариантов применения систем улавливания углерода

Позиция	Процесс	Типичная концентрация CO_2 в дымовом газе (% об/об, на сухой вес)	Концентрация CO_2 в дымовом газе (моль/л, на сухой вес)[a]
1	Выработка электроэнергии (котел на природном газе)	7-10	2,9-4,1
2	Выработка электроэнергии (газовая	3-4	1,2-1,6

	турбина)		
3	Выработка электроэнергии (котел на мазуте)	11-13	4,5-5,3
4	Выработка электроэнергии (котел на угле)	12-14	4,9-5,7
5	Выработка электроэнергии (IGCC* - дожигание)	12-14	4,9-5,7
6	Газовые нагреватели нефтеперерабатывающих и нефтехимических установок	8	3,3
7	Колошниковый газ	20-27	8,2-11,1
8	Отходящий газ печи для обжига цемента	14-33	5,7-13,5
9	IGCC* (синтез-газ после газификации)	8-20	3,3-8,2

[a] рассчитано по pV=nRT для p=1 бар, T=293,15 K

* integrated coal gasification combined cycle - комбинированный цикл производства электроэнергии из предварительно газифицированного угля

[0080] В контексте настоящей заявки выражение «эффективный растворитель CO_2» означает растворитель, характеризующийся такой константой Генри для CO_2, что равновесная объемная концентрация CO_2 в растворителе при данном парциальном давлении CO_2 больше, чем объемная концентрация CO_2 в газовой фазе при том же парциальном давлении. Критическая величина константы Генри может быть рассчитана и составляет, примерно, 0,041 моль/л/бар при 20°C (таблица 2). При таких условиях, растворитель, константа Генри которого больше этой величины, может рассматриваться как эффективный растворитель CO_2, а растворитель с меньшей константой Генри нельзя считать эффективным растворителем CO_2.

[0081]

Таблица 2. Равновесные концентрации CO_2 в жидкой фазе для растворителей с константой Генри, равной, большей и меньшей критической величины, соответствующей эффективному растворителю CO_2 в указанных условиях при разном парциальном давлении CO_2

Позиция	P_{CO2} (кПа)	$[CO_2]_{газ}$ (моль/л)[a]	$[CO_2]_{жид}$ (моль/л) для константы Генри		
			0,02 моль/л/бар	0,041 моль/л/бар	0,10 моль/л/бар
1	5	2,05	1,00	2,05	5,00
2	15	6,15	3,00	6,15	15,00
3	25	10,26	5,00	10,26	25,00
4	50	20,51	10,00	20,51	50,00
5	100	41,03	20,00	41,02	100,00

[a] рассчитано по pV=nRT для p=1 бар, T=293,15 K

[0082] Универсальность данного подхода с точки зрения сочетания разных первой

и второй жидких фаз продемонстрирована на различных примерах, описанных ниже. Все примеры были осуществлены в лаборатории с использованием устройства парожидкостного равновесия (vapour-liquid equilibria, VLE), состоящего из резервуара, изготовленного из нержавеющей стали, снабженного мешалкой, рубашкой и датчиками температуры и давления. Испытываемую композицию нагревали в резервуаре до температуры испытания и вводили в газовое пространство над композицией CO_2 при заданном парциальном давлении. CO_2 подавали из другого резервуара с контролируемыми температурой и давлением, парциальное давление CO_2 в реакционном резервуаре поддерживали при помощи регулятора. На основании данных о температуре и давлении в резервуаре CO_2, регистрируемых как функция времени, рассчитывали скорость абсорбции CO_2 и общее количество абсорбированного CO_2. Для каждого из примеров, приведенных ниже, соль(соли) и воду соединяли в заданном соотношении и добавляли органический растворитель с получением второй жидкой фазы. Затем композицию дважды пропускали через устройство VLE: сначала как однофазную композицию, в которой органический растворитель присутствует в количестве, в котором он полностью растворяется в водном растворе соли, затем с органическим растворителем, присутствующим в количестве, в котором он образует вторую жидкую фазу, а также растворяется в водном растворе соли. Во всех случаях эксперименты, в которых композиция включала две жидкие фазы, проводили при соотношении жидких фаз 1:1 по объему. Скорость абсорбции приведена в молях CO_2, абсорбированного на литр композиции на бар парциального давления CO_2 в час.

Пример 1: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3 с метилизобутиратом. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 2 моль/л/бар/ч. В эксперименте по двухфазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 5 моль/л/бар/ч.

Пример 2: Ацетат калия и вода в молярном отношении 1 к 3 с диметиловым эфиром диэтиленгликоля. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 2,5 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 6,5 моль/л/бар/ч.

Пример 3: 7М ацетат калия в воде с метилизобутиратом. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 2 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 6,5 моль/л/бар/ч.

Пример 4: Ацетат калия и вода в молярном отношении 1 к 3 с полиметилгидросилоксаном. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 1,5 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 4,5 моль/л/бар/ч.

Пример 5: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3,25 с 2-пентаноном. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 4 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута

максимальная скорость абсорбции 8 моль/л/бар/ч.

Пример 6: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3,25 с бутилацетатом. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 4 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 8 моль/л/бар/ч.

Пример 7: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3,25 с циклогексаноном. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 2,5 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 5,5 моль/л/бар/ч.

Пример 8: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3,25 с диэтиловым эфиром диэтиленгликоля. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 0,5 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 7 моль/л/бар/ч.

Пример 9: Пропионат калия и вода в молярном отношении 1 к 3,25 с этилацетатом. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 4 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 6,5 моль/л/бар/ч.

Пример 10: 0,6М гексаноат калия и 4М карбонат калия в воде с циклогексаноном. В эксперименте по однофазной абсорбции достигнута максимальная скорость абсорбции 3,5 моль/л/бар/ч. В эксперименте по абсорбции двумя жидкими фазами достигнута максимальная скорость абсорбции 6 моль/л/бар/ч.

Пример 11: Этот пример, приводимый последним, призван продемонстрировать, что наблюдаемый эффект универсален для широкого диапазона скорости перемешивания, т.е., подводимой механической энергии. Эксперименты проводили так же, как в примерах 1-10, за исключением того, что в заключительном примере абсорбцию проводили многократно, изменяя скорость перемешивания. Для каждого эксперимента рассчитывали число Рейнольдса и строили график (фиг. 1) зависимости максимальной скорости абсорбции (в моль/л/бар/ч) от числа Рейнольдса. Из графика явствует, что ускоряющий эффект второй жидкой фазы является универсальным в широком диапазоне скорости перемешивания/числа Рейнольдса. Нужно отметить, что оси графика являются логарифмическими, поэтому даже при наибольших значениях числа Рейнольдса, достижимых в экспериментальном устройстве (Re=около 10000), скорость абсорбции в двухфазной системе была, приблизительно, в два раза больше, чем в однофазной системе.

В заключительном примере использовали композицию, состоящую из пропионата калия и воды в молярном отношении 1 к 3,25 с бутилацетатом в качестве второй жидкой фазы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ улавливания CO_2 из потока газа, при этом, поток газа содержит CO_2, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий CO_2, в контакт с улавливающей композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения насыщенной улавливающей композиции, при этом, улавливающая композиция содержит:

i. первую жидкую фазу, включающую, по меньшей мере, один улавливающий реагент; и

ii. вторую жидкую фазу;

при этом, вторая жидкая фаза является эффективным растворителем CO_2 и химически инертна по отношению к CO_2;

при этом, первая жидкая фаза содержит водный раствор, по меньшей мере, одной соли, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты; и

при этом, способ дополнительно включает выделение указанного CO_2 из насыщенной улавливающей композиции.

2. Способ по п. 1, в котором стадию приведения потока газа в контакт с улавливающей композицией проводят в устройстве газожидкостного контакта, выбранном из насадочной колонны (с неупорядоченной или структурированной насадкой, в прямоточной, противоточной или поперечноточной конфигурации), колонны с распылительным орошением, тарельчатой колонны, реактора с мешалкой (в конфигурациях для непрерывного или периодического режима), трубчатого реактора проточного типа (с ламинарным или турбулентным режимом потока), барботажной реакторной колонны, реактора с падающей пленкой или мембранного контактора.

3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором катион, по меньшей мере, одной соли, по меньшей мере, одной карбоновой кислоты представляет собой щелочной металл, щелочноземельный металл или их смесь.

4. Способ по п. 3, в котором, по меньшей мере, одна карбоновая кислота включает только атомы углерода, водорода и кислорода.

5. Способ по п. 3 или п. 4, в котором по меньшей мере, одна карбоновая кислота является, по меньшей мере, одной алифатической карбоновой кислотой C_1-C_8.

6. Способ по п. 5, в котором, по меньшей мере, одна карбоновая кислота, соответствующая, по меньшей мере, одному карбоксилату, выбрана из группы, состоящей из уксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты и ее разветвленных производных, пентановой кислоты и ее разветвленных производных, гексановой кислоты и ее разветвленных производных, гептановой кислоты и ее разветвленных производных и октановой кислоты и ее разветвленных производных.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая жидкая фаза дополнительно содержит, по меньшей мере, один карбонат.

8. Способ по п. 7, в котором, по меньшей мере, один карбонат выбран из группы, состоящей из карбонатов щелочных металлов, карбонатов щелочноземельных металлов

или их смесей.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая жидкая фаза дополнительно содержит фермент.

10. Способ по п. 9, в котором фермент представляет собой природную карбоангидразу или искусственно синтезированную карбоангидразу.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором, по меньшей мере, один улавливающий реагент присутствует в первой жидкой фазе в концентрации, лежащей в диапазоне от 2М до 15М.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая жидкая фаза является органическим растворителем.

13. Способ по п. 12, в котором вторая жидкая фаза выбрана из группы, состоящей из силиконов/силоксанов и простых эфиров.

14. Способ по п. 12, в котором вторая жидкая фаза является растворителем, выбранным из группы, состоящей из: 1,2-диметоксипропана, 1,2-диэтоксипропана, диметилового эфира дипропиленгликоля, диэтилового эфира дипропиленгликоля, метилэтилового эфира дипропиленгликоля, диметилового эфира трипропиленгликоля, диэтилового эфира трипропиленгликоля, метилэтилового эфира трипропиленгликоля, 1,2-диметоксиэтана, 1,2-диэтоксиэтана, метилэтилового эфира этиленгликоля, диметилового эфира диэтиленгликоля, диэтилового эфира диэтиленгликоля, метилэтилового эфира диэтиленгликоля, диметилового эфира триэтиленгликоля, диэтилового эфира триэтиленгликоля, метилэтилового эфира триэтиленгликоля, диизопропилового эфира, дибутилового эфира, этилбутилового эфира, метилтретбутилового эфира, тетрагидрофурана, 2-метилтетрагидрофурана, октаметилтрисилоксана, декаметилтетрасилоксана, гексаметилциклотрисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, бутилацетата, пентилацетата, пенилпропионата, гексилпропионата, гексилбутирата, гептилбутирата, гамма-бутиролацетона, гамма-октанового лактона, 2-пентанона, 3-гептанона, 4-октанона, гексаналя, гептаналя, октаналя, деканаля.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение первой жидкой фазы ко второй жидкой фазе может лежать в диапазоне от 1:3 до 9:1 по объему.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором физическая растворимость CO_2 во второй жидкой фазе больше, чем физическая растворимость CO_2 в первой жидкой фазе.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором поток газа, содержащий CO_2, содержит выбросы процесса горения.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный CO_2 выделяют путем:

(i) нагревания насыщенной улавливающей композиции; и/или

(ii) обработки насыщенной улавливающей композиции потоком отдувочного газа например, воздуха; и/или

(iii) уменьшения давления над насыщенной улавливающей композицией с

получением очищенной улавливающей композиции.

19. Способ улавливания CO_2 из потока газа, при этом, поток газа содержит CO_2, и способ включает стадии, на которых:

приводят поток газа, содержащий CO_2, в контакт с улавливающей композицией в устройстве газожидкостного контакта с целью получения насыщенной улавливающей композиции, при этом, улавливающая композиция содержит:

v. первую жидкую фазу, при этом указанная первая жидкая фаза включает водный раствор соли щелочного металла и алифатической карбоновой кислоты C_2-C_5; при этом, раствор имеет такую концентрацию, что молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:15; и

vi. вторую жидкую фазу, при этом указанная вторая жидкая фаза включает растворитель формулы (I) или смесь нескольких растворителей формулы (I):

R^1-O-(CH_2CHR^2-O)$_n$-R^3 (I),

в которой R^1 и R^3, каждый, независимо друг от друга являются незамещенным алкилом C_1-C_4;

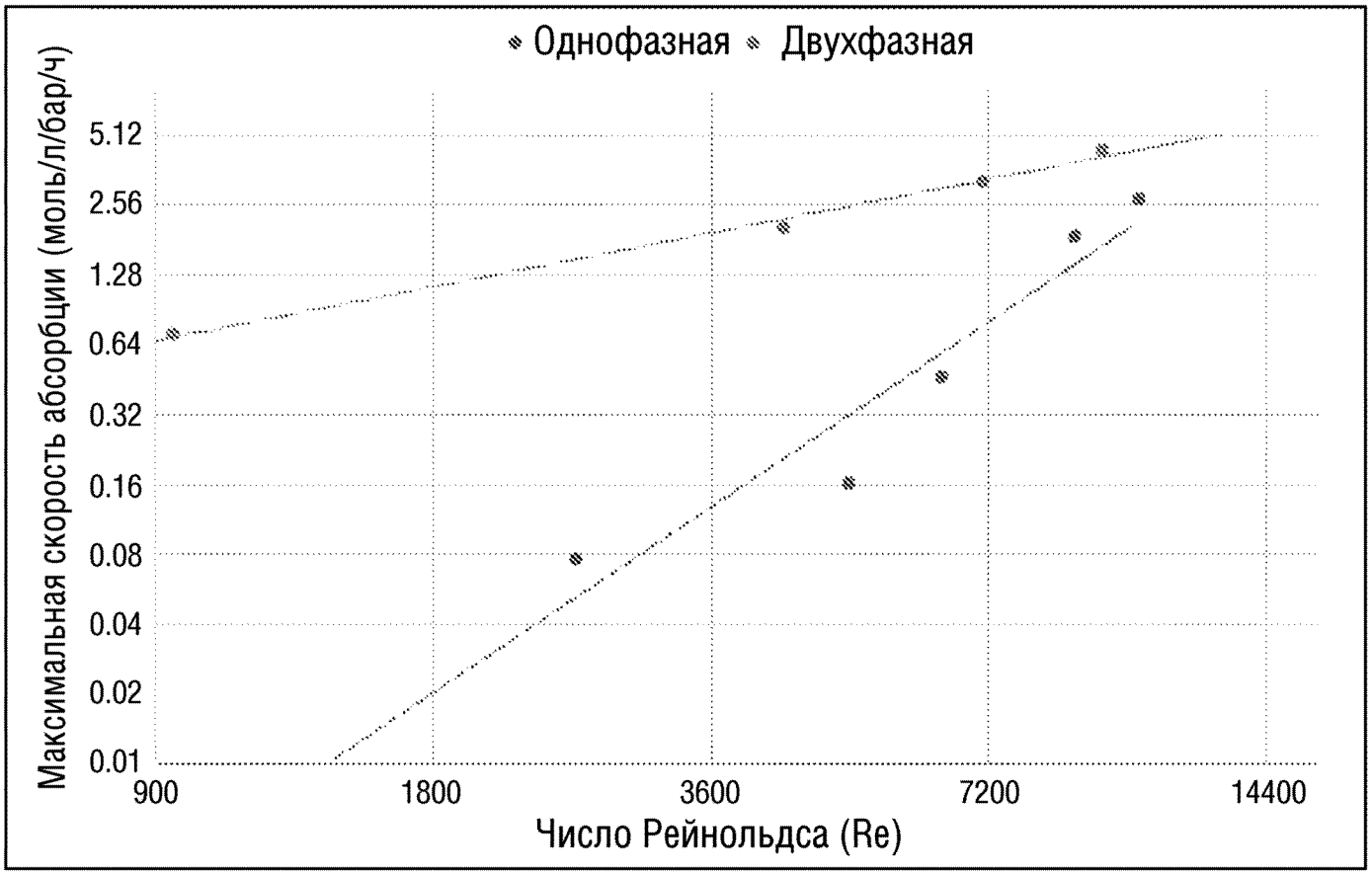
R^2 независимо в каждом случае выбран из H и Me; и

n является целым числом, выбранным из 1, 2, 3 и 4.

20. Способ по п. 19, в котором молярное отношение соль:вода лежит в диапазоне от 1:2,5 до 1:5.

По доверенности

ФИГ.1


Однофазная
Двухфазная
Максимальная скорость абсорбции (моль/л/бар/ч)
5.12
2.56
1.28
0.64
0.32
0.16
0.08
0.04
0.02
0.01
900
1800
3600
7200
14400
Число Рейнольдса (Re)

576723