



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005108450/15, 28.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2005

(45) Опубликовано: 27.11.2006 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2142326 C1, 03.11.1997. RU 2169606
C1, 27.06.2001. SU 328696 A, 15.06.1987. RU
2139137 C1, 25.08.1995. RU 2199375 C1,
27.07.2003. SU 1097358 A, 23.07.1982. SU
968749 A, 23.01.1982. SU 939404 A,
30.06.1982. US 4262149 A, 14.04.1981.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Гордеева Лариса Геннадьевна (RU),
Токарев Михаил Михайлович (RU),
Аристов Юрий Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ПАРОВ МЕТАНОЛА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сорбционной технике и может быть использовано для разделения газовых смесей, содержащих метанол. Описан способ удаления паров метанола из газовых смесей, содержащих воздух, органические и неорганические газы, включающий сорбцию паров метанола из предварительно осушенной газовой

смеси с использованием в качестве адсорбента пористой матрицы, выбранной из ряда: силикагель, оксид алюминия или вермикулит, пористые угли, поры которой содержат галогенид или нитрат металлов из ряда: кальций, магний, литий, никель или кобальт в количестве не менее 10 мас.%. Технический результат - увеличение количества поглощенного метанола.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 288 026** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B01D 53/72 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005108450/15, 28.03.2005**

(24) Effective date for property rights: **28.03.2005**

(45) Date of publication: **27.11.2006 Bull. 33**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Gordeeva Larisa Gennad'evna (RU),
Tokarev Mikhail Mikhailovich (RU),
Aristov Jurij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **METHOD OF REMOVING METHANOL VAPORS FROM GAS MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: gas treatment techniques.

SUBSTANCE: invention relates to sorption engineering and can be used for separation gas mixtures containing methanol, in particular removing methanol from gas mixtures containing air, organic and inorganic gases. Method comprises sorption of methanol vapors from preliminarily dried gas mixture using, as

adsorbent, porous matrix selected from following series: silica gel, alumina or vermiculite, and porous coals, whose pores contain halide or nitrate of metals selected from series: calcium, magnesium, lithium, nickel, and cobalt in amount not less than 10%.

EFFECT: increased amount of adsorbed methanol.
19 ex

RU 2 288 026 C1

RU 2 288 026 C1

Изобретение относится к сорбционной технике, а именно к способам удаления паров метанола из газовых смесей, и может быть использовано для разделения газовых смесей, содержащих метанол.

В промышленных процессах синтеза различных органических соединений, в которых метанол используют в качестве реагента, необходима очистка продуктов органического синтеза от метанола [Пат. US 4740631, С 07 С 41/06, 26.04.88; 4371718, В 01 D 3/36, 01.02.83; Заявка РФ 2000100646, С 07 С 45/79, 10.09.01], абгазов окисления кумола в технологии получения ацетона и фенола кумольным способом [Заявка РФ 2000100646, С 07 С 45/79, 10.09.01].

Для этих целей используют твердые пористые адсорбенты с развитой поверхностью, такие как цеолиты, оксид алюминия, силикагель [Пат. US 5449696, С 07 С 27/06, 12.09.95; Пат. US 4371718, В 01 D 3/36, 01.02.83; Пат. РФ 2213055, С 01 В 39/24, 27.09.03; Пат. РФ 2142326, В 01 D 53/04, 10.12.99], активированный уголь с добавлением оксидов меди, щелочных или щелочноземельных металлов [Пат. JP 2003154027, В 01 D 53/02, 27.05.03], катионзамещенные силикагели, цеолиты и алюмосиликаты [Заявка РФ 2000100646, С 07 С 45/79, 10.09.01; Пат. РФ 2142326, В 01 D 53/04, 10.12.99].

Недостатками перечисленных адсорбентов являются низкая сорбционная емкость, высокая температура регенерации и низкая селективность по отношению к метанолу. Эти недостатки обусловлены тем, что процесс адсорбции происходит на поверхности сорбентов, которая обладает невысокой емкостью и низкой селективностью к различным органическим и неорганическим газам.

Эти недостатки пытаются устранить путем использования жидких адсорбентов, например водных растворов солей (формиат калия [Пат. US 5846450, С 09 К 5/04, 08.12.98], смесь бромида и гидроксида лития с различными добавками [Пат. US 5846450, С 09 К 5/04, 08.12.98]), органических жидкостей (тетраэтиленгликоль и диметиловый эфир [Пат. US 4968722, С 07 С 27/06, 06.11.90]). Это позволяет увеличить емкость и селективность адсорбента. Однако применение жидких адсорбентов значительно усложняет технологическую схему процесса, может вызывать коррозию металлических частей установки и приводит к возникновению кинетических ограничений процесса, связанных с необходимостью диффузии паров метанола в слое жидкости.

Наиболее близким к предлагаемому является способ очистки абгазов процесса окисления кумола [Пат. РФ 2142326, В 01 D 53/04, 10.12.99], в котором процесс очистки абгазов от паров метанола проводят с помощью адсорбента - силикагеля или катионзамещенного цеолита типа X или Y при температуре 10-40°C, а десорбцию осуществляют водяным паром.

Недостатком прототипа является относительно низкая сорбционная емкость силикагеля по метанолу (7-10%), что приводит к необходимости частой регенерации адсорбента, повышению себестоимости процесса и низкой эффективности. Этот недостаток обусловлен тем, что метанол адсорбируется только на поверхности силикагеля или других пористых адсорбентов.

Изобретение решает задачу увеличения эффективности процесса удаления паров метанола из газовых смесей.

Задача решается способом удаления паров метанола из газовых смесей, содержащих воздух, органические и неорганические газы, который включает сорбцию паров метанола твердым адсорбентом, при этом сорбцию паров метанола осуществляют из предварительно осушенной газовой смеси с использованием в качестве адсорбента пористой матрицы, выбранной из ряда: силикагель, оксид алюминия или вермикулит, пористые угли, поры которой содержат галогенид или нитрат металлов из ряда: кальций, магний, литий, никель или кобальт в количестве не менее 10 мас.%.
45
50

Поставленная задача решается путем совмещения адсорбции на развитой поверхности матрицы-хозяина и объемного поглощения метанола жидкими сорбентами. Это позволяет совместить достоинства твердых сорбентов (высокую степень очистки газовых смесей от

метанола) и жидких сорбентов (высокую сорбционную емкость и селективность по отношению к метанолу) в единой структуре.

Предлагаемый композитный сорбент состоит из пористой матрицы и помещенного в ее поры активного вещества. В качестве пористой матрицы используют вещество с открытой системой пор, а в качестве активного компонента - вещество, способное поглощать пары метанола.

В качестве пористой матрицы используют неорганические оксиды, пористые глины и пористые угли. Пористая матрица может иметь микропоры, мезопоры и макропоры и используется в виде сферических частиц диаметром 0,5-6 мм, либо цилиндрических частиц («черенков») диаметром 0,5-5 мм и длиной 3-15 мм, либо в виде частиц неправильной формы, либо в виде колец или блоков сотовой структуры, либо в виде слоя, приготовленного с использованием связующего.

В качестве активного вещества используют галогениды и нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов подгруппы железа. Количество активного вещества может составлять не ниже 10 мас.%. Регенерацию композитного сорбента проводят путем нагрева его при температуре не ниже 60°C.

Помещение активного вещества в пористую матрицу позволяет совместить достоинства жидкостных сорбентов, таких как высокая сорбционная емкость и низкая температура десорбции, а также высокая селективность по отношению к метанолу, и твердых пористых сорбентов, таких как высокая степень очистки газовых смесей от метанола, высокая скорость адсорбции/десорбции и высокая технологичность.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Активный оксид алюминия в виде черенков диаметром 2 мм и длиной 7 мм предварительно прогревают при температуре 200°C, затем охлаждают и помещают в его поры водный раствор хлорида лития и вновь прогревают при температуре 200°C. Содержание активного компонента в композитном сорбенте составляет 17 мас.%. Полученный композитный сорбент помещают в адсорбер объемом 1 л, нагревают адсорбер до температуры 30°C и затем подают на вход адсорбера предварительно осушенный воздух, насыщенный парами метанола в барботере до парциального давления 60 мбар. Относительное давление паров метанола составляет $P/P_0=0,3$, где P - парциальное давление паров метанола и P_0 - давление насыщенных паров метанола при температуре сорбции. Расход воздуха составляет 100 л/ч. Процесс адсорбции прекращают после достижения сорбентом постоянного веса. Количество поглощенного метанола составляет 382 г. Сорбционная емкость, определяемая как количество поглощенного метанола к массе сухого сорбента, составляет 44%.

Пример 2. Аналогичен примеру 1, но для приготовления композитного сорбента используют силикагель в виде сфер диаметром 2-4 мм, предварительно прогретый при температуре 150°C. В поры охлажденного силикагеля помещают раствор хлорида лития и прогревают при температуре 200°C. Содержание хлорида лития составляет 24 мас.%. Количество поглощенного сорбентом метанола составляет 493 г. Сорбционная емкость сорбента составляет 64%.

Пример 3. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор хлорида никеля. Содержание активного компонента составляет 44 мас.%. Количество поглощенного метанола - 417 г/г. Сорбционная емкость сорбента составляет 48%.

Пример 4. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор нитрата кальция. Содержание активного компонента составляет 48 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 367 г/г. Сорбционная емкость сорбента - 34%.

Пример 5. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор хлорида магния. Содержание активного компонента составляет 31 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 309 г/г. Сорбционная емкость сорбента - 38%.

Пример 6. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор бромида никеля. Содержание активного компонента составляет 45 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 407 г/г. Сорбционная емкость сорбента - 41%.

Пример 7. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор бромида лития. Содержание активного компонента составляет 35 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 363 г. Сорбционная емкость сорбента - 54%.

5 Пример 8. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор нитрата магния. Содержание активного компонента составляет 39 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 298 г/г. Сорбционная емкость сорбента - 31%.

Пример 9. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор хлорида кобальта. Содержание активного компонента составляет 42 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 301 г/г. Сорбционная емкость сорбента - 33%.

10 Пример 10. Аналогичен примеру 1, но в качестве пористой матрицы используют природную глину вермикулит, в поры которой помещают раствор хлорида магния. Содержание бромида кальция составляет 37 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 229 г. Сорбционная емкость сорбента - 44%.

15 Пример 11. Аналогичен примеру 2, но в барботер, наполненный метанолом, подают поток эквимолярной смеси метана, этана и пропана. Количество поглощенного сорбентом метанола составляет 498 г. Сорбционная емкость составляет 65%.

20 Пример 12. Аналогичен примеру 2, но в барботер, наполненный метанолом, подают поток смеси этана, этилена, ацетилен и диметилового эфира в соотношении 3:3:3:1. Количество поглощенного сорбентом метанола составляет 449 г. Сорбционная емкость составляет 57%.

25 Пример 13. Аналогичен примеру 2, но в барботер, наполненный метанолом, подают поток азота, содержащий оксид углерода в количестве 5 об.%, диоксид углерода (10 об.%), оксиды азота (суммарное содержание 2 об.%). Затем газовую смесь, содержащую метанол, подают в адсорбер. Количество поглощенного сорбентом метанола составляет 458 г. Сорбционная емкость составляет 59%.

Пример 14. Аналогичен примеру 2, но в барботер, наполненный метанолом, подают поток азота, содержащий диоксид серы и хлор в количестве по 1 об.%. Затем газовую смесь, содержащую метанол, подают в адсорбер. Количество поглощенного сорбентом метанола составляет 487 г. Сорбционная емкость составляет 63%.

30 Пример 15. Сравнительный. Аналогично примеру 1, но в адсорбер загружают силикагель марки КСМ. Количество поглощенного метанола составляет 148 г. Сорбционная емкость - 17%.

35 Пример 16. Сравнительный. Аналогично примеру 1, но в адсорбер загружают активированный уголь. Количество поглощенного метанола составляет 121 г. Сорбционная емкость - 19%.

Пример 17. Аналогичен примеру 1, но в качестве пористой матрицы используют пористый углеродный материал Сибунит, в поры которого помещают раствор бромида магния. Содержание бромида магния составляет 17 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 198 г. Сорбционная емкость сорбента - 27%.

40 Пример 18. Аналогичен примеру 2, но в поры силикагеля помещают раствор хлорида кальция. Содержание активного компонента составляет 13 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 238 г. Сорбционная емкость сорбента - 39%.

45 Пример 19. Аналогичен примеру 1, но в качестве пористой матрицы используют пористый углеродный материал Сибунит, в поры которого помещают раствор хлорида лития. Содержание хлорида лития составляет 10 мас.%. Количество поглощенного метанола составляет 293 г. Сорбционная емкость сорбента - 42%.

50 Как следует из примеров, предлагаемые композитные сорбенты метанола обладают более высокой сорбционной емкостью к парам метанола (до 0,65 г/г), чем стандартные сорбенты метанола. Приведенные примеры демонстрируют преимущества предлагаемых композитных сорбентов по сравнению с традиционными и показывают возможность использования их для разделения газовых смесей, содержащих метанол.

Формула изобретения

Способ удаления паров метанола из газовых смесей, содержащих воздух, органические и неорганические газы, включающий сорбцию паров метанола твердым адсорбентом, отличающийся тем, что сорбцию паров метанола осуществляют из предварительно осушенной газовой смеси с использованием в качестве адсорбента пористой матрицы, выбранной из ряда: силикагель, оксид алюминия или вермикулит, пористые угли, поры которой содержат галогенид или нитрат металлов из ряда: кальций, магний, литий, никель или кобальт в количестве не менее 10 мас.%.
5

10

15

20

25

30

35

40

45

50