

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234603**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394872**

(22) Data zgłoszenia: **16.05.2011**

(51) Int.Cl.
B01D 17/00 (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(54)

Sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.11.2012 BUP 24/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKİ WĘGLA,
Zabrze, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK ŚCIAŻKO, Katowice, PL
ALEKSANDER SOBOLEWSKI, Zabrze, PL
LUCYNA WIĘCŁAW-SOLNY, Chorzów, PL
ADAM TATARCZUK, Zabrze, PL
STEFAN BAJ, Gliwice, PL
ANNA CHROBOK, Gliwice, PL
AGNIESZKA SIEWNIAK, Katowice, PL
TOMASZ KRAWCZYK, Racibórz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Łukasz Korga

PL 234603 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych.

Jednym z aktualnych problemów badawczych jest poszukiwanie nowych metod usuwania CO₂ z gazów przemysłowych. Duże zainteresowanie tą tematyką wynika ze zobowiązań międzynarodowych większości krajów świata do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, głównie CO₂, przez przemysł, co w efekcie może doprowadzić do ograniczenia występowania efektu cieplarnianego. Jednym ze sposobów usuwania CO₂ z mieszaniny gazów przemysłowych jest zastosowanie reakcji chemicznej pomiędzy CO₂ a substancjami o charakterze zasadowym, w tym z zasadami organicznymi, np. alkoholoaminami, takimi jak: monoetanolamina (MEA) dietanolamina (DEA). Najczęściej proces ten prowadzi się w roztworach wodnych amin. Znana jest również modyfikacja tej metody polegająca na zastosowaniu wybranych cieczy jonowych, zamiast wody. Umożliwia to oszczędności energii w procesie desorpcji w porównaniu do tradycyjnego procesu opartego na wodnych roztworach MEA czy DEA, gdyż ciecz jonowe mają znacznie mniejsze ciepło właściwe w porównaniu do wody. Jednak ze względu na wysoki koszt cieczy jonowych, mogą być mniej konkurencyjne do wariantu wodnego. Warunkiem powodzenia metod z użyciem cieczy jonowych jest opracowanie techniki rozdziału mieszaniny po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych, która byłaby łatwa i tania oraz pozwalałaby na recykling cieczy jonowych do kolejnych procesów absorpcji.

Znane są metody rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ z gazów przemysłowych w roztworach tanich amin, np. alkanoloamin, w cieczach jonowych. Jedną z metod jest desorpcja CO₂ z cieczy jonowej, przeprowadzana w kolumnie desorpcyjnej przez zastosowanie przedmuchu azotem lub parą wodną wg zgłoszenia patentowego US 20050129598. Inny sposób polega na tym, że absorbent opisany w patencie może być regenerowany poprzez zastosowanie podwyższonej temperatury, obniżonego ciśnienia, dodatek chemikaliów, naświetlanie, działanie prądem elektrycznym lub ultradźwiękami. Przykładowo diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) and 1-hexanol tworzy odwracalną ciecz jonową w kontakcie z CO₂. W zgłoszeniu patentowym US 20090220397 przedstawiono, że CO₂ może być uwolniony przez ogrzanie tej cieczy do temperatury 50°C w atmosferze azotu. W zgłoszeniu patentowym US 2010224063 uwolnienie CO₂ i regeneracja absorbentu mogą być realizowane pod ciśnieniem od bliskiego zera atmosfer do ciśnienia atmosferycznego. Optymalna temperatura to 100°C (najlepiej 40–80°C). W zgłoszeniu patentowym WO 2006103812 regeneracja absorbentu następuje w kolumnie desorpcyjnej, w której od góry podawany jest absorbent nasycony CO₂, a od dołu odbierany jest absorbent zregenerowany, który po ochłodzeniu zawracany jest do kolumny absorpcyjnej. Temperatura w kolumnie desorpcyjnej jest równa lub większa od temperatury w kolumnie absorpcyjnej.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych, realizowanego w taki sposób, by mieszanina poreakcyjna po absorpcji tworzyła układ dwufazowy. Takie rozwiązanie w istotny sposób uprości procedury rozdziału mieszaniny po absorpcji CO₂ i umożliwi ponowne użycie cieczy jonowej do kolejnych procesów absorpcji CO:

Sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych charakteryzuje się tym, że CO₂ z gazów przemysłowych absorbuje się w mieszaninie monoetanolaminy lub dietanolaminy oraz cieczy jonowych o ogólnym wzorze 1 [X][Y], gdzie [X] oznacza kation dialkiloimidazoliowy lub alkilopirydyniowy lub trialkiloamoniowy lub dialkilopiperydyniowy, gdzie alkil oznacza takie same lub różne grupy alkilowe, lub amoniowy, zawierający 4 różne lub takie same grupy alkilowe lub polietierowe z terminalną grupą hydroksylową, a [Y] oznacza anion bis(trifluorometanosulfonowy)imidkowy lub tetrafluoroboranowy, które po zakończeniu absorpcji CO₂ tworzą układ dwufazowy ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, przy czym jedną fazę ciekłą stanowi ciecz jonowa a drugą fazę ciekłą lub stałą stanowi powstająca podczas absorpcji sól kwasu karbaminowego.

Sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych charakteryzuje się tym że, CO₂ z gazów przemysłowych absorbuje się w mieszaninie monoetanolaminy lub dietanolaminy oraz cieczy jonowych o ogólnym wzorze 2 [X1][Y1], gdzie [X1] oznacza kation dialkiloimidazoliowy, gdzie alkil oznacza takie same lub różne grupy alkilowe, jak metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl; lub kation amoniowy, zawierający dwie różne lub takie same grupy alkilowe lub polietierowe z terminalną grupą hydroksylową, a [Y1] oznacza anion alkilosiarczanowy, gdzie alkil oznacza metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, heptyl, oktyl; lub octanowy, lub trifluoroctanowy z dodatkiem chlorku alkilowego, korzystnie chlorku metylenu; która to mieszanina po absorpcji tworzy układ dwufazowy ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe.

Korzystnie gdy dodatek chlorku alkilowego, korzystnie chlorku metylenu wprowadza się po absorpcji CO₂ z gazów przemysłowych do układu jednofazowego w celu wytworzenia się układu dwufazowego ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe.

W przypadku, gdy po absorpcji tworzy się układ dwufazowy ciecz-ciecz lub ciało stałe-ciecz, to fazę ciekłą lub stałą karbaminianu oddziela się, odpowiednio przez rozdział faz lub filtrację, od drugiej fazy ciekłej, którą stanowi ciecz jonowa.

W przypadku, gdy układ po absorpcji CO₂ jest homogeniczny, wówczas do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się rozpuszczalnik w postaci chlorku alkilowego, korzystnie chlorku metylenu, w celu wytrącenia karbaminianu w postaci ciała stałego i następnie oddziela się go na drodze filtracji.

Oddzielona faza karbaminianu poddawana jest rozkładowi do CO₂ i odpowiedniej aminy, natomiast ciecz jonowa zwracana jest do kolejnego procesu absorpcji CO₂.

Sposób według wynalazku stwarza możliwości prostego rozdziału mieszaniny po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych, które w istotny sposób upraszczają proces wydzielania CO₂ z gazów przemysłowych, umożliwiają recykling cieczy jonowej. Pozwalają na zmniejszenie objętości aparatury oraz na oszczędności energii koniecznej do ogrzania absorbentu i rozłożenia karbaminianu, w porównaniu do metod wykorzystujących wodne roztwory amin.

Sposób według wynalazku wyjaśniono bliżej w przykładach.

Przykład 1

W reaktorze o pojemności 250 ml umieszcza się 14,4 g dietanoloaminy (DEA) i 100 g [hmim][NTf₂]. Reaktor łączy się szczelnie z aparaturą gazometryczną, podłącza próżnię i zanurza się w termostатовanej łaźni olejowej o temperaturze 25°C umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Przed rozpoczęciem absorpcji roztwór dietanoloaminy w cieczy jonowej jest odgazowywany przez 3 minuty pod próżnią, stosując intensywne mieszanie. Następnie, pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi się absorpcję CO₂ podczas intensywnego mieszania roztworu aż do uzyskania całkowitego nasycenia. Po absorpcji uzyskuje się mieszaninę dwufazową ciecz-ciało stałe. Fazę stałą, którą stanowi karbaminian DEA odsącza się pod próżnią, a kryształy przemywa się chlorkiem metylenu otrzymując czysty karbaminian DEA.

Przykład 2

W reaktorze o pojemności 250 ml umieszcza się 14,4 g monoetanoloaminy (MEA) i 100 g [bmim][NTf₂]. Reaktor łączy się szczelnie z aparaturą gazometryczną, podłącza próżnię i zanurza się w termostатовanej łaźni olejowej o temperaturze 25°C umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Przed rozpoczęciem absorpcji roztwór monoetanoloaminy w cieczy jonowej jest odgazowywany przez 3 minuty pod próżnią, stosując intensywne mieszanie. Następnie, pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi się absorpcję CO₂ podczas intensywnego mieszania roztworu aż do uzyskania całkowitego nasycenia. Po absorpcji uzyskuje się mieszaninę dwufazową ciecz-ciecz. Górną fazę ciekłą, którą stanowi karbaminian MEA, separuje się poprzez rozdział faz. Oddzielona faza ciekła zawiera czysty karbaminian MEA.

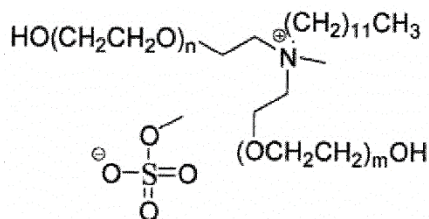
Przykład 3

W reaktorze o pojemności 250 ml umieszcza się 14,4 g dietanoloaminy (DEA) i 100 g metylosiarczczanu kokosmetylodialkoksyamoniowego AMMOENG 100. Reaktor łączy się szczelnie z aparaturą gazometryczną, podłącza próżnię i zanurza się w termostатовanej łaźni olejowej o temperaturze 25°C umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Przed rozpoczęciem absorpcji roztwór dietanoloaminy w cieczy jonowej jest odgazowywany przez 3 minuty pod próżnią, stosując intensywne mieszanie. Następnie, pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi się absorpcję CO₂ podczas intensywnego mieszania roztworu aż do uzyskania całkowitego nasycenia. Po absorpcji uzyskuje się mieszaninę homogeniczną. Powstający karbaminian DEA jest rozpuszczony w cieczy jonowej. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 50 ml chlorku metylenu w celu wytrącenia karbaminianu DEA w postaci ciała stałego. Fazę stałą odsącza się pod próżnią, a kryształy przemywa się chlorkiem metylenu otrzymując czysty karbaminian DEA.

Wzór 1

[Y] [X]

Gdzie: [Y] to kation dialkiloimidazoliowy, alkil to metyl, butyl, lub heksyl;
lub alkilopirydyniowy, alkil to metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl
lub trialkiloamoniowy, alkil to metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl
lub dialkilopirydyniowy, alkil to metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl

metylosiarczan kokosmetylodialkoksyamoniowy **AMMOENG 100**

1. Sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych, **znamienny tym**, że CO₂ z gazów przemysłowych absorbuje się w mieszaninie monoetanoloaminy lub dietanoloaminy oraz cieczy jonowych o ogólnym wzorze 1 [X][Y], gdzie [X] oznacza kation dialkiloimidazoliowy lub alkilopirydyniowy lub trialkiloamoniowy lub dialkilopiperidyniowy, gdzie alkil oznacza metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl; lub amoniowy, zawierający 4 różne lub takie same grupy alkilowe lub polieterowe z terminalną grupą hydroksylową, a [Y] oznacza anion bis(trifluorometanosulfonowy)imidkowy, tetrafluoroboranowy, które po zakończeniu absorpcji CO₂ tworzą układ dwufazowy ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, przy czym jedną fazę ciekłą stanowi ciecz jonowa a drugą fazę ciekłą lub stałą stanowi powstająca podczas absorpcji sól kwasu karbaminowego.
2. Sposób rozdziału mieszanin po absorpcji CO₂ w roztworach amin w cieczach jonowych **znamienny tym**, że CO₂ z gazów przemysłowych absorbuje się w mieszaninie monoetanoloaminy lub dietanoloaminy oraz cieczy jonowych o ogólnym wzorze 2 [X₁][Y₁], gdzie [X₁] oznacza kation dialkiloimidazoliowy, gdzie alkil oznacza metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl lub heksyl, a [Y₁] oznacza anion alkilosiarczanowy, octanowy, trifluorooctanowy AMMOENG 100, która po absorpcji tworzy układ jednofazowy i do której w celu wytworzenia się układu dwufazowy ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe, dodaje się chlorek alkilowy, korzystnie chlorek metylenu.