



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015120398/05, 28.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.05.2015

(45) Опубликовано: 27.09.2016 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2381831 C2 20.02.2010. RU 2484891 C1 20.06.2013. US 7326280 B2 05.02.2008. US 7850766 B1 14.12.2010.

Адрес для переписки:

392000, г. Тамбов, Моршанское ш., 19, ОАО
"Корпорация "Росхимзащита"

(72) Автор(ы):

Суворова Юлия Александровна (RU),
Путин Сергей Борисович (RU),
Ферапонтов Юрий Анатольевич (RU),
Симаненков Эдуард Ильич (RU),
Рязанов Иван Викторович (RU),
Козадаев Игорь Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Корпорация "Росхимзащита" (ОАО
"Корпорация "Росхимзащита") (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения поглотителей диоксида углерода. Осуществляют приготовление водной суспензии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, наносят суспензию на подложку из пористого материала, проводят формование и сушку. При приготовлении водной суспензии вводят водорастворимый полимер при массовом соотношении гидроксидов к полимеру, равном (80-95)/(20-5), и массовом содержании воды в суспензии от 40 до 70%. Нанесение суспензии на

подложку и формование химического поглотителя осуществляют многократной пропиткой подложки суспензией. Сушку осуществляют после каждой пропитки подложки до полного удаления воды. После последней сушки осуществляют обработку полученного материала водой или водным раствором щелочных металлов до влажности 15-25 мас.%. Изобретение позволяет улучшить эксплуатационные характеристики химического поглотителя. 1 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 598 481** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2015120398/05, 28.05.2015**

(24) Effective date for property rights:
28.05.2015

Priority:

(22) Date of filing: **28.05.2015**

(45) Date of publication: **27.09.2016** Bull. № 27

Mail address:

**392000, g. Tambov, Morshanskoe sh., 19, OAO
"Korporatsiya "Roskhimzashchita"**

(72) Inventor(s):

**Suvorova Yuliya Aleksandrovna (RU),
Putin Sergej Borisovich (RU),
Ferafontov YUrij Anatolevich (RU),
Simanenkov Eduard Ilich (RU),
Ryazanov Ivan Viktorovich (RU),
Kozadaev Igor Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Korporatsiya "Roskhimzashchita" (OAO
"Korporatsiya "Roskhimzashchita") (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING CHEMICAL CARBON DIOXIDE ABSORBER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing carbon dioxide absorbers. Method comprises preparation of an aqueous suspension of hydroxides of alkali and/or alkali-earth metals, applying suspension on a substrate made from porous material, moulding and drying. When preparing an aqueous suspension, a water-soluble polymer is added with weight ratio of hydroxides of polymer equal to (80-95)/(20-5), and weight content of water in suspension from 40 to 70 %.

Application of suspension on a substrate and moulding of a chemical absorber is carried out repeated impregnation of substrate with suspension. Drying is performed after each impregnation of substrate until complete removal of water. After last drying obtained material is treated water or aqueous solution of alkali metals to moisture content 15-25 wt%.

EFFECT: invention improves performance of chemical absorber.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl, 3 ex

R U 2 5 9 8 4 8 1 C 1

R U 2 5 9 8 4 8 1 C 1

Изобретение относится к способам получения химических поглотителей диоксида углерода, предназначенных для использования в системах жизнеобеспечения человека.

Известен способ получения химического поглотителя диоксида углерода на основе гидроксида лития для систем жизнеобеспечения человека в виде гибкого ребристого листа (патент США 7326280, МПК В01J 20/04, 2005 г.), в котором процесс получения химического поглотителя состоит из следующих основных стадий:

- смешение порошка гидроксида лития, полиэтилена, смазочного материала (минеральное масло) и плавление в экструдере при температуре 170°C;

- каландрование ребристого листового материала из полученной смеси при пропускании ее между вращающимися валками с канавками;

- охлаждение;

- экстрагирование гексаном для удаления смазочного материала;

- удаление гексана при температуре до 250°C;

- охлаждение;

- гидратация;

- намотка листа поглотителя в рулон для формирования поглотительного картриджа, обрезка по размерам патрона.

Гидратация химического поглотителя проводится либо во время намотки картриджа распылением воды ультразвуковыми головками, которые распределяют мелкодисперсный водный туман по всей ширине рулона, либо до намотки разбрызгиванием воды на ребристую поверхность листа химического поглотителя форсунками.

Однако известный способ получения является весьма энерго- и ресурсоемким. Смешение расплава полимера с порошком неорганического наполнителя требует больших затрат энергии на нагрев и плавление полиэтилена, а также на сдвиговые деформации. В технологии используется ряд вспомогательных веществ (минеральное масло, гексан), не являющихся целевым компонентом поглотителей, на удаление которых затрачивается дополнительная энергия. В результате технология получается достаточно сложной и многостадийной, а себестоимость химического поглотителя - высокой.

Частично эти недостатки устранены в способе изготовления химического поглотителя диоксида углерода (патент РФ 2484891, МПК В01J 20/02, 2013 г.), заключающемся в формировании химического поглотителя в виде волокон при воздействии на дисперсию, состоящую из гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, фторполимера и органического легколетучего растворителя, электростатического поля. Однако в данном способе для растворения волокнообразующего полимера и формирования пористой структуры химического поглотителя используется органический растворитель, с чем связана взрыво-, пожароопасность производства. Кроме того, как следует из описания, органический растворитель не возвращается в производственный цикл, а выбрасывается в атмосферу, что не только экономически невыгодно, но и экологически небезопасно для окружающей среды. В данном способе следует также предусмотреть полное удаление примесей органического растворителя из сформованного химического поглотителя, присутствие которых недопустимо во вдыхаемом воздухе. Также фторполимер является достаточно дорогостоящим компонентом, в связи с чем себестоимость химического поглотителя на основе достаточно недорогих гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов значительно возрастает.

Вышеперечисленные недостатки отсутствуют в способе изготовления химического поглотителя диоксида углерода на основе гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, предназначенного для использования в системах

жизнеобеспечения человека (заявка WO 2009/139664, МПК В01J 20/04, 2013 г.). Способ включает следующие основные стадии:

- приготовление водной суспензии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов;

5 - нанесение суспензии на подложку из пористого материала путем ее размещения между двумя слоями пористого материала;

- формование поглотителя путем прокатки между валками;

- сушка до содержания остаточной влаги в поглотителе 15-22%.

Способ имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что не обеспечивает
10 прочного скрепления пористого материала и гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, из-за чего при эксплуатации данных химических поглотителей под воздействием различных механических нагрузок (например, транспортировка) образуются трещины и пыль, материал склонен к разрушению. Это не только ухудшает основные эксплуатационные характеристики химического
15 поглотителя (сорбционная емкость, кинетика процесса хемосорбции и др.), но и представляет серьезную опасность для пользователя - наличие большого количества щелочных аэрозолей во вдыхаемом воздухе может привести к химическим ожогам дыхательных путей человека.

Задачей настоящего изобретения является улучшение эксплуатационных
20 характеристик химического поглотителя диоксида углерода.

Указанная задача решается тем, что в способе получения химического поглотителя диоксида углерода, включающем приготовление водной суспензии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, нанесение суспензии на подложку из пористого материала, формование химического поглотителя и сушку, водная суспензия
25 дополнительно содержит водорастворимый полимер, нанесение водной суспензии на подложку из пористого материала и формование химического поглотителя осуществляют многократной пропиткой подложки суспензией, сушка осуществляется после каждой пропитки подложки из пористого материала суспензией до полного
удаления воды, после последней сушки осуществляется обработка полученного
30 материала водой или водными растворами щелочных металлов до влажности 15-25% массовых.

В качестве водорастворимого полимера могут быть использованы карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, при этом массовое соотношение гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов/водорастворимый полимер
35 в суспензии целесообразно поддерживать равным (80-95)/(20-5), а массовое содержание воды в суспензии - от 40 до 70%.

В качестве пористого материала могут быть использованы щелочестойкие материалы с поверхностной плотностью не более 50 г/м².

40 В качестве водных растворов щелочных металлов используют 10-20% растворы гидроксидов натрия, калия.

Введение водорастворимого полимера в состав химического поглотителя, нанесение водной суспензии на пористый материал и формование химического поглотителя пропиткой подложки из пористого материала суспензией с последующим полным
удалением воды путем сушки способствует увеличению адгезии частиц гидроксидов
45 щелочных и/или щелочноземельных металлов между собой и подложкой из пористого материала. Сушка до полного удаления воды обеспечивает завершение процесса выделения водорастворимого полимера из суспензии и образование полимерного газопроницаемого каркаса по всей толщине химического поглотителя. Это увеличивает

прочность материала на изгиб, препятствует разрушению поглотителя при формировании картриджей и образованию пыли при эксплуатации химического поглотителя.

5 Последовательные операции пропитки и сушки осуществляют многократно для достижения необходимой поверхностной плотности и толщины химического поглотителя.

Дополнительная обработка химического поглотителя водой или водными растворами щелочных металлов до влажности 15-20% необходима, так как процесс хемосорбции CO_2 протекает только в водной среде.

10 При содержании водорастворимого полимера более 20% наблюдается блокировка частиц гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов и снижение эксплуатационных характеристик химического поглотителя. При содержании водорастворимого полимера менее 5% образцы имеют недостаточную механическую прочность (трескаются, осыпаются).

15 При содержании воды в суспензии менее 40% текучесть суспензии значительно снижается, а вязкость увеличивается до 4 Па·с и более, что затрудняет пропитку пористого материала суспензией. При содержании воды в суспензии более 70% суспензия становится маловязкой и при пропитке поверхностная плотность и толщина химического поглотителя оказывается незначительной, что приводит к необходимости увеличения
20 числа последовательных операций пропитки и сушки, то есть увеличивает энергоемкость и трудоемкость процесса получения химического поглотителя.

При поверхностной плотности подложки из пористого материала более 50 г/м^2 увеличивается массовая доля неактивного к диоксиду углерода инертного материала, что приводит к снижению сорбционной емкости на единицу массы химического поглотителя и увеличению массогабаритных характеристик изделий, в которых
25 планируется применение поглотителя.

Способ позволяет получать химический поглотитель в виде лент произвольной длины толщиной 0,8-1,5 мм и менее, что способствует увеличению сорбционной емкости и кинетики процесса хемосорбции CO_2 за счет увеличения площади активной
30 поверхности химического поглотителя.

Схема способа получения химического поглотителя диоксида углерода показана на фиг. 1, где:

35 1 - смеситель для приготовления водной суспензии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, содержащей водорастворимый полимер;

2 - установка для нанесения суспензии на подложку из пористого материала и формирования химического поглотителя;

3 - сушилка;

40 4 - установка для обработки химического поглотителя водой или водными растворами щелочных металлов.

Способ получения химического поглотителя осуществляют следующим образом. Порошок водорастворимого полимера добавляют в воду и тщательно перемешивают до образования однородного полимерного раствора в смесителе 1. Для интенсификации процесса растворения приготовление полимерного раствора предпочтительно проводить
45 при нагревании.

В полимерный раствор добавляют в необходимом количестве гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов и перемешивают до образования однородной суспензии в смесителе 1 любым известным способом, например с использованием

ультразвукового диспергатора.

Нанесение суспензии на пористый материал и формование химического поглотителя осуществляется пропиткой подложки из пористого материала суспензией в установке 2. Форма и размеры подложки определяются конкретными конструктивными параметрами поглотительных и регенеративных патронов, камер систем жизнеобеспечения и др. Подложка может быть в виде ленты, листа и др.

Пропитка может осуществляться следующими способами: нанесением суспензии на поверхность пористого материала вальцовым методом, кистью, шпателем; погружением пористого материала в резервуар с суспензией; распылением суспензии на поверхность подложки.

Сушка пропитанной суспензией подложки из пористого материала осуществляется в сушилке 3. Сушка может осуществляться инфракрасным, конвективным способом при атмосферном давлении или под вакуумом. Целесообразно применение сушилок туннельного типа.

Высушенный химический поглотитель дополнительно обрабатывается водой или водными растворами щелочных металлов на установке 4, которая может представлять собой распылительную камеру.

Полученный химический поглотитель может быть свернут в рулон для формирования поглотительных картриджей или раскрыт на листы необходимого размера, что определяется конкретными конструктивными параметрами поглотительных и регенеративных патронов, камер систем жизнеобеспечения и др.

Пример 1

Готовят полимерный раствор, для чего 0,4 кг поливинилового спирта тщательно перемешивают с 4,7 дм³ воды, после чего выдерживают на водяной бане в течение 2 ч при температуре полимерного раствора от 90 до 100°C. Готовый полимерный раствор смешивают с порошком гидроксида лития массой 1,6 кг в ультразвуковом диспергаторе, при этом массовое соотношение гидроксид лития/поливиниловый спирт составляет 80/20. Содержание воды в полученной суспензии составляет 70%. Полученную суспензию наносят из форсунок на пористый материал спанбонд поверхностной плотностью 30 г/м² в виде ленты размерами 250×17000 мм. Участок пористого материала с нанесенным слоем суспензии непрерывно подают в вертикальную туннельную сушилку, где расположены два ряда инфракрасных (ИК) излучателей, предварительно разогретых до температуры (120±5)°C со скоростью (180±20) мм/мин. После нанесения и сушки одного слоя суспензии поверхностная плотность материала составляет (145±10) г/м, толщина материала - 0,2 мм. Последовательные операции пропитки и сушки осуществляют четыре раза для достижения поверхностной плотности (490±10) г/м² и толщины химического поглотителя 0,8 мм. Высушенную ленту химического поглотителя обрабатывают водой объемом 0,4 дм³ в распылительной камере. Влажность химического поглотителя после обработки составляет 15%.

Пример 2

Готовят полимерный раствор, для чего 0,1 кг карбоксиметилцеллюлозы тщательно перемешивают с 1,3 дм³ воды, после чего выдерживают на водяной бане в течение 1 ч при температуре полимерного раствора от 50 до 60°C. Готовый полимерный раствор смешивают с порошком гидроксида лития массой 0,8 кг и гидроксида кальция массой 1,1 кг в смесителе лопастного типа, при этом массовое соотношение гидроксид лития и гидроксид кальция/карбоксиметилцеллюлоза составляет 95/5. Содержание воды в полученной суспензии составляет 40%. Полученную суспензию загружают в емкость,

куда погружают нижний валец для нанесения суспензии. Между верхним и нижним вальцами протягивают пористый материал «Airlaid» поверхностной плотностью 50 г/м² в виде ленты размерами 250×14500 мм. При вращении валцов пористый материал непрерывно движется и на него наносится слой суспензии. Участок пористого материала с нанесенным слоем суспензии непрерывно перемещается в горизонтальную туннельную сушилку, куда подается горячий воздух со скоростью 5 м/с температурой (95±5)°С. После нанесения и сушки слоя суспензии поверхностная плотность материала составляет (600±10) г/м², толщина материала - 1,5 мм. Высушенную ленту химического поглотителя обрабатывают 10% раствором гидроксида натрия объемом 0,7 дм³ в распылительной камере. Влажность химического поглотителя после обработки составляет 18%, содержание гидроксида натрия - 2%.

Пример 3

Готовят полимерный раствор, для чего 0,24 кг поливинилового спирта тщательно перемешивают с 3 дм³ воды, после чего выдерживают на водяной бане в течение 2 ч при температуре полимерного раствора от 90 до 100°С. Готовый полимерный раствор смешивают с порошком гидроксида кальция массой 1,76 кг в ультразвуковом диспергаторе, при этом массовое соотношение гидроксид кальция/поливиниловый спирт составляет 88/12. Содержание воды в полученной суспензии составляет 60%. Полученную суспензию загружают в емкость, через которую непрерывно протягивают пористый материал спанбонд поверхностной плотностью 15 г/м² в виде ленты размерами 250×16700 мм. Участок пористого материала с нанесенным слоем суспензии непрерывно подают в горизонтальную туннельную сушилку, где расположены два ряда инфракрасных (ИК) излучателя, предварительно разогретых до температуры (100±5)°С со скоростью (150±20) мм/мин. После нанесения и сушки одного слоя суспензии поверхностная плотность материала составляет (255±10) г/м², толщина материала - 0,5 мм. Последовательные операции пропитки и сушки осуществляют два раза для достижения поверхностной плотности (495±10) г/м² и толщины химического поглотителя 1 мм. Высушенную ленту химического поглотителя обрабатывают 20% раствором гидроксида калия объемом 0,95 дм³ в распылительной камере. Влажность химического поглотителя после обработки составляет 25%, содержание гидроксида калия - 5%.

Сорбционную емкость химического поглотителя по диоксиду углерода исследовали в герметичной камере. Исследования проводили при следующих условиях:

- объем герметичной камеры - (24±2,5) м³;
- масса химического поглотителя в герметичной камере - (1,4±0,1) кг;
- подача диоксида углерода - (29,5±1,5) дм³ /ч;
- начальное содержание СО₂ - (0,80±0,09) %;
- температура в камере - (20±2)°С;
- влажность в камере - (85±5) %;
- время эксперимента - 8 ч.

Прочность химического поглотителя оценивали по устойчивости к воздействию механических нагрузок, имитирующих транспортные. Исследовались образцы, свернутые в рулон. После испытаний взвешивали массу пыли, оставшейся в упаковке с химическим поглотителем.

В аналогичных условиях проведены сравнительные испытания химического поглотителя, специально изготовленного по примеру №1 WO 2009/139664.

Результаты исследований представлены в таблице. На фиг. 2 представлены кинетические кривые поглощения диоксида углерода в герметичной камере.

Таблица

Номер примера	Сорбционная емкость в герметичной камере, $\text{дм}^3/\text{кг}$	Количество пыли при транспортировании, $\text{г}/\text{кг}$	Количество пыли при испытании в герметичной камере, $\text{г}/\text{кг}$
1	254	0	0
2	214	2 – 5	0
3	184	0	0
Химический поглотитель по примеру № 1 WO 2009/139664	150	55 - 65	10 - 20

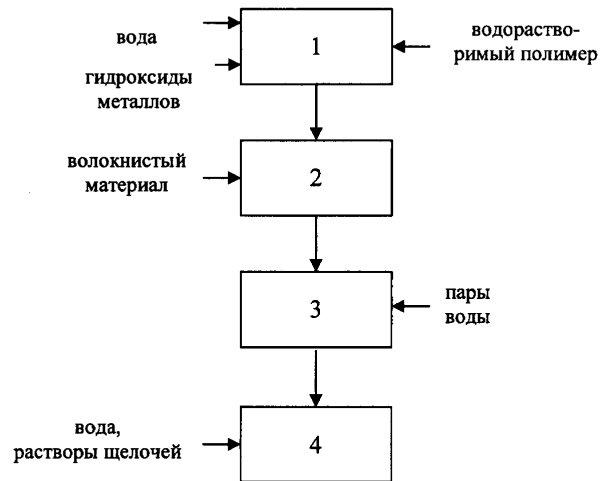
Как видно из представленных данных, изобретение позволяет улучшить такие важные эксплуатационные характеристики химического поглотителя, как механическую прочность, сорбционную емкость на единицу массы, повысить кинетику поглощения CO_2 . Кроме того, использование полученного по изобретению поглотителя диоксида углерода позволяет создать более комфортные условия для человека при эксплуатации поглотителя в системах жизнеобеспечения.

Формула изобретения

1. Способ получения химического поглотителя диоксида углерода, включающий приготовление водной суспензии гидроксидов щелочных и/или щелочноземельных металлов, нанесение суспензии на подложку из пористого материала, формование химического поглотителя и сушку, отличающийся тем, что водная суспензия дополнительно содержит водорастворимый полимер, в качестве которого используют карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт, при массовом соотношении гидроксиды щелочных и/или щелочноземельных металлов/водорастворимый полимер, равном (80-95)/(20-5), и массовом содержании воды в суспензии от 40 до 70%, нанесение водной суспензии на подложку из пористого материала, в качестве которого используют щелочестойкие материалы с поверхностной плотностью не более $50 \text{ г}/\text{м}^2$, и формование химического поглотителя осуществляют многократной пропиткой подложки из пористого материала суспензией, сушку осуществляют после каждой пропитки подложки из пористого материала суспензией до полного удаления воды, после последней сушки осуществляют обработку полученного материала водой или водными растворами щелочных металлов до влажности 15-25 мас.%. .

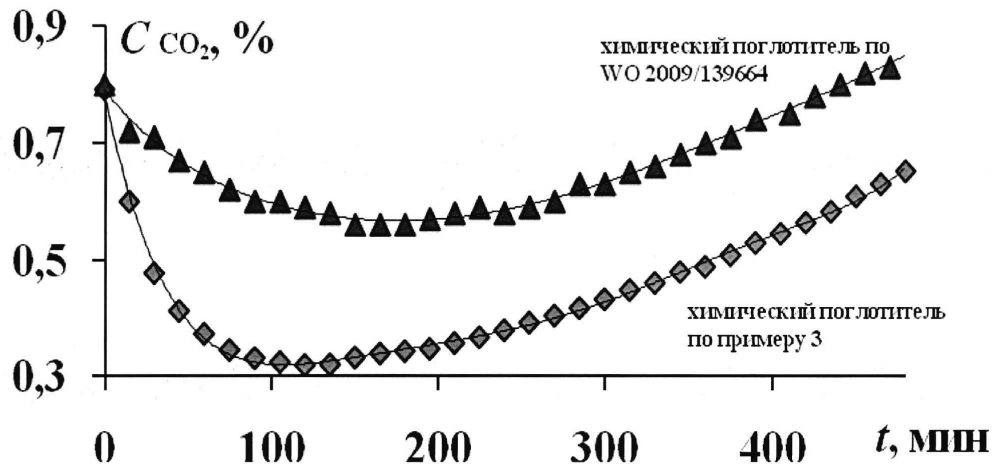
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве водных растворов щелочных металлов используют 10-20% растворы гидроксидов натрия, калия.

Способ получения химического
поглотителя диоксида углерода



Фиг.1

Способ получения химического
поглотителя диоксида углерода



Фиг. 2