

4 sierpnia 1925 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C09c 1/54

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1792.

Kl. 22 f ~~1~~ 1/54

Kazimierz Smoleński
(Warszawa, Polska).

Sposób i urządzenie do otrzymywania sadzy i technicznego wodoru przez pirogenację destylatów ropy naftowej.

Zgłoszono 6 lipca 1922 r.
Udzielono 19 marca 1925 r.

Otrzymywanie sadzy i wodoru technicznego przez pirogenację węglowodorów w wysokiej temperaturze, proponowane od dawna, nie potrafiło utrwalić się w technice.

Próby techniczne dotyczyły właściwie dwóch tylko materiałów wyjściowych: 1) acetyleny, 2) gazu ziemnego. Acetylen ulega rozkładowi przez pirogenację względnie łatwo, daje dobrą sadzę i wysoko procentowy H_2 , jest jednak materiałem zbyt kosztownym i w praktyce się nie utrzymał. Gaz ziemny (suchy), składający się głównie z metanu, rozkładowi na sadzę i wodór ulega z trudnością, dając znośną wydajność dopiero w temperaturze 1400° — 1500° C.

Badania nasze nad pirogenacją destyla-

tów ropy naftowej wykazały, że podczas, kiedy destylaty cięższe (olej gazowy, oleje smarne) w temperaturze 700 — 750° C ulegają rozkładowi z utworzeniem znacznych ilości (35—45%) smoły oraz około 55—60 m³ gazu o $d = 0,55$ — $0,58$ (zawartość wodoru w gazie 15%), lekkie destylaty, np. benzyna, lekka nafta, w tej samej temperaturze ulegają głębokiemu rozpadowi na C i H_2 , dając 60—65% sadzy i około 100—120 m³ gazu o $d =$ około 0,20 i składzie: H_2 — 70—75%, CH_4 — 20—25%, obok nieznacznych ilości smoły (około 1%).

Dalsze badania wykazały, że rozkład ułatwiają i przyspieszają: obecność już wytworzonej sadzy oraz warunki, sprzyjające ścisłemu zetknięciu między parą

destylatu naftowego i wytworzoną z niej pierwotną sadzą. W obecności sadzy i w temperaturze około 800°C lekka benzyna daje: sadzy około 65—70% i gazu o $d = 0,15$ około 140—150 m^3 . Zawartość wodoru w gazie wynosi 80—90%.

Dalsze badania wykazały, że łatwy rozkład węglowodorów na sadze i wodór zależy nie tylko od ich względnej lotności, lecz także od ich budowy chemicznej i że łatwiej rozkładają się na wodór i sadze węglowodory tłuszczowe (parafinowe), lub cykliczne (naftenowe) i aromatyczne o dłuższych łańcuchach bocznych, naftenowe zaś i aromatyczne bez łańcuchów bocznych, lub o krótkich łańcuchach bocznych o wiele trudniej. Np. z parafiny technicznej, otrzymanej z ropy naftowej lub węgla brunatnego uzyskano w $t = 750\text{—}770^{\circ}\text{C}$ sadzy 55% i gaz o $d = 0,28$.

Badania te są podstawą niniejszego sposobu otrzymywania sadzy i wodoru technicznego z destylatów ropy naftowej. Istota wynalazku polega na tem, że destylaty ropy naftowej (ewentualnie smoły z węgla brunatnego lub pra-smoły z węgla kamiennego), składające się przeważnie z węglowodorów alifatycznych, a szczególnie destylaty lekkie, jak np. benzyna (szczególniej lekka, np. gazolina z gazu ziemnego), lekka nafta poddaje się pirogenacji w temperaturze $700^{\circ}\text{—}900^{\circ}\text{C}$. Dla przyspieszenia rozkładu poddaje się pary węglowodorów zetknięciu z wytworzoną sadzą.

Otrzymana sadza posiada głęboką czarną barwę, przy rozcieraniu na papierze lub między palcami daje błyszczącą powierzchnię, podobną do otrzymywanej przy użyciu grafitu, posiada wysoki ciężar właściwy = około 1,90; z pokostem daje dobrą czarną farbę. Sadza ta po zmieleniu, ewentualnie po oczyszczeniu (np. kwasem solnym), nadaje się jako farba czarna, np. drukarska, oraz do wyrobów elektrotechnicznych, do wyrobu ołówków, do smarów grafitowych

i t. p. celów. Gaz po ewentualnem skropleniu niewielkich ilości smoły i wymyciu benzoli oraz usunięciu drobnych ilości CO_2 i CO , nadaje się jako techniczny wodór o zawartości H_2 około 90% np. do celów samospawania i krajania metali, do otrzymywania syntetycznego amonjaku, do napełniania balonów, do katalitycznego zestalania tłuszczów i t. p.

Dalszem rozwinięciem tego sposobu w celu z jednej strony ułatwienia w wykonaniu pirogenacji, z drugiej zaś uzyskania od razu przez pirogenację mieszaniny wodoru i azotu, przydatnej do wytwarzania syntetycznego amonjaku, jest następująca postać wykonania: ażeby uniknąć konieczności stosowania kosztownych retort i trudności w usuwaniu z nich sadzy, zmuszającej do pracy perjodycznie przerywanej, wykonywa się pirogenację przez bezpośrednie zetknięcie gorących gazów spalinowych z poddawanym pirogenacji destylatem ropy naftowej. Gazy spalinowe powinny być możliwie wolne od nadmiaru powietrza, a więc zbliżyć się w składzie swoim do zawartości CO_2 około 20%. Jako materiał opałowy, można stosować: paliwo gazowe np. gaz wodny, gaz ziemny, lub ciekłe, np. ropę lub olej gazowy z ropy. Temperatura gazów spalinowych powinna być tak wysoka, ażeby po zmieszaniu z parą węglowodorową uzyskać temperaturę odpowiednią do pirogenacji, np. około 800°C , co z łatwością daje się osiągnąć, ponieważ temperatura gazów spalinowych może dochodzić do 1700°C .

Głównym warunkiem pomyślnego przebiegu procesu jest możliwie szybkie i dokładne wymieszanie gazów spalinowych z węglowodorami, poddawanymi pirogenacji, ażeby doprowadzić je do pożądanej temperatury około 800°C , a gazy spalinowe ochłodzić do tej temperatury. Benzynę i t. p. związki można wtryskiwać w postaci cieczy rozpylonej, lub też wpuszczać w postaci pary, ewentualnie przegrzanej. Dla

ułatwienia szybkiego wymieszania par benzyny i gazów spalinowych, należy dążyć do rozdrobnienia jednych i drugich na cienkie strumyczki oraz, przez nadanie im odpowiedniego kierunku, do wywołania zderzenia między nimi. Przy umiejętnym wyborze temperatury gazów spalinowych oraz stosunku ich ilości do ilości benzyny osiągamy temperaturę mieszaniny około 800°C , a po rozkładzie pirogenacyjnym benzyny uzyskujemy około 70% sadzy i 200—220 m^3 gazu, w którym stosunek (objętościowy) między H_2 i N_2 waha się w granicach 2.5—3.0.

W celu przyspieszenia reakcji pirogenacji przez dłuższe zetknięcie z wytworzoną sadzą oraz dla ułatwienia wyładowania otrzymanej sadzy stosujemy, jako aparat pirogenacyjny, urządzenie następujące, uwidocznione na załączonym rysunku.

Aparat składa się z części głównych następujących:

Litera *B* oznacza piec obrotowy, typu zwykłego, zlekka pochylony ku wylotowi, zbudowany z płaszcza żelaznego i wykładziny z cegły ogniotrwałej; *A* oznacza palenisko (gazowe lub na paliwo ciekłe) oraz piec pirogenacyjny i *C* urządzenie do oddzielania sadzy od gazu, ewentualnie do ochładzania gazu i sadzy.

Opał gazowy lub ciekły zostaje spalony w palniku *a* z ilością powietrza, zbliżoną do teoretycznej. Płomień uderza w kratę przelotową *b* z cegły wysoce ogniotrwałej, na powierzchni której palenie zostaje ukończone z osiągnięciem temperatury, zbliżonej do 1500° — 1750°C . Gorące gazy spalinowe przechodzą dalej przez kratę *c*, zaopatrzoną w otwory, mające na celu rozbić tych gazów na strumyki i nadanie im odpowiedniego kierunku. Benzyna lub jej pary wchodzą rurkami *d*, *d* tak rozłożonemi, że strumyki benzyny (pary) tworzą siatkę, o którą uderzać muszą gazy spalinowe. Rurki wlotowe do benzyny zaopatrzone są w urządzenia do przeczysz-

szczania otworów od ewentualnie zapychającej je sadzy. Na skutek energicznego wymieszania gazów spalinowych i benzyny temperatura mieszaniny tuż poza kratą spada do około 800°C . Część piecowa *A* pomyślana jest, jako ustawiona na oddzielnym wózku, ażeby w razie zanieczyszczenia sadzą lub przepalenia krat można ją było z łatwością usuwać nabok i zastępować zapasową. Utworzone przez pirogenację gazy wraz z porwaną przez nie sadzą wpadają do pieca obrotowego *B* o względnie znacznej średnicy, w którym główna część sadzy, na skutek zmniejszenia szybkości gazów, osiada na dnie. Przy ruchu obrotowym pieca *B* sadza podnoszona do góry opada nadół, wytwarzając na całej długości pieca i w całym jego przekroju pył węglowy, z którym muszą się stykać gorące o $t = 800^{\circ}\text{C}$ gazy. W ten sposób wytwarza się wielka powierzchnia zetknięcia między gorącemi gazami i sadzą, co sprzyja szybkiemu rozkładowi węglowodorów, zawartych jeszcze w gazie, na C i H_2 . Dla zwiększania ilości sadzy, podnoszonej do góry, wykładzinę pieca można zaopatrzyć w odpowiednie występy, umieszczone np. równoległe do pieca. Na skutek ruchu obrotowego oraz pochylenia pieca w kierunku wylotu utworzona sadza zostaje ustawicznie przesuwana w kierunku części *C*. W tej części *C*, która może być urządzona rozmaicie, następuje oddzielenie od gazów głównej części sadzy, ewentualnie częściowe ochłodzenie gazów i sadzy, np. zapomocą kół mieszkadłowych *f*, *f*, składających się z rurek, chłodzonych powietrzem lub wodą. Ochłodzona sadza trafia na przenośnik *g*, a gazy skierowane zostają dalej do aparatów oczyszczających.

Aparaty oczyszczające składają się: 1) z urządzeń do uwolnienia gazów od resztek sadzy, 2) z chłodnicy do skroplania pary wodnej i ewentualnie zawartych w gazie małych ilości smoły oraz ze skrubików do wymycia zawartego w nim benzo-

lu i węglowodorów oleinowych; 3) z urządzenia do pochłaniania z gazów zawartego w nich CO_2 ; 4) z urządzenia do usunięcia niewielkich ilości CO .

Po przejściu przez aparaty oczyszczające otrzymujemy ostatecznie mieszaninę H_2 , N_2 i CH_4 , np. w następującym stosunku:

H_2 — 68% objętości
 N_2 — 24% „
 CH_4 — 7% „

Ze 100 kg benzyny otrzymujemy 65—70 kg sadzy i około 200—220 m³ mieszaniny H_2 i N_2 o wskazanym składzie, zawierającej około 140 m³ wodoru i 50 m³ azotu.

Mieszanina ta nadaje się do otrzymywania syntetycznego amonjaku, np. według sposobu Habera lub Claude'a.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania sadzy i technicznego wodoru przez pirogenację węglowodorów, znamieny tem, że destylaty ropy, ewentualnie smoły z węgla brunatnego lub pra-smoły z węgla kamiennego, zawierające znaczniejszą ilość węglowodorów alifatycznych lub cyklicznych o dłuższych łańcuchach bocznych, np. gazolina, benzy-

na, nafta, parafina surowa i t. p., poddaje się pirogenacji w temperaturze około 800°C.

2. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że pirogenację prowadzi się od początku w obecności sadzy, działającej jako katalizator, przyspieszający rozkład węglowodorów.

3. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że pirogenację węglowodorów urzeczywistnia się przez bezpośrednie zetknięcie się ich z gorącymi gazami spalinowymi.

4. Aparat do wykonania sposobu według zastrz. 3, znamienny tem, że komora do uzupełnienia pirogenacji przez zetknięcie gazów z sadzą zbudowana jest w postaci pieca obrotowego.

5. Sposób wyzyskania produktów gazowych, otrzymywanych według zastrz. 3, znamienny tem, że po oczyszczeniu od sadzy, smoły, benzoli i olefinów oraz CO_2 i CO mieszanina N_2 i H_2 zostaje zastosowana do syntetycznego otrzymywania amonjaku.

Kazimierz Smoleński.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

