

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131640



(51) Int. Cl. ² C 01 B 31/08

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr.	286/71
(22) Inngitt	27.01.71
(23) Løpedag	27.01.71
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	28.07.72
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	24.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	-

-
- (71)(73) STANDARD OIL COMPANY, THE, (a Corporation of Ohio),
Midland Building, Cleveland 15, Ohio, USA.
- (72) KIIKKA, Oliver Adniel,
Willoughby, Ohio, USA.
- (74) Bryn & Aarflot A/S
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av ikke-vedheftende
kuler av karbonmaterialer under anvendelse av
syreslam som bindemiddel.

Syreslam dannes ved fremstillingen av rensemiddel-alkylater, behandlingen av alkoholer og som resultat av forskjellige oljeraffinerings-prosesser, særlig svovelsyrebehandling av bensin, behandling av fenol-ekstraherte oljer med rykende svovelsyre (eller svoveltrioksyd) som gir "hvitoljer", og ved fremstillingen av smøreoljer, mineralske tetningsoljer og høykokende oljedestillater. Alkylering av benzen eller toluen med propylen-tetramere og lignende for fremstilling av rensemiddel-alkylater gir et fordelaktig slam. Andre fordelaktige slam erholdes ved alkyleringen av benzen med etylen for å danne etylbenzen, eller med propylen for å danne kumen. Alkylering av alifatiske forbindelser, såsom isobutan og normal butan, med butener for å danne materialer med høyt

131640

oktantall ved konvensjonelle oljeraffinerings-prosesser gir vanligvis ikke et egentlige "syre-slam", idet restsyren etter alkyleringen vanligvis danner en enkel flytende fase som ikke setter seg av i større grad. Restsyren etter alkyleringen betegnes ofte i teknikken feilaktig som "slam", særlig når den umiddelbare oppgave er å dekomponere det for å gjenvinne syre-verdier (se Oil & Gas Journal, 9.2.1950, side 80 og 18.1.1954, side 102).

Generelt vil alkyleringsreaksjoner, hvor syren forårsaker dannelsen av en sedimentær fase, gi brukbare slam, skjønt syrelag som resulterer fra forskjellige behandlings-operasjoner vil variere i deres karakter avhengig av matnings-materialet, styrken av den brukte syre og andre fremgangsmåte-faktorer. Et foretrukket surt slam er det tjæreaktige residuum som avsetter seg fra syrelaget erholdt under behandlingen av hovedsakelig aromatiske hydrokarboner med svovelsyre, hvilket residuum består av et reaksjonsprodukt med forholdsvis høy molekylvekt mellom det aromatiske hydrokarbon og svovelsyre, sammen med sulfonsyrer og ureagert svovelsyre.

Det er velkjent ataktivertkarbon som kan brukes ved mange prosesser kan fremstilles ved dampbehandling av karbon fra forskjellige kilder, særlig trekull og kull dannet fra kokosnøttskall ved høye temperaturer. Aktivt karbon ble også fremstilt fra petroleumkoks som dannes ved forskjellige oljeraffinerings-prosesser såsom krakking, reformering, nedbryt-ing, osv. og fra sure koksarter dannet fra slam som resulterer fra behandling av oljedestillater med sterke mineralsyrer, særlig svovelsyre, fosforsyre og saltsyre. Mest foretrukket er syre-slam dannet ved reaksjon av sterk svovelsyre eller svoveltrioksyd med katalytisk lett gassolje.

Andre mineralsyrer, såsom salpetersyre, kan brukes for å danne slam, og de fysikalske og kjemiske egenskaper av de formede gjenstander dannet ved å bruke andre mineralsyre-slam vil selvsagt være forskjellige fra egenskaper av gjen-stander dannet med et svovelsyre-slam som bindemiddel. Vanlig-vis er produkter dannet med andre mineralsyre-slam ikke så viktige kommersielt som produkter dannet fra svovelsyre-slam.

Den mest økonomiske syre for bruk til fremstilling av sure slam er avfalls- svovelsyre (som selv ofte betegnes

som syreslam) erholdt ved svovelsyre-alkylering i konvensjonelle raffineringprosesser.

Den foreliggende oppfinnelse omfatter ikke fremgangsmåten til å danne syreslam, eller adskillelsen av syreslam fra reaksjonsproduktet av en mineralsyre og aromatisk materiale, eller spaltning av syreslam for gjenvinning av syre. Den angår bruken av syreslam som bindemiddel for karbonmateriale for fremstilling av ikke-vedheftende kuler, og fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at man a) avsetter i en blandingssone et mineralsyreslam som inneholder minst 5 vekt% hydrokarboner og er erholdt ved behandling av et overveiende aromatisk eller umettet hydrokarbon eller en blanding derav med mineralsyre, og en tilstrekkelig mengde av et findelt, hovedsakelig vannfritt karbonmateriale valgt fra gruppen bestående av petrolkoks, syrekoks, trekull, bituminøst kull, lignitt, kjønrrøk og forkullede vegetabiliske materialer som har partikler mindre enn 0,350 mm; b) blander karbonmaterialet og syreslammet i et vektforhold mellom 5:1 og 1:5; c) former blandingen fra trinn b) til ikke-vedheftende kuler ved hjelp av en foldende eller rullende blandebevegelse ved en temperatur mellom 0°C og 150°C, og eventuelt deretter som i og for seg kjent tørrer kulene ved en temperatur innen området 82 - 316°C, for å drive ut fuktighet og mineralsyre, varmebehandler de tørrede kuler ved en sintringstemperatur innen området 316 - 816°C, og eventuelt aktiverer de sintrede kuler ved å bringe dem i kontakt med en mildt oksyderende gass ved en temperatur over 816°C.

Petrolkoks brukes som fyllstoff eller inert materiale og representerer ikke et foretrukket materiale i fremgangsmåten, skjønt petrolkoks kan brukes dersom man ønsker et karbon med forholdsvis lav aktivitet.

Aktivert karbon er en amorf form av karbon som er spesialbehandlet slik at det får en stor spesifikk overflate, fra 300 til 2 000 m²/g, hvilket betyr at den innvendige porestruktur er meget utviklet og har evnen til å adsorbere gasser og damper fra gasser, og oppløste eller dispergerede stoffer fra væsker. To forskjellige typer av aktivt kull er kjent i handelen. Avfargende karbonarter (blekemidler) er vanligvis lette, fnokkede pulvere, mens gass- eller damp-adsorberende karbonarter er harde, tette granuler eller pellets. De aktive karbonarter som kan fremstilles ifølge oppfinnelsen, kan ha tettheter som er avstemt både til bruk som avfargingsmidler og til bruk som gass- eller damp-adsorberende midler.

131640

Forkullede vegetabiliske materialer kan eksempelvis fås ved forkulling av løvtre, bartre, fruktstein, nøtteskall, vegetabilsk avfall, siruper og lignin, risskall o.l. Blandt mineralske karbonholdige materialer kan det eksempelvis anvendes bitumenkull, lignitt, petroleumrester, kjønrrøk og aktivt karbon. Foretrukne karbonmaterialer er syrekoks dannet ved forkoksing av syreslam ved hjelp av kjente prosesser, trekull, bituminøst kull med lavt askeinnhold og forkullede nøtteskall.

Vanligvis foretrekker man små formede gjenstander med en nominell diameter på mindre enn 6 mm til bruk som klaringslag ved vannrensning eller for klaring av forskjellige organiske og uorganiske oppløsninger. Vanligvis foretrekker man at partikler som danner dette lag, er forholdsvis runde, dvs. at de har en "rundhet" i området 0,5 - 1,0, av den enkle grunn at rundheten i dette område, eller bedre sagt ikke-kantetheten, nedsetter tilbøyeligheten til bro-dannelser mellom partiklene i laget. Rundheten behøver ikke å bety det samme som kulerundheten og defineres vanligvis som forholdet mellom den nominelle diameter av en partikkel og diameteren av en kule som omskriver partiklen. Den nominelle diameter er diameteren av en kule som har det samme volum som partiklen. Skjønt rundheten og kulerundheten derved er like for en perfekt kule, nemlig lik 1, er det mulig å ha partikler med en høy kulerundhet og lav rundhet, og omvendt. En mer detaljert diskusjon av begge betegnelser finnes i "Stratigraphy and Sedimentation" av Krumbein og Sloss, side 78 - 83 (W.H. Freeman Company, San Francisco, 1951).

Det er et overraskende trekk ved foreliggende oppfinnelse at de rå, fuktige, runde kuler som dannes når den pastaaktige deiglikende masse passerer inversjonspunktet (se nedenfor), ikke hefter til hverandre og ikke kleber til beholderens sider, hvorved de kan siktes etter størrelsen og de foretrukne størrelser behandles videre. Rå kuler som ikke har den ønskede størrelse, kan resirkuleres og brukes i en fersk pasta.

Det antas at tilsetningen av syreslam for dannelsen av blandingen med karbonmateriale er en kjemisk behandling, skjønt den kjennsgjerning at den tilveiebringer den spesielle deiglikende konsistens i blandingen, og den ytterligere egenskap at denne deiglikende blanding oppdeler seg, tyder på at behandlingen også virker fysikalsk. Syreslam har ikke tidligere vært ansett som et bindemiddel. Syreslam har tidligere særlig funnet anvendelse på grunn av sin evne til å danne koks, som deretter kunne aktiveres.

Det skal her bare kort henvises til det nedenfor nærmere omtalte US-patent nr. 2 718 505, samt til US-patent nr. 2 790 511, hvor et syreslam brukes i kombinasjon med kokspartikler i en spaltningssone i hvilken slamm hurtig karboniseres ved kontakt med de forvarmede kokspartikler.

De runde kuler som dannes av den deigliggende masse etter inversjon, har en størrelse fra ca. 0,5 mm til ca. 12 mm nominell diameter. Kulenes rundhet etter inversjonspunktet er vanligvis større enn 0,4 og kan være større enn 0,9 for et bestemt størrelsesområde.

Sammenkoblet med evnen til å kunne støpes, ekstruderes eller briketteres til hvilken som helst ønsket form, f.eks. til pellets, granuler, kuleformede perler, sylindriske elementer, plater og lignende, oppviser karbonmaterialer, med dette syreslam som bindemiddel, etter tørking en usedvanlig motstandsevne mot slitasje, stor hårdhet og styrke. Dessuten beholder de sin fasthet etter aktivering. Et annet karakteristisk trekk som er viktig for de fleste brukere av granulært aktivert karbon, er den tilsynelatende tetthet av et legeme av sammenballede karbonpartikler (massetetthet). Under ellers like forhold er det fordelaktig å sammenpakke en bestemt vekt av karbonpartikler til et så lite volum som mulig. En konsekvens derav er at jo større karbonpartikkelvekten innenfor en beholder er, desto større blir beholderens adsorpsjonsevne. En av fordelene med å danne partikler med forutbestemt form er at man med partikler med ensartet tetthet og omtrentlig ensartet størrelse kan beregne motstanden av hver vektenhet av partikler mot passasje av gasser gjennom en masse av partikler i et skikt, og at man kan velge den minste motstand, om så ønskes, ved å bruke partikler som er passende formet.

I denne forbindelse nevnes anvendelse av de kuler som fremstilles ifølge oppfinnelsen, eksempelvis i katalytiske prosesser. Kulene kan da etter tørking eventuelt impregneres med katalytiske bestanddeler, hvilke bestanddeler kan blandes enten i oppslemmet form eller i oppløsning, slik de blir godt fordelt over den store innvendige overflate i kulenes porer. Relativt små kuler som særlig er egnet til bruk i kationvekslingskolonner eller lignende, og hvor et lavt trykkfall ønskes, kan fremstilles ifølge oppfinnelsen ved at man pulveriserer kationutvekslingsmaterialene og binder disse med syreslam på den ovenfor angitte

131640

måte. Forholdsvis små kuler med en forhåndsbestemt rundhet, (som definert ovenfor) kan fremstilles ifølge oppfinnelsen ved at man blander et findelt karbonmateriale med et syreslam-bindemiddel ved hjelp av en foldende blandebehandling under anvendelse av en relativt liten skjærkraft, idet man bruker slike mengdeforhold av bestanddelene at man får en deigaktig masse, som så behandles videre som angitt ovenfor inntil den oppdeler seg til de ønskede kuler.

Produkter som er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan brukes i forskjellige industrielle prosesser. F.eks. kan rå kuler fremstilt av syreslam og bituminøst kull med en størrelse mindre enn 100 mesh (Tyler), tørkes ved forholdsvis lave temperaturer og anvendes ved fremstilling av elektroder. De tørkede kuler kan som nevnt brukes som katalysatorbærere, og da enten ved at de impregneres med katalysatoren på kuleoverflaten eller eventuelt også inne i kulenes porer. De tørkede kuler kan aktiveres og brukes til å fjerne farven og andre forurensninger fra væsker, å fjerne damper fra gasser, å rense luft, og de kan generelt brukes når man trenger adsorberende, avfarvende eller rensende materialer med gode strukturelle egenskaper. Til de særlige anvendelser av det aktiverte produkt hører raffinering og avfarvning av oljer og deres derivater, raffinering og avfarvning av mineralske, animalske og vegetabilske oljer, som katalysator, som ionevekslingsmateriale, for avfarvning, rensning og raffinering av sukkeroppløsninger og siruper, f.eks. av sukkerrør, mais, lønn og sukkerhirse, glyserol og vandige og ikke-vandige oppløsninger av organiske og uorganiske forbindelser, rensning av vann og luktfjerning. Andre anvendelser er: rensning av gelatin, fenoler, medisiner, farmasøytiske midler, og bleking og rensning av forskjellige rå og delvis raffinerte næringsmidler og vegetabilske oljer med dårlig kvalitet og dårlig smak, herunder olje fra bomullsfrø, linfrø, rapsfrø, kokosnøtter, sojabønner, og animalske oljer og fett, såsom svinefett, fiskeoljer, medisinoljer o.s.v.

131640

Til spesielle anvendelsesområder hører: industrivann, kloakkvann, malinger, oljer, fernisser og harpikser, og generelt legemidler.

Beskrivelse av teknikkens standpunkt.

Det er tidligere kjent forskjellige prosesser for dekomponering av syreslam for å danne syrekoks, og for å om-danne syrekoks til aktivt karbon, som er karakterisert ved deres motstand mot slitasje, relativ hårdhet og styrke utviklet under forkokksingen og etterfølgende opphetning til aktiveringstemperatur.

Aktivert karbon fremstilles generelt ved først å karbonisere egnede organiske materialer, hvilket resulterer i et kokslignende produkt, og deretter å aktivere det karboniserte materiale ved hvilken som helst behandling som forandrer dets overflateegenskaper og dets adsorpsjonsegenskaper og danner mange porer og et stort overflateareal.

U.S.pat. nr. 2.648.637 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av vesentlig kuleformede partikler fra karbonholdige materialer ved å bruke to bindemidler, hvorav det ene blandes med det pulverformede karbonholdige materiale mens det befinner seg i pulverisert og tørr tilstand, og det andre er et klebrig bindemiddel, som når det tilsettes til den tørre blanding, bevirker at dens partikler hefter til hverandre. Findelte karbonholdige materialer blir blandet med tre- eller kulltjære-bek, fortrinnsvis med såkalt kjernebek som er motstandsdyktig mot aktivering etter at den er forkokset, og som blir betegnet som varig bindemiddel. Til den tørkede blanding av pulveriserte materialer tilsettes deretter et klebrig bindemiddel, f.eks. en melasse-oppløsning. Blandingen rulles deretter i en trommel eller en sementblander med skovler fordelt etter en vesentlig horisontal akse. Etter en kort rulling begynner størsteparten av bindemidlet å danne kuler hvis størrelse øker når rullinga fortsetter. Omdreiningen avbrytes når den ønskede størrelse er nådd.

U.S.pat.nr. 2.929.684 beskriver dekomponering av

het "syreslam" med resulterende dannelselse av tørr granulær koks. Slampartikler forvarmes til en temperatur ikke høyere enn 10°C over dekomponeringstemperatur av det anvendte særlige slam, og de blandes med en strøm av hete kokspartikler som beveger seg kontinuerlig i lukket krets. Det brukes en tilstrekkelig mengde av kokspartikler for å levere den varme som er nødvendig for å bringe hele det innførte slam i det minste til dekomponeringstemperatur.

Dette avspalter svoveldioksyd i syreslammet sammen med bare noen få prosenter av hydrokarboner i gassfasen, og det blir tilbake et tørt granulært residuum som tilføyer seg til kokspartikler i strømmen. Det bør nevnes at ved fremgangsmåten beskrevet i ovennevnte patent blir het slam belagt på de hete kokspartikler, for å frigjøre svovelinnholdet i slammet, før karboniseringen av de kombinerte slam- og kokspartikler.

Det ble funnet at slam, særlig slam med en titrerbar surhetsgrad på minst 75 % (slike "slam" ligner brukte alkylerings-syrer) kan behandles kontinuerlig med vesentlig fullstendig dekomponering av syren, og dannelselse av et frittflytende granulært koksresiduum, hvis man før blandingen av slammet med kokspartikler, sammenblander slammet med en forholdsvis liten mengde av bituminøst kull (uttrykket bituminøst kull betegner kull med et såkalt innhold av flyktige stoffer på minst 25 %, og med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ca. 100 mikron eller mindre) og intimt blander det med slammet i en hvilken som helst passende blandingsinnretning. Kullmengden kan variere innenfor grenser av fra 5 til 25 vektprosent i forhold til slammet, idet de større mengder brukes for de slam som har en høyere titrerbar surhetsgrad.

U.S.pat. nr. 2.586.889 beskriver en adsorberende aktivert koks fremstilt fra petroleumkoks ved å behandle koksen med damp ved en temperatur av 730°C til 815°C inntil man oppnår et koksutbytte på ca. 70 - 90%. Den aktiverte koks fremstilles som følger: Tjæreaktig syreslam innføres i en dekomponeringssone hvor det blir karbonisert ved berøring i fravær av luft med en masse av het koks, og holdt under kontinuerlig omrøring ved en temperatur av 205°C til ca. 400°C i tilstrekkelig tid for å avdestillere størsteparten av flytende materialer i slammet. Det karboniserte slam blir deretter overført til en

ovn i hvilken det blir delvis forbrent med luft ved en temperatur av 343°C til 650°C , fortrinnsvis 535°C til 650°C , i tilstrekkelig tid for å danne den ønskede kokstype. Størsteparten av den resulterende hete koks blir resirkulert til dekomponeringssonen for å holde koksmassen i denne sone, og for å levere den for karbonisering nødvendige varme. Resten av koksen blir fjernet som ønsket produkt som blir kjølt og malt til den ønskede størrelse. Ved foreliggende oppfinnelse brukes syreslam som bindemiddel for det partikkelformede karbonholdige materiale godt under den temperatur ved hvilken flyktige stoffer blir avdrevet og ved hvilken ikke skjer noen karbonisering på grunn av temperaturen, og blandingen blir utført i det vesentlige ved romtemperatur.

U.S. pat.nr. 1.763.102 beskriver bruken av petroleumkarbon og et karbonholdig stoff dannet fra et organisk cellulose-materiale, såsom sagmugg, for å danne en homogen blanding, idet man lar syren angripe og desintegre cellulosen, behandler med damp for å avdrive de flyktige bestanddeler, og gjenvinner det resulterende aktiverte produkt.

U.S. pat.nr. 1.989.107 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av ikke-strukturelt adsorberende eller aktivert karbon, ved hvilken det ikke er viktig at understøttelsesvegger av de individuelle partikler er tette eller faste, eller at selve partikkelkornet har den strukturelle styrke som er nødvendig for karbon av granulær type.

U.S. pat.nr. 2.718.505 beskriver at aktivert karbon med høy adsorpsjonsevne kan fremstilles med store utbytter ved å blande tjærer og/eller bek med syreslam og å omdanne blandingen til koks som deretter blir aktivert på vanlig måte. Slam og tjære blandes i mengdeforhold som varierer fra 1:1 til 10:1, fortrinnsvis 2,5:1 til 5:1, hvilket danner en bevegelig masse som først blir destillert med lav hastighet inntil temperaturen når ca. 400°C og deretter blir forkokset i en reaktor ved en temperatur av 595°C til 1090°C . Råkoksen blir deretter utsatt for en tredje behandling som er en aktiveringsprosess for å omdanne råkoks til aktivert karbon.

Fremstilling av karbonholdige kationmaterialer ved sulfonering av slike materialer som bituminøst kull, torv, osv. er beskrevet i en rekke av publikasjoner. U.S. pat.nr.

2.748.057 beskriver at reaksjonsproduktet av et asfaltaktig bituminøst materiale med konsentrert svovelsyre, som videre blir omsatt med rykende svovelsyre (oleum), danner et meget tilfredsstillende karbonholdig kationvekslings-materiale.

U.S. pat.nr. 2.382.334 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av kationvekslings-materialer ved sulfonering med, og resulfonyering med svoveltrioksydgass.

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen.

Man kan bruke alle slags syreslam med et vesentlig hydrokarboninnhold, men foretrukne slam, med deres gjennomsnittlige hydrokarbon-innhold, er angitt i det følgende:

<u>Slam-kilder</u>	<u>Slam-analyser, prosent</u>		
	<u>Syre</u>	<u>vann</u>	<u>hydrokarboner</u>
Mineralsk seloljeslam	65	10	25
Smøreoljeslam	60	10	30
Etanol,vaskeoljeslam	55	30	15
Rensemiddel-alkylatslam	60	7	33

Et syreslam erholdt ved behandling av petroleum for fremstilling av mineralolje, eller et syreslam fremstilt ved reaksjon av en forholdsvis konsentrert svovelsyre med en industriell brenselolje, f.eks. katalytisk, lett gassolje, er et foretrukket syreslam ifølge oppfinnelsen.

Eksempelvis blir et syreslam fremstilt ved reaksjon av ved alkylering brukt svovelsyre med katalytisk lett gassolje; man lar reaksjonsproduktet sette seg, og bunnfraksjoner fjernes. Bunnfasen representerer syreslam.

Tilsetningen av karbonmaterialet, såsom syrekoks, aktivt karbon som skal foredles, forkullet vegetabilsk materiale og lignende, til blandebeholderen i hvilken syreslam innføres, skjer trinnvis under blandeoperasjonen. Til å begynne med danner det seg en tynn pasta, og en fortsatt tilsetning av karbonmateriale forårsaker en fortykning av pastaen. Ytterligere tilsetning av karbonmateriale bevirker dannelse av en tykk pasta, som i sin tur blir omdannet til

en deigaktig homogen masse. Den deigaktige masse er en foretrukket tilstand av materialet fra hvilket man fremstiller de formede gjenstander ifølge oppfinnelsen. Denne masse kan briketteres, ekstruderes eller støpes til hvilken som helst ønsket form avhengig av sluttanvendelsen av produktet. Det foretrekkes å bruke et i det vesentlige fuktighetsfritt karbonmateriale for å lette dannelsen av den deigaktige masse og for å minske tiden som er nødvendig for den etterfølgende tørking, idet en foretrukket størrelse av materialet er mindre enn 80 mesh.

Det foretrekkes mest å bruke partikler mindre enn 100 Tyler-mesh for runde formede gjenstander som har mindre nominell diameter enn 6 mm. For fremstilling av store støpte elektroder er det av og til fordelaktig å ha grovere partikler, såkalt "grus" som kan ha en nominell diameter på ca. 6 mm. Dette grus kan innkorporeres i de formede gjenstander ifølge oppfinnelsen ved å bruke det i forbindelse med mindre partikler, fortrinnsvis jevnt sortert, på lignende måte som man innkorporerer grove aggregater i betong.

Blandingen skjer ved å bruke en blander som gir ingrediensene en folde- eller rullebevegelse, snarere enn en kraftig skjærende bevegelse med høy hastighet. Foretrukket er blandere såsom en Hobart-blander med roterende blad som beveger seg periferisk i beholderen i hvilken de brukes, en rulletrommel eller en konisk V-blander, en gummi-blandemølle eller en blander med dobbeltskruer. Den mest foretrukkede blander er en konisk V-blander med variabel hastighet.

De formede gjenstander ifølge oppfinnelsen, i størrelsesområdet av -10 til +180 mesh, med klart fravær av kantethet og med en forholdsvis høy rundhetsgrad, foretrekkes for bruk i filterlag, reaktorer med faste eller fluidiserte lag og lignende. De kan bli dannet ved å støpe den deigaktige masse til kuleformede pellets ved hjelp av konvensjonelle støpemidler. De kan imidlertid dannes helt uventet og mye billigere, bare ved en fortsatt tilsetning av en ytterligere mengde av karbonmateriale til den deiglignende masse som etter fortsatt blanding plutselig oppdeler seg, et uttrykk brukt for å definere punktet ved hvilket den deigaktige masse plutselig oppdeler seg til mange forholdsvis regelmessig formede små kuler. Dette punkt blir også betegnet som "inversjonspunkt".

131640

De etter inversjonspunktet dannede kuler blir i det følgende betegnet som "rå fuktige kuler".

Fortsatt blanding forbi inversjonspunktet vil resultere i en reagglomerering av kulene til en enkel deigaktige masse, hvilken masse er litt mindre sammenbundet enn den var før den nådde det første inversjonspunkt. Etter ytterligere blanding og fortsatt tilsetning av en ytterligere mengde av karbonmateriale vil den deigaktige masse igjen oppdele seg og passere et annet inversjonspunkt og danne tydelige kuler som vanligvis har en annen form og størrelse enn de kuler som er dannet etter det første inversjonspunkt.

Størrelsen og den relative ensartethet av partikler av karbonmaterialet brukt for tilsetning til syreslammet, og vektforholdet mellom karbonmaterialet og syreslammet, blandeskjærekraften og arten av blandevirkningen, og temperaturen ved hvilken det blandes, samt tiden i hvilken blandingen utføres, vil bestemme den nøyaktige form av de fuktige rå kuler. Således kan man danne partikler som er generelt kuleformede, eller ellipseformede, eller skiveformede, ved å variere blandingsbetingelsene, og formen blir bibeholdt under den videre behandling. Når en støpt gjenstand er ønsket, vil forholdet mellom karbonmaterialet og syreslammet i den deigaktige masse bestemme trykket ved hvilket ekstruderingen og støpningen må utføres. Generelt vil formede gjenstander støpt med mere karbonmateriale i dem, kreve høyere trykk.

Helt uventet har kuleformede partikler dannet, som beskrevet ovenfor, ingen tendens til å falle sammen ved lagring, og de kan lett håndteres. Således kan de overføres fra blandebeholderen på et transportbånd eller på tørketrau eller en roterende tørker, og siktes for sortering etter deres størrelser, uten reagglomerering eller smuldring.

Formede gjenstander ifølge oppfinnelsen kan fremstilles fra kommersielt aktivt karbon som skal foredles. Det høye overflateareal av et slikt karbonmateriale krever bruk av forholdsvis større mengder av syreslam, vanligvis i området av fra 1,5:1 til 1:5 vektdeler aktivt karbon til syreslam.

Kommersielt tilgjengelige kationvekslingsmate-

rialer med forholdsvis liten uregelmessig form kan males og blandes med syreslam for å danne formede gjenstander med forholdsvis høy rundhet og karakterisert ved at de tilveiebringer lave trykkfall i pakkede lag. Generelt, har de således formede gjenstander omtrent den samme høyere kationvekslings-evne enn det opprinnelige materiale.

De formede gjenstander som er fremstilt som beskrevet ovenfor enten ved blanding og føring av den deigaktige masse gjennom et inversjonspunkt, eller ved å behandle materialet ved ekstrudering eller støpning, blir deretter tørket ved hjelp av konvensjonelle metoder.

De nøyaktige temperaturbetingelser, tiden og atmosfæren ved tørkeprosessen, blir valgt avhengig av størrelsen og sammensetningen av den tørkede gjenstand. Betrachtinger av den art som den relative hastighet ved hvilken fuktigheten kan fjernes og den endelige temperatur av tørkingen, må sidestilles med slike betrachtinger som tap av syreverdier og minsket produktytelse. Generelt skaffer forholdsvis lave temperaturer i området fra 93°C til 455°C fritt flytende partikler som har utmerkede egenskaper etter aktivering. Særlig når man bruker et karbonmateriale som bituminøst kull eller trekull med vegetabilsk opprinnelse, utføres tørkingen fortrinnsvis ved en temperatur under 345°C . Ved denne temperatur gjenvinnes omtrent 90 % av syreverdier og man erholder allikevel faste, ikke kjernedannende eller fritt flytende, hurtig aktiverbare partikler.

Hvilken som helst tørkeatmosfære kan brukes, eller man kan tørke i vakuum. En inert atmosfære av nitrogen er tilfredsstillende og også en atmosfære av brenselgass-forbrenningsprodukter. Det foretrekkes het luft eller forbrenningsgasser med et luftoverskudd. Tørking utføres fortrinnsvis i ovner med tvunget trekk, og luftstrømmen reguleres i området av $14\text{--}340\text{ dm}^3/\text{time}$ pr. kg av fuktige grønne kuler innført i tørkeren. De tørkede kuler betegnes som "rå, tørkede kuler".

De tørkede gjenstander kan karboniseres ved ytterligere opphetning til karboniseringstemperaturen av gjenstanden, vanligvis i området av 480°C til 650°C i en tid fra $\frac{1}{2}$ time til 6 timer, avhengig av det brukte karbonmateriale og av stør-

relsen av den karboniserte gjenstand. De karboniserte gjenstander betegnes som "sintrede kuler".

De sintrede kuler blir deretter aktivert på hvilken som helst konvensjonell måte. Fortrinnsvis utføres aktiveringen ved å chargere reaktoren med de sintrede kuler og å innføre damp og luft ved en temperatur mellom 900°C og 1200°C . Kulene i laget holdes ved aktiveringstemperaturen i ca. 30 minutter til 6 timer, mens man lar de oksyderende gasser fortsatt passere gjennom laget. Reaktoren blir deretter kjølt, og kulene fjernet. Den samme metode kan brukes med hvilke som helst andre formede gjenstander som skal aktiveres.

Aktiveringstiden er avhengig av aktiveringstemperaturen, sammensetningen av aktiveringsgasser, størrelsen av de aktiverte gjenstander og arten av den brukte reaktor. For gjenstander med den samme størrelse vil aktiveringstiden også være bestemt av det brukte karbonmateriale og av fremstillingsmåten.

Et typisk aktiveringsforsøk av små sintrede kuler har utført ved å bruke 100 gram av chargen i et aktiviseringsrør som er opphetet til 980°C før den bringes i berøring med 113 dm^3 luft/time og 100 gram pr. time av damp. Aktiveringen er fullstendig på mindre enn 3 timer. Aktiveringen kan også utføres ved å bruke avgasser eller nitrogen med damp, men aktiveringstiden og aktiveringsgraden, som målt ved opptatt karbontetraklorid, vil variere.

De formede gjenstander ifølge oppfinnelsen kan brukes som katalysatorbærere, idet deres store overflateareal er ideelt egnet til overflatefordeling av katalysatorelementer. Dette kan gjøres på en hvilken som helst kjent måte, f.eks. ved oppslemming av tørkede formede gjenstander med en oppløsning av det ønskede katalysator-element og etterfølgende varmebehandling. Alternativt kan selve det findelte oksyd suspenderes i en væske og bringes i berøring med de runde partikler. Oksyder av metaller fra gruppe VIII, VIB, IB lar seg særlig lett avsette på gjenstander ifølge oppfinnelsen og de bibeholder godt deres katalytiske aktivitet.

Ikke alle krav som oppstilles for de formede gjenstander ifølge oppfinnelsen kan oppfylles når de er i form av aktiverte formede gjenstander. Visse anvendelser krever bruken av formede gjenstander i rå tørket tilstand, mens andre

kan kreve at de formede gjenstander er i sintret tilstand.

De følgende eksempler beskriver fremstillingen av de formede gjenstander ifølge oppfinnelsen. Alle "deler" er vektdeler, hvis ikke noe annet er angitt.

Eksempel 1.

Et syreslam ble fremstilt ved å omsette brukt alkyleringssyre (svovelsyre) med katalytisk lett gassolje (se tabell I), ved å bruke 9 deler syre på 15 deler av katalytisk lett gassolje, ved 80°C i 10 minutter. Reaksjonsblandingen ble kjølt, og man lot den avsette seg. Den gav 5 kg av raffinert og 6 kg av syreslam-bunnfall som ble separert. 1,7 deler av syrekoks-finstoffer (gjennomsnittlig partikkelstørrelse ca. 49 mikron) ble tilsatt porsjonsvis til én del av syreslam som ble anbrakt i en Hobart-blander, idet man sørget for at blandingen var homogen. En typisk siktanalyse av mikropulverisert syrekoks er angitt i tabell IV. Til å begynne med dannet det seg en tynn pasta, som ble tykkere og deretter dannet en deigaktig masse som ble foldet igjen og igjen rundt seg selv i blanderen, idet man holdt veggene i blanderen rene og ikke tillot at syrekoks-partikler samlet seg opp på veggene eller på bladene i blanderen. Etter at de siste syrekoks-partikler ble tilsatt til den deigaktige masse, delte den seg opp og dannet mange rå, fuktige kuler, hvorav omtrent halvparten var tilstrekkelig små til å passere gjennom en 8 mesh-sikt. (Tyler).

I dette og i det følgende eksempel danner det seg meget få fuktige rå kuler som ligger utenfor området av -6 mesh til +40 mesh. Avhengig av det brukte karbonmateriale, blandingsbetingelser og forholdet mellom karbonmateriale og syreslam, varierer andelen av fuktige rå kuler innenfor bestemt størrelsesområder.

Eksempel 2.

En del av syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en konisk V-blander, og 2,8 deler av mikropulverisert lignitt (gjennomsnittlig diameter ca. 50 mikron) ble kontinuerlig tilsatt til slammet. Det ble dannet en deigaktig masse som oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

131640

16

Eksempel 3.

4 deler syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en Hobart-blander og det ble tilsatt 2,7 deler kjørørk porsjonsvis under kontinuerlig blanding. Det ble dannet en deigaktig masse som deretter oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 4.

3 deler syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en Hobart-blander. En del aqua Nuchar ble porsjonsvis tilsatt under kontinuerlig blanding av blandingen. Det dannet seg en deigaktig masse som oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 5.

En del syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en Hobart-blander, og en del av mikropulverisert fuktighetsfri "Zeocarb", et kommersielt aktivert kationvekslings-karbon, ble gradvis tilsatt. Det dannet seg en deigaktig masse som deretter oppdelte seg til mange fuktige rå kuler som ble tynt spredt ut og tørket i en ovn, først en time ved 100°C og deretter 15 minutter ved 175°C. De tørkede kuler ble deretter kokt i vann uten desintergrering.

Eksempel 6.

4,5 deler av syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en Hobart-blander og en del av aktivt karbon med stor overflate, såsom "Columbia" ACC fremstilt av Union Carbide, ble porsjonsvis tilsatt under kontinuerlig blanding. Det dannet seg en deigaktig masse som deretter oppdelte seg til mange fuktige rå kuler. Lignende fuktige rå kuler med en størrelse generelt mindre enn 6 mm nominell diameter og med en rundhet fra 0,4 til ca. 0,9, ble erholdt ved å bruke tre-kull, torvkull, forkullede risskall, nøtteskall, maiskolber, antrasitt og svovelkoks fremstilt ved reaksjon av svovelholdige forbindelser med beklignende og tjæreaktige karbonholdige residuer.

Eksempel 7.

1 vektdel av syreslam erholdt som i eksempel 1 ble

anbrakt i en Hobart-blander, mens 2,1 deler mikropulverisert Roda-kull ble porsjonsvis tilsatt til slammet under kontinuerlig blanding. En typisk siktanalyse av mikropulverisert Roda-kull er vist i tabell IV. Det dannet seg en deigaktig masse som oppdelte seg til mange fuktige rå kuler, hvorav mere enn halvparten var mindre enn 8 mesh. Lignende resultater ble oppnådd ved å bruke Austin-kjønørk og andre bituminøse kull.

Eksempel 8.

En vesentlig aromatisk raffineringstrøm med høy viskositet beholdt som midtfase av en hovedsakelig aromatisk dekantert oljeekstrakt (betegnet som "CD 12I") kan blandes med en brukt alkyleringssyre for å danne et syreslam ved 80°C i 10 minutter direkte in situ, hvorved man unngår nødvendigheten av en sedimentering og separering. Fysikalske egenskaper av "CD 12I" er angitt i tabell I. Lignende syreslam kan dannes in situ ved å bruke avasfaltisert oppløsningsolje, dekantert oljeekstrakt, eller hvilke som helst aromatiske bestanddeler inneholdende strømmen som koker mellom 221°C og 595°C, og lignende aromatiske materialer innenfor dette kokepunktområde beholdt fra kulltjære. Nærmere bestemt ble 350 g av brukt alkyleringssyre blandet med 270 g av avasfaltisert oppløsningsolje og 180 g av syrekoks-finstoffer, idet syrekoks-finstoffer ble tilsatt mot slutten av blandingen. Det dannet seg en deigaktig masse som oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 9.

De ovenfor angitte eksempler ble gjentatt ved å bruke et filtermateriale bestående av lavkvalitets-petroleums-koks for å erstatte opptil 50% av syrekoks, trekull eller annet brukt karbonmateriale. I hvert tilfelle ble blandingen fortsatt inntil det dannet seg en deigaktig masse som oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 10.

200 g av brukt alkyleringssyre ble blandet med 100 g dekantert oljeekstrakt i 10 minutter ved romtemperatur. Deretter ble 306 g av mikropulverisert Roda-kull

131640

tilsatt porsjonsvis til blandingen. Det dannet seg en deigaktig masse som deretter oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 11.

1 del av syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en konisk V-blander og 1,4 deler Roda-kull (gjennomsnittlig diameter ca. 50 mikron) ble porsjonsvis tilsatt under kontinuerlig blanding. Det dannet seg en deigaktig masse som ble ekstrudert i spaghettiiform.

Eksempel 12.

Kokosnøttskall-mel (mindre enn 100 mesh) ble tørket ved 315°C i 2 timer for å fjerne fuktighet. En del av det fuktighetsfrie mel ble porsjonsvis tilsatt til 3 deler syreslam erholdt som i eksempel 1 i en V-blander, inntil den blandete masse oppdelte seg til mange fuktige rå kuler.

Eksempel 13.

1 del syreslam erholdt som i eksempel 1 ble anbrakt i en Hobart-blander, og 1,3 deler av kalsinert petroleumkoks (-100 mesh) ble kontinuerlig tilsatt dertil under omrøring. Det dannet seg en deigaktig masse som ble ekstrudert til en stang.

Eksempel 14.

Fuktige rå kuler erholdt som i eksempler 1-13 ble tørket under forskjellige betingelser angitt i tabell III, hvilket resulterte i rå tørkede kuler. Generelt, utføres tørkingen først ved en lavere temperatur for å avdrive fuktighet, og deretter ved en høyere temperatur for å avdrive syre-verdier som vanligvis skal gjenvinnes. Den formede gjenstand blir videre tørket ved en høy temperatur som er tilstrekkelig til å karbonisere gjenstanden. Den formede gjenstand kan direkte tørkes ved karboniserings-temperaturen hvis gjenvinning av syreverdier ikke er viktig og de fysikalske egenskaper av den formede gjenstand er forholdsvis uviktige. F.eks. blir fuktige rå kuler fremstilt med bituminøst kull fortrinnsvis tørket i etapper, mens kuler fremstilt med syrekoks er forholdsvis ufølsomme

for tørketemperaturer og kan direkte tørkes ved karboniserings-temperatur.

Eksempel 15.

De tørkede formede gjenstander av eksempel 14 ble utsatt for mildt oksyderende gasser ved en temperatur som var tilstrekkelig for å aktivere karbonmaterialet. Det ble vanligvis brukt damp enten alene eller i kombinasjon med nitrogen, eller i kombinasjon med luft, eller i kombinasjon både med luft og nitrogen. Generelt utføres aktiveringen fortrinnsvis ved temperaturer over 815°C . Typiske forsøk er vist i tabell V. Eksempelene i tabell V svarer numerisk til eksempler i tabell III. Aktiviteten av karbonmaterialet måles ved hjelp av vektprosent av karbontetraklorid holdt tilbake av de aktive kuler. Dette måles ved å tørke den aktive karbonprøve ved 121°C i 2 timer. 1 g av den tørkede prøve anbringes i en dessikkator med flytende karbontetraklorid ved 24°C i 1 time. Vektøkningen av prøven noteres og resultatet uttrykt i prosenter representerer opptatt eller tilbakeholdt tetraklorid.

TABELL I - FYSIKALSKE EGENSKAPER

	Toledo Katalytisk		Nr.2 Raffineri-voks
	lettgassolje		CD121
API-vekt	27.5		1.3
Spes.-vekt 16°C	0.8899		1.0655
Hellepunkt °C	-		+60
Vekt-% mettede stoffer STM91	-		8.8
Kals. cetan Nr.	33.0		-
Molekylvekt	195		256
(Osmometer)			
Viskositet CS 37°C	2.75		83.48
" CS 100°C	1.12		4.62
" SSU 37°C	-		386.9
" SSU 100°C	-		41.4
ASTM-Destillasjon °C			
IBP	214		356*
5%	236		370
10%	243		375
20%	250		377
30%	256		378
40%	262		380
50%	267		381
60%	274		386
70%	282		390
80%	291		395
90%	301		401
EP	325		428
% utvunnet	99.0		98.0
% residuum	1.0		2.0
% tap	0.0		0.0

*ASTM Vakuum-destillasjon

131640

TABELL II

Egenskaper av råmaterialer - Elementær analyse (vekt-%)

	Karbon	Hydrogen	Svovel	Aske	Oksygen (ved differens)
Katal. Lett gassolje (CLGO)	87.24	11.70	0.39	0.00	-
Oppbrukt alkyleringssyre ^o	6.66	3.49	29.75	0.026	60.07
CLGO Syreslam	40.00	5.54	17.75	0.007	36.70
Roda-kull*	84.36	5.61	0.72	1.82	7.49 ^a
Syrekoks (tørket ved 455°C)	82.62	4.61	5.60	0.52	6.65

^oVanligvis brukt for å danne syreslam.

^aRepresenterer kjemisk kombinert oksygen og nitrogen.

*Bituminøst kull fremstilt av Westmoreland Coal Co. og solgt for metallurgisk bruk, inneholdende omtrent (%): 34,5 flyktige stoffer, 59,4 fiksert karbon, 3,30 fuktighet, 2,80 aske, 0,58 svovel.

131640

22

TABELL III

Eks.	Karbonmateriale	Karbonmateriale Syreslam	Rundhet	Tørket ved Temp. °C	Tid. min.	Tetthet masse	Tetthet g/cm ³ sann*
1	Syrekoks	1.7 : 1	0.8	455	30	0.55	1.35
2	Lignitt	2.8 : 1	0.75	315	60	0.7	1.4
3	Kjørørøk	2.7 : 4	0.5	121 deretter	60 30	0.6	1.6
4	Aktivt karbon (Aqua Nuchar)	1 : 3	0.8	121 deretter	120 60	0.457	1.6
5	Kationveksling karbon (Zeocarb)	1 : 1	0.9	100 177	60 30	0.63	1.4
6	Aktivt karbon med stor overflate (Columbia ACC)	1 : 4.5	0.55	121 deretter	120 60	0.6	1.8
7	Bituminøst kull (Roda-kull)	2.1 : 1	0.9	121 deretter	60 60	0.6	1.3
8	Syrekoks	1 : 3.45	0.7	455	30	0.56	1.3

*Sann tetthet ved Helium-pyknometer

131640

TABELL IV - TYPISK SIKTANALYSE

Mesh-størrelse (ASTM)	Vektprosent på siktene	
	Roda-kull	Syrekoks
80	-	0.4
115	1.2	2.4
170	3.2	6.8
250	7.3	16.0
325	60.1	25.6
panne	28.2	48.8
Gjen.diameter (mikron)	49.4	48.4
Massetetthet (g/cm ³)	0.65	0.73
Sann tetthet (g/cm ³)	1.28	1.37
(Helium pyknometer)		

131640

TABELL V

Eks.	Karbonmateriale	Aktivertingsbetingelser Temp, C	Tid min.	Atmosfære*	Vekt-% CCL ₄ opptatt	Tetthet g/cm ³ Masse Sann**
1	a.Syrekoks	980	120	N ₂ + damp	77.9	0.353 2.14
	b.Syrekoks	980	40	Luft + damp	79.0	0.328 2.04
2	Lignitt	930	90	N ₂ + damp	40.2	0.290 2.11
3	Kjørørk	930	45	N ₂ + damp	43.8	0.352 1.92
4	Aktivt karbon (Aqua Nuchar A)	930	45	N ₂ + damp	86.9	0.316 1.90
5	Kationveksling Karbon (Zeo-Karb)	Tørket ved 177°C i 15 minutter i tvunget trekkovn som tynn hinne.				
6	Aktivt karbon med stor overflate (Columbia ACC)	930	25	N ₂ + damp	80.3	0.452 2.07
7	a.Bituminøst kull (Roda-kull)	980	120	N ₂ + damp	68.3	0.465 2.00
	b.Bituminøst kull (Roda-kull)	980	40	Luft + damp	66.1	0.447 2.01
	c.Austin-Kjørørk	930	135	N ₂ + damp	49.7	0.641 1.94

* Atmosfære ved 54 mol. % damp.

** Sann tetthet ved helium-pyknometer.

P a t e n t k r a v

Frengangsmåte til fremstilling av ikke-vedheftende kuler av karbonmaterialer under anvendelse av syreslam som bindemiddel, k a r a k t e r i s e r t ved at man

- a) avsetter i en blandesone et mineralsyreslam som inneholder minst 5 vektprosent hydrokarboner og er erholdt ved behandling av et overveiende aromatisk eller umettet hydrokarbon eller en blanding derav med mineralsyre, og en tilstrekkelig mengde av et findelt, hovedsakelig vannfritt karbonmateriale valgt fra gruppen bestående av petrolkoks, syrekoks, trekull, bituminøst kull, lignitt, kjønrrøk og forkullede vegetabilske materialer som har partikler mindre enn 0,350 mm;
- b) blander karbonaterialet og syreslammet i et vektforhold mellom 5:1 og 1:5;
- c) former blandingen fra trinn b) til ikke-vedheftende kuler ved hjelp av en foldende eller rullende blandebevegelse ved en temperatur mellom 0°C og 150°C, og eventuelt deretter som i og for seg kjent tørrer kulene ved en temperatur innen området 82-316°C, for å drive ut fuktighet og mineralsyre, varmebehandler de tørrede kuler ved en sintringstemperatur innen området 316-816°C, og eventuelt aktiverer de sintrede kuler ved å bringe dem i kontakt med en mildt oksyderende gass ved en temperatur over 816°C.

(56) Anførte publikasjoner:

BRD off. skrift nr. 2016837 (12i-31/08)

US patent nr. 2648637 (252-421)

Meyers Lexikon Technik und exakte Naturwissenschaften, bd. 3, Mannheim 1970, s. 2238.