



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 133 147** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 01 J 20/10, C 01 B 33/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97120422/25, 09.12.1997
(46) Дата публикации: 20.07.1999
(56) Ссылки: 1. SU 715459 A, 15.02.90. 2. SU 715460 A, 15.02.80. 3. SU 698922 A, 25.11.79. 4. SU 1261704 A1, 07.10.86.
(98) Адрес для переписки:
630090, Новосибирск, пр.Лаврентьева, д.5,
Институт катализа, патентный отдел

(71) Заявитель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
(RU),
Институт инженерной химии Польской
академии наук (PL)
(72) Изобретатель: Яржебский Анджей (PL),
Лаковский Анджей (PL), Малиновский Януш
(PL), Мровец-Белон Улита (PL), Токарев
М.М.(RU), Гордеева Л.Г.(RU), Аристов Ю.И.(RU)
(73) Патентообладатель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
(RU),
Институт инженерной химии Польской
академии наук (PL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ПАРОВ ВОДЫ

(57) Реферат:
Изобретение относится к способам получения сорбентов паров воды, которые находят применение преимущественно в тепловых машинах, таких как тепловые насосы и холодильные машины. Способ получения сорбента воды, заключается в том, что спиртовой раствор кремниевого предшественника, в качестве которого используют тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан с концентрацией 10 - 60 об. %, подвергают каталитической реакции гидролиза и конденсации с водным раствором

галогенидов щелочных и/или щелочноземельных металлов с концентрацией 30 - 40 мас. % при 293 - 323 К, а полученный гель сушат до содержания жидкой фазы менее 5 мас.%. В качестве катализатора используют соли фтористоводородной кислоты, гидроокиси, неорганические кислоты. Полученный сорбент обладает высокой емкостью характеризуется равномерным распределением в структуре вещества с гигроскопическими свойствами. 4 з.п.ф-лы.

RU 2 133 147 C1

RU 2 133 147 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 133 147** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 20/10, C 01 B 33/12**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97120422/25, 09.12.1997

(46) Date of publication: 20.07.1999

(98) Mail address:
630090, Novosibirsk, pr.Lavrent'eva, d.5,
Institut kataliza, patentnyj otdel

(71) Applicant:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN (RU),
Institut inzhenernoj khimii Pol'skoj
akademii nauk (PL)

(72) Inventor: Jarzhebskij Andzhej (PL),
Lakovskij Andzhej (PL), Malinovskij Janush
(PL), Mrovets-Belon Ulita (PL), Tokarev
M.M.(RU), Gordeeva L.G.(RU), Aristov Ju.I.(RU)

(73) Proprietor:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN (RU),
Institut inzhenernoj khimii Pol'skoj
akademii nauk (PL)

(54) **METHOD OF PREPARING WATER VAPOR SORBENT**

(57) Abstract:

FIELD: heat engines such as heat pumps and refrigerating machines. SUBSTANCE: method comprises subjecting alcoholic of silicon precursor which is tetramethoxysilane or tetraethoxysilane having concentration from 10 to 60 vol. % to catalytic reaction of hydrolysis and condensation with aqueous solution of alkali and/or alkaline-earth metal halides having

concentration from 30 to 40 wt % at temperature from 293 to 323 K and drying the resulting gel to attain liquid phase content of less than 5 wt %. Catalyst includes hydrofluoric acid salts, hydroxides, and inorganic acids. The resulting sorbent has high capacity and uniform distribution in substance structure having hygroscopic properties. EFFECT: more efficient preparation method. 5 cl, 6 ex

RU 2 133 147 C1

RU 2 133 147 C1

Изобретение относится к способам получения сорбентов паров воды, которые находят применение преимущественно в тепловых машинах, таких как тепловые насосы и холодильные машины.

Известно, что в качестве сорбентов воды используют цеолиты и силикагели, а также некоторые соли, такие как хлорид кальция, бромид лития, хлорид магния.

Одним из важнейших параметров, характеризующих способность сорбировать пары воды, является сорбционная емкость материала. Она достигает значений 0,4 кг H₂O на 1 кг сорбента в случае цеолита и 0,5 кг H₂O на 1 кг сорбента в случае силикагеля. /D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption processes; 1984, Wiley, New York/.

Известен двухкомпонентный сорбент, состоящий из силикагеля, используемого в качестве носителя, на который нанесено активное вещество, такое как хлорид кальция. Процесс нанесения основан на импрегнировании, то есть пропитке носителя раствором активного вещества с его последующей сушкой. В результате такого процесса получены новые материалы со структурой, отличающейся от структуры исходного силикагеля. Такие сорбенты имеют сорбционную емкость, достигающую 0,8 кг H₂O на 1 кг сорбента. /Yu. I. Aristow et al., New Materials for Temperature Heat Storage: Synthesis, Properties, Applications; 1st Trabzon Int. Energy & Environment Symposium, Trabzon, Turkey 1996/.

Несмотря на то, что сорбционная емкость новых сорбентов значительно выше сорбционной емкости исходного силикагеля, процесс импрегнирования не обеспечивает равномерного распределения активного компонента и закрывает доступ к части пор носителя.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения легированной двуокиси кремния, в котором раствор кремниевого предшественника кремнезема подвергают каталитической реакции гидролиза и конденсации в присутствии раствора соли легирующего металла с последующей сушкой. Такой способ получения обеспечивает равномерное распределение металла в полученном веществе, о чем свидетельствует отсутствие в нем связей Me-O-Me /SU, 715460, С 01 В 33/12, 1980/.

Изобретение решает задачу разработки способа получения сорбента с высокой сорбционной емкостью, структура которого характеризуется равномерным распределением активного компонента и открытой системой пор.

Указанная задача решается следующим способом:

спиртовой раствор кремниевого предшественника кремнезема, в качестве которого используют тетраэтоксисилан или тетраэтоксисилан, с концентрацией 10 - 60 об.%, подвергают каталитической реакции гидролиза и конденсации с водным раствором галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, с концентрацией 30 - 40 мас.%, обеспечивающей их содержание в конечном продукте 15 - 55 мас.%, а сушку геля ведут до содержания жидкой фазы менее 5 мас.%.
Реакцию конденсации и гидролиза

проводят при температуре 293 - 323 К. В качестве катализатора используют фториды, преимущественно, натрия, калия и аммония, гидроокиси, преимущественно, аммония, неорганические кислоты, преимущественно, азотную, соляную, серную, фтористоводородную.

При этом получают двухкомпонентный селективный сорбент паров воды, состоящий из кремнезема и активного вещества с сильно гигроскопичными свойствами, равномерно распределенного в интервале концентрации от 15 до 55 мас.%. Сорбционную емкость образцов определяют весовым методом.

Отличием предлагаемого способа является использование в качестве соли легирующего металла галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к обеспечению высокой сорбционной способности полученного вещества по воде. В результате одноэтапного синтеза гомогенного двухкомпонентного материала, содержащего галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, после его высушивания получается двухкомпонентный селективный сорбент воды, с сорбционной емкостью достигающей 1,4 кг H₂O на 1 кг сорбента.

Сущность изобретения иллюстрируется представленными примерами.

Пример 1. В термостатируемый сосуд приливают 25,6 мл безводного этанола, 10,9 мл тетраэтоксисилана, 0,8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 323 К с 2,6 мл водного раствора хлорида кальция с концентрацией 35 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора соляной кислоты в количестве 0,2 мл, а также 2 молярного водного раствора аммиака в количестве 0,2 мл, используемых в качестве катализаторов.

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается от состава входящего газа.

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и хлорида кальция, в качестве активного вещества, в количестве 30 мас.%, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа, составляет 2 мас.%. Сорбционная емкость образца при относительной влажности 0,85 и температуре 298 К составляет 1,15 кг H₂O на 1 кг сорбента.

Пример 2. В термостатируемый сосуд приливают 25,6 мл безводного этанола, 10,9 мл тетраэтоксисилана, 0,8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 323 К с 3,4 мл водного раствора бромида лития с концентрацией 35 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора соляной кислоты в количестве 0,2 мл, а также 2 молярного водного раствора аммиака в количестве 0,2 мл, в качестве катализаторов.

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается от состава входящего газа.

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и бромида лития, в качестве

активного вещества, в количестве 30 мас. %, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа составляет 3 мас.%. Сорбционная емкость образца при относительной влажности 0,85 и температуре 298 К составляет 1.3 кг H₂O на 1 кг сорбента.

Пример 3. В термостатируемый сосуд приливают 25.6 мл безводного этанола, 10.9 мл тетраэтоксисилана, 0.8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 293 К с 7.4 мл раствора хлорида кальция с концентрацией 35 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора соляной кислоты в количестве 0.2 мл, а также 2 молярного водного раствора аммиака в количестве 0.2 мл, используемых в качестве катализаторов.

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается от состава входящего газа.

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и хлорида кальция, в качестве активного вещества, в количестве 55 мас. %, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа, составляет 2 мас.%. Сорбционная емкость образца при относительной влажности 0,75 и температуре 298 К составляет 1.1 кг H₂O на 1 кг сорбента.

Пример 4. В термостатируемый сосуд приливают 25.6 мл безводного этанола, 10.9 мл тетраэтоксисилана, 0.8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 323 К с 2.6 мл водного раствора хлорида кальция с концентрацией 35 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора фторида натрия в количестве 0.2 мл, используемого в качестве катализатора.

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается от состава входящего газа.

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и хлорида кальция, в качестве активного вещества, в количестве 30 мас. %, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа, составляет 2 мас.%. Сорбционная емкость образца при относительной влажности 0,85 и температуре 298 К составляет 1.1 кг H₂O на 1 кг сорбента.

Пример 5. В термостатируемый сосуд приливают 25.6 мл безводного этанола, 10.9 мл тетраэтоксисилана, 0.8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 323 К с 2.9 мл водного раствора хлорида магния с концентрацией 30 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора соляной кислоты в количестве 0.2 мл, а также 2 молярного водного раствора аммиака в количестве 0.2 мл, используемых в качестве катализаторов.

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается

от состава входящего газа.

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и хлорида кальция, в качестве активного вещества, в количестве 30 мас. %, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа, составляет 2 мас.%.
5

Пример 6. В термостатируемый сосуд приливают 25.6 мл безводного этанола, 10.9 мл тетраэтоксисилана, 0.8 мл дистиллированной воды и подвергают реакции гидролиза и конденсации при температуре 323 К с 1.1 мл водного раствора хлорида кальция с концентрацией 35 мас.% в присутствии 2 молярного водного раствора соляной кислоты в количестве 0.2 мл, а также 2 молярного водного раствора аммиака в количестве 0.2 мл, используемых в качестве катализаторов.
10

Полученный гель сушат в потоке воздуха. Процесс заканчивают, когда состав выходящего газа, по данным хроматографического анализа, не отличается от состава входящего газа.
15

Полученный сорбент является двухкомпонентным материалом, состоящим из кремнезема и хлорида кальция, в качестве активного вещества, в количестве 15 мас. %, равномерно распределенного в кремнеземе, содержание жидкой фазы, по данным термогравиметрического анализа, составляет 2 мас.%.
20

Исследование структуры полученного сорбента методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии, показали, что селективные сорбенты воды согласно изобретению характеризуются открытой системой пор и равномерным распределением активного вещества.
25

Таким образом, предлагаемый способ обеспечивает получение двухкомпонентного селективного сорбента паров воды, который обладает высокой сорбционной емкостью и может найти широкое применение в промышленности.
30

Формула изобретения:

1. Способ получения сорбента паров воды путем каталитической реакции гидролиза и конденсации водных растворов кремниевое предшественника кремнезема в присутствии соли легирующего металла с последующей сушкой полученного геля, отличающийся тем, что в качестве соли легирующего металла используют галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, взятых в количестве, обеспечивающем их содержание в конечном продукте 15 - 55 мас.%, а сушку геля ведут до содержания жидкой фазы менее 5 мас.%.
35

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве кремневого предшественника используют тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан с концентрацией 10 - 60 об.%.
40

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют раствор галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов с концентрацией 30 - 40 мас.%.
45

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию гидролиза и конденсации проводят при 293 - 323 К.
50

5. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем,
55

что в качестве катализаторов используют фториды натрия, калия или аммония, или гидроокись аммония, или неорганические

кислоты - азотную, соляную, серную, фтористоводородную.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2 1 3 3 1 4 7 C 1

RU 2 1 3 3 1 4 7 C 1