Шаронов Василий Евгеньевич. Регенерируемые поглотители диоксида углерода на основе оксида кальция и карбонатов щелочных металлов : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15 : Новосибирск, 2004 145 c. РГБ ОД, 61:04-2/729

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ . .

Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукописи

Шаронов Василий Евгеньевич

РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ

ОКСИДА КАЛЬЦИЯ И КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.15 - Катализ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

' Научные руководители

доктор химических наук Аристов Юрий Иванович

кандидат химических наук Окунев Алексей Григорьевич

Новосибирск - 2004

Стр

ВВЕДЕНИЕ 5

Список принятых в тексте обозначений 8

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1.1. Основные методы удаления СОг 10

1.1.1. Абсорбционные методы удаления СОг 10

1.1.2. Адсорбционные методы удаления СОг 12

1.2. Промышленно используемые адсорбенты 16

1.2.1. Цеолиты 16

1.2.2. Пористые угли 20

1.2.3. Нерегенерируемые химические поглотители 21

1.2.4. Регенерируемые химические поглотители 22

1.2.5. Высокотемпературные регенерируемые поглотители 27

' 1.3. Практически важные процессы удаления СОг 31

1.3.1. Концентрирование СОг Для его дальнейшего использования 31

1.3.2. Получение водорода, свободного от СОг 32

1.3.3. Удаление СОг в системах жизнеобеспечения 33

1.3.4. Удаление СОг из воздуха в системах криогенного разделения 34

1.3.5. Приготовление защитных атмосфер 34

1.4. Разрабатываемые в настоящее время промышленные процессы 35

1.4.1. Концентрирование СОг с целью уменьшения выброса парниковых газов 35

1.4.2. Получение чистого водорода и воздуха для питания щелочных топливных 36 элементов

1.4.3. Сдвиг равновесия в реакции паровой конверсии 36

Заключение 39

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 41

' 2.1. Синтез и исследование поглотителей «карбонат калия в пористой матрице» 41

2.1.1. Использованные вещества 41

2.1.2. Приготовление образцов 42

2.1.3. Модифицирование поверхности у-оксида алюминия 42

2.1.4. Определение динамической емкости 42

2.1.5. Изучение кинетики сорбции 45

2.1.6. Регенерация образцов 45

2.2. Синтез и исследование поглотителей «оксид кальция, промотированный 47

карбонатами щелочных металлов»

2.2.1. Использованные вещества 47

2.2.2. Приготовление образцов 47

2.2.3. Определение динамической емкости 48

2.2.4. Изучение термодинамики разложения промотированного карбоната кальция 48

2.3. Физические методы исследования 48

2.3.1. Рентгенофазовый анализ 48

2.3.2. ИК-спектроскопия in situ 49

2.3.3. Дифференцирующее растворение 49

2.3.4. Исследование удельной поверхности и объема пор 49

2.3.5. Адсорбционно-калориметрические измерения 50

2.4. Моделирование выходных кривых проскока 50

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА 52

«КАРБОНАТ КАЛИЯ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ»

3.1. Динамика поглощения диоксида углерода в проточном адсорбере 52

3.1.1. Влияние природы матрицы 52

3.1.2. Определение динамической емкости поглотителей 56

3.2. Влияние условий приготовления поглотителей «карбонат калия в оксиде 58

алюминия» на их динамическую емкость

3.2.1. Влияние содержания карбоната калия 5 8

3.2.2. Влияние температуры прокаливания и содержания воды в сорбенте 59

3.3. Механизм поглощения диоксида углерода 65

3.3.1. Тепловой эффект поглощения СС>2 и Н2О карбонатом калия в порах оксида 65 алюминия

3.3.2. Фазовые изменения сорбента в процессе поглощения СОг 69

, 3.3.3. Механизм поглощения СОг по данным ИК- спектроскопии 73

3.4. Регенерация поглотителей «карбонат калия в оксиде алюминия» 78

3.4.1. Регенерация поглотителя паром 78

3.4.2. Модифицирование поверхности у-оксида алюминия 83

3.4.3. Безнагревная регенерация поглотителей 85

3.5. Изучение кинетики сорбции С02 87

3.5.1. Зависимость емкости от концентрации С02 87

3.5.2. Определение порядка по диоксиду углерода 92

3-5.3. Определение констант скорости сорбции 94

3.5.4. Влияние влажности газа 96

3.5.5. Исследование кинетики сорбции С02 методом «слоя нулев ой длины» 98

3.5.6. Моделирование выходных кривых проточного адсорбера с неподвижным 100 слоем

3.6. Анализ возможных приложений поглотителей «карбонат калия в оксиде 103

алюминия»

3.6.1. Сравнение с традиционными адсорбентами (цеолиты) 103

3.6.2. Удаление С02 из воздуха 106

3.6.3. Выделение и концентрирование С02 106

Заключение 109

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА 110

«ОКСИД КАЛЬЦИЯ, ПРОМОТИРОВАННЫЙ КАРБОНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ»

4.1. Влияние промотирующих добавок на термодинамику разложения карбоната 110 кальция

4.2. Влияние промотирующих добавок на кинетику и стабильность поглотителей 113 на основе оксида кальция

4.3. Влияние расплава карбонатов щелочных металлов на динамическую емкость 119 поглотителя на основе оксида кальция

4.4. Г ранулирование поглотителя 126

4.5. Сдвиг равновесия в реакции паровой конверсии метана 127

4.5.1 Совместная загрузка сорбента и катализатора 127

4.5.1 Раздельная загрузка сорбента и катализатора 129

Заключение 132

ВЫВОДЫ 133

Благодарности 135

ЛИТЕРАТУРА 136

выводы

r< 1. Синтезированы регенерируемые поглотители диоксида углерода «карбонат калия в у-

оксиде алюминия» для температурного диапазона Т = 20 - 120°С и «оксид кальция,

промотированный карбонатами натрия и лития» для Т = 500 - 800°С. Изучено влияние

состава, условий приготовления и регенерации поглотителей на их сорбционные свойства.

Показано, что низкотемпературный сорбент превосходит по емкости промышленные

цеолиты NaX и СаА при сорбции СО2 из влажных газов, а высокотемпературный обладает

более высокой стационарной емкостью по сравнению с чистым оксидом кальция.

. **\***

1. Методами РФА и ИК-спектроскопии in situ установлено, что сорбция СОг из влажных газов композитным поглотителем «карбонат калия в у-оксиде алюминия» происходит преимущественно в результате химической реакции перехода карбоната калия в гидрокарбонат через промежуточные соединения КгСОзхНзСУхНСОз- и К(НзО+)СОз2-. Показано, что в ходе реакции калориметрическая теплота сорбции СОг в присутствии

* паров воды уменьшается с 220 кДж/моль до теплоты сорбции массивной солью —140

кДж/моль. Установлен первый порядок реакции по диоксиду углерода и определена • \* эффективная константа скорости сорбции при Т = 25°С.

1. Показано, что максимальная динамическая емкость этого поглотителя достигается при содержании соли 28 - 40 масс. % и количестве воды, соответствующем кристаллогидрату К2СО3ХІ.5Н2О. Емкость снижается при повторении циклов «сорбция — регенерация» от 60 — 70 мг/г (70 - 90% от максимально возможной) до стационарного значения 25 — 30 мг/г вследствие образования неактивной метастабильной фазы КА1(С0з)2х1.5Н20. Разработан способ обработки у-оксида алюминия водным раствором щелочи, препятствующий образованию этой фазы и позволяющий получать поглотитель со стационарной динамической емкостью свыше 40 мг/г.
2. Промотирование оксида кальция карбонатами щелочных металлов позволяет повысить стабильность его сорбционных свойств. Показано, что динамическая емкость таких поглотителей после нескольких десятков циклов не зависит от процедуры синтеза и

* определяется их составом и температурой процесса. Максимальное значение емкости 200 мг/г достигается при температуре 650 - 750°С, использовании в качестве промотора эвтектической смеси карбонатов лития и натрия и содержании СаО 70 — 80 масс.%. Предложен механизм промотирующего действия расплава карбонатов, заключающийся в

растворении образующегося в ходе реакции СаСОз. Разработана методика гранулирования промотированного карбонатами натрия и лития оксида кальция с помощью введения в состав дополнительных компонентов-загустителей.

5. Проведен анализ возможных практических приложений синтезированных материалов. Экспериментально продемонстрирована возможность использования поглотителя «карбонат калия в у-оксиде алюминия» для выделения и концентрирования СОг из воздуха и дымовых газов при температуре до 120°С. Показана эффективность использования поглотителя «оксид кальция, промотированный карбонатами натрия и лития» для селективного удаления СО2 при температуре 500 - 800°С и сдвига равновесия паровой конверсии метана и монооксида углерода