



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 379 102** (13) **C1**

(51) МПК
B01J 20/04 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008140002/15, 08.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.10.2008

(45) Опубликовано: 20.01.2010 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5595949 A, 21.01.1997. RU 2229335 C1, 27.05.2004. RU 2244586 C1, 20.01.2005. RU 2148429 C1, 10.05.2000. US 3909206 A, 30.09.1975. ВОСКРЕСЕНСКАЯ Н.К. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. - М.: Издательство академии наук СССР, 1961, т.1, с.424-426.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Окунев Алексей Григорьевич (RU),
Лысыков Антон Игоревич (RU),
Нестеренко Светлана Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской
Академии наук (статус государственного
учреждения) (RU)

(54) ПОГЛОТИТЕЛЬ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И СПОСОБ ОЧИСТКИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ОТ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности, в том числе для очистки анодного газа щелочного топливного элемента. Поглотитель углекислого газа представляет собой эвтектическую смесь гидроксидов калия и натрия, нанесенную на гранулированные пористые оксиды кальция

и/или магния. Способ очистки газовой смеси от углекислого газа заключается в пропускании газовой смеси через скруббер CO₂, состоящий из химически стойкого внешнего корпуса, снаряженного неподвижным слоем описанного выше поглотителя. Технический результат - повышение эффективности очистки газа от CO₂. 2 н. и 4 з.п. ф-лы.

RU 2 379 102 C1

RU 2 379 102 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B01J 20/04 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008140002/15, 08.10.2008**

(24) Effective date for property rights:
08.10.2008

(45) Date of publication: **20.01.2010 Bull. 2**

Mail address:
**630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Okunev Aleksej Grigor'evich (RU),
Lysikov Anton Igorevich (RU),
Nesterenko Svetlana Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova Sibirskogo
otdelenija Rossijskoj Akademii nauk (status
gosudarstvennogo uchrezhdenija) (RU)**

(54) CARBON DIOXIDE ABSORBENT AND METHOD OF REMOVING CARBON DIOXIDE FROM GAS MIXTURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry, as well as for purifying anode gas of an alkaline fuel cell. The carbon dioxide absorbent is a eutectic mixture of potassium and sodium hydroxides deposited on granular porous oxides of calcium and/or magnesium. The method of removing carbon

dioxide gas from a gas mixture involves passing the gas mixture through a CO₂ scrubber which consists of a chemical-resistant outer casing fitted with a fixed layer of the absorbent described above.

EFFECT: more efficient purification of gas from CO₂.

6 cl, 12 ex

RU 2 379 102 C1

RU 2 379 102 C1

Изобретение относится к области очистки газовых смесей от углекислого газа, в том числе решает задачу очистки анодного газа для щелочного топливного элемента.

В щелочных топливных элементах в качестве электролита используют концентрированный раствор КОН, который при взаимодействии с углекислым газом образует карбонат калия. Следствием этого нежелательного процесса является снижение эффективности топливного элемента вплоть до его полного выхода из строя.

Для предотвращения карбонизации электролита катодный газ топливного элемента, в случае необходимости, подвергают очистке с удалением углекислого газа. Такая очистка становится необходимой при использовании воздуха, поскольку содержание CO_2 в воздухе в настоящее время составляет около 360 миллионных долей и имеет тенденцию к быстрому увеличению вследствие антропогенного воздействия на окружающую среду. Устройство для удаления углекислого газа из катодного газа топливного элемента должно отвечать строгим массогабаритным требованиям, а также обеспечивать практически полную очистку от CO_2 в широком диапазоне температур и влажности воздуха.

Часто для очистки воздуха от углекислого газа используют гидроксид натрия, обладающий высоким сродством к CO_2 при комнатной температуре. Существует лабораторный способ очистки газовых смесей от CO_2 с помощью натронной извести, которую готовят из смеси 2 весовых части СаО и 1 весовой части NaOH [Б.В.Некрасов, Основы общей химии. М.: Химия. 1973]. Для этой цели оксид кальция пропитывают соответствующим количеством насыщенного раствора гидроксида натрия и после сушки и измельчения используют в качестве поглотителя CO_2 . Следует отметить, что поглотитель на основе натронной извести эксплуатируется при комнатной температуре и длительных временах контакта с очищаемой газовой смесью, составляющих более 10 с. Недостатком использования натронной извести в качестве поглотителя является то, что реакция обладает медленной кинетикой и скорость сорбции диоксида углерода из воздуха мала. Таким образом, тонкая очистка воздуха от CO_2 может быть обеспечена только непропорционально большим количеством данного поглотителя.

В патенте [US 3909206, B01D 53/14, 30.09.1975, High performance carbon dioxide scrubber] описан высокоэффективный скруббер, использующий в качестве поглотителя CO_2 механическую смесь тонкоразмолотого гидроксида щелочного металла с размером частиц не более 10 мкм и гидрофобных частиц инертного материала, например политетрафторэтилена, такого же размера. Состав смеси обеспечивает эффективную очистку до уровня CO_2 ниже 0,25 миллионных долей, однако недостатком использования столь тонкоразмолотых веществ является высокое гидродинамическое сопротивление скруббера, что снижает эффективность работы топливного элемента.

В патенте [US 4047894, B01D 3/28, 13.09.1977, Removing carbon dioxide from the air] описывается скруббер для поглощения CO_2 , загруженный слоями пористого поливинилхлорида (ПВХ) с низким гидродинамическим сопротивлением, причем в порах ПВХ находится карбонат калия в виде водного раствора. Однако данный способ решает задачу снижения сопротивления слоя за счет ухудшения эффективности удаления CO_2 , так как скорость поглощения углекислого газа при такой конфигурации поглотителя лимитируется диффузией через слой жидкого раствора.

Прототипом настоящего изобретения является способ очистки воздуха от CO_2 ,

изложенный в патенте [US 5595949, B01D 53/62, 21.01.1997, Scrubber system for removing carbon dioxide from a metal-air or fuel cell battery], который заключается в пропускании воздуха через заменяемые контейнеры, снаряженные гранулами пористого материала, пропитанными водным раствором гидроксидов металлов группы 1a таблицы Менделеева. В качестве носителя предполагается использовать такие материалы как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, нейлон, цемент низкой плотности, резину. В патенте описана процедура регенерации отработанных поглотителей, которую осуществляют посредством смывания отработанного раствора щелочи, его последующего взаимодействия с окисью кальция или гидроокисью бария с образованием нерастворимых карбонатов кальция или бария, которые отфильтровываются, и повторной пропиткой гранул регенерированным раствором щелочи.

Недостатком данного способа является высокая трудоемкость и большие затраты энергии и материалов для проведения процесса регенерации сорбента. Кроме того, процесс регенерации требует проведения специальных мер и нежелателен с точки зрения техники безопасности. Все вышеперечисленное приводит к неоправданному удорожанию скруббера CO_2 .

Таким образом, актуальна задача создания дешевого и высокоэффективного скруббера CO_2 с низким гидродинамическим сопротивлением обеспечивающего практически полное удаление CO_2 при высокой нагрузке по газу в широком диапазоне температур и влажности очищаемого воздуха.

Изобретение решает эту задачу путем использования оригинальной композиции недорогих промышленно получаемых химических соединений щелочного типа. Отработанные поглотители углекислого газа не нуждаются в регенерации и могут в дальнейшем являться ценным сырьем для химической промышленности и в строительстве.

Предлагаемый в изобретении способ очистки газовой смеси от углекислого газа, заключается в пропускании указанной газовой смеси через скруббер CO_2 , состоящий из химически стойкого внешнего корпуса, снаряженного неподвижным слоем поглотителя CO_2 . В отличие от прототипа изобретения, в качестве поглотителя углекислого газа используют эвтектическую смесь гидроксидов калия и натрия, нанесенную на гранулированные пористые оксиды кальция и/или магния с размером гранул от 1 до 5 мм. При этом общее содержание гидроксидов щелочных металлов в гранулах поглотителя составляет от 5 до 50 мас. %.

Технический результат изобретения достигается благодаря использованию высокодисперсной сухой смеси гидроксидов щелочных металлов. В отличие от аналога US 3909206, B01D 53/14, 30.09.1975, диспергирование гидроксидов щелочных металлов происходит не вследствие механического воздействия, а благодаря их внесению в поры химически инертных к щелочам пористых матриц, таких как оксиды кальция или магния. При этом достигается эффект увеличения реакционной поверхности гидроксидов щелочных металлов, что, в свою очередь, приводит к резкому росту скорости поглощения CO_2 . С другой стороны, в отличие от прототипа предлагаемого изобретения [US 5595949] отсутствие в порах матриц водного раствора облегчает транспорт молекул углекислого газа, поскольку коэффициент диффузии в газовой фазе выше на 3-5 порядков. Это также приводит к дополнительному увеличению скорости удаления CO_2 и, как следствие, глубины очистки.

Расширение рабочего диапазона температур поглотителя осуществляют за счет

использования смеси гидроксидов щелочных металлов. Как следует из приведенных ниже примеров, динамическая емкость поглотителя на основе эвтектической смеси гидроксидов щелочных металлов при температуре выше 150°C превосходит емкость поглотителя с индивидуальным гидроксидом.

5 Экономический эффект изобретения достигается вследствие использования недорогих технических реагентов КОН, NaOH, CaO, MgO. В ходе их взаимодействия с углекислым газом образуются соответствующие соли угольной кислоты, которые, в свою очередь, являются ценным химическим сырьем. Таким образом, отпадает
10 необходимость в регенерации поглотителя, поскольку он может быть эффективно утилизирован на предприятиях химической промышленности, а также использован в качестве сырья при изготовлении строительных смесей.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (сравнительный).

15 2 вес. части гранулированного CaO (кусовая негашеная известь) с размером гранул от 1 до 5 мм пропитывают 1 весовой частью водного раствора NaOH (технического) с содержанием гидроксида 50 мас.%. После сушки полученный материал, содержащий, мас.%: NaOH, 16%, Ca(OH)₂, 84%, используют в качестве
20 поглотителя CO₂. Измерение динамической емкости поглотителя проводят в обогреваемом скруббере с неподвижным слоем, снаряженным указанным поглотителем в количестве 10 г. После достижения требуемой температуры, составляющей 170-180°C, через скруббер продувают воздух с фиксированным
25 расходом 40 см³/с при атмосферном давлении. Содержание CO₂ на выходе из адсорбера измеряют детектором с ИК-датчиком CO₂, имеющим чувствительность 1 ppm. После завершения измерений строят выходную кривую поглощения CO₂ и определяют время удержания как время, в течение которого концентрация CO₂ на
30 выходе из адсорбера не превышает 10 ppm. По времени удержания рассчитывают динамическую емкость поглотителя.

Динамическая емкость данного материала составляет 0.6 мас.%.

Пример 2 (сравнительный).

35 2 вес. части гранулированного CaO (кусовая негашеная известь) пропитывают 1 весовой частью водного раствора КОН (технического) с содержанием гидроксида 50 мас.%. После сушки полученный материал фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1.

40 Динамическая емкость КОН/CaO составляет 0.5 мас.%.

Пример 3.

45 2 вес. части гранулированного CaO (кусовая негашеная известь) размером гранул от 1 до 5 мм пропитывают 1 весовой частью водного раствора смеси КОН и NaOH с содержанием соответствующих гидроксидов по 25 мас.%. Весовое содержание в поглотителе гидроксидов щелочных металлов после сушки составляет для NaOH 12.8 мас.%, для КОН 12.8 мас.%. После сушки полученный материал фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1.

50 Динамическая емкость КОН, NaOH/CaO составляет 1.8 мас.%.

Пример 4.

2 вес. части гранулированного MgO (технический) с размером гранул 1-5 мм пропитывают 1 весовой частью водного раствора смеси КОН и NaOH с содержанием

соответствующих гидроксидов по 25 мас.%. Весовое содержание в поглотителе гидроксидов щелочных металлов после сушки составило для NaOH 12.8 мас.%, для KOH 12.8 мас.%. После сушки полученный материал фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1.

Динамическая емкость KOH, NaOH/MgO составляет 3.6 мас.%.
Пример 5.

Измерение динамической емкости поглотителя из примера 3 проводят при температуре 95°C. Ее величина составляет 3,3 мас.%.
Пример 6.

Измерение динамической емкости поглотителя из примера 4 проводят при температуре 95°C.
Ее величина составляет 12,6 мас.%.
Пример 7.

Синтез поглотителя выполняют аналогично примеру 3, но с меньшей концентрацией пропиточного раствора, так что весовое содержание в поглотителе гидроксидов щелочных металлов после сушки составляет для NaOH 2.5 мас.%, для KOH 2.5 мас.%.
Определенная при температуре 95°C динамическая емкость данного поглотителя составляет 1.6 мас.%.
Пример 8.

2 вес. части гранулированного CaO пропитывают 1 весовой частью водного раствора смеси KOH и NaOH с содержанием гидроксидов 45 и 5 мас.% соответственно. После сушки полученный материал фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1.
Динамическая емкость KOH, NaOH/CaO составляет 0,7 мас.%.
Пример 9 (сравнительный).

CaO фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1. При этом сразу после начала тестирования концентрация углекислого газа в очищенном воздухе на выходе из скруббера составляет 200 миллионных долей при начальном содержании 360 миллионных долей, что не удовлетворяет задаче глубокой очистки от CO₂.
Пример 10 (сравнительный).

Натронная известь (смесь гидроксидов кальция и натрия) была испытана по методике примера 1.
Динамическая емкость данного материала составляет 0.6 мас.%.
Пример 11. (скруббер)

Цилиндрический скруббер, изготовленный из нержавеющей стали, диаметром 6 см и длиной 35 см загружают поглотителем, синтезированным в соответствии с примером 4. После этого через скруббер пропускают предварительно нагретый до 180°C воздух с расходом 14 м³/ч (при н.у.).
Концентрация CO₂ на выходе из скруббера на протяжении 5 ч не превышает 10 ppm.
Динамическая емкость KOH, NaOH/MgO составляет 2.7 мас.%.
Пример 12.

2 вес. части гранулированного прокаленного доломита с содержанием в мольных долях CaO - 52%, MgO - 48%, с размером гранул 1-5 мм пропитывают 1 весовой

частью водного раствора смеси КОН и NaOH с содержанием соответствующих гидроксидов по 25 мас.%. Весовое содержание в поглотителе гидроксидов щелочных металлов после сушки составило для NaO 12.8 мас.%, для КОН 12.8 мас.%. После сушки полученный материал фракции 1-2 мм в количестве 10 г загружают в реактор и измеряют динамическую емкость поглотителя аналогично способу, приведенному в примере 1.

Динамическая емкость данного материала составляет 0.6 мас.%.
5

Таким образом, приведенные примеры показывают существенное преимущество заявляемого в данном изобретении материала над ранее известными поглотителями CO₂, используемыми для очистки анодного газа щелочных топливных элементов.
10

Формула изобретения

1. Поглотитель углекислого газа, содержащий пористый материал, пропитанный водным раствором гидроксидов щелочных металлов, отличающийся тем, что он представляет собой эвтектическую смесь гидроксидов калия и натрия, нанесенную на гранулированные пористые оксиды кальция и/или магния.
15

2. Поглотитель по п.1, отличающийся тем, что общее содержание гидроксидов щелочных металлов составляет 5,0-50 мас.%.
20

3. Поглотитель по п.1, отличающийся тем, что гранулированные пористые оксиды кальция и/или магния имеют размер гранул от 1 до 5 мм.

4. Способ очистки газовой смеси от углекислого газа, заключающийся в пропускании указанной газовой смеси через скруббер CO₂, состоящий из химически стойкого внешнего корпуса, снаряженного неподвижным слоем поглотителя CO₂, отличающийся тем, что в качестве поглотителя углекислого газа используют эвтектическую смесь гидроксидов калия и натрия, нанесенную на гранулированные пористые оксиды кальция и/или магния.
25
30

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что общее содержание гидроксидов щелочных металлов в поглотителе составляет 5,0-50 мас.%.
35

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что гранулированные пористые оксиды кальция и/или магния имеют размер гранул от 1 до 5 мм.
40