



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105582887 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201511031140.6

B01D 53/02(2006.01)

(22)申请日 2015.12.31

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105582887 A

CN 104121076 A, 2014.10.29,

CN 104024769 A, 2014.09.03,

CN 103537256 A, 2014.01.29,

(43)申请公布日 2016.05.18

CN 103191704 A, 2013.07.10,

(73)专利权人 上海交通大学

CN 101249420 A, 2008.08.27,

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

宋分平等.氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附

(72)发明人 王如竹 王丽伟 高鹏 江龙
朱芳啓

剂非平衡吸附性能.《制冷学报》.2013,

审查员 张文凤

(74)专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 胡晶

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

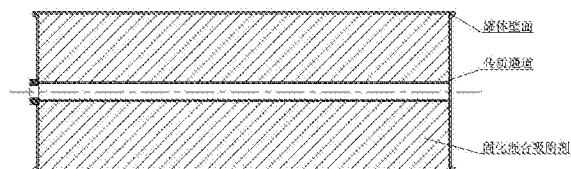
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂

(57)摘要

本发明提供了一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,碱金属卤化物与膨胀石墨的质量比为1:1~8:1,压制密度为300~900 kg/m³,吸附剂的径向传质和传热路径为10~100mm。首先将碱金属卤化物溶解于溶剂中,然后加入膨胀石墨搅拌均匀,再经干燥、压制,得到固化混合吸附剂。本发明中的固化混合吸附剂可以解决碱金属卤化物吸附剂在吸附与解吸过程中由于膨胀与结块所导致的传质问题,同时可以大幅度提高导热性能,并能够大幅度提高储氨效能。



1. 一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述的碱金属卤化物为氯化铯,氯化铯与膨胀石墨的质量比为 6:1,压制密度为 700 kg/m^3 ,吸附剂的径向传质和传热路径为76mm。

2. 如权利要求1所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述的膨胀石墨为普通膨胀石墨或硫化膨胀石墨的其中之一。

3. 如权利要求1所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 吸附剂混合:将碱金属卤化物溶解于溶剂中,然后加入膨胀石墨充分搅拌;

(2) 吸附剂混合后,经干燥、压制得到固化混合吸附剂。

4. 如权利要求3所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述溶剂为水、甲醇或乙醇的其中一种或多种。

5. 如权利要求3所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述压制方向与传热传质方向相垂直。

6. 如权利要求3所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述步骤(2)中,压制得到的固化混合吸附剂为圆柱形、四面体形或六面体形的其中之一。

7. 如权利要求1所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,一种利用所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置,所述吸附装置包括罐体,所述罐体的内部设置有所述碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂;所述吸附装置还设置有传质通道及端盖。

8. 如权利要求7所述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂作为选择性催化还原法中氨气的吸附剂的用途,其特征在於,所述传质通道设置于所述吸附装置的内部或外部。

一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附剂领域,尤其涉及一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是一类由氮、氧两种元素组成的化合物,常见的有一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、一氧化二氮(N_2O)、五氧化二氮(N_2O_5)等。在这些化合物中,除了二氧化氮以外,其他的氮氧化物都极不稳定,最后都变成二氧化氮。二氧化氮是形成光化学烟雾和酸雨的一个重要原因,另外被人体吸入呼吸道可引起支气管炎或肺水肿。随着人们生活水平的日益提高,人均汽车拥有量逐年升高,特别是在一些大城市,汽车尾气已经成为影响空气质量的主要污染物之一。

[0003] 目前,选择性催化还原法(SCR)是控制汽车尾气氮氧化物排放量最为有效、技术上也较为成熟的方法。SCR的工作原理是在催化剂的作用下,还原剂(如氨气、液氨、尿素)选择性地与尾气中的 NO_x 反应并生成清洁环保的 N_2 和 H_2O 。而尿素罐是最为常用的还原剂储存装置,通过加热尿素罐提供还原性氨气与 NO_x 反应,以控制 NO_x 的排放量。但是尿素罐在实际使用过程中存在以下缺点:一、尿素使用量较大,一般尿素使用量为燃油消耗量的3%~5%;二、加注的地点与加注需求不匹配;三、尿素易结晶,导致尿素罐体的效率和稳定性下降。

[0004] 因此提供一种切实有效、储存方便、可循环使用的氨气储存方法已经成为本领域技术人员亟需解决的首要技术问题。在对现有技术文献检索发现,采用散装金属氯化物可以吸附氨气[王丽伟,王如竹,吴静怡,王凯.氯化钙-氨的吸附特性研究及在制冷中的应用.中国科学技术E辑:技术科学,2004,34(3):268-279],但是这种单一、纯的碱金属氯化物在吸附过程中会存着明显的膨胀和结块现象,这样会造成传质性能的大幅度降低,导致碱金属氯化物在进行了多个解吸-吸附后,解吸-吸附速度出现较大的衰减。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的是提供一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,以解决现有技术中的上述缺陷。

[0006] 本发明的第二目的是提供上述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的制备方法,以解决现有技术中的上述缺陷。

[0007] 本发明的第三目的是提供上述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置,以解决现有技术中的上述缺陷。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,碱金属卤化物与膨胀石墨的质量比为1:1~8:1,压制密度为 $300\sim 900\text{kg}/\text{m}^3$,吸附剂的径向传质和传热路径为 $10\sim 100\text{mm}$ 。

[0010] 进一步优选,上述碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,所述的碱金属卤化物为氯化铯,氯化铯与膨胀石墨的质量比为6:1,压制密度为 $700\text{kg}/\text{m}^3$,吸附剂的径向传质和

传热路径为76mm。也可以优选为,上述碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,所述的碱金属卤化物为氯化钙,氯化钙与膨胀石墨的质量比为6:1,压制密度为761kg/m³,吸附剂的径向传质和传热路径为76mm。

[0011] 进一步优选,所述的膨胀石墨为普通膨胀石墨或硫化膨胀石墨的其中之一。更为优选为硫化膨胀石墨。

[0012] 本发明还提供上述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 吸附剂混合:将碱金属卤化物溶解于溶剂中,然后加入膨胀石墨充分搅拌;

[0014] (2) 吸附剂混合后,经干燥、压制,得到固化混合吸附剂。

[0015] 以上制备方法优选,所述碱金属卤化物为氯化钙、氯化锶或氯化锰的其中之一。

[0016] 以上制备方法优选,所述溶剂为甲醇、乙醇或水的其中一种或多种。

[0017] 以上制备方法优选,所述压制方向与传热传质方向相垂直。

[0018] 在本发明的一些具体实例中,压制得到的固化混合吸附剂为圆柱形、四面体形、六面体形的其中之一。更为优选为圆柱形。

[0019] 本发明还提供一种上述的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置,所述吸附装置包括罐体,所述罐体的内部设置有所述碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂;所述吸附装置还设置有传质通道及端盖。

[0020] 以上吸附装置优选,传质通道设置于所述吸附装置的内部或外部。

[0021] 本发明提供的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,碱金属卤化物可实现与氨气吸附-解吸的可逆过程,同时膨胀石墨具有较高的导热系数,既可以增强混合吸附剂的传质性能,又可以解决混合吸附剂吸附氨气之后的膨胀与结块问题。因此本发明可以有效地实现氨气快速充注,在较短的时间内达到固化混合吸附剂氨气的吸附饱和状态。当尾气处理系统需要还原性氨气时,通过加热吸附饱和的固化混合吸附剂使其解吸出一定量的氨气,与氮氧化合物反应。该方法具有制备工艺简单、储存效能大、工艺成本点等优点,且克服尿素罐尿素易结晶等缺点。

[0022] 另外本发明的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置在吸附过程中,有效的限制了体系的膨胀。相对于完全不添加膨胀石墨的单一碱金属卤化物,本发明中的固化混合吸附剂垂直于压制方向的导热系数提高了50倍,解氨速率提高了33%,吸氨速率提高了30%。

附图说明

[0023] 图1为碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的制备过程;

[0024] 图2为碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置的传质通道示意图;

[0025] 图3为碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置的一实施例。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应该理解,这些实施例仅用于说明本发明,而不用来限定本发明的保护范围。在实际应用中本领域技术人员根据本发明做出的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0027] 在本文中,由「一数值至另一数值」表示的范围,是一种避免在说明书中一一列举该范围中的所有数值的概要性表示方式。因此,某一特定数值范围的记载,涵盖该数值范围内的任意数值以及由该数值范围内的任意数值界定出的较小数值范围,如同在说明书中明文写出该任意数值和该较小数值范围一样。

[0028] 实施例

[0029] 图1为本发明的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的制备方法的流程示意图。首先加溶剂将碱金属卤化物溶解得到盐溶液,然后将该盐溶液和膨胀石墨混合后搅拌均匀得到混合吸附剂,接着干燥混合后的混合吸附剂,最后压制得到固化混合吸附剂。

[0030] 图2为碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附装置的传质通道的设置位置示意图,其吸附装置形状可以为圆柱形,四面体形或六面体形的其中之一。其中,图2中(a)-(c)为碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置形状及传质通道设置位置的几个实施例;其中,(a)圆柱形吸附剂,内部为传质通道;(b)圆柱形吸附剂,外部为传质通道;(c)方形吸附剂,内部为传质通道。当传质通道在内部时,如图2中(a)、(c)所示,此时通过加热固化混合吸附剂的外表面,来解吸吸附剂的氨气;当传质通道在外部时,如图2中(b)所示,此时通过加热固化吸附剂的内表面,来解吸吸附剂的氨气。

[0031] 图3为本实施例的一种碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的吸附装置,吸附装置包括罐体,罐体的内部设置有碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂,在吸附装置的内部设置有一条氨气通道,在氨气的通道壁上设置有传质通道,并在氨气通道的至少一端设置有开口,吸附装置末端还设置有端盖,端盖设置方式可以采用焊接或法兰。

[0032] 普通膨胀石墨相比于硫化膨胀石墨,其制造工艺更简单,价格也更加便宜;同时也都可以解决本发明所要解决的技术问题。但是碱金属卤化物与膨胀石墨在相同的质量比和压制密度下,普通膨胀石墨固化混合吸附剂的导热系数比硫化膨胀石墨固化混合吸附剂的导热系数低,如碱金属卤化物与石墨的质量比为3:1,压制密度为 $400\text{kg}/\text{m}^3$,氯化钙/硫化膨胀石墨固化混合吸附剂的导热系数为 $15.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,氯化钙/膨胀石墨固化混合吸附剂的导热系数为 $1.35\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0033] 本实施例中制备的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂的性能测试包括以下项目:

[0034] 1. 导热性能检测:

[0035] 采用LFA 447耐驰热物性分析仪,利用单向瞬态传热方法,对吸附剂的热物性进行测试。样品之一为氯化钙/硫化膨胀石墨固化混合吸附剂,压制密度为 $400\text{kg}/\text{m}^3$,氯化钙与硫化膨胀石墨的比例是3:1。具体的检测步骤为首先制作固体混合吸附剂块,厚度均在3mm左右,直径为12.6mm,得到激光击打方向的热扩散系数。利用导热系数和热扩散率之间的关系,计算得到,与压制垂直方向的导热系数最高可以达到 $15.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而散装碱金属卤化物的导热系数仅为 $0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,因此相对于普通散装的碱金属卤化物,固化混合吸附剂的与压制垂直方向的导热系数提高了将近50倍。

[0036] 2. 吸附性能与吸附速率

[0037] 采用建立吸附剂性能测试实验装置。利用Rubotherm磁悬浮天平固化混合吸附剂的吸附性能进行测试。样品之一为氯化钙/硫化膨胀石墨固化混合吸附剂,压制密度为 $400\text{kg}/\text{m}^3$,氯化钙与硫化膨胀石墨的比例是3:1。当加热温度为 90°C ,冷却温度为 30°C 时,得

到散装碱金属卤化物的最大吸附氨速率为 $0.0069\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{s})$, 固化混合吸附剂的最大吸附速率为 $0.009\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{s})$ 。因此, 相对于散装碱金属卤化物, 固化混合吸附剂吸氨速率提高了30%。

[0038] 本实施例的几个具体实例请见下表一和表二。

[0039] 表一

[0040]

实施例	氯化钙与普通膨胀 石墨的质量比; 压制密度	导热系数 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	吸附速率 $\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{s})$
1	质量比: 3:1; 压制密度: $450\text{kg}/\text{m}^3$	1.1	0.0079
2	质量比: 4:1; 压制密度: $450\text{kg}/\text{m}^3$	1.0	0.0078

[0041] 表二

[0042]

实施例	氯化钙与硫化膨胀 石墨的质量比; 压制密度	导热系数	吸附速率
3	质量比: 3:1; 压制密度: $400\text{kg}/\text{m}^3$	15.2	0.009
4	质量比: 3:1; 压制密度: $450\text{kg}/\text{m}^3$	20.8	0.0095
5	质量比: 4:1; 压制密度: $450\text{kg}/\text{m}^3$	17.8	0.009

[0043] 从上表可以看到, 本发明制备得到的碱金属卤化物膨胀石墨固化混合吸附剂导热系数与纯的碱金属卤化物相比显著提高, 而其吸附速率解吸速率(根据本领域常识, 解析速率与吸附速率相当或更高)也有所提高。

[0044] 在本发明及上述实施例的教导下, 本领域技术人员很容易预见到, 本发明所列举或例举的各原料或其等同替换物、各加工方法或其等同替换物都能实现本发明, 以及各原料和加工方法的参数上下限取值、区间值都能实现本发明, 在此不一一列举实施例。

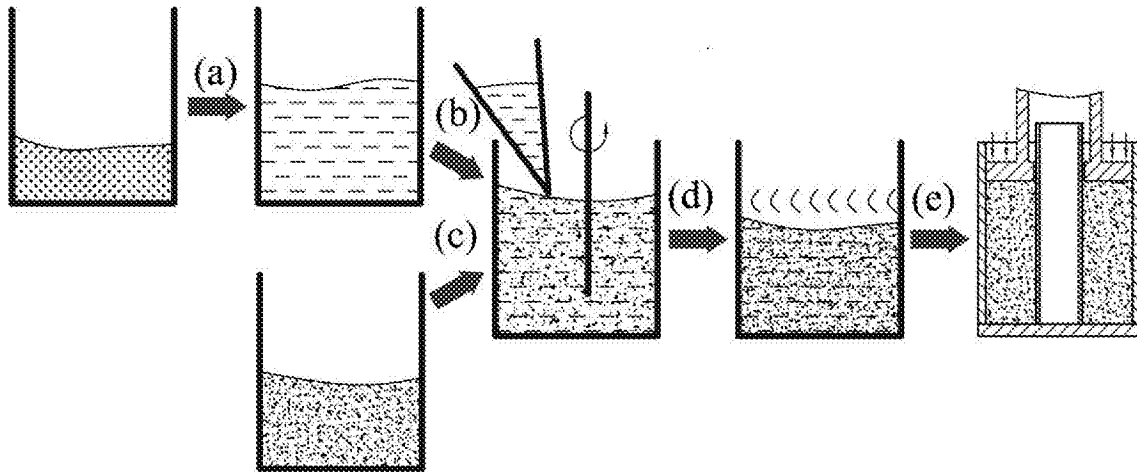


图1

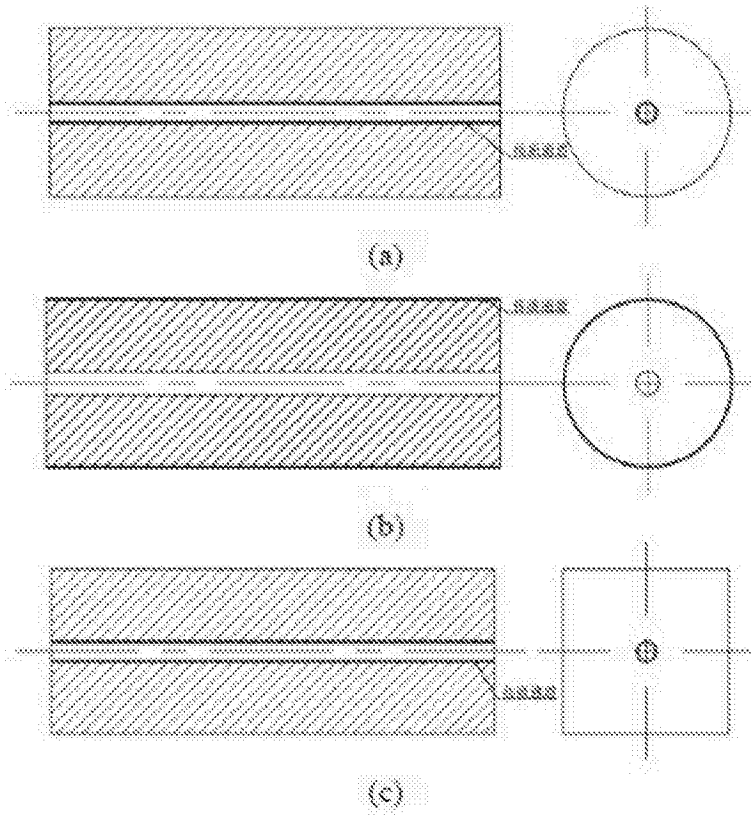


图2

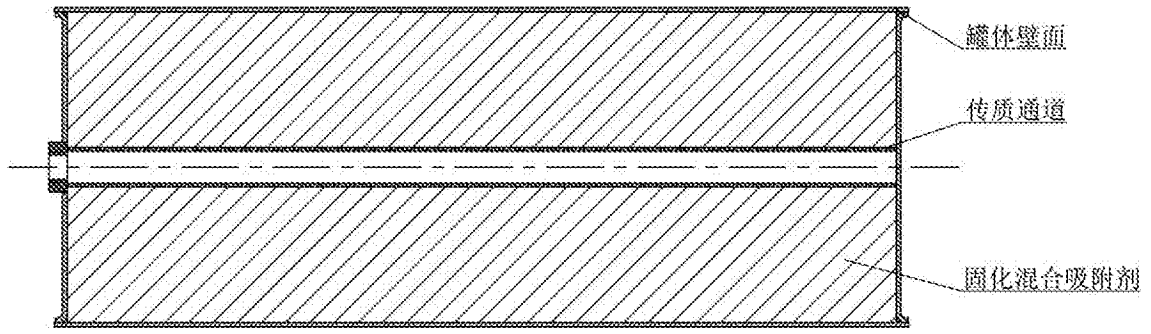


图3