



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010102885/05**, **27.06.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.06.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.06.2007 DE 102007030069.9(43) Дата публикации заявки: **10.08.2011** Бюл. № 22(45) Опубликовано: **27.01.2013** Бюл. № 3(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0862937 A2**, **03.03.1998**. **US 20020083833 A1**, **04.07.2002**. **SU 1279658 A1**, **30.05.1990**. **SU 1745314 A1**, **07.07.1992**. **SU 1279658 A1**, **30.12.1986**.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **29.01.2010**(86) Заявка РСТ:
EP 2008/058240 (27.06.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/003929 (08.01.2009)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"**

(72) Автор(ы):

**ХАММЕР Томас (DE),
ХАРТМАНН Вернер (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

СИМЕНС АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)**(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ И
СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу выделения диоксида углерода (CO₂) из дымовых газов. Способ включает стадию проведения содержащего CO₂ отходящего газа через катализатор, на активных центрах которого связан NH₃. Далее переводят CO₂ при первой температуре процесса (T₁) в результате химической реакции с NH₃ в стабильное соединение, также связанное на поверхности катализатора. Затем направляют поток продувочного газа, состоящего из CO₂ и

водяного пара, на катализатор, наполненный CO₂, при второй температуре процесса, которая выше, чем первая температура процесса (T₂>T₁). При этом соединение из CO₂ и NH₃ разлагается, CO₂ переходит в поток продувочного газа, а NH₃ остается осажденным на поверхности катализатора. Далее осуществляют перевод обогащенного CO₂ потока продувочного газа в другой реактор и охлаждение его там до температуры, которая ниже первой температуры процесса (T₃<T₁). Чистый, сухой CO₂ откачивают через

поверхность воды и направляют на дальнейшее применение. В качестве адсорбента используют TiO_2 или смесь TiO_2 и легированного V_2O_5 . В соответствующем устройстве для осуществления способа имеются по меньшей мере два реактора,

которые могут по очереди переключаться на работу в режиме адсорбции CO_2 , с одной стороны, и в режиме регенерации абсорбента, с другой стороны. Результатом является получение диоксида углерода в чистой форме для дальнейшего использования или утилизации. 2 н. и 25 з.п. ф-лы, 5 ил.

RU 2 4 7 3 3 7 9 C 2

RU 2 4 7 3 3 7 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010102885/05, 27.06.2008**(24) Effective date for property rights:
27.06.2008

Priority:

(30) Convention priority:
29.06.2007 DE 102007030069.9(43) Application published: **10.08.2011 Bull. 22**(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**(85) Commencement of national phase: **29.01.2010**(86) PCT application:
EP 2008/058240 (27.06.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/003929 (08.01.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KhAMMER Tomas (DE),
KhARTMANN Verner (DE)**

(73) Proprietor(s):

SIMENS AKT&IENGEZELL'ShAFT (DE)(54) **METHOD OF ISOLATING CARBON DIOXIDE FROM SMOKE GASES AND RESPECTIVE DEVICE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of isolating carbon dioxide (CO₂) from smoke gases. Method includes stage of passing CO₂-containing outflowing gas through catalyst, on whose active centres NH₃ is bound. After that, at first temperature of process (T₁), CO₂, as a result of chemical reaction with NH₃, is transferred into stable state, also bound on catalyst surface. Then, flow of blowdown gas, consisting of CO₂ and water vapour, is directed at CO₂-filled catalyst; at second temperature of process, which is higher than first temperature of process (T₂>T₁). CO₂ and NH₃ composition is decomposed, CO₂ passes into

flow of blowdown gas, and NH₃ remains precipitated on catalyst surface. After that, CO₂-enriched flow of blowing gas is transferred into another reactor and cooled there till the temperature which is lower than first temperature of process (T₃<T₁). Clean dry CO₂ is pumped out through water surface and directed for further application. As adsorbent TiO₂ or mixture of TiO₂ and alloy V₂O₅ is used. In respective device for method realisation there are at least twp reactors, which can alternately switch to work in mode of CO₂-absorption, on the one side and in mode of absorbent regeneration, on the other side.

EFFECT: obtaining carbon dioxide in pure form for further application or utilisation.

28 cl, 5 dwg

Изобретение относится к способу выделения диоксида углерода (CO₂) из дымовых газов с применением адсорбционного способа, в котором CO₂ осаждается на адсорбере. Наряду с этим, изобретение относится также к соответствующему устройству для осуществления способа.

Снижения выбросов парникового газа диоксида углерода (CO₂) электростанциями и промышленными установками можно достичь применением низкоуглеродистого топлива.

Однако последнее для существующих установок, которые рассчитаны на применение высокоуглеродистого топлива, как, в частности, электростанции на буром угле, не является решением. Здесь требуются процессы разделения, которые удаляют CO₂, например, из дымового газа или отходящего газа.

Дымовыми газами обозначают все газы, накапливающиеся в процессе горения, причем далее всегда говорится об отходящем газе.

Удаление CO₂ из отходящего газа может осуществляться физическим и/или химическим связыванием в объеме ("абсорбция") или осаждением на активные поверхности ("адсорбция").

При физической или химической абсорбции речь идет в обоих случаях о многостадийном процессе, в котором содержащий CO₂ отходящий газ приводят в контакт с физическим или химическим абсорбентом, пока он полностью не насытится CO₂. Затем абсорбент нужно освобождать, причем CO₂ выделяют в присутствии продувочного газа и затем отделяют от него.

Потенциальными проблемами при этом являются проскок требуемого для связывания вещества, т.е. абсорбента, который позволяет отделить CO₂ от продувочного газа в форме, позволяющей дальнейшее применение CO₂, и в известных случаях высокий расход энергии на регенерацию, особенно в случае химического связывания.

Недавно было предложено связывать CO₂ с помощью аммиака - способ, который давно известен из синтеза аммиака (см. Parrish, Roger Warren: "Process for manufacture of ammonia", EP 0247220 B1 и цитируемую там работу Uhde, Georg Friedrich: "Method of separating ammonia from gases and mixtures of gases containing ammonia", US 1745730A), причем в случае выделения CO₂ из отходящего газа может происходить проскок аммиака, и, кроме того, проблемы может создавать разделение CO₂ и NH₃, которые находятся связанными в виде карбоната аммония или гидрокарбоната аммония.

Альтернативно можно работать с адсорбентами, на которых CO₂ осаждается на первом технологическом этапе, например, при низкой температуре или высоком давлении, а на втором технологическом этапе десорбируется при высокой температуре или низком давлении (так называемая "pressure swing adsorption" - адсорбция при переменном давлении или "temperature swing adsorption" - адсорбция при переменной температуре). Здесь имеется проблема эффективности, так как адсорбционная емкость заметно меньше, чем емкость абсорбента, причем возникает высокая потребность в энергии, чтобы можно было осуществить циклы температуры и давления.

В документе DE 1911670A описан способ очистки газов, которые содержат кислые компоненты, как CO₂, причем здесь так же, как и в следующих трех работах, основной целью является дальнейшее применение очищенного газа, а не дальнейшее применение связанного на адсорбенте газа. Из JP 04-022415 известно выделение CO₂ из технологических газов для промышленности полупроводников путем адсорбции на цеолитах, наполненных аммиаком, причем CO₂ остается химически связанным в

результате реакции с аммиаком при температуре окружающей среды. Выделение CO_2 из газов, отходящих, например, с тепловых электростанций, через образование карбоната при температурах от 600°C до 800°C указывается в документе JP 10-272336A. Наконец, в публикации в "Applied Surface Science", Vol. 225, No. 1-4, p. 235-242 (2004) указывается, что получение активированного угля с помощью аммиака ведет к улучшенному связыванию CO_2 . Ни в одном случае не раскрывается способ, которым CO_2 , удаляемый из очищаемого газа, мог бы перерабатываться для дальнейшего использования или хранения при допустимых расходах энергии.

Кроме того, возможны мембранные способы отделения CO_2 , которые, правда, до сих пор из соображений стоимости и степени эффективности, т.е. низкой селективности процесса разделения CO_2 и, например, N_2 , плохо подходят для применения на больших установках.

Исходя из этого, задачей изобретения является предложить улучшенный способ промышленного снижения выбросов диоксида углерода (CO_2) и создать соответствующее устройство. При этом нужно так отделять CO_2 от отходящих газов, чтобы было возможным дальнейшее применение для закладки CO_2 в хранилище.

Что касается способа, задача решена мерами по пункту 1 формулы изобретения, причем изобретение дается как последовательность отдельных технологических этапов. Соответствующее устройство является объектом пункта 19 формулы. Дальнейшие модификации способа и относящегося к нему устройства выявляются из соответствующих зависимых пунктов.

Согласно изобретению предусматривается связывать CO_2 из отходящего газа в реакторе адсорбции посредством проведения гетерогенной каталитической реакции с аммиаком как химическим абсорбентом, который связан на поверхности катализатора. При этом процесс ведется при низкой температуре T , так что и углеродсодержащие продукты реакции, такие, например, как изоциановая кислота (HNCO) и мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), также связываются на поверхности катализатора в соответствии со следующими уравнениями реакций, при этом молекулы, связанные с поверхностью катализатора, обозначены символом "s":



Подходящий температурный диапазон зависит от используемого катализатора, в частности лежит при температурах ниже $T = 200^\circ\text{C}$, и предпочтительно в изобретении составляет:

$$70^\circ\text{C} < T < 140^\circ\text{C} \quad (1a)$$

Равновесие реакции (2) при низких температурах и высоких поверхностных концентрациях NH_3 сдвинуто в правую часть уравнения реакции, а при высоких температурах или низких поверхностных концентрациях NH_3 сдвинуто влево.

Затем катализатор регенерируют при исключении отходящего газа при более высокой температуре в газовой смеси, состоящей из водяного пара и CO_2 , причем CO_2 селективно высвобождается, с тем чтобы подать его на окончательное отделение, а абсорбент возвращается в первоначальное состояние и при этом остается связанным на поверхности:



Реакция (3) представляет собой реакцию, обратную реакции (1), которая индуцируется тем, что водяной пар предоставляется в избытке, а температуру повышают так, чтобы она была выше указанного в (1а) диапазона. Тем самым равновесие реакции (2) сдвигается в левую сторону, так как изоциановая кислота (HNCO) постоянно устраняется реакцией гидролиза (3).

Последующего разделения водяного пара и CO₂ можно достичь конденсацией посредством подходящего регулирования давления и температуры.

При выборе подходящих параметров реакции (низкая температура) и катализаторов можно представить себе альтернативные механизмы реакций, которые ведут, например, к образованию карбамата аммония NH₂CO₂⁻NH₄⁺:



Карбамат аммония (NH₂CO₂⁻NH₄⁺) может уже при низких температурах в результате гидролиза в водном растворе или на поверхности подходящего катализатора превращаться в карбонат аммония:



Карбонат аммония при повышении температуры распадается термически на NH₃ и CO₂ с отщеплением воды:



Благодаря подходящим катализаторам можно обеспечить, чтобы NH₃ оставался связанным на поверхности. Последующее разделение водяного пара и CO₂ может опять же достигаться конденсацией путем подходящего регулирования давления и температуры.

В устройстве по изобретению имеется по меньшей мере два реактора. При этом для благоприятного в аэрогидродинамическом отношении осуществления поясненного выше способа по изобретению как разные конфигурации можно реализовать следующее.

- Два параллельных реактора по очереди наполняются отходящим газом для адсорбции CO₂, и затем соответствующий рабочий реактор, когда адсорбент будет по существу преобразован, удаляется из потока отходящего газа и наполняется доведенным до требуемой температуры регенерационным газом.

- Реактор адсорбции и реактор регенерации расположены параллельно друг другу, так что требуемый для проведения реакции катализатор может проводиться через газовый шлюз от реактора адсорбции в реактор регенерации и обратно.

Для последнего предлагается выполнить катализатор, например, как вращающийся пакет пластин, который расположен так, чтобы каталитические поверхности по очереди проходили через реактор адсорбции и реактор регенерации. Альтернативно этому возможно протекание через частицы катализатора в противотоке.

Преимущества указанного выше изобретения по сравнению с прежними способами, которые работают с жидкостями, как аммиак, в водном растворе, заключаются в основном в том, что выбором подходящих катализаторов с центрами связывания NH₃ можно существенно уменьшить проскок аммиака. Кроме того, кинетику реакции можно сделать заметно более селективной с тем, чтобы подавить образование

нежелательных побочных продуктов, которые расходуют абсорбент или приводят к слишком энергетически сильному связыванию CO_2 , высвободить который можно лишь с высокими затратами энергии.

5 Далее, выгодно, что существенная часть CO_2 из отходящих газов отделяется в такой форме, которая позволяет дальнейшее применение CO_2 с низкими затратами энергии, чтобы прийти к снижению вредных выбросов CO_2 .

10 В качестве каталитических материалов предпочтительно подходят оксиды и смеси оксидов, как, например, TiO_2 и V_2O_5 , причем диоксид титана является, например, подходящим катализатором гидролиза, а V_2O_5 благоприятен для связывания аммиака с поверхностью. Альтернативно в качестве катализаторов могут применяться ионообменные цеолиты, которые также могут очень селективно связывать аммиак.

15 Применение способа согласно изобретению особенно интересно при отделении CO_2 с помощью растворов аммиака при температурах процесса $>10^\circ\text{C}$, так как в этом случае в отделенном CO_2 все еще присутствует NH_3 , доля которого в зависимости от температуры находится в области нескольких объемных процентов, от которого обычными методами нельзя избавиться без больших затрат.

20 Дальнейшие детали и преимущества изобретения выявляются из последующего описания фигур как примеров осуществления посредством чертежей в сочетании с формулой изобретения.

Схематически показано:

25 фиг. 1 - система отделения CO_2 от отходящего газа с помощью твердого катализатора, и
фиг. 2 - альтернативная фигуре 1 система с расположением пластинчатого катализатора с возможностью поворота,
фиг. 3 - следующая система с частицами катализатора, а также
фиг. 4 и 5 - совокупность датчиков при попеременной работе реакторов согласно
30 фиг. 1-3 как реактора адсорбции, с одной стороны, или как реактора десорбции, с другой стороны.

Далее обе фигуры будут описаны по отдельности. При этом существенные элементы, такие как реакторы и вентили, и включая трубопроводы, которые
35 выполняют одинаковые функции, имеют одинаковые обозначения.

На фиг. 1-3 имеется соответственно по два одинаковых реактора 10 или 10', 20 или 20' и 30 или 30', которые работают в переменном режиме. То есть, например, для
40 фиг.1, когда один из двух реакторов 10, 10' служит для адсорбции CO_2 из содержащего CO_2 отходящего газа, другой из этих двух реакторов 10, 10' разгружается, что дальше еще будет пояснено подробнее. Для такого переменного режима необходимы гидродинамические линии с рядом вентилях, а также, кроме того, запасной резервуар для средства поглощения CO_2 и установка для отделения CO_2 от регенерата.

45 Оба реактора 10 и 10' с фиг. 1 имеют по слою катализатора 11, соответственно 11'. По линии 1 отходящего газа подводится содержащий CO_2 отходящий газ, который подается по ответвлению 2 либо в первый реактор 10, либо по параллельной линии 1а с ответвительной линией 2а во включенный параллельно второй реактор 10'. С этой целью в линиях 1, 1а встроены вентили V1, V2, V7 и V8. Соответствующий блок
50 управления не показан.

Таким образом, всегда один из реакторов 10, 10' находится в режиме адсорбции, тогда как другой реактор в режиме регенерации. Для этого реакционная газовая смесь, которая называется также регенератом, попеременно подводится с другой

5 стороны реакторов по линии б с параллельной линией ба и ответвительными линиями 7 или 7а к обоим реакторам. Для этого в линиях б, ба встроены вентили V3, V4, V5 и V6, функция которых выявляется из описания переменного режима. По линии 8 удаляется обедненный CO₂ отходящий газ, а по линии 3 содержащий CO₂ регенерат подается на установку 5. В установке 5 происходит отделение CO₂ от регенерата, так что отсюда отводится чистая фракция CO₂. Резервуар для абсорбента, обозначенный позицией 4, через вентиль V9 сообщается с гидродинамическим контуром циркуляции.

10 Оба реактора 10, 10' на фиг. 1 имеют, как уже упоминалось, по слою катализатора 11 и 11', которые содержат твердый катализатор, выполненный, например, как пластинчатый катализатор. Альтернативно такой каталитический слой может быть выполнен так же, как так называемый насыпной слой.

15 На фиг.2 показано упрощенное изображение альтернативной фигуре 1 системы с реакторами 20 или 20'. Отдельные вентили, вплоть до вентиля V9, здесь не показаны. Оба реактора 20, 20' при этом соединены друг с другом через газонепроницаемый шлюз. Вместо слоя катализатора, как на фиг.1, здесь имеются пластинчатые катализаторы 15, расположенные вращающимися вокруг вертикальной оси. Оба реактора соединены через газонепроницаемый шлюз 30, причем в результате вращения пакета пластин катализатора всегда одна, полностью наполненная, половина катализатора может вводиться во второй реактор для регенерации, а разгруженная половина пластинчатого катализатора снова доступна для нового наполнения. В остальном принцип переключения идентичен с подачей регенерирующей газовой смеси ("регенерата"), с одной стороны, и отделением CO₂, с другой стороны, от отходящего газа. Существенным в обоих случаях является то, что в регенератор после отделения CO₂ может регулируемо добавляться абсорбент, чтобы в заводском режиме компенсировать неизбежные потери регенератора.

20 Другие формы осуществления согласно изобретению относятся к покрытым катализатором пластинчатым реакторам, в частности к реакторам с движущимися пластинами или с другими структурами с высокой удельной поверхностью, у которых пластины во вращательном режиме переносятся из области загрузки (поток дымового газа, поток CO₂) через шлюзовую систему в область выгрузки для отделения CO₂ и назад в область загрузки.

25 В отличие от фиг. 1 и 2 изобретение, определяемое патентной формулой, охватывает также системы, у которых поток очищаемого газа проводится через псевдооживленный слой мелких частиц катализатора, причем, в частности, предпочтительны мелкие частицы с высокой удельной поверхностью, например пористые частицы. Наполненные частицы непрерывно выводятся из зоны загрузки, подаются в зону десорбции и затем снова возвращаются в реактор адсорбции.

30 В упрощенном изображении, согласно фиг. 3, следующей системы очищаемый газовый поток проводится по принципу противотока через "душ" из покрытых катализатором частиц с высокой удельной поверхностью ("реактор с орошением"), причем наполненные частицы также непрерывно отводятся, регенерируются и снова подаются в реактор с орошением.

35 Кроме этого, на фиг. 3 показано два реактора 30 и 30', которые работают по принципу противотока. При этом оба реактора 30, 30' содержат пластинчатый катализатор 31, соответственно 31', который выполнен как засыпка частицами катализатора. Оба реактора 30 и 30' по краям соединены газонепроницаемым шлюзом 32, соответственно 32'.

В остальной система согласно фиг. 3 работает в соответствии с фиг. 2. Однако существенным здесь является то, что содержащий CO_2 отходящий газ вводится в реактор 30 по линии 1 и там течет в противотоке частицам катализатора.

Соответственно, регенерат вводится в реактор 30' с обратной стороны, причем здесь частицы катализатора снова движутся в противотоке в соответствии со стрелой. На практике для этого используется проточный насос, который на фиг.3 в деталях не показан.

Датчиков, с одной стороны, а также обработки сигналов в примерах на фиг. 1-3 не содержится. По существу, для всех трех примеров согласно фиг. 1-3 они одинаковые и в деталях поясняются посредством фиг. 4 и 5.

На фиг. 4 реактор адсорбции в целом обозначен позицией 40. Для подвода дымового газа по линии 41 имеется вентиль V10, а для отвода газа на выходе реактора по линии 49 имеется вентиль V11. В реакторе адсорбции 40 со стороны входа находится датчик температуры 42, а также датчик газа 43 для определения концентрации CO_2 . Следующий датчик газа 44 для определения концентрации CO_2 имеется со стороны выхода. Таким образом, существенно то, что концентрации $c(\text{CO}_2)$ можно измерить, с одной стороны, на входе, а с другой стороны, на выходе и скоррелировать соответственно термоактивируемому процессу с температурой T. По уменьшению концентрации CO_2 при определенной температуре T можно определить адсорбционную емкость адсорбента. При снижении адсорбционной емкости ниже определенного предельного значения начинается регенерация.

На фиг. 5 показан реактор десорбции 50, который содержит входные линии 51, 51a и выходную линию 59. Снова на входе и выходе имеются вентили V12 и V13, а также, кроме того, в подводящей линии 51a имеется вентиль V14 для подачи абсорбента.

В реакторе десорбции 50 на входе имеется датчик 52 для определения температуры T, а на выходе датчик 53 для концентрации $c(\text{Abs})$ абсорбента. Сигналы о концентрациях, с одной стороны, и температуре, с другой стороны, обрабатываются в не описываемом детально устройстве управления, например известном микропроцессорном блоке управления. Существенным критерием для управления при этом является то, что адсорбционная емкость каталитического материала в отношении CO_2 , которая определяется из фактических результатов измерения CO_2 в реакторе адсорбции, в достаточной степени поддерживается благодаря сохранению абсорбента на поверхности катализатора. Для этого вентиль V12 закрывается, чтобы остановить подачу десорбирующей газовой смеси. Затем открывается вентиль V14, чтобы ввести абсорбент (например, аммиак). Вскоре после этого вентиль V13 закрывается, чтобы избежать проскока абсорбента. Как только датчик 53 на выходе реактора десорбции 50 установит, что концентрация абсорбента превышает первое предельное значение, вентиль V14 закрывается.

При работе устройства согласно предписанию температуру T и концентрацию абсорбента $c(\text{Abs})$ отслеживают с помощью датчиков: при понижении температуры T при исправном катализаторе увеличивается емкость абсорбента, так что концентрация $c(\text{Abs})$ абсорбента, еще находящегося в газовой фазе, после короткого времени ожидания падает ниже второго предельного значения, классифицируемого как не вызывающее сомнений, и реактор или наполненный абсорбентом катализатор снова может вводиться в работу. Отклонения от этого поведения дают указания на повреждение катализатора механическими, термическими или же химическими факторами, причем при необходимости можно провести техническое обслуживание системы.

Описанные на фигурах устройства с двумя реакторами можно с выгодой применять для отделения CO_2 из CO_2 -содержащих отходящих газов. При этом протекают, в частности, следующие технологические стадии.

5 - Содержащий CO_2 отходящий газ проводится через катализатор, на активных центрах которого осажден NH_3 .

- CO_2 при первой температуре процесса (T_1) в результате химической реакции с NH_3 переводится в стабильное соединение, также связанное на поверхности катализатора. Эта температура обозначена как T_1 .

10 - Катализатор, наполненный таким образом CO_2 , при второй температуре процесса, которая выше, чем первая температура процесса, подставляется потоку продувочного газа, состоящего из CO_2 и водяного пара (H_2O). Эта температура обозначена как T_2 ($T_2 > T_1$). При этой температуре соединение из CO_2 и NH_3 разлагается, CO_2 переходит в поток продувочного газа, а NH_3 остается связанным на поверхности катализатора.

15 - Обогащенный CO_2 поток продувочного газа переводится в другой реактор и там охлаждается до температуры, которая ниже первой температуры процесса. Эта температура обозначена как T_3 ($T_3 < T_1$). При этой температуре вода конденсируется и выводится.

20 В результате этого температурного режима можно затем откачать чистый, сухой CO_2 через поверхность воды и провести на дальнейшее применение.

В итоге можно констатировать, что описанным выше способом, а также с созданным для его осуществления устройством единым образом действия реализуется 25 выделение CO_2 , в частности, из дымовых газов и в принципе из любого рода содержащих CO_2 отходящих газов. Тем самым становится возможным снижение выбросов CO_2 из вредных для климата парниковых газов. При этом существенно то, что CO_2 в конце указанного процесса находится почти в чистой форме, в результате его можно сжимать, например, для хранения в месторождениях природного газа или 30 нефти при одновременном повышении нормы добычи (так называемая "enhanced oil recovery", "enhanced gas recovery" - повышенная норма добычи нефти, газа). Напротив, полнота отделения CO_2 от дымового газа имеет второстепенное значение: остаток в 10% от первоначального содержания CO_2 можно просто оставить в дымовом газе, 35 если этим можно, например, удержать затраты энергии на отделение малыми по сравнению с оборотом энергии в установке, которая выпускает дымовой газ.

В качестве адсорбирующего средства в установке предпочтительно используется окисный катализатор. При этом катализатор состоит, например, из оксида титана (TiO_2) или смеси оксида титана (TiO_2) с другим оксидом металла, в частности 40 легированным оксидом ванадия (V_2O_5). Он может также состоять из ионообменного цеолита.

Таким образом, теперь можно эффективным образом достичь искомой цели - 45 получение диоксида углерода (CO_2) в конце способа по изобретению в чистой форме для дальнейшего использования или утилизации.

Формула изобретения

1. Способ выделения диоксида углерода (CO_2) из отходящих газов путем 50 гетерогенных каталитических реакций диоксида углерода (CO_2) с аммиаком (NH_3), с последовательностью следующих технологических стадий:

- проведение содержащего CO_2 отходящего газа через катализатор, на активных центрах которого связан NH_3 ,

- перевод CO_2 при первой температуре процесса (T_1) в результате химической реакции с NH_3 в стабильное соединение, также связанное на поверхности катализатора,

- затем направление потока продувочного газа, состоящего из CO_2 и водяного пара (H_2O), на катализатор, наполненный CO_2 , при второй температуре процесса, которая выше, чем первая температура процесса ($T_2 > T_1$), отличающийся тем, что соединение из CO_2 и NH_3 разлагается, CO_2 переходит в поток продувочного газа, а NH_3 остается осажденным на поверхности катализатора,

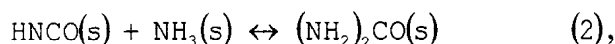
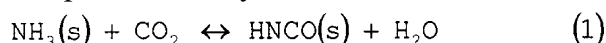
- после чего перевод обогащенного CO_2 потока продувочного газа в другой реактор и охлаждение его там до температуры, которая ниже первой температуры процесса ($T_3 < T_1$), причем вода конденсируется и выводится,

- затем откачивание чистого, сухого CO_2 через поверхность воды и направление на дальнейшее применение, причем в качестве адсорбирующего средства используют окисный катализатор, который состоит из TiO_2 или смеси TiO_2 и другого оксида металла, такого, как легированный V_2O_5 .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первую температуру процесса выбирают из температур ниже 200°C , чтобы углеродсодержащие продукты реакции, как, например, изоциановая кислота (HNCO) и мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), также были связаны на поверхности катализатора.

3. Способ по одному из пп.1 и 2, отличающийся тем, что первая температура процесса лежит в интервале от 70°C до 140°C .

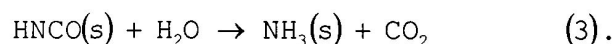
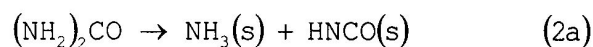
4. Способ по п.2, отличающийся тем, что связывание с каталитической поверхностью осуществляют согласно следующим уравнениям реакций:



причем s означает молекулы, связанные на поверхности каталитического адсорбента.

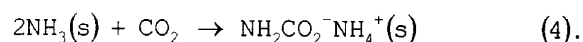
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что равновесие реакции при низких температурах и высокой поверхностной концентрации NH_3 приводит к образованию мочевины согласно уравнению (2), напротив, при высоких температурах или низких поверхностных концентрациях NH_3 оно определяется уравнением (1) и приводит к высвобождению CO_2 .

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что абсорбент при выделении CO_2 с применением водяного пара возвращают в прежнее состояние согласно

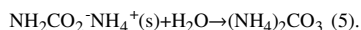


7. Способ по одному из пп.1, 2, 4, 5 или 6, отличающийся тем, что для разделения водяного пара и CO_2 путем конденсации используется комбинированное регулирование давления и температуры.

8. Способ по одному из пп.1, 2, 4, 5 или 6, отличающийся тем, что для связывания CO_2 используют альтернативные механизмы реакции, которые, например, ведут к образованию карбамата аммония ($\text{NH}_2\text{CO}_2^- \text{NH}_4^+$) в соответствии с



9. Способ по п.8, отличающийся тем, что карбамат аммония в результате гидролиза в водном растворе и/или на подходящей каталитической поверхности при низких температурах превращают в карбонат аммония в соответствии с



10. Способ по п.9, отличающийся тем, что карбонат аммония разлагается термически на NH_3 и CO_2 с отщеплением воды в соответствии с

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (6).$$

11. Способ по одному из пп.1, 2, 4, 5, 6, 9 или 10, отличающийся тем, что для благоприятной в аэрогидродинамическом отношении реализации применяют два включенных параллельно реактора, которые попеременно наполняют отходящим газом для адсорбции CO_2 и затем, когда адсорбент будет, по существу, насыщен, выводят из потока отходящего газа и для регенерации наполняют смесью десорбирующих газов, которая находится при требуемой температуре.

12. Способ по одному из пп.1, 2, 4, 5, 6, 9 или 10, отличающийся тем, что применяют по одному реактору адсорбции и реактору регенерации, которые включены параллельно друг другу, причем необходимый для проведения реакции катализатор можно непрерывно направлять через газовый шлюз из реактора адсорбции в реактор десорбции и обратно.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют способный вращаться пакет пластин, который расположен так, чтобы каталитические поверхности попеременно проходили через реактор адсорбции и реактор десорбции.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что катализатор находится в виде засыпки из мелких частиц с большой поверхностью, которые непрерывно подводят в реактор адсорбции на выходе газа, по пути через реактор адсорбции наполняют CO_2 , и снова удаляют из реактора адсорбции через газовый шлюз на впуске газа и направляют на регенерацию посредством десорбции CO_2 .

15. Способ по одному из пп.1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 13 или 14, отличающийся тем, что адсорбционная емкость каталитического материала в отношении CO_2 поддерживают другим, дополнительным процессом регенерации, при котором аммиак аккумулируется на поверхности катализатора.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что адсорбционная емкость каталитического материала в отношении CO_2 отслеживается датчиком.

17. Способ по п.15, отличающийся тем, что загрузка катализатора адсорбентом проводится на отдельном технологическом этапе по окончании десорбции CO_2 , причем подходящим механизмом управления клапанами сначала останавливают подвод продувочного газа, затем начинают подвод адсорбента, при достижении предельного заполнения снова останавливают и затем реактор через закрытие выходного вентиля полностью изолируют от контура циркуляции газа, причем достижение предельного заполнения адсорбентом определяется датчиком газа, установленным со стороны выхода.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что дальнейшее временное изменение концентрации адсорбента в газовой фазе регистрируется датчиками и используется для оценки целостности каталитического адсорбента.

19. Устройство для осуществления способа по п.1 или по одному из пп.2-18, включающее реакторы для использования на выбор в качестве как адсорбера или десорбера CO_2 , отличающееся тем, что включает

- по меньшей мере один первый реактор (10, 20, 30) для каталитической адсорбции CO_2 на адсорбенте и
- по меньшей мере один второй реактор (10', 20', 30') для десорбции CO_2 с

адсорбента посредством газовой десорбирующей смеси, и

- средства для отвода десорбата,

причем адсорбционное средство (11, 21, 31) является каталитическим адсорбционным средством, наполненным адсорбентом с высокой селективностью к реакции адсорбции CO_2 ,

и механизм управления для управления каталитической адсорбцией CO_2 из содержащего CO_2 отходящего газа в по меньшей мере первом реакторе (10, 20, 30) и для управления десорбцией CO_2 с каталитического адсорбента в по меньшей мере втором реакторе (10', 20', 30'), причем в качестве адсорбирующего средства используют окисный катализатор, который состоит из TiO_2 или смеси TiO_2 и другого оксида металла, такого, как легированный V_2O_5 .

20. Устройство по п.19, отличающееся тем, что включает механизмы управления газовыми потоками, с которыми реакторы (10, 10') работают соответственно попеременно на адсорбцию и десорбцию.

21. Устройство по п.20, отличающееся тем, что включает средство для подачи абсорбента из запасного резервуара (4).

22. Устройство по одному из пп.19-21, отличающееся тем, что включает два параллельно расположенных реактора (20, 20'), которые соединены друг с другом через газонепроницаемый шлюз (25) и через пластины катализатора (15).

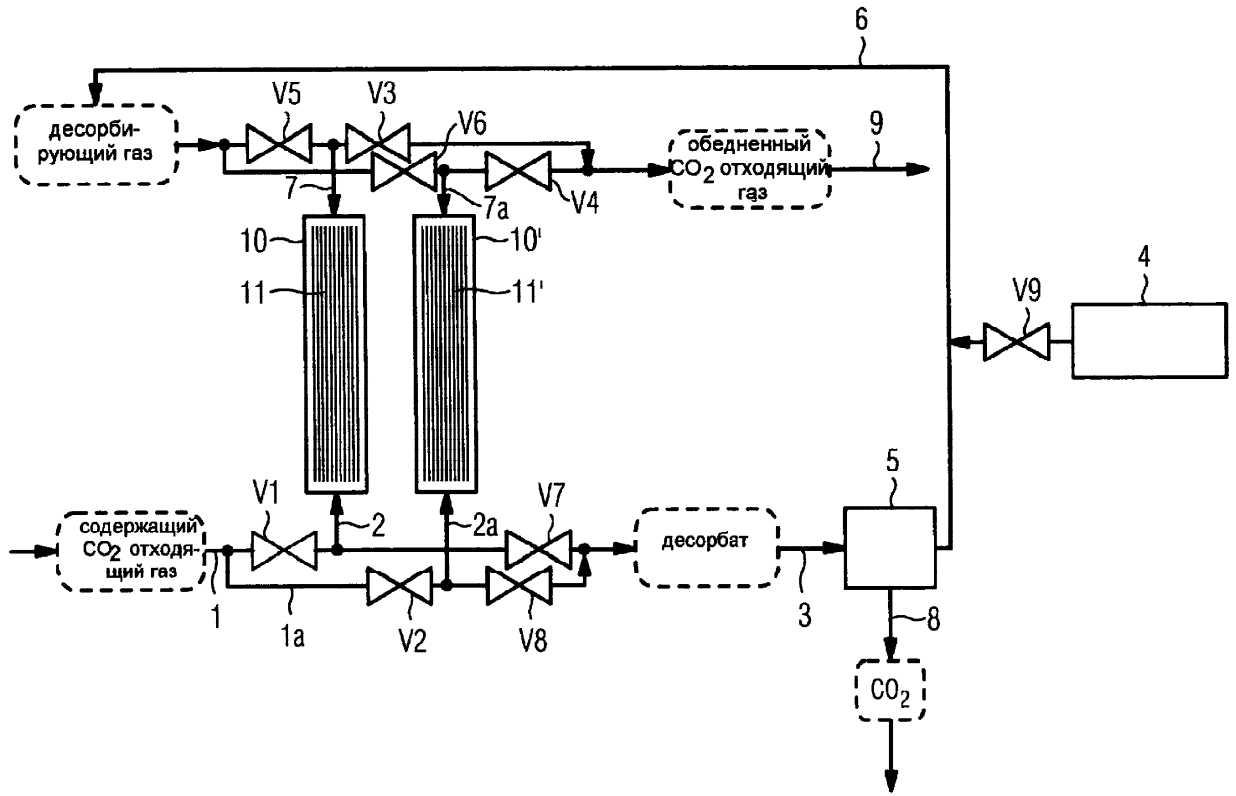
23. Устройство по п.22, отличающееся тем, что пластинки катализатора (15) имеют круговую горизонтальную проекцию и могут вращаться вокруг оси (I), перпендикулярной газовому потоку.

24. Устройство по п.23, отличающееся тем, что включает катализатор (31), выполненный как засыпка каталитическими частицами, средством для непрерывного подвода наполненного абсорбентом катализатора в по меньшей мере один реактор (30, 30'), газонепроницаемым средством (32, 32') для непрерывного удаления наполненного CO_2 катализатора из по меньшей мере одного первого реактора (30) и для его подачи в по меньшей мере один второй реактор (30').

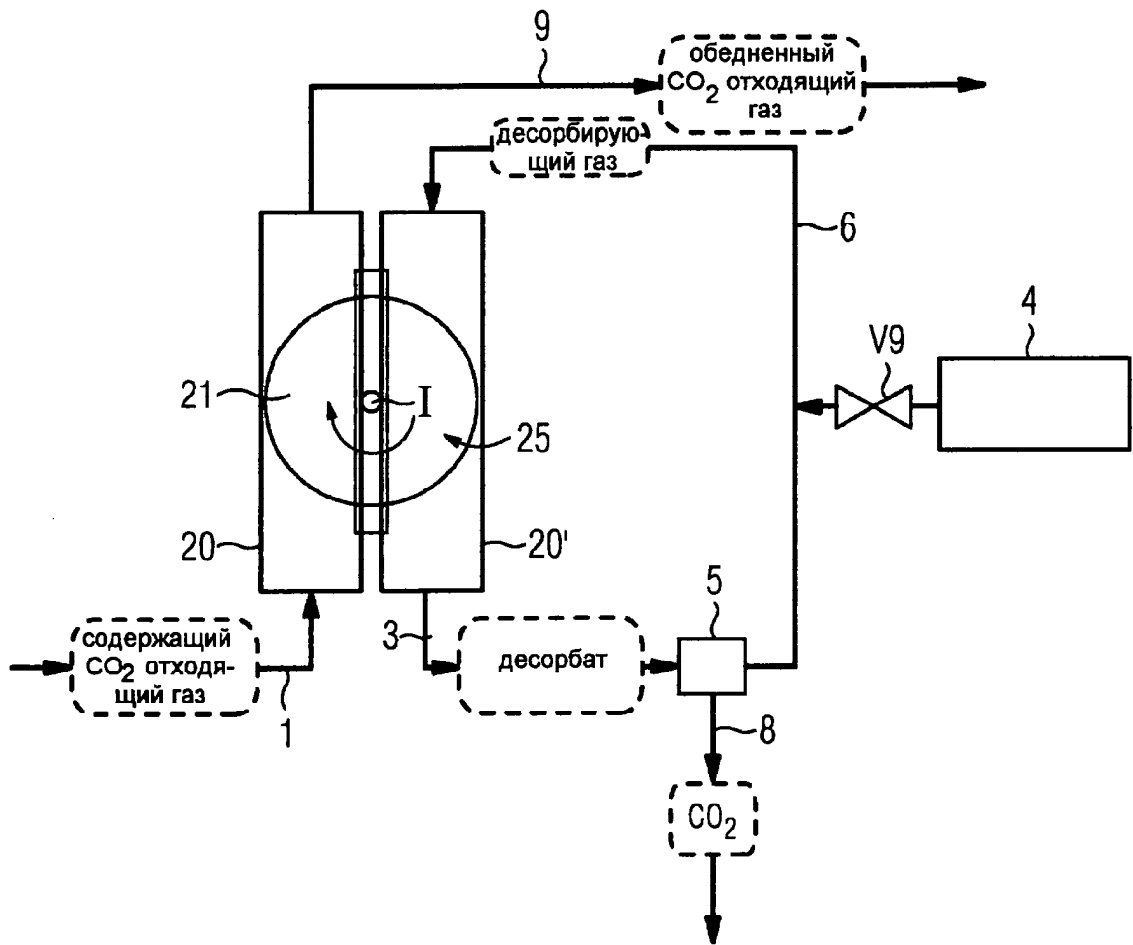
25. Устройство по п.19, отличающееся тем, что реактор адсорбции (40) содержит по меньшей мере один температурный датчик (42) во входной области реактора и два датчика концентрации CO_2 (43, 44), один из которых расположен во входной области, а другой в выходной области.

26. Устройство по п.19, отличающееся тем, что реактор десорбции (50) содержит по меньшей мере один датчик газа для определения концентрации абсорбента и один температурный датчик (42), сигналы которых используются для управления адсорбционной емкостью путем загрузки абсорбента.

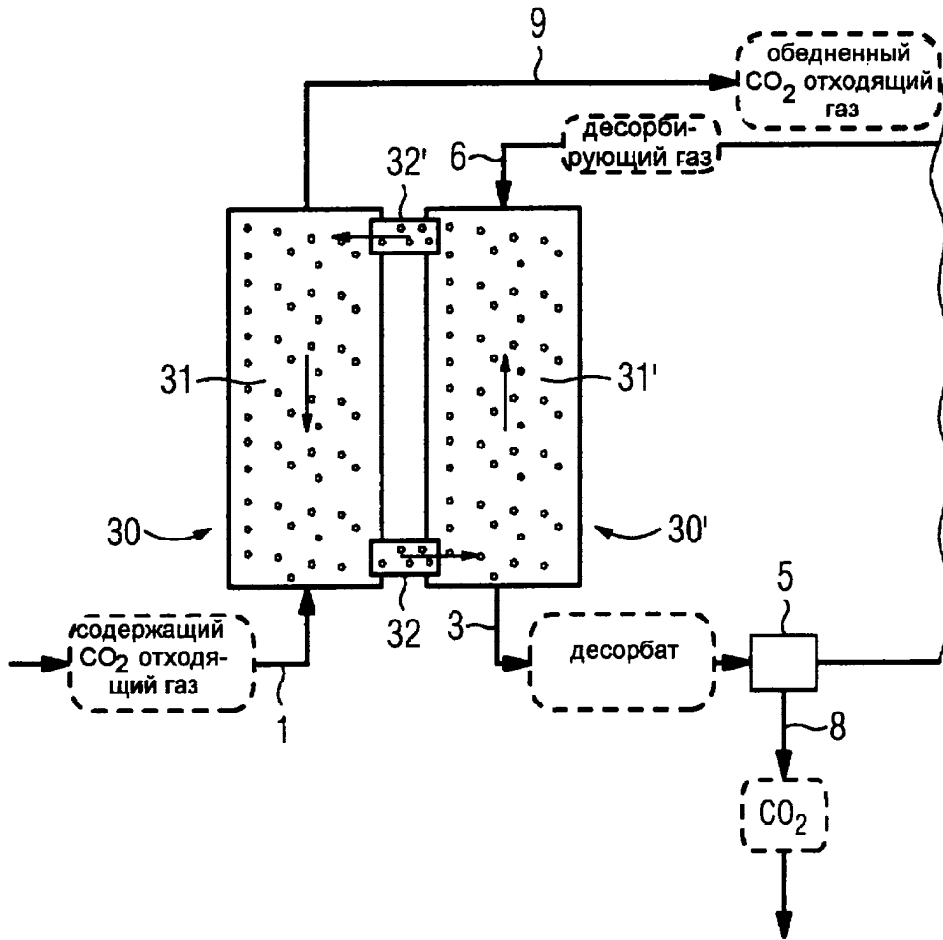
27. Устройство по п.26, отличающееся тем, что включает вентили (V12, V13) для управления подачей десорбирующей газовой смеси и для отвода наполненного CO_2 десорбата, а также клапан (V14) для регулируемой подачи абсорбента, которые регулируются в зависимости от сигналов датчиков.



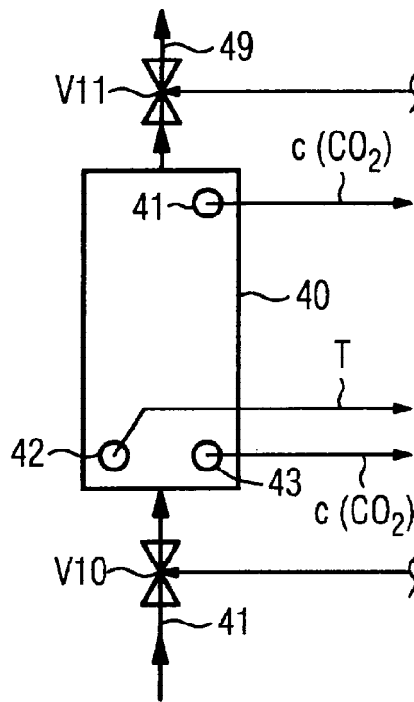
ФИГ. 1



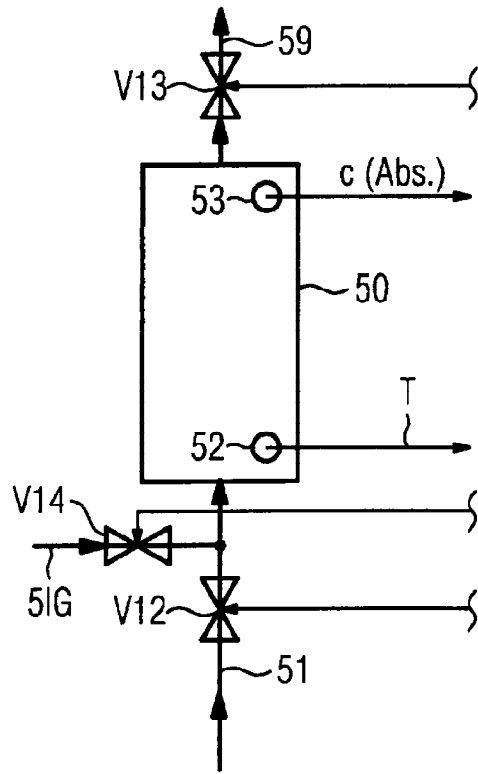
ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5