



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 087 186** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 01 J 20/08, 20/30, B 01 D**
53/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5011485/25, 23.04.1992
(30) Приоритет: 24.04.1991 US 690466
(46) Дата публикации: 20.08.1997
(56) Ссылки: Патент США N 4798711, кл. 423-239, 1988.

(71) Заявитель:
В.Р.Грейс энд Ко-Конн (US)
(72) Изобретатель: Майкл Скотт Зибарт[US],
Жан Виллем Виккман[BE], Майкл Джон
Хэйгер[US], Станислав Плеча[US]
(73) Патентообладатель:
В.Р.Грейс энд Ко-Конн (US)

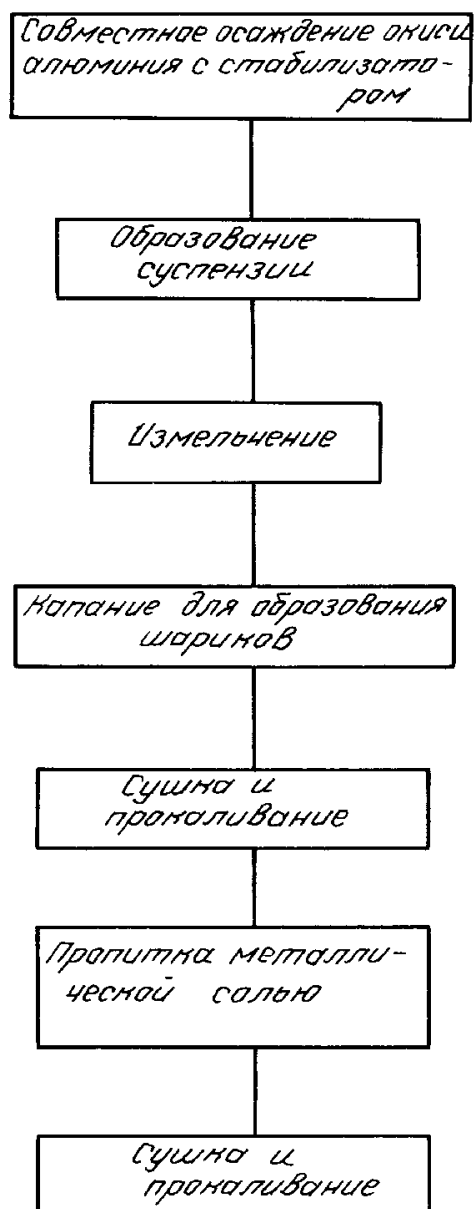
(54) **СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Сорбент из окиси алюминия, способный адсорбировать окислы азота и регенерироваться при нагреве при температуре свыше 600°C, изготовлен посредством включения в сорбент агента для стабилизации окиси алюминия. Предпочтительным способом является добавка стабилизатора во время осаждения окиси алюминия. Затем из осажденного порошка готовят суспензию, измельчают и сливают каплями для образования стабилизированных сфероидальных частиц окиси алюминия. Эти частицы пропитывают щелочным или щелочно-земельным металлом для получения стабилизированного сорбента. Стабилизатором окиси алюминия является двуокись кремния. 2 с.п. 13 з.п. ф-лы, 1 табл., 3 ил.

RU 2 087 186 C1

RU 2 087 186 C1



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 087 186** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 20/08, 20/30, B 01 D**
53/02

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011485/25, 23.04.1992

(30) Priority: 24.04.1991 US 690466

(46) Date of publication: 20.08.1997

(71) Applicant:
V.R.Grejs ehnd Ko-Konn (US)

(72) Inventor: Majkl Skott Zibart[US],
Zhan Villem Vikkman[BE], Majkl Dzhon
Khehjger[US], Stanislav Plecha[US]

(73) Proprietor:
V.R.Grejs ehnd Ko-Konn (US)

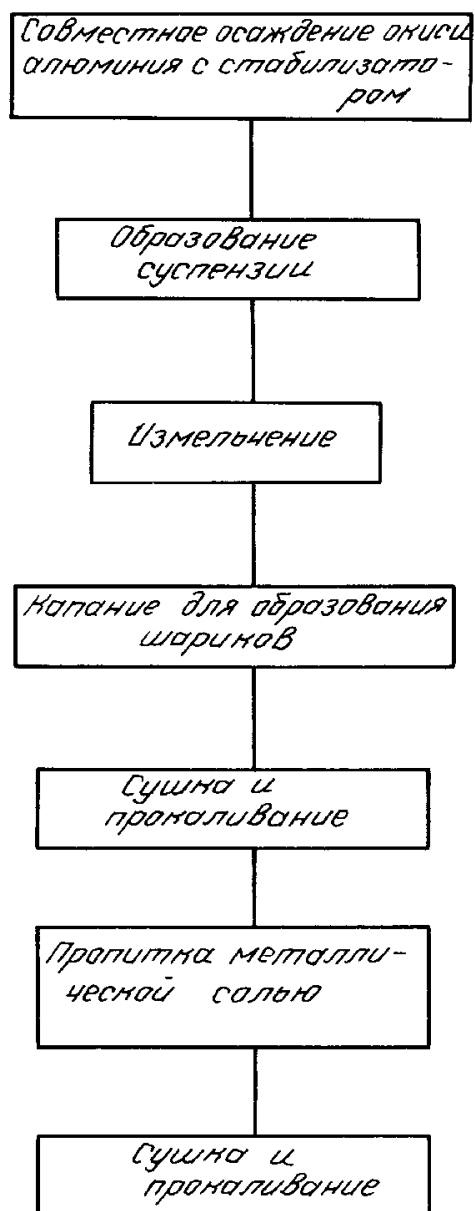
(54) **ALUMINA-BASED SORBENT AND METHOD OF PREPARING THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: sorbents. SUBSTANCE:
alumina-based sorbent capable to adsorb
nitrogen and sulfur oxides and be
regenerated at temperature higher than 600 C
is prepared by including into sorbent
alumina stabilizing agent. Preferable is
addition of stabilizer when alumina is
precipitated. Precipitated powder is then
used for preparing suspension where alumina
is pulverized and suspension is dropwise
poured out to form stabilized spheroid
alumina particles. These are impregnated
with alkali or alkali-earth metal to produce
stabilized sorbent. As alumina stabilizer,
silicon oxide is utilized. EFFECT: increased
sorbent stability. 15 cl, 3 dwg, 1 tbl

RU 2 087 186 C1

RU 2 087 186 C1



Фиг.1

Это изобретение касается улучшенного сорбента для удаления окислов азота и серы из отходящих газов, а также способа удаления этих газов сорбентом.

В способе NOXSO, раскрытом в патенте США, N 4798711, применяют пористый сорбент из окиси алюминия, содержащий натрий, для поглощения окислов азота и серы из дымовых газов. После поглощения этих газов сорбент, разгруженный азотом и серой, регенерируют, нагревая его в восстановительной атмосфере.

Помимо других предпочтительных восстановительных атмосфер для регенерации сорбента применяют также газ метан. Однако, когда применяют природный газ или метан, регенератор работает при более высокой температуре, т.е. примерно 650°C, которая приводит к дальнейшему уменьшению площади поверхности шариков из окиси алюминия.

Поскольку NOXSO сорбент для удаления окислов азота и серы переходит возвратно-поступательно от адсорбции к регенерации, то он претерпевает превращения, которые уменьшают его площадь поверхности. Свежий сорбент из окиси алюминия имеет площадь поверхности порядка примерно 200 м²/г. После примерно 100 циклов площадь поверхности сорбента уменьшается до ниже, чем 50 м²/г. Когда площадь поверхности уменьшается до такого низкого уровня, рабочие характеристики сорбента становятся неприемлемыми.

Целью этого изобретения является получение сорбента с устойчивой площадью поверхности и объемом пор в условиях работы регенератора в присутствии натрия или других щелочных металлов.

Целью этого изобретения является получение сорбента с устойчивой площадью поверхности для адсорбции окислов азота и серы из дымовых газов.

Целью этого изобретения является создание сорбента с устойчивой площадью поверхности в гидротермических условиях в присутствии натрия.

Целью изобретения является создание сорбента с устойчивой рабочей характеристикой на протяжении продолжительного отрезка времени в отношении адсорбции окислов азота и серы после длительного цикла адсорбция/регенерация.

Целью этого изобретения является получение сорбента, сохраняющего свою целостность, когда он в форме шариков.

Цель этого изобретения разработка альтернативных способов получения сорбента с устойчивой площадью поверхности для адсорбции окислов азота и серы из дымовых газов.

Целью изобретения является создание способа для непрерывного удаления окислов азота и серы из газа, содержащего их при помощи устойчивого сорбента, который можно регенерировать при более высоких температурах и в гидротермических условиях.

Эти и дополнительные цели станут более понятными из последующего описания изобретения.

Краткое описание изобретения.

Предложен сорбент для удаления окислов азота и серы, который сохраняет сравнительно высокую площадь поверхности

после непрерывного его применения в циклическом процессе адсорбция (регенерация). Сорбент может поглощать также другие примеси, например, хлориды, HCl и тяжелые металлы, например, мышьяк, свинец и т.п. Сорбент получают путем добавки стабилизатора в суспензию, образующую окись алюминия.

Предпочтительным стабилизатором окиси алюминия является двуокись кремния, которую можно добавлять в форме силиката натрия. Когда окись алюминия получают из суспензии, то суспензия обычно содержит, например, сульфат алюминия и алюминат натрия, которые вступают в реакцию, образуя окись алюминия. В соответствии с предпочтительным вариантом исполнения изобретения в эту суспензию дополнительно вводят стабилизатор окиси алюминия, например, двуокись кремния. Три компонента осаждают вместе. Осадок совместного осаждения двуокиси кремния и окиси алюминия предпочтительно фильтруют, промывают и сушат для получения порошка. Порошок можно легко транспортировать на участок, где формируют шарики. Затем из порошка готовят суспензию, в смеси вода/азотная кислота/уксусная кислота, и суспензию сливают по капле в оросительную колонку, содержащую фазу NH₃ жидкий углеводород наверху водной фазы аммиака. Шарики из окиси алюминия, стабилизированные двуокисью кремния сушат и прокаливают и затем их пропитывают 1-20 вес. активного ингредиента из щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно натрием в количестве примерно 4-6 вес. способом начального смачивания.

Краткое описание чертежей.

На фиг. 1 показана принципиальная схема процесса приготовления сорбента, содержащего стабилизированную окись алюминия.

Фиг. 2 показывает устойчивость сорбентов к пару.

Фиг. 3 показывает улучшенный способ сохранения площади поверхности сорбента в соответствии с настоящим изобретением с течением времени в циклическом процессе адсорбция/регенерация.

Описание конкретных исполнений.

Обнаружено, что для данного сорбента применяемым стабилизатором окиси алюминия может быть предпочтительно двуокись кремния, а также другие стабилизаторы, окиси алюминия. Например, для получения стабилизированного сорбента для конкретной цели можно применять окись лантана, других редкоземельных металлов, окись титана, двуокись циркония, глину и щелочноземельные металлы, например, кальций и барий в отдельности или в смесях. Предпочтительно количество составляет от эффективного количества до примерно 30 мольных

Найдены, по крайней мере, три способа добавки стабилизатора в окись алюминия во время формирования шариков капельным способом.

В том случае, если стабилизатор смешивают с исходными материалами окиси алюминия без образования очень вязкого раствора, тогда предпочтительным первым вариантом способа является совместное

осаждение для получения сорбента, например, посредством совместного образования гелей. Этот способ описан Ноземаком в патенте США, N 4780446, который приведен здесь для справки.

Оксид алюминия, стабилизированную двуокисью кремния, получают в виде приготовленного совместного геля способом осаждения при специальных и контролируемых концентрациях реагента и температуре, времени и значении pH. Источник кислой соли алюминия, предпочтительно раствор сульфата алюминия, источник алюмината щелочного металла, предпочтительно раствор алюмината натрия и источник силиката щелочного металла, предпочтительно раствор силиката натрия соединяют для получения смеси, приготовленной посредством совместного желирования.

Реакцию совместного желирования проводят в две стадии:

(1) исходный совместный гель осаждают при pH примерно 7,5 8,5 и предпочтительно примерно 8, и (2) осажженный совместный гель стабилизируют при значении pH примерно 9,6 10,3 и предпочтительно примерно 10.

Требуемое значение pH в реакции поддерживают посредством регулирования скорости потока реагентов сульфата алюминия алюмината натрия и силиката натрия. Также добавляют достаточное количество силиката натрия для достижения общего содержания двуокиси кремния (SiO_2) в готовом осажженном совместном геле от эффективного стабилизирующего количества до примерно 30 мольных и более предпочтительно от примерно 5,5 до 8,5 вес.

Стабилизаторы окиси алюминия, которые можно добавлять способом совместного осаждения, включают в себя двуокись кремния, окись лантана, других редкоземельных металлов, окись титана, двуокись циркония или щелочноземельные металлы, например, кальций или барий.

Затем порошок стабилизированной окиси алюминия используют для формования по существу одинаковых сфероидальных частиц окиси алюминия. Предпочтительный способ получения сфер описан в патенте США N 4279779, который приведен здесь для справки. Следуя этому способу, готовят суспензию стабилизированной окиси алюминия в кислой водной сфере, и капельки суспензии пропускают сквозь воздух в колонну, содержащую верхний слой жидкости, несмешивающейся с водой, например, жидкий углеводород и аммиак, и в нижний слой водного щелочного коагулирующего агента. Полученные сфероидальные частицы подвергают старению в водном аммиаке до заданной твердости. Подвергнутые старению частицы сушат и прокаливают.

Улучшенный способ, применяемый для получения сорбента, показан на фиг. 1 и кратко описан ниже. Суспензию готовят из смеси порошка стабилизированной окиси алюминия, воды и кислоты, например, уксусной кислоты и азотной кислоты. Затем суспензию предпочтительно уменьшают в размере, например, предпочтительным способом измельчения для уменьшения среднего размера частиц от выше, чем 10 мк до 2 5 мк. Хотя сорбент можно получить без

стадии предпочтительного измельчения, однако полученные шарики будут иметь низкий объемный вес в слежавшемся состоянии, высокую скорость истирания и низкую прочность на раздавливание. Таким образом, предпочтительным способом уменьшения размера частиц является измельчение.

Можно применять другие способы уменьшения размера частиц, например, сухое измельчение, измельчение в молотковой или в шаровой мельнице и измельчение за счет энергии жидкости. Эти способы могут быть мокрым или сухого типа.

Суспензию подают в большую дробилку Netzsch промышленного типа со скоростью 4 галлон/мин. Сама дробилка содержит от 40 до 55 галлон бусинок Quackenbush размером от 1,5 мм, которые непрерывно перемещаются по кругу внутри посредством дисков, прикрепленных к вращающейся оси. Затем частицы суспензии измельчаются до заданного размера под действием стеклянных бусинок. Регулирование размера частиц достигается путем удаления или добавления специального количества стеклянных бусинок.

После измельчения суспензию сливают каплями в оросительную колонну, которая предпочтительно содержит аммиачный керосин наверху аммиачного водного раствора. Органическая фаза необходима для образования сфер, тогда как водная фаза упрочняет дополнительно шарики. После образования капель шарики передаются в систему обезвоживания и затем их пропускают через сушилку, при этом через шарики направляют поток воздуха. После сушки сорбент прокаливают до вращающейся печи с косвенным нагревом. Частицы, имеющие чрезмерный или недостаточный размер, удаляют в вибрационном сепараторе. Затем осуществляют пропитку активным ингредиентом, которым является щелочной или щелочноземельный металл, предпочтительно натрия в форме Na_2CO_3 . Это можно осуществлять в горизонтальной вращающейся пропиточной установке барабанного типа. Наконец, сорбент сушат и прокаливают для получения готового продукта.

Другим способом добавки стабилизатора окиси алюминия является смешение его с порошком окиси алюминия до образования капель для получения частиц. Этим способом можно добавлять все стабилизаторы, включая глину.

Третьим способом добавки стабилизатора окиси алюминия является формирование частиц окиси алюминия капельным способом с последующей пропиткой частицы стабилизатором окиси алюминия. Стабилизатор можно добавлять до или после добавки натрия, либо его можно добавлять вместе с натрием для экономичности. Этим способом можно добавлять все стабилизаторы за исключением глины, поскольку она не растворима.

Другие способы формирования шариков можно применять помимо этих описанных капельных способов для формирования шариков. Ингредиенты можно смешивать вместе, и смесь можно экструдировать для получения экструдатов предпочтительно при отношении длины к диаметру примерно 1:1. Смесь можно поместить в установку для

спекания шариков. Можно применять другие механические способы формования, например, таблетирование.

Показатель поглощения окислов азота и серы сорбентом измеряют в установке адсорбция/регенерация. Установка содержит псевдоожиженный слой осадочного типа с дымовым газом, содержащим 3000 част/млн. SO_2 , 500 част/млн. NO , 4% O_2 и 10% H_2O .

Цикл начинается с прохождения газов через флюидизированный слой сорбента при температуре примерно 140°C . Средние условия в течение первых 10 минут периодического нахождения в псевдоожиженном слое примерно аналогичны условиям, в которых сорбент будет находиться во время промышленного применения при расчетном содержании серы в сорбенте 1,5 вес. Операцию продолжают в течение дополнительных 10 мин, когда содержание серы составляет примерно 2,5%. Характеристику поглощения окиси азота в течение этого отрезка времени измеряют непрерывно посредством химического люминесцентного анализатора NO . Термо Электрон Инструментс. Характеристику поглощения окиси серы измеряют по содержанию серы в образцах сорбента, удаляемых с интервалами по времени в 2-5 мин. из псевдоожиженного слоя. Фазу адсорбции прекращают, и затем шарики регенерируют в метане в течение 20 минут при температуре 650°C с последующей обработкой паром в течение 20 минут при температуре 650°C . Регенерированные шарики охлаждают до температуры адсорбции в интервале $120 - 160^\circ\text{C}$, причем дополнительной температурой является 140°C .

После данного количества циклов шарики удаляют из установки осадочного типа с циклом адсорбция/регенерация и измеряют их площадь поверхности. Десорбцию окиси азота определяют по запрограммированной до температуры десорбции. Также шарики помещают в регенератор, соединенный с газовым хроматографом, и десорбцию окиси серы измеряют в течение интервала времени в 20 минут, при этом над ним пропускают метан при температуре 650°C . Это обеспечивает распределение продукта SiSO_2 и H_2S . Затем в течение 20 мин над сорбентом при 650°C пропускают пар для удаления любого остаточного H_2S .

В следующих разделах описаны применяемые способы испытаний, которые указаны и в формуле изобретения. Во время испытания на истирание и раздавливание шарики просеивают так, чтобы они проходили через сито с размером ячеек 10 меш и оставались на сите с размером ячеек 20 меш.

Стабильность сорбента во время цикла.

Для оценки эффективного срока службы сорбентов применяют метод определения стабильности сорбента во время цикла. Согласно этому методу сравнивают площадь поверхности после 20 циклов адсорбция/регенерация (достаточный период времени для уменьшения сначала высокой площади поверхности свежего сорбента до его рабочего уровня) с площадью поверхности сорбента после 100 циклов. Это достаточно продолжительный период времени, чтобы оценить, как сорбенты

выдерживают условия рецикла. Сорбенты, приготовленные в соответствии с настоящим изобретением, обычно имеют площадь поверхности, которая уменьшается от свыше $200 \text{ м}^2/\text{г}$, когда он свежий, до примерно $150 \text{ м}^2/\text{г}$ после двадцатого цикла. Затем после дополнительных 80 циклов площадь поверхности уменьшается меньше, чем до $60 \text{ м}^2/\text{г}$. Другие частицы сорбента из окиси алюминия, содержащие одинаковое количество натрия, будут иметь значительно больше, чем $60 \text{ м}^2/\text{г}$, потерь в площади поверхности при одинаковых условиях испытания и будут иметь более низкую общую площадь поверхности.

Прочность на раздавливание.

Прочность на раздавливание определяют посредством размещения сфероидальной частицы между двумя параллельными пластинами испытательной машины, например, прибор Аметек модели ML 4434-4, изготовленный фирмой Аметек Ко, 8600 Сомерсет Драйв, Ларго, Флорида для измерения усилия, установленной на платформе с приводом от двигателя. Нижняя пластина представляет собой наковальню, а верхняя пластина плоский боек. При нажатии на пусковую кнопку пластины медленно устанавливаются вместе, при этом прибор для измерения усилия перемещается вниз по приводной платформе со скоростью $0,0491 \text{ дюйма/сек}$ ($1,24 \text{ мм/сек}$). Величина усилия для раздробления частицы регистрируется числовым считывающим устройством, которое градуировано в значениях фунт усилия. Достаточное количество (например, 25) желобчатых частиц раздробляется каждая в отдельности для получения статистически важного представления общей совокупности. Затем вычисляют среднюю величину по отдельным результатам. Для измерения шариков в постоянных условиях их помещают в фарфоровую испарительную чашу и нагревают электрической горелкой Бунзена при температуре, по крайней мере, 400°C . Затем шарик удаляют из чаши и измеряют его прочность на раздавливании, пока он еще горячий.

Когда шарики должны применяться в псевдоожиженном слое, то желательно, чтобы они имели среднюю прочность на раздавливание, равную, по крайней мере, 4 фунтам. Значение такой высокой прочности на раздавливание состоит в том, что шарики не будут разрушаться во время физической обработки в суровых условиях, которой они подвергаются в псевдоожиженном слое и в других механических устройствах, присутствующих в промышленной установке.

Определение истирание по методу GM.

Истирание частиц сорбента измеряют методом испытания струей воздуха, который включает в себя размещение определенного объема (60 куб. см) испытываемого материала, в перевернутую колбу специальной конструкции Эрленмейера, соединенную с впускным отверстием металлической насадки. На плоской стороне (днище) колбы расположено большое ($25,4 \text{ мм}$) выпускное отверстие, закрытое сеткой с ячейками размером 20 меш. Через впускное сопло направляют газ азот с высокой скоростью, который заставляет частицы: (1) циркулировать друг над другом, чтобы они истирались, при этом (2) частицы ударяются

друг о друга в верхней части колбы и, таким образом, они разрушаются в функции прочности. Материал испытывают в течение пяти минут и затем оставшиеся частицы взвешивают. Потери в массе после испытания, выраженные как процент начальной загрузки, представляют собой потери на истирание.

Расход азота составляет примерно 3,1-4,0 куб.фут. в минуту в зависимости от плотности материала. Скорость потока должна быть достаточной, чтобы частицы могли ударяться друг о друга в верхней части колбы. Мелочь, образующаяся в результате истирания, удаляется из колбы потоком азота, что приводит к потерям в массе первоначально загруженного материала.

Важность низкого значения истирания состоит в том, что частицы нелегко истираются, когда они псевдооживлены в адсорбере, регенераторе и во время передачи между двумя этими установками. Полагают что в большой установке экономичный сорбент должен иметь меньше, чем 1,2% потерь на истирание в день. В значениях описанного метода испытания на истирание струей воздуха в колбе Эрленмейера желательнее, чтобы потери составляли меньше 2% а для приемлемого для промышленности уровня меньше, чем 1% в этом ускоренном испытании на истирание.

Истирание во время цикла адсорбции/регенерации.

Циклическое испытание адсорбция/регенерация применяют для измерения износа сорбента во время цикла адсорбция/регенерация. Сорбент, который имеет размер в пределах между 10 и 20 меш, адсорбирует при температуре 140°C в псевдооживленном слое, работающем периодически, дымовые газы, содержащие 3000 част/млн SO₂, 500 част/млн NO, 4% O₂ и 10% H₂O до тех пор, пока не будет содержать 1,5-2% серы. Затем сорбент регенерируют метаном в течение 20 мин. при температуре 650°C с последующей обработкой паром в течение 20 мин. при 650 °C. Этот способ адсорбции/регенерации повторяют второй раз. Затем сорбент просеивают и взвешивают. Весь сорбент с размером частиц меньше, чем 35 меш. считается изношенным материалом. Процент истирания в день основан на проценте всего материала, который имеет размер меньше, чем 35 меш. и затем его нормализуют для отражения 8 циклов адсорбция/регенерация в день. Понятно, что необходим уровень химического истирания меньше, чем 10% в день, предпочтительно меньше, чем 5% в день, а лучше меньше, чем 1,2% в день во время этого испытания сорбента для промышленного использования, который будет применяться в псевдооживленном слое.

Площадь поверхности.

Площадь поверхности, указанная в этом описании и в формуле изобретения, представляет площадь поверхности согласно уравнению БЭТ, определенная способом, описанным в статье С. Бранауэра, П. Эммета и Е. Теллера в журнале "Ам. Кем. Сос", том 60, стр. 309 (1938). Этот способ зависит от конденсации азота в поры, причем он является эффективным для измерения пор диаметром в интервале 10-600 ангстрем. Объем адсорбированного азота зависит от

площади поверхности на единицу массы носителя.

Объемный вес в слежавшемся положении.

Для определения объемного веса в слежавшемся положении данную массу свежепрокаленных сфероидов помещают в градуированный цилиндр, достаточный для содержания материала в пределах его градуированного объема. Затем их подвергают вибрированию до тех пор, пока осаждение не завершится, и получают постоянный объем. После этого вычисляют массу образца, занимающего единицу объема.

Общая пористость.

Распределение размера пор внутри активированной сфероидальной частицы и общую пористость определяют при помощи ртутного прибора для определения пористости. Способ внедрения ртути основан на принципе, что чем меньше данная пора, тем больше будет давление ртути, необходимое для прохождения ртути в эту пору. Таким образом, если вакуумированный образец подвергают действию ртути и прилагают давление с приращением так, что показание объема ртути при каждом приращении исчезает, то можно определить распределение размера пор. Зависимость между давлением и наименьшей порой, чем которую будет проходить ртуть, определяют по уравнению:

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

где

r радиус поры,

δ поверхностное натяжение,

θ угол контакта,

P давление.

При приложении давления до 60000 фунт/кв дюйм и применение угла контакта 130 ° получают интервал диаметров пор

35-10000 Å.

Ртутный порозиметр измеряет общий объем пор, заполненный ртутью, выраженный в см³/г. Плотностью частиц измеряется в г/см³. Умножая две эти величины, определяют пористость в единицах см³/см³.

Гидротермическая стабильность.

Стабильность площади поверхности сорбента согласно уравнению БЭТ измеряют посредством подверганию шариков сорбента действию 100 объем. атмосферы из пара при температуре 650° и регулярно измеряют площадь поверхности. Во время этого испытания сорбент должен сохранять, по крайней мере, 100 м²/г площади поверхности после 1500 часов нахождения в атмосфере пара и предпочтительно выше, чем 140 м²/г.

После раскрытия основных аспектов изобретения теперь будут описаны следующие примеры для иллюстрации специальных его исполнений.

Пример 1.

Следуя способу, описанному в патенте США N 4780446, приготовили порошок окиси алюминия, стабилизированной двуокисью кремния. Порошок содержал 6,5% двуокиси кремния. Этот порошок поставлен фирмой Дэвисон Кемикл Дивижн ов У. Р. Грейс энд Ко-Конн в форме алюмосиликата. Порошок содержит 28% влаги, когда его нагревают до температуры 1750 F (954°C). Средний размер частиц порошка равен 15-20 мкм, как

измерено анализатором Мальверн Партикл.

Пример 2.

Следуя способу, описанному в патенте США N 4154812, приготовили порошок окиси алюминия. Этот порошок имеется в продаже по названию SRA alumina от фирмы Дэвисон Кемикл Дивижн ов У.Р. Грейс энд Ко.-Конн. Порошок содержит 28% когда его нагревают до температуры 1750° F (954°C). Средний размер частиц порошка равен 15-20 мкм, как измерено анализатором Малверн Партикл.

Пример 3.

Из 100 фунтов (на сухой основе) окиси алюминия, стабилизированной двуокисью кремния, полученной согласно Примеру 1, приготовили суспензию в смеси 30 галлонов воды, 2404 грамм 70%-азотной кислоты и 3237 грамм ледяной уксусной кислоты, и все это перемешивали в течение 35 мин, в мешалке с большими сдвиговыми усилиями. Затем суспензию перемололи в мельнице Netzch mill емкостью 20 литров. Средний размер частиц уменьшился до меньше, чем 5 мкм. После этого суспензию слили по капле в колонну, содержащую фазу керосина NH₃ на верху водной фазы NH₃. Влажные сферы высушили и прокалили на воздухе. Сферические частицы окиси алюминия, стабилизированные двуокисью кремния, пропитали натрием при двух уровнях. В одной партии их пропитывали до 4 вес. натрия с применением карбоната натрия способом "зарождающейся" влажности, а в другой партии их пропитывали до 6 вес. натрия. Благодаря этому способу шарики могут адсорбировать некоторое количество жидкости, эквивалентное 80-100% объема их пор. Затем частицы сушили при температуре 120°C в вакуумной сушилке и прокаливали на воздухе в течение 6 часов при температуре 650°C.

Частицы, пропитанные 4% натрия (определены как 3А), имели площадь поверхности 254 м²/г, объемный вес в слежавшемся состоянии 39 фунтов/фут³, среднее количество раздавливания 1,2 фунтов, общую пористость, измеренную посредством ртути, 0,712 см³/см³ и потери на истирание (GM) 0,2%

Частицы, пропитанные 6% натрия (определены как 3В), имели площадь поверхности 210 м²/г, объемный вес в слежавшемся состоянии 40 фунтов/фут³, средняя величина прочности на раздавливание 8 фунтов, общую пористость, измеренную посредством ртути, 0,714 см³/см³, потери на истирание (GM) 0,1% и потери на истирание (ARC) 0,3%

Для истирания гидротермической стабильности шариков частицы подвергали 100 объем. паровой атмосферы при температуре 650°C и через регулярные интервалы времени измеряли площадь поверхности. Фиг. 2 показывает, что сорбент, имеющий содержание натрия 4% стабилизуется при 200 м²/г, а сорбент, имеющий 6% натрия, стабилизируется при 170 м²/г.

Сравнительный пример 4.

Суспензию окиси алюминия приготовили тем же способом, что и в примере 3 за исключением, что использовали порошок окиси алюминия из примера 2, который не

содержал какую-либо двуокись кремния. Во время приготовления суспензии использовали сначала 20 галлонов воды вместо 30 галлонов для получения требуемой вязкости. Ее слили по капле и пропитали натрием до одинакового уровня и после этого частицы высушили и прокалили, как указано в примере 3А. После обработки паром 100 об. при температуре 650°C было отмечено резкое снижение площади поверхности, как показано на фиг. 2.

Частицы имели площадь поверхности 211 м²/г, объемный вес в слежавшемся состоянии 35,9 фунтов/фут³, среднюю величину прочности на раздавливание 6,9 фунтов, общую пористость, измеренную посредством ртути 0,676 см³/см³, потери на истирание (GM) 0,7% и потери на истирание (ARG) 0,2%

Пример 5.

Сорбент, содержащий двуокись кремния, из примера 3В и сорбент из сравнительного примера 4, который не содержал двуокись кремния, испытали способом определения стабильности сорбента во время цикла. Эти два образца имели различные уровни содержания натрия. Однако полагаем, что сравнение этих двух сорбентов является благоприятным в отношении характеристик площади поверхности.

Если один имеет одинаковую подложку с различными уровнями содержания натрия, то сорбент с более высоким уровнем содержания натрия будет иметь более низкую площадь поверхности, потому что дополнительное количество натрия будет занимать (т.е. поглощать) дополнительную площадь поверхности. См. пример 3, где сорбент 3А с содержанием натрия 4% имеет площадь поверхности 254 м²/г, тогда как сорбент 3В с более высоким уровнем содержания натрия, т.е. 6% имеет более низкую площадь поверхности 210 м²/г. Таким образом, если сорбент в соответствии с настоящим изобретением имеет большое содержание натрия, тогда он будет иметь меньшую площадь поверхности, чем сорбент с меньшим уровнем содержания натрия и, следовательно, такое сравнение является полезным, поскольку можно оценить, что сорбент из сравнительного примера 4 будет иметь большую начальную площадь поверхности, чем сорбент из примера 3В с более высоким содержанием натрия. Однако можно увидеть, что свежий сорбент в примере 3В (с более высоким содержанием натрия) фактически имеет примерно одинаковую площадь поверхности. По-видимому, причиной является то, что добавленная двуокись кремния, которая действует в качестве стабилизатора, также обеспечивает дополнительную площадь поверхности, компенсируя потери в площади поверхности за счет дополнительного натрия.

Сорбент в соответствии с настоящим изобретением в примере 3В находился в замкнутом процессе 232 раза, и его площадь поверхности уменьшалась до 70 м²/г. Сорбент, приготовленный в соответствии с сравнительным примером 4 без стабилизатора, уже имел, после только 100 циклов, площадь поверхности 60 м²/г. Изменение площади поверхности в течение циклов показано на фиг. 3.

Снижение рабочей характеристики можно

также увидеть из данных, представленных на фиг. 3 и в таблице, посредством сравнения площади поверхности сорбента после 20 циклов с помощью поверхности после 100 циклов и также сравнения скорости уменьшения площади поверхности между двадцатым и сотым циклами.

Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$

Без стабилизатора площадь поверхности уменьшается от $65 \text{ м}^2/\text{г}$ в течение 80 циклов до низкого уровня $60 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как для сорбента со стабилизатором в соответствии с настоящим изобретением площадь поверхности уменьшается только до $50 \text{ м}^2/\text{г}$ во время 8 циклов и остается на более высоком, превосходном уровне $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Сорбент в соответствии с настоящим изобретением, содержащий стабилизатор из двуокиси кремния, имеет более высокую площадь поверхности. Хотя это и очень благоприятно, однако даже более значительным преимуществом является то, что скорость уменьшения площади поверхности сорбента, стабилизированного двуокисью кремния, меньше скорости уменьшения площади поверхности нестабилизированного сорбента.

Формула изобретения:

1. Сорбент на основе оксида алюминия, способный адсорбировать окислы азота и окислы серы и другие примеси из отходящих газов и регенерируемый нагреванием при температуре выше 600°C , включающий активный ингредиент, отличающийся тем, что дополнительно содержит диоксид кремния в качестве стабилизатора для оксида алюминия в количестве 1-30 мол. активным ингредиентом является щелочной и/или щелочноземельный металл в количестве 1-20 мас. причем частицы сорбента имеют сфероидальную форму, площадь поверхности по крайней мере $180 \text{ м}^2/\text{г}$, объемный вес в слежавшемся состоянии $320-721 \text{ кг/м}^3$, среднюю прочность на раздавливание по крайней мере $1,814 \text{ кг}$, потери от истирания, измеренные методом испытания на истирание струей воздуха, менее 2% стабильность, выраженную в уменьшении площади поверхности в течение 20-100 циклов сорбции-регенерации, менее $60 \text{ м}^2/\text{г}$, или при обработке в гидротермальных условиях по крайней мере $100 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанную по уравнению БЭТ.

2. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что потери на истирание, измеренные методом испытания на истирание струей воздуха, составляют меньше, чем 1%

3. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что активным ингредиентом является натрий, присутствующий в количестве примерно 4-6 мас.

4. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что содержание диоксида кремния в качестве стабилизатора составляет от примерно 5 до примерно 10 мол.

5. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что активным ингредиентом является натрий и диоксид кремния в качестве стабилизатора присутствует в количестве от примерно 5,5 до примерно 8,5 мол.

6. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что площадь поверхности по уравнению БЭТ в гидротермальных условиях стабильности

составляет по крайней мере $140 \text{ м}^2/\text{г}$.

7. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что истирание во время цикла адсорбции-регенерации составляет меньше, чем 10% в день, предпочтительно меньше, чем 5% в день.

8. Сорбент по п.7, отличающийся тем, что истирание во время цикла адсорбции-регенерации составляет меньше, чем 1,2% в день.

9. Способ получения сорбента на основе оксида алюминия, способного адсорбировать окислы азота и окислы серы и другие примеси из отходящих газов и регенерируемого нагреванием при температуре свыше 600°C , содержащего щелочной и/или щелочноземельный металл в качестве активного ингредиента и диоксид кремния в качестве стабилизатора, причем частицы сорбента имеют сфероидальную форму, площадь поверхности по крайней мере $180 \text{ м}^2/\text{г}$, объемный вес в слежавшемся состоянии $320-721 \text{ кг/м}^3$, среднюю прочность на раздавливание по крайней мере $1,814 \text{ кг}$, потери от истирания, измеренные методом испытания на истирание струей воздуха, менее 2% и стабильность, выраженную в уменьшении площади поверхности в течение 20-100 циклов сорбции-регенерации менее $60 \text{ м}^2/\text{г}$, заключающийся в том, что совместно осаждают реагенты, образующие оксид алюминия и диоксид кремния до осаждения порошка оксида алюминия, стабилизированного диоксидом кремния, размеры полученного порошка уменьшают для получения среднего размера частиц менее, чем 10 мкм, порошок суспендируют в водном растворе для получения суспензии порошка оксида алюминия, стабилизированного диоксидом кремния, капли суспензии оксида алюминия, стабилизированного диоксидом кремния, пропускают через воздух в колонну, содержащую верхний слой несмешивающейся с водой жидкости и аммиака и нижний слой водного щелочного коагулирующего агента, частицы, извлеченные из колонны сушат и прокаливают, затем пропитывают агентом, содержащим активный ингредиент, выбранный из группы, состоящей из щелочного металла и/или щелочноземельного металла, и снова сушат и прокаливают для получения сорбента.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что реагентами, образующие оксид алюминия, являются сульфат алюминия и алюминат натрия.

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что реагентом, который содержит активный ингредиент, является соль натрия.

12. Способ по п.9, отличающийся тем, что частицы стабилизированной окиси алюминия уменьшают до среднего размера примерно 2-5 мкм.

13. Способ по п.9, отличающийся тем, что диоксид кремния в качестве стабилизатора присутствует в количестве от 1 до примерно 30 мол.

14. Способ по п.9, отличающийся тем, что диоксид кремния в качестве стабилизатора присутствует в количестве от примерно 5 до примерно 10 моль.

15. Способ по п.9, отличающийся тем, что диоксид кремния в качестве стабилизатора

присутствует в количестве от примерно 5,5 до примерно 8,5 моль.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2087186 C1

Таблица

	20 циклов	100 циклов	Снижение
Пример 3В	150	100	50
Сравнительный пример 4	120	60	65

