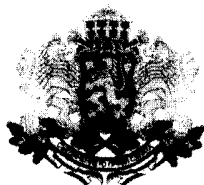


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 99467A

(51) B01J 20/06

B01D 53/02

B01D 53/12

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 99467

(22) Заявено на 02.03.1995

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 206300 (32) 04.03.1994 (33) US

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 5 | 31.05.1996

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №
на

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY , , ,
BARTLESVILLE,OK , BARTLESVILLE,OK (US) ;

(72) Изобретател(и):

KNARE , GYANESH P . . ,
BARTLESVILLE,OK (US) ; CASS , BRYAN W
., BARTLESVILLE,OK (US) ;

(74) Представител по индустриална
собственост:

Валентина Великова Нешева , 1408
София , ул."Димитър Манов" 20

(86) № на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) ФЛУИДИЗИРУЕМ СЕРЕН СОРБЕНТ И ФЛУИДИЗИРАН СОРБЦИОНЕН ПРОЦЕС

(57) Изобретението се отнася до усъвършенстван процес за отстраняване на сероводород от флуидни потоци, както и до състав, подходящ за използване при такива процеси. Флуидизируемият сорбентен състав съдържа цинков оксид, двуалуминиев триоксид и силициев диоксид и действа чрез пряк контакт със замърсения със сероводород флуиден поток. Изобретението се отнася също до метод за получаване на сорбентния състав.

15 претенции , 0

BG 99467A

per. № 99 467
P.A.K

5 ФЛУИДИЗИРУЕМ СЕРЕН СОРБЕНТ И ФЛУИДИЗИРАН СОРБЦИОНЕН ПРОЦЕС

Област на техниката

Изобретението се отнася до усъвършенствуван процес за отстраняване на сероводород от флуидни потоци. В друго отношение настоящето изобретение се отнася до подходящ състав за използване при подобни процеси. Друга страна на настоящето изобретение се отнася до усъвършенствуван метод за получаването на серен сорбент, подходящ за използване при отстраняването на сероводород от флуидни потоци.

Предшествувашо състояние на техниката

Отстраняването на сярата от флуидни потоци може да се окаже желателно или необходимо по най-различни причини. Ако флуидният поток трябва да се изхвърли като отпадъчен поток, може да се окаже необходимо отстраняването на сярата от него, за да се отговори на изискванията за сярно съдържание на различни органи за борба със замърсяването на въздуха. Подобни изисквания обикновено се намират в границите от 10 ppm до 500 ppm сяра във флуидния поток. Ако флуидният поток трябва да се изгаря като гориво, отстраняването на сярата от него може да се налага, за да не се допусне замърсяването на околната среда. Ако, обаче флуидният поток трябва да се подложи на обработка, често се налага отстраняване на сярата, за да не се допусне увреждане на чувствителните спрямо сяра катализатори, или поради други изисквания на технологията.

По традиция, използваните серни сорбенти в процесите на отстраняване на сяра от флуидни потоци имат форма на агломерати, използвани при неподвижен слой на катализатора. Поради различните предимства на процесите с кипящ слой, може да се окаже целесъобразно за отстраняване на серните компоненти от флуидния поток използването на кипящ слой на базата на цинков оксид. Възникват, обаче, редица проблеми, свързани с разработките за използване на кипящи слоеве при сярната сорбция, които не са били решени преди създаването на настоящето изобретение. По-специално, традиционните методи за получаване на флуидизируеми материали

изискват пулверизационно сушене, за да могат да се получат размери на частиците, необходими за флуидизиране, както и да имат тези частици форма достатъчно близка до сферична, която е необходима за флуидизацията. Пулверизационното сушене, обаче
5 производително. Желателно е да се създаде метод за рентабилно получаване на флуидизируем сорбентен материал, без да се налага да се прибегва до скъпото пулверизационно сушене и да може да се използват предимствата на кипящия слой за отстраняване на серните съединения от флуидните потоци, в които се съдържат.

10 Техническа същност на изобретението

Предмет на настоящето изобретение е да се осигури нов метод за най-икономично получаване на флуидизируем серен сорбентен материал, без да се прибегва до прилагане на пулверизационно сушене.

Друг предмет на настоящето изобретение е да се създаде процес за
15 отстраняване на сероводорода от флуиден поток с помощта на кипящ слой от сорбентен материал.

Съгласно един от аспектите на настоящето изобретение се осигурява флуидизируем сорбент от частици със среден гранулометричен състав от около 20
20 микрометра до около 500 микрометра, съставен от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид.

Съгласно друга особеност на изобретението се осигурява метод за получаване на флуидизируем сорбентен материал на базата на цинков оксид. Този метод включва
определени съотношения между двуалуминиев триоксид, силициев диоксид, цинков оксид и тяхното смесване. Сместа се насища с воден разтвор на съединение,
25 съдържащо никел. Наситената смес се агломерира и след това гранулира, с което се получава подходящ за флуидизиране гранулиран материал.

Друг аспект на настоящето изобретение е един процес за отстраняване на сероводорода от флуидния поток в който се съдържа, като се смесва този поток с
флуидизируем сорбент на базата на цинков оксид и получаване на поток със
30 сероводородно съдържание, по-ниско от изходното. Флуидизируемият сорбентен материал на базата на цинков оксид може да бъде съставен от частици със среден гранулометричен състав от около 20 микрометра до около 500 микрометра и да се състои от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид.

Флуидизируемият сорбентен материал на базата на цинков оксид използван за сорбционния процес на сероводород включва и смесването на определени количества от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид. Сместа се насища с воден разтвор от съединение, съдържащо никел, след което се агломерираща и накрая се гранулира, за да се получи необходимият флуидизируем материал.

Други предмети и преимущества на изобретението ще може да се видят от подробното му описание, което следва по-долу и от приложените патентни претенции.

Новият сорбционен състав описан тук представлява материал, който може да се флуидизира под действието на издигащ се газ и така да образува кипящ слой. За тази цел е решаващо сорбиращият състав да притежава необходимите физически свойства, за да може да се флуидизира, но от друга страна трябва да може да отстрани, чрез сорбиращо действие, сероводорода, съдържащ се във флуидния поток. Бе установено, че описаният тук метод води до получаването на сорбентен материал на базата на цинков оксид, който притежава необходимите свойства, за да се флуидизира.

За получаването на флуидизируем материал, първичните компоненти от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид, се съчетават в съответно отношение по начин, който да позволява получаването на смес с достатъчна степен на хомогенност. Като съставка може също така да бъде добавено в сместа по време на разбъркването и свързващо вещество. Такова свързващо вещество може да бъде всеки подходящ материал, който притежава свързващи свойства, като тези от групата на калциев алуминат, бентонит, каолин, колоиден силициев диоксид, както и всякаква комбинация от два или повече от тези материали. Количеството на използваното свързващо вещество трябва да бъде такова, че да се получава концентрация на свързващо вещество в сместа от около 1 до около 20 тегловни процента от общото количество на сместа, за предпочитане от 5 до 20 тегловни процента.

Може да се използва всяко подходящо средство за постигане на желаната дисперсия на материалите. Някои от възможните средства за разбъркване, използвани в процеса на изобретяване са подробно описани в [1]. По такъв начин, подходящите средства за смесване могат да включват, но без да се считат за ограничаващи, въртящи се барабани, неподвижни цилиндрични тела или корита, колерганги с прекъсваем или непрекъсваем процес, ударни смесители и др. под. При размесването на силициевия диоксид, двуалуминиевия триоксид и цинковия оксид е за предпочитане използването на колерганг.

След като вече сорбиращите компоненти се размесят по подходящ начин, сместа се насища с активатор или с предшествуващ активатора продукт, такъв като метално оксидно съединение или предшествуващ метал оксидното съединение продукт. Примерите за подходящи метални оксиди включват оксидите на молибдена, волфрама и още един или повече метали, подбрани от група VIII на периодичната система, както и всички други метали, за които се знае, че притежават хидрогенни свойства от вид, необходим за редуцирането на серните окиси в сероводород.

Активаторът на металния оксид може да бъде прибавен към сместа под формата на елементарен метал, метален оксид и/или съединения, съдържащи метал, които могат да се превърнат в метални оксиди при условия на калциниране. Примери за подобни съединения са метални ацетати, метални карбонати, метални нитрати, метални сулфати, метални тиоцианати и смеси от две или повече от тях. При едно предпочитано изпълнение на настоящето изобретение абсорбиращият състав се активира с предшествуващ продукт на никелов оксид, като напр. никелов нитрат.

Към сместа могат да се прибавят елементарен метал, метален оксид и/или съединения, съдържащи метал чрез насищане на сместа с разтвор, било воден или органичен, който съдържа елементарен метал, метален оксид и/или съединение, съдържащо метал.

При метода за получаване на флуидизирания сорбиращ състав, сместа от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид може да се насити с воден разтвор от метален активатор преди агломерацията, следвана от гранулиране. Методът може също така да се осъществи, като се насити агломерат от сместа от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид с воден разтвор на металния оксид и след това да се гранулира. Друг вариант е насищането на гранулата, образуван чрез гранулиране на агломерата от сместа на двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид с воден разтвор на металния оксид. Ако металният оксид е никелов оксид или предшествуващ продукт на никеловия оксид, за предпочитане е насищането да се извършва след гранулирането.

Насищащият разтвор може да бъде всякакъв разтвор в количество, достатъчно да осигури добро насищане на сместа от двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид и да даде метален активатор в крайния сорбиращ състав, както бе вече описано. Водният разтвор може да бъде от активиращо метално съединение, което едновременно е водоразтворимо и представлява метален оксид или предшествуващ продукт на метален оксид. Концентрацията на активиращото съединение, съдържащо

метал във водния разтвор може да бъде в рамките между около 0,1 грама активиращо метално съединение на грам вода до около 2 грама активиращо метално съединение на грам вода. За предпочитане, тегловното съотношение между активиращото метално съединение и водата във водния разтвор се намира в границите между около 0,5 : 1 до около 1,5 : 1, а още по-добре е да бъде между 0,75 : 1 до 1,25 : 1.

Металоксидния активатор се съдържа в сорбентния състав на базата на цинков оксид обикновено в количество от около 0,1 тегловен процент до около 15 тегловни процента, за предпочитане в рамките на 2,0 тегловни процента до около 12 тегловни процента и най-добре, около 1,0 тегловен процент, като тези проценти показват отношението на метален оксид към общото тегло на абсорбционния състав.

Една от желаните и неочаквани страни на изобретението е тази, че не се използва никакъв специален или скъп начин за получаване на агломерата, който в последствие се гранулира, за да се получи флуидизируем материал. Преди създаването на настоящето изобретение се е считало, че за да се получи флуидизируем материал е необходимо прилагането на скъпия метод на пулверизационно сушене. Настоящият метод съгласно изобретението, използва агломерирание без пулверизационно сушене за получаването на сорбентен материал, притежаващ необходимите свойства за флуидизиране.

Може да се използва всякакво средство за образуване на агломерат от наситена смес при условие, че не се прилага техниката на пулверизационно сушене за формиране на агломерат. Агломератът може да се образува чрез такива методи, като формоване, таблетирание, пресоване, пелетизиране, екструдирание, уплътняване. Предпочитаният метод на агломерация е чрез уплътняване.

Могат да се използват различни подходи за извършване на желаното уплътняване. При един предпочитан начин, прахообразната смес се поставя в камерата на размесващ смесител или колерганг, при които камерата и лопатките се въртят и едновременно се добавя вода или, за предпочитане, подкиселен воден разтвор, до образуването на пастообразна маса. Водният разтвор може да съдържа киселина с концентрация 0,1 до 10 тегловни процента, избрана от групата, състояща се от HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH . Прибавеното количество вода или воден разтвор от киселина към сместа по време на уплътняването обикновено се движи в границите от около 20 до около 60 тегловни процента от получената суспензия или пастообразна маса, за предпочитане е да бъде в границите между 30 до 50 тегловни процента.

Получената при уплътняването пастообразна маса се суши при температура от около 65 °C до около 175 °C до образуването на изсушен агломерат. Изсушеният агломерат може да бъде калциниран при температура в границите между около 202 °C до около 807 °C, за предпочитане между 422 °C и 697 °C.

5 Последната фаза на процеса на получаване на флуидизируем сорбентен материал на базата на цинков оксид включва надробяването, смилането или
10 гранулирането на агломерата, така че да се получи гранулиран материал с необходимите решаващи свойства, за да бъде флуидизируем. Може да се използва всяко подходящо средство за гранулиране на агломерата на частици с физически
15 свойства, осигуряващи флуидизацията му. Някои от средствата за гранулиране или смилане, или натрошаване, подходящи за използване в процеса, предмет на изобретението са описани подробно в [2]. Така, подходящите средства за смилане, гранулиране или натрошаване могат да включват такива устройства, като напр. трошачки, мелници, дробилки и резачки. Предпочитаното съоръжение за намаляване
20 размерите на агломерата и превръщането му във флуидизируеми частици са мелниците.

Един от решаващите аспекти по отношение на процесите, предмет на изобретението, както и на описаните тук методи е изискването, флуидизируемият сорбентен материал на базата на цинков оксид да представлява материал от частици
25 със среден гранулометричен състав в границите от около 20 микрометра до около 500 микрометра. За предпочитане е частиците да притежават размер от около 40 микрометра до около 400 микрометра и още по-добре, в границите от 100 до 300 микрометра.

30 Когато се споменава в настоящето описание понятието "среден гранулометричен размер" на флуидизируемия материал, под този термин трябва да се разбира размерът на материала от частици, съгласно определението при употребата на апарата за ситов анализ RO-TAP, на фирмата W. S. Tyler Inc., Mentor, Ohio, или друг аналогичен прибор. Материалът за измерване се поставя в горното сито от стандартна неръждаема стомана, с диаметър от 200 мм, с корито за събиране на отсятия материал
отдолу. Материалът се пресява в продължение на 10 минути, след което се претегля останалият в ситото материал. Изчислява се процентът на задържания материал от
всяко сито, като се разделя теглото на задържания в дадено сито материал на теглото на първоначалната проба. Тази информация се използва за изчисляване на средния гранулометричен размер.

Една от многото неочаквани страни на настоящето изобретение е тази, че става излишно изискването, частиците на гранулирания материал да бъдат точно сферични, за да може да се флуидизира. Поради методите, по които се получава гранулираният материал, неговите частици не са непременно сферични по форма. По-скоро тези частици биват с неправилна и най-различна форма и не са предимно сферични. Изненадващо при настоящето изобретение е, че частиците с неправилна и произволна форма, или несферичните частици могат да бъдат използвани като материал за кипящ слой. Това става възможно само поради уникалното съчетание на физическите свойства на сорбционната матрица на материала с придадени подобни свойства, като напр. уплътняване и твърдост на сместа, на специфичните компоненти на сместа и на размера на материала от частици.

Друго приложение на изобретението включва стадий на сушене, при който агломератът се изсушава преди да бъде гранулиран. Агломератът може да се изсуши преди гранулирането, като се предпочита температура, която в общи линии се движи между около 65 °C до около 300 °C и, за предпочитане, между 92 °C и 258 °C, в продължение на най-малко 0,5 час, или в границите между около 0,5 и 4 часа, за предпочитане, между 1 и 3 часа.

Изсушеният агломерат също така може да се калцинира в присъствието на кислород, при подходяща температура, за постигане на желаната степен на калциниране, например обикновено в границите между около 367 °C и 862 °C и за предпочитане между 477 °C и 752 °C. Калцинирането се извършва в продължение на достатъчно време, за постигане на необходимата степен на калциниране, например, обикновено в границите между около 0,5 часа и около 4 часа и, за предпочитане от 1 до около 3 часа, за да се получи материалът за гранулиране.

Началният компонент на състава от двуалуминиев триоксид може да бъде от който и да е подходящ търговски продукт от такъв материал, предлаган на пазара, включително и колоидни разтвори на двуалуминиев триоксид, или общо казано на алуминиево триоксидни състави, получени чрез дехидратация на хидрати на двуалуминиевия триоксид. Един от предпочитаните видове е "Boehmite" двуалуминиев триоксид. Двуалуминиевият триоксид може да съдържа малки количества примеси, като напр. 1 - 10 процента силициев диоксид, който не оказва неблагоприятно влияние върху качествата на крайния състав, но обикновено в състава, предмет на настоящето изобретение е желателно като изходен материал да се използва чист двуалуминиев триоксид. Изходният двуалуминиев триоксид може да се подготви по всеки добре

известен в химията начин, каквито примери се описват подробно в [3]. Като пример за подходящи видове двуалуминиев триоксид, предлагани на пазара могат да се посочат тези на фирмата Vista Corporation с марки Catapal® и Dispal®.

5 Цинковият оксид, използван за изготвяне на абсорбционния състав може да бъде или във форма на чист цинков оксид или във форма на едно или повече цинкови съединения, които могат да се превръщат в цинков оксид при тук описаните условия на обработка. Примери за подобни цинкови съединения са цинков сулфид, цинков сулфат, цинков хидроксид, цинков карбонат, цинков ацетат и цинков нитрат. Цинковият оксид е за предпочитане да бъде в прахообразна форма.

10 Използваният за изготвяне на абсорбционния състав силициев диоксид може да бъде чист силициев диоксид или във форма на едно или повече силициеви съединения, които се превръщат в силициев диоксид при описаните тук условия на приготвяне. В абсорбционния състав може да се използва всеки подходящ вид силициев диоксид. Примери за подходящи видове силициев диоксид са диатомит, силикалит, колоиден
15 силициев диоксид, пламъчно хидролизиран силициев диоксид, като за предпочитане е диатомитът. Примери за силициеви съединения, които могат да се превърнат в силициев диоксид при условията на обработка описани тук, са силициева киселина, натриев силикат и амониев силикат. За предпочитане силициевият диоксид трябва да бъде във форма на диатомит.

20 Цинковият оксид обикновено присъства в сорбентния състав в количество в границите от около 10 тегловни процента до около 90 тегловни процента, за предпочитане - между 30 и 90 тегловни процента, а най-добре, между около 45 и 60 тегловни процента, като посочените тегловни процента представляват частта на цинковия оксид спрямо общото тегло на сорбентния състав.

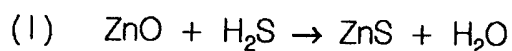
25 Силициевият диоксид обикновено присъства в сорбентния състав в количество в границите от около 5 тегловни процента до около 25 тегловни процента, за предпочитане - между 20 и 60 тегловни процента, като посочените тегловни процента представляват частта на силициевия диоксид спрямо общото тегло на сорбентния състав.

30 Двуалуминиевият триоксид обикновено присъства в сорбентния състав в количество в границите от около 5,0 тегловни процента до около 30 тегловни процента, за предпочитане - между 5,0 и 15 тегловни процента, като посочените тегловни процента представляват частта на силициевия диоксид спрямо общото тегло на сорбентния състав.

Процесът, предмет на настоящето изобретение представлява сорбционен процес за отстраняване на серни съединения от газов поток, съдържащ серни съединения, които по-конкретно представляват сероводород. Флуиден поток, съдържащ сероводород влиза в контакт със сорбентния състав, предмет на настоящето изобретение и при подходящи сорбционни условия, значително се намалява концентрацията на сероводород в този поток, без да се увеличава съществено концентрацията на серен диоксид в него.

Счита се, че сероводородът се абсорбира от сорбентния състав и по този начин термините "сорбиращ процес" и "сорбентен състав" и други производни термини са избрани просто за удобство. Обаче действително протичащото химическо явление не представлява отличителен белег на настоящето изобретение и използването на термини като "сорбция", "сорбент" или други подобни, не ограничават в никаква степен защитния обхват на настоящето изобретение.

Химическите промени, които се предполага, че настъпват в сорбентния състав по време на този цикличен процес могат да се резюмират със следните уравнения:



Сорбентният състав съгласно настоящето изобретение може да бъде използван за отстраняване на сероводорода от който и да е подходящ газообразен поток. Сероводородът при това може да е получен от хидрогенизационно отстраняване на органични серни съединения или да присъства по начало в газовия поток във формата на сероводород. Примери за подобни подходящи газообразни потоци включват леки въглеводороди, като метан, етан и природен газ; газове, получени от нефтопродукти и продукти от екстракцията и/или втечняването на въглища и лигнит; газове, получени от катранени пясъци или нефтошисти; синтетичен газ, извлечен от въглища; газове, като водород и азот; газообразни оксиди на въглерода; пара и инертни газове, като напр. хелий и аргон. Газове, които оказват неблагоприятно влияние при отстраняването на сероводорода и които не трябва да присъстват в газообразния поток се обработват с оксидиращи агенти, като за пример като такива могат да бъдат посочени въздух, молекулярен кислород, халогените и оксидите на азота.

Една от характерните особености на сорбционния процес, предмет на настоящето изобретение представлява влизането на флуида или газообразния поток,

съдържащ сероводород в контакт с кипящ слой на сорбентния състав, описан тук, съдържащ се във флуидизационната зона. Флуидизационната зона може да бъде ограничена от всякакъв апарат или съоръжение, напр. от даден съд. Влизаният в контакт газообразен поток служи като повдигащ газ за осъществяване на флуидизацията. Повдигащият газ протича в посока нагоре през слоя сорбентен материал със скорост, при която съпротивлението на триене е равно на теглото на слоя. Скоростта на повдигащия газ или флуидизиращия газ трябва да бъде достатъчна, за да осигури необходимата флуидизация на сорбента, но обикновено може да варира от 0,03 м/сек. до около 7,6 м/сек. За предпочитане скоростта на флуидизиращия газ през зоната на флуидизация трябва да бъде в границите от около 0,04 м/сек. до 6 м/сек., а най-добре е да бъде в границите от 0,05 м/сек. до 4,6 м/сек.

Технологическите условия във флуидизиращата зона са такива, при които една част, за предпочитане значителна част от концентрацията на сероводорода от флуидизиращия газов поток се редуцира чрез сорбционен механизъм т.е. сероводородът от флуидизиращия газов поток се премахва благодарение на сорбентния състав. Подобни технологически условия включват температура на процеса в границите между около 257 °C и 1082 °C. За предпочитане е температурата на контактуването да лежи от около 312 °C до около 972 °C и още по-добре, между 367 °C и 917 °C.

При процесите по настоящето изобретение може да се използва всяко подходящо налягане. Не се счита, че налягането на обработвания газообразен поток оказва голямо влияние върху абсорбционния процес съгласно настоящето изобретение и то обикновено по време на обработката се намира в границите от около атмосферното до около 1,41 МПа.

Концентрацията на сероводорода в обработваемия флуиден поток, служещ като флуидизиращ или повдигащ газов поток обикновено се намира в границите между около 200 ppm по обем до около 20 000 ppm по обем. По-специално концентрацията на сероводорода може да се движи в граници от 300 обемни ppm до около 10 000 обемни ppm, за предпочитане от около 500 обемни ppm до 5 000 обемни ppm.

Обработваемият флуиден поток при излизане от зоната на флуидизация трябва да има концентрация на сероводород по-ниска от тази в навлизания във флуидизиращата зона поток. Така, концентрацията на сероводород в обработения поток може да бъде под 200 обемни ppm. За предпочитане е тази концентрация да бъде под 150 обемни ppm, а най-добре, под 100 обемни ppm.

Примери за осъществяване на изобретението

Представени са следните примери, за по-добра илюстрация на изобретението.

5 Пример I.

Изготвен е абсорбент А чрез размесване в продължение на 10 минути с бъркалка-колерганг на 145,6 г двуалуминиев триоксид марка Vista Chemical Dispal 180, 462 г силициев диоксид и 575,6 г цинков оксид. Добре размесеният прах се насища с 335,6 г никелов нитрат, разтворен в 281 г дейонизирана вода в продължение на 3 минути, като получената смес се бърка още 10 минути. Прибавят се нови 68,7 г дейонизирана вода за "намокряне" на сместа. Получената пастообразна маса се агломерира чрез изсушаване в продължение на 16 часа в пещ с тяга при 156 °C. Изсушеният агломерат се гранулира в лабораторен гранулатор модел 43 (Stokes Penwalt, Warmister, PA), снабден със сито с отвор 40 меш. Продуктът се пресява през сита с меш 50 и 140 и се калцинира един час при температура 628 °C.

При едно типично изпълнение, абсорбент В бе приготвен при първото сухо смесване на 452 г диатомит с 568 г цинков оксид в бъркалка - колерганг в продължение на 15 минути. При продължаващо бъркане бяха прибавени 575 г Nyacol Al-20, колоиден разтвор на двуалуминиев триоксид и пастообразната смес се разбърква още в продължение на 25 минути. Пастообразната маса след това бе агломерирана чрез изсушаване в продължение на един час при температура 147 °C и калцинирана един час при температура 629 °C. Агломератите бяха гранулирани на гранулатор Stokes Penwalt със сито 40 меш. Гранулираното прахообразно вещество бе наситено с 19,7 г никелов нитрат, разтворен в 24,8 г дейонизирана вода на 100 г прахообразно вещество. Импрегнираният прах след това отново бе изсушен в продължение на един час при 147 °C и калциниран един час при 629°C.

Физическите и химически характеристики на абсорбенти А и В са показани на Таблица I. Данните за разпрашаването, посочени в Таблица I и Таблица III са получени при възприемане на процедура, подобна на тази, описана в [4]. Вместо да се използва индекс за разпрашаването, обаче, се дава процент на разпрашаването. Процентното разпрашаване представлява количеството на загубения като ситнеж материал (поради разпрашаването) в края на 5 - часово изпитание. Посочените в Таблица I и Таблица III стойности могат да бъдат сравнени с тези от предлагани на пазара катализатори FCC (катализатори за флуиден крекинг) използван при крекинг-

рафинерия на нефт. Един такъв катализатор, а именно GXP-5 на фирмата Davison Chemicals, при същите условия на изпитание даде 4,59 процента рапрашаване.

Таблица I

5

Физически свойства	Абсорбент А	Абсорбент В
Гранулометричен състав, %		
>297 микрона	0,4	0,0
149 микрона	78,0	65,1
105 микрона	19,5	22,7
88 микрона	1,9	6,9
74 микрона	0,1	4,8
53 микрона	0,0	0,5
<53 микрона	0,0	0,0
Обемно тегло, г/см ³	0,90	1,01
% рапрашаване (5 ч.тест)		

Пример II

За да се изпита ефикасността на новите флуидизиращи абсорбенти, абсорбент В бе подложен на стандартно изпитание за абсорбция, при което абсорбентът последователно бе въведен в контакт с газообразен поток, съдържащ сероводород (H₂S) и регенериращ въздух. Съдържащият сероводород газ е смесен с инертните газове въглероден диоксид (CO₂) и азот (N₂), а по време на абсорбцията абсорбентът поема сяра, като образува ZnS. За регенерирането на наситения със сяра абсорбент, т.е. възстановяване на първоначалния ZnO се използва въздух. Температурата на протичане на реакцията в двете фази бе съответно 422 °C и 587 °C. Приемаше се за завършено поемането на сяра от абсорбента, когато се регистрира съдържание 100 обемни ppm сероводород в обработения поток, след което се предприема регенериране на сулфидирания сорбент с въздух.

Данните от изпитанията с абсорбент В са дадени в Таблица II. Тези данни ясно показват, че абсорбентите, предмет на настоящето изобретение са особено ефикасни при отстраняването на сярата. Дори и след 13 цикъла от операции, количеството на отстранената сяра е твърде голямо.

5

Таблица II

Резултати от изпитания на абсорбция на сероводород с абсорбент В

Цикъл	Сярно съдържание %
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

10

Пример III

Изпитан бе абсорбент В в лабораторен реактор с кипящ слой при стайна температура, като за подемен газ бе използван въздух, за да се определят способността на абсорбента да се флуидизира и устойчивостта му на разпрашаване. Реакторното устройство се състои от газова колона (централна тръба) с височина 7 м с кожух с пръстеновиден канал.

15

Сорбентът се флуидизира в газовата колона и циркулира в пръстеновидния канал. При това изпитание в пръстеновидния канал се въвеждат 4,5 кг сорбент и се флуидизира с въздух, който протича през газовата колона (възходящ поток) при линейна скорост 4,5 м/сек. Флуидизираният въздух се поддържа в пръстеновидния

канал със скорост 6 см/сек. Това създава височина на твърдия слой в пръстеновидния канал около 1000 мм и рециркулационна скорост на 110 кг/час. Средната плътност на слоя в газовата колона бе 0,1 кг/дм³. По-късно при изпитанието бяха добавени 5 кг сорбент в пръстеновидния канал, за да се покачи височината на твърдия слой на 2500 мм и увеличи рециркулацията на твърдо вещество на 270 кг/час. При изпитание траещо 4,5 часа абсорбентът бе флуидизиран при линейна скорост на газа 4,5 - 7,6 м/сек, а скоростта на пренасяне на твърдо вещество към разположения след реактора прахоуловител бе само 0,4 тегловни процента. Това показва, че скоростта на разпрашаване е твърде ниска и, следователно, показва трайността на абсорбента.

По време на изпитанията системата на кипящия слой оставаше много устойчива, което сочи изключително добри характеристики на флуидизиране на сорбента. Така, абсорбентът, предмет на настоящето изобретение е много траен, има ниска степен на разпрашаване и притежава отлични флуидизиращи способности дори и когато частиците на абсорбента не са с точно сферична форма, което според предишните разбирания се приемаше като изискване, за да може материалът да се използва в кипящ слой.

В същия реактор за флуидизиране бяха проведени и изпитания за регенериране на сероводородния сорбент, като допълнително се осигури възможност за повишаване на температурата и налягането. При това изпитателно устройство газовата колона има височина 9,1 метра. Реакторът се зарежда с 15,4 кг абсорбент. Скоростта на флуидизирания газ в пръстеновидния канал се поддържаше около 0,053 м/сек, докато скоростта на газа през газовата колона бе 4,6 м/сек. Абсорбцията се проведе при 540 °C и налягане 7,0 ат. Изпитанията на абсорбция започнаха със съдържание на 500 обемни ppm H₂S в азотен поток, което бе постепенно увеличено до 8000 обемни ppm, когато настъпи насищането след около 42 часа работа. Напълно сулфидираният сорбент съдържаше 15,7 тегловни процента сяра при насищането.

Сулфидираният сорбент бе регенериран с помощта на смес въздух/азот при налягане 4,57 ат и 642 °C. Линейната скорост на газа възлизаше на 4,6 м/сек. За пълната регенерация бяха необходими 4 часа. Сярното съдържание на абсорбента бе намалено от 15,7 тегловни процента на 0,05 тегловни процента, което показва успешна регенерация.

Физикохимическите характеристики на абсорбент В в прясно, сулфидирано и регенерирано състояние са дадени в Таблица III.

Таблица III.

Свойства на пресен, сулфидиран и регенериран абсорбент В за кипящ слой

Физически свойства	Абсорбент В пресен	Абсорбент В сулфидиран	Абсорбент В регенериран
Гранулометричен състав, %			
> 297 микрона	0,0	0,0	0,0
149 микрона	65,1	70,4	63,5
105 микрона	22,7	17,7	18,9
88 микрона	6,9	5,5	7,1
74 микрона	4,8	3,5	4,9
53 микрона	0,5	2,8	5,1
< 53 микрона	0,0	0,1	0,5
Обемно тегло г/см ³	1,01	1,32	1,23
% на разпрашаване (5 ч.тест)	14,1	5,4	4,3

5

От тези данни може да се заключи, че абсорбентите, предмет на настоящето изобретение са много трайни, притежават големи възможности за флуидизация, нисък процент на разпрашаване и са особено ефективни при отстраняване на сяра при флуидни потоци. За отбелязване е, че след сулфидиране и регенерация абсорбентите имат почти същия гранулометричен състав, както пресния абсорбент. Това показва, че материалът е траен, с ниска степен на разпрашаване. За изненада, сулфидираните и регенерирани сорбенти притежават по-нисък процент на разпрашаемост в сравнение с пресния абсорбент, което показва, че вместо да "омекне" по време на операцията в кипящ слой, той в действителност "се втвърдява". По нивото на разпрашаемост той е сравним с предлагания на пазара катализатор FCC.

15

Отработеният сорбент от полупромишления реактор с кипящ слой също бе изпитан при стандартни лабораторни условия в продължение на 13 цикъла. Получените резултати от изпитанията на отработения сорбент са посочени в Таблица IV. Тези данни показват, че резултатността от отстраняването на сероводорода е не по-малка или дори по-добра, след като той е бил подложен на по-суровите условия на полупромишления флуидизиращ реактор.

20

Таблица IV

Резултати от изпитания на абсорбция на сероводород с абсорбент В

Цикъл	процента сяра при пресен абсорбент	процента сяра при работил абсорбент
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

5 В духа на това изложение са възможни различни варианти и модификации, които не излизат извън рамките на изобретението.

10

15

20

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за получаване на сорбентен състав на базата на цинков оксид, подходящ за използване в кипящ слой, характеризиращ се с това, че включва следните фази:

- размесване на двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид за да се получи смес;
- насищане на горната смес с воден разтвор на активиращо съединение, съдържащо метал, до образуване на наситена смес;
- агломерирание на горната наситена смес, до образуване на агломерат;
- гранулиране на горния агломерат, за да се получи гранулиран материал, подходящ за използване като флуидизируем материал за гореспоменатия кипящ слой.

2. Метод за получаване на сорбентен състав на базата на цинков оксид, подходящ за използване в кипящ слой, характеризиращ се с това, че се състои от следните фази:

- образуване на агломерат, съдържащ двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид;
- насищане на горния агломерат с воден разтвор на активиращо съединение, съдържащо метал, до образуване на наситена смес и
- гранулиране на горната смес, за да се получи гранулиран материал, подходящ за флуидизиране в гореспоменатия кипящ слой.

3. Метод за получаване на сорбентен състав на базата на цинков оксид, подходящ за използване в кипящ слой, характеризиращ се с това, че се състои от следните фази:

- получаване на агломерат, съдържащ двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид;
- гранулиране на горния агломерат, така че да се получи гранулиран материал, подходящ да се използва като флуидизиран материал в гореспоменатия кипящ слой;
- насищане на горния агломерат с воден разтвор на активиращо съединение, съдържащо метал, до образуване на наситена смес.

4. Метод съгласно коя да е от претенции 1 - 3, характеризиращ се с това, че горният гранулиран материал има среден гранулометричен състав в границите между 20 и 500 микрометра.

5 5. Метод съгласно която и да е от предходните претенции, характеризиращ се с това, че горният воден разтвор има концентрация на гореспоменатото активизиращо съединение, съдържащо метал, в границите между 0,1 и 2,0 грама от това съединение на грам вода.

10 6. Метод съгласно всяка от претенции 1, 4 и 5, характеризиращ се с това, че включва следното: преди фазата на гранулиране горният агломерат се изсушава при температура в границите между 66 до 302 °C в продължение на най-малко 0,5 часа, последвано от калциниране при температура в границите от 371 до 871 °C в продължение на 0,5 до 4 часа.

15 7. Метод съгласно по всяка от претенциите 2 до 5, характеризиращ се с това, че се състои от: изсушаване на горния агломерат при температура в границите между 66 и 302 °C в продължение най-малко 0,5 часа, последвано от калциниране при температура в границите между 371 и 871 °C в продължение на 0,5 до 4 часа.

20 8. Метод съгласно всяка от предходните претенции, характеризиращ се с това, че горният сорбентен състав на базата на цинков оксид се състои от двуалуминиев триоксид в количество между 5 и 30 тегловни процента, силициев диоксид в количество между 5 и 85 тегловни процента и цинков оксид в количество в граници между 10 и 90 тегловни процента.

25 9. Състав, характеризиращ се с това, че е изготвен по метода на коя да е от предшестващите претенции.

30 10. Флуидизируем сорбент, характеризиращ се с това, че съдържа двуалуминиев триоксид, силициев диоксид и цинков оксид и състоящ се от частици със среден гранулометричен състав в рамките от 20 до 500 микрометра и по-специално от 40 до 300 микрометра.

11. Флуидизируем сорбент съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че цинковият оксид се съдържа в границите от 10 до 90 тегловни процента, силициевият диоксид се съдържа в граници от 5 до 85 тегловни процента и двуалуминиевият триоксид се съдържа в граници от 5 до 30 тегловни процента.

5

12. Процес за отстраняване на сероводород от флуиден поток, характеризиращ се с това, че включва следните фази:

- влизане в контакт между гореспоменатия поток в зона на флуидизиране, съдържаща кипящ слой от състава, съгласно претенция 9 или флуидизируем сорбент съгласно претенции 10 или 11;

10

- възстановяване на поток с по-ниска концентрация на сероводород от горепосочения флуиден поток.

13. Процес съгласно претенция 12, характеризиращ се с това, че концентрацията на сероводорода в посочения флуиден поток се намира в границите от 200 обемни ppm до 20 000 обемни ppm, а концентрацията в изходящия поток е по-ниска от 200 обемни ppm.

15

14. Процес съгласно претенции 12 или 13, характеризиращ се с това, че скоростта на посочения флуиден поток в зоната на флуидизация се намира в границите от 0,03 до 7,6 м/сек.

20

15. Процес съгласно която и да е от претенции от 12 до 14, характеризиращ се с това, че контактната температура се намира в границите между 93 и 1093 °C, а контактното налягане е в границите между атмосферното и 14,1 МПа.

25

ЛИТЕРАТУРА

1. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc. стр. 19-14 до 19-24

30

2. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, стр. 8-20 до 8-48

3. Encyclopedia of Chemical Technology, 3-rd Edition, Vol. 2, pp 218-240.

4. Патент US No. 4,010,116.