

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 13/34

C01B 13/18 B01J 4/04

B01J 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809307.5

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356962A

[22] 申请日 2000.6.14 [21] 申请号 00809307.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.22 [33] DE [31] 19928392.3

[86] 国际申请 PCT/EP00/05455 2000.6.14

[87] 国际公布 WO00/78672 德 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.21

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 S·瑞麦克

D·劳林

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 喷雾热分解或喷雾干燥方法, 及进行该方法的设备

[57] 摘要

本发明涉及一种生产无机氧化物和混合氧化物或粉末材料的改进的喷雾热分解或喷雾干燥方法, 并涉及进行所述方法的设备。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 在一个垂直或水平建造的设备中,

a) 在耐热钢板的外管(2)内安装反应管(1), 方式为在两个管之间形成环形空隙, 其中:

b) 雾化系统(3)位于管的一端, 且气体出口(4)位于另一端, 而

c) 一个或多个套管连接管(5)引入到环形空间中, 任选的是在雾化系统的高度上或者在所述设备的长度上分布, 和

d) 如果需要, 气体入口槽或喷嘴(6)和(7), 在某些情况下也是气体燃烧器的形式, 在雾化系统高度上引入到反应管中。

2. 根据权利要求1的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 所述反应管由耐热多孔材料组成。

3. 根据权利要求1和2的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 所述反应管由最高耐热 1200°C 且孔径为 $1 - 5$ 微米的多孔材料组成。

4. 根据权利要求1和2的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 耐热多孔材料由耐热金属合金或合适的陶瓷材料组成。

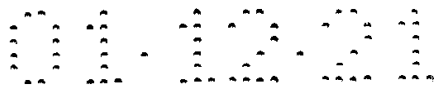
5. 根据权利要求1和2的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 所述反应管由耐热烧结金属、金属网或金属无纺介质组成。

6. 根据权利要求1的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 所述雾化系统由喷嘴板组成, 雾化能量通过压电陶瓷振荡器传递到喷嘴板。

7. 根据权利要求6的喷雾热分解或喷雾干燥设备, 特征在于, 所述喷嘴板有直径为 $10 - 40$ 微米的孔。

8. 反应管, 它由透气多孔材料组成, 所述材料最高耐热 1200°C , 孔径为 $1 - 5$ 微米。

9. 喷雾热分解或喷雾干燥方法, 特征在于, 气体通过套管连接管(5)进入由反应管(1)和外管(2)形成的环形空间, 引入的气体通过反应管的多孔材料流入反应空间, 导致形成离开套管表面的气流, 防止形



说 明 书

喷雾热分解或喷雾干燥方法，及进行该方法的设备

本发明涉及一种改进的喷雾热分解或喷雾干燥方法，用于制备无机氧化物和混合氧化物或粉末金属，并涉及进行该方法的设备。

目前，通过火焰气溶胶技术，以每年数百万吨的数量大量生产各种颜料(例如 TiO_2)、陶瓷(SiO_2 、 Al_2O_3)和特种化学品(ZnO_2)。火焰气溶胶技术的一种特定形式是喷雾热分解，其中，前体盐溶液例如被精细雾化到火焰中或火焰的热燃烧气体中。在该操作过程中，溶剂(如水)首先蒸发。然后，结晶出来的盐热分解，其分解方式为金属氧化物保留为金属残留物(例如硝酸盐分解时)或者在分解过程中形成的金属离子被气态氧氧化。在其它方法中，在热气体中(例如在等离子体中)，用气态原料合成分散的产品。在所有情况中，形成非常细的固体颗粒，通过粉尘分离器从气流中分离出来，并回收作为产品。这里的粉末质量特征尤其是一种非常确定的颗粒尺寸分布、一种非常高分散程度、一种非常精确化学计量比的多组分产品，并且“硬团聚体”的含量尽可能接近零，例如，可能通过雾化系统和反应条件，特别是温度来影响这些特征。

在输送过程中，颗粒可能通过从气流中的热泳或扩散沉积在反应器壁上，可能产生严重的操作问题[Pratsinis, S. E.: 在“能源与燃烧科学进展”(Progress in Energy and Combustion Science)24, No. 3(1998), 197 - 221 中的“陶瓷粉末的火焰气溶胶合成”]

目前，喷雾热分解通过在例如 DE 39 16 643 C1 中所述的方法用来生产高温超导体用的前体粉末。这种方法和类似的方法在操作中存在下列问题：

1. 在反应器壁上的粉末沉积物必须每隔一段时间及时去除，这意味着必须中断设备的运行。
2. 由于雾化到具有不同温度区域的火焰中，溶液雾滴在不同条

可以安装在根据本发明的设备中的合适的喷嘴板是具有直径为 10 - 40 微米的孔的喷嘴板。

特别地，本发明涉及一种由透气多孔材料组成的反应管，这种材料最高耐热 1200°C、气孔直径为 1 - 5 微米。

根据本发明进行喷雾热分解或喷雾干燥方法：使气体通过套管连接管(5)引入由反应管(1)和外管(2)形成的环形空隙内，所引入的气体通过反应管的多孔材料进入反应空间，导致形成从外套表面离开的气流，这又防止了所形成的颗粒在该表面上的沉积。

此外，把一种金属盐的溶液或悬浮液，或者多种金属盐混合物的溶液或悬浮液，或一种包含含金属化合物(例如金属氧化物)的悬浮不溶颗粒的金属盐溶液，以希望的化学计量比，通过雾化系统(3)(例如由一种喷嘴板组成，通过压电振荡器向其提供雾化能量)，以单分散雾化形式的细分散形式引入到反应管(1)中，在这里遇到通过反应管的多孔壁流入的任选为预热的气体，或者在气流中被干燥，形成具有均匀颗粒尺寸分布的粉末，并与气流一起在反应管末端排出，或者通过提供另外的工艺能量在气流中产生分解或反应，这里的反应可以是放热的，所形成的反应产物以细分散的粉末形式与气流一起在反应管末端排出。

在根据本发明的方法的一种特定实施方案中，反应管壁在放热过程中被从外面通入的气体不断冷却。

此外，如果必要，在根据本发明的方法进行过程中，通过用一种氧化剂燃烧的气体提供另外的工艺能量，这里，空气通过套管连接管(5)从外面提供，燃气通过气体连接管和入口槽或喷嘴或气体燃烧器(6)和(7)从内部加入，或者

燃气从外部(5)加入，而空气通过气体连接管和入口槽或喷嘴或气体燃烧器(6)和(7)从内部提供，或者电加热从套管连接管(5)提供的空气，流过多孔壁并与通过气体连接管和入口槽或喷嘴或气体燃烧器(6)和(7)加入的燃气流放热反应，提高反应温度。

根据本发明的方法获得了平均颗粒尺寸为 0.1 - 10 微米的粉末物

料。

正如从目的中已经明确的，本发明的特征特别地涉及对于已经熟知的喷雾热分解方法的改变，目的在于解决所述的操作问题。

这些变化详述如下：

1. 反应管设计成多孔壁，气体通过它流动，导致形成离开管壁的气流，防止颗粒的沉积(图 1)。

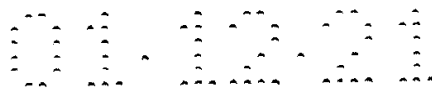
2. 在所述方法中所用的气体的预热和路线选择来具体影响该方法和产品质量。

3. 使用已知的喷雾系统来制备以单组分或多组分金属氧化物为基础的氧化物粉末，特征在于它用非常细的雾滴产生非常窄的尺寸分布，可以有利地影响产品质量。

根据本发明，用耐热钢板制成的管式反应器被在套管内同轴安装的多孔稳定材料制成的圆管代替。用于此目的的合适的材料可以是用于热气体过滤器芯子的材料，例如，烧结金属、金属网或金属无纺介质。这些材料由最高耐热 1200°C 的耐热金属合金组成。由这类材料组成的反应管(1)安装在耐热钢板套管(2)内，安装方式为在两个管之间形成一个环形空隙。雾化系统(3)位于这些管的一端，垂直或水平排列，气体出口(4)位于另一端。根据本发明的设备优选的是垂直建造，雾化系统安装在上端，因此，形成的产品可以在下端与气流一起排出。通过合适的粉尘分离器，例如过滤器、静电过滤器、旋风收尘器等，热气体不含所形成的颗粒。所用的过滤系统可以是适用于该目的的任何希望的系统。

通过连接管(5)引入到环形空间的气体通过外套空间均匀地流过多孔介质，因此，防止了来自热气流的颗粒沉积在壁上。因此，反应器一直清洁运行，象过滤器芯子一样。

这样提供的设备与解决由更简单的设计描述的问题的早期努力是不同的。为了对比，这里参考在两个专利 DE 42 14 725 C2 和 DE 42 14 722 C2 中所用的设备，其中，要求保护的是通过惰性气体层防止在反应器壁上的沉积。通过反应器壁内的特定形状的环形空隙引入惰性气



流，该气流通过科恩达效应撞击反应器壁，产生惰性气体层。

相反，根据本发明的设备中颗粒沉积的防止是以形成从管壁离开的气流场为基础的。

该方法可能具体由工艺气体的预处理和流动路线影响。这里一般产生下列可能性：

1. 过程的纯电操作

通过连接管(5)把电预热的气体，例如通过电空气加热器处理的空气，引入到环形空间中，并通过多孔管壁进入反应空间。

多个这种套管连接管按要求可以送入不同温度的气体。如果希望，反应管可以明确地分段，以便能够影响反应空间的温度分布和通过某些管段的气流。

由于耐热材料的原因，该过程中的反应温度限制在最高 1200°C，并且在这些限制内自由设定。

2. 纯燃烧操作

在这种情况下，通过用氧化剂(例如空气)燃烧一种气体(例如天然气或 H_2) 来提供过程的能量。这里，反应物分别引入到反应管中。当达到点火条件时，它们相互之间发生放热反应。如果在该过程中反应温度可能超过 1200°C 的最高材料温度，也不会产生问题，因为反应器壁被进入的气流不断冷却。反应温度的控制可以通过燃烧空气比或通过提供的燃气量进行。对于工艺控制基本产生下列可能性：

I. 空气通过套管连接管(5)由外面供应，通过气体连接器和入口槽或喷嘴或气体燃烧器(6)和(7)供应来自内部的燃气。

II. 通过套管连接管(5)由外面供应燃气、通过气体连接管和入口槽或喷嘴或气体燃烧器(6)和(7)供应空气。

如果希望，部分空气流可以另外通过空气入口槽、喷嘴或气体燃烧器加入到通过套管进入反应器的空气流中，以便有利地影响燃气的燃烧。

3. 电/燃烧混合操作

该过程由在 1 和 2 中描述的设备操作的混合方式组成。通过套管

连接管(5)加入的空气流可以在这里用电预热。然后,这种热气流可以与通过气体连接管(6)和入口槽、喷嘴或气体燃烧器(7)引入的燃气流发生放热反应,因此,可以提高反应温度。该过程既能通过把氧化剂预热到点火温度以上保证可靠点火,也能够通过影响电预热温度不依赖于空气比来调节反应温度。

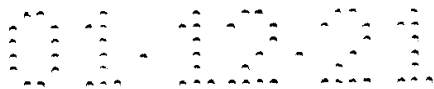
一般地,用空气或燃气的预热进行1和2所述的两种方法是可能的。

在3中所述的操作模式优于在1中所述的操作模式,优点是可以获得更高的反应温度。与2中的操作模式相比,后一种变化具有更可靠点火的优点。

除了根据本发明的所述气流流动路线以外,本发明的设备可以安装一个或多个单成分或多部件喷嘴或安装在 Brenn G., Helio T. Durst F. 在“化学工程科学”(Chemical Engineering Science)52, No. 2 (1997), 237 - 244 中的“高流量产生单分散雾化的新设备”和 Brenn G. Durst F. Tropea C. 在“Part. Syst. Charact.”13 (1996), 179 - 185 中的“各种用途的单分散雾化 - 其生产和表征”中所述的雾化系统,它以由于高频激发产生的 Rayleighian 波束分离 (beam splitting) 原理为基础。

该系统能产生单分散的喷雾。雾化能量通过带有压电振荡器的喷嘴板的激发来传递,液体介质与压电振荡器接触。喷嘴板有一些孔,可以用激光束钻孔,直径可以小到10微米。如果希望,可以使用具有不同孔径的喷嘴板。可以使用直径10 - 40微米的喷嘴板。然而,经验指出,所使用的喷嘴板孔径越小,产品的质量越好。雾化溶液的液滴直径通常约为孔径的两倍。因此,可以用这种方式获得的最小液滴直径为20微米,这比大多数传统喷嘴系统的液滴更细。所以,对于在喷雾热分解过程中产生雾化,这些喷嘴有下列优点:

- 不需要雾化气体。
- 获得单分散的液滴尺寸分布。
- 可以在喷嘴板上提供以任何希望的方式钻孔的喷嘴型式。



空间供料的套管连接管安装电空气加热器，使得流入的空气可以被预热到 900°C。金属盐溶液通过雾化喷头喷入预热的反应器中。在下游的热空气过滤器中收集所得的粉末。

被雾化的金属盐溶液由元素 Pb、Bi、Sr、Ca 和 Cu 的硝酸盐溶解在有少量硝酸的水中组成，混合比如下：

金属盐	初始重量[kg/kg]
Pb(NO ₃) ₂	0.022
Bi(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	0.155
Sr(NO ₃) ₂	0.079
Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	0.095
Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	0.145
HNO ₃	0.087
水	0.583

该混合比产生了在溶液中存在的金属的摩尔比为 Pb: 0.33、Bi: 1.80、Sr: 1.87、Ca: 2.00、Cu: 3.00。通过喷入上述反应器并加热使水蒸发和金属硝酸盐部分分解，溶液被转变成在窄范围内与 Me 的硝酸盐溶液具有相同化学计量比的部分氧化的粉末(偏差<理论确定的化学计量比的 5%)。用这种方法，目标是获得用于制备高温超导体的部分氧化的前体粉末。

实施例 1

在三次试验中，在每种情况下，使用两部件喷嘴，以 3.5、5 和 12.5 千克/小时的计量流量在 8 小时时间内把 Me 硝酸盐溶液喷入反应器中。在该过程中，反应器只通过电空气加热器加热。从而使进入环形空间的空气流(76 千克/小时)加热到 700°C 的温度，在环形空间的上端测量。热空气透过多孔反应管并与喷入的雾混合，使水从液滴中蒸发，并使所形成的金属硝酸盐颗粒部分分解。在从设备排出的废气中测量 NO_x 含量过程中，分解变得明显。作为基本的工艺数据，测量溶液质量流量 dm/dt_{soln} 、反应器上部环形空间的温度 T_0 和连接反应器和热气体

过滤器的管道的温度(T_f)。下表表示平均测量结果。

试验编号	dm/dt_{soln}	T_o	T_f
1	3.5	700	450
2	5	700	440
3	12	700	380

每次试验后的反应管的研究表明,在每种情况下,管壁绝对没有粉末沉积物。研究了所得粉末的硬团聚体、形貌、灼减和化学计量比。因为对于单个硬团聚体分析,没有可靠的测量方法,使用匙棒抹刀把较粗的粉末试样涂到纸板上。在硬的、较粗的颗粒存在的情况下,在光滑的粉末表面,痕迹通常很明显。因为观察不到这样的痕迹,可以推断粉末中不存在硬团聚体。其余的分析表示于下表。根据上述经验公式,化学计量比以摩尔输给出。

试验编号	灼减量	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
1	27wt. %	0.324	1.763	1.872	2.003	3.038
2	29 wt. %	0.330	1.771	1.855	2.011	3.032
3	32 wt. %	0.333	1.777	1.862	2.012	3.016

正如所期望的,灼减量明显随着溶液输入量增大而增大,因为消耗大量热量用于水的蒸发。纯 Me 硝酸盐混合物(无水的)理论灼减量约为 50 重量%。对于所有元素和试验过程,与起始溶液相比的化学计量比偏差 $\leq 2\%$ 。

通过扫描电子显微镜研究所得颗粒的形貌(图 1)。直径在 1 - 10 微米之间的一次颗粒明显具有空心球、部分海绵状结构。

实施例 2

在另一个试验过程中,安装在反应器头部的的气体燃烧器按略高于化学计量比的 6 立方米/小时的氢气和空气操作。反应器套管再送入 76 千克/小时的空气,但是在该试验过程中,通过空气电加热器仅预

热到 250°C，在环形空间上部测量。通过上述的两部件喷嘴，以 5 千克/小时的质量流量把溶液直接喷雾到氢火焰中，时间为 8 小时。在反应器和过滤器之间的温度平均为 520°C。在该试验过程中，在反应器壁上也根本没有沉积物。

该粉末经过与实施例 1 所述的相同分析。匙棒试验表明在铺展开的粉末表面上有轻微的痕迹，说明有少量较硬的团聚，可以假定是在热火焰中部分熔化产生的。其余分析表明，灼减量低，与起始溶液相比，化学计量比偏差较大，为 >3% 但是 <5%。两者都是由于液滴在热火焰中加热更强烈而产生的。

试验编号	灼减量	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
4	12wt. %	0.327	1.785	1.827	1.961	3.099

图 2 表明，与实施例 1 相比，形貌完全不同。在某些情况下，直径小于 1 微米的不规则一次颗粒团聚，形成各种强度的团聚体。

说明书附图

图 1



图 2



图 3

