



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **141204** (13) **U**
(51) МПК (2020.01)
B01F 3/18 (2006.01)
B01J 2/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2019 09648</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.09.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.03.2020</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2020, Бюл.№ 6</p>	<p>(72) Винахідник(и): Нілоофар Мозаффарі (IR), Настаран Мозаффарі (IR), Сеєд Хоссеїн Елахі (IR), Вамболь Сергій Олександрович (UA), Вамболь Віола Владиславівна (UA), Козуб Павло Анатолійович (UA), Козуб Світлана Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): Вамболь Сергій Олександрович, вул. Ак. Проскури, 5г, кв. 24, м. Харків, 61085, Україна (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ АДсорбенту монооксиду вуглецю

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення адсорбенту монооксиду вуглецю змішуванням порошків цеоліту та гамма-оксиду алюмінію, причому порошок цеоліту з діаметром пор 15-25 нм подрібнюють до розміру частинок 60-100 нм, порошок гамма-оксиду алюмінію з діаметром пор 6-13 нм подрібнюють до розміру частинок 15-45 нм, а масове співвідношення між ними підтримують в межах від 0.7:1 до 1.4:1.

UA 141204 U

Запропонована корисна модель належить до технологій очищення повітря та технологічних газів, а саме адсорбційного видалення монооксиду вуглецю із забрудненого повітря та промислових газів і може бути використана у енергетичній, хімічній, нафтопереробній, харчовій промисловостях, для підвищення екологічної безпеки побутових та промислових енергетичних установок та організації замкнутого циклу використання повітря.

Монооксид вуглецю (далі просто оксид вуглецю) є один з найбільш токсичних газів, який утворюється в процесі різних хімічних, технологічних та побутових процесів. Особливістю цієї речовини є відсутність запаху та інертність до більшості хімічних реагентів, які використовуються для видалення інших токсичних газів. Тому для його видалення необхідно використання більш складних методів.

Найбільш поширеними методами очищення газів від оксиду вуглецю є його каталітичне перетворення на нетоксичний діоксид. Як метали найчастіше використовують перехідні метали, які мають порівняно велику активність. Але основним недоліком таких методів є складність отримання таких каталізаторів, значна ціна активних компонентів (паладій, платини, срібло), наявність токсичних компонентів (мідь, кобальт, свинець, нікель), великий вплив на їх активність інших газів (сірководень, оксиди азоту, хлористі сполуки), необхідність чітко дозованого додавання до газової суміші інших реагентів (наприклад повітря або кисню), утворення нових (іноді навіть більш шкідливих) речовин, складнощі регенерації та утилізації.

Відомі способи очищення газів від оксиду вуглецю, які основані на процесах сорбції, неорганічними та органічними речовинами. Основними перевагами сорбентів є більша доступність та можливість повторного використання, селективність процесу видалення, відсутність необхідності зміни складу газу, менша токсичність відходів.

Рідкі адсорбенти для оксиду вуглецю мають меншу ємність, потребують спеціального обладнання для процесу абсорбції та спеціальних методів очищення газу від парів абсорбенту, тому з точки зору технології більш практичними є процеси абсорбції оксиду вуглецю твердими речовинами. Як такі тверді речовини найбільш часто використовують матеріали, до складу яких входять сполуки перехідних металів [1-4]. Це дозволяє зв'язувати на поверхні адсорбенту молекули оксиду вуглецю.

Основними недоліками таких сорбентів є мала селективність їх до оксиду вуглецю, за рахунок чого їх ефективність дуже сильно знижується при наявності в газі інших сполук - сірководню, оксидів азоту, органічних сполук. Отруєнні таким чином адсорбенти майже не піддаються регенерації. Використання сполук перехідних металів також підвищує ціну очистки газу, та призводить до появи великої кількості нових відходів з низькою концентрацією токсичних елементів, які складно піддаються подальшій утилізації.

Використання для адсорбентів матеріалів з особливою структурою - цеолітів дозволяє підвищити їх ефективність, але при цьому виникають проблеми розташування активних центрів адсорбції в структурі цеолітів. При збільшенні кількості активних сполук зменшується вплив мікропористої структури на адсорбцію, а при збільшенні кількості пористої структури зменшується загальна адсорбційна активність матеріалу.

Використання різних структурних компонентів частково дозволяє вирішити цю проблему за рахунок додавання іншого структурного компоненту [5-8].

Найбільш близьким по суті до заявленого, який вибрано як найближчий аналог, є спосіб [9], оснований на використанні як основного компонента адсорбенту суміші цеоліту та активного карбону. Перевагою цього способу є відсутність легуючих добавок та більша висока адсорбційна спроможність за рахунок того, що частинки активного карбону є одночасно і носієм активної речовини, і частиною структури адсорбенту.

Але недоліками найближчого аналогу є те, що за рахунок значної різниці у фізико-хімічних властивостях цеолітів та активного карбону композитний матеріал має не дуже високі механічні властивості. Крім того, додавання активного карбону зменшує активну поверхню адсорбенту, що знижує його ефективність.

Таким чином, основні недоліки найближчого аналогу є об'єктивно закономірні і причинно-обумовлені властивостями вибраного адсорбенту і не можуть бути усунуті.

В основу запропонованої корисної моделі поставлено задачу створення способу виготовлення адсорбенту, який:

- забезпечує високий ступінь адсорбції оксиду вуглецю;
- має високу продуктивність;
- не потребує додаткових речовин при використанні;
- не призводить до утворення нових речовин;
- легко піддається регенерації та утилізації.

Згідно з корисною моделлю приготування адсорбенту проводять змішуванням порошків цеоліту та гамма-оксиду алюмінію, який відрізняється тим, що порошок цеоліту з діаметром пор 15-25 нм подрібнюють до розміру частинок 60-100 нм, порошок гамма-оксиду алюмінію з діаметром пор 6-13 нм подрібнюють до розміру частинок 15-45 нм, а масове співвідношення між ними підтримують в межах від 0,7:1 до 1,4:1.

Позитивний ефект, що спостерігається в запропонованому способі, можна пояснити наступними особливостями використаних реагентів.

По-перше, для створення адсорбенту використовуються частинки матеріалу з середнім розміром 80 та 20 нм, що забезпечує та рівномірний розподіл частинок цеоліту та оксиду алюмінію в кінцевому матеріалі.

По-друге, при середньому діаметрі пор близько 20 та 10 нм, такі частинки забезпечують найбільшу питому адсорбційну ємність відносно молекул оксиду вуглецю.

По-третє, співвідношення розміру частинок з розміром пор забезпечує максимальну питому адсорбційну ємність з урахуванням зовнішньої поверхні частинок.

По-четверте, одночасне використання цеоліту та оксиду алюмінію дозволяє поєднати високу адсорбційну ємність цеоліту з селективністю щодо оксиду вуглецю, та стабільністю, механічними властивостями оксиду алюмінію.

По-п'яте, одночасне використання цих двох матеріалів дозволяє відмовитись від легуючих добавок у вигляді сполук перехідних металів, що робить такий адсорбент більш екологічно безпечним.

По-шосте, використання цих компонентів робить адсорбент більш стійким до отруєння іншими газами та більш простим у регенерації.

З проведених нами досліджень встановлено, що найбільша адсорбційна ємність цеоліту забезпечується при середньому розмірі пор 20 нм. Якщо пори менші ніж 15 нм, то значно зменшується швидкість дифузії газу у внутрішній простір частинок, а при більшому ніж 25 нм розмірі пор зменшується адсорбційна ємність матеріалу.

Саме з цього випливає оптимальний розмір частинок, який повинен становити приблизно 3-5 діаметрів пори. Це забезпечує максимальну адсорбційну ємність матеріалу за рахунок однакової доступності поверхні частинки цеоліту як зовнішньої, так і внутрішньої, а також максимальну швидкість дифузії частинок газу до всієї поверхні матеріалу. Тому розмір частинок цеоліту повинен бути від 60 до 100 нм. Відхилення від цих розмірів буде призводити до зниження швидкості адсорбції оксиду вуглецю.

Аналогічним чином, з наших експериментальних даних випливає, що оптимальним розміром пор гамма-оксиду алюмінію є значення від 6 до 13 нм. Менші значення призводять до зменшення питомої кількості активних центрів, а більші до зменшення питомої поверхні, що призводить до зменшення загальної адсорбційної ємності матеріалу. Встановлено, що оптимальний розмір частинок оксиду алюмінію повинен становити 15-45 нм, що забезпечує максимальну адсорбційну ємність матеріалу. При меншому розмірі матеріалу зменшується питома кількість активних центрів у частинці оксиду, при більших розмірах - значно знижується швидкість дифузії до внутрішніх пор частинки, що також призводить до зниження ефективності роботи адсорбенту.

Експериментальні дослідження показали, що адсорбційна ємність визначається співвідношенням між запропонованими компонентами. Більша кількість цеоліту призводить до більшої загальної адсорбційної ємності, а більша кількість оксиду алюмінію призводить до більш сильної адсорбції оксиду вуглецю і тому зменшує мінімальну рівноважну концентрацію оксиду вуглецю у газі.

При зменшенні співвідношення цеоліт: оксид алюмінію менше ніж 0,7:1 рівноважний ступінь оксиду вуглецю у суміші знижується до 1 мг/л, але при цьому адсорбційна ємність знижується майже вдвічі. І навпаки при збільшенні співвідношення цеоліт: оксид алюмінію більше ніж 1,4:1 адсорбційна ємність збільшується майже вдвічі, але при цьому збільшується і рівноважний ступінь оксиду вуглецю у суміші до 15 мг/л. Тому оптимальні значення цього параметру є (0,7-1,4):1.

Таким чином, запропонований спосіб приготування адсорбенту уловлювання оксиду вуглецю здійснюють наступним чином:

Цеоліт з розміром пор від 15-25 нм подрібнюють до розміру частинок від 60 до 100 нм. Гамма-алюмінію оксид з розміром пор від 6-13 нм подрібнюють до розміру частинок від 15 до 45 нм. Подрібнені порошки змішують у пропорціях від 0,7:1 до 1,4:1. Отриману суміш використовують для приготування адсорбенту.

Приклад 1.

Цеоліт з розміром пор 15 нм подрібнюють до розміру частинок 60 нм. Гамма-алюмінію оксид

з розміром пор від 13 нм подрібнюють до розміру частинок 45 нм. Подрібнені порошки змішують у пропорціях 1:1. Отриману суміш використовують для приготування адсорбенту. Рівноважна концентрація оксиду вуглецю становить 6 мг/л при адсорбційній ємності 220 мг/г і часу адсорбції 210 сек.

5 Приклад 2.

Цеоліт з розміром пор 25 нм подрібнюють до розміру частинок 100 нм. Гамма-алюмінію оксид з розміром пор 6 нм подрібнюють до розміру частинок 15 нм. Подрібнені порошки змішують у пропорціях 0,7:1. Отриману суміш використовують для приготування адсорбенту. Рівноважна концентрація оксиду вуглецю становить 1 мг/л при адсорбційній ємності 120 мг/г і часу адсорбції 310 сек.

10

Приклад 3.

Цеоліт з розміром пор 20 нм подрібнюють до розміру частинок 80 нм. Гамма-алюмінію оксид з розміром пор 9 нм подрібнюють до розміру частинок 20 нм. Подрібнені порошки змішують у пропорціях 1:1.4. Отриману суміш використовують для приготування адсорбенту. Рівноважна концентрація оксиду вуглецю становить 4 мг/л при адсорбційній ємності 220 мг/г і часу адсорбції 290 сек.

15

Джерела інформації:

1. Патент US 20100291661 (A1) від 18.11.2010.

2. Патент US 20170001175 (A1) від 5.01.2017.

20

3. Патент US 20070098615 (A1) від 3.05.2007.

4. Патент US 20100223952 (A1) від 9.09.2010.

5. Haque E., Jun J.W., Talapaneni S.N., Vinu A., Jhung S.H., J. Mater. Chem. 20, 10801-10803 (2010).

25

6. Martens S. et al. (2014). Periodic Mesoporous Organosilicas as Adsorbents of Toxic Trace Gases out of the Ambient Air. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 640 (3-4), pp. 632-640.

7. Lehman S.E. et al. (2014). Zeolite and mesoporous silica nanomaterials: greener syntheses, environmental applications and biological toxicity. Environ. Sci.: Nano, 1, pp. 200-213.

30

8. Thote J.A. et al. (2012). N-doped mesoporous alumina for adsorption of carbon dioxide. Journal of Environmental Sciences, 24 (11), pp. 1979-1984.

9. Bastos-Neto M. et al. (2011). Dynamic bed measurements of CO adsorption on microporous adsorbents at high pressures for hydrogen purification processes. Separation and purification technology, 77 (2), pp. 251-260.

35

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виготовлення адсорбенту монооксиду вуглецю змішуванням порошоків цеоліту та гамма-оксиду алюмінію, який **відрізняється** тим, що порошок цеоліту з діаметром пор 15-25 нм подрібнюють до розміру частинок 60-100 нм, порошок гамма-оксиду алюмінію з діаметром пор 6-13 нм подрібнюють до розміру частинок 15-45 нм, а масове співвідношення між ними підтримують в межах від 0,7:1 до 1,4:1.

40

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601