(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 42 228 B4** 2005.11.17

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 42 228.8**
(22) Anmeldetag: **15.09.1998**
(43) Offenlegungstag: **18.03.1999**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.11.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B01D 53/62**
B01D 53/02, B01J 20/02

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zur erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
9-251104 16.09.1997 JP

(73) Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
Nakagawa, Kazuaki, Yokohama, JP; Ohashi, Toshiyuki, Kawasaki, JP; Ohzu, Hideyuki, Yokohama, JP; Akasaka, Yoshihiro, Kawasaki, JP; Tomimatsu, Norihiro, Kawasaki, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US 49 64 889
US 44 93 715
US 44 33 981

(54) Bezeichnung: **Kohlendioxidgas-Absorber**

(57) Hauptanspruch: CO_2-Gas-Absorber, der ein lithiumhaltiges Oxid enthält, das bei einer Temperatur von nicht mehr als 450°C mit CO_2-Gas reagiert und dieses absorbiert, sowie ferner ein Carbonat eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen CO_2-Gas-Absorber und genauer einen CO_2-Gas-Absorber, der zur wiederholten Abtrennung und Gewinnung von Kohlendioxidgas aus Abgasen verwendet wird, die in einem Kraftwerk oder einer Chemieanlage unter Verwendung von hauptsächlich Kohlenwasserstoffe enthaltenden Brennstoffen erzeugt werden.

[0002] Beispielsweise wird in einer Vorrichtung wie beispielsweise einem elektrischen Generator, der hauptsächlich Kohlenwasserstoff enthaltende Brennstoffe verbrennt, der zum Auffangen von Kohlendioxidgas geeignete Ort häufig auf eine Temperatur von 250°C oder darüber erhitzt.

[0003] Als Verfahren zur CO_2-Gas-Abtrennung sind ein Verfahren unter Verwendung von Celluloseacetat und ein chemisches Absorptionsverfahren unter Verwendung eines auf Alkanolamin basierenden Lösungsmittels bekannt. Bei diesen Trennverfahren ist es jedoch erforderlich, aufgrund der Eigenschaften der CO_2-Gas-Absorber die Temperatur des zugeführten Gases auf 200°C oder darunter abzusenken. Daher muss ein Hochtemperaturabgas mittels eines Wärmeaustauschers oder ähnlicher Vorrichtungen auf 200°C oder weniger abgekühlt werden. Dadurch wird der Energieverbrauch für die Kohlendioxid-Abtrennung erhöht.

[0004] Die japanische Patentanmeldung Kokai Nr. 9-99214 offenbart einen CO_2-Gas-Absorber, der aus lithiiertem Zirkonia hergestellt ist. Unglücklicherweise kann dieses lithiierte Zirkonia CO_2-Gas bei Temperaturen von mehr als ungefähr 500°C absorbieren und abfangen; es ist schwierig, aus allen Arten von Abgasen CO_2-Gas zu absorbieren und aufzufangen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Ein erfindungsgemäßes Ziel ist die Bereitstellung eines CO_2-Gas-Absorbers, der in der Lage ist, direkt und effizient mit geringem Energieverbrauch CO_2-Gas aus einem Abgas aus einer Kohlenwasserstoff-Verbrennungsvorrichtung bei einer hohen Temperatur (450°C oder weniger) abzutrennen und aufzufangen.

[0006] Erfindungsgemäß wird ein CO_2-Gas-Absorber bereitgestellt, der ein Lithium enthaltendes Oxid enthält, das mit Kohlendioxidgas bei einer Temperatur von 450°C oder weniger reagiert und dieses absorbiert, sowie ferner ein Carbonat eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detailliert beschrieben.

[0008] Der erfindungsgemäße CO_2-Gas-Absorber enthält ein 1ithiumhaltiges Oxid und reagiert mit CO_2-Gas bei einer Temperatur von 450°C oder darunter und absorbiert dieses, vorzugsweise bei 250 bis 450°C, und weiter bevorzugt bei 300 bis 450°C.

[0009] Beispiele für ein zu behandelndes CO_2-haltiges Gas sind ein Gas, das durch eine Vorrichtung wie beispielsweise einen Elektrogenerator, der hauptsächlich Kohlenwasserstoffe enthaltende Brennstoffe verwendet, erzeugt wird, und ein Gas, das im Betrieb eines Kraftwerkes oder einer Chemieanlage erzeugt wird.

[0010] Das lithiumhaltige Oxid schließt ein Oxid ein, worin Lithium in Form einer festen Lösung in stöchiometrischer Menge vorliegt, sowie ein Oxid, worin Lithium in einer über- oder unterstöchiometrischen Menge vorliegt. Ein Beispiel für das lithiumhaltige Oxid ist ein lithiiertes Oxid, das mindestens ein Element enthält, das ausgewählt ist aus Aluminium, Titan, Eisen, Nickel und Silicium, d.h. Lithiumaluminiumoxid, Lithiumtitanoxid, Lithiumnickeloxid, Lithiumeisenoxid oder Lithiumsiliciumoxid.

[0011] Unter Berücksichtigung der Stabilität bei hohen Temperaturen und der Reaktivität mit dem CO_2-Gas ist ein lithiiertes Oxid von Titan oder Nickel besonders bevorzugt. Im Hinblick auf die Massenverarbeitung von CO_2-Gas und die Verarbeitungskosten ist ein lithiiertes Oxid von Aluminium oder Eisen besonders bevorzugt.

[0012] Als lithiumhaltiges Oxid kann auch ein Lithiumkompositoxid verwendet werden, das neben den obengenannten Elementen ein weiteres Element enthält, wie beispielsweise Ti-V, Ni-Co oder Ni-Fe.

[0013] Ein Carbonat eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium, wird zu dem lithiumhaltigen Oxid zugegeben. Durch die Zugabe dieses Carbonats wird, die CO_2-Gas-Absorptions- und Desorptionsreaktion auf dem resultierenden Absorber unterstützet.

[0014] Die Zugabemenge des Carbonats beträgt vorzugsweise 5 bis 30 mol-% des lithiumhaltigen Oxids. Wenn die Zugabemenge des Carbonats weniger als 5 mol-% beträgt, wird es schwierig, den Effekt der Unterstützung der CO_2-Gas-Absorptionsreaktion zufriedenstellend zu fördern. Wenn die Carbonatzugabemenge andererseits 30 mol-% übersteigt, kann nicht nur der Effekt der Förderung der CO_2-Gas-Absorptionsreaktion in die Sättigung laufen, sondern auch die CO_2-Gas-Absorptionsmenge pro Einheitsvolumen des Absorbers kann verringert werden. Die Carbonatzugabemenge ist weiter bevorzugt 10 bis 20 mol-% auf Basis des lithiumhaltigen Oxids.

[0015] Der erfindungsgemäße CO_2-Gas-Absorber liegt in Form eines porösen Materials vor, das lithiumhaltige Oxidteilchen enthält. Der Durchschnittsdurchmesser der lithiumhaltigen Oxidteilchen ist 0,1 bis 5,0 µm. Die Porosität dieses porösen Materials ist vorzugsweise 30 bis 50 %, weiter bevorzugt ungefähr 40 %. Ein poröses Material mit dieser Porosität kann die CO_2-Gas-Kontaktfläche (Reaktionsfläche) erhöhen. Die lithiumhaltigen Oxidteilchen expandieren, wenn sie unter Erzeugung von Lithiumcarbonat CO_2-Gas absorbieren. Ein CO_2-Gas-Absorber in Form eines porösen Materials wie oben beschrieben, besitzt die Funktion, die Ausdehnung der lithiumhaltigen Oxidteilchen aufzunehmen und zu entspannen. Dementsprechend ist es möglich, bei der Anwendung des lithiumhaltigen Oxids das Problem der Rissbildung zu vermeiden.

[0016] Bei der Zugabe eies Carbonats eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium, zu dem porösen Material ist es bevorzugt, das Carbonat in die Poren des porösen Materials einzulagern.

[0017] Dieser CO_2-Gas-Absorber mit der oben beschriebenen porösen Struktur wird beispielsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt.

[0018] Zuerst werden ein Oxid, das mindestens ein Element enthält, das ausgewählt ist aus Aluminium, Titan, Eisen, Nickel und Silicium, und Lithiumcarbonat unter atmosphärischen Bedingungen bei einer Temperatur von ungefähr 900°C umgesetzt, wodurch ein granulares lithiiertes Oxid gebildet wird. Anschließend werden die lithiumhaltigen Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,1 bis 5,0 µm in eine Metallform mit einem Durchmesser von 10 bis 20 mm gegeben und kompressionsgeformt, wodurch ein CO_2-Gas-Absorber mit einer porösen Struktur hergestellt wird, der aus einem Pulverpressling mit einer Porosität von 30 bis 50 hergestellt ist.

[0019] Der oben erläuterte erfindungsgemäße CO_2-Gas-Absorber enthält ein lithiumhaltiges Oxid, z.B. ein lithiiertes Oxid, das mindestens ein Element enthält, das ausgewählt ist aus Aluminium, Titan, Eisen, Nickel und Silicium. Dieses lithiumhaltige Oxid (z.B. Lithiumaluminiumoxid, Lithiumtitanoxid, Lithiumnickeloxid oder Lithiumeisenoxid) reagiert mit und absorbiert CO_2-Gas bei einer Temperatur von 450°C oder darunter und erzeugt Lithiumcarbonat und ein Oxid gemäß einer der unten angegebenen Formeln (1) bis (4).

$$2LiAlO_2\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3\ (s) + Al_2O_3\ (s) \quad \ldots(1)$$

$$Li_2TiO_3\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3\ (s) + TiO_2\ (s) \quad \ldots(2)$$

$$Li_2NiO_2\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3\ (l) + NiO\ (s) \quad \ldots(3)$$

$$2LiFeO_2\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3\ (l) + Fe_2O_3\ (s) \quad \ldots(4)$$

[0020] In den obigen Formeln kennzeichnen s, g und 1 fest, gasförmig bzw. flüssig.

[0021] Die Reaktion der Formel (1) erfolgt besonders leicht bei einer Temperatur von 350°C oder weniger.

[0022] Die Reaktion der Formel (2) erfolgt besonders leicht bei einer Temperatur von 310°C oder weniger.

[0023] Die Reaktion der Formel (3) erfolgt besonders leicht bei einer Temperatur von 400°C oder weniger.

[0024] Die Reaktion der Formel (4) erfolgt besonders leicht bei einer Temperatur von 450°C oder weniger.

[0025] Wenn jedes der obigen lithiumhaltigen Oxide auf eine Temperatur oberhalb seiner Reaktionstemperatur erhitzt wird, läuft die Reaktion von der rechten zur linken Seite ab, wodurch CO_2-Gas desorbiert. Dies erlaubt die Rückgewinnung von CO_2-Gas und die Regenerierung des CO_2-Gas-Absorbers.

[0026] Dementsprechend kann der erfindungsgemäße CO_2-Gas-Absorber CO_2-Gas aus einem Gas bei einer Temperatur von 450°C oder weniger, insbesondere 250 bis 450°C, mit geringem Energieaufwand absorbieren und abtrennen, was üblicherweise schwierig zu erreichen ist. Darüber hinaus kann das CO_2-Gas zurückgewonnen und der CO_2-Gas-Absorber regeneriert werden, wenn der CO_2-Gas-Absorber, der in der obigen Weise CO_2-Gas absorbiert hat, auf eine Temperatur von über 450°C erhitzt wird.

[0027] Ferner wird durch Zugabe eines Carbonats eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium, ein CO_2-Gas-Absorber erhalten, der zur effizienteren Absorption und Desorption von CO_2-Gas in der Lage ist.

[0028] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von bevorzugten Beispielen detaillierter beschrieben.

(Beispiele 1 – 5)

(Vergleichsbeispeile)

[0029] Als erstes wurden 1 mol eines Oxids, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid (Fe_2O_3) und Nickeloxid mit einem Durchschnittsdurchmesser von ungefähr 1 μm und 1 mol Lithiumcarbonat vermischt und unter atmosphärischen Bedingungen auf 900°C erhitzt. Infolgedessen wurden granulare Produkte aus Lithiumaluminiumoxid, Lithiumtitanoxid, Lithiumeisenoxid, Lithiumnickeloxid und Lithiumsiliciumoxid hergestellt. Anschließend wurde jeweils 1 g des resultierenden granularen Produkts in eine Metallform mit einem Durchmesser von 12 mm gegeben und kompressionsgeformt. Auf diese Weise wurden fünf verschiedene, aus Pulverpresslingen hergestellte CO_2-Gas-Absorber (poröse Materialien) mit einer Porosität von 40 % hergestellt.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0030] Magnesiumoxidteilchen mit einem Durchschnittsdurchmesser von 1 μm wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 kompressionsgeformt, wodurch ein aus einem Pulverpressling hergestellter CO_2-Gas-Absorber mit einer Porosität von 40 hergestellt wurde.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0031] Lithiierte Zirkoniumteilchen mit einem Durchschnittsdurchmesser von 1 μm wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 kompressionsgeformt, wodurch ein aus einem Pulverpressling hergestellter CO_2-Gas-Absorber mit einer Porosität von 40 % hergestellt wurde.

[0032] Die CO_2-Gas-Absorber der Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden in einen elektrischen Ofen gegeben. Die CO_2-Gas-Absorber wurden für eine Stunde bei Temperaturen von 300, 450 und 500°C gehalten, wie unten in Tabelle 1 angegeben, währenddessen eine Gasmischung in den Elektroofen eingeführt wurde, die 20 Vol-% CO_2-Gas und 80 Vol-% Stickstoff enthielt. Die CO_2-Gas-Absorptionsmengen wurden anhand der Gewichtszunahme der Absorber nach der Behandlung bei diesen Temperaturen gemessen.

[0033] Ein gleiches Experiment wurde unter ausschließlicher Zuführung von Stickstoff in den Elektroofen durchgeführt, in dem sich die Absorber befanden. Es wurde bei keinem der Absorber eine Gewichtszunahme festgestellt.

[0034] Ferner wurden die Absorber der Beispiele 1, 2 und 5 und des Vergleichsbeispiels 1 für 5 Stunden bei 300°C gehalten, währenddessen eine Gasmischung zugeführt wurde, die 20 vol-% CO_2 und 80 Vol-% Stick-

stoff enthielt, und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Messung des Gewichts der Absorber wurden diese unter gleichen Bedingungen für eine Stunde bei 600°C gehalten, und ihre Gewichtsabnahme gemessen. Die Absorber der Beispiele 3 und 4 wurden einer 5-stündigen CO_2-Absorption bei 450°C und einer 1-stündigen CO_2-Desorption bei 600°C unterzogen. Der Absorber aus Vergleichsbeispiel 2 wurde einer 5-stündigen CO_2-Absorption bei 500°C und einer 1-stündigen CO_2-Desorption bei 600°C unterzogen. Auf diese Weise wurden die CO_2-Desorptionsmengen erhalten.

[0035] Die Ergebnisse sind unten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Absorber	CO_2-Gas-Absorptionsmenge (cm^3/g) bei einer Haltetemperatur von 300°C	CO_2-Gas-Absorptionsmenge (cm^3/g) bei einer Haltetemperatur von 450°C	CO_2-Gas-Absorptionsmenge (cm^3/g) bei einer Haltetemperatur von 500°C	CO_2-Gas-Desorptionsmenge (cm^3/g) bei einer Haltetemperatur von 600°C
Beispiel 1*	$LiAlO_2$	22	-	-	63
Beispiel 2*	Li_2TiO_3	38	-	-	98
Beispiel 3*	$LiFeO_2$	47	59	-	112
Beispiel 4*	Li_2NiO_2	40	45	-	107
Beispiel 5*	Li_2SiO_2	10	-	-	69
Vergleichsbeispiel 1	MgO	5	-	-	10
Vergleichsbeispiel 2	Li_2ZrO_3	-	19	72	50

*(Vergleichsbeispiele)

DE 198 42 228 B4 2005.11.17

[0036] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind die CO_2-Absorptionsmengen pro Stunde bei 300 bis 450°C bei den Absorbern der Beispiele 1 bis 5 größer als diejenigen der Absorber der Vergleichsbeispiele 1 und 2. Dies zeigt hohe CO_2-Absorptionskapazitäten an. Insbesondere die Absorber der Beispiele 1 bis 4, die aus Lithiumaluminiumoxid, Lithiumtitanoxid, Lithiumeisenoxid und Lithiumnickeloxid hergestellt wurden, zeigen hohe CO_2-Absorptionsgeschwindigkeiten.

[0037] Zusätzlich sind die CO_2-Desorptionsmengen bei 600°C der Absorber der Beispiele 1 bis 5 größer als diejenigen der Absorber der Vergleichsbeispiele 1 und 2. Dies kennzeichnet gute CO_2-Desorptionseigenschaften.

(Beispiele 6 – 8)

[0038] 1 mol Lithiumcarbonat wurden zu 1 mol Eisenoxidteilchen mit einem Durchschnittsdurchmesser von ungefähr 1 μm hinzugegeben. Zusätzlich wurden Alkalicarbonate der unten in Tabelle 2 angegebenen Art und Menge zugemischt. Die resultierenden Mischungen wurden unter Atmosphärenbedingungen bei 900°C unter Herstellung granularer Produkte aus Alkalicarbonat-haltigen Lithiumeisenoxiden erhitzt. Anschließend wurde 1 g jedes resultierenden granularen Produktes in eine Metallform mit einem Durchmesser von 12 mm gegeben und kompressionsgeformt. Auf diese Weise wurden drei verschiedene CO_2-Absorber aus Pulverpresslingen (poröse Materialien) hergestellt, die eine Porosität von 40 aufwiesen.

[0039] Die so erhaltenen CO_2-Absorber der Beispiele 6 bis 8 wurden in einen Elektroofen gegeben. Die CO_2-Absorber wurden für eine Stunde bei einer Temperatur von 450°C gehalten, währenddessen eine Gasmischung in den Elektroofen eingeführt wurde, die 20 Vol-% CO_2 und 80 Vol-% Stickstoff enthielt.

[0040] Durch Messung der Gewichtszunahme der Absorber nach dem Halten bei dieser Temperatur wurden die CO_2-Absorptionsmengen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 2 zeigt auch die Ergebnisse des zuvor beschriebenen Beispiels 3.

Tabelle 2

	Absorber	Li_2CO_3-Zugabemenge (mol)	Na_2CO_3-Zugabemenge (mol)	K_2CO_3-Zugabemenge (mol)	CO_2-Gas-Absorptionsmenge bei einer Haltetemperatur von 450°C
Beispiel 6	$LiFeO_2$	0,1	0	0,1	85
Beispiel 7	$LiFeO_2$	0,1	0	0,3	92
Beispiel 8	$LiFeO_2$	0,1	0,2	0,2	94
Beispiel 3	$LiFeO_2$	0	0	0	59

[0041] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, ist die CO_2-Absorptionsmenge pro Stunde bei 450°C bei den Absorbern der Beispiele 6 bis 8 größer als bei dem Absorber des Beispiels 3, zu dem kein Alkalicarbonat zugegeben wurde. Dies kennzeichnet hohe CO_2-Absorptionskapazitäten.

[0042] Wie oben beschrieben wurde, liefert die vorliegende Erfindung einen CO_2-Absorber, der in der Lage

ist, direkt und effizient mit geringem Energieverbrauch CO_2 aus einem Abgas aus einer Kohlenwasserstoffe verbrennenden Vorrichtung bei hoher Temperatur abzutrennen und zurückzugewinnen.

[0043] Zusätzliche Vorteile und Modifikationen sind dem Fachmann leicht ersichtlich. Daher ist die Erfindung in ihrer allgemeinen Bedeutung nicht auf die spezifischen Details und repräsentativen Ausführungsformen, wie sie hierin dargestellt und beschrieben sind, beschränkt. Entsprechend können zahlreiche Modifikationen vorgenommen werden, ohne den Bereich des allgemeinen erfinderischen Konzepts, wie es durch die anliegenden Patentansprüche und deren Äquivalente definiert wird, abzuweichen.

Patentansprüche

1. CO_2-Gas-Absorber, der ein lithiumhaltiges Oxid enthält, das bei einer Temperatur von nicht mehr als 450°C mit CO_2-Gas reagiert und dieses absorbiert, sowie ferner ein Carbonat eines Alkalis, ausgewählt aus Natrium und Kalium.

2. Absorber gemäß Anspruch 1, worin der Absorber mit CO_2 bei einer Temperatur von 250 bis 450°c reagiert.

3. Absorber gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das lithiumhaltige Oxid ein lithiiertes Oxid ist, das mindestens eine Element enthält, ausgewählt aus Aluminium, Titan, Eisen, Nickel und Silicium.

4. Absorber gemäß Anspruch 1, worin 5 bis 30 mol-% Alkalicarbonat zu dem lithiumhaltigen Oxid beigemischt werden.

5. Absorber gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Absorber ein poröses Material ist, das aus lithiumhaltigen Oxid hergestellte Teilchen enthält und einen Durchschnittsdurchmesser von 0,1 bis 5,0 µm aufweist.

6. Absorber gemäß Anspruch 5, worin das poröse Material eine Porosität von 30 bis 50 % aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen