

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 116903

Int. Cl. B 01 j 11/58 Kl. 12g-11/58
B 01 d 53/14 12e-3/02

Patentsøknad nr. 2698/68 Inngitt 6.VII 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 9.VI 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.VI 1968

Prioritet begjært fra: -

Institutt for Atomenergi,
Postboks 40, Kjeller pr. Lillestrøm.

Oppfinner: Ronald Berg, Hølenløggen 8, Oslo 3.

Fremgangsmåte for termisk aktivering av et overflateaktivt materiale.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for termisk aktivering av et overflateaktivt materiale.

Ved aktivering endres faste stoffers sorpsjons- og overflate-egenskaper, som for eksempel adsorpsjonskapasitet og separasjonsevne med hensyn til gasser og damper.

I henhold til oppfinnelsen er en fremgangsmåte for termisk aktivering av et overflateaktivt materiale hvor materialet varmes opp til en temperatur over 300°C karakterisert ved at oppvarmingen etterfølges av en bråkjøling til en temperatur som er lavere enn -75°C. I henhold til trekk ved oppfinnelsen kan bråkjølingen utføres ved neddykking av det overflateaktive materialet i et flytende medium.

Anvendelse av overflateaktive materialer har funnet stor utbredelse i industrielle prosesser. Som eksempel kan nevnes tørkeprosesser hvor vann fjernes fra væsker og gasser. Videre kan nevnes separasjon av organiske forbindelser.

Overflateaktive materialer anvendes også til dehydrering. D For eksempel kjent at når etanol kommer i kontakt med aktivert bauxitt, dannes små mengder etylen ved så lave temperaturer som 24°C . Det er videre kjent at overflateaktive materialer har katalytiske egenskaper.

Sorpsjonsteknikk er av vesentlig betydning ved separasjon, analyse, oppsamling av filtrering av inerte gasser. De mest anvendte sorpsjonsmidler til disse formål har vært aktivt kull og molekylsiler av typen Linde 4 A og 5 A. Type 4 A er fremstilt av natrium-aluminiumsilikat og har en porediameter på 4,2 - 4,75 Å (Ångstrøm). Type 5 A er et kalsium aluminiumsilikat med en porediameter på 5,0-5,6 Å. Typen 5 A har en kjemisk oppbygning som tilsvarer chabasitt, en naturlig zeotitt med formelen $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \times 6 \text{H}_2\text{O}$. Molekylsiler har en bemerkelsesverdig evne til selektiv adsorpsjon av inerte gasser, spesielt ved romtemperatur, og de har derfor i stor utstrekning blitt anvendt ved gasskromatografisk analyse av slike gasser. Spesielt har molekylsilenes evne til å separere oksygen, nitrogen, krypton og xenon vært karakteristisk for dette sorpsjonsmidlet.

I litteraturen skiller man ofte mellom fysikalsk og kjemisk adsorpsjon. I foreliggende patentbeskrivelse er betegnelsen sorpsjon ment å dekke begge typer av adsorpsjon. Likeledes er betegnelsen gass ment å dekke også damp.

Det er kjent at krypton og xenon lar seg separere i kolonner med aktivt kull. Videre kan nevnes at tidligere utførte forsøk på å separere oksygen og nitrogen har resultert i retensjonstider på 8 og 17 sekunder for henholdsvis oksygen og nitrogen. Forsøk på å separere de sistnevnte gasser ved hjelp av kull har ført til en ufullstendig separasjon.

Disse og andre egenskaper og anvendelse av overflateaktive materialer er basert på den høye spesifikke overflate til disse materialer såvel som overflatekreftenes karakter. Det er kjent at disse materialer trekker hurtig til seg vann. Det er derfor meget viktig å aktivere det overflateaktive materiale for å fjerne sorbert vann slik at overflatekreftene kommer i kontakt med de stoffer som skal sorberes, katalyseres, etc.

Aktiveringen skjer normalt ved oppvarming til en temperatur på $200-300^{\circ}\text{C}$, idet en varm gass, fortrinnsvis en inert gass som nitrogen, ledes over sorpsjonsmidlet. Oppvarmingen kan også foregå i vakuum. Aktiveringen etterfølges av langsom avkjøling til romtemperatur.

Også andre aktiveringsmetoder er tidligere kjent. Således kan aktivt kull behandles med flytende kalium eller natrium. Derved øker sorpsjonsevnen for inerte gasser og organiske damper. Det antas at dette skyldes endringer i porestrukturen.

Ved utøvelsen av fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse varmes sorpsjonsmidlet opp til en temperatur over normal aktiveringstemperatur, hvorefter det utsettes for bråkjøling i for eksempel flytende nitrogen eller helium. Denne aktiveringsprosess som for eksempel kan foregå i atmosfære av luft og inerte

gasser og i vakuum, har vist seg langt mer effektiv enn aktivering fulgt av langsom avkjøling.

De gasser som er blitt benyttet ved de sorpsjonsmålinger som er blitt utført i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er argon, krypton, xenon, nitrogen og oksygen. Disse gasser er av interesse ved drift av kjernereaktorer og da spesielt krypton, xenon og oksygen. På grunn av faren for korrosjon, er oksygen uønsket i den fuktige atmosfære i en kokende vannreaktor. Krypton og xenon oppstår som radioaktive fissionsprodukter og vil ved brenselement-lekkasje være en potensiell fare for reaktorens omgivelser. Disse gasser utgjør også en potensiell fare i regenereringsanlegg for bestrålt brensel. Som eksempel kan nevnes at det daglige utslipp av krypton 85 ved brenselsregenerering antas å ville bli 150 000 Curie i 1980. Overflateaktive materialer som er aktivert i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse, kan benyttes for å oppnå en effektiv tilbakeholdning av de radioaktive isotoper krypton og xenon.

Følgende overflateaktive stoffer har ved aktiveringsmetoden i henhold til oppfinnelsen oppnådd en forbedret evne til selektiv adsorpsjon av argon, krypton, xenon, nitrogen og oksygen sammenlignet med den adsorpsjon som er resultat av normal aktivering:

- Molekylsiler av typen Linde 4 A og 5 A.
- Aluminiumoksyd
- "Florisol" som er handelsbetegnelsen på et granulat av MgO og SiO_2 .
- Bauxitt.

Ved bruk av den nye aktiveringsmetode har man oppnådd å gi aluminiumoksyd, "Florisol" og bauxitt de samme separasjonsegenskaper som de klassiske molekylsiler Linde 4 A og 5 A, hvilket ikke var mulig etter den tidligere kjente metode. Gasskromatografisk separasjon av de nevnte gasser ved romtemperatur foretatt på en kolonne fylt med de anførte sorpsjonsmidler er gitt i tabell I. Kolonnens lengde var 5 meter mens kolonnens temperatur var $20^{\circ}C$.

I tabellen står betegnelsen A for aktivering etter den nye metode, B står for aktivering etter normal metode, mens C betegner stoffer som ikke er aktivert. Et kryss angir at gassen kommer til syne på kromatogrammet, mens en pil angir de gasser som ikke separeres eller som viser seg som en topp på kromatogrammet.

Separasjonsevnen til overflateaktive materialer kan hensiktsmessig undersøkes ved hjelp av gasskromatografi som er en rask separasjonsmetode og gir en fullstendig separasjon eller isolering av de enkelte komponenter i en gassblanding. Vi har i dette tilfellet benyttet oss av adsorpsjonsgasskromatografi. Denne metode utnytter forskjellen i sorpsjonskrefter til de enkelte komponenter i en gassblanding med hensyn på sorpsjonsmidlet. Gassblandingen hvis komponenter skal separeres, blir transportert gjennom en kolonne fylt med et sorpsjonsmiddel. Transporten skjer ved hjelp av en bæregass, vanligvis helium, som strømmer kontinuerlig gjennom kolonnen. På grunn av forskjellen i sorpsjonskrefter til de enkelte komponenter i gassblandingen, vil gasskomponentene få forskjellige vandringshastigheter

116903

4

i kolonnen. Tiden fra det øyeblikk gassblandingen blir sendt inn på kolonnen til en av komponentene trer ut av denne, er betegnet retensjonstiden. Denne tiden som kan registreres ved hjelp av en detektor, er spesifikk for hvert enkelt gasskomponent. Retensjonstiden er også et uttrykk for sorpsjonskapasitet eller vedkommende sorpsjonsmiddel med hensyn til den enkelte gass, idet lang retensjonstid indikerer stor sorpsjonskapasitet.

Et apparat som kan anvendes ved utførelsen av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er vist i figur 1.

Tabell I

	A	O ₂	N ₂	Kr	Xe
A. Mol.siler 5 A	x	x	x	x	x
B. Mol.siler 5 A	←→		x	x	x
C. Mol.siler 5 A	←→		←→	←→	←→
A. Aluminiumoksyd	←→		x	x	x
B. Aluminiumoksyd	←→		←→	←→	←→
C. Aluminiumoksyd	←→		←→		x
A."Florisil"	←→		x	x	x
B."Florisil"	←→		←→	←→	←→
A. Bauxitt	←→		x	x	x
B. Bauxitt	←→		←→	←→	←→

Ovnen for oppvarming av sorpsjonsmidlet består av et kvartsrør (1) som er omgitt av en hetespiral (2) og isolasjon (3). Et termoelement (4) er plassert sentralt i røret (1). Gjennom den øvre åpning av røret (1) fylles et sorpsjonsmiddel (5) over et bunnskikt av stålull (6). Bunnskiktet (6) kan trekkes ut ved hjelp av en metalltråd (7) som vindes rundt en konisk messingplugg (8). Sorpsjonsmidlet (5) vil da falle ned i et kvartsrør (9) hvis nedre ende går ned i en beholder (10) som er fylt med en flytende gass (11). Gjennom treveis-ventilen (12) kan en gass sendes gjennom ovnen og ut av ventilen (13). Ved en annen stilling av ventilen (12) kan ovnen evakueres.

I det følgende eksempel vil anvendelsen av den nye aktiveringsmetoden på et typisk overflateaktivt stoff bli beskrevet sammen med de gasskromatografiske målinger og de oppnådde effekter.

Eksempel:

60 gram siktet aluminiumoksyd med kornstørrelse 0,29 - 0,58 mm ble plassert i en vertikal kvartsovn. Oksydet ble varmet i 6 timer i luft ved en temperatur på 600°C og ble deretter utsatt for bråkjøling i flytende nitrogen. Oppvarming og nedkjøling foregikk i det apparat som er beskrevet ovenfor. Den nedkjølte prøve ble langsomt varmet opp til romtemperatur i tørr luft og deretter fylt på en 5 m lang glasskolonne med en indre diameter på 4 mm. Pakkingen foregikk ved vibrering. Etter at kolonnen var blitt koblet til en gasskromatograf, ble helium med en renhetsgrad på 99,98% spylt gjennom kolonnen i ca. 1 time ved 22°C. 546 µl NTP av en gassblanding med volumsammensetningen A: 17,4%, O₂: 20%, Kr: 21,6%, N₂: 20,5%, Xe: 20,5% ble deretter injisert på kolonnen.

Av andre prøvebetingelser under separasjonen kan nevnes:

Type gasskromatograf:	Carlo Erba. Analyt. Unit C
Kolonnetemperatur:	22°C
Kolonnetrykk:	0,72 kg/cm ²
Bæregass-strøm:	30 ml/min
Detektor type:	Varmedningscelle
Detektorstrøm:	7,1 mA
Detektortemperatur:	43,5°C

Det resulterende kromatogram er vist i fig. 2. Av kromatogrammet fremgår det at retensjonstidene for de respektive gasser var:

A, O ₂ :	2,16 min.
Kr	: 2,52 min.
N ₂	: 3,07 min.
Xe	: 7,45 min.

Det ble også utført forsøk med bråkjøling av det overflateaktive materiale i vann ved 0°C og i en luftatmosfære som var avkjølt til ca. -75°C ved hjelp av kullsyre-is. Prøvebetingelsene forøvrig var som beskrevet ovenfor. I det første tilfelle kunne det ikke observeres noen virkning av bråkjølingen på det overflateaktive materiales sorpsjonsegenskaper, mens avkjølingen ved hjelp av kullsyre gav en meget liten, men målbar effekt med hensyn til de målte retensjonstider.

Vekselvirkningskreftene mellom overflate og gassmolekyler kan uttrykkes ved den differensielle adsorpsjonsentalpi ΔH . Entalpien kan oppfattes som et mål for bindingsenergien mellom gassmolekyl og overflate. Ved adsorpsjon av en bestemt gassmengde vil de mest aktive steder på overflaten mettes med molekyler. Entalpien vil da være høyest. En videre tildekning av overflaten vil foregå ved noe lavere varmeutvikling inntil man har et monomolekylært lag. Fortsatt adsorpsjon vil foregå i multimolekylære lag med en tydelig lavere entalpiutvikling. Ved å registrere entalpien som en funksjon av adsorbert gassmengde får man svært ofte en kurve med høye begynnelsesverdier for entalpien som så avtar med økende

gassmengde inntil en tydelig knekk nedad oppstår. Dette punkt indikerer det monomolekylære lag og er et mål for den monomolekylære adsorpsjonskapasitet.

Adsorpsjonsentalpien for adsorbent gass kan beregnes med basis i målte retensjonsdifferanser ved to forskjellige temperaturer. Den isoteriske adsorpsjonsentalpi er gitt ved ligningen:

$$\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_2}{t_1}$$

hvor

ΔH = adsorpsjonsentalpi (kcal/mol)

t_1 = retensjonstid ved temperatur T_1 ($^{\circ}\text{K}$)

t_2 = " " " T_2 ($^{\circ}\text{K}$)

R = gasskonstanten

I tabell II er angitt noen litteraturverdier for ΔH . Molekylsil Linde 13 x 1 tabellen er fremstilt av natriumaluminumsilikat og har en porediameter på ca. 10 Å.

Tabell II

Sorpsjons- middel	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Adsorpsjonsentalpi ΔH (kcal/mol)			
		A	O_2	Kr	N_2
Molekylsil Linde 13 x	25			3,7	
Molekylsil Linde 13 x	-100			4,0	
Molekylsil Linde 5A	22	1,5	2,0	3,2	4,2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-173 til +200		1,6		

Tabell III viser verdier for ΔH som oppnås ved aktivering av sorpsjonsmidlet i henhold til oppfinnelsen. Tabellen viser også verdier for ΔH som oppnås etter den tidligere kjente aktiveringsmetode.

Verdiene for ΔH i tabellen er utregnet på grunnlag av målte retensjonstider for gassene ved 0°C og 20°C . Målingene er gjentatt flere ganger og

gjennomsnittsverdier er benyttet.

Det fremgår av tabellen at sorpsjonsentalpien viser en økning som følge av den nye aktiveringsprosessen. Økningen er spesielt stor for nitrogen og xenon.

Tabell III

Sorpsjonsmiddel	Aktiveringsmetode	ΔH (kcal/mol)				
		A	O ₂	N ₂	Kr	Xe
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 2 timer i He ved 196°C. Kjølt langsomt.	0,79	0,79	1,20	1,70	3,60
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 24 timer i luft ved 950°C. Bråkjølt.	0,80	0,80	3,63	1,60	5,00
Molekylsil Linde 5A	Varmebehandling i 5 timer i He ved 196°C. Kjølt langsomt.	1,61	2,48	4,40	3,60	
Molekylsil Linde 5A	Varmebehandling i 24 timer i luft ved 600°C. Kjølt langsomt.	2,22	2,44	5,01	3,84	5,23
Molekylsil Linde 5A	Varmebehandling i 24 timer i luft ved 610°C. Bråkjølt.	2,47	2,76	5,78		

En sammenligning av retensjonstider som er oppnådd ved bruk av sorpsjonsmidler som er aktivert etter henholdsvis den kjente og den nye metode er vist i tabell IV.

Tabell IV

Sorpsjons- middel	Aktiveringsmetode	Kolonne- temp. (°C)	Retensjonstid (min.)				
			A	O ₂	Kr	N ₂	Xe
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 5 timer i He ved 196°C. Kjølt langsomt.	25	2,26	2,26	3,11	2,24	7,36
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 24 timer i luft ved 500°C. Bråkjølt.	24	2,23	2,23	3,17	2,50	7,82
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 6 timer i luft ved 600°C. Bråkjølt.	22	2,16	2,16	2,52	3,07	7,45
Al ₂ O ₃	Varmebehandling i 24 timer i luft ved 950°C. Bråkjølt.	23	2,27	2,27	2,58	3,16	6,57
Mol. sil. Linde 5A	Varmebehandling i 5 timer i He ved 196°C. Kjølt langsomt.	24	7,44	7,44	23,34	15,53	
Mol. sil. Linde 5A	Varmebehandling i 5 timer i He ved 500°C. Kjølt langsomt.	22	5,90	5,90	15,82	18,18	120,07
Mol. sil. Linde 5A	Varmebehandling i 5 timer i He ved 580°C. Bråkjølt.	27	6,87	7,60	21,85	34,84	142,04
Mol. sil. Linde 5A	Varmebehandling i 5 timer i He ved 660°C. Bråkjølt.	22	7,12	7,91	23,23	38,31	165,04

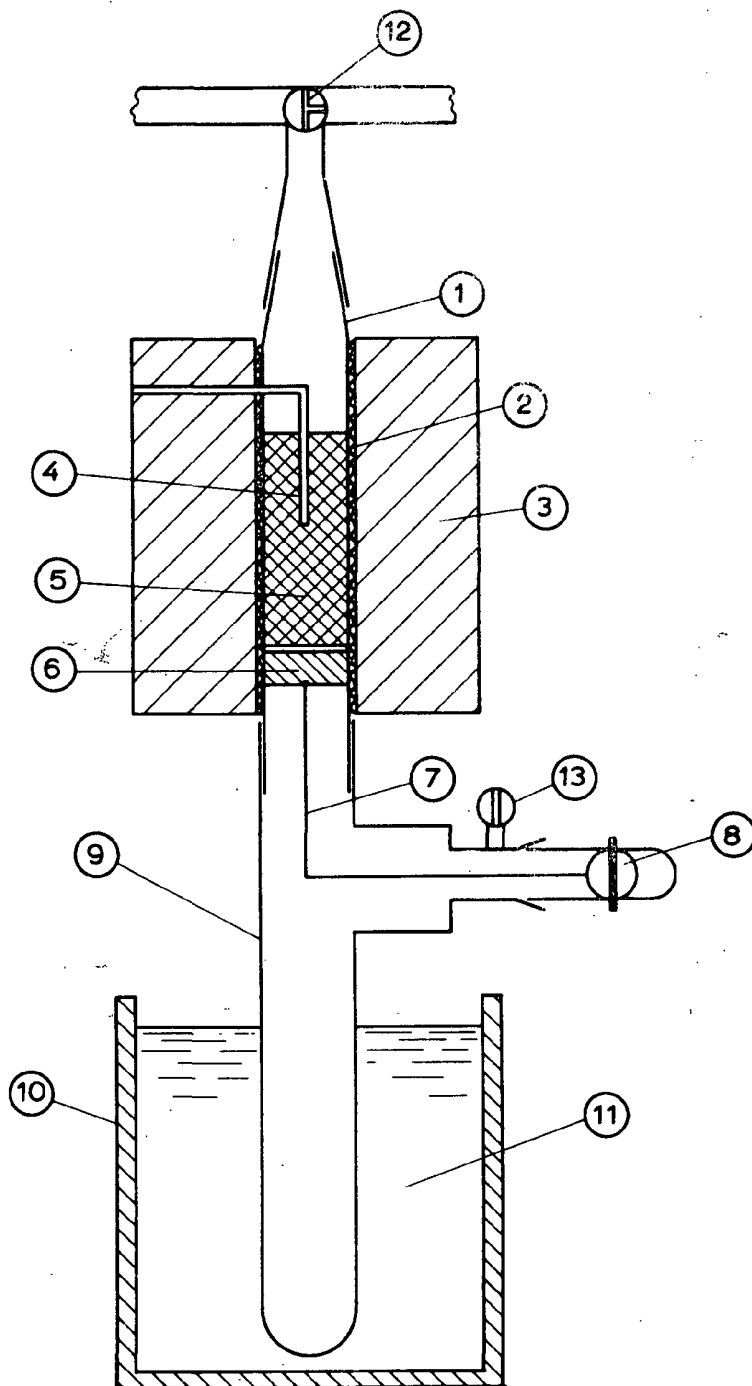
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for termisk aktivering av et overflateaktivt materiale, særlig til bruk ved sorpsjon eller katalyse, hvor materialet varmes opp til en temperatur over 300°C , k a r a k t e r i s e r t v e d at oppvarmingen etterfølges av en bråkjøling til en temperatur som er lavere enn -75°C .
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bråkjølingen utføres ved neddykking av det overflateaktive materiale i et flytende medium.

Anførte publikasjoner:

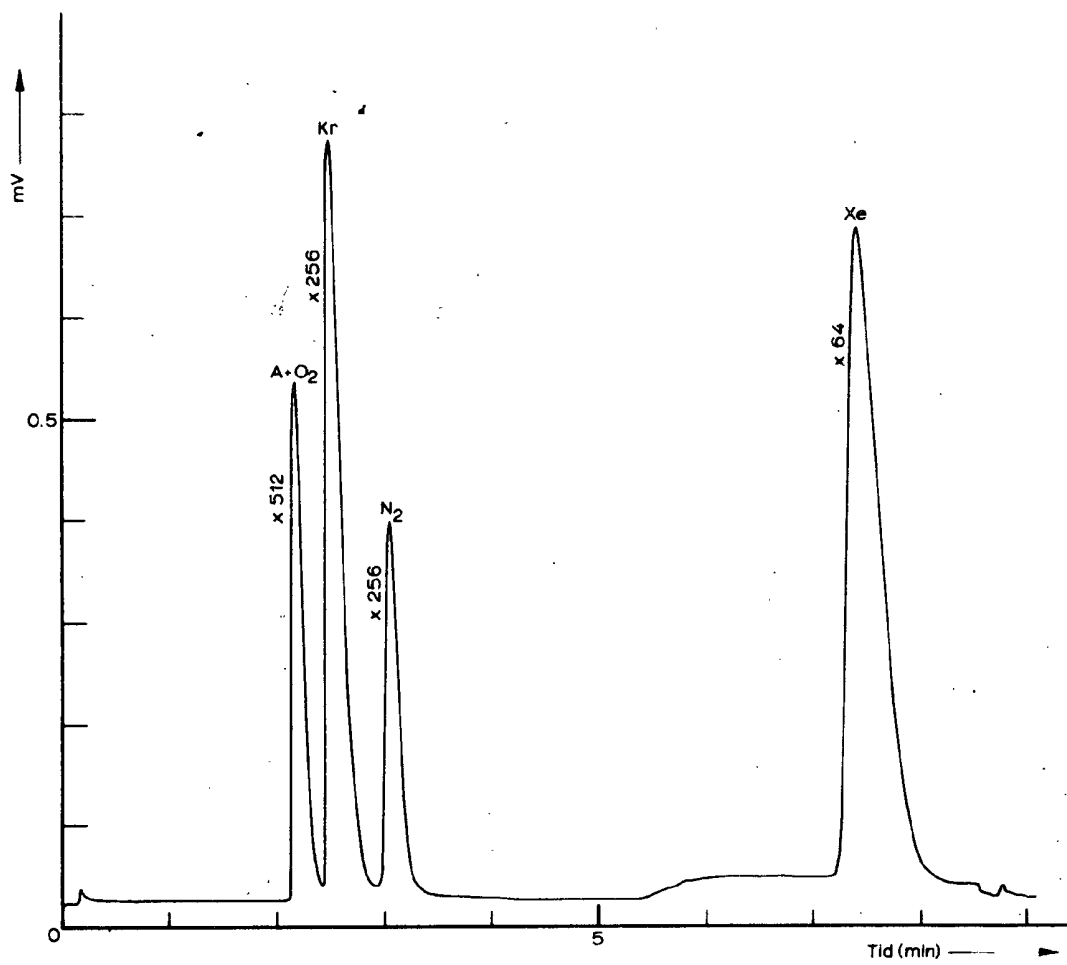
Norsk patent nr. 105.160
Svensk patent nr. 169.654
Tysk utl. skrift nr. 1.244.721

116903



FIGUR 1

116903



FIGUR 2