



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155195**

(51) Int. Cl.⁴ C 03 C 27/08, E 06 B 7/12

(83)

(21) Patentsøknad nr. **822115**
(22) Inngivelsesdag 23.06.82
(24) Løpedag 23.06.82
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 27.12.82
(44) Uttegningsdag 17.11.86

(71)(73) Søker/Patenthaver **TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.**,
27, Doshomachi 2-chome, Higashi-ku,
Osaka-shi,
MIZUSAWA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI
KAISHA,
22-1, Imabashi 2-chome, Higashi-ku,
Osaka-shi,
Japan.

(72) Oppfinner
HIROSHI NISHINO, Minato-ku, Osaka,
FUMIICHI OGINO, Kawanishi, Hyogo,
TETSUO MASUKO, Shibata-shi, Niigata-ken,
KUNIO GOTO, Kitakanbara-gun, Niigata-ken,
MASAO TAKAHASHI, Kitakanbara-gun, Niigata-ken,
Japan.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.06.81, 24.05.82, Japan,
nr. 96031/81, 86587/82.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FLERPLATE-GLASSANORDNING OG**
ADSORBENT FOR SAMME.

(57) Sammendrag

Flersjiktets glassanordning fremstilt ved å skjøte kantpartiene av flere glassplater med et forseglingsmiddel gjennom avstandsholdere hvori en adsorbent er fylt inn. Ifølge oppfinnelsen består adsorbenten av en kombinasjon av granulær zeolitt bestående av en kjerne av et syntetisk zeolitt/leirebindemiddel-blanding inneholdende den syntetiske zeolitt i større mengde enn dets gjennomsnittlige innhold i den granulære zeolitt og et skall av syntetisk zeolitt/leirebindeblanding inneholdende leiren i en større mengde enn dens gjennomsnittlige innhold i den granulære zeolitt, med granulært aktivert karbon som på overflaten har 1 - 20 vekt% i forhold til det aktiverte karbon, av et belegg av en syntetisk harpikslateks. Adsorbenten kan på effektiv måte adsorbere vanddamp og en damp fra et organisk løsningsmiddel som er fordampet fra forseglingsmidlet og forhindre duggavsetning på glassflaten. Videre gir det ikke støv selv når glassanordningen håndteres under vanskelige forhold.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

- 5 Foreliggende oppfinnelse vedrører en flerplate-glassanordning av den art som er angitt i krav 1's ingress, samt adsorbent for anvendelse i slik glassanordning som angitt i krav 10.
- 10 En flerplate-glassanordning konstruert ved å skjøte kantpartiene til flere glassplater med et forseglingsmiddel gjennom avstandsholdere med et tørkemiddel, er tidligere brukt ved forskjellige byggverk som vindusrute med utmerkete termiske og akustiske isolasjonsegenskaper.
- 15 Et problem med denne flerplate-glassanordning er at når lufttemperaturen i rommene mellom glassplatene synker til under duggpunktet, kondenseres damper i disse rommene som reduserer synsfeltet til vindusruten. Det er kjent at slike
- 20 damper inneholder ikke bare vanndamp i den luft som opprinnelig forelå i rommene mellom glassplatene og vanndamp i luften som lekker inn gjennom avstandsholderene mellom glassplatene og avstandsholderene, men også damp av et organisk løsningsmiddel som foreligger i forseglingsmidlet og fordampes i tidens løp.
- 25
- Det er kjent å bruke syntetiske zeolitter, aktivt aluminiumoksyd, kiselgel etc. som tørkemidler eller adsorbenter for adsorpsjon av disse damper. Disse adsorbenter har imidlertid ikke vist seg å være helt tilfredsstillende for adsorpsjonsformål å fjerne en blanding av vanndamp og damp av et organisk løsningsmiddel på en slik måte at man forhindrer "tåkelegning" til tross for et bredt område av temperaturvariasjoner. F.eks. hevdes det at blant de ovennevnte
- 30 adsorbenter er kiselgel mest egnet for adsorpsjon av organisk løsningsmiddeldamp. Men i et system som inneholder både vann og et organisk løsningsmiddel, har kiselgel tendens til å adsorbere vann selektivt og fordelaktig, og dens evne til å adsorbere begge er derfor tvilsom.
- 35

155195

2

Ut fra dette synspunkt er bruken av en kombinasjon av adsorbenter for en flerplate - glassanordning allerede foreslått. F.eks. beskriver japansk publ. nr. 71650/1980 bruk av en
5 kombinasjon av en 3A-type molekulær siktzeolitt med hydrokarbonadsorptiv kiselgel, aktivt aluminiumoksyd eller aktivt karbon eller en blanding av slike hydrokarbonadsorberende adsorbenter, og foreslår at aktivert karbon skal brukes forsiktig slik at det ikke gir foranledning til å komme ut av
10 avstandsholderne fordi dets farge er uvanlig.

I tillegg til de forannevnte adsorberende egenskaper i et system som inneholder både vanndamp og en organisk løsningsmiddelamp, gir adsorbenter for flerplate - glassanordninger
15 problemer med støvavgivelse. Zeolitt, aktivert karbon etc. har lett for å gi støv, om enn i varierende grad når de utsettes for vibrasjon etc. som oppstår under transport og setting av fjersjikt glassanordningene eller under bruk av dem som vindusruter. Uheldigvis kommer støvet inn i rommene
20 mellom glassplatene gjennom adsorberende åpninger som foreligger i avstandsholderne, og hefter på glassflatene og reduserer sikten og danner kjerner som øker tåkedannelse.

25 Det er riktignok tidligere foreslått adsorbenter for flerplate - glassanordninger, men såvidt foreliggende oppfinnere har kjennskap til, har nesten ingenting vært foreslått for å forhindre slik støvopptreden.

30 Et formål ved foreliggende oppfinnelse er derfor å tilveiebringe en flerplate - glassanordning som har utmerkete vann- damp- og organisk løsningsmiddelampadsorberende egenskaper i glasstrukturens mellomrom og hvori forekomst av støv forhindres på virksom måte selv når glassanordningen behandles
35 under vanskelige forhold.

Et annet formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en flerplate-glassanordning hvori en kombinasjon av overtrukket granulær zeolitt og overtrukket granulært aktivert karbon fylles som en adsorbent i avstandsholdere med en åpning for adsorpsjon av damper.

Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en flerplate-glassanordning bestående av flere glassplater samholdt i sine kantpartier ved avstandsholdere og forseglet med et forseglingsmiddel mellom deres kantpartier og de ytre flatene til avstandsholderne, at avstandsholdere som befinner seg i minst en side av glassplatene er fylt med en adsorbent idet glassplateanordningen er særpreget ved de trekk som er angitt i krav 1's karakteriserende del, og ytterligere ved det som er angitt i kravene 2 til 9, samt at adsorbenten for glassplateanordningen er særpreget ved de trekk som er angitt i krav 10.

Fig. 1 og 2 viser et tredimensjonalt og i tverrsnitt hhv. flerplate - glassanordning som brukes i eksempel 1 i foreliggende søknad, hvori de numeriske tall mellom pilene viser størrelsen i mm;
fig. 3 viser tverrsnittet av det granulære zeolitt som brukes i oppfinnelsen;
fig. 4 er tverrsnittet av det granulære aktiverte karbon som brukes i oppfinnelsen;
fig. 5 er en adsorpsjonsisoterm for vann i referanseeksempel 6;
fig. 6 er en adsorpsjonsisoterm for metyl etylketon (MEK) i referanseeksempel 6;
fig. 7 er en adsorpsjonsisoterm for m-xylen i referanseeksempel 6 og
fig. 8 viser gass-sirkulasjons adsorpsjonsforsøk beskrevet i referanseeksempel 6.

155195

4

5 Fig. 1 og 2 viser anordningen av en flerplate - glassanordning
ifølge foreliggende oppfinnelse, et par glassplater 1a og
1b lagt sammen ved hjelp av avstandsholder 2 plassert ved
4 sider av glassplatene. En dobbeltsidig klebetape 3 er
10 plassert mellom sideflaten til avstandselementet 2 og den
innvendige flaten til glassplaten for å binde avstandsele-
mentet 2 til den innvendige flaten av glassplaten. Således
dannes et mellomrom 4 med en bestemt bredde fastlagt ved
avstandsholderen 2 mellom de to glassplater 1a og 1b.

15 Et forseglingsmiddel 5 påføres kantpartiet til glass-av-
standsholderenheten, i.e. den ytre flaten til avstands-
holderen 2, som derved forseglar rommet 4 mellom glassplaten
1a og 1b med forseglingsmidlet 5.

20 Avstandsholderne 4 er hule og en adsorbent 6 er fylt inn
i den hule delen av minst en av de fire avstandsholdere 2
som befinner seg ved de fire sidekantdelene til glass-
platene 1a og 1b. Avstandsholderen 2 som inneholder adsor-
benten 6 har en liten åpning 7 for dampadsorpsjon som henger
25 sammen med rommet 4.

Ifølge oppfinnelsen kan vanndamp og organisk løsningsmiddel-
damp som fordamper fra forseglingsmidlet 5, hvilket forelig-
ger i rommet 4 av flersjikts glassanordningen fullstendig
30 adsorberes med adsorbenten 6 som består av en kombinasjon av
overtrukket granulær zeolitt og overtrukket granulært
aktivert karbon hvilket skal beskrives nærmere i det følg-
ende. Derfor kan dugg som forårsakes av kondensasjon av
slike damper med lav temperatur og følgende duggavsetting
35 forhindres, og videre, selv når flersjikts glasstrukturen
behandles under strengere forhold, kan forekomst av støv og
forskjellige vanskeligheter som skyldes dette effektivt unn-
gås.

Deh overtrukne granulære zeolitt og det overtrukne granulære aktiverte karbon kan foreligge i ethvert ønsket forhold i flerplate-glassanordningen. Gode resultater får man med
5 hensyn til forebygning av duggdannelse når det foreligger et vektforhold fra 95:5 til 30:70, spesielt fra 90:10 - 40:60.

10 I fig. 3 vises tverrsnitt av den granulære zeolitt som brukes i oppfinnelsen, og den granulære zeolitt her vist med 11 har et tverrsnitt bestående av en kjerne 12 og et skall 13. De markerte karakteristika for den granulære zeolitt er at kjernen 12 inneholder en syntetisk zeolitt i en større andel enn dens gjennomsnittlige innhold i hele den granulære
15 zeolitt og og skallet 13 inneholder et leirebindingsmiddel i en større andel enn det gjennomsnittlige innhold i hele den granulære zeolitt. Spesielt adskiller den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse fra en vanlig granulær zeolitt som består av en syntetisk zeolitt
20 og et leirebindingsmiddel som er tilstede i samme forhold gjennom hele tverrsnittet fordi det viser markert forbedret pulveriseringsbestandighet (slitasjebestandighet) og kompresjonsstyrke som følge av at andelen leirebindingsmiddel i skallet er justert til et høyere nivå enn det gjennomsnittlige innhold i den granulære zeolitt, og viser bedre
25 zeolitiske egenskaper så som kombinasjon av høy adsorpsjonshastighet og adsorpsjonskapasitet som følge av justeringen av andelen syntetisk zeolitt i kjernen til et høyere nivå enn det gjennomsnittlige innhold i den granulære zeolitt.
30 Slike forbedringer i kombinasjon med de mekaniske egenskaper og zeolitiske egenskaper kan også oppnås når skallet er meget tynt.

35 Det er også viktig ut fra synspunktet hurtig adsorpsjon at skallet til denne granulære zeolitt dannes av en blanding av leirebindingsmiddel og syntetisk zeolitt. Det observeres faktisk at den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse har en betydelig høyere adsorpsjonshastighet enn en granulær zeolitt hvis skall består bare av leire-

155195

6

bindingsmiddel. Dette skyldes antagelig at den syntetiske zeolitt i skallet tjener som en passasje for en substans som skal adsorberes. Sammensetningen av kjernen ved en blanding av den syntetiske zeolitt og leirebindingsmiddel er også viktig for å øke styrken av hele den granulære zeolitten. Det bør være klart at den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse muliggjør en markert reduksjon i det totale innhold av leirebindingsmidlet og viser en markert forbedring av adsorpsjonshastigheten og adsorpsjonskapasiteten i sammenligning med en konvensjonell granulær zeolitt med samme grad pulveriseringsbestandighet (slitasjebestandighet) og kompresjonsstyrke, og at den har betydelig forbedret pulveriseringsbestandighet (slitasjebestandighet) og kompresjonsbestandighet i sammenligning med en konvensjonell granulær zeolitt med samme adsorpsjonskapasitetsnivå.

Forholdet av kjerne til skall i den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse varierer litt avhengig av partikkeldiameteren til den granulære zeolitt. Generelt ligger det passende vektforhold for kjerne til skall i området fra 99:1 til 80:20, spesielt i området fra 98:2 til 85:15. Når andelen av skallet er lite, har de mekaniske egenskaper så som pulveriseringsbestandighet hos den granulære zeolitt tendens til å nedsettes, og når det er større, har dets zeolitiske egenskaper så som adsorpsjonsevne tendens til å nedsettes. Andelene av skallet kan justeres til relativt små mengder når partikkeldiameteren til denne granulære zeolitt som helhet er stor, og kan justeres til relativt store mengder når partikkeldiameteren er liten.

Blandingen som utgjør kjernen 12 av den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse inneholder den syntetiske zeolitt og leirebindingsmidlet i et vektforhold fra 90:10 - 60:40, spesielt fra 88:12 - 70:30. Blandingen som utgjør skallet 3 inneholder på den andre side leirebindingsmidlet og den syntetiske zeolitt i et vektforhold fra 95:5 til 30:70, spesielt fra 70:30 til 50:50, for å oppnå en balansert kombinasjon av mekanisk styrke og zeolitiske egenskaper bør skallet

fortrinnsvis inneholde leirebindingsmidlet i en mengde på minst 10%, spesielt minst 15 vekt% mer enn leirebindingsmiddel-innholdet i kjernen.

5

Den syntetiske zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse kan f.eks. være en eller flere av zeolitt A, zeolitt X, zeolitt Y og syntetisk mordenitt. Kationer av disse zeolitter kan foreligge i enhver ønsket form så som natrium, kalium eller kalsium. Den syntetiske zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse har en partikkelstørrelse på generelt 0,01 - 100 μm , spesielt 0,1 - 50 μm .

10

Eksempler på leirebindingsmidler som brukes i foreliggende oppfinnelse innbefatter kaolinitt-gruppe leiremineraler så som kaolin, palygorskittgruppe leiremineraler så som attapulitt, smektitt-type leiremineraler så som sur leire, montmorillonitt og bentonitt, og allofan. De kan brukes enkeltvis eller i kombinasjon på to eller flere. Leirebindingsmidlet har en spesiell diameter på 0,1 - 10 μm , spesielt 0,5 - 5 μm .

15

20

Ved fremstillingen av den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse granuleres en syntetisk zeolitt/leirebindemiddelblanding med forannevnte blanding for kjernedannelse til kjernepartikler ved bruk av en vandig løsning av et vannløselig polymerbindemiddel som granuleringsmedium. Blanding av den syntetiske zeolitt med leiren kan utføres med en tørrblendingsmetode ved bruk av en kjent mikser så som en ribbeblender, en konisk blender eller en Henschel mixer. Blandingen kan granuleres i forannevnte vandige løsning av polymert bindemiddel som granuleringsmedium ved i og for seg kjente granuleringsanordninger så som rotasjonsgranulering, ekstruderingsgranulering, sprøytegranulering, tabletteringsgranulering, fluidiseringsgranulering osv. På grunn av den mekaniske styrken til den granulære zeolitten, foretrekkes rotasjonsgranuleringsmetoden spesielt. Granuleringen utføres ved først å fremstille kimpertikler av den

25

30

35

155195

8

5 forannevnte syntetiske zeolitt/leirebindemiddelblanding og klebe et pulver av ovennevnte blanding på kimpartiklene som er fuktet med granuleringsmediet hvilket gir vekst av partikler.

10 Det vannløselige polymere bindemiddel kan brukes i en mengde på 0,01 - 5 vekt%, spesielt 0,05 - 2 vekt% som faste stoffer basert på den totale vekten til den syntetiske zeolitt og leirebindemiddelet. Mengden av vandig løsning som brukes som granuleringsmedium varierer avhengig av granuleringsanordningene, men er fortrinnsvis 20-70 vekt%, spesielt 30-60 vekt% basert på den totale vekten av den syntetiske zeolitt og leirebindingsmiddel.

15 Eksempler på anvendelig vannløselige polymere bindinger er stivelse, cyanoetylert stivelse, karboksymetylert stivelse, karboksymetylcellulose, metylcellulose, hydroksyetylcellulose, polyvinylalkohol, en vinyleter/maleinsyre kopolymer, natrium alginat, natriumlignosulfonat, gummi arabikum og tragakantgummi.

25 Kjernepartiklene som oppnås ved ovennevnte metode tørrblandes med en pulverblanding av den syntetiske zeolitt og leirebindingsmidlet med forannevnte blanding for skalldannelse og gir et overtrekk av den pulverformige blanding på overflaten av kjernepartiklene. Mengden av den pulverformige blanding som skal blandes med kjernepartiklene ligger i det allerede forut omtalte område. Kjernepartiklene som fremstilles ved ovennevnte fremgangsmåte inneholder fortsatt løsninger som brukes som granuleringsmedium, og på grunn av denne blanding hefter pulveret i den skallformede blanding fast til overflaten av kjernepartiklene og danner et overtrekk. Fortrinnsvis kan tørrblandingen av kjernepartiklene med pulverformige blanding lett utføres ved å fylle pulverblandingen på en gang eller i flere porsjoner i en roterende granulator som inneholder de as-dannede kjernepartikler og kjøre granulatoren.

fortrinnsvis inneholde leirebindingsmidlet i en mengde på minst 10%, spesielt minst 15 vekt% mer enn leirebindingsmiddel-innholdet i kjernen.

5

Den syntetiske zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse kan f.eks. være en eller flere av zeolitt A, zeolitt X, zeolitt Y og syntetisk mordenitt. Kationer av disse zeolitter kan foreligge i enhver ønsket form så som natrium, kalium eller kalsium. Den syntetiske zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse har en partikkelstørrelse på generelt 0,01 - 100 μm , spesielt 0,1 - 50 μm .

10

Eksempler på leirebindingsmidler som brukes i foreliggende oppfinnelse innbefatter kaolinitt-gruppe leiremineraler så som kaolin, palygorskittgruppe leiremineraler så som attapulitt, smektit-type leiremineraler så som sur leire, montmorillonitt og bentonitt, og allofan. De kan brukes enkeltvis eller i kombinasjon på to eller flere. Leirebindingsmidlet har en spesiell diameter på 0,1 - 10 μm , spesielt 0,5 - 5 μm .

15

20

Ved fremstillingen av den granulære zeolitt som brukes i foreliggende oppfinnelse granuleres en syntetisk zeolitt/leirebindemiddelblanding med forannevnte blanding for kjernedannelse til kjernepartikler ved bruk av en vandig løsning av et vannløselig polymerbindemiddel som granuleringsmedium. Blanding av den syntetiske zeolitt med leiren kan utføres med en tørrblendingsmetode ved bruk av en kjent mikser så som en ribbeblender, en konisk blender eller en Henschel mixer. Blandingen kan granuleres i forannevnte vandige løsning av polymert bindemiddel som granuleringsmedium ved i og for seg kjente granuleringsanordninger så som rotasjonsgranulering, ekstruderingsgranulering, sprøytegranulering, tabletteringsgranulering, fluidiseringsgranulering osv. På grunn av den mekaniske styrken til den granulære zeolitten, foretrekkes rotasjonsgranuleringsmetoden spesielt. Granuleringen utføres ved først å fremstille kimpartikler av den

25

30

35

155195

forannevnte syntetiske zeolitt/leirebindemiddelblanding og klebe et pulver av ovennevnte blanding på kimpartiklene som er fuktet med granuleringsmediet hvilket gir vekst av partikler.

Det vannløselige polymere bindemiddel kan brukes i en mengde på 0,01 - 5 vekt%, spesielt 0,05 - 2 vekt% som faste stoffer basert på den totale vekten til den syntetiske zeolitt og leirebindemiddelet. Mengden av vandig løsning som brukes som granuleringsmedium varierer avhengig av granuleringsanordningene, men er fortrinnsvis 20-70 vekt%, spesielt 30-60 vekt% basert på den totale vekten av den syntetiske zeolitt og leirebindingsmiddel.

Eksempler på anvendelig vannløselige polymere bindinger er stivelse, cyanoetylert stivelse, karboksymetylert stivelse, karboksymetylcellulose, metylcellulose, hydroksyetylcellulose, polyvinylalkohol, en vinyleter/maleinsyre kopolymer, natrium alginat, natriumlignosulfonat, gummi arabikum og tragakantgummi.

Kjernepartiklene som oppnås ved ovennevnte metode tørrblandes med en pulverblanding av den syntetiske zeolitt og leirebindingsmidlet med forannevnte blanding for skalldannelse og gir et overtrekk av den pulverformige blanding på overflaten av kjernepartiklene. Mengden av den pulverformige blanding som skal blandes med kjernepartiklene ligger i det allerede forut omtalte område. Kjernepartiklene som fremstilles ved ovennevnte fremgangsmåte inneholder fortsatt løsninger som brukes som granuleringsmedium, og på grunn av denne blanding hefter pulveret i den skallformede blanding fast til overflaten av kjernepartiklene og danner et overtrekk. Fortrinnsvis kan tørrblandingen av kjernepartiklene med pulverformige blanding lett utføres ved å fylle pulverblandingen på en gang eller i flere porsjoner i en roterende granulator som inneholder de as-dannede kjernepartikler og kjøre granulatoren.

Ved fremstilling av den overtrukne granulære zeolitt kan den syntetiske zeolitt og leirebindingsmidlet som danner skallet være de samme som eller forskjellige fra den syntetiske zeolitt og det leirebindingsmiddel som danner kjernen. Det resulterende granulære produktet til kjerne-skall strukturen tørkes i luft og kalsineres så ved en temperatur fra 300-650°C i 10-300 min. hvilket gir et ferdig granulært zeolittprodukt.

Det er ønskelig at den granulære zeolitt har en partikkelstørrelse på generelt 5 - 32 mesh i en Tyler's standard sikt.

Fig. 4 viser tverrsnittstrukturen til det granulære aktiverte karbon som brukes i foreliggende oppfinnelse, idet det viste granulære aktiverte karbon 14 er sammensatt av granulært aktivt karbon 15 og et syntetisk harpikslateks overtrekk 16 dannet på overflaten derav. De markerte egenskapene til dette overtrekket 16 er at fordi det dannes av en syntetisk harpikslateks, kan det sterkt inhibere forekomst av støv uten vesentlig å redusere adsorpsjonsevnen til aktivert karbon overfor et organisk løsningsmiddel. Denne egenskap vil fremgå klart fra resultatene av de etterfølgende utførelseseksempler.

Det har ikke vært helt klart hvorfor det granulære aktiverte karbon som brukes i foreliggende oppfinnelse har bedret pulveriseringsbestandighet uten en markert reduksjon av adsorpsjonsevnen overfor et organisk løsningsmiddel. Det antas imidlertid at fordi overtrekket 16 er dannet av en syntetisk harpikslateks, har det form av en film med flere porer eller et nettverk, det er gjennomtrengelig for en damp av et organisk løsningsmiddel, men virker som et tilstrekkelig overtrekk til å forhindre slitasje av aktivert karbon, og videre virker dette overtrekket som et gardinmateriale for adsorpsjon av støt etc.

Det granulære aktiverte karbon i seg selv som brukes i foreliggende oppfinnelse kan fremstilles fra koks, petroleums-

155195

10

rester, tjærekull, fruktskall osv. ved en aktiveringsmetode som bruker en slik gass som vanndamp eller karbondioksyd og et kjemikalium så som sinkklorid og fosforsyre. Det kan
5 ha et BET spesifikt overflateområde på 500 - 2.000 m²/g og en partikkelstørrelse av 4-30 mesh og foreligge med kule-, sylindrisk eller uregelmessig form. Fra et pulverbestandelssynspunkt foretrekkes spesielt kuleformige partikler av aktivert karbon.

10

Det syntetiske harpikslateks overtrekksmiddel er en vandig emulsjon og en syntetisk harpiks, og en eller en kombinasjon av to eller flere av de følgende syntetiske harpikser kan f.eks. brukes som syntetisk harpiks.

15

1) En butadienpolymer eller en kopolymer av butadien med styren, et styrenderivat, akrylonitril, metakrylonitril, isopren, isobutylen osv.

20

2) En kopolymer av isopren med styren eller et styrenderivat.

25

3) En kloroprenpolymer eller en kopolymer av kloropren med styren, et styrenderivat, akrylonitril eller isopren.

30

4) En kopolymer av en akrylatester med styren, et styrenderivat, vinylklorid, vinylacetat, akrylonitril eller en metakrylatester.

5) En metakrylonitrilpolymer og en kopolymer av metakrylonitril med styren etc.

35

6) En vinylacetatpolymer, og en vinylkloridpolymer.

Disse syntetiske harpikser kan være karboksymodifiserte eller modifisert ved andre passende behandlinger.

- Mengden av latex som brukes er 1 - 20 vekt%, fortrinnsvis 2-5 vekt% som fast stoff basert på vekten av selve det aktive karbon. Hvis lateksmengden er mindre enn 1 vekt%, er virkningen på forbedring av pulveriseringsbestandigheten liten. Når det foreligger mer enn 20 vekt%, er virkningen av forbedret pulveriseringsbestandighet stor, men den gass-adsorberende evne hos produktet er redusert.
- 10 Den passende konsentrasjon av faste stoffer i lateksen som brukes er 10 - 50 vekt%, og mengden av anvendt lateks er fortrinnsvis 0,2 - 1,0 ganger vekten av det aktive karbon.
- 15 Overtrekning av overflaten av det aktive karbon kan utføres ved å sprøyte lateksen på overflaten av det aktive karbon ved en egnet metode, eller impregnere det aktive karbon i lateksen. Det overtrukne produkt tørkes så ved 100-150°C for å gi overtrukket granulært aktivert karbon med forbedret pulverisasjonsbestandighet.
- 20 Den granulære zeolitt som brukes ved foreliggende oppfinnelse har evnen til å adsorbere en stor mengde vann selv når fuktigheten er ekstremt lav, og også til å adsorbere en bundet mengde vann nesten uavhengig av det spesifikke trykk av
- 25 H₂O (dvs. partialtrykket til vanndamp pr. mettet vanndamptrykk ved 20°C). På den annen side har det granulæraktive karbon evne til å adsorbere en meget større mengde av organisk løsningsmiddel så som xylene og metyletyl keton enn andre adsorbenter, og til å adsorbere en bundet mengde av det
- 30 organiske løsningsmiddel nesten uavhengig av det spesifikke trykk til den organiske løsningsmiddeldamp. Dertil har det granulære aktive karbon evne til selektivt å adsorbere organiske løsningsmidler selv i nærvær av vanndamp.
- 35 Ved derfor å bruke granulær zeolitt og granulært aktivert karbon i kombinasjon ifølge oppfinnelsen, adsorberes dampformige bestanddeler i en flersjikts glassanordning meget effektivt, og duggavsetning på glasset eller tåke kan forhindres sikkert gjennom et lengre tidsrom selv når tempe-

155195

12

raturen varierer betydelig.

5 Videre har den granulære zeolitt og det granulære aktiverte karbon som brukes i foreliggende oppfinnelse utmerket pulveriseringsbestandighet under vanskelige forhold. Dertil viser selv en blanding av disse materialene forskjellige egenskaper utmerket pulveriseringsbestandighet, og forekomst av støv er knapt observerbar selv under vanskelige forhold.

10 I foreliggende oppfinnelse kan den granulære zeolitt og det granulære aktiverte karbon foreligge i enhver ønsket tilstand i flersjikts glassanordningen så lenge de foreligger sammen i glassanordningen. Spesielt kan de foreligge separat
15 i forskjellige rom innenfor avstandsholderen til glassanordningen, eller de kan foreligge som en blanding i det samme rom innenfor avstandsholderen. I førstnevnte tilfelle f.eks. kan det granulære aktiverte karbon fylles i et avstandsholderparti som befinner seg ved nedre side av glassstrukturen og den granulære zeolitt i en avstandsholderdel
20 som befinner seg ved den øvre eller laterale side av glassstrukturen. Ifølge denne utførelsesform kan segregering mellom den granulære zeolitt og det granulære aktiverte karbon og den følgende heterogenitet i sammensetning forhindres, og slitasje eller pulverdannelse som kan forårsakes
25 ved blanding av forskjellige materialer kan fullstendig forhindres.

I sistnevnte tilfelle blir operasjonen ved fremstilling
30 av flerplate-glassanordningen lett hvis det granulære aktiverte karbon og den granulære zeolitt blandes forut i et forutbestemt forhold.

35 Adsorbenten som brukes i flerplate-glassanordningen ifølge oppfinnelsen kan om ønsket inneholde andre adsorbenter i tillegg til de forannevnte hovedbestanddeler.

I en utførelsesform av oppfinnelsen brukes dertil ikke mer enn 70 vekt%, spesielt 10-60 vekt%, basert på totalvekten av den granulære zeolitt og det granulære aktiverte karbon
5 av granulært aluminiumoksyd silisiumoksydgel. Dette fører til en videre forbedring av vannadsorpsjonsevnen under meget fuktige betingelser, og flersjikts glassanordning med bedre adsorpsjonsegenskaper kan oppnås. En slik granulær aluminiumoksyd-silisiumdioksyd gel er i og for seg kjent, og slike
10 som er beskrevet i det japanske patent nr. 17002/1963, 16347/1965 og 8446/1972 kan med fordel brukes.

Den passende mengde av kombinasjonsadsorbenten som er beskrevet ovenfor er i alminnelig 20-300 g, spesielt 40-200 g
15 pr. overflateenhet (m^2) av flersjiktsglasset, selv om den kan variere avhengig av avstanden mellom nabostående glassplater.

Alle forseglingsmidler som tidligere er brukt i denne type
20 flerplate-glassanordninger kan brukes som forseglingsmiddel ifølge foreliggende oppfinnelse. Eksempler er to-komponenttype forseglingsmidler basert på polysulfid-gummi, enkomponenttype elastiske forseglingsmidler basert på butylgummi, og entype komponent elastiske forseglingsmidler basert
25 på uretangummi. Ifølge oppfinnelsen kan utmerket evne til å forhindre duggdannelse oppnås selv når slike forseglingsmidler er av den organiske løsningsmiddeltype.

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse
30 i større detalj.

155195

14

E K S E M P L E R

5

Referanseeksempel 1

20 vektdeler av tørt kaolinpulver tørket ved 150°C ble blandet med 80 vektdeler av et tørt pulver av 4A-type syntetisk zeolitt tørket ved 150°C, og det ble fullstendig mikset med en V-formet mixer under dannelsen av en pulverblanding av syntetisk zeolitt og kaolin. En del (ca. 25 kg) av den resulterende pulverformige blanding ble bragt i en roterende granulator og formet under innsprøyting av vann ved hjelp av en spraydyse. Produktet ble siktet for å fjerne fine partikler og gi kuleformede granulater med en størrelse på 0,25 - 0,5 mm.

Det resulterende kuleformige granulat ble brukt som kjerne-materiale og behandlet i en rotasjonsgranulator, og den pulverformige blanding som ble fremstilt ovenfor og 0,5% vandig løsning av natrium lignosulfonat ble gradvis tilsatt granulatet. På denne måte vokste et zeolittsjikt på overflaten av kjernen i løpet av to timer og ga en våt, kuleformig zeolittkjerne.

Tabell 1

Pulverblanding av en skallsammensetning

Oppfinnelse

30 S 1 95 vektdeler kaolin og 5 vektdeler zeolitt
S 2 50 vektdeler kaolin og 50 vektdeler zeolit

Sammenligning

S 3 Bare kaolin
S 4 Tørket og kalsinert uten belegging

35

60 kg av det ovenfor fremstilte kjerneprodukt ble lagt i en roterende granulator og mens det ble dreiet, ble 3 kg av pulver S-1 vist i tabell 1, tilsatt for å overtrekke overflaten av kjerneproduktet og gi en kuleformig zeolitt med en partikkeldiameter med 0,3 - 3,0 mm. Ved en lignende metode erholdtes produkter overtrukket med pulverne S-2 og S-3 hhv. Også en sfærisk zeolitt med partikkeldiameter på 0,5-3,0 mm ble fremstilt uten å utføre den ovenfor nevnte belegging (produktet er kalt S-4).

Den resulterende våte sfæriske zeolitt ble tørket i luft (spontant tørket), tørket i en atmosfære holdt ved 100-150°C i 3 timer og deretter kalsinert ved $550 \pm 30^\circ\text{C}$ i 3 timer. De resulterende slitasjebestandige zeolitter ble undersøkt med hensyn til kompresjonsstyrke, prosentslitasje, pakningsdensitet, likevektsmengde av vannadsorpsjon, vannadsorpsjonshastighet og prosent pulverisering ved de følgende metoder, og resultatene vist i tabell 2.

20

1. Kompresjonsstyrke

Kompresjonsbruddstyrken for 20 prøver ble målt ved et Kiya-type hårdhetsmåler (maksimums måleverdi 10 kg; fremstilt av Kiya Seisakusho, Japan). De maksimale og minimale måleverdier ble sløyfet, og et gjennomsnitt av de gjenværende 18 målte verdier ble beregnet og uttrykt som kompresjonsstyrke.

30

2. Prosent slitasje

En 150 ml glassbeholder ble fylt med 40 g av prøven hvortil vann ble adsorbent inntil metning og deretter tørket ved 150°C i 3 timer og 100 ml vann. Så ble glassbeholderen festet på en måleblander (levert av Red Devil Inc.) og ristet i 30 min. Etterat pulveret som heftet til prøven var fjernet, ble prøven tørket ved 150°C og vekten målt. Prosentslitasje (%) ble beregnet fra den følgende ligning.

155195

16

$$\text{Prosent slitasje (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Vekt på prøven etter slitasjeforsøket}}{\text{Vekt på prøven før forsøket}}\right) \times 100$$

3. Pakningsdensitet

En 500 ml gradert sylinder ble fylt med 200 g av prøven. Sylindren ble plassert på en gummiplate og forsiktig fylt. Volumet V (liter) av prøven ble avlest når de ikke lenger viste en forandring. Prøvens pakningsdensitet ble beregnet fra den følgende ligning.

$$\text{Pakningsdensitet (g/liter)} = \frac{200}{V}$$

4. Likevektsmengde vannadsorpsjon

Prøven (0,15 g) ble plassert i en kvarts mikrobalanse vannadsorpsjonprøver, og luftuttømming ble foretatt ved 200°C i 2 timer. Så ble likevektsmengden av vannadsorpsjonen ved en temperatur på 20°C og en relativ fuktighet på 75% beregnet fra følgende ligning.

$$\text{Likevektsmengde vannadsorpsjon (\%)} = \frac{\text{Mengde (g) vannadsorpsjon}}{\text{Mengde (g) av prøven}} \times 100$$

5. Vannadsorpsjonshastighet

Prøven (0,15 g) med en partikkelstørrelse på 1,5 - 1,6 mm ble plassert i en kvarts mikrobalanse vannadsorpsjonsprøver og fjerning av luft utført ved 200°C i 2 timer. Mengden (mg) adsorbent vann ble målt ved en temperatur på 20°C og en relativ fuktighet på 20% hvert minutt. Tiden (i min.) og mengden (i mg) adsorbent vann ble plottet hhv. på absissen og ordinaten for å gi en vannadsorpsjonskurve. Gradienten til en rett linje dannet ved å forbinde den mengde

adsorbert vann som tilsvarende adsorpsjonstiden i 10 min. til opprinnelsen ble bestemt og definert som vannadsorpsjonshastigheten. Vannadsorpsjonshastigheten ble uttrykt i g/100 g prøve/min.

6. Prosentpulverisering

50 g av prøven fikk adsorbere fuktighet fullstendig ved å stå ved romtemperatur i 48 timer og ble lagt på en standard sikt (JIS Z-8801). Sikten ble montert på en rystemaskin og utsatt i 30 min. for roterende bevegelser og slagkraften til hammeren. Vekttapet til prøven ble målt og prosentpulverisering ble beregnet fra følgende ligning.

$$\text{Prosent pulverisering (\%)} = \frac{\left(\text{Mengde av prøven} \right) - \left(\text{Mengde av prøven etter forsøket} \right)}{\text{Mengde av prøven}} \times 100$$

Mer nøyaktige forsøksbetingelser var som følger:

Standardsikt (JIS Z-8801): bestående av en 28 mesh sikt, en 60 mesh sikt og en 4 mesh sikt, hver med en diameter på 15 cm stablet i denne rekkefølge.

Mengde prøve: 50 g av den fuktige adsorberte prøven.

Rystemaskin: Maskinen beskrevet i JIS R-6002 (1978); rotasjonshastighet 290 cykler/min; antall støt 156/min.

155195

18

	35	30	25	20	15	10	5
	Kompresjons- styrke (kg)	Prosent slitasje (%)	Pakke- densitet (g/l)	Ekv.mengde vann- adsorpsjon (%)	Vannadsorp- hastighet (g/100 g prøve/ min./	Prosent pulverisering (%)	
<u>Oppfinnelse</u>							
S-1	5,1	1,7	880	18,20	0,90	0,3	
S-2	4,3	4,0	870	21,90	1,30	0,2	
<u>Sammenligning</u>							
S-3	6,3	1,2	885	15,56	0,50	0,2	
S-4	2,0	12,8	840	22,80	1,49	2,8	

Det vil sees fra tabell 2 at 4A-type kuleformet zeolitt S-3 fremstilt i sammenligningsserien er dårligere i likevekts-
5 mengden av vannadsorpsjon og vannadsorpsjonshastighet og zeolitt S-4 i sammenligningsserien har en høyere andel pulverisering, og derfor er begge disse zeolitter uegnet som adsorbent ved bruk for formålet til foreliggende oppfinnelse.

10 Referanseeksempel 2

60 vektdeler av et tørt pulver 4A-type syntetisk zeolitt ble fullstendig blandet med 40 vektdeler tørt pulver kaolin i en V-formet blander for å fremstille en pulverblanding av syn-
15 tetisk zeolitt og kaolin. Den resulterende pulverblanding ble formet med en roterende granulator gjennom dannelsen av en kjerne på samme måte som i sammenligningseksempel 1, hvilket ga et fuktig granulært zeolittkjernemateriale.

60 kg av det fuktige granulære zeolittmateriale ble bragt i
20 en roterende granulator og under rotasjonen ble 6 kg av en pulverformig blanding av 50 vektdeler kaolin og 50 vektdeler syntetisk zeolitt for skalldannelse fremstilt ved grundig miksing, tilsatt og trukket på overflaten til den fuktige granulære zeolittkjerne på samme måte som i referanse-
25 eksempel 1 for å danne et kuleformig granulert produkt med en partikkeldiameter på 1,5 - 3,0 mm. Produktet kalles S-5.

Til sammenligning ble 50 vektdeler av tørt pulver av 4A-type syntetisk zeolitt fullstendig blandet med 50 vektdeler
30 av et tørt kaolinpulver med en V-formet blander under dannelsen av en pulverblanding av syntetisk zeolitt og kaolin. Pulverblandingen ble formet i en roterende granulator under dannelsen av en kjerne på samme måte som i sammenligningseksempel 1 og ga en fuktig kuleformet zeolittkjerne. 60 kg av den fuktige
35 granulære zeolitt ble bragt i en roterende granulator og under rotasjon ble 6 kg av en blanding av 60 vektdeler kaolin og 40 vektdeler syntetisk zeolitt fremstilt ved grundig blanding tilsatt og overtrukket på overflaten til den granulære zeolittkjerne på samme måte som i sammenligningseksempel

155195

20

1, hvilket ga et kuleformet granulært produkt med en partikkeldiameter på 1,5-3,0 mm. Dette produktet er kalt S-6.

- 5 Hver av S-5 og S-6 ble tørket og kalsinert på samme måte som i referanseeksempel 1. Kompresjonsstyrken, prosentslitasje, pakningstetthet, likevektsmengde, vannadsorpsjon, vannadsorpsjonshastighet og prosent pulverisering av produktene ble målt som i referanseeksempel 1 og resultatene
- 10 vist i tabell 3.

15

20

25

30

35

155195

21.

	5	10	15	20	25	30	35
<u>Tabell 3</u>							
	Prosent pulverisering (%)	Vannadsorp. hastighet (g/100 g prøve/ min./	Ekv.mengde vann- adsorpsjon (%)	Pakke- densitet (g/l)	Prosent slitasje (%)	Kompresjons- styrke (kg)	
<u>Oppfinnelse</u>							
S-5	0,1	0,85	17,5	890	0,7	9,5	
<u>Sammenligning</u>							
S-6	0,1	0,40	14,5	900	0,5	12,6	

155195

22

Det vil sees fra tabell 3 at fordi 4A-typen sfærisk zeolitt S-6 fremstilt i sammenligningsserien har en lavere prosent pulverisering, men er dårligere ved likevektsmengde vannadsorpsjon og vannadsorpsjonshastighet, er det uegnet som adsorbent brukt for formålet ifølge foreliggende oppfinnelse.

Referanseeksempel 3

90 vektdeler av et tørket pulver 4A-type syntetisk zeolitt ble fullstendig blandet med 10 vektdeler av et tørt pulver av en smektitt-gruppe leiremineral med en V-formet blander for å fremstille en pulverformig blanding syntetisk zeolitt og kaolin. Den pulverformige blanding ble formet i en roterende granulator gjennom dannelse av en kjerne på samme måte som i sammenligningseksempel 1, og ga en våt kuleformig zeolittkjerne.

60 kg av den fuktige granulære zeolittkjerne ble bragt i en roterende granulator og under rotasjon ble 6 kg av et pulver S-7 vist i tabell 4 som skalldannende bestanddel tilsatt og overtrukket overflaten av kjernen på samme måte som i referanseeksempel 1, hvilket ga en kuleformet zeolitt med en partikkeldiameter på 1,5-3,0 mm.

Til sammenligning ble en kuleformet zeolitt fremstilt ved lignende metode som den ovennevnte ved å bruke pulveret S-8 vist i tabell 4.

Tabell 4

Bestemmelse	Pulverblanding som en skjellformet komponent
S-7 (oppfinnelse)	70 vektdeler zeolitt og 30 vektdeler attapulgitt
S-8 (sammenligning)	80 vektdeler zeolitt og 20 vektdeler attapulgitt
S-9 (sammenligning)	30 vektdeler zeolitt og 70 vektdeler attapulgitt

Til sammenligning ble 95 vektdeler tørt pulver av 4A-type syntetisk zeolitt og 5 vektdeler av et smektitt-gruppe leiremateriale fullstendig blandet i en V-formet blander for

å fremstille en pulverblanding av syntetisk zeolitt og kaolin. Pulverblandingens ble formet i en roterende granuleringsmaskin gjennom dannelsen av en kjerne på samme måte som i referanseeksempel 1 og ga en fuktig kuleformig zeolittkjerne. 60 kg av den fuktige granulære zeolitt ble bragt i en roterende granulator, og under rotasjonen ble 6 kg av pulveret S-9, vist i tabell 4 for skalldannelse tilsatt og overtrukket på overflaten av kjernen på samme måte som i sammenligningseksempel 1 og ga en kuleformig zeolitt med en partikkeldiameter på 1,5 - 3,0 mm.

Kompresjonsstyrken, prosentslitasje, pakningstetthet, likevektsmengde vannadsorpsjon, vannadsorpsjonshastighet og prosentpulverisering hos de resulterende produkter S-7, S-8 og S-9 ble målt på samme måte som i referanseeksempel 1, og resultatene vist i tabell 5.

20

25

30

35

Tabell 5

	30	25	20	15	10	5
	Kompresjons- styrke (kg)	Prosent slitasje (%)	Pakke- densitet (g/l)	Ekv.mengde vann- adsorpsjon (%)	Vannadsorp. hastighet (g/100 g prøve/ min.)	Prosent pulverisering (%)
Oppfinnelse S-7	3,2	5,0	820			15
Sammenligning S-8				22,50	1,30	5
	2,8	7,0	800			5
Sammenligning S-9	1,0	13,5	780	22,70	1,32	10
				23,00		5
					2,5	24
					4,5	

Det vil sees fra tabell 5 at 4A-typen kuleformige zeolitter S-8 og S-9 fremstilt i sammenligningsseriene er uegnet da adsorbenten brukt for formålet til foreliggende oppfinnelse fordi de viser en for høy andel pulverisering.

Referanseeksempel 4

En syntentisk gummilatex (en karboksylmodifisert styren-butadien kopolymerlateks; fast stoffkonsentrasjon 47 vekt%) ble fortynnet med vann og ga en fortynnet emulsjon med en faststoffkonsentrasjon på 10 vekt%. Deretter ble 10 ml, 25 ml eller 50 ml av den fortynnede emulsjon sprøytet med en håndsprayer på 100 g kuleformet koksbasert aktivert karbon med en BET spesifikk overflate på $1.080 \text{ m}^2/\text{g}$ og en partikkeldiameter på 1,68 - 0,5 mm og fremstilt ved en dampaktiveringsmetode, mens det aktiverte karbon ble rørt. Det aktiverte karbon ble deretter tørket med en luftbadtørker ved 100°C . Således erholdtes aktiverte karboner S-10, S-11 og S-12 behandlet for å redusere pulverisering og med forskjellige mengder av anvendt lateks.

Til sammenligning ble 5 ml av den fortynnede syntetiske gummilateks sprøytet på 100 g av det samme aktiverte karbon som ovenfor ved å gå frem på samme måte som ovenfor, hvilket ga et aktivert karbon S-13 som var behandlet for å redusere pulverisering og inneholdt en forskjellig mengde av lateksen.

De følgende egenskaper for de behandlede aktiverte karboner ble målt ved de ovenfor beskrevne metoder. Resultatene er vist i tabell 6.

1. Bestandighet mot slitasje

Bestandighet mot slitasje av prøven ble målt med en mikro-styrkemetode, og pulveriseringsprosenten til de aktiverte karbonpartikler ble beregnet sammenlignet med sådan for ikke-behandlet produkt (kontroll).

155195

26

Betingelser for måling av mikrostyrke

Prøveapparat: En 150 ml rustfri stålsylinder med 25 mm diameter og 305 mm høyde
 Mengde av påfylt prøve: 50 ml
 Omdreiningshastighet: 20 omdr/min.
 Rotasjonstid: 30 min.
 Totalt omdreiningstall: 600

Fremgangsmåte for måling av prosent pulverisering

$$\text{Prosent pulverisering (\%)} = \frac{\left(\frac{\text{Mengde prøve}}{\text{vekt}} \right) - \left(\frac{\text{Mengde prøve etter}}{\text{måling}} \right)}{\text{Mengde prøve vekt}} \times 100$$

Prøvene både før og etter måling var den som var tilbake på 32 mesh sikt etter sikting på denne i 5 min. ved bruk av en Ro-Tap maskin.

2. Likevektsmengde av adsorbert aceton

I overensstemmelse med metoden fra JIS K-1474 ble likevektsmengden av acetongass ($37,5 \text{ g/m}^3$) adsorbert målt ved 25°C .

Tabell 6

Eks. nr.	Mengde lateks benytt.faste stoffer (v-%)	Prosent-pulverisering (%)	Likevektsmengde adsorbert aceton (%)
S-10	1,0	0,54	28,5
S-11	2,5	0,12	28,3
S-12	5,0	0,10	27,9
S-13 (sammenligning)	0,5	2,4	28,5
Ubehandlet aktivert karbon	0	2,6	28,5

Det behandlede aktiverte karbon som ble fremstilt i sammenligningsserien hadde utmerket evne til å adsorbere en organisk gass som vist ved dens likevektsmengde av adsorbert

acetone, men hadde lav slitasjebestandighet uttrykt ved pulveriseringsprosessen. Derfor er den uegnet som adsorbent brukt for formålet ved foreliggende oppfinnelse.

5

Referanseeksempel 5

En syntetisk gummi harpiks (en karboksylmodifisert butadienakrylonitril kopolymer lateks; fast - stoffkonsentrasjon 48 vekt%) ble fortynnet med vann til en fortynnet konsentrasjon med et fast-stoffinnhold på 20 vekt%. Deretter ble 75 ml eller 100 ml av den fortynnede emulsjon sprøytet med en håndspray på 100 g kokosnøttbasert sylindrisk aktivert karbon med en BET spesifikk overflate på $1.150 \text{ m}^2/\text{g}$ og en partikkeldiameter på 2,38 - 1,68 mm og fremstilt ved en dampaktiveringsmetode, mens det aktive karbon ble rørt. Det aktive karbon ble deretter tørket i en luftbadtørker ved 100°C . Således beholdtes aktive karboner S-14 og S-15 behandlet for å redusere pulveriseringstendens og med forskjellige mengder anvendt lateks.

20

Til sammenligning ble 83 ml av en fortynnet emulsjon med en faststoffkonsentrasjon på 30 vekt% beholdt ved fortynning av den forannevnte syntetiske gummi harpiks med vann sprøytet på 100 g av det samme aktive karbon som ovenfor og ga en aktivert karbon S-16 behandlet for å redusere pulverisering og med en forskjellig mengde anvendt lateks.

25

På samme måte som i referanseeksempel 4 ble egenskapene til de behandlede aktive karboner målt, og resultatene er vist i tabell 7.

30

35

155195

28

Tabell 7

5	Prøve nr.	Mengde benyttet lateks (faste stoffer v-%)	Prosent pulverisering (%)	Likevektsmengde adsorbent aceton (%)
	S-14	15,0	0	24,0
	S-15	20,0	0	15,0
10	S-16 (sammenligning)	24,9	0	4,5

Det behandlede karbon som ble fremstilt i sammenligningsserien hadde utmerket slitasjebestandighet som vist ved dets prosentpulverisering, men hadde liten evne til å adsorbere en organisk gass som vist ved dets likevektsmengde og adsorbent aceton. Derfor er det uegnet som adsorbent ved bruk for formålet ved foreliggende oppfinnelse.

Referanseeksempel 6

20

Vannadsorpsjonsisotermene til 4A-type kuleformet zeolitt S-2 fremstilt i referanseeksempel 1 og behandlet kuleformet aktivert karbon S-12 er vist i fig. 5. Videre viser fig. 6 og 7 metyletyl keton (MEK) og m-xylen (løsningsmidler for forseglingsmidler for en flerplate-glassanordning) adsorpsjonsisotermene for ovennevnte zeolitt S-2 og aktivert karbon S-12, en relativ fuktighet på hhv. 43% og 20%. Til sammenligning er også resultatene erholdt med handelsvare 4A-type zeolitt og kiselgel vist i fig. 5, 6 og 7. I disse figurer viser henvisningstallet 21 til kurven for zeolitt S-2; 22 kurven for aktivert karbon S-12; 23 til kurven for handelsvare kiselgel; og kurven 24 for handelsvare 4A-type zeolitt.

35

De ovennvente egenskaper ble målt ved følgende forsøksmetoder:

(1) Vannadsorpsjon isotermer

5

Ved å bruke kvarts mikrobalanse-type vannadsorpsjonsprøven som er brukt i referanseeksempel 1, ble den ekvilibrerte mengde adsorbent vann ved hver relativ fuktighet målt.

10 (2) MEK eller m-xylen adsorpsjonsisotermer

Ved å bruke gassirkulasjonstype adsorpsjonsprøveanordningen som er vist i fig. 8, ble disse isotermer bestemt under de følgende betingelser.

15

Måleoperasjon

(1) Ved å operere en gassgjennomstrømningsskran G, ble gassirkulasjonspassasjen i fig. 8 forandret til en forbiføringspassasje F. 2 g av prøven ble nøyaktig veiet og fylt i en prøvekolonne D av glass og med diameter på 37,5 mm. Kolonnen ble deretter satt inn i anordningen.

20

(2) En diafragmapumpe B ble satt igang, og under sirkulering av luft med en bestemt fuktighet i en gassholder A, ble en forutbestemt mengde MEK eller m-xylen injisert fra en gassinnløpsåpning E. Under fortsatt sirkulasjon av gassen, ble gassprøver tatt ut fra gassens uttaksåpning E og dennes konsentrasjon analysert ved gasskromatografi.

25

30

(3) Da konsentrasjonen av gassen ble konstant, ble kranen G operert slik at gasstrømpassasjen ble koblet over til siden av prøvekolonnen D. Gassprøver ble tatt på hvert forutbestemt tidspunkt for å måle periodiske variasjoner i gasskonsentrasjonen.

35

(4) Når gasskonsentrasjonen i gassholderen A ble konstant og nådde en likevekt, ble kranen G koblet slik at gasstrømpassasjen kom over i forbiføringen F. Operasjonene (2) og (3)

155195

30

ble deretter gjentatt, og likevektspunktet for gasskonsentrasjonen ble lignende målt.

- 5 (5) En likevektsadsorpsjonskurve kunne oppnås ved den følgende metode fra resultatene av den ovennevnte måling.

I fig. 8 er henvisningsbokstaven C en strømningsmåler og henvisningsbokstaven H en mettet kaliumacetatløsning (RH 20%)
10 eller en mettet kaliumkarbonatløsning (RH 43%).

Med hensyn til resultatene av målingen av de periodiske variasjoner til gasskonsentrasjonen, ble gasskonsentrasjonen på den tid den var konstant tatt som likevektskonsentrasjon.
15 Fra mengden MEK eller m-xylen injisert inntil likevektskonsentrasjonen ble oppnådd, ble mengden av MEK eller m-xylen tilbake i systemet etter målingen og også fra mengden av prøven anvendt i målingen likevektsmengden for adsorpsjonen beregnet i henhold til den følgende formel og plottet mot
20 den tilsvarende likevektskonsentrasjon. Således ble en likevekts adsorpsjonskurve oppnådd.

$$Q = \frac{VCo(1 - Cs/Co)}{W}$$

25 hvor

Q er likevektsmengden for adsorpsjonen (mg/g-adsorbent)
V er totalt gassvolum (liter)
Co er begynnelseskonsentrasjonen til gassen (mg/liter)
30 Cs er likevektskonsentrasjonen til gassen (mg/liter)
W er mengde av prøven (g)

Eksempel 1

35 I et rom med en temperatur på 25°C og en relativ fuktighet på 50% ble 15 g av en blandet adsorbent sammensatt av 95 vekt% 4A-type kuleformet zeolitt S-2 med en partikkeldiameter 1,68 - 0,84 mm fremstilt i referanseseksempel 1 og 5 vekt% av det behandlede kuleformede aktiverte karbon

S-12 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,50 mm fremstilt i referanseeksempel 4 fyllt i aluminiumsavstandsholdere for en flerplate-glassanordning av typen som er vist i fig. 1 og

5 2. Ved å forbinde hjørnedelene til avstandsholderne ved hjelp av en hjørnenøkkel, ble en flersjikts glassvindusramme konstruert. Deretter ble de deler av avstandsholderne hvortil glassplatene skulle festes fullstendig renset med en klut innsatt med toluen og tørket. Deretter ble en overflate-

10 heftende tape satt på de rensede delene, og glassplater med en tykkelse på 3 mm ble festet til tapen. Et forseglingsmiddel erholdt ved fullstendig knaing av en polysulfidtype (Thiokol) flytende polymer og et vulkaniseringsmiddel i et forhold 100:10 ble fyllt i rommene mellom avstandsholderne

15 og glassplaten ved bruk av en forseglingspistol, og fikk deretter stå innendørs i 24 timer for å herde forseglingsmidlet. Således konstruertes en flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk. Duggpunktet til flerplate-glassanordningen ble målt under følgende betingelser i henhold til

20 JIS R-3209 (1979), og resultatene er vist i tabell 8.

Duggpunktmålingsbetingelser:

- (1) Begynnelsesduggpunkt: Etter å ha holdt
- 25 prøven ved 20°C i 12 timer ble duggpunktet målt.
- (2) Høy-temperatur-høy-fuktighetsbestandighetsforsøk: Duggpunktet ble målt etter at prøven hadde eksponert i 14 dager under betingelsene 8.5.2 fra JIS R-3209.

30

Eksempel 2

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1 bortsett

35 fra at 7 g av en blandet adsorbent sammensatt av 70 vekt% 4A-type kuleformig zeolitt S-5 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 fremstilt i referanseeksempel 2 og 30 vekt% av det behandlede kuleformede aktiverte karbon med en partikkeldiameter på 1,65 - 0,5 mm fremstilt i referanseeksempel 4

155195

ble fylt i avstandsholderne. Duggpunktet til glassanordningen ble målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 8.

5

Eksempel 3

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1, bortsett fra at 10,0 g av en blandet adsorbent sammensatt av 30 vekt% 4A-type kuleformig zeolitt S-2 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt i referanseeksempel 1 og 70 vekt% av det behandlede kuleformige aktiverte karbon S-12 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,50 mm fremstilt i sammenligningseksempel 4 ble fylt i avstandsholderne. Glassanordningens duggpunkt ble målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 8.

Eksempel 4

20

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at 12,0 g av en blandet adsorbent sammensatt av 70 vekt% 4A-type kuleformet zeolitt S-2 med en partikkeldiameter på 2,38 - 1,41 mm fremstilt i sammenligningseksempel 1 og 30 vekt% av det behandlede kuleformige aktiverte karbon S-14 med en partikkeldiameter på 2,38 - 1,41 mm fremstilt i referanseeksempel 5 ble fylt i avstandsholderne. Duggpunktet til glassanordningen ble målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 8.

Sammenligningseksempel 1

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang og 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1, bortsett fra at 15 g av 4A-type kuleformig zeolitt S-2 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt i referanseeksempel 1 alene ble fylt som adsorbent i avstandsholderne. Duggpunktet til glassanordningen ble målt på samme måte som

i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 8.

Sammenligningseksempel 2

5

En flerplate - glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at 10,0 g av det behandlede kuleformige aktiverte karbon S-12 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,50 mm fremstilt i refereanseeksempel 4 alene ble fylt i avstandsholderne. Glassanordningens duggpunkt ble målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 8.

10

Sammenligningseksempel 3

15

En flerplate - glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1, bortsett fra at 15 g av en blandet adsorbent bestående av 50 vekt% 4A-type kuleformig zeolitt med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 mm og 50 vekt% kuleformig kiselgel med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 mm, begge handelsvare som adsorbent for flersjikts glassanordninger, ble fylt i avstandsholderne. Duggpunktet til glassanordningen ble målt på samme måte som i eks. 1. Resultatene er vist i tabell 8.

20

25

30

35

155195

5

10

15

20

25

30

35

Tabell 8

Eksempel	Blandeforhold til adsorbenten (v-%)		Menge adsorbent (g)	Duggpunkt (°C)	
	Zeolitt	Aktivert karbon		Start	Etter høytemp.-høy- fukt. bestandighetsprøve
1	95	5	15	-60,0	-66,5
2	70	30	7	-47,0	-48,0
3	30	70	10	-42,0	-48,0
4	70	30	12	-52,0	-59,0
Sammenl. 1	100	0	15	-32,0	-21,0
" 2	0	100	10	-23,0	-10,0
" 3	zeolitt	kiselgel	15	-42,0	-33,0
	50	50			

Eksempel 5

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og
12 mm tykk, ble konstruert på samme måte som i eksempel 1
bortsett fra at 15 g totalt av 4A-type kuleformig Zeolitt
S-2 med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt
i referanseeksempel 1 og det behandlede kuleformige aktiverte
karbon med en partikkeldiameter på 1,68 - 0,50 mm fremstilt
i referanseeksempel 4 ble fylt i forhold 80:20 i avstands-
holderne hver for seg. Duggpunktet til glassanordningen ble
målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist i
tabell 9.

Eksempel 6

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og 12 mm
tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1 bortsett
fra 10 g totalt 4A-type kuleformig zeolitt S-2 med en partik-
keldiameter på 1,68-0,84 mm fremstilt i referanseeksempel 1
og det behandlede kuleformige aktiverte karbon S-12 med en
partikkeldiameter på 1,68-0,50 mm fremstilt i referanse-
eksempel 4 ble fylt adskilt i avstandsholderne i forholdet
40:60. Glassanordningens duggpunkt ble målt på samme måte
som i eksempel 1. Resultatene er vist i tabell 9.

155195

Eksempel	Blandeforhold til adsorbenten (v-%)		Menge adsorbent (g)	Duggpunkt (°C)	
	Zeolitt	Aktivert karbon		Start	Etter høytemp.-høy- fukt. bestandighetsprøve
5	80	20	15	-60,0	-68,0
6	40	60	10	-48,0	-52,0

Tabell 10		36	
7	50	20	15
		-57,0	-62,0

Eksempel 7

En flerplate-glassanordning, 30 cm lang, 30 cm bred og
12 mm tykk ble konstruert på samme måte som i eksempel 1
5 bortsett fra 15 g av en blandet adsorbent bestående av
50 vekt% 4A-type kuleformig zeolitt S-7 med en partikkeldia-
meter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt i referanseeksempel 3,
30 vekt% silisiumdioksyd-aluminiumoksydgel med en partikkel-
10 diameter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt ved metoden beskrevet
i japansk patent 17002/1963 og 16347/1965, og 20 vekt% av det
behandlede kuleformige aktiverte karbon S-12 med partikkel-
diameter på 1,68 - 0,84 mm fremstilt i referanseeksempel 4
ble fylt i avstandsholderne. Glassanordningens duggpunkt
15 ble målt på samme måte som i eksempel 1. Resultatene er vist
i tabell 10 på foregående side.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Flerplateglassanordning bestående av flere glassplater
5 sammenføyet i kantområdene gjennom avstandsholdere og for-
seglet med et forseglingsmiddel mellom deres kantområder og
de utvendige flater av avstandsholderne, hvor en avstands-
holder som befinner seg på minst en kant av glassplatene er
fylt med en adsorbent, k a r a k t e r i s e r t v e d
10 at adsorbenten består av en kombinasjon av en granulær
zeolitt sammensatt av en kjerne av en syntetisk zeolitt/
leirebindemiddelblanding inneholdende den syntetiske zeo-
litt i en større mengde enn det gjennomsnittlige innhold i
den granulære zeolitt og et skall av en syntetisk zeolitt/
15 leirebindemiddelblanding inneholdende leirebindemiddelet i
en større mengde enn det gjennomsnittlige innhold i den
granulære zeolitt, og med granulært aktivert karbon med et
overtrekk på overflaten av 1 til 20 vekt-% av en syntetisk
harpikslateks i forhold til det aktiverte karbon og/eller
20 granulær aluminiumoksyd-kisegel.
2. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den granulære syntetiske zeolitt og det granu-
lære aktiverte karbon foreligger i et vektforhold fra
25 95:5 til 30:70.
3. Anordning ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at adsorbenten omfatter ikke mer enn 70
vekt-% granulær aluminiumoksyd-kisegel basert på den
30 totale vekt av granulær zeolitt og granulært aktivert
karbon.
4. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at adsorbentmengden er 20 til 300 g/m² overflate av
35 flersjiktets glassanordningen.
5. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at i den granulære zeolitt foreligger kjerne og
skall i et vektforhold fra 99:1 til 80:20.

6. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kjernen av den granulære zeolitt inneholder den
syntetiske zeolitt og leirebindemiddelet i et vektforhold
5 fra 90:10 til 60:40, skallet av den granulære zeolitt inne-
holder leirebindemiddel og syntetisk zeolitt i et vektfor-
hold fra 95:5 til 30:70, og skallet inneholder leirebinde-
middelet i en mengde på minst 10% mer enn mengden av leire-
bindemiddelet i kjernen.
- 10
7. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den syntetiske zeolitt i den granulære zeolitt
er A-type zeolitt, X-type zeolitt, Y-type zeolitt eller
syntetisk mordenitt og leirebindemiddelet i den granulære
15 zeolitt er et kaolinitt-gruppe-leiremateriale, et paly-
gorskitt-gruppe-leiremateriale, et smektitt-gruppe leire-
mineral eller allofan.
- 20
8. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at selve det aktive karbon i det granulære aktiv-
erte karbon har en BET spesifikk overflate på 500 til
2.000 m²/g.
- 25
9. Anordning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at overtrekket til det granulære aktiverte karbon
er påført i form av en vandig emulsjon.
- 30
10. Adsorbent for flerplateglassanordning, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den omfatter en kombinasjon av
(a) granulær zeolitt sammensatt av en kjerne av en syntetisk
zeolitt/leirebindemiddelblanding inneholdende den syntetiske
zeolitt i større mengde enn den gjennomsnittlige innhold
i den granulære zeolitt og et skall av en syntetisk
zeolitt/leirebindemiddelblanding inneholdende leirebinde-
35 middelet i en større mengde enn dets gjennomsnittlige inn-
hold i den granulære zeolitt, og (b) granulært aktivert
karbon med overflaten belagt av 1 til 20 vekt-% i forhold
til det aktiverte karbon med en syntetisk harpikslateks,
idet vektforholdet av (a) til (b) er fra 95:5 til 30:70.

155195

Fig. 2

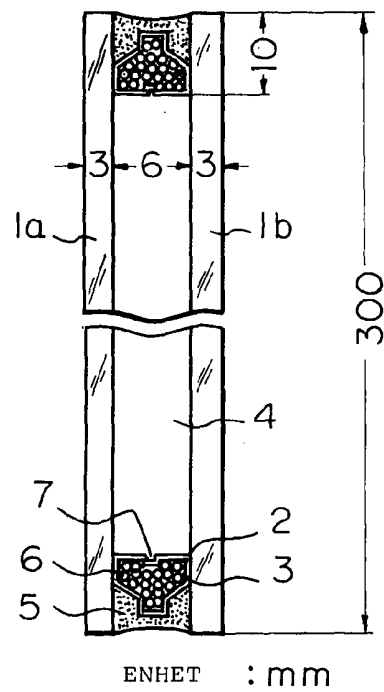
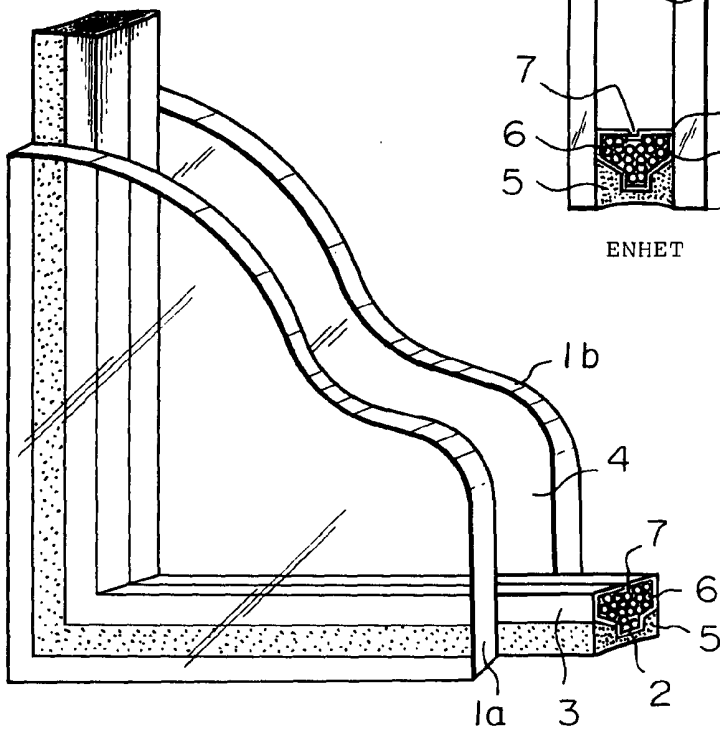


Fig. 1



155195

Fig. 3

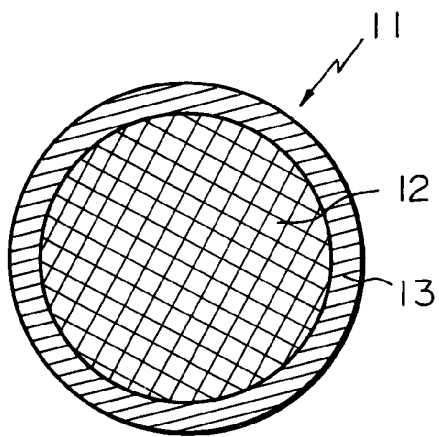


Fig. 4

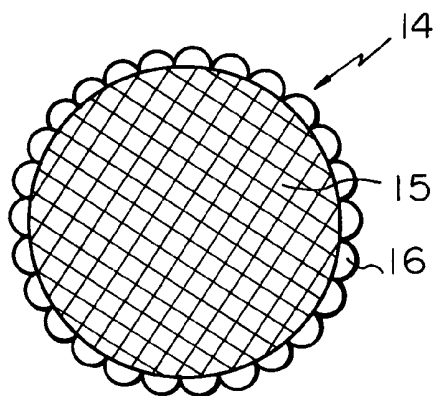


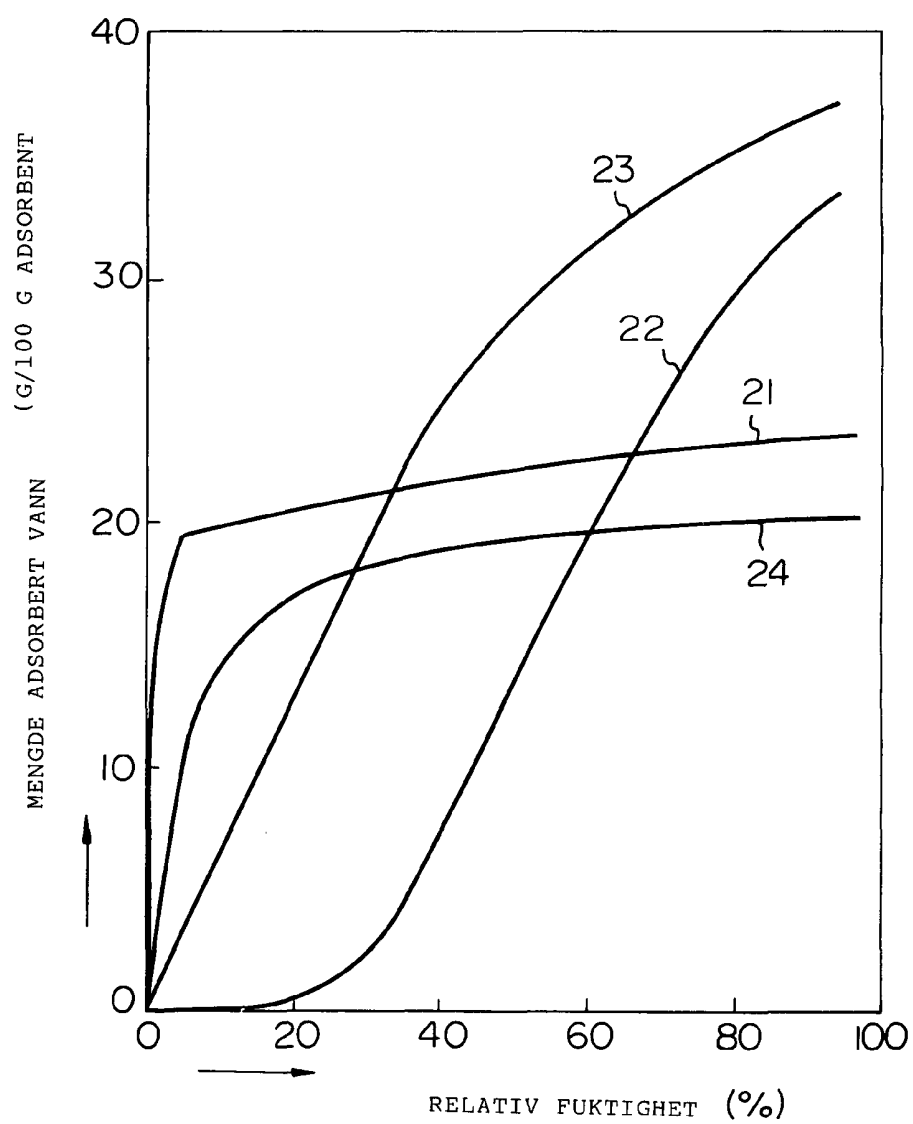
Fig. 5

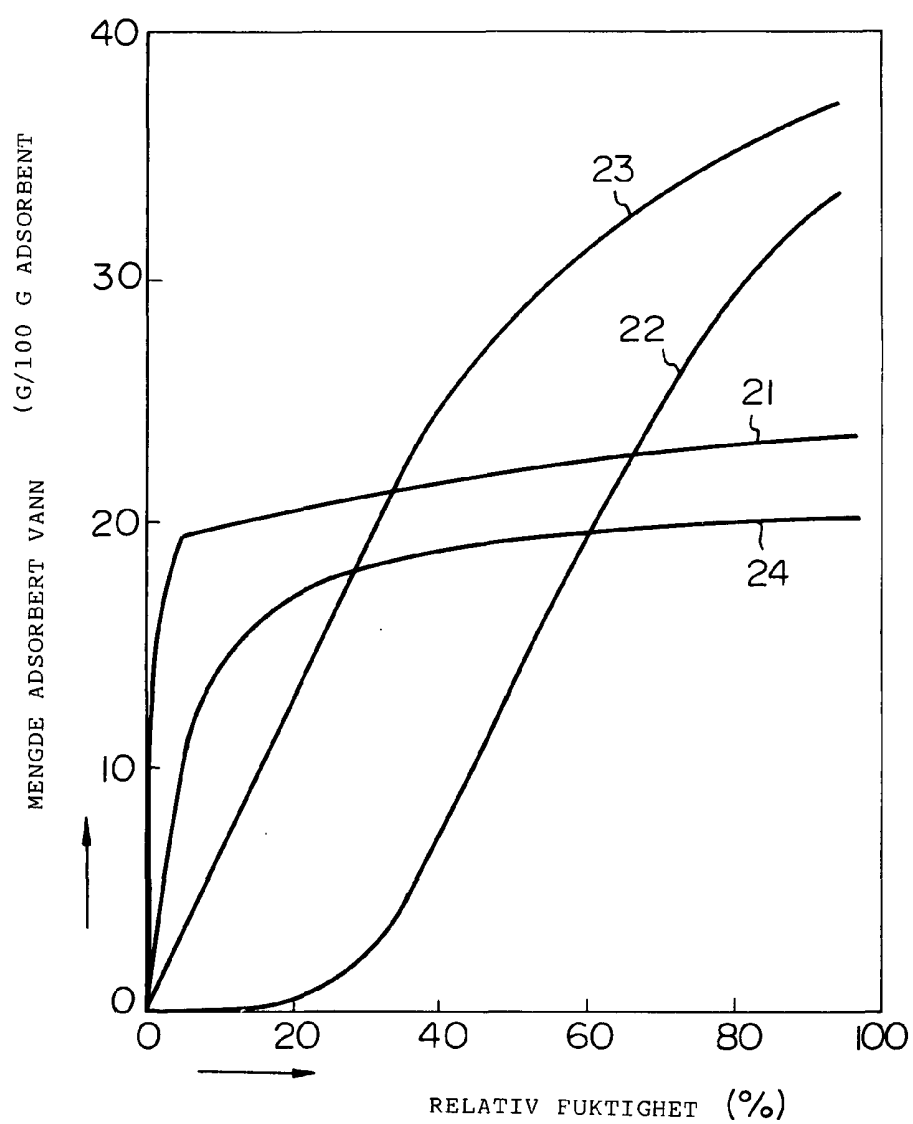
Fig. 5

Fig. 6

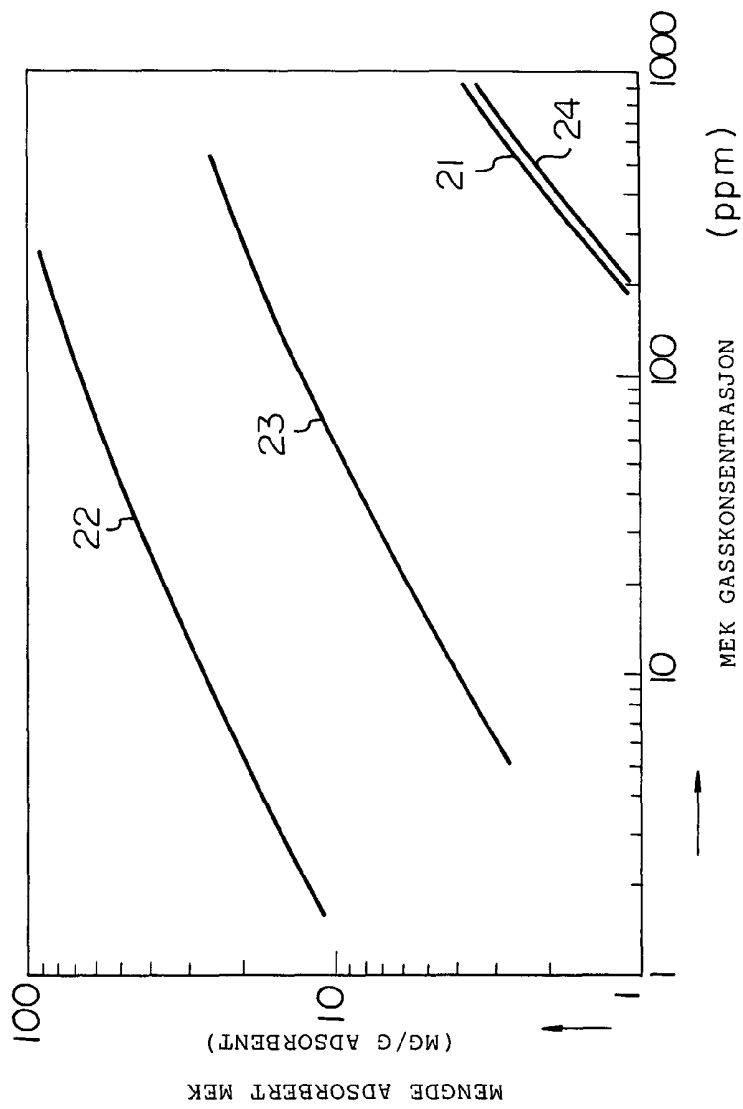
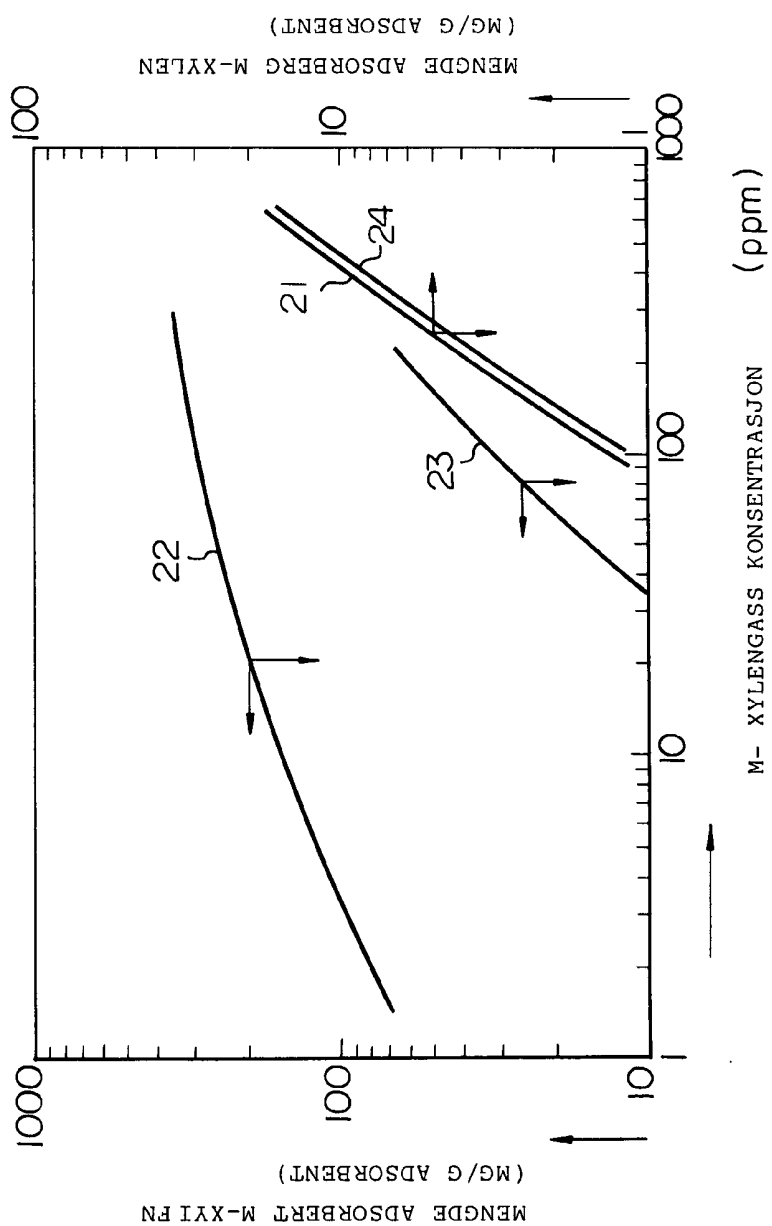


Fig. 7



155195

Fig. 8

