

(19)



(10) **LT 3709 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3709**

(51) Int. Cl.⁵: **B01J 20/06**
B01D 53/02

(21) Paraiškos numeris: **IP930**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 03 27**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 02 26**

(72) Išradėjas:

Michael Scott Ziebarth, US
Michael John Hager, US
Jean Willem Beeckman, US
Stanislaw Plecha, US

(73) Patent savininkas:

W.R. Grace & Co.-Conn., Grace Plaza, 1114 Ave. of the Americas,
New York, N.Y. 10036, US

(74) Patentinis patikėtinis:

Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Sorbentas iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą,
azoto ir sieros oksidų adsorbicijai ir jo gavimo būdas

(57) Referatas:

Sorbentas iš aliuminio oksido, galintis adsorbuoti azotą ir sieros oksidus ir būti regeneruojamas kaitinant 600-650 °C temperatūroje; pagamintas įjungus į sorbentą aliuminio oksido stabilizacijos agentą.

Tinkamiausias būdas yra stabilizatoriaus pridėjimas aliuminio oksido nusodinimo metu. Po to, iš nusodintų miltelių paruošiama suspensija, susmulkina ir nupila lašais, kad susidarytų stabilizuotos sferoidinės aliuminio oksido dalelės. Tas daleles sumirko šarminiu arba žemės šarminiu metalu, kad būtų gautas stabilizuotas sorbentas. Aliuminio oksido stabilizatoriai yra silicio dioksidas, lantano oksidas, kitų retųjų žemės metalų oksidai, titano oksidas, cirkonio dioksidas ir žemės šarminiai metalai.

Šis išradimas liečia pagerintą sorbentą azoto ir sieros oksidų iš išmetamų dujų pašalinimui, o taip pat šių dujų pašalinimo minėtu sorbentu būdą.

NOXSO būde, aprašytame JAV patente Nr. 4798711, naudoja akytą sorbentą iš aliuminio oksido, turintį natrio, skirtą azoto ir sieros oksidų sugėrimui iš dūminių dujų. Sugėrusį šias dujas sorbentą, apkrautą azotu ir siera, regeneruoja šildydami jį atstatančioje atmosferoje.

Šalia kitų tinkamų atstatančių atmosferų sorbento regeneracijai taiko metano dujas. Betgi, kada taiko gamtines dujas arba metaną, regeneratorium dirba aukštesnėje temperatūroje, t.y. maždaug 650°C, kuri sukelia tolesnį paviršiaus ploto iš aliuminio oksido rutuliukų mažėjimą.

Kadangi NOXSO sorbentas aliuminio ir sieros oksidų pašalinimui grįžtamai - slenkamuoju judėjimu pereina nuo adsorbcijos iki regeneracijos, tai jis patiria virtimus, kurie sumažina jo paviršiaus plotą. Šviežio sorbento iš aliuminio oksido paviršiaus plotas yra apie 200 m²/g. Po maždaug 100 ciklų sorbento paviršiaus plotas sumažėja mažiau negu iki 50 m²/g. Kai paviršiaus plotas sumažėja iki tokio mažo lygio, sorbento darbinės charakteristikos yra nebepriimtinos.

Šio išradimo tikslas yra gauti sorbentą su pastoviu paviršiaus plotu ir pastoviu porų tūriu, atliekant regeneraciją, kada dalyvauja natriis arba kiti šarminiai metalai.

Šio išradimo tikslas yra gauti sorbentą su pastoviu paviršiaus plotu azoto ir sieros oksidų adsorbcijai iš išmetamųjų dujų.

Šio išradimo tikslas taip pat yra sukurti sorbentą su pastoviu paviršiaus plotu hidroterminėse sąlygose, dalyvaujant natriui.

Šio išradimo tikslas taip pat yra sukurti sorbentą su pastovia darbine charakteristika azoto ir sieros oksidų adsorbcijos atžvilgiu ilgą laiko tarpą ir po ilgalaikio adsorbcijos/ regeneracijos ciklo.

Šio išradimo tikslas yra gauti sorbentą, išsaugantį savo vientisumą, kai jis yra rutuliukų formos.

Šio išradimo tikslas yra sukurti alternatyvius sorbento su pastoviu paviršiaus plotu gavimo būdus azoto ir sieros oksidų adsorbcijai iš išmetamųjų dujų.

Šio išradimo tikslas yra sukurti nepertraukiamą azoto ir sieros oksidų šalinimo būdą, kuriame jie yra palaikomi pastovaus sorbento pagalba, kurį galima regeneruoti aukštose temperatūrose ir hidroterminėse sąlygose.

Šie ir papildomi išradimo tikslai taps labiau suprantami iš tolesnio išradimo aprašymo.

Siūlomas sorbentas aliuminio ir sieros oksidų pašalinimui, kuris išsaugo palygint didelį paviršiaus plotą po nenutrūkstamo jo panaudojimo cikliniame adsorbcijos / regeneracijos procese. Sorbentas gali sugerti taip pat ir kitas priemaišas, pavyzdžiui chloridus, HCl ir sunkiuosius metalus, pavyzdžiui, arseną, šviną ir pan. Sorbentą gauna pridėdami stabilizatoriaus į suspensiją, sudarančią aliuminio oksidą. Tinkamiausias stabilizatorius aliuminio oksidui yra silicio dioksidas, kurį galima pridėti natrio silikato formoje. Kai aliuminio oksidą gauna iš suspensijos, tai į suspensiją paprastai įeina, pavyzdžiui aliuminio sulfatas ir natrio aluminatas, kurie reaguoja, sudarydami aliuminio oksidą. Pagal tinkamiausią išradimo atlikimo variantą į šią suspensiją papildomai pridėda aliuminio oksido stabilizatoriaus, pavyzdžiui silicio dioksido. Tris

komponentus nusodina kartu. Geriausia, kai bendros silicio dioksido ir aliuminio oksido nusodinimo nuosėdas filtruoja, praplauna ir džiovina, kad būtų gauti milteliai. Miltelius galima nesunkiai atgabenti į vietą, kur formuojami rutuliukai. Po to iš miltelių pagamina suspensiją, susidedančią iš vandens/ azoto rūgšties/ acto rūgšties. Suspensiją nupila po lašą į drėkinimo kolonėlę, kurioje yra fazė NH_3 - skystas angliavandenis virš amoniako vandeninės fazės. Rutuliukus iš aliuminio oksido, stabilizuotus silicio dioksidu, džiovina ir iškaitina. Po to mirko (pradinio sudrėkinimo būdu) 1-20 sv.% aktyvaus ingrediento iš šarminio arba žemės šarminio metalo, iš kurių tinkamiausias yra natriis, kurio kiekis yra 4-6 sv.%.

Trumpas aprašymas

Fig. 1 parodyta sorbento iš stabilizuoto aliuminio oksido gamybos būdo principinė schema.

Fig. 2 parodytas sorbentų atsparumas garams.

Fig. 3 parodytas sorbento paviršiaus ploto išsaugojimo pagerintas būdas pagal pateikiamą išradimą per laiko tarpą, apimantį ciklinį procesą adsorbcija/ regeneracija.

Nustatyta, kad pateikiamam sorbentui labiausiai tinkamas aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas, o taip pat ir kiti aliuminio oksido stabilizatoriai. Pavyzdžiui, kad būtų gautas stabilizuotas sorbentas konkrečiam tikslui, galima naudoti lantano oksidą, kitų retųjų žemės metalų oksidus, titano oksidą cirkonio dioksidą, molį ir žemės šarminius metalus, pavyzdžiui, kalcį ir barį, atskirai arba sumaišytus.

Tinkamiausiais kiekis sudaro nuo efektyvaus kiekio iki, pavyzdžiui, 30 mol.%.

Atrasti, mažiausia trys būdai kaip pridėti stabilizatorių į aliuminio oksidą, formuojant rutuliukus lašinimo būdu.

Tokiu būdu, jei stabilizatorių sumaišo su pradinėmis aliuminio oksido medžiagomis, nesusidarant labai klampiam tirpalui, tuo atveju tinkamiausias pirmas būdo atlikimas būtų bendras nusodinimas, kad būtų gautas sorbentas, pavyzdžiui, bendru gelių susidarymu. Šis būdas yra aprašytas Nozemako JAV patente Nr. 4780446, kuris čia pateiktas informacijai.

Aliuminio oksidą, stabilizuotą silicio dioksidu, gauna paruošto bendro gelio pavidalu, naudojant nusodinimo būdą prie specialių ir kontroliuojamų reagento koncentracijų, temperatūros, laiko, pH reikšmių. Tinkamiausias rūgščios aliuminio druskos šaltinis yra aliuminio sulfato tirpalas. Tinkamiausias šarminio metalo aluminato šaltinis yra natrio aluminato tirpalas ir tinkamiausias šarminio metalo silikato šaltinis yra natrio silikato tirpalas. Minėtus šaltinius sujungia, kad būtų gautas mišinys, paruoštas, atliekant bendrą drebučių gamybą.

Bendro drebučių gavimo reakciją atlieka dviem stadijomis.

(1) Pradinį bendrą gelį nusodina prie pH 7,5-8,5, o tinkamiausia 8, ir (2) nusodintą bendrą gelį stabilizuoja esant pH reikšmėms 9,6-10,3, o tinkamiausia būtų 10.

Reikalaujamą pH reikšmę reakcijoje palaiko reguliuodami reagentų: aliuminio sulfato, natrio aluminato ir natrio silikato srauto greitį. Taip pat prideda pakankamą natrio silikato kiekį, kad būtų pasiektas bendras silicio dioksido kiekis (SiO_2) gautame nusodintame bendrame gelyje nuo

efektyvaus stabilizuoto kiekio iki maždaug 30 mol.%, labiau tinkama nuo 5,5 iki 8,5 sv.%.

Aliuminio oksido stabilizatorius, kuriuos galima pridėti bendro nusodinimo būdu, sudaro silicio dioksidas, lantano oksidas, taip pat kitų retųjų žemės metalų oksidai, titano oksidas, cirkonio dioksidas arba žemės šarminiai metalai, pavyzdžiui, kalcis arba baris.

Po to stabilizuoto aliuminio oksido miltelius naudoja formuojant iš esmės vienodas sferoidines aliuminio oksido daleles. Tinkamiausias sferų formos gavimo būdas aprašytas JAV patente Nr. 4279779, kuris čia pateiktas informacijai. Pagal šį būdą, stabilizuoto aliuminio oksido suspensiją ruošia rūgščioje vandeninėje terpėje ir suspensijos lašelius perleidžia per orą į kolonėlę, kurioje viršutinis skysčio sluoksnis yra nesimaišantis su vandeniu, pavyzdžiui, skystas angliavandenilis ir amoniakas, o žemutinis sluoksnis yra vandeninis šarminis koaguliuojantis agentas. Gautas sferoidines daleles nokina vandeniniame amoniake iki nustatyto kietumo. Sunokintas daleles džiovina ir iškaitina.

Sorbento gavimui naudojamas pagerintas būdas, parodytas fig. 1 ir trumpai aprašytas žemiau. Suspensiją paruošia sumaišę stabilizuoto aliuminio oksido miltelius, vandenį ir rūgštis, tokias kaip acto rūgštis ir azoto rūgštis. Po to pageidautina sumažinti suspensijos dalelių dydį, pavyzdžiui, pageidautina sumažinti vidutinį dalelių dydį nuo didesnio negu 10 mikronų iki 2-5 mikronų. Nors sorbentą galima gauti be pageidautino smulkinimo stadijos, visi gauti rutuliukai susigulėję turės žemą lyginamąjį svorį, didelį dilimo greitį ir žemą atsparumą smulkinimui. Todėl, pageidautinas būdas mažinti dalelių dydį yra smulkinimas.

Galima naudoti kitus dalelių dydžio sumažinimo būdus, pavyzdžiui sausą smulkinimą, smulkinimą plaktukiniu malūnu arba rutuliniu malūnu ir smulkinimą skysčio energija. Šie būdai gali būti drėgno arba sauso tipo.

Suspensiją paduoda į didelį pramoninio tipo Netzsch smulkintuvą 17,62 litro per minutę (4 galonai minutei) greičiu. Pats smulkintuvas talpina nuo 176,16-242,22 litrų (nuo 40 iki 55 galonų) Quackenbush karoliukų, kurių dydis 1,5 mm ir kurie nuolat juda ratu viduje diskų, pritvirtintų prie besisukančios ašies, pagalba. Po to suspensijos daleles, veikiant stikliniams karoliukams, susmulkina iki reikalaujamo dydžio. Dalelių dydį reguliuoja sumažindami arba pridėdami specifinį stiklinių rutuliukų kiekį.

Susmulkinę suspensijos daleles, suspensiją, lašais nupila į drėkinimo kolonėlę, kurioje labiausiai tinka amoniakas-žibalas virš amoniakinio vandens tirpalo. Organinė fazė būtina, kad susidarytų sferos tuo metu, kai vandeninė fazė papildomai sustiprina rutuliukus. Po lašų susidarymo rutuliukai perduodami į nuvandeninimo sistemą, o po to juos perleidžia per džiovintuvą, tuo metu per rutuliukus nukreipia oro srautą. Po džiovinimo sorbentą iškaitina besisukančioje krosnyje su netiesioginiu kaitinimu. Daleles, kurios yra per didelės arba nepakankamo dydžio pašalina vibraciniu separatoriumi. Po to sumirko aktyviu ingredientu, kuris yra šarminis metalas arba žemės šarminis metalas, tinkamiausia kai būna natris, Na_2CO_3 forma. Tai galima atlikti horizontaliu besisukančiu būgniniu sumirkymo įrenginiu. Pagaliau sorbentą džiovina ir iškaitina, kad būtų gautas galutinis produktas.

Kitas aliuminio oksido stabilizatoriaus pridėjimo būdas yra jo sumaišymas su aliuminio oksido milteliais iki kol susidaro lašai, iš kurių gaunamos dalelės. Šiuo būdu galima pridėti visus stabilizatorius, įskaitant molį.

Trečias aliuminio oksido stabilizatoriaus pridėjimo būdas yra aliuminio oksido dalelių formavimas lašiniu būdu ir po to sekantis dalelių sumirkymas aliuminio oksido stabilizatoriumi. Stabilizatorių galima pridėti iki pridedant natrį ir po to, arba jį pridėti kartu su natriu, kad būtų ekonomiškiau. Šiou būdu galima pridėti visų stabilizatorių, išskyrus molį, nes jis netirpus.

Galima naudoti ir kitus būdus formuoti rutuliukus greta aprašytų lašinių rutuliukų formavimo būdų. Ingredijentus galima kartu sumaišyti ir mišinį, galima ekstruduoti iki kol bus gauti ekstrudatai. Tinkamiausia, kai ilgio ir diametro santykis yra maždaug 1:1. Mišinį galima patalpinti į aglomeratorių rutuliukų sukepimui. Galima naudoti ir kitus mechaninius formavimo būdus, pavyzdžiui tablečių darymą.

Sorbento azoto ir sieros oksidų sugėrimo rodiklį matuoja adsorbcijos / regeneracijos įrenginiu. Įrenginyje yra pseudosuskystintas nusodinto tipo sluoksnis su atliekų dujomis, turintis 3000 dalelių milijonui SO_2 , 500 dalelių milijonui NO , 4% O_2 ir 10% H_2O .

Ciklas prasideda dujų pratekėjimu per suskystintą sorbento sluoksnį, esant temperatūrai apie 140°C . Vidutinės sąlygos per pirmas 10 minučių periodiško buvimo pseudosuskystintame sluoksnyje maždaug analogiškos sąlygoms, kuriose sorbentas bus naudojamas pramonėje, kai apskaičiuotas sieros kiekis sorbente yra 1,5 sv.%. Operaciją tęsia papildomas 10 minučių, kada sieros kiekis sudaro apie 2,5 sv.%. Azoto oksido sugėrimo charakteristiką šiuo laiko tarpu nenutrūkstamai matuoja cheminiu liuminiscensiniu NO analizatoriumi (Termo Elektron Instruments). Sieros oksido sugėrimo charakteristiką matuoja pagal sieros kiekį sorbento pavyzdžiuose, kurie yra šalinami iš pseudosuskystinto sluoksnio kas 2-5 minutes. Adsorbcijos fazę baigia, o po to rutuliukus 20 minučių regeneruoja metane esant 650°C temperatūrai su po to sekančiu

20 minučių apdirbimu garais, esant temperatūrai 650°C. Regeneruotus rutuliukus atšaldo iki adsorbcijos temperatūros 120-160°C, o pageidautina temperatūra yra 140°C.

Po pateikto ciklą skaičiaus rutuliukus pašalina iš adsorbcijos / regeneracijos įrenginio ir matuoja jų paviršiaus plotą. Azoto oksido desorbciją nustato pagal užprogramuotą iki desorbcijos temperatūros. Rutuliukus patalpina į regeneratorių, sujungtą su dujiniu chromatografu. Sieros oksido desorbciją matuoja 20 minučių laikotarpį, tuo metu virš jo esant temperatūrai 650°C praleidžia metaną.

Tai leidžia išsiskirstyti produktus S, SO₂ ir H₂S. Po to 20 minučių virš sorbento 650°C temperatūroje leidžia garą, kad būtų atskirtas bet koks likęs H₂S.

Sekančiuose skyriuose aprašyti taikomi bandymų būdai, kurie nurodyti išradimo apibrėžtyje. Atliekant bandymus dilimui ir smulkinimui nustatyti, rutuliukus sijoja taip, kad pralįstų 10 akučių dydžio ir pasilikėtų 20 akučių dydžio.

Sorbento stabilumo priklausomybė nuo laiko

Kad būtų nustatytas efektyvus sorbentų tinkamumo laikas, naudoja sorbento stabilumo nustatymą ciklo metu. Pagal šį metodą lygina paviršiaus plotą po 20 ciklų adsorbcija / regeneracija (pakankamas laiko tarpas, kad būtų sumažintas iš pradžių didelis šviežio sorbento paviršiaus plotas iki jo darbinio lygio) su sorbento paviršiaus plotu po 100 ciklų. Tai pakankamai ilgas laiko tarpas, kad būtų įvertinta, kaip sorbentas išlaiko pasikartojančių ciklų sąlygas. Sorbentai, pagaminti pagal siūlomą išradimą, paprastai turi paviršiaus plotą, kuris sumažėja nuo daugiau kaip 200 m²/g, kai jie būna švieži, iki apytikriai 150 m²/g po dvidešimto ciklo. Po

to, po papildomų 80 ciklų paviršiaus plotas sumažėja mažiau negu iki $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Kitos sorbento iš aliuminio oksido dalelės, turinčios vienodą natrio kiekį, turės žymiai didesnę negu $60 \text{ m}^2/\text{g}$ paviršiaus ploto nuostolį, esant vienodoms bandymų sąlygoms, ir turės žemesnę bendrą paviršiaus plotą.

Atsparumas smulkinimui

Atsparumą smulkinimui nustato patalpindami sferoidinės formos daleles tarp bandymo mašinos dviejų lygiagrečių plokščių, pavyzdžiui, tokios kaip Ametek ML4434-4 modelio prietaiso, pagaminto AMETEK Co., 8600 Somerset Drive, Largo, Florida, kuris įrengtas ant platformos su variklio įvadu. Žemutinė plokštė yra priekalas, o viršutinė plokštė - plokščia pentis. Paspaudus paleidimo mygtuką, plokštės lėtai sueina į vieną vietą, tuo metu prietaisas, matuojantis jėgą, slenka žemyn pavaros platforma $1,24 \text{ mm/s}$ ($0,049$ colio sekunde) greičiu. Poveikio, reikalingo smulkinti daleles, dydis, yra registruojamas skaitmeniniu skaičiavimo prietaisu, kuris sugraduotas poveikio svarais. Pakankamas kiekis (pavyzdžiui, 25) dalelių su grioveliais suardomos kiekviena atskirai, kad būtų gautas bendros visumos statistinis vaizdas. Po to skaičiuoja bendrą dydį pagal atskirus rezultatus. Matuojant rutuliukus pastoviose sąlygose, juos patalpina į porcelianinį garinimo indą ir kaitina elektriniu Bunzeno degikliu mažiausiai 400°C temperatūroje. Po to rutuliuką išima iš indo ir kol jis dar karštas išmatuoja jo atsparumą smulkinimui.

Kai rutuliukus reikia naudoti pseudosuskystintame sluoksnyje, tai pageidautina, kad jų vidutinis atsparumas smulkinimui būtų ne mažiau kaip $1,82 \text{ kg}$ (4 svarai). Tokio didelio atsparumo smulkinimui reikšmė yra ta, kad rutuliukai nesuirs fizinio apdorojimo sunkiose sąlygose metu. Tokiose sąlygose jie atsiduria pseudosuskystintame sluoksnyje ir kituose mechaniniuose prietaisuose, kurie naudojami pramonėje.

Dilimo nustatymas (GM)

Sorbento dalelių dilimą matuoja oro srovės bandymo metodu. Šis metodas apima tam tikro bandomosios medžiagos kiekio (60 kubinių centimetrų) patalpinimą į apverstą specialios konstrukcijos Elenmeyerio kolbą, sujungtą su metalinio antgalio įleidimo kiauryme. Kolbos plokščioje pusėje (dugne) įrengta didelė 25,4 mm (1 colio) išleidimo kiaurymė, uždengta 20 akučių tinkleliu. Per įleidimo tūtą dideliu greičiu nukreipia azoto dujas. Tai priverčia daleles: 1) cirkuliuoti viena virš kitos nudylant, 2) atsimušti viena į kitą viršutinėje kolbos dalyje. Tuo būdu jos suardomos priklausomai nuo atsparumo. Medžiagą bando penkias minutes ir po to likusias daleles sveria. Svorio nuostoliai po bandymo, išreikšti kaip pradinio medžiagos svorio procentai, parodo dilimo nuostolius. Azoto išeiga sudaro apie 0,088-0,113 kubinių metrų minutei (3,1-4,0 kubinių svarų minutei) priklausomai nuo medžiagos tankumo. Srauto greitis turi būti pakankamas, kad dalelės galėtų viena su kita nuolat susidurti viršutinėje kolbos dalyje. Kaip dilimo rezultatas atsiradusi smulkmė yra pašalinama iš kolbos azoto srautu. Taigi, tai sukelia pirminės pakrautos medžiagos svorio nuostolius.

Žemo dilimo dydžio reikšmė yra ta, kad dalelės nelengvai sudyla, kai jos yra pseudosuskystintame adsorberijoje, regeneratoriuje arba pereina iš vieno įrengimo į kitą. Laikoma, kad dideliame įrenginyje ekonomiškai sorbentas gali turėti mažiau negu 1,2% dilimo nuostolių dienai.

Aprašytu dilimo nustatymo oro srovės bandymo metodu Erlenmeyerio kolboje pageidautina, kad dilimas sudarytų mažiau negu 2%, o tinkamas pramonei lygis būtų mažiau negu 1%, kai dilimas bandomas šiuo pagreintu būdu.

Dilimas adsorbcijos / regeneracijos ciklo metu

Periodišką adsorbcijos / regeneracijos bandymą taiko matuodami sorbento dilimą adsorbcijos / regeneracijos (ARC) ciklo metu. Sorbentas, kurio dalelių dydis yra intervale tarp 10 ir 20 tinklo akučių, adsorbuoja 140°C temperatūroje pseudosuskystintame sluoksnyje išmetamas dujas, kuriose yra 3000 dalelių milijonui SO₂, 500 dalelių milijonui NO, 4% O₂ ir 10% H₂O iki to laiko kol siera nepasiekia 1,5-2%. Po to sorbentą 20 minučių regeneruoja metanu, esant 650°C temperatūrai, po to 20 minučių apdoroja garu 650°C.

Šį adsorbcijos / regeneracijos būdą kartoja antrą kartą. Po to sorbentą persijojia ir pasveria. Visas sorbentas, kurio dalelių dydis mažesnis negu 35 akutės, laikomas sudilęs. Dilimo procentas dienai yra pagrįstas visos medžiagos, kurios dalelių dydis mažesnis negu 35 akutės procentu ir kuri po to yra normalizuojama, kad atspindėtų 8 adsorbcijos / regeneracijos ciklus į dieną. Suprantama, kad būtinas cheminio dilimo dydis mažesnis negu 10% dienai, pageidautina, kad jis būtų mažesnis negu 5% dienai, o geriausia mažiau negu 1,2% dienai, kai atliekamas sorbento bandymas pritaikant jį pramonėje, kuris bus atliekamas pseudosuskystintame sluoksnyje.

Paviršiaus plotas

Paviršiaus plotas, nurodytas šiame aprašyme ir išradimo apibrėžtyje, yra paviršiaus plotas, nustatytas pagal BET lygtį, būdu, aprašytu S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller straipsnyje žurnale J. Am. Chem. Soc., 60 tomas, psl. 309 (1938). Šis būdas priklauso nuo azoto kondensacijos į poras, be to jis yra efektyvus matuojant poras, kurių diametro intervalas yra 0,001 - 0,06 mikrometrų (10-600 angstromų). Adsorbuoto azoto tūris priklauso nuo paviršiaus ploto nešiklio svorio vienetui.

Susigulėjusių dalelių tūrinis tankis

Kad būtų nustatytas susigulėjusių dalelių tūrinis tankis, pateiktą tik ką iškaitintų sferoidų masę patalpina į sugraduotą cilindrą, kurio sugraduoto tūrio pakanka patalpinti medžiagą. Po to cilindrą drekina iki tol, kol nepasibaigia nusėdimas ir gauna pastovų tūrį. Po to apskaičiuoja pavyzdžio, užimančio tūrio vieneta, masę.

Bendras poringumas

Porų pasiskirstymą viduje aktyvuotos sferoidinės dalelės ir bendrą poringumą nustato gyvsidabrio prietaisu, skirtu poringumui nustatyti. Gyvsidabrio panaudojimo būdas pagrįstas principu, kad kuo mažesnė pora, tuo bus didesnis gyvsidabrio spaudimas, kuris reikalingas, kad gyvsidabris patektų į šią porą.

Tuo būdu, jei pavyzdį su išsiurbtu oru veikia gyvsidabriu ir naudoja didėjančią slėgį taip, kad gyvsidabrio tūrio parodymas išnyksta, kai slėgis padidėja, tai galima nustatyti porų dydžio išsidėstymą. Priklausomybę tarp slėgio ir mažiausios poros, per kurią praeis gyvsidabris, nustato lygtimi:

$$r = 2\delta \cos\theta / p,$$

kurioje

r - poros spindulys,

δ - paviršiaus įtempimas,

θ - kontakto kampas,

p - slėgis.

Pridėjus slėgį iki 166,23 kg kvadratiniam centimetrui (6000 svarų kvadratiniam coliui) ir naudojant kontakto kampą 130° , gauna porų diametrų intervalą 0,0035-1 mikrometrų (35-10000 angstromų).

Gyvsidabrio porozimetras matuoja bendrą porų, užpildytų gyvsidabriu, tūrį, išreikštą cm^3/g . Dalelių tankumą matuoja g/cm^3 . Dauginami abu šiuos dydžius, nustato poringumą vienetais cm^3/cm^3 .

Hidroterminis stabilumas

Sorbento paviršiaus ploto stabilumą pagal BET lygtį matuoja, veikdami sorbento rutuliukus 100 tūr.% garų atmosferoje 650°C temperatūroje ir reguliariai matuoja paviršiaus plotą. Šio bandymo metu sorbentas turi išsaugoti mažiausiai $100 \text{ m}^2/\text{g}$ paviršiaus ploto po 1500 valandų buvimo garų atmosferoje ir pageidautina, kad išsaugotų virš $140 \text{ m}^2/\text{g}$.

Po svarbiausių išradimo aspektų atskleidimo, dabar bus aprašyti sekantys pavyzdžiai, iliustruojantys jo panaudojimą.

1 pavyzdys

Pagal būdą, aprašytą JAV patente Nr. 4780446, paruošė aliuminio oksido miltelius, stabilizuotus silicio dioksidu. Į miltelius įėjo 6,5% silicio dioksido. Šiuos miltelius gamino Davisono chemikalų skyrius iš W.R. Grace & Co. - Conn. kaip aliumosilikatą. Milteliai turi 28% drėgmės, kai juos įkaitina iki 954°C (1750°F). Vidutinis miltelių dalelių dydis, išmatuotas Malvern dalelių analizatoriumi, yra 15-20 mikronų.

2 pavyzdys

Pagal šį būdą, pateiktą JAV patente Nr. 4154812, paruošė aliuminio oksido miltelius. Šie milteliai parduodami SRA aliuminio oksido pavadinimu. Jie yra pagaminti Davisono chemikalų skyriuje iš W. R. Grace & Co - Conn. [miltelius įeina 28% drėgmės, kai jie yra kaitinami iki 954°C (1750°F). Išmatavus Malvern dalelių analizatorium, gauta vidutinis dalelių dydis 15-20 mikronų.

3 pavyzdys

Iš 45,4 kg (100 svarų) aliuminio oksido miltelių (sausos pagrindo), stabilizuotų silicio oksidu, pagamintų pagal 1 pavyzdį, paruošė suspensiją iš 132,12 litrų (30 galonų) vandens, 2404 gramų 70% azoto rūgšties ir 3237 gramų ledinės acto rūgšties mišinio. Visa tai maišė 35 minutes maišytuve su didele poslinkio jėga. Po to suspensiją permalė Netzch malūnu, kurio talpumas 20 litrų. Vidutinis dalelių dydis sumažėjo iki 5 mikronų ir mažiau. Po to suspensiją nupylė lašindami į kolonėlę, kurioje buvo žibalo-NH₃ fazė virš vandeninės NH₃ fazės. Drėgnas sferas išdžiovinavo ir iškaitino ore. Sferines aliuminio oksido daleles, stabilizuotas silicio dioksidu, sumirkė natriu dviem būdais. Vienoje partijoje jas sumirkė iki 4 svor.% natrio, naudodami natrio karbonatą atsirandančios drėgmės būdu, o kitoje partijoje juos sumirkė iki 6 sv.% natrio. Šio būdo dėka rutuliukai gali adsorbuoti tam tikrą drėgmės kiekį, ekvivalentišką 80-100% jų porų tūrio. Po to daleles džiovino 120°C temperatūroje vakuuminiu džiovintuvu ir iškaitino ore 6 val. 650°C temperatūroje.

Dalelės, sumirkytos 4% natrio (įvardintos kaip 3A), turėjo paviršiaus plotą 254m²/g, susigulėjusių dalelių tūrinį tankį 632,3569 kg kubiniam metrui (39 svarai kubinei pėdai), vidutinį smulkinimo dydį 4,6308 kg (10,2 svarus), bendrą poringumą, išmatuotą gyvsidabrio pagalba, 0,712 cm³/cm³ ir dilimo nuostolius (GM) 0,2%.

Dalelės, sumirkytos 6% natriu (įvardintos kaip 3B), turėjo paviršiaus plotą $210 \text{ m}^2/\text{g}$, susigulėjusių dalelių tūrinį tankį $648,5712 \text{ kg}$ kubiniam metrui (40 svarų kubinei pėdai), vidutinį smulkinimo dydį $3,632 \text{ kg}$ (8 svarus), bendrą poringumą, išmatuotą gyvsidabrio pagalba, $0,714 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, dilimo nuostolius (GM) 0,1% ir dilimo nuostolius (ARC) 0,3%.

Rutuliukų hidroterminio stabilumo išbandymui daleles veikė 100 tūr.% garo atmosferoje 650°C ir nustatytais laiko intervalais matavo paviršiaus plotą. Fig. 2 parodyta, kad sorbentas, turintis 4% natrio stabilizuojasi prie $200 \text{ m}^2/\text{g}$, o sorbentas, turintis 6% natrio - prie $170 \text{ m}^2/\text{g}$.

4 palyginamasis pavyzdys

Aliuminio oksido suspensiją paruošė tuo pačiu būdu, kaip ir 3 pavyzdyje, išskyrus tai, kad naudojo aliuminio oksido miltelius iš 2 pavyzdžio, kuriame nebuvo jokio silicio oksido.

Ruošiant suspensiją, naudojo iš pradžių 88,08 litrus (20 galonų) vandens vietoje 132,12 litrų (30 galonų), kad būtų gautas reikiamas klampumas. Ją nupylė lašindami ir sumirkė natriu iki vienodo lygio. Po to daleles išdžiovino ir iškaitino, kaip parodyta 3A pavyzdyje. Po apdorojimo garu 100 tūr.% 650°C temperatūroje buvo pastebėtas staigus paviršiaus ploto sumažėjimas, kaip parodyta fig. 2.

Dalelių paviršiaus plotas buvo $211 \text{ m}^2/\text{g}$, susigulėjusių dalelių tūrinis tankis $582,09265 \text{ kg}$ kubiniam metrui (35,9 svarai kubinei pėdai), vidutinis smulkinimo dydis $3,1326 \text{ kg}$ (6,9 svarai), bendras poringumas, išmatuotas gyvsidabriu, $0,676 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, dilimo nuostoliai (GM) 0,7% ir dilimo nuostoliai (ARC) 0,2%.

5 pavyzdys

Sorbentą, turintį silicio dioksido, iš 3B pavyzdžio ir sorbentą iš 4 palyginamojo pavyzdžio, kuris neturėjo silicio dioksido, išbandė sorbento stabilumo nustatymo būdu ciklo metu. Šie abu pavyzdžiai turėjo skirtingus natrio kiekius. Visgi, manoma, kad šių abiejų sorbentų suliginimas yra teisingas paviršiaus ploto charakteristikų atžvilgiu.

Jei vienas turi vienodą pagrindą su skirtingais natrio kiekiais, tai sorbentas su didesniu natrio kiekiu turės mažesnę paviršiaus plotą dėl to, kad papildomas natrio kiekis užims (t.y. sugers) papildomą paviršiaus plotą. Žiūr. 3 pavyzdį, kur sorbentas 3A, turintis 4% natrio, turės paviršiaus plotą $254 \text{ m}^2/\text{g}$, tada kai 3B sorbentas su didesniu natrio kiekiu, t.y. 6%, turės mažesnę paviršiaus plotą, t.y. $210 \text{ m}^2/\text{g}$. Tuo būdu, jei sorbentas pagal pateikiamą išradimą turi daug natrio, tai jis turės mažesnę paviršiaus plotą, negu sorbentas, turintis mažiau natrio, ir todėl toks suliginimas yra naudingas, kadangi galima įvertinti, kad sorbentas iš 4 palyginamojo pavyzdžio turės didesnę pradinę paviršiaus plotą, negu sorbentas iš 3B pavyzdžio su didesniu natrio kiekiu. Vis tik, matosi, jog šviežias sorbentas 3B pavyzdyje (su didesniu natrio kiekiu) faktinai turės maždaug vienodą paviršiaus plotą. Matyt, priežastis yra ta, kad pridedamas silicio dioksidas, veikiantis kaip stabilizatorius, taip pat užtikrina papildomą paviršiaus plotą, kompensuodamas paviršiaus ploto nuostolius, kylančius dėl papildomo natrio.

Sorbentas pagal pateikiamą išradimą 3B pavyzdyje buvo uždaramame procese 232 kartus ir jo paviršiaus plotas sumažėjo iki $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Sorbentas, pagamintas pagal 4 palyginamąjį pavyzdį be stabilizatoriaus, po 100 ciklų jau turėjo paviršiaus plotą $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Paviršiaus ploto pasikeitimas ciklų metu parodytas fig. 3.

Darbinės charakteristikos sumažėjimą galima stebėti iš duomenų, pateiktų fig. 3 ir I lentelėje, palyginant sorbento paviršiaus plotą po 20 ciklų su paviršiaus plotu po 100 ciklų, o taip pat palyginus paviršiaus ploto mažėjimo greitį tarp dvidešimtojo ir šimtojo ciklų.

I lentelė

Paviršiaus plotas, m^2/g

	20 ciklų	100 ciklų	Sumažėjimas
3 B pavyzdys	150	100	50
4 palyginamasis pavyzdys	125	60	65

Be stabilizatoriaus paviršiaus plotas sumažėja $65 \text{ m}^2/\text{g}$ per 80 ciklų iki $60 \text{ m}^2/\text{g}$, tuo metu, kai sorbento su stabilizatoriumi paviršiaus plotas pagal siūlomą išradimą sumažėja tik $50 \text{ m}^2/\text{g}$ per 80 ciklų ir yra aukštesnio neblogo $100 \text{ m}^2/\text{g}$ lygio. Sorbentas pagal siūlomą išradimą, į kurį įeina stabilizatorius iš silicio dioksido, turi didesnį paviršiaus plotą. Nors tai ir labai pageidautina, bet dar didesnis žymus privalumas yra tai, kad sorbento, stabilizuoto silicio dioksidu, paviršiaus plotas mažėja lėčiau, negu nestabilizuoto sorbento paviršiaus plotas.

Suprantama, kad nuoseklus išradimo aprašymas pateiktas iliustracijai ir, kad neišeinant iš išradimo apimties rėmų, yra galimi daugelis pakeitimų.

Išradimo apibrėžtis

1. Sorbentas iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą, azoto ir sieros oksidų ir kitų priemaišų adsorbicijai iš išmetamų dujų ir kuris regeneruojamas 600-650°C temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jį sudaro stabilizuotos sferoidinės aliuminio oksido dalelės, turinčios paviršiaus plotą vidutiniškai 180 m²/g, susigulėjusių dalelių tūrinį tankį 324,28-729,64 kg kubiniam metrui, vidutinį atsparumą smulkinimui 1,816 kg, dilimo nuostolius, išmatuotus oro srovės metodu, mažiau negu 2%, be to aliuminio oksido stabilizatorius parinktas iš grupės, susidedančios iš silicio dioksido, lantano oksido, kitų retųjų žemės metalų oksidų, titano oksido, cirkonio oksido, molio, žemės šarminių metalų ir jų mišinių, kai jų kiekis nuo efektyvaus iki 30 mol.%, o aktyvus ingredientas yra metalas, parinktas iš grupės, susidedančios iš šarminių metalų, žemės šarminių metalų ir jų mišinių, kurio yra nuo 1 iki 20 sv.%, sorbento paviršiaus plotas, atliekant stabilumo bandymą sorbento ciklo metu nuo dvidešimto iki šimtojo ciklo sumažėja iki 50-60 m²/g ir sorbento paviršiaus plotas, nustatytas pagal BET lygtį, hidroterminėse stabilumo sąlygose išlieka 100 m²/g.

2. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dilimo nuostoliai, išmatuoti oro srovės metodu, sudaro nedaugiau 1%.

3. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aktyvus ingredientas yra natris, kurio yra 4-6 sv.%.

4. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas.

5. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aktyvus ingredientas yra natrio, o aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas.

6. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paviršiaus plotas nustatytas pagal BET lygtį hidroterminėse stabilumo sąlygose yra bent $140 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Sorbentas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dilimas adsorbcijos / regeneracijos ciklo metu sudaro mažiau 10% dienai, dar geriau, mažiau 5% dienai.

8. Sorbentas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dilimas adsorbcijos / regeneracijos ciklo metu sudaro mažiau 1,2% dienai.

9. Būdas gauti sorbentą iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą, azoto ir sieros oksidų adsorbcijai iš išmetamų dujų ir kuriam yra atliekama regeneracija, kaitinant $600\text{-}650^\circ\text{C}$ temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vienu metu nusodina reagentus, sudarančius aliuminio oksidą ir aliuminio oksido stabilizatoriaus medžiagą, stabilizuotų aliuminio oksido miltelių sudarymui, sumažina minėtų stabilizuotų aliuminio oksido miltelių dalelių dydį, kad vidutinis dalelių dydis būtų 2-10 mikronų, formuoja tolygias sferoidines aliuminio oksido daleles, sudarant suspensijos lašus (šlamą), kuriuos per orą praleidžia į kolonėlę, kurioje viršutinis sluoksnis yra iš nesimaišančio su vandeniu skysčio ir amoniako, o žemutinis sluoksnis yra iš vandeninio šarminio koaguluojančio agento, daleles džioviną ir iškaitina, iškaitintas daleles sumirko aktyviu ingredientu, parinktu iš grupės, susidedančios iš šarminio metalo, žemės šarminio metalo, jų mišinių, sumirkytas daleles džioviną ir iškaitina, kad susidarytų sorbentas.

10. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reagentai, sudarantys aliuminio oksidą, yra aliuminio sulfatas ir natrio aluminatas.
11. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sumirkymo agentas parenkamas iš šarminių metalų ir juo yra natrius.
12. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad stabilizuoto aliuminio oksido daleles sumažina iki vidutinio 2-5 mikronų dydžio.
13. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio oksido stabilizatoriaus medžiagos yra nuo efektyvaus kiekio iki 30 mol. %.
14. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio oksido stabilizatorių parenka iš grupės, susidedančios iš silicio dioksido, lantano oksido, kitų retųjų žemės metalų oksidų, titano oksido, cirkonio oksido, žemės šarminių metalų ir jų mišinių.
15. Būdas pagal 14 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas.
16. Būdas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aktyvus ingredientas yra šarminis arba žemės šarminis metalas, kurio kiekis yra 1-20 sv. %.
17. Būdas gauti sorbentą iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą, azoto ir sieros oksidų adsorbcijai iš išmetamų dujų, kuriam atliekama regeneracija, kaitinant 600-650°C temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ruošia suspensiją (šlamą) iš aliuminio oksido miltelių ir aliuminio oksido stabilizatoriaus medžiagos, sumažina minėtų miltelių dalelių dydį iki vidutinio dalelių dydžio 10 mikronų, formuoja tolygias sferoidines aliuminio oksido daleles, suformuodami suspensijos (šlamo)

lašus, kuriuos per orą praleidžia į kolonėlę, kurioje viršutinis sluoksnis yra iš nesimaišančio su vandeniu skysčio ir amoniako, o apatinis iš vandeninio šarminio koaguliuojančio agento, daleles džiovina ir iškaitina, iškaitintas daleles sumirko šarminiu arba žemės šarminiu metalu, jas džiovina ir sumirkytas daleles iškaitina, kad susidarytų sorbentas.

18. Būdas pagal 17 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aktyvus ingredientas yra natrio, o aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas.

19. Būdas gauti sorbentą iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą azoto ir sieros oksidų adsorbcijai iš išmetamų dujų, kuriam atliekama regeneracija, kaitinant 600-650°C temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ruošia suspensiją (šlamą) iš aliuminio oksido miltelių, sumažina miltelių dalelių dydį iki vidutinio dalelių dydžio 10 mikronų, formuoja tolygias sferoidines aliuminio oksido daleles, suformuodami suspensijos (šlamo) lašus, kuriuos per orą praleidžia į kolonėlę, kurioje viršutinis sluoksnis yra iš nesimaišančio su vandeniu skysčio ir amoniako, o apatinis sluoksnis iš vandeninio šarminio koaguliuojančio agento, daleles džiovina ir iškaitina, o iškaitintas daleles sumirko sekančiais dviem komponentais: a) aliuminio oksido stabilizatoriaus medžiaga ir b) šarminiu arba žemės šarminiu metalu, o po to sumirkytas daleles džiovina ir iškaitina, kad susidarytų sorbentas.

20. Būdas pagal 19 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aktyvus ingredientas yra natrio, o aliuminio oksido stabilizatorius yra silicio dioksidas.

21. Būdas gauti sorbentą iš stabilizuoto aliuminio oksido, turinčio aktyvų ingredientą, azoto ir sieros oksidų adsorbcijai, kuriame atliekama regeneracija kaitinant 600-650°C temperatūroje, b e s i s k i r i a n t i s tuo,

kad formuoja aliuminio oksido daleles iš i) aliuminio oksido miltelių, kurių dalelių dydis 10 mikronų, ii) aliuminio oksido stabilizatoriaus, parinkto iš grupės, susidedančios iš silicio dioksido, lantano oksido, kitų retųjų žemės metalų oksidų, titano oksido, cirkonio dioksido, molio, šarminių žemės metalų ir jų mišinių, kurių kiekis yra nuo efektyvaus iki 30 mol.%, ir iii) aktyvaus ingrediento metalo, parinkto iš grupės, susidedančios šarminių metalų, žemės šarminių metalų ir jų mišinių, kurių kiekis 1-20 sv.%, ir daleles išskaitina, kad susidarytų sorbentas.

22. Būdas pagal 21 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad daleles formuoja ekstruzijos, aglomeracijos arba tablečių darymo būdais.

23. Būdas nepertraukiamai šalinti azoto ir sieros oksidus iš juos turinčių dujų ir po to regeneruoti sorbentą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja sorbentą pagal 1 punktą.

24. Būdas nepertraukiamai šalinti azoto ir sieros oksidus iš juos turinčių dujų ir po to regeneruoti sorbentą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja sorbentą pagal 3 punktą.

25. Būdas nepertraukiamai šalinti azoto ir sieros oksidus iš juos turinčių dujų ir po to regeneruoti sorbentą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja sorbentą pagal 4 punktą.

26. Būdas nepertraukiamai šalinti azoto ir sieros oksidus iš juos turinčių dujų ir po to regeneruoti sorbentą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudoja sorbentą pagal 5 punktą.

Fig. 1

SORBENTO PARUOŠIMAS

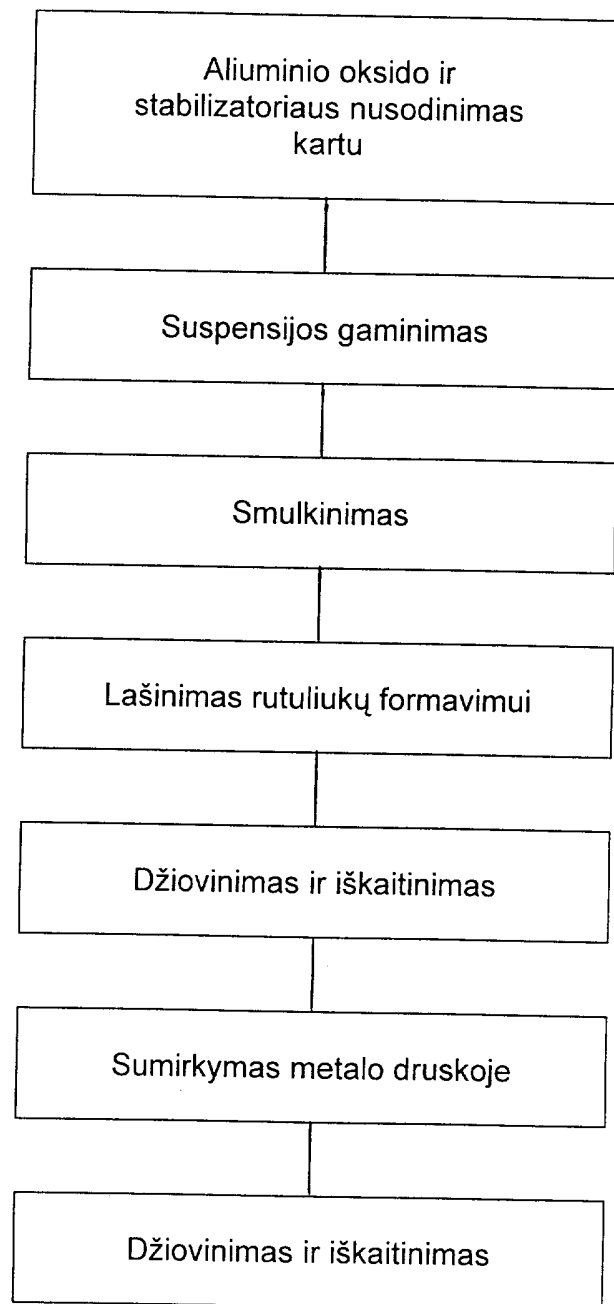


Fig. 2
SORBENTO ATSPARUMAS GARAMS

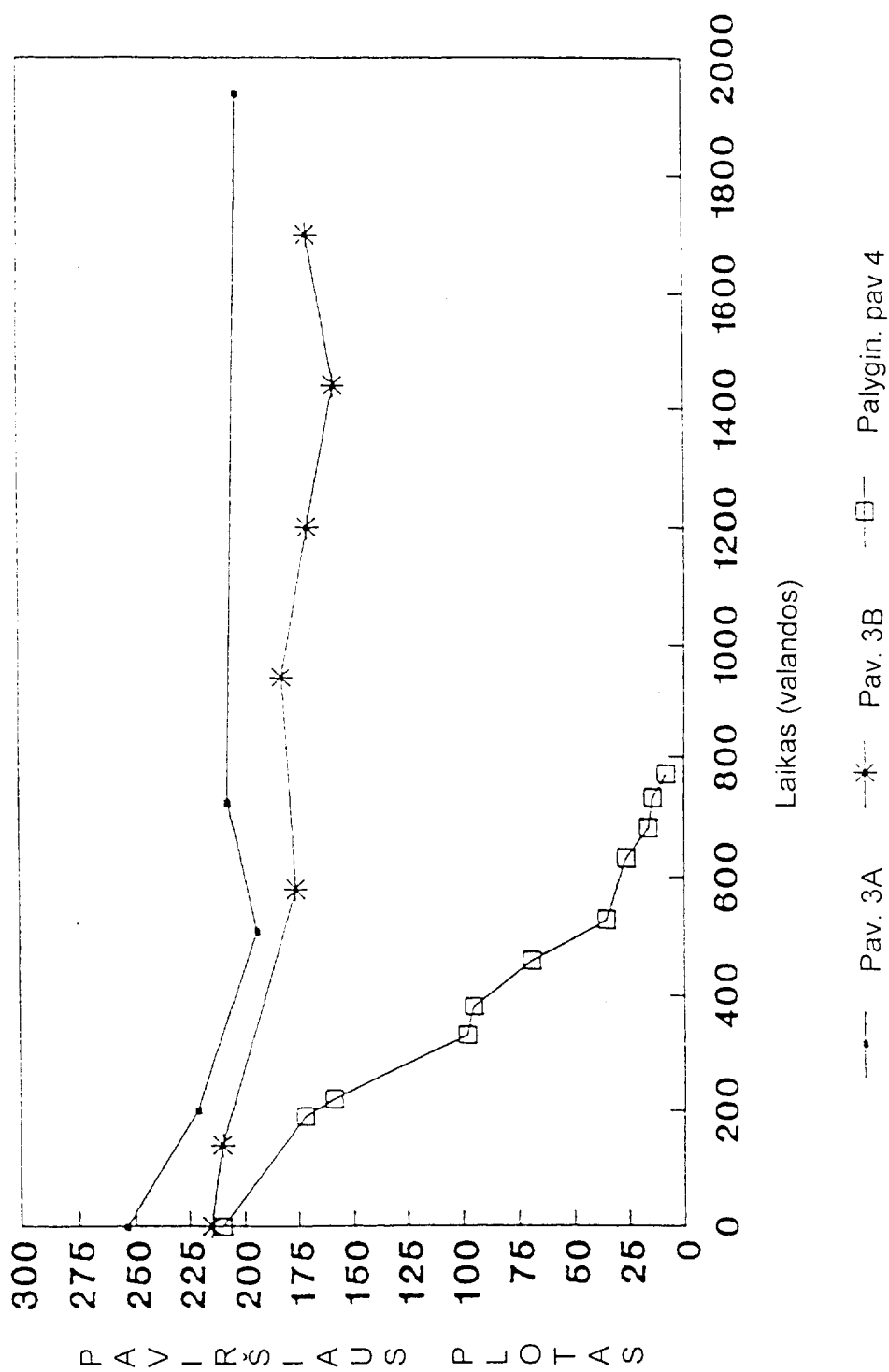


Fig. 3
 CIKLINIO SORBENTO PAVIRŠIAUS PLOTAS

