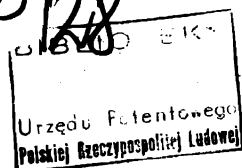


COM 3/28



POŁSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45061

Kl. 12 o, 1/01

Pechiney Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques

Paryż, Francja

**Sposób wytwarzania materiałów, zawierających zasadniczo tlenek metalu i węgiel,
stosowanych korzystnie jako wsady w procesach utleniająco-redukujących**

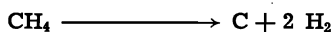
Patent trwa od dnia 19 stycznia 1960 r.

Pierwszeństwo: 23 stycznia 1959 r. (Francja).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wsadów, stosowanych w procesach utleniająco-redukujących, a szczególnie do wytwarzania materiałów umożliwiających całkowite zetknięcie pomiędzy tlenkiem i czynnikiem redukującym.

Wiadomo, że przez ogrzewanie nasyconych lub nienasyconych węglowodorów w stosunkowo wysokiej temperaturze, na ogół wyższej od kilkuset stopni wywołuje się ich rozkład.

I tak np. przez termiczne krakowanie metanu otrzymuje się bezpośrednio węgiel i wodór zgodnie z następującą endotermiczną reakcją:



Obok takich reakcji rozkładu węglowodorów, zachodzą także reakcje wtórne, które prowadzą do otrzymywania nowych węglowodorów.

Wiadomo z drugiej strony, że do wytwarzania sadzy w skali przemysłowej przez termiczne krakowanie lekkich węglowodorów, węgiel ten porywany z prądem gazowym odzyskuje się za pomocą znanego procesu takiego jak sączenie przez filtry workowe, krążenie przez cyklony itd.

Oprócz tego wiadomo, że przez działanie między produktem, którego podstawowy składnik jest o wysokim stopniu utlenienia i czynnikiem redukującym może zachodzić reakcja utleniająco-redukująca, w danych warunkach temperatury i (albo) ciśnienia prowadząc do tworzenia się nowych produktów, posiadających niższy stopień utlenienia.

Jednakże, ażeby łatwo, szybko i całkowicie mogły zachodzić takie reakcje między tlenkiem i czynnikiem redukującym, przy czym obydwie reagenty są zwykle w stanie stałym,

potrzeba uprzednio doprowadzić do możliwie całkowitego ich zetknięcia. W tym celu, stosuje się jakikolwiek ze znanych sposobów, jak np. rozgniatanie, mieszanie, zgniatanie, aglomeracja itd., sposoby te przedstawiają między innymi te niedogodności, że są tylko mniej lub więcej skuteczne w przeprowadzaniu mniej lub więcej skutecznego wprowadzania w zetknięcie tlenku i czynnika redukującego, znajdujących się w stanie stałym.

Sposób według wynalazku ma na celu osiągnięcie całkowitego zetknięcia między tlenkiem i czynnikiem redukującym, i w ten sposób otrzymywane produkty są stosowane później, w szczególności jako wsady w procesach utleniająco-redukujących i polega zasadniczo na wprowadzeniu w zetknięcie i krakowanie węglowodorów w wysokiej temperaturze w ścisłym zetknięciu z cząstkami tlenku przez co cząstki tlenku są wprost otoczone i doprowadzone całkowicie do zetknięcia z węglem.

Inne przedmioty wynalazku będą przedstawione w trakcie następującego dalej opisu:

Zgodnie ze sposobem według wynalazku traktuje się każdy utleniony naturalny lub syntetyczny, nieorganiczny lub organiczny związek o właściwościach zasadowych posiadający temperaturę topnienia, sublimacji lub rozkładu rzędu kilkuset stopni, co najmniej wyższą od 400°C , a nawet 900°C . Według najkorzystniejszej, lecz nieograniczającej postaci wynalazku, stosuje się każdy utleniony związek metalu taki jak np. tlenki żelaza, glinu, krzemu, berylu, wapnia, tytanu, cyrkonu itd.

Według szczególnej postaci wynalazku produkty otrzymuje się uprzednio w postaci cząstek, korzystnie o raczej jednakowym wymiarze, to pozwala w praktyce na bardziej regularny przebieg procesu, a szczególnie na zapobieganie niebezpieczeństwu zatykania w aparaturze, zwłaszcza jeśli proces prowadzi się techniką „stałego łoża”, co będzie później wyjaśnione. A więc traktuje się ziarna, granulki, tabletki itd., korzystnie o wymiarach rzędu poniżej 20 mm, które otrzymuje się znanymi sposobami, takimi jak rozgniatanie, mielenie, przesiewanie, aglomeracja, pastylkowanie itd. np. tlenek glinowy i postaci kulistych, wklęsłych cząstek przedmuchiwanego korundu.

Czynnikiem redukującym, stosowanym w sposobie według wynalazku, jest węgiel wyprodukowany przez krakowanie gazowych lub ciekłych węglowodorów, w normalnych warunkach temperatury i (albo) ciśnienia. Proces krakowania jest procesem zasadniczo termicz-

nym, przy tym ze względu na to, że tlenek na ogół odgrywa mniej lub więcej skutecznie rolę krakowania węglowodorów, w tym przypadku zachodzi reakcja krakowania termo-katalitycznego.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie węglowodory typu ropy naftowej: węglowodory gazowe takie jak metan, propan, butan, jego izomery, wszystkie węglowodory naturalne i (albo) np. ich mieszaniny i ciekłe węglowodory, frakcje destylacji surowej ropy naftowej np. benzyna, solvent — nafta, nafta, oleje gazowe, oleje fuslowe lub ich mieszaniny.

Jednakże zgodnie z najkorzystniejszą lecz nieograniczającą postacią wynalazku stosuje się szczególnie nasycone, alifatyczne węglowodory o mniej niż 4 atomach, węgla takie jak metan, w celu otrzymania przez krakowanie węgla, który pozostaje na produkcie utleniającym w postaci powłoki nasycającej i ściśle otaczającej cząstki traktowanego produktu oraz wodoru. Przez stosowanie takich węglowodorów, można zapobiec tworzeniu się niższych węglowodorów, których obecność w większej lub mniejszej ilości obok wodoru, stwarza trudności w przemysłowym wykorzystywaniu tego ostatniego.

Stwierdzono, że krakowanie węglowodorów z nasyceniem i jednoczesnym utworzeniem warstwy węgla, wokół cząsteczek utleniającego produktu prowadzi się sposobem według wynalazku przez bezpośrednie wprowadzenie w zetknięcie tych węglowodorów z traktowanym produktem utleniającym. Krakowanie osiąga się w temperaturze odpowiednio wysokiej w celu uzyskania odpowiedniej szybkości i wydajności. I tak w przypadku krakowania np. metanu, prowadzi się proces korzystnie w temperaturze powyżej 900°C a nawet 1100°C aż do 1400°C . Przeciwnie, jeśli stosuje się cięższe frakcje węglowodorów, takie jak nafta, frakcje oleju gazowego, temperatura krakowania może być niższa np. rzędu $500 - 600^{\circ}\text{C}$. Prędkość objętościowa węglowodorów jest dostatecznie mała, aby było możliwe utrwalanie się stałych produktów, utworzonych przez karkowanie, na cząstkach tlenku.

Sposobem według wynalazku wprowadza się zazwyczaj gazowe lub ciekłe węglowodory do urządzenia do przeprowadzenia zetknięcia się ich z traktowanym tlenkiem albo zimne, albo uprzednio ogrzewane, ewentualnie odparowane lub nawet już doprowadzone do temperatury zbliżonej lub nieco niższej od temperatury,

w której krakowanie tych węglowodorów zaczyna zachodzić.

Węglowodory wprowadza się do urządzenia reakcyjnego albo czyste albo zmieszane z innymi gazami np. gazami obojętnymi. Poza tym w tym przypadku gazy odzyskiwane na końcu procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, zawierają dużą ilość węglowodorów obok wodoru i jest również możliwe zmieszanie, częściowo lub całkowicie z węglowodorami normalnie wprowadzanymi do krakowania, po oddzieleniu lub nieoddzieleniu zawartego w nich węglowodoru.

Według szczególnej postaci wynalazku, dodaje się bądź do węglowodorów, bądź ewentualnie do gazów zawracanych do obiegu, powietrze wzbogacone lub niewzbogacone w tlen, lub sam tlen lub parę wodną w celu wywołania częściowego spalania węglowodorów. W tym przypadku, ilość wprowadzonego tlenu jest niższa od ilości wymaganej do całkowitego spalania węglowodorów i jest obliczona w ten sposób, żeby ilość kalorii dostarczona przez egzotermiczną reakcję spalania odpowiadała częściowo lub całkowicie, ilości wymaganej do reakcji krakowania węglowodorów.

Według innej postaci wykonania wynalazku gazy odzyskiwane na końcu procesu i zawierające mniej lub więcej zasadniczą ilość węglowodorów są bezpośrednio spalane, po oddzieleniu lub nieoddzieleniu wodoru znajdującego się w nich. W ten sposób wytworzone ciepło jest dostarczane pośrednio do masy traktowanego tlenku w trakcie procesu i (albo) do węglowodorów, które mają być krakowane i które wprowadza się do urządzenia reakcyjnego np. poprzez wymiennik ciepła. Ponadto stwierdzono, że sposób według wynalazku można prowadzić przez krakowanie tych węglowodorów i wprowadzenie w zetknięcie z produktami utleniającymi, znajdującymi się w postaci albo „stałego łoża” lub „ruchomego łoża” lub „ciekłego łoża”.

Według metody zwanej metodą „stałego łoża” tlenek, w postaci cząstek, korzystnie o jednolitym wymiarze np. rzędu paru milimetrów, np. mniejszym od około 20 mm, umieszcza się w komorze, której ściany są wyłożone materiałami ogniotrwałymi. Masę tlenku ogrzewa się bezpośrednio lub pośrednio do temperatury wymaganej do prowadzenia krakowania węglowodorów, sposobem według wynalazku. W przypadku krakowania metanu, temperatura masy tlenku będzie wyższa od 900° C, korzystnie rzędu 1100—1400° C. Jak już

wyżej podano ta temperatura może być znacznie obniżona jeśli węglowodory przeznaczone do krakowania są cięższe. W przypadku np. frakcji węglowodorów ropy naftowej, takich jak nafta lub oleje gazowe, temperatura krakowania może wynosić w rezultacie kilka stopni, rzędu 500—600° C w trakcie pierwszej fazy procesu prowadząc do tworzenia się lżejszych węglowodorów, które następnie zwracają do obiegu i (lub) zostają skierowane do drugiej komory reakcyjnej, takiej samej, o wyższej temperaturze.

Po ustaleniu temperatury masy tlenku traktowanego sposobem według wynalazku, wprowadza się węglowodor do komory reakcyjnej. Szybkość wprowadzania węglowodoru jest taka, żeby z jednej strony osiągnąć możliwie całkowite krakowanie węglowodoru przy zetknięciu z gorącym tlenkiem a z drugiej strony zapobiec porywaniu przez wychodzące drugim końcem komory gazy wytworzonego węgla i umożliwić nasycanie i tworzenie powłoki wokół cząstek tlenku. Jak już wyżej podano gazy te albo traktuje się w celu wykorzystania zawartego w nich wodoru albo zwraca do obiegu lub spala.

Ilość kalorii potrzebną do procesu krakowania dostarcza się przez ogrzewanie lub termiczną wymianę bezpośrednio albo pośrednio albo w sposób wyżej wspomniany.

Według techniki zwanej metodą „ruchomego łoża” tlenek w postaci cząstek dowolnego kształtu, ale na ogół o wymiarach mniejszych od 20 mm wprowadza się w sposób ciągły do komory, której ściany są wyłożone materiałami ogniotrwałymi. Wchodząc jednym końcem komory tlenek, którego temperatura jest doprowadzona, jak już wyżej podano, do wartości odpowiadającej tej, która jest potrzebna do osiągnięcia krakowania sposobem według wynalazku, posuwa się naprzód korzystnie na zasadzie siły ciężkości, przez komorę, z której jest wyciągany przez drugi koniec, po zakończonym procesie.

W trakcie przebywania w komorze tlenek wchodzi w zetknięcie z węglowodorem poddawany krakowaniu. Tlenek i węglowodor mogą posuwać się naprzód przez komorę do krakowania albo we wspólnym kierunku, albo w przeciwnym kierunku, przy czym poruszanie to jest funkcją prędkości reakcji krakowania stosowanego węglowodoru w temperaturze procesu, okresu przebywania tlenku w tej komorze i ilości węgla osadzającego się w postaci powłoki otaczającej cząstki tlenku.

W ten sam sposób w metodzie „stałego łoża” ilość kalorii wymagana do ogrzania masy produktu utleniającego lub do prowadzenia reakcji krakowania węglowodoru jest dostarczana przez procesy ogrzewania lub wymiany cieplnej, bezpośrednio lub pośrednio, tak jak to już podano wyżej.

Wreszcie według metody zwanej metodą „łoża ciekłego” lub „fluidyzacją” stosuje się tlenek w postaci jakichkolwiek cząstek, na ogół bardzo drobnych, np. o wymiarach mniejszych od 1 mm. Następnie produkt ten zawieszają się w unoszącym się do góry strumieniu węglowodoru, który krakuje się przy tym bardzo dobrym zetknięciu, umożliwiając osadzanie się wokół każdego ziarna tlenu powłoki z węgla. Produkt utleniający może być uprzednio umieszczony w postaci łoża, na jednej lub kilku powierzchniach porowatych, znajdujących się wewnątrz gorącej komory do krakowania, wyłożonej materiałami ogniotrwałymi, przez które wprowadza się węglowodor (lub węglowodory). Możliwe jest również krążenie stałe, np. na zasadzie siły ciężkości łoża z tego produktu przez jedną lub kilka porowatych powierzchni umieszczonych wewnątrz gorącej komory do krakowania, przez którą to powierzchnię (lub powierzchnie) wprowadza się węglowodor w ten sam sposób. Według specjalnej metody „ciekłego łoża” produkt wprowadza się do gorącej komory do krakowania, jednocześnie ze strumieniem węglowodorów do krakowania. W tej komorze tlenek utrzymuje się w zawiesinie we wznoszącym się strumieniu węglowodoru który krakuje się w zetknięciu z nim, przy czym umożliwiające jest osadzenie się wokół ziarna produktu utleniającego powłoki z węgla. Tlenek porywany z gazowym strumieniem wychodzącym z komory do krakowania oddziela się i zawraca do obiegu.

W przypadku, gdy gazy wychodzą z komory do krakowania według któregośkolwiek z procesów technicznych powyżej opisanych, zatrzymują w zawiesinie węgiel, oczyszcza się je następnie zgodnie z wynalazkiem przez zetknięcie z tlenkiem, nawet jeśli był on już traktowany, w ten sposób filtruje się je np. przez trwałe ruchome łoża z tego produktu.

Według szczególnej postaci wynalazku, krakuje się węglowodor przez zetknięcie z ruchomym łożem z tlenku już częściowo powleczonego mniej lub więcej znaczną warstwą węgla, w rezultacie produkt pochodzi ze strefy późniejszej od strefy filtrowania gazów wy-

chodzących z komory do krakowania. W strefie filtrowania, zimny tlenek np. w postaci łoża spadającego, przechodzi przez strumień gazów, wychodzący z komory do krakowania i zawierający zawieszinę węgla, po czym gazy te oddają część swego ciepła cząstkom tlenu i następuje osadzanie się węgla i powleknięcie cząstek tlenu cieńszą lub grubszą powłoką.

Jest możliwe także, według innej postaci sposobu według wynalazku, krążenie tlenu poddawane traktowaniu w kierunku przeciwnym, to znaczy wprowadzanie świeżego tlenu do komory do krakowania i następnie przeprowadzenie produktu już częściowo pokrytego węglem do strefy filtrowania.

Te operacje, według wynalazku prowadzi się aż do utworzenia się dokoła każdej cząstki tlenu warstwy z węgla tak, że stosunek masy tlenu do masy czynnika redukującego odpowiada stosunkowi reakcji utleniająco-redukującej dla której jest przeznaczony w szczególności materiał, wytworzony w sposób według wynalazku.

Następujący przykład nie ograniczający wynalazku ma jedynie na celu wyjaśnienie procesu, stanowiącego przedmiot wynalazku.

Przykład. Komorę, wyłożoną cegłami ogniotrwałymi o podstawie z czystego tlenu glinowego, napełnia się wklęsłymi ziarnami z czystego tlenu glinowego w postaci dmuchanego korundu o średnicy około 3—5 mm. Ten wsad ogrzewa się najpierw do temperatury 1100—1400°C przez spalanie w powietrzu gazu ziemnego, o następującym składzie:

metan	92,6%	wagowych
etan	6,5%	„
propan	0,8%	„
butan	0,2%	„

wprowadzanego przez dno komory.

Następnie wprowadza się przez wierzchołek tej komory ten sam gaz ziemny, lecz bez poprzedniego dodatku powietrza i z taką samą szybkością, żeby otrzymać przy wylocie gaz składający się prawie całkowicie z wodoru, który nie powinien porywać zawiesziny stałych cząstek.

Tak osiąga się termiczne krakowanie lub termokatalityczne krakowanie węglowodorów, z uwolnieniem wodoru i utworzeniem węgla, który nasyci każde ziarno tlenu glinowego i tworzy warstwę wokół niego.

Potrzebne kalorie do utrzymania temperatury krakowania dostarcza układ ogrzewający znajdujący się na zewnątrz komory.

Proces krakowania prowadzi się dalej aż węgiel osadzi się w ilości 40 kg na 100 kg tlenku glinowego, co odpowiada krakowaniu 53—55 kg gazu i wytworzeniu się 150 cm³ wodoru, zawierającego mniej niż 10% zanieczyszczeń, zasadniczo w postaci metanu.

Odzyskiwany produkt na końcu procesu składa się z wklęsłych kuleczek korundowych, nasyconych i otoczonych powłoką z węgla, której przeciętna grubość jest rzędu około 1 mm.

Zgodnie ze szczególną postacią wynalazku produkty otrzymane sposobem według wynalazku, aglomeruje się w obecności czynnika wiążącego o podstawie z węgla, który przez ogrzewanie do wysokiej temperatury, wyższej od 400° C np. rzędu 900—1200° C, a nawet wyższej pozostawia stałą pozostałość, składającą się zasadniczo z węgla. Ten czynnik wiążący zawiera: jeden albo kilka ciężkich węglowodorów, pochodzących z węgla lub ropy naftowej, takich jak np. smoła, pak itd. albo z mieszaniny wodnych cieczy, mniej lub bardziej lepkich, tworzących żel, z podstawą węglowodanową, taką jak skrobia, celuloza itd, i (albo) proteinami, takimi jak żelatyna, kleje itd, lub ich mieszaninami.

Ilość węgla wnoszoną przez czynnik wiążący oblicza się tak, żeby razem z węglem otrzymanym przez krakowanie węglowodorów, odpowiadała mniej więcej masie węgla redukującego, wymaganej do redukcji traktowanego produktu, w trakcie następnego procesu utleniająco-redukującego.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku są stosowane w każdym karbotermicznym lub redukcyjnym procesie, np. w ekstrakcji metali z rud, wytwarzaniu węglików metali itd. przy czym wyliczenie to nie stanowi ograniczenia wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów, zawierających zasadniczo tlenek metalu i węgla, stosowanych korzystnie jako wsady w procesach utleniająco-redukujących, znamienny tym, że wprowadza się w zetknięcie w wysokiej temperaturze cząstki tlenku metalu z węglowodorami w postaci pary które poddaje się krakowaniu, przy czym cząstki tlenku wchodzą w zetknięcie z węglem pochodzącym z krakowania, który osadza się na nich w postaci powłoki, po czym aglomeruje się je.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek metalu z grupy zawierającej glin, żelazo, beryl, wapń, tytan i cyrkon.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako tlenek metalu stosuje się tlenek glinowy w postaci wklęsłych kulistych cząstek, zawierających zasadniczo dmuchany korund.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się węglowodór w postaci gazu w warunkach normalnej temperatury i ciśnienia.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się węglowodór o mniej niż 4 atomach węgla, korzystnie składający się zasadniczo z metanu.
6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się węglowodór składający się zasadniczo z propanu, butanu lub jego izomerów.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się węglowodór ciekły w warunkach normalnej temperatury i ciśnienia.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że stosuje się węglowodór składający się zasadniczo z frakcji z destylacji ropy naftowej.
9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że stosuje się węglowodór składający się zasadniczo z frakcji zawierającej benzynę, solvent — naftę, naftę, aleje gazowe i oleje opałowe.
10. Sposób według zastrz. 1 i 7, znamienny tym, że krakowanie węglowodoru prowadzi się w temperaturach wyższych od 400°C.
11. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamienny tym, że krakowanie prowadzi się w temperaturach wyższych od 900°C, korzystnie rzędu 1100°—1400°C.
12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do węglowodoru dodaje się gaz zawierający tlen, korzystnie powietrze, przez co węglowodór ulega częściowemu spalaniu i dostarcza ciepła wymaganego do krakowania.

13. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że krakowanie prowadzi się metodą „stałego łoża”.
14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że krakowanie prowadzi się metodą „łoża ruchomego”.
15. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że krakowanie prowadzi się metodą „ciekłego łoża”.
16. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że otrzymane produkty aglomeruje się z czynnikiem wiążącym, zawierającym ciężkie węglowodory, korzystnie pak, przez

ogrzewanie do temperatury wyższej od 400°C, korzystnie rzędu 900—1200°C.

17. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że tak otrzymane produkty aglomeruje się z wiążącym czynnikiem składającym się zasadniczo z wodnej mieszaniny, tworzącej żel, zawierającej węglowodany, przez ogrzewanie do temperatury wyższej od 400°C, korzystnie rzędu 900—1200°C.

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

