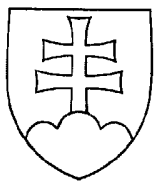


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **284-95**
(22) Dátum podania prihlášky: **3. 3. 1995**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **3. 12. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **08/206 300**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **4. 3. 1994**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **14. 9. 1995**
Vestník ÚPV SR č.: **09/1995**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **22. 10. 2001**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

282 242

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

B01J 20/06
B01D 53/02
B01D 53/12

(73) Majiteľ: **Phillips Petroleum Company, Bartlesville, OK, US;**

(72) Pôvodca: **Khare Gyanesh P., Bartlesville, OK, US;**
Cass Bryan W., Bartlesville, OK, US;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby sorbentovej kompozície, sorbentová kompozícia, fluidizovateľný sorbent a spôsob odstraňovania sírovodíka**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby sorbentovej kompozície, pri ktorom sa zmieša: oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý; vzniknutá zmes sa aglomeruje a aglomerát sa granuluje pri vzniku fluidizovateľného materiálu, pričom buď po stupni miešania, po stupni aglomerácie alebo po stupni granulácie sa materiál napustí vodným roztokom zlúčeniny obsahujúcej promotorový kov. Sorbentová kompozícia, ktorú je možné pripraviť týmto spôsobom. Fluidizovateľný sorbent, ktorý obsahuje oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, pričom sa skladá z častí so strednou veľkosťou v rozmedzí od 20 do 500 µm, najmä od 40 do 300 µm. Spôsob odstraňovania sírovodíka z tekutého prúdu, pri ktorom sa tekutý prúd uvedie do styku s fluidizačnou zónou obsahujúcou fluidizované lôžko sorbentovej kompozície alebo uvedeného fluidizovateľného sorbentu a získava sa prúd, v ktorom je koncentrácia nižšia ako v uvádzanom tekutom prúde.

SK 282242 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby sorbentovej kompozície, sorbentovej kompozície, fluidizovateľného sorbentu a spôsobu odstraňovania sírovodíka z tekutého prúdu.

Doterajší stav techniky

Odstraňovanie síry z plynných prúdov môže byť žiaduce alebo nevyhnutné z rôznych dôvodov. Ak sa má plynný prúd vypúšťať ako odpadový prúd, môže byť odstraňovanie síry z tohto prúdu nevyhnutné z toho dôvodu, aby boli splnené požiadavky na emisie síry stanovené rôznymi úradmi, ktoré kontrolujú znečisťovanie ovzdušia. Takéto požiadavky spravidla pripúšťajú obsah síry v plynnom prúde, v rozmedzí od asi 10 do asi 500 ppm. Pokiaľ sa má plynný prúd sparovať a pokiaľ má fungovať ako palivo, môže byť odstraňovanie síry z tohto prúdu nevyhnutné na zabránenie znečisťovania životného prostredia. Ak má byť plynný prúd spracovaný, je často odstraňovanie síry z takéhoto prúdu nevyhnutné, aby sa zabránilo otrave katalyzátorov citlivých na síru, alebo aby sa uspokojili iné požiadavky postupu.

Tradične sa ako sorbenty síry vhodné na odstraňovanie síry z plynných prúdov používajú aglomeráty, ktoré boli aplikované v pevnom lôžku. Vďaka rôznym výhodám vyplývajúcim z používania fluidizovaných lôžok, môže byť žiaduce používať na odstraňovanie síry z tekutých prúdov fluidizovaného lôžka sorbentu na báze oxidu zinočnatého. Existuje však celý rad problémov, ktoré sú spojené so snahou používať pri sorpcii síry fluidizované lôžko, a tieto problémy neboli pred vyvinutím tohto vynálezu vyriešené. Jedným z týchto problémov je, že konvenčné postupy na získavanie fluidizovateľných materiálov, ktoré nevyhnutne vyžadujú technológiu rozprašovacieho sušenia na získanie častíc s veľkosťou vo fluidizovateľnom rozmedzí a častíc, ktoré by mali dostatočne guľovitý tvar, čo je pokladané za nevyhnutnú podmienku pre fluidizáciu. Technológie rozprašovacieho sušenia sú však nevýhodné, pretože sú pomerne nákladné a ich výrobná kapacita je pomerne nízka. Bolo by žiaduce, keby bol k dispozícii hospodárny spôsob výroby fluidizovateľného sorpčného materiálu, ktorý by sa nemusel podrobovať nákladnej technológii rozprašovacieho sušenia. Tiež by bolo výhodné, keby bolo možné využiť výhody fluidizovaného lôžka na odstraňovanie síry z tekutých prúdov, ktoré obsahujú síru.

Úlohou tohto vynálezu je preto vyvinúť nový spôsob hospodárnej výroby fluidizovateľného sorbentu pre síru bez používania technológie rozprašovacieho sušenia.

Ďalšou úlohou tohto vynálezu je vyvinúť spôsob odstraňovania sírovodíka z plynného prúdu s použitím fluidizovaného lôžka sorbentu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby sorbentovej kompozície na báze oxidu zinočnatého vhodnej na použitie vo fluidizovateľnom lôžku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa zmieša oxid hlinitý s oxidom kremičitým a oxidom zinočnatým, vzniknutá zmes sa napustí vodným roztokom zlúčeniny, obsahujúcej promotorový kov, získaná napustená zmes sa aglomeruje a vzniknutý aglomerát sa granuluje so vznikom granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc v rozmedzí od 20 do 500 μm .

Predmetom vynálezu je tiež spôsob výroby sorbentovej kompozície na báze oxidu zinočnatého, vhodnej na použitie vo fluidizovanom lôžku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vytvorí aglomerát obsahujúci oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, vzniknutý aglomerát sa napustí vodným roztokom zlúčeniny obsahujúcej promotorový kov a získaná napustená zmes sa granuluje so vznikom granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc, v rozmedzí od 20 do 500 μm .

Predmetom vynálezu je ďalej tiež spôsob výroby sorbentovej kompozície na báze oxidu zinočnatého, vhodnej na použitie vo fluidizovanom lôžku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vytvorí aglomerát obsahujúci oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, vzniknutý aglomerát sa granuluje pri vzniku granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc v rozmedzí od 20 do 500 μm , a granulovaný materiál sa napustí vodným roztokom zlúčeniny, obsahujúcej promotorový kov so vznikom napustenej zmesi.

Ďalším predmetom vynálezu je sorbentová kompozícia, ktorú je možné pripraviť niektorým z opísaných spôsobov.

Ďalším predmetom vynálezu je fluidizovateľný sorbent, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, pričom sa skladá z častíc so strednou veľkosťou v rozmedzí od 20 do 500 μm , najmä od 40 do 300 μm .

Konečne je predmetom vynálezu tiež spôsob odstraňovania sírovodíka z tekutého prúdu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa tekutý prúd uvedie do styku s fluidizačnou zónou, ktorá obsahuje fluidizované lôžko sorbentovej kompozície alebo uvedeného fluidizovateľného sorbentu, a získava sa prúd, v ktorom je koncentrácia sírovodíka nižšia ako v uvádzanom tekutom prúde.

Ďalšie predmety vynálezu a výhody, ktoré vynález prináša, sú zrejme z nasledujúceho podrobného opisu a pripojených nárokov.

Nový sorbent, podľa vynálezu, predstavuje fluidizovateľný materiál, ktorý je možné fluidizovať vo fluidizačnej zóne, keď sa uvedie do styku s fluidizačným plynom. Aby mohol byť sorbent fluidizovaný a aby mohol sorpčným mechanizmom odstraňovať sírovodík z plynného prúdu, ktorý sírovodík obsahuje, musí mať určité fyzikálne vlastnosti, ktoré sú pre sorbent rozhodujúce. Zistilo sa, že spôsobom podľa vynálezu je možné vyrobiť sorbent na báze oxidu zinočnatého, ktorého vlastnosti sú vhodné pre fluidizáciu.

Pri výrobe tohto fluidizovateľného materiálu sa jeho hlavné zložky, t. j. oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, miesia spolu vo vhodnom pomere akýmkoľvek vhodným spôsobom, zaisťujúcim dokonalé premiesenie zložiek počas vzniku v podstate homogénnej zmesi. Do zmesi, ktorá sa vyrába v stupni miesenia sa tiež môže ako zložka pridať spojivo. Ako spojivo sa môže použiť akýkoľvek vhodný materiál, ktorý má spojivové vlastnosti, ako napríklad látky zvolené zo súboru zahŕňajúceho hlinitan vápenatý, bentonit, kaolín, koloidný oxid kremičitý, kremičitan sodný a vzájomné zmesi dvoch alebo viacerých z týchto látok. Spojivo sa v miešacom stupni pridáva v takom množstve, aby jeho koncentrácia v zmesi bola približne v rozmedzí od 1 do 20, prednostne od 5 do 20 % hmotnostných, vo vzťahu na celkovú hmotnosť zmesi.

Ako neobmedzujúce príklady vhodných miesiacich prostriedkov je možno uviesť také zariadenia, ako sú prevažovacie bubny, kolesové miesiče, ktoré môžu byť alebo diskontinuálneho alebo kontinuálneho typu, rázové miesiče a pod. Na miesenie oxidu kremičitého s oxidom hlinitým a

oxidom zinočnatým sa prednostne používa kolesový miešič.

Hneď ako sa zložky sorbentu dobre premiesia, napustí sa vzniknutá zmes promotorom alebo prekurzorom promotoru, ako je oxid kovu alebo prekurzor oxidu kovu. Ako príklady vhodných oxidov kovov je možné uviesť oxidy molybdénu, volfrámu, jedného alebo viacerých kovov zvolených zo skupiny VIII periodickej tabuľky a akéhokoľvek iného kovu, o ktorom vieme, že má schopnosť hydrogenácie takého typu, ktorý je potrebný k redukcii oxidu siričitého na sírovodík.

Promotor, na báze oxidu kovu, sa môže ku zmesi pridávať vo forme elementárneho kovu, oxidu kovu alebo zlúčeniny, ktorá obsahuje kov, ktorú možno previesť na oxid kovu za kalcinačných podmienok. Ako niekoľko príkladov takých zlúčenín, ktoré obsahujú kov je možno uviesť octany kovov, uhličitaný kovov, dusičňany kovov, sírany kovov, thiokyanatany kovov a vzájomné zmesi dvoch alebo viacerých z týchto látok. V prednostnom uskutočnení tohto vynálezu sa absorpčná zmes promotuje prekurzorom oxidu niklu, ako je dusičnan niklu.

Elementárny kov, oxid kovu alebo zlúčenina, ktorá obsahuje kov sa môže ku zmesi pridávať napúšťaním tejto zmesi roztokom (vodným alebo organickým), ktorý obsahuje elementárny kov, oxid kovu alebo zlúčeninu, ktorá obsahuje kov.

Pri výrobe fluidizovateľného sorbentu, podľa vynálezu sa môže zmes oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a oxidu zinočnatého napúšťať vodným roztokom kovového promotoru pred aglomeráciou, po ktorej nasleduje granulácia. Napúšťať sa tiež môže aglomerát zmesi oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a oxidu zinočnatého s použitím vodného roztoku oxidu kovu, pričom po tejto operácii nasleduje granulácia. Pri ďalšom alternatívnom postupe sa vodným roztokom oxidu kovu napúšťa až granulát vyrábaný granuláciou aglomerátu zmesi oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a oxidu zinočnatého. Pokiaľ sa ako oxid kovov používa oxid niklu alebo prekurzor oxidu niklu, prednostne sa stupeň napúšťania prevádza až po granuláciu.

Ako napúšťací roztok sa môže použiť akýkoľvek vodný roztok. Tento roztok sa používa v množstve, ktoré umožňuje napúšťanie zmesi oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a oxidu zinočnatého, získať výsledný sorbent na báze oxidu zinočnatého so žiadanou koncentráciou kovového promotoru (ktorá je uvedená na inom mieste tohto opisu). Vodný roztok obsahuje promotorovú zlúčeninu kovu rozpustnú vo vode, ktorá je alebo oxidom kovu alebo jeho prekurzorom. Koncentrácia promotorovej zlúčeniny, ktorá obsahuje kov vo vodnom roztoku, môže byť približne v rozmedzí od 0,1 do 2 g na gram vody. Prednostný hmotnostný pomer promotorovej zlúčeniny, ktorá obsahuje kov vo vodnom roztoku je približne v rozmedzí od 0,5 : 1 do 1,5 : 1, najvýhodnejšie v rozmedzí od 0,75 : 1 do 1,25 : 1.

Promotor tvorený oxidom kovu bude zvyčajne prítomný v sorbente, na báze oxidu zinočnatého, v množstve približne v rozmedzí od 0,1 do 15, prednostne od 2,0 do 12,0 % hmotnostného a najvýhodnejšieho v množstve asi 1,0 % hmotnostného, pričom uvedené percentá hmotnostné sú vyjadrené v percentách oxidu kovu a sú vzťahované na celkovú hmotnosť sorbentu.

Jedným zo žiaducich a neočakávaných aspektov tohto vynálezu je, že sa pri výrobe aglomerátu, ktorý sa následne granuluje na fluidizovateľný materiál, nemusia používať žiadne špeciálne a nákladné metódy aglomerácie. Pred vyvinutím tohto nového a neočakávaného postupu, ktorý je predmetom vynálezu, sa odborníci v obore výroby fluidizovateľných materiálov domnievali, že na výrobu takéhoto

fluidizovateľného materiálu sa musia použiť nákladné technológie rozprašovacieho sušenia. Spôsobom, podľa vynálezu, sa však používa aglomerácia bez rozprašovacieho sušenia a po nasledujúcej granulácii sa získa sorbent, ktorý má rozhodujúce vlastnosti, potrebné na fluidizáciu.

Na výrobu aglomerátu sa môže použiť akýkoľvek vhodný spôsob aglomerácie napustenej zmesi, ktorý nezaťažuje technológiu rozprašovacieho sušenia. Aglomerát sa môže vyrobiť takými technológiami, ako je tvárenie, tabletovanie, lisovanie, paletizácia, vytlačanie, prevaľovanie a zhutňovanie. Prednostným spôsobom aglomerácie je zhutňovanie.

Pri prednostnej technológii, t. j. zhutňovaní zmesi sa môže postupovať rôznymi spôsobmi. Výhodne sa práškovité zložky umiestnia do nádoby hnetáča alebo kolesového miešiča, nádoba a lopatky sa nechajú otáčať a súčasne sa k zmesi pridáva voda alebo prednostne vodný roztok kyseliny, pričom vznikne pasta. Vodný roztok kyseliny môže obsahovať kyselinu v koncentrácii približne v rozmedzí od 0,1 do 10 % hmotnostných. Ako kyselinu môžeme použiť kyselinu chlorovodíkovú, kyselinu sírovú, kyselinu dusičnú alebo kyselinu octovú. Množstvo vody alebo vodného roztoku kyseliny, pridanej ku zmesi počas zhutňovania môže byť približne, zvyčajne v rozmedzí od 20 do 60, prednostne od 30 do 50 % hmotnostných, vztiahnuté na výslednú suspenziu alebo pastu.

Pasta vyrobená zhutňovaním sa vysuší pri teplote v rozmedzí od asi 66 do asi 177 °C za vzniku vysušeného aglomerátu. Vysušený aglomerát sa tiež môže kalcinovať pri teplote v rozmedzí od asi 205 do asi 816, a prednostne od asi 427 do asi 705 °C.

Záverečný stupeň výroby fluidizovateľného sorbentu na báze oxidu zinočnatého zahŕňa mletie, drvenie alebo granuláciu aglomerátu, počas vzniku granulovaného materiálu, ktorý má kritické fyzikálne vlastnosti potrebné na dosiahnutie fluidizovateľnosti. Môže sa použiť akéhokoľvek vhodného zariadenia pre granuláciu aglomerátu na častice s fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré dodávajú granulátu fluidizovateľnosť. Rad granuláčných, mlecích alebo drviacich zariadení, ktoré sa hodia na použitie, spôsobom podľa vynálezu, je dopodrobna opísaná v učebnici Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6. vydanie, str. 8 - 20 až 8 - 48. Uvedená citácia, podobne ako i citácie uvedené ďalej, predstavuje náhradu za prenesenie jej obsahu do opisu tohto vynálezu. Ako vhodné mlecie, granulčné alebo drviace zariadenie je možno uviesť drviče, mlyny, rezačky a pod. Prednostnými zariadeniami na zmešovanie veľkosti častíc aglomerátu na fluidizovateľné častice sú mlyny.

Jedným z kritických aspektov nových spôsobov spadajúcich do rozsahu tohto vynálezu je, že musí byť splnená požiadavka, aby fluidizovateľný sorbent na báze oxidu zinočnatého bol tvorený časticami so strednou veľkosťou približne v rozmedzí od 20 do 500 μm. Prednostná veľkosť častíc leží približne v rozmedzí od 40 do 400 μm, výhodne potom od 100 do 300 μm.

Pod označením „stredná veľkosť častíc“ fluidizovateľného materiálu sa rozumie veľkosť častíc, ktorá je stanovená počas použitia skúsobnej sieťovej trepačky RO-TAP Testing Sieve Shaker, výrobok firmy W. S. Tyler Inc., Mentor, Ohio, USA alebo iného obdobného zariadenia. Skúšaný materiál sa umiestni do hornej časti sústavy štandardných sít o priemere 0,203 m s okrajom z nerezovej ocele a podložnou miskou. Materiál sa preosieva počas asi 10 minút a potom sa zváži materiál zachytený na každom síte. Zadržanie na síte sa vypočíta v percentách, podielom hmotnosti materiálu zadržaného na určitom síte a hmotnos-

ťou pôvodnej vzorky. Získané informácie sa použijú na výpočet strednej veľkosti častíc.

Jedným z mnohých neočakávaných aspektov tohto vynálezu je, že nemusí byť splnená požiadavka na guľovitý tvar častíc granulovaného materiálu, aby tieto častice boli fluidizovateľné. V dôsledku spôsobu výroby, ktorým sa granulovaný materiál vyrába, nemusia mať jeho častice nevyhnutne guľovitý tvar. Viac ide o častice nepravidelného, náhodilého tvaru, teda o častice, ktoré v podstate nie sú guľovité. Prekvapujúcim aspektom tohto vynálezu je, že je množstvo takýchto nepravidelných častíc náhodilého tvaru, či neguľovitých častíc, úspešne použitých vo fluidizovanom lôžku, ktoré je umiestnené vo fluidizovanej zóne. To je umožnené jedinečnou kombináciou fyzikálnych vlastností matrice sorbentu, ako je hustota a tvrdosť zmesi, špecifickými zložkami zmesi a veľkosťou častíc.

V ďalšom uskutočnení tohto vynálezu sa aglomerát pred granuláciou suší. Aglomerát je možno sušiť pred granuláciou, prednostne pri teplote v rozmedzí od asi 66 do asi 302, najmä od asi 93 do asi 260 °C počas najmenej asi 0,5 hodiny, ale zvyčajne počas v rozmedzí od asi 0,5 do asi 4 hodín, prednostne od asi 1 do asi 3 hodín. Vysušený aglomerát je tiež možno kalcinovať počas prítomnosti kyselika, pri teplote vhodnej na dosiahnutie požadovaného stupňa kalcinácie, zvyčajne napríklad pri teplote v rozmedzí od asi 371 do asi 871 a prednostne od asi 483 do asi 761. Kalcinačný stupeň sa prevádza počas dosiahnutia požadovaného stupňa kalcinácie, zvyčajne napríklad počas, v rozmedzí od asi 0,5 do asi 4 hodín a prednostne od asi 1 do asi 3 hodín. Pri tom sa získa materiál, ktorý je vhodný na granuláciu.

Ako východiskový oxid hlinitý sa môže používať akýkoľvek vhodný, obchodne dostupný oxid hlinitý, vrátane kolaidných roztokov oxidu hlinitého a takých zlúčenín typu oxidu hlinitého, ktoré vznikajú dehydratáciou hydrátov oxidu hlinitého. Prednostným oxidom hlinitým je boehmit. Oxid hlinitý môže tiež obsahovať menšie množstvo iných prísad, ako napríklad 1 až 10 % hmotnostných oxidu kremičitého, ktoré nepriaznivo neovplyvňujú akosť výsledného produktu. Zvyčajne sa však používa ako východisková látka pre sorbent, podľa vynálezu, čistého oxidu hlinitého. Východiskový oxid hlinitý sa môže vyrábať akýmkoľvek spôsobom, ktorý je známy v tomto obore. Príklady vhodných spôsobov sú podrobne uvádzané v encyklopédii Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. vydanie, zv. 2, str. 218 až 240. Ako príklad vhodného obchodne dostupného východiskového oxidu hlinitého, ktorý sa hodí na výrobu sorbentu, podľa vynálezu, je možné uviesť výrobok Catapal^(R) a Dispal^(R), čo sú oxidy hlinité vyrábané firmou Vista Corp.

Oxid zinočnatý, ktorý sa používa na výrobu sorbentu, podľa vynálezu, môže mať buď formu oxidu zinočnatého, alebo formu jednej alebo viacerých zinočnatých zlúčenín, ktoré možno na oxid zinočnatý previesť za podmienok výroby. Ako príklady zinočnatých zlúčenín je možné uviesť sulfid zinočnatý, síran zinočnatý, hydroxid zinočnatý, uhličitan zinočnatý, octan zinočnatý a dusičnan zinočnatý. Uprednostňovaný je oxid zinočnatý vo forme práškovitého oxidu zinočnatého.

Oxid kremičitý, ktorý sa používa na výrobu sorbentu, podľa vynálezu, môže mať buď formu oxidu kremičitého, alebo formu jednej alebo viacerých kremičitých zlúčenín, ktoré je možné na oxid kremičitý previesť počas podmienok výroby. So spôsobom výroby sorbentu, podľa vynálezu, sa môže použiť akýkoľvek typ oxidu kremičitého. Ako príklady vhodných typov oxidov je možné uviesť diatomit, silikalit, koloidný oxid kremičitý, oxid kremičitý hydroly-

zovaný v plameni, hydrolyzovaný oxid kremičitý a zrážaný oxid kremičitý. V súčasnosti sa uprednostňuje diatomit. Ako príklady zlúčenín kremika, ktoré je možné previesť na oxid kremičitý za podmienok výroby, možno uviesť kyselinu kremičitú, kremičitan sodný a kremičitan amónny. Uprednostňovanou formou oxidu kremičitého je diatomit.

Oxid zinočnatý je zvyčajne prítomný v sorbente, podľa vynálezu, v množstve v rozmedzí od asi 10 do asi 90 % hmotnostných, najmä však v rozmedzí od asi 30 do asi 90 % hmotnostných a najvýhodnejšie v rozmedzí od asi 45 do asi 60 % hmotnostných, pričom uvedené percentá hmotnostné sú vyjadrené pre oxid zinočnatý a vzťahujú sa k celkovej hmotnosti sorbentu.

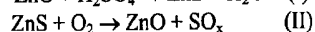
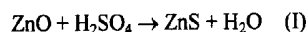
Oxid kremičitý je zvyčajne prítomný v sorbente, podľa vynálezu, v množstve a v rozmedzí od asi 5 do asi 85 % hmotnostných, najmä potom v rozmedzí od asi 20 do asi 60 % hmotnostných, pričom uvedené hmotnostné percentá sú vyjadrené pre oxid kremičitý a vzťahujú sa k celkovej hmotnosti sorbentu.

Oxid hlinitý je zvyčajne prítomný v sorbente, podľa vynálezu, v množstve, v rozmedzí od asi 5,0 do asi 30 % hmotnostných, najmä potom v rozmedzí od asi 5,0 do asi 15 % hmotnostných, pričom uvedené percentá hmotnostné sú vyjadrené pre oxid hlinitý a vzťahujú sa k celkovej hmotnosti sorbentu.

Ako bolo už uvedené, predmetom vynálezu je tiež sorpčný postup na odstraňovanie zlúčenín síry z plynného prúdu, ktorý v sebe obsahuje zlúčeniny síry, najmä potom sírovodík. Tekutý prúd, ktorý obsahuje sírovodík sa uvádza do styku so sorbentom, podľa vynálezu, počas vhodných sorpčných podmienok, aby sa podstatne znížila koncentrácia sírovodíka v tomto plynnom prúde, bez toho, aby podstatne vzrástla koncentrácia oxidu siričitého v tomto prúde.

Predpokladá sa, že sírovodík absorbuje v sorbente, podľa vynálezu, a preto sa pre účelnosť používa na označovanie tohto postupu názov „sorpčný proces“ a na označovanie sorbentu tiež niekedy názov „sorpčná zmes“, „absorbent“ apod. Presný chemický jav, ku ktorému dochádza, nie je znakom spôsobu, podľa tohto vynálezu, a používanie termínov „sorpčia“, „sorbent“ apod. žiadnym spôsobom neobmedzuje tento vynález.

Chemické zmeny, o ktorých sa predpokladá, že prebiehajú v sorpčnej zmesi, v priebehu tohto cyklického postupu, sú súhrnne opísané v nasledujúcich rovniciach:



Sorpčnej zmesi podľa tohto vynálezu sa môže používať na odstraňovanie sírovodíka z akéhokoľvek vhodného plynného prúdu. Sírovodík je možné vyrobiť hydrodesulfurizáciou organických zlúčenín síry, alebo môže byť pôvodne prítomný v plynnom prúde ako sírovodík. Ako príklady takýchto vhodných plynných prúdov je možné uviesť ľahké uhľovodíky, ako je metán, etán a zemný plyn, plyny, ktoré boli získané z ropných produktov a produkty z extrakcie alebo skvapalňovania uhlia a lignitu získané z dehtových pieskov (tar sands) a oleje z živočných bridlíc, syntetický plyn vyrobený z uhlia, plyny, ako je vodík a dusík, plynné oxidy uhlíka, vodnú paru a inertné plyny, ako je hélium a argón. Plyny, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú odstraňovanie sírovodíka, a ktoré by tak nemali byť prítomné v spracovávaných plynných prúdoch, zahŕňajú oxidačné činidlá, ako je vzduch, molekulárny kyslík, halogény a oxidy dusíka.

V jednom prevedení sorpčného postupu, podľa vynálezu, sa plynný prúd, ktorý obsahuje určitú koncentráciu sírovodíka uvádza do styku s fluidným lôžkom sorpčnej

zmesi opisanej, ktorá je obsiahnutá vo fluidizačnej zóne. Fluidizačná zóna môže byť vytvorená akýmkoľvek zariadením, napríklad nádobou. Kontaktovaný plynový prúd slúži ako fluidizačný plyn. Fluidizačný plyn prúdi smerom hore lôžkom sorbentu takou rýchlosťou, že sa odpor trenia rovná hmotnosti lôžka. Rýchlosť fluidizačného plynu by mala byť dostatočná na dosiahnutie požadovanej fluidizácie sorbentu, pričom zvyčajne leží v rozmedzí od asi 0,03 do asi 7,6 m/s. Prednostné rozmedzie rýchlosti fluidizačného plynu vo fluidizačnej zóne je asi 0,046 až asi 6,1 m/s a najvýhodnejšie leží fluidizačná rýchlosť v rozmedzí od asi 0,053 do asi 4,58 m/s.

Pracovné podmienky vo fluidizačnej zóne sú také, že časť, prednostne podstatná časť obsahu sírovodíka, v prúde fluidizačného plynu so sorpčným mechanizmom odstráni, t. j. sírovodík sa z prúdu fluidizačného plynu odstráni sorbentom. Podmienky vhodného sorpčného postupu zahŕňajú pracovnú teplotu približne v rozmedzí od 260 do 1094 °C. Prednostná kontaktná teplota môže ležať približne v rozmedzí od 216 do 983 °C, ešte lepšie môže ležať približne v rozmedzí od 371 do 927 °C.

Pri spôsoboch, podľa vynálezu, sa môže používať akéhokoľvek vhodného tlaku. Tlak prúdu plynnej násady, ktorá je spracovávaná, nemá dôležitý účinok na absorpčný postup, podľa vynálezu, a zvyčajný tlak pri spracovaní leží približne v rozmedzí od tlaku atmosférického do pretlaku približne 14,1 MPa.

Koncentrácia sírovodíka v spracovávanom plynnom prúde, ktorý slúži ako fluidizačný plyn, bude zvyčajne ležať v rozmedzí od asi 200 do asi 20 000 ppm objemových. Koncentrácia sírovodíka môže ležať najmä v rozmedzí od asi 300 do asi 10 000 ppm objemových a prednostne v rozmedzí od asi 500 do asi 5000 ppm objemových.

Spracovaný prúd ktorý vychádza z fluidizačnej zóny bude obsahovať sírovodík v nižšej koncentrácii ako prúd vstupujúci do fluidizačnej zóny. Koncentrácia sírovodíka v spracovanom prúde môže byť teda nižšia ako asi 200 ppm objemových. Výhodne bude táto koncentrácia nižšia ako asi 150 ppm objemových a najvýhodnejšie ako asi 100 ppm objemových.

Vynález je bližšie vysvetlený v nasledujúcich príkladoch prevedenia. Tieto príklady majú iba ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom prípade neobmedzujú.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad I

Absorbent A sa vyrobí miesením 145,6 g oxidu hlinitého Dispal (Vista Chemical), 162 g oxidu kremičitého typu diatomity a 575,6 g oxidu zinočnatého v kolesovom miesiči počas 10 minút. Dobre premiesnený prášok sa napustí 335,6 g dusičnanu niklu rozpusteného v 281 g deionizovanej vode počas 3 minút a výsledná zmes sa ďalších 10 minút miesi. Pridá sa ďalších 68,7 g deionizovanej vody, aby mala zmes vlhký charakter. Vzniknutá vlhká pasta sa aglomeruje 16 hodinovým sušením v cirkulačnej sušiarňi pri teplote 158 °C. Vysušené aglomeráty sa granulujú v granulátore Stokes Pennwalt Granulator (model 43, výrobok firmy Stokes Pennwalt, Warminster, PA, USA, ktorý je vybavený sítom 40 mesh). Produkt sa preoseje cez sitá 50 a 140 mesh a jednu hodinu kalcinuje pri 636 °C.

Pri typickej výrobe sa absorbent B vyrobí tak, že sa najprv za sucha miesi 452 g diatomitu a 568 g oxidu zinočnatého v kolesovom miesiči počas 15 minút a za stáleho miesenia sa k prášku pridá 575 g roztoku koloidného oxidu

kremičitého Nyacol A1-20 a vzniknutá pasta sa ďalších 25 minút miesi. Potom sa táto pasta aglomeruje jednodinovým sušením pri 149 °C a kalcinuje pri 636 °C počas jednej hodiny. Aglomeráty sa granulujú s použitím Stokes Pennwaltovho granulátora vybaveného sítom 40 mesh. Granulovaný prášok sa napustí 29,7 g dusičnanu niklu rozpusteného v 24,8 g deionizovanej vody, vo vzťahu ku 100 g prášku. Napustený prášok sa opäť suší jednu hodinu pri 149 °C a potom kalcinuje jednu hodinu pri 636 °C.

Fyzikálne a chemické vlastnosti absorbentu A a absorbentu B sú uvedené v tabuľke I. Atričné dáta (dáta, ktoré sa získali oderom), ktoré sú uvedené v tabuľkách I a III sa získajú podobným postupom, aký je opísaný v US patente č. 4 010 116. Namiesto toho, aby sa používal „atričný index“, uvádza sa oder v percentách. Oder v percentách predstavuje množstvo látky, stratenej vo forme prachových častíc vzniknutých oderom na konci 5 hodinovej skúšky. Hodnoty uvedené v tabuľkách I a III je možné porovnať s obchodne dostupným FCC (krakovací katalyzátor pre prácu v plynnej fáze), čo je katalyzátor, ktorý sa používa pri krakovaní v rafinériách ropy. Jeden z takýchto katalyzátorov, GXP-5 (Davison Chemicals) poskytne za rovnakých skúšobných podmienok oderu 4,59 %.

Tabuľka I

Fyzikálne vlastnosti	Absorbent A	Absorbent D
Distribúcia veľkosti častíc (%)		
>297 μm	0,4	0,0
149 μm	28,0	65,1
105 μm	19,5	22,7
88 μm	1,9	6,9
74 μm	0,1	4,8
53 μm	0,0	0,5
< 53 μm	0,0	0,0
Typná hmotnosť (kg/m ³)	900	1000
Oder (%) - 5h skúška		

Príklad II

Na vyskúšanie účinnosti nových fluidizovateľných absorbentov sa absorbent B podrobí štandardnému absorpčnému skúšaniu, pri ktorom sa absorbent striedavo kontaktuje s plyným prúdom obsahujúcim sírovodík a regeneračným vzduchom. Plyn obsahujúci sírovodík sa miesi s inertnými plynmi, oxidom uhličitým a dusíkom. Počas absorpčného stupňa sa absorbent nasycuje sírou počas vzniku sulfidu zinočnatého. Pre regeneráciu absorbentu nasýteného sírou sa používa vzduch, ktorým sa v regeneračnom stupni sulfid zinočnatý prevádza späť na oxid zinočnatý. Teplota reaktora v prvom stupni je 427 °C a v druhom stupni 594 °C. Nasýtenie absorbentu sírou je považované za úplné, keď obsah sírovodíka v odchádzajúcom prúde dosiahne hodnotu 100 ppm. V tomto okamihu sa prvý stupeň preruší a sulfidom nasýtený absorbent sa regeneruje vzduchom.

Skúšobné dáta pre absorbent B sú uvedené v tabuľke II. Tieto dáta zreteľne ukazujú, že absorbenty, podľa vynálezu, sú vysoko účinné pri odstraňovaní síry. Aj po 13 cykloch prevádzky je množstvo síry odstránené na konci absorpčného cyklu značne vysoké.

Tabuľka II

Výsledky skúšky absorpcie sirovodíka - absorbent B

Cyklos číslo	Nasýtenie sírou (%)
1	15,4
2	14,4
3	13,7
4	13,4
5	13,0
6	12,7
7	12,7
8	12,5
9	12,5
10	12,2
11	12,0
12	11,8
13	11,7

Príklad III

Absorbent B sa skúša v skúšobnej jednotke s reaktorom obsahujúcim transportné fluidizované lôžko pri teplote miestnosti s použitím vzduchu ako fluidizačného plynu, s cieľom zistiť jeho schopnosti fluidizácie a odolnosti proti oderu. Reaktor sa skladá zo stúpavej trubky (centrálne trúbka) o výške 7 m s prstencovým plášťom.

Sorbent sa fluidizuje v stúpavej trubke a cirkuluje medzi stúpacou trúbkou a trúbkou prstenca. Pri tejto skúške sa do prstenca zavedie 4,5 kg sorbentu, ktorý sa fluidizuje vzduchom prúdiacim zdola nahor, stúpacou trúbkou lineárnou rýchlosťou 4,58 m/s. Rýchlosť fluidizačného vzduchu v prstenci sa reguluje na hodnotu 0,06 m/s. Tak sa dosiahne výška lôžka pevných častíc približne 1,27 m v prstenci a prietoková rýchlosť pevných častíc 113,5 kg/h. Priemerná hustota lôžka v stúpavej trubke je 96 kg/m³.

V neskoršom štádiu skúšky sa do prstenca pridá ďalších 5 kg sorbentu a tým sa výška lôžka pevných častíc zväčší na 2,67 m a rýchlosť cirkulácie pevných častíc na 267 kg/h. Pri celkom 4,5 hodinovej skúške sa teda absorbent fluidizuje pri lineárnej rýchlosti plynu v rozmedzí od 4,58 do 7,63 m/s a prenos pevnej látky do zberača prachu umiestneného za fluidizačným reaktorom je iba 0,4 % hmotnostného. To ukazuje, že oder je extrémne nízky a že teda absorbent je trvanlivý.

V priebehu skúšky zostáva systém transportného fluidizovaného lôžka veľmi stabilný, čo ukazuje na veľmi dobré fluidizačné charakteristiky sorbentu. Absorbent, podľa výnálezu je teda vysoko trvanlivý, má nízky oder a výbornú fluidizačnú schopnosť, aj keď jeho častice v podstate nie sú guľovité, čo bolo podľa doterajšieho stavu techniky považované za nevyhnutnú podmienku, ktorá musí byť splnená, aby bolo možné látky použiť v reaktore s fluidizovaným lôžkom.

Skúšky s absorpciou sirovodíka a regeneráciou sorbentu sa prevádzajú v podobnej skúšobnej jednotke, s reaktorom obsahujúcim transportné fluidizované lôžko, ktorá je však navyše viac odolná proti vysokej teplote a vysokému tlaku. Pri tejto skúške je stúpacia trubka 9,15 m vysoká. Do reaktora sa uloží 15,4 kg absorbentu. Rýchlosť fluidizačného plynu v prstenci sa udržiava na hodnote asi 0,053 m/s, zatiaľ čo rýchlosť plynu v stúpavej trubke je nastavená na 4,58 m/s. Absorpcia sa prevádza pri 538 °C za absolútneho tlaku 687 kPa. Absorpčná skúška sa zaháji s použitím dusíkovej násady, obsahujúcej 500 ppm objemových sirovodíka a obsah sirovodíka sa stupňovito zvýši na 8000 ppm. Po 42 hodinách prevádzky dôjde k nasýteniu

sorbentu. Plne sulfidovaný sorbent obsahuje v čase nasýtenia 15,7 % objemového síry.

Sulfidovaný sorbent sa regeneruje zmesou vzduchu a dusíka za absolútneho tlaku 447 kPa pri teplote 649 °C. Lineárna rýchlosť plynu je 4,58 m/s. Úplná regenerácia je ukončená za 4 hodiny. Obsah síry v absorbente sa regeneráciou zníži z pôvodnej hodnoty 15,7 % hmotnostného na 0,05 % hmotnostného, čo ukazuje, že regenerácia je úspešná.

Fyzikálne a chemické vlastnosti absorbentu B v čerstvom, sulfidovanom a regenerovanom stave sú uvedené v tabuľke III. Z týchto dát je možné urobiť záver, že absorbenty, podľa vynálezu, sú vysoko trvanlivé, majú výbornú schopnosť fluidizácie, nízky oder a sú vysoko účinné pri odstraňovaní síry z plynných prúdov. Za povšimnutie stojí, že absorbenty majú po sulfidácii a regenerácii v podstate rovnakú distribúciu veľkosti častíc, ako má čerstvý absorbent. To ukazuje, že tento materiál je trvanlivý, veľmi tvrdý a vzdoruje oderu. Je prekvapujúce, že sulfidované a regenerované sorbenty majú ešte nižší percentický oder ako čerstvý sorbent, čo ukazuje, že namiesto toho, aby sa sorbenty počas prevádzky vo fluidnom lôžku „zmäččovali“, naopak „tvrdnú“. Okrem toho, stupeň ich oderu je porovnateľný so stupňom oderu obchodne dostupného katalyzátora FCC.

Použitý sorbent z poloprevádzkového reaktora s fluidným lôžkom sa tiež skúša pri štandardnej laboratórnej skúške zahŕňajúcej 13 cyklov. Výsledky, ktoré sa získajú pri skúšaní použitého sorbentu sú uvedené v tabuľke IV. Údaje ukazujú, že účinnosť sorbentu pri odstraňovaní sirovodíka je rovnako dobrá, alebo dokonca lepšia, po tom, čo bol sorbent podrobený ostrej prevádzke v poloprevádzkovom fluidizovanom reaktore.

Tabuľka III

Vlastnosti čerstvého, sulfidovaného a regenerovaného absorbentu B vo fluidnom lôžku

Fyzikálne vlastnosti	Absorbent B čerstvý	Absorbent B sulfidovaný	Absorbent B regenerovaný
Distribúcia veľkosti častíc (%)			
>297 µm	0,0	0,0	0,0
149 µm	65,1	70,4	63,5
105 µm	22,7	17,7	18,9
88 µm	6,9	5,3	7,1
74 µm	4,8	3,5	4,9
53 µm	0,5	2,8	5,1
< 53 µm	0,0	0,1	0,5
Typná hustota (kg/m ³)	1000	1320	1230
Oder (%) - 5h skúška	14,1	5,4	4,3

Tabuľka IV

Výsledky skúšky absorpcie sirovodíka - absorbent B

Cyklus číslo	Čerstvý sorbent	Použitý sorbent
	Nasýtenie sírou (%)	
1	15,4	17,3
2	14,4	14,4
3	13,7	14,4
4	13,4	14,6
5	13,0	14,2
6	12,7	14,2
7	12,7	14,0
8	12,5	14,0
9	12,5	13,5
10	12,2	13,7
11	12,0	13,5
12	11,8	13,4
13	11,7	13,4

Vynález je možné rôznym spôsobom modifikovať alebo obmieňať bez toho, aby to predstavovalo únik z rozsahu tohto vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby sorbentovej kompozície na báze oxidu zinočnatého, vhodnej na použitie vo fluidizovanom lôžku, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa zmieša oxid hlinitý s oxidom kremičitým a oxidom zinočnatým, a zmes, ktorá vznikne, sa napustí vodným roztokom zlúčeniny obsahujúcej promotorový kov, získaná napustená zmes sa aglomeruje a vzniknutý aglomerát sa granuluje pri vzniku granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc v rozmedzí od 20 do 500 μm .

2. Spôsob výroby sorbentovej kompozície, na báze oxidu zinočnatého, vhodnej na použitie vo fluidizovanom lôžku, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa vytvorí aglomerát obsahujúci oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, vzniknutý aglomerát sa napustí vodným roztokom zlúčeniny obsahujúcej promotorový kov a získaná napustená zmes sa granuluje so vznikom granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc v rozmedzí od 20 do 500 μm .

3. Spôsob výroby sorbentovej kompozície, na báze oxidu zinočnatého, vhodnej na použitie vo fluidizovanom lôžku, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa vytvorí aglomerát obsahujúci oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, vzniknutý aglomerát sa granuluje pri vzniku granulovaného materiálu so strednou veľkosťou častíc v rozmedzí od 20 do 500 μm , a granulovaný materiál sa napustí vodným roztokom zlúčeniny obsahujúcej promotorový kov počas vzniku napustenej zmesi.

4. Spôsob, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vodný roztok obsahuje zlúčeninu obsahujúcu promotorový kov v množstve od 0,1 do 2,0 g tejto zlúčeniny na gram vody.

5. Spôsob, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa pred granuláčným stupňom aglomerát suší pri teplote v rozmedzí od 66 do 302 °C počas aspoň 0,5 hodiny, hneď potom nasleduje kalcinácia pri teplote v rozmedzí od 371 do 871 °C, ktorá sa robí počas 0,5 až 4 hodín.

6. Spôsob, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 2 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa aglomerát suší pri teplote v rozmedzí od 66 do 302 °C počas aspoň 0,5 hodiny, hneď potom nasleduje kalcinácia pri teplote v rozmedzí od 371 do 871 °C, ktorá sa robí počas 0,5 až 4 hodín.

7. Spôsob, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sorbentová kompozícia na báze oxidu zinočnatého obsahuje oxid hlinitý, v množstve v rozmedzí od 5 do 30 % hmotnostných, oxid kremičitý v množstve v rozmedzí od 5 do 85 % hmotnostných a oxid zinočnatý v množstve v rozmedzí od 10 do 90 % hmotnostných.

8. Sorbentová kompozícia pripraviteľná spôsobom, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8.

9. Fluidizovateľný sorbent, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje oxid hlinitý, oxid kremičitý a oxid zinočnatý, pričom sa skladá z častíc so strednou veľkosťou v rozmedzí od 20 do 500 μm , najmä od 40 do 300 μm .

10. Fluidizovateľný sorbent podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje oxid zinočnatý v množstve v rozmedzí od 10 do 90 % hmotnostných, oxid kremičitý v množstve v rozmedzí od 5 do 85 % hmotnostných a oxid hlinitý v množstve v rozmedzí od 5 do 30 % hmotnostných.

11. Spôsob odstraňovania sirovodíka z tekutého prúdu, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa tekutý prúd uvedie do styku s fluidizačnou zónou obsahujúcou fluidizovateľné lôžko sorbentovej kompozície, podľa nároku 8 alebo fluidizovateľného sorbentu, podľa nároku 9 alebo 10 a získava sa prúd, v ktorom je koncentrácia sirovodíka nižšia ako v uvádzanom tekutom prúde.

12. Spôsob, podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že koncentrácia sirovodíka v uvádzanom tekutom prúde leží v rozmedzí od 200 do 20000 ppm objemových a koncentrácia sirovodíka v získavanom prúde je nižšia ako 200 ppm objemových.

13. Spôsob, podľa nároku 11 alebo 12, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že rýchlosť tekutého prúdu vo fluidizačnej zóne leží v rozmedzí od 0,03 do 7,6 m/s.

14. Spôsob, podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 13, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že kontaktná teplota leží v rozmedzí od 93 do 1093 °C a kontaktný tlak leží v rozmedzí od tlaku atmosférického do pretlaku 13,8 MPa.

Koniec dokumentu
