

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11)  156961 B

(21) Patentansøgning nr.: 2176/82

(51) Int.Cl.⁴ C 09 C 1/50

(22) Indleveringsdag: 14 maj 1982

(41) Alm. tilgængelig: 16 nov 1982

(44) Fremlagt: 23 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 maj 1981 US 264186

(71) Ansøger: *CABOT CORPORATION; 125 High Street; Boston; Massachusetts 02110, US

(72) Opfinder: Frank R. *Williams; US, Ronald C. *Hurst; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Tretrinsfremgangsmåde til fremstilling af ovnkøræg med stort overfladeareal**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3408165, 3413093, Re 28974

(57) Sammendrag:

2176-82

Køræg fremstilles ved en trinvis proces, ved hvilken en strøm af primære forbrændingsgasser tilføres et til-sætningsmateriale valgt blandt calcium, barium og strontium på et sted, der ikke er yderligere nedenstrøms end stedet for råmaterialelets indsprøjtning ved processen.

Fremgangsmåden giver køræg med foreget overfladeareal og med forbedret proceseffektivitet.

DK 156961 B

Opfindelsen angår en tretrinsfremgangsmåde til fremstilling af ovnkønrøg med stort overfladeareal, der har mange vigtige anvendelser, f.eks. som fyldstoffer, forstærkningsmidler, pigmenter og lignende. Kønrøg fremstilles sædvanligvis ved en forbrændingsproces, ved hvilken et carbonhydrid-råmateriale krakkes og/eller forbrændes ufuldstændigt i en lukket omdannelseszone ved temperaturer over 1255,37 °K under dannelse af kønrøg. Den med gassen fra omdannelseszonen medrevne kønrøg afkøles derpå hurtigt, hvorefter den opsamles ved vilkårlig gængs måde.

Det er kendt at fremstille kønrøg ved en tretrinsproces, f.eks. fra det senere nærmere omtalte US-PS-Re. nr. 28 974, ved hvilken der genereres en varm gasstrøm i en første zone, hvorpå kønrøgudgangsmateriale i form af en flydende carbonhydrid indsprøjtes i denne strøm i en anden zone, hvorefter kønrøgdannelsen foregår i en tredje zone, reaktionszonen.

Varierende driftsbetingelser fører til varierende kønrøgudbytter og produktionshastigheder samt varierende egenskaber ved produktet, bl.a. overfladeareal og modulus.

Imidlertid har det vist sig vanskeligt at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af kønrøg, ved hvilken alle procesmæssige ønsker opfyldes samtidigt.

Ved fremstilling af kønrøg med stort overfladeareal har man i længere tid måttet affinde sig med en ulempe i form af ringere udbytte.

Ifølge US-PS nr. 3 413 093 kan denne ulempe afhjælpes ved indsprøjtning af jordalkalimetaller i metallisk form eller i form af kemiske forbindelser, især i form af vandopløselige salt, såsom chlorider, i reaktionszo-

nen, dog ikke uden en ny ulempe, idet produktets modulusværdi reduceres betydeligt.

Hermed fremkom en ny teknisk opgave, nemlig at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af kønrøg med stort overfladeareal, med stort udbytte, men uden reduktion af modulus.

Denne opgave løses ifølge US-PS nr. 3 408 165 ved en særlig totrinsmetode, hvor der i en første zone genereres en varm gasstrøm, idet kønrøg-udgangsmaterialet indsprøjtes i denne og blandes turbulent med den varme gasstrøm, hvorpå blandingen via en snæver passage indføres i en anden zone, reaktionszonen, hvori der indsprøjtes et eller flere jordalkalimetaller i metallisk form eller i form af kemiske forbindelser, især i form af vandopløselige salte, såsom chlorider. Eksemplerne i dette patentskrift viser dog klart, at det er essentielt, at jordalkalimetallerne indsprøjtes i reaktionszonen mens de ved den i ansøgningen omhandlede fremgangsmåde indsprøjtes før reaktionszonen.

Tretrinsprocessen frembyder imidlertid så mange andre procesmæssige fordele, at der er et teknisk behov for en forbedret version af denne, der tillader fremstilling af kønrøg med stort overfladeareal, i stort udbytte, med stor fremstillingshastighed, men uden reduktion af produktets modulus. Den til grund for den foreliggende opfindelse liggende opgave går ud på at opfylde dette behov.

Ifølge opfindelsen har det nu overraskende vist sig, at ovennævnte formål kan opnås ved modificering af den nævnte kendte tretrinsfremgangsmåde til fremstilling af kønrøg, som f.eks. er beskrevet i US-PS Re. nr. 28 974. Den foreliggende opfindelse angår således en tretrinsfrem-

gangsmåde til fremstilling af ovnkønrøg, ved hvilken et brændstof og en oxidant omsættes i en første zone under dannelse af en strøm af varm primær forbrændingsgas, der har tilstrækkelig energi til at omdanne et kønrøg dannende flydende carbonhydridudgangsmateriale til kønrøg, hvorefter det flydende carbonhydridudgangsmateriale, i en anden zone, i form af et antal sammenhængende stråler, sprøjtes perifert ind i strømmen af gasformige forbrændingsprodukter i det væsentlige på tværs af denne og under tilstrækkeligt tryk til at opnå den gennemtrængningsgrad, der er nødvendig til grundig forskydning og blanding af udgangsmaterialet, hvorpå udgangsmaterialet nedbrydes og omdannes til kønrøg i en tredje zone, reaktionszonen, hvorefter den carbondannende reaktion afsluttes ved bratkøling, og den fremstillede kønrøg afkøles, fraskilles og udtages, som er ejendommelig ved, at man indfører en sønderdelelig forbindelse af calcium, barium eller strontium i strømmen af den primære forbrændingsgas på et sted, der set i gassens strømningsretning ikke ligger efter det sted, hvor udgangsmaterialet indsprøjtes, altså inden reaktionszonen.

Medens den tidligere kendte teknik, f.eks. i US-PS nr. 3 408 165 og US-PS nr. 3 413 093 omfatter anvendelse af lignende materialer ved andre fremgangsmåder til fremstilling af kønrøg, er det i den tidligere kendte teknik også klart påpeget, at det er nødvendigt at tilføre materialerne til reaktionszonen, altså efter det punkt, hvor råmaterialet indsprøjtes, dvs. i fremgangsmådens sidste trin. Af eksemplerne i det efterfølgende vil det fremgå, at man i modsætning hertil har fundet, at materialet ved den omhandlede fremgangsmåde, for at denne kan gennemføres med held, må tilsættes inden reaktionszonen.

Mængden af det materiale, der skal tilsættes, afhænger af mange faktorer. F.eks. af typen af den ønskede kønrøg, af gennemløbshastigheden, af det særligt tilsatte materiale og af andre faktorer, der kan have indvirkning på mængden af tilsat materiale. Det har vist sig, at effektiviteten af det tilsatte materiale stiger med en stigende mængde, indtil et vist punkt nås, hvorefter det er uøkonomisk at indføre yderligere materiale. I alle tilfælde er mængden af tilsat materiale en mængde, der er tilstrækkelig til at fremstille enten kønrøg med større overfladeareal end normalt eller til at fremstille kønrøg mere økonomisk, hvilket ses af den forøgede produktivitet. En række forsøg beskrevet i det efterfølgende har vist, at den foretrukne mængde materiale, der skal tilsættes, ligger fra 0,0026 til ca. 0,0264 g-mol/liter råmateriale anvendt i kønrøgs-processtrømmen.

Efter bratkøling af reaktionen opsamles kønrøgen på en hvilken som helst almindeligt anvendt måde inden for industrien, f.eks. med posefiltre eller under anvendelse af cykloner sammen med posefiltre. Den opsamlede kønrøg kan herefter eventuelt pelletteres på sædvanlig måde.

Når man skal udføre fremgangsmåden ifølge opfindelsen for at opnå kønrøg med stort overfladeareal, skal følgende arbejdsstrin anvendes. Et flydende carbonhydrid-råmateriale, der kan give kønrøg, indsprøjtes i det væsentlige tværs ind i en foruddannet strøm af varm forbrændingsgas, der strømmer med en gennemsnitslineærhastighed på mindst 152,40 meter pr. sekund. Råmaterialet indsprøjtes på tværs som sammenhængende stråler ind i forbrændingsgassen fra yderkanten af strømmen i en sådan mængde, at den er tilstrækkelig til opnåelse af gennemtrængning, således at man undgår koksdannelse på væggene i reaktorens carbondannende zone. I dette

tilfælde vil råmaterialet imidlertid være sprøjtet enten ind i en foruddannet strøm af gasformige forbrændingsprodukter, der indeholder et tilsat materiale grundigt blandet med denne, eller sammen med det tilsatte materiale. Tilstedeværelsen af det tilsatte materiale indsprøjtet på det korrekte sted, er som angivet tidligere kritisk for gennemførelsen af den omhandlede fremgangsmåde med held. Dette træk muliggør, at den tidligere omtalte tretrinsfremgangsmåde kan gennemføres således, at der fremstilles kønrøg med stort overfladeareal, i stort udbytte, med stor fremstillingshastighed, men uden reduktion af produktets modulus.

Ved fremstillingen af de varme forbrændingsgasser, der anvendes ved produktionen af det omhandlede kønrøg, omsættes et flydende eller gasformigt brændsel og en passende oxiderende strøm som f.eks. luft, oxygen, blandinger af luft og oxygen eller lignende i et passende forbrændingskammer. Blandt de brændselsarter, der er egnet til omsætning med den oxiderende strøm i forbrændingskammeret til dannelse af den varme primære forbrændingsgas, kan nævnes vilkårlige letforbrændelige gasarter, gasformige eller flydende strømme af f.eks. hydrogen, carbonmonoxid, methan, acetylen, alkoholer og petroleum. Imidlertid foretrækkes det sædvanligvis at anvende brændselsarter, der har et højt indhold af carbonholdige komponenter og specielt af carbonhydrider. F.eks. er strømme, der er rige på methan, f.eks. naturgas og modificeret eller beriget naturgas, et glimrende brændsel, men også andre strømme, der indeholder store mængder carbonhydrider som f.eks. forskellige carbonhydridgasarter og væsker og raffinaderi-biprodukter herunder ethan, propan, butan og pentanfraktioner, brændselsolier og lignende. Som beskrevet ovenfor repræsenterer den primære forbrænding den mængde oxidant, der anvendes ved det første trin i den modulerede pro-

ces, i forhold til den mængde oxidant, der teoretisk kræves for at få fuldstændig forbrænding af det første trins carbonhydrid til dannelsen af carbondioxid og vand. På denne måde fås der en strøm af varm forbrændingsgas, der strømmer med en høj lineær hastighed. Det har yderligere vist sig, at en trykforskel mellem forbrændingskammeret og reaktionskammeret på mindst 6,9 kPa og fortrinsvis på ca. 10,3 kPa til 60 kPa er ønskeligt. Under disse betingelser frembringes der en strøm af gasformige forbrændingsprodukter, der er i besiddelse af tilstrækkelig energi til at omdanne et væskeformigt carbonhydridråmateriale, der giver kønrøg, til de ønskede kønrøgforbindelser. Den resulterende forbrændingsgasstrøm, der kommer fra den primære forbrændingszone, når en temperatur på mindst ca. 1588,71 °K, idet de foretrukne temperaturer er mindst over ca. 1922,04 °K. Den varme forbrændingsgas føres med strømmen med en lineær hastighed, der accelereres ved indførsel af forbrændingsgasserne i et lukket overgangsstadium med en mindre diameter, der eventuelt kan være tilspidset eller begrænset ved hjælp af anordninger som f.eks. ved hjælp af et almindeligt venturirør. Det er på dette punkt, der betegnes som det andet trin, at råmaterialet sprøjtes ind i strømmen af varme forbrændingsgasser.

I det andet trin, hvor forbrændingsgassen bevæger sig med høj hastighed og der findes en gaskinetisk-trykdifferens på over mindst 6,9 kPa, at der indsprøjtes et passende flydende carbonhydrid-råmateriale, der kan give kønrøg, i forbrændingsgassen under tilstrækkelig tryk til at opnå den ønskede gennemtrængning, hvilket sikrer en høj blandingsgrad og omrøring af de varme gasarter og det glydende carbonhydrid-råmateriale. Som et resultat af dette miljø dekomponerer det flydende carbonhydrid-råmateriale hurtigt og omdannes til kønrøg med stort udbytte. Velegnede til anvendelse heri

som carbonhydrid-råmaterialer, der er let fordampelige under disse reaktionsbetingelser, er umættede carbonhydrider som f.eks. acetylen; olefiner som f.eks. ethylen, propylen og butylen; aromater som f.eks. benzen, toluen og xylene; visse mættede carbonhydrider; og let flygtige carbonhydrider som f.eks. petroleumsarter, naphthalener, terpener, ethylentjære, aromatiske cycliske materialer og lignende. Det flydende råmateriale sprøjtes i det væsentlige på tværs af den varme forbrændingsstrøm fra den ydre eller indre periferi eller fra begge i form af en hel række små sammenhængende stråler, der trænger godt ind i de indre dele eller kernen af forbrændingsgassernes strøm, men ikke så dybt, at de modstående stråler støder sammen. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan carbonhydrid-råmaterialet let indføres som en sammenhængende væskestrøm, idet det flydende råmateriale tvinges gennem en hel række åbninger, der har en diameter fra 0,25 mm til 3,81 mm og fortrinsvis fra 0,51 mm til 1,52 mm under et tilstrækkeligt indsprøjtningstryk til at nå den ønskede gennemtrængning.

Det tredje trin ved den omhandlede tretrinshremgangsmåde foregår i en reaktionszone, der vil muliggøre en tilstrækkelig opholdstid, således at den kønrøgssdannende omsætning kan finde sted, hvorefter reaktionen afsluttes ved bratkøling. Opholdstiden afhænger i hvert tilfælde af de særlige fremstillingsbetingelser og af den særligt ønskede kønrøg. Efter at den kønrøgssdannende reaktion er forløbet i et vist tidsrum, afsluttes reaktionen ved at påsprøjte en bratkølingsvæske som f.eks. vand under anvendelse af i det mindste et sæt sprøjtehoveder. De varme affaldsgasarter, der indeholder kønrøgsforbindelserne i suspension, ledes herefter med strømmen, hvor afkøling, adskillelse og opsamling af kønrøg udføres på sædvanlig måde. F.eks. kan adskil-

lelsen af kønrøgen fra gasstrømmen let udføres på sædvanlig måde ved hjælp af anordninger som f.eks. en udfældningsanordning, cyklonseparator, posefilter eller kombinationer heraf.

- 5 Som anført fører tretrinsfremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af kønrøg med stort overfladeareal, i stort udbytte, med stor fremstillingshastighed, men uden reduktion af produktets modulus.

- 10 Det skal atter påpeges, at det ikke blot er den her omhandlede tilsætning af materialet, der bevirker de opnåede resultater, men snarere det sted i processtrømmen, hvor materialet indføres. Som nævnt skal det tilsatte materiale indføres i processtrømmen på et punkt, der ikke er længere nede af strømmen end det punkt,
- 15 hvor råmaterialet indføres i forbrændingsgasstrømmen. Det foretrækkes at indføre tilsætningsmaterialet gennem de samme åbninger, der findes for at indføre kaliumkilden, et velkendt kontrolmiddel ved kønrøgsfremstilling, eller til indførsel af råmaterialet. Dersom
- 20 det tilsatte materiale derimod indføres i den tredje zone eller reaktionskammeret i stedet for i den primære forbrændingsstrøm, opnår man ikke den ønskede forbedring med hensyn til overfladearealet eller produktionshastighed. I nedenstående eksempler er den forøgede
- 25 produktion udtrykt i form af hastigheden af tilført råmateriale ved en given proces til fremstilling af en given kvalitet kønrøg.

- Følgende afprøvningsmetoder er anvendt til at bedømme de analytiske og fysiske egenskaber ved det omhandlede
- 30 kønrøg.

Iodoverfladeareal

Iodoverfladearealet af kønrøg bestemmes ved følgende fremgangsmåde og angives i enheder i m^2/g . En kønrøg-prøve anbringes i en størrelse 0 porcelænssmeltedigel

5 udstyret med et løst tilpasset lukke for at muliggøre, at gasarter kan undslippe, og der afdampes eller udglødes ved en temperatur på $1199,82^\circ\text{K}$ i 7 min. Smeltediglen og indholdet afkøles herefter i en ekssikkator, hvorefter det øverste lag af den udglødede kønrøg til

10 en dybde af ca. 6,35 mm fjernes og bortkastes. Fra kønrøgen, der bliver tilbage i smeltediglen, udtages og vejes en passende prøve med en nøjagtighed på 0,1 mm, hvorefter den overføres til en $118,29\text{ cm}^3$ olieprøveflaske. Det har vist sig, at for kønrøg, der menes at

15 have overfladearealer inden for området 300 til $750\text{ m}^2/\text{g}$ er en passende prøvestørrelse 0,1 g, medens det for kønrøg, der har overfladearealer over $750\text{ m}^2/\text{g}$ er passende at udtage prøver på 0,05 g. Til flasken, der indeholder kønrøgsprøven, sættes der 40 ml 0,0473 N

20 iodopløsning. Kolben tildækkes, og herefter rystes indholdet 10 min. med en hastighed på 120 til 260 frem- og tilbagerystninger pr. min. Den fremstillede opløsning centrifugeres straks med en hastighed på 1200 til 2000 omdr./min., indtil opløsningen bliver klar, og

25 dette varer sædvanligvis 1 til 3 min. Straks efter centrifugeringen titreres en 25 ml prøve af iodopløsningen, hvortil er sat nogle få dråber 1 % stivelsesopløsninger som endepunkts-indikator, med 0,0394 N natriumthiosulfatopløsning, indtil 1 dråbe natriumthiosulfatopløsning bevirker at den blå farve forsvinder. Som

30 kontrol rystes 40 ml af 0,0473 N iodopløsning, centrifugeres og titreres på samme måde som beskrevet ovenfor for den kønrøgholdige opløsning. Overfladearealet udtrykt i m^2/g beregnes efter følgende formel:

$$S.A. = \frac{10 (B-T) - 4,57}{1,3375}$$

B er titrering af kontrollen og T er titrering af prøven.

Dibutyl Phthalat (DBP) absorptionstal

DBP absorptionstallet for en kønrøg bestemmes som beskrevet i ASTM forsøgsmetode D 2414-76.

5 Blækstyrke

Blækstyrken af en kønrøgsprøve bestemmes i forhold til en industriel trykreference-kønrøg således som beskrevet i ASTM D 3265-76a.

pH-værdien af kønrøg

- 10 I en passende Erlenmeyer-kolbe anbringes en 5 g's prøve af kønrøgen og 50 ml destilleret vand. Den kønrøgholdige vandblanding bringes til kogning under anvendelse af en elektrisk plade, og den holdes på langsom kogning i 10 min., men ikke således at man får inddampning til
- 15 tørhed. Den fremstillede blanding afkøles til stuetemperatur, og pH-værdien heraf bestemmes derefter under anvendelse af et pH-meter udstyret med glas- og kalomel-elektroder, der har en nøjagtighed på $\pm 0,05$ pH-enheder. Inden bestemmelsen af kønrøgens pH-værdi, kalibreres
- 20 pH-meteret over for to pufferopløsninger, hvoraf den ene har en pH-værdi på 4,0, og den anden har en pH-værdi på 7,0.

Iodabsorptionstallet

Dette bestemmes således som beskrevet i ASTM D 1510-70.

Opfindelsen beskrives nærmere nedenfor med henvisning til eksemplerne. Der findes naturligvis mange andre former for den foreliggende opfindelse, der vil være klar for fagmanden, når først opfindelsen er fuldstændig beskrevet, og derfor er de følgende eksempler kun givet som en illustration for denne, og ikke som begrænsende for opfindelsens rammer.

Eksemplerne 1-13

I følgende serie forsøg angivet som eksempler 1-13 har man anvendt et passende reaktionsudstyr, der er udstyret med anordninger til at tilføre forbrændingsgasproducerende reaktanter, dvs. et brændstof og en oxidant, enten som adskilte strømme eller som gasreaktionsprodukter til den primære forbrændingszone samt anordninger for tilførsel af både det kønrøggivende carbonhydrid-råmateriale og forbrændingsgasser, der skal indføres med strømmen i apparaturet, og midler til at indføre til sætningsmaterialet i forbrændingsgasserne.

Apparaturet kan være opbygget af hvilket som helst passende materiale, f.eks. metal og enten være udstyret med ildfast isolation eller omgivet af køleanordninger som f.eks. en cirkulerende væske, der fortrinsvis er vand. Herudover er reaktionsapparaturet udstyret med temperatur- og tryksskrivende anordninger, midler til at bratkøle den kønrøgdannende reaktion som f.eks. sprøjtehoveder, midler til at afkøle kønrøgsproduktet og midler til at adskille og udvinde kønrøgen fra andre uønskede biprodukter.

Det første trin gennemføres således, at der fås en i det væsentlige fuldstændig forbrænding inden indførslen af råmaterialet. Som en passende forbrænder findes der en lukket reaktionsbeholder, der har en diameter

på 508 mm og en længde på 1080 mm, der gradvis er reduceret på konisk måde over de efterfølgende 260 mm til en diameter på 406 mm. I forbindelse med den første zone eller forbrændingssektionen findes en anden zone, 5 der omtales som overgangszonen, der har en diameter på 135 mm og en længde på 279 mm. Det er i denne zone, at det væskeformige råmateriale indsprøjtes som en sammenhængende strøm gennem så mange åbninger, som der ønskes. Råmaterialet indsprøjtes under sådanne betingelser, at der sikres den korrekte gennemtrængningsgrad ind i forbrændingsgasstrømmen, hvorved der undgås 10 problemer med koksdannelse i reaktoren. Herefter trænger den fremkomne varme strøm ind i en tredje zone, der omtales som reaktionszonen, hvor kønrøgen dannes. Denne 15 zone strækker sig til det punkt, hvor selve reaktionen bratkøles. I det foreliggende tilfælde har reaktionszonen en diameter på 152 mm og en længde på 1219 mm. Ved den foreliggende række forsøg, hvor tilsætningsmaterialet indføres i den første forbrændingsgasstrøm, foretages indføringen ved hjælp af en rørformet sonde med 20 en udgangsåbning, der enten er anbragt 1219 mm før det punkt, hvor råmaterialet indføres, eller ved det punkt, hvor råmaterialet indføres. Til sammenligning udførtes forsøg, hvor tilsætningsmaterialet blev indført i reaktorsektionen under anvendelse af en rørformet sonde 25 med en udgangsåbning anbragt 229 mm efter råmaterialets indsprøjtningspunkt.

Naturgassen anvendt ved denne række forsøg havde følgende sammensætning udtrykt som rumfangs-%: N_2 - 1,90; 30 C_1 - 94,51; CO_2 - 0,53; C_2 - 2,52; C_3 - 0,38; iso- C_4 - 0,07; og n- C_4 - 0,008. Herudover er det nødvendigt at anvende 9,56 standard m^3 luft for at få fuldstændig forbrænding af 1 standard m^3 naturgas. Det anvendte råmateriale i alle forsøg bortset fra 10 og 13 er "Exxon 35 R", der er et brændstof, der indeholder 7,96 vægt-%

- hydrogen, 88,9 vægt-% carbon, 2,7 vægt-% svovl, 0,12 vægt-% nitrogen; og som har en API-massefylde ved 288,71 °K på - 0,9; en specifik massefylde (ASTM D 287) ved 288,71 K° på 1,08; en SSU-viskositet (ASTM D 88) ved 327,59 °K på 597; en SSU-viskositet ved 372,04 K° på 69,8; en BMCI på 125; og et asfalten-indhold på 3,5 %. Til forsøgene nr. 10 og 13 er råmaterialet "EXXON" olie R, der er et brændstof, der har et hydrogenindhold på 8,13 vægt-%, et carbonindhold på 88,8 vægt-%, et svovlindhold på 2,6 vægt-%; en API-massefylde ved 288,71 °K på - 0,2; en specifik massefylde ved 288,71 °K på 1,078; en SSU-viskositet ved 327,59 °K på 561; en SSU-viskositet ved 372,04 °K på 67,9; en BMCI på 123 og et asfalten-indhold på 2,9 %.
- Yderligere detaljer angående fremgangsmåden ifølge opfindelsen og de forbindelser, der fremkommer ved den omhandlede fremgangsmåde ved eksemplerne 1-13 ses i følgende tabel I og II. I alle eksemplerne 1-13 indsprøjtes råmaterialet gennem seks oliedyser, der hver har en størrelse på 0,4064 mm.

TABEL I

Eks.nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Hastighed af råmateriale ml/s	57,7	69,6	60,7	57,7	57,8	71,4	58,0	57,5	71,9	57,2	57,9	64,5	75,1
Tryk af råmateriale KPa	3723	5378	3999	3723	3585	5585	3585	3723	5792	3723	3758	4551	6240
Forvarmning af råmateriale °K	444	439	451	447	447	439	439	447	433	450	447	447	450
Forbrændingsluft standard Nm ³ /s	0,624	0,624	0,621	0,624	0,621	0,621	0,624	0,624	0,624	0,622	0,630	0,630	0,622
Naturgas standard m ³ /s	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0712	0,0722	0,0722	0,0712
Calciumacetat g/mol/l olie	-	0,0062	0,0071	0,0075	0,0075	0,0060	-	0,0075	0,0060	0,0150	0,0037	0,0034	0,0082
Punkt for tilsætning af additiv i forhold til punkt for indsprøjtning af råmateriale, m	-	1,2192	0,2286	1,2192	0,2286	1,2192	-	V	V	1,2192	V	V	1,2192

V: ved olieindsprøjtningen

N: nedenstrøms i reaktoren

O: opstrøms i forbrænderen

FORTSÆTTES...

TABEL I (fortsat)

Eks.nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Bratkøling i forhold til ind- sprøjtning af råmate- riale, m	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37	1,37
Bratkølings- temp. °K	811	811	811	811	811	811	811	811	811	1083	1033	1033	1066
% primær forbrænding	119,2	119,2	119,4	119,9	119,4	119,4	118,3	118,3	118,3	120,8	117,1	117,1	120,8
% total forbrænding	60,2	54,6	58,7	60,6	60,3	54	59m7	60	53,4	61,6	59,7	56,6	61
Overskud af oxygen Nm ³ /sek	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393	0,0393
Rumfangs-% oxygen i forbræn- dingsluft	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7	25,7
Forvarmet luft °K	661	661	668	661	664	664	655	655	655	666	664	664	666

Tabel II

Kønrøg fra for- søg nr.	Iodoverflade- areal, porøst, m ² /g	Trykfarve, % porøst	DBR, porøst ml/100 g
1	456	- -	- -
2	495	- -	- -
3	474	- -	- -
4	555	142	154
5	468	142	150
6	435	146	149
7	444	134	140
8	564	140	152
9	434	146	148
10	588	- -	- -
11	516	- -	156
12	450	- -	149
13	477	- -	- -

Sammenligninger er draget mellem de forsøg, der udføres så nær ved hinanden som muligt. F.eks. når man sammenligner forsøg nr. 1 med henholdsvis forsøgene 4 og 6 vil det bemærkes, at indførsel af calciumacetat i forbrænderen enten muliggør at kønrøgens overfladeareal forøges signifikant eller at produktionshastigheden for en given kønrøg forøges, hvilket kan måles ved en forøgelse af den hastighed med hvilket råmaterialet kan indføres i processen.

- 10 En sammenligning mellem forsøgene 7, 8 og 9 viser samme virkning af calciumacetat-tilsætning, idet tilsætningsmidlet indsprøjtes på det punkt, hvor råmaterialet kommer ind. En sammenligning af forsøgene 7 og 8 viser den signifikante forøgelse i overfladearealet, der er
- 15 opnået ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Når man sammenligner resultaterne fra forsøg 9 med re-

sultaterne fra forsøg 7 ses en forøget produktionshastighed opnået ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Forsøgene nr. 4 og 5 er sammenlignet for at vise de virkninger, der fås, når man tilsætter lige mængder calciumacetat i forbrænderen eller i reaktoren. En gennemgang af resultaterne afslører let den tydelige forskel i overfladearealer. Yderligere resulterer forsøg nr. 5 med calciumacetatet sat til reaktoren i det væsentlige i en proces, der er lig med kontrolforsøg nr. 1, hvor der intet calciumacetat er tilsat, både med hensyn til overfladeareal og med hensyn til gennemløb. Dette ses også, når man sammenligner forsøg nr. 2 og 3, hvor en i det væsentlige lignende calciumacetat er tilsat forbrænderen, forårsager en forøget produktionshastighed i forhold til tilsætning til reaktoren.

For at bestemme de virkninger, der fås ved varierende mængder tilsat calciumacetat, kan en sammenligning foretages mellem forsøg nr. 1, 11, 8, 4 og 10. Resultatet af en sådan sammenligning er, at overfladearealet af en kønrøg kan forøges yderligere, dersom der tilsættes store mængder calciumacetat. Imidlertid bør der ved forbedringer i effektiviteten tages hensyn til omkostningerne i hver enkelt situation. Det ses også ved sammenligning af resultaterne fra forsøg nr. 1, 12, 6, 9 og 13, at stigende mængde tilsat calciumacetat vil forøge produktionshastigheden af en given art kønrøg. Imidlertid bør igen her omkostningerne ved den anvendte mængde calciumacetat i hvert tilfælde afvejes i forhold til forbedringer i effektiviteten.

Eksemplerne 14 og 15

Følgende to eksempler 14 og 15 er medtaget for at vise, at lignende virkninger opnås ved fremstilling af køn-

røg, der har lavere overflade end den, der er angivet i eksemplerne 1-13. I de to forsøg nr. 14 og 15 er reaktionsapparatet det samme som det i eksemplerne 1-13 anvendte, bortset fra at overgangszonen har en diameter på 160 mm og en længde på 221 mm og en anden reaktionszone. Den anvendte reaktionszone her består af en sektion, der har en diameter på 229 mm og en længde på 343 mm efterfulgt af en sektion, der har en diameter på 343 mm og en længde på 2286 mm, der herefter åbner ind i en sektion, der har en diameter på 457 mm og en længde på 1181 mm og endelig en sektion, der har en diameter på 686 mm og en længde på 914 mm.

Under udførslen af forsøgene 14 og 15 anvendes et råmateriale af "Shamrock" olie, der indeholder 8,42 vægt-% hydrogen, 91,2 vægt-% carbon, har et hydrogen/carbon-forhold (H/C) på 1,10, et svovlindhold på 0,5 vægt-%, et asfaltenindhold på 4,8 vægt-%, en API-massefylde ved 288,71 °K på 1,6, og en specifik massefylde (ASTM D 287) ved 288,71 °K på 1,063, en SSU-viskositet (ASTM D 88) ved 327,59 °K på 386,7, en SSU-viskositet ved 372,04 °K på 56,5 og en BMCI på 117. Den anvendte naturgas ved forsøgene har følgende sammensætning udtrykt som rumfangs-%: N_2 - 6,35; CO_2 - 0,152; C_1 - 90,94; C_2 - 2,45; C_3 - 0,09; iso C_4 - 0,018; n - C_4 - 0,019. Yderligere skal det bemærkes, at det er nødvendigt at anvende 9,10 standard liter luft for fuldstændig at forbrænde 1 standard liter naturgas. Yderligere detaljer vil fremgå af resultaterne angivet i tabel III. Specielt skal det bemærkes, at indsprøjtningen af calciumnitrat opstrøms i forbrænderen signifikant forøger fremstillingen af en given kønrøg, hvilket er målt ved forøgede olieindsprøjtningshastigheder.

Tabel III

Forsøgs nr.	14	15
Forbrændingsluft, standard $\text{m}^3/\text{sec.}$	0,707	0,707
Calciumnitrat, g-mol/l råmateriale	-	0,0135
Naturgas $\text{m}^3/\text{sec.}$	0,0415	0,0415
Råmateriale, ml/s	117,8	168,2
Oliedyse nr/størrelse, mm	4 X 1,0414	4 X 1,3208
Olietryk KPa (gage)	1448	1034
Kalium, g/100 liter	1057	-
Bratkøling, i forhold til olie- indsprøjtning, mm	4834	4834
Forudvarmet luft, °K	644	914
% primær forbrænding	188,5	188
% totalforbrænding	40,7	30,3
Forvarmning af råmateriale, °K	505	505
Bratkølingstemperatur, °K	1005	1033
Luft/gas	17,2	17,1
Iodtal, pellets	158	160
DBP, pellets, ml/100 g	112	122
Trykfarve, pellets, %	107,8	109,6

Eksemplerne 16 - 18

Forsøgene 16, 17 og 18 viser, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen også er værdifuld til fremstilling af kønrøg med meget store overfladearealer. Her igen frembringer indsprøjtning af calciumchlorid opstrøms i apparatrets brændersektion enten kønrøg med forøget overflade eller giver forøget produktivitet ved processen.

Forsøgene nr. 16, 17 og 18 blev gennemført i et reaktionsapparat med en forbrændingssektion, som anvendt i eksempel 1 - 15. Imidlertid har overgangszonen en diameter på 135 mm og en længde på 221 mm, og reaktordelen har en diameter på 914 mm og en længde på 6706 mm, efterfulgt af en sektion, der har en diameter på 686 mm med en længde på 1524 mm og en slutsektion, der har en diameter på 457 mm og en længde på 1524 mm.

Det i denne forsøgsrække anvendte råmateriale er "Sun-ray" DX, der er brændstof, der indeholder 8,67 vægt-% hydrogen, 89,8 vægt-% carbon, har et hydrogen/carbon (H/C) forhold på 1,15, et svovlindhold på 1,4 vægt-%, et asfaltenindhold på 3,4 vægt-%, en API-massefylde ved 288,71 °K på 0,0, en specifik massefylde (ASTM D 287) ved 288,71 °K på 1,076, en SSU-viskositet (ASTM D 88) ved 327,59 °K på 611, en SSU-viskositet ved 372,04 °K på 67,9 og en BMCI på 122. Naturgassen anvendt ved forsøgene har følgende sammensætning udtrykt som rumfangsprocent: N_2 - 8,82; CO_2 - 0,04; C_1 - 87,28; C_2 - 3,57; C_3 - 0,21; iso - C_4 - 0,02; n - C_4 - 0,04; iso - C_5 - 0,01; og n - C_5 - 0,01. Yderligere resultater findes i tabel IV, af hvilken det fremgår, at tilsætning af calciumchlorid i forbrændingssektionen muliggør enten en forøgelse af overfladen af kønrøg med allerede stor overflade eller en forøget produktivitet af kønrøg med meget stor overflade.

Tabel IV

Forsøgs nr.	16	17	18
Oliedyse, nr.; størrelse mm	2 X ,5588 2 X ,5080	4 X ,5588	4 X ,5588
Råmateriale, ml/s	49,4	64,1	55,7
Råmaterialetryk, KPa (gage)	1586	2206	1469
Foropvarmning af råmateriale, °K	428	422	416
Forbrændingsluft, Nm ³ /sec.	0,551	0,551	0,551
Foropvarmning af luft, °K	675	666	672
Naturgas, m ³ pr. sec.	0,0524	0,0523	0,0528
Bratkøling i forhold til olieinjektion, mm	9863	9863	9863
Bratkølingstemperatur, °K	1022	994	1005
Calciumchlorid, g-mol/liter olie	-	0,221	0,0255
% primær forbrænding	117	117	116
% totalforbrænding	52,8	45,7	50,2
Iodoverfladeareal, m ² /g porøs	1005	1054	1210
DBP, porøs, ml/100 g	303	292	300

Eksemplerne 19 - 23

5 Næste række forsøg nr. 19 - 23 viser virkningen af anvendelsen af materialer, der indeholder barium og strontium såvel som calcium. I alle tilfælde forøges processens produktivitet hvilket ses ved forøgede råmaterialehastigheder. Tilsætningsmaterialet i alle forsøgene i denne serie indføres opstrøms i apparaturets forbrændingssektion.

10 Det i forsøgene 19 - 23 anvendte reaktionsudstyr består af en forbrændingsanordning og overgangssektioner, der er identiske med sektionerne i forsøgene 16 - 18. Reaktorsektionen har imidlertid en diameter på 229 mm og en længde på 1829 mm. Det anvendte råmateriale er "Sunray DX" der er et brændstof, der indeholder 8,67
15 vægt-% hydrogen, 89,8 vægt-% carbon, har et hydrogen/carbon (H/C) forhold på 1,15, et svovlindhold på 1,4 vægt-%, et asfaltenindhold på 3,4 vægt-%, en API-massefylde ved 288,71 °K på 0,0, en specifik massefylde ved 288,71 °K på 1,076, en SSU-viskositet ved 327,59 °K på
20 611, en SSU-viskositet ved 372,04 °K på 67,9 og en BMCI på 122. Den anvendte naturgas har følgende sammensætning udtrykt som rumfangsprocent: N_2 - 9,75; CO_2 - 0,35; C_1 - 87,40; C_2 - 2,40; C_3 - 0,08; iso - C_4 - 0,01; og n - C_4 - 0,01. Yderligere oplysninger findes i ta-
25 bel V, hvor indsætningsstoffet indsprøjtes i brændersektion i alle tilfældene.

Tabel V

Forsøgs nr.	19	20	21	22	23
Oliedyse nr.; størrelse mm	4 X 1,0922	4 X ,9906	4 X ,9906	4 X ,9906	4 X ,9906
Råmaterialehastighed, ml/sec.	122	130	127	127	128
Råmaterialetryk, KPa (gage)	1393	1758	1675	1744	1710
Foropvarmning af råmateriale, °K	522	530	528	528	528
Forbrændingsluft, m ³ pr. sec.	0,707	0,707	0,707	0,707	0,707
Foropvarmning af luft, °K	666	675	672	672	666
Naturgas, Nm ³ /sec.	,0657	,0651	,0652	,065	,0651
Bratkøling i forhold til olieinjektion, mm	1938	1938	1938	1938	1938
Bratkølingstemperatur, °K	944	955	955	955	955
Luft/gas forhold	10,8	10,9	10,9	10,9	10,9
% primær forbrænding	123,1	124,3	124,1	124,1	124,2
% total forbrænding	35,2	33,8	34,3	34,4	34,2
Calciumacetat, g-mol/liter olie	-	-	,0117	-	-

Tabel V fortsat

Forsøgs nr.	20		22	23
Calciumnitrat g-mol/liter olie	-	-	,0117	-
Bariumnitrat g-mol/liter olie	,0114	-	-	-
Strontiumnitrat g-mol/liter olie	-	-	-	,0116
Iodtal	120	118	113	115
Iodoverfladeareal, m ² /g	95	102	95	100
Blækstyrke, %	126	123	124	122
DBP, pellets, ml/100 g	125	122	124	123
DBP, porøs, ml/100 g	133	136	132	135

Af disse resultater fremgår det, at tilsætning af ikke blot calciumholdige, men også barium- og strontiumholdige materialer til forbrændingssektionen i en trinvis metode til fremstilling af kønrøg, giver de ønskede resultater.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v :

1. Tretrinsfremgangsmåde til fremstilling af ovnkørøg, ved hvilken et brændstof og en oxidant omsættes i en første zone under dannelse af en strøm af varm primær
5 forbrændingsgas, der har tilstrækkelig energi til at omdanne et kønrøg dannende flydende carbonhydridudgangs- materiale til kønrøg, hvorefter det flydende carbonhy- dridudgangsmateriale, i en anden zone, i form af et antal sammenhængende stråler, sprøjtes perifert ind
10 i strømmen af gasformige forbrændingsprodukter i det væsentlige på tværs af denne og under tilstrækkeligt tryk til at opnå den gennemtrængningsgrad, der er nødven- dig til grundig forskydning og blanding af udgangsma- terialet, hvorpå udgangsmaterialet nedbrydes og omdannes
15 til kønrøg i en tredje zone, reaktionszonen, hvorefter den carbondannende reaktion afsluttes ved bratkøling, og den fremstillede kønrøg afkøles, fraskilles og udtages, k e n d e t e g n e t ved, at man indfører en sønderde- lelig forbindelse af calcium, barium eller strontium
20 i strømmen af den primære forbrændingsgas på et sted, der set i gassens strømningsretning ikke ligger efter det sted, hvor udgangsmaterialet indsprøjtes, altså inden reaktionszonen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indførte mængde af den sønderdelelige forbin-
25 delse er fra 0,0026 til ca. 0,0264 g-mol pr. liter ud- gangsmateriale.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den sønderdelelige forbindelse indføres i for-
30 brændingsgassen, før udgangsmaterialet indsprøjtes i denne.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse indføres på det
sted, hvor udgangsmaterialet indsprøjtes.
- 5 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er calciumholdig.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er calciumacetat.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er calciumnitrat.
- 10 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er calciumchlorid.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er bariumacetat.
- 15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at den sønderdelelige forbindelse er strontiumni-
trat.