



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.03.75 (P. 178799)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1980

Int. Cl.² C09C 1/50

Twórcy wynalazku: Merrill Edmund Jordan, Allan Clark Morgan

Uprawniony z patentu: Cabot Corporation, Boston (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania sadzy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sadzy tak zwaną metodą piecową, pozwalając na znaczne zwiększenie korzyści dających się uzyskać z tego rodzaju procesów, przez wykorzystanie wysokoenergetycznych reakcji spalania do wytwarzania ciepła potrzebnego do rozkładu ciekłego surowca stosowanego do wytwarzania sadzy oraz energii kinetycznej wymaganej do wydajnego i szybkiego zdyspergowania tego surowca w mieszaninie reakcyjnej.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Am. nr 2851337 znany jest sposób wytwarzania sadzy piecowej polegający na początkowym otrzymaniu płomieniowo-wydmuchowego strumienia gazu przez spalanie płynnego paliwa w gazie zawierającym tlen, przepuszczaniu tego strumienia gazu wydmuchowego przez zwężoną strefę o łagodnie zwężających się stożkowo ścianach, poprzeczne wstrzyknięcie surowca węglowodorowego do tego strumienia gazu wydmuchowego w punkcie o maksymalnym zwężeniu a znajdującym się na jego obrzeżu i przeprowadzenie uzyskanego strumienia mieszaniny reakcyjnej przez stopniowo rozszerzającą się obudowę w której powstają sadze. W sposobie tym położono przede wszystkim nacisk na zastosowanie gazowego surowca węglowodorowego.

W przypadku użycia ciekłego surowca węglowodorowego podano, że należy go wstrzykiwać do strumienia gazu wydmuchowego w postaci rozpylonej, na przykład przy użyciu podwójnego atomizera, ta-

2

kiego jak przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Am. nr 2659662. W sposobie tym nie uwzględniono jednak możliwości wykorzystania energii kinetycznej i termicznej zawartej w gazie wydmuchowym przepływającym z dużą szybkością do przeprowadzenia rozpylania ciekłego surowca w strumieniu gazu wydmuchowego.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Am. nr 3595618 przedstawiono sposób, w którym sadzę wytwarza się w piecu olejowym podobnym do opisanego powyżej z tą istotną różnicą, że przebiegająca reakcja spalania jest bardzo intensywna i że przewiduje się wykorzystanie gazów zawierających duże stężenia tlenu jako utleniacza płynnego paliwa. Zastosowanie gazów utleniających o tak dużych stężeniach tlenu powoduje, że w reakcjach spalania ciepło wydzielą się z bardzo dużą szybkością.

Strumień gazu uzyskany ze spalania wprowadza się do zwężonej strefy, do której doprowadza się surowiec węglowodorowy w celu uzyskania kompletnej mieszaniny reakcyjnej. W sposobie tym zaproponowano kilka alternatywnych metod doprowadzania surowca do strumienia gazu spalinowego. Zgodnie z jedną z nich, surowiec doprowadza się pionowo, względem kierunku strumienia gazu spalinowego, przez kapilarny otwór umieszczony na obrzeżu strefy, przez którą przepływa strumień gazu spalinowego. W tym sposobie doprowadzania surowca nie wprowadzano dalszych istotniejszych ograniczeń, z wyjątkiem ogólnego zastrzeżenia, że bez

3

względem na konkretną metodę wstrzykiwania surowca, wstrzykiwanie takie powinno wywołać efekt rozrywania surowca w wyniku dużej szybkości przepływu strumienia gazu spalinowego, przy jego przepływie przez zwężoną strefę. I tak, w kolumnie 4, w wierszach 60 do 65 tego opisu patentowego podano: „z chwilą przepuszczania gazów z dużą szybkością, zdolną do zdyspergowania surowca, nie ma potrzeby wprowadzania tego surowca przy użyciu atomizera lub dyszy rozpryskowej lecz można go po prostu doprowadzać przez otwór kapilarny i pod ciśnieniem wystarczającym jedynie do utrzymania pożądanego szybkości przepływu”.

Alternatywne i równoważne metody wstrzykiwania surowca obejmują a) osiowe wstrzykiwanie surowca do przewężenia zwężonej części strumienia gazu spalinowego i b) styczne wstrzykiwanie surowca do zwężonej strefy tak, aby początkowo uzyskać rozprowadzenie ciekłego surowca w postaci cienkiej błony na ścianach obudowy.

Znany jest również z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Am. nr 3619140 sposób wytwarzania sadzy w piecu olejowym, który ma pewne zewnętrzne podobieństwo do każdego ze sposobów opisanych we wspomnianych powyżej opisach patentowych. W sposobie tym wykorzystana jest duża energia reakcji spalania łącznie z poprzecznym wstrzykiwaniem ciekłego surowca węglowodorowego do przepływającego z dużą szybkością strumienia gazowego produktu po spalaniu, z wielu punktów znajdujących się na obrzeżu strumienia. Surowiec ten wstrzykuje się w postaci wielu niezależnych, początkowo spójnych strumieni pod takim ciśnieniem, które wystarcza aby każdy strumień surowca wpływający do strumienia gazu spalinowego miał szybkość liniową przepływu co najmniej około 30 m/sekundę. Tak więc sposób ten różni się w istotnych cechach od obu uprzednio przedstawionych rozwiązań. Inne są bowiem istotne parametry dotyczące układu geometrycznego dopływających, spójnych strumieni surowca i szybkości wlotowej każdego strumienia. Zapewnia to skuteczne rozpadanie się spójnych strumieni na drobne kropelki pod wpływem strumienia gazu spalinowego przepływającego z dużą szybkością oraz skuteczną penetrację spójnych strumieni ciekłego surowca do wnętrza strumienia gazu spalinowego. Zabezpiecza to przed przedwczesnym zetknięciem surowca z gorącymi ściankami obudowy.

W praktycznej realizacji tego sposobu okazało się jednakże, że nie jest on wolny od pewnych niedogodności i że przy wprowadzaniu ciekłego surowca do strumienia gazu spalinowego jedynie z obrzeża tego strumienia powstaje tak zwany efekt rdzenia. Efekt ten polega na tym, że przy wtryskiwaniu ciekłego surowca w postaci wielu spójnych strumieni z obrzeża strumienia gazu spalinowego mieszanina nie rozprzestrzenia się na cały przekrój poprzeczny strumienia i wewnątrz strumienia pozostaje rdzeń, który nie jest wykorzystany bezpośrednio do dyspergowania i atomizacji ciekłego surowca, a zatem energia termiczna i kinetyczna tej części strumienia jest niewykorzystana.

Sposób według wynalazku pozwala na efektywniejsze prowadzenie procesu i wykorzystanie

4

energii zasadniczo całego przekroju strumienia gazu spalinowego, zapewniając wytwarzanie sadzy o wysokiej jakości z ciekłego surowca tworzącego węgiel, ze zwiększoną wydajnością urządzeń wytwórczych o danej wielkości. Sposób pozwala również na wytwarzanie sadzy ze zwiększoną wydajnością dla danej reakcji spalania jak i na wytwarzanie nowych gatunków sadzy o pożądanymi właściwościami przy łatwej możliwości powiększenia skali do wielkości przemysłowej.

Według wynalazku sposób wytwarzania sadzy metodą piecową, w ograniczonym ścianami urządzenia strumieniu gorących gazów spalinowych, mających dostateczną prędkość liniową do rozbitcia i zdyspergowania ciekłego surowca stosowanego do wytwarzania sadzy, przez wtryskiwanie tego surowca poprzecznie do kierunku przepływu strumienia gazów spalinowych, szybkie chłodzenie mieszaniny reakcyjnej otrzymanej po utworzeniu się stałych cząstek węgla i następnie oddzielenie utworzonej sadzy, polega na tym, że ciekły surowiec do wytwarzania sadzy wprowadza się do strumienia gazów spalinowych w postaci wielu spójnych, indywidualnych strumieni surowca zarówno z zewnętrznego obrzeża strumienia gazów spalinowych jak i z co najmniej jednego miejsca wewnątrz tego strumienia, w taki sposób, aby każdy ze spójnych strumieni ciekłego surowca wnikał do strumienia gazów spalinowych na głębokość dostateczną do uniknięcia znacznego kontaktu między ścianą urządzenia a surowcem do wytwarzania sadzy, przed zmieszaniem go z gorącym strumieniem gazu spalinowego i utworzeniem w nim stałych cząstek sadzy.

Sposób według wynalazku wytwarzania sadzy składa się z kilku kolejnych faz. Odpowiednie paliwo płynne spala się w piecu w sposób ciągły w obudowanej strefie spalania, a uzyskane gazowe produkty spalania o wysokiej temperaturze w strumieniu odpływającym są w sposób ciągły odprowadzane ze strefy spalania. Odprowadzonym gazowym produktem spalania jest nadana forma pierścieniowego strumienia przepływającego z dużą szybkością obwodową o liczbie Macha co najmniej 0,35.

Do strumienia o dużej szybkości obwodowej jest pionowo i poprzecznie wstrzykiwany na jego wewnętrznym i zewnętrznym obwodzie ciekły surowiec do wytwarzania sadzy w postaci wielu niezależnych, spójnych strumieni penetrujących, z ciekłego surowca tworzącego węgiel, przy czym sumaryczna szybkość wstrzykiwania surowca jest proporcjonalna do masowej szybkości przepływu i składu tego strumienia gazu spalinowego w celu osiągnięcia w uzyskanej mieszaninie reakcyjnej warunków tworzenia węgla. Uzyskana mieszanina reakcyjna jest utrzymana w obudowanej strefie przez odpowiedni okres czasu w warunkach odpowiednich do powstawania w tej obudowie cząstek węgla. Końcowym etapem procesu jest szybkie chłodzenie zabieranej przez gazy spalinowe mieszaniny reakcyjnej zawierającej sadzę oraz jej oddzielenie.

Sposób według wynalazku prowadzony jest w urządzeniu przedstawionym na załączonych rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schematycznie w przekroju wzdłużnym urządzenie — piec olejowy do wytwarzania sadzy. Natomiast fig. 2 —

— urządzenie z fig. 1 w przekroju poprzecznym przez strefę 13 wstrzykiwania ciekłego surowca wzdłuż przekroju 1—1'. Na fig. 3 przedstawiono schematycznie w przekroju poprzecznym inną strefę wstrzykiwania ciekłego surowca. Na fig. 4 przedstawiono schematycznie w przekroju poprzecznym jeszcze inną strefę wstrzykiwania ciekłego surowca.

Na fig. 1 i 2 oznaczono punkty charakterystyczne aparatury do prowadzenia sposobu według wynalazku. Płynne paliwo doprowadzane jest przewodem 1 do komory mieszania 3, do której przewodem 5 i pierścieniem 7 dopływa gazowy utleniacz paliwa. Gazowa mieszanina spalania przepływa przez perforowany tłumik płomieni do komory spalania 11, w której następuje zapalenie i w zasadzie całkowite spalanie mieszaniny płynnego paliwa z utleniaczem.

Gazowe produkty spalania odprowadzane są z komory spalania 11 w postaci strumienia gazów. Powoduje się ich przepływ z dużą szybkością liniową, o liczbie Macha co najmniej 0,35, a korzystnie 0,4 przez pierścieniową strefę 13 wstrzykiwania surowca, przy czym zewnętrzny obwód tej strefy pierścieniowej 13 stanowi wewnętrzna ścianka przewodu 17, a zewnętrzny obwód tej strefy stanowi powierzchnia końcowa części 20 osiowo umieszczonej sondy wstrzykiwania surowca 19.

Określenie liczba Macha oznacza liczbowy iloraz uzyskany przez podzielenie rzeczywistej szybkości liniowej strumienia gazowego po spalaniu przez szybkość dźwięku w tym strumieniu. Ponadto, co jest oczywiste dla fachowców, szybkość dźwięku w danym strumieniu gazowym zależy od temperatury tego strumienia, jak również od jego składu.

Do gazowego strumienia produktów spalania przepływających z dużą szybkością w pierścieniowym przekroju poprzecznym, zarówno na jego wewnętrznym jak i zewnętrznym obrzeżu wstrzykiwany jest poprzecznie ciekły surowiec tworzący węgiel. Na zewnętrznym obrzeżu pierścieniowego strumienia, ciekły surowiec tworzący węgiel, ogrzewany zazwyczaj do temperatury poniżej której występuje istotne koksowanie, wstrzykuje się przez wiele w zasadzie poprzecznie rozmieszczonych otworów 21 o swobodnym wypływie.

Ciekły surowiec doprowadzany jest do każdego otworu 21 z przewodu zasilającego 23, w którym przepływa surowiec i z którego dogodnie przez rozdzielacz 25 jest on kierowany do każdego otworu 21.

Ciekły surowiec podobnie wstrzykiwany jest w zasadzie poprzecznie do strumienia gazu spaliniowego, przepływającego w kierunku pierścieniowym, z jego obrzeża wewnętrznego i w tym celu surowiec ten podawany jest pod ciśnieniem przez osiową sondę 19, którą można chłodzić cieczą i która jest zakończona kołpakiem 27, w którym znajduje się wiele poprzecznie umieszczonych otworów 29 o swobodnym wypływie.

Po wstrzyknięciu surowca należy zapewnić wystarczająco długi czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w warunkach sprzyjających tworzeniu cząstek węgla. Można to osiągnąć przez odprowadzenie tej mieszaniny reakcyjnej strumieniem skierowanym ze strefy wstrzykiwania 13 do odpowiedniej przestrzeni reakcyjnej 31. Jak pokazano na fig. 1,

komorę reakcyjną 33 można połączyć z dolnym końcem strefy wstrzykiwania 13 przy użyciu połączeń kołnierzowych 35 i 37 zaopatrzonych w odpowiednie pierścieniowe łączniki śrubowe.

Przestrzeń reakcyjna 31 komory 33 winna być wolna od przeszkód i zazwyczaj korzystne jest, aby była względnie stroma i miała powierzchnię przekroju poprzecznego trochę większą niż część wylotowa strefy wstrzykiwania 13. Zgodnie z takimi zasadami konstrukcji geometrycznej osiąga się szybkie zdyspergowanie wstrzykiwanego surowca w przepływającej masie gorących gazów spalinowych bez przedwczesnego zetknięcia nieprzereagowanego lub częściowo przereagowanego surowca ze ściankami obudowy urządzenia.

Długość komory reakcyjnej 33 określona jest zatem czasem przebywania niezbędnym do tworzenia węgla w procesie prowadzonym na skalę przemysłową. Chociaż dokładny czas przebywania zależy naturalnie w każdym przypadku od danych warunków reakcji i pożądanej jakości wytwarzanej sadzy, to jak wspomniano uprzednio, dla najbardziej typowych gatunków sadzy czas przebywania wynosi zazwyczaj od około 0,5 do 100 milisekund. Zgodnie z tym, w celu zapewnienia możliwości zakończenia reakcji tworzenia węgla w pożądanym momencie, a zatem kontroli czasu przebywania, stosuje się odpowiednie środki do szybkiego chłodzenia przystosowane do szybkiego zmniejszenia temperatury mieszaniny reakcyjnej.

Na fig. 1 pokazano na przykład schematycznie dyszę natryskową 41. Operacja szybkiego chłodzenia polega na doprowadzeniu płynu oziębiającego, zazwyczaj wody, którą wprowadza się jedną lub większą liczbę dysz 41, do których doprowadza się ją pod odpowiednim ciśnieniem z przewodu 43. W celu uelastycznienia regulacji czasu przebywania dla danego przerobu można stosować więcej niż jedną dyszę natryskową. Dodatkowo dysze 41 można na przykład rozmieścić w pewnych odstępach wzdłuż komory 33.

Ponieważ ostateczne zakończenie reakcji tworzenia sadzy następuje zazwyczaj w procesie szybkiego chłodzenia, mieszanina reakcyjna opuszczająca komorę reakcyjną 33 otworem wylotowym 45 zawiera na ogół gorący aerozol sadzy zdyspergowanej w ubocznych produktach gazowych. Gorący aerozol opuszczający wylot 45 poddaje się zazwyczaj typowej obróbce końcowej, tj. chłodzeniu, oddzielaniu stałych cząstek i ich zbieraniu, zgodnie z normalną praktyką piecowego wytwarzania sadzy.

Na fig. 1 i 2 przedstawiono urządzenie do prowadzenia sposobu według wynalazku przy kołowym przekroju poprzecznym strumienia gazów spalinowych. Jest sprawą oczywistą, że proces można prowadzić gdy geometria strumienia gazu spalinowego jest inna niż wynika to z przekroju kołowego i na przykład może mieć przekrój poprzeczny jajowaty, podłużny, kwadratowy lub prostokątny. Takie odpowiednie rozwiązanie wskazano schematycznie na fig. 3, na której pokazano strefę wstrzykiwania surowca 113 z zewnętrzną ścianą obwodową 114 o prostokątnym przekroju poprzecznym i ta ściana 114 łącznie z osiowo zorientowanym próbnikiem dopływu surowca 115, także o prostokątnym przekroju po-

przecznym, określa prostokątną pierścieniową strefę wstrzykiwania surowca 113.

Na fig. 4 schematycznie pokazano strefę wstrzykiwania surowca 213 składającą się z zewnętrznej cylindrycznej obudowy 214 i wielu pojedynczych, osiowo ułożonych próbników surowca 215, które są powiązane przestrzennie pomiędzy sobą i ze ścianą 214. W takiej konfiguracji, pomiędzy sąsiadującymi próbnikami 215 oraz pomiędzy najbardziej zewnętrznymi próbnikami 215 i ścianką obudowy 214 znajduje się wiele zasadniczo pierścieniowych przestrzeni 216. Wykonanie urządzenia pokazane na fig. 4 jest oczywiście bardziej złożone niż konfiguracje pokazane na fig. 1—3.

Jako płynne paliwo w procesie spalania można stosować dowolny, łatwo palny strumień gazu, pary lub cieczy zawierający takie składniki jak wodór, tlenek węgla, metan, acetylen, alkohole, nafta itp. Ogólnie biorąc, korzystne jest zazwyczaj zastosowanie paliw zawierających względnie dużo węgla, a zwłaszcza węglowodorów. Doskonałym paliwem jest na przykład strumień zawierający dużo metanu, taki jak strumień naturalnego gazu, modyfikowanego lub wzbogaconego gazu naturalnego, jak również inne strumienie zawierające różne węglowodory, takie jak gazy naftowe, ciecze i uboczne produkty rafineryjne zawierające frakcje o 2—5 atomach węgla, oleje opałowe itd.

Przez gaz utleniający należy rozumieć dowolny utleniacz w stanie pary lub gazu, który zmieszany w odpowiednich proporcjach z płynnym paliwem daje palną mieszaninę. Odpowiednimi gazami utleniającymi są: powietrze, tlen lub chlor albo mieszaniny w zasadzie nieutleniające lub gazy obojętne takie, jak azot, dwutlenek węgla, argon itd., zmieszane z jednym lub większą liczbą wymienionych powyżej gazów utleniających, w których całkowite stężenie gazu utleniającego w przeliczeniu na całą mieszaninę wynosi co najmniej 20% objętościowych.

Stosunek gazu utleniającego do płynnego paliwa powinien być na ogół ograniczony po stronie paliwa wysokokalorycznego do takich mieszanin, których temperatura spalania adiabatycznego wynosi co najmniej około 1318°C. Dla paliwa niskokalorycznego można jednakże stosować taki stosunek gazu utleniającego do płynnego paliwa aby osiągnąć temperaturę adiabatycznego spalania poniżej 1318°C, pod warunkiem że względu na daną szybkość przepływu ciekłego surowca lub stosowany skład, że wymieniony poziom temperatury będzie ostatecznie osiągnięty, gdy surowiec przereaguje z nadmiarem gazu utleniającego znajdującego się w gorącym strumieniu produktu po spalaniu.

Dlatego też wymagany poziom temperatury jest zazwyczaj osiągnięty w trakcie spalania. Jeśli jednak stosunek gazu utleniającego do płynnego paliwa w procesie spalania jest zdecydowanie po stronie paliwa niskokalorycznego, to maksimum temperatury w tym procesie wystąpi po wprowadzeniu tworzącego węgiel ciekłego surowca i częściowym przereagowaniu z resztką utleniacza występującą w gorącym strumieniu gazu spalinowego. Choć zgodnie z powyższym ilość gazu utleniającego dostarczanego do reakcji spalania może zmieniać się od około 50 do około 500% teoretycznego zapotrze-

bowania dla całkowitego spalania płynnego paliwa to najkorzystniejsze wartości stosunku gazu utleniającego do płynnego paliwa wynoszą zazwyczaj od około 70 do około 350% teoretycznego zapotrzebowania.

W celu zapewnienia skutecznego rozbitcia i zdyspergowania wielu spójnych początkowo strumieni tworzącego węgiel ciekłego surowca wstrzykiwanego do płynącego obwodowo strumienia gazu spalinowego oraz dla osiągnięcia największego możliwego przerobu ważne jest, żeby szybkość obwodowo płynącego strumienia gazu spalinowego odpowiadała liczbie Macha co najmniej 0,35 w miejscu wstrzykiwania ciekłego surowca. Wskazane jest aby szybkość strumienia gazu spalinowego odpowiadała liczbie Macha co najmniej 0,4 w miejscu wstrzykiwania surowca, a nawet więcej, tj. 0,5 do 0,8. W praktycznej realizacji wynalazku spalanie można prowadzić dowolnymi sposobami, które zapewniają, że szybkość gazów po spalaniu dostarcza niezbędnej energii kinetycznej do właściwego zdyspergowania surowca, wstrzykiwanego do tego strumienia.

Na przykład, samą reakcję spalania można często kontrolować na wlocie paliwa i/lub gazu utleniającego tak, aby uzyskiwany strumień gazu spalinowego przepływał przez pierścieniową strefę wstrzykiwania surowca 13 z minimalną szybkością o liczbie Macha 0,35. Należy jednak mieć na względzie że dany typ geometryczny urządzenia może mieć bardzo istotny wpływ na osiąganą ostatecznie szybkość strumienia gazu spalinowego przy jego przepływie w miejscu wstrzykiwania ciekłego surowca. I tak na przykład, przeprowadzając gazy spalinowe z komory ich wytwarzania 11 przez zwięzającą się stożkowo strefę wstrzykiwania surowca 13 można osiągnąć znaczne przyspieszenie przepływu tego strumienia.

W sposobie według wynalazku można poddać konwersji do sadzy w zasadzie dowolny, palny ciekły surowiec tworzący węgiel zawierający co najmniej 75%, korzystnie powyżej około 85% wagi węgla w surowcu. Zgodnie z tym, skład danego ciekłego surowca tworzącego węgiel może się zmieniać w szerokich granicach.

Na tworzące węgiel ciekłe surowce nadają się na przykład ciekłe lub dające się przeprowadzić w ciecz substancje zawierające węgiel, takie jak benzen, toluen, ksylen, mezytylen, kuman, duren, liniowe lub alicykliczne węglowodory, takie jak heksan, oktan, dodekan, cykloheksan i cyklopentan, oleje parafinowe, destylaty naftowe, woski itd. Korzystne jest zazwyczaj zastosowanie resztkowych smół aromatycznych lub etylenowych, destylatów naftowych lub zapasów przejściowych otrzymywanych w rafineryjnych operacjach frakcjonowania i/lub destylacji.

W każdym przypadku bardzo ważne jest, żeby wstrzykiwanie tego ciekłego surowca węglowego do przepływającego z dużą szybkością w kierunku obwodowym strumienia po spalaniu przeprowadzać w postaci wielu indywidualnych, względnie małych, początkowo niepodzielonych i spójnych strumieni, wprowadzać je w kierunku prostopadłym w stosunku do osi przepływu strumienia gazu spalinowego i kierować je zarówno z zewnętrznych jak i we-

wewnętrznych obrzeży płynącego pierścieniowo strumienia gazu spalinowego. Bez względu na liczbę stosowanych otworów 21 i 29 najważniejszą sprawą z punktu widzenia jakości produktu i stabilności prowadzenia procesu jest takie wprowadzanie każdego strumienia surowca do gorącego strumienia produktu po spalaniu, aby przed starannym zmierzaniem tego surowca z gorącymi gazami spalinowymi i przed powstaniem cząstek stałego węgla nie dochodziło do kontaktu strumienia surowca ze ściankami obudowy aparatu. Ważne jest zatem, aby każdy wstrzykiwany strumień surowca był początkowo spójny i przenikał do strumienia gazu spalinowego bez znaczącego rozcieńczenia do głębokości co najmniej 15% wymiaru przekroju poprzecznego obwodu strumienia gazowego licząc od punktu wprowadzenia strumienia surowca.

Zrozumiałe jest również, że spójne, przenikające strumienie ciekłego surowca wstrzykiwane w wielu punktach odpowiednio na wewnętrznym i zewnętrznym obwodzie pierścieniowo przepływającego strumienia gazu po spalaniu nie zderzały się bezpośrednio pomiędzy sobą, oraz na powierzchniach przeciwnych obwodów strefy wstrzykiwania surowca 13. Zgodnie z tym, takie przeciwne strumienie surowca nie powinny zazwyczaj przenikać dalej niż na około 50% wymiaru przekroju poprzecznego obwodu.

Zazwyczaj pożądane jest aby rzut (wskazany liniami przerywanymi na fig. 2) przez środkowe linie wewnętrznych otworów 29 i zamykającą powierzchnię zewnętrznego obwodu pierścieniowego strumienia gazu spalinowego napotykał zamykającą powierzchnię zewnętrznego obrzeża w punktach środkowych przeciwnych par przyległych otworów 21 zewnętrznych. Zgodnie z opisaną tu zasadą wstrzykiwania ciekłego surowca oraz pierścieniowym przepływem strumienia gazu spalinowego z dużą szybkością zapewnione jest bardzo skuteczne i szybkie rozdzielanie spójnych początkowo strumieni surowca na drobne kropelki oraz skuteczne i szybkie ich zdyspergowanie w strumieniu gazu spalinowego, co prowadzi do szybkiego uzyskania homogenicznej w zasadzie mieszaniny reakcyjnej. W ten sposób skutecznie wykorzystuje się energię termiczną i kinetyczną gazów spalinowych, a efektywne wykorzystanie tej energii daje korzyści związane z dużą przerobowością i wydajnością uzyskiwaną zazwyczaj w tym procesie przy zapewnieniu wysokiej jakości sadzy wytwarzanych w tym procesie.

Realizacja etapu wstrzykiwania surowca sposobem według wynalazku zależy oczywiście od takich parametrów jak: szybkości pierścieniowego strumienia gazu spalinowego przepływającego przez punkty wstrzykiwania surowca, geometrii i wymiarów obudowy urządzenia, wymiarów i liczby otworów 21 i 29 do wstrzykiwania surowca i szybkości wstrzykiwania surowca, ciśnienia przy wstrzykiwaniu surowca itp. Zgodnie z tym można określić zakres przenikania poszczególnych strumieni surowca w spójnej postaci do gorących gazów spalinowych i kontrolować go przez właściwą regulację jednej lub kilku różnych zmiennych procesu i/lub geometrii aparatu produkcyjnego. Zrozumiałe jest ponadto, że

podstawowe kryterium wstrzykiwania surowca przenikającego początkowo w spójnej postaci można określić na wstępie biorąc pod uwagę wszystkie powyższe parametry albo też można je mierzyć i regulować w trakcie procesu.

Przy wytwarzaniu sadzy określonej jakości z danego ciekłego surowca tworzącego węgiel, szybkość dostarczania surowca zależy głównie od ilości dostępnego ciepła i niezwiązanego utlenianiacza (jeśli jest obecny) w gorącym strumieniu gazu spalinowego. Przy wytwarzaniu większości gatunków sadzy pierwszoplanowe znaczenie ma takie dobranie ilości surowca w powiązaniu z ilościami płynnego paliwa i gazu utleniającego aby całkowity % spalania w procesie (przyjmując teoretycznie całkowite utlenienie wszystkich składników do dwutlenku węgla, wodoru itd) wynosił pomiędzy około 20 a około 50%. Do wytwarzania użytecznych gatunków sadzy można wykorzystać również sposób według wynalazku stosując odpowiednie reagenty przy wartościach % spalania od około 15% aż do około 65%.

Istotnymi parametrami w stopniu tworzenia węgla są rozmiar i kształt obudowanej przestrzeni reakcyjnej 31 znajdującej się pomiędzy etapem wstrzykiwania surowca do strumienia gazu spalinowego a etapem szybkiego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej. Dla danej objętościowej szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej czas przebywania w strefie reakcji tworzenia węgla określa sumaryczna objętość przestrzeni pomiędzy miejscem wstrzykiwania surowca i szybkiego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej.

Omawianym sposobem można wytwarzać wysokojakościowe sadze przy wyjątkowo krótkich czasach przebywania, na przykład całkowity czas przepływu przez aparat wynosi około 0,5 milisekundy lub nawet mniej. Przy wytwarzaniu większości gatunków sadzy optymalne są zazwyczaj czasy przebywania w zakresie od około 1 do 100 milisekund. W celu uzyskania produktów o pewnych szczególnych właściwościach można naturalnie stosować dłuższe czasy przebywania, aż do około 500 milisekund lub nawet kilku sekund.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Stosowano urządzenie typu przedstawionego na fig. 1 o następujących wymiarach podstawowych: komora spalania 11 objętość 0,110 m³, cylindryczny przewód 17 — długość 27,9 cm, średnica wewnętrzna — 26,4 cm, otwory 21 — dziewięć poprzecznie skierowanych otworów o średnicy 0,115 cm, rozmieszczonych równokątowno w jednej płaszczyźnie wokoło obwodu przewodu 17, otwory te umieszczone są około 13,95 cm powyżej końcowego punktu 28 przewodu 17, komora reakcyjna 33 — izolowany cieplnie i wyłożony materiałem ogniotrwałym cylindryczny tunel o długości 5,49 m i średnicy wewnętrznej 45 cm, elementy do szybkiego chłodzenia składały się z wielu dysz 41 do natryskiwania wodą, rozmieszczonych w komorze 33 na wysokości 91,5 cm, poniżej punktu 28 przewodu 17.

Próba kontrolną określoną jako szarżę A przeprowadzano bez osiowego próbnika 19. Jako płynne paliwo w reakcji spalania stosowano gaz naturalny

11

zawierający 95,44% metanu i posiadający wartość opałową 8325 kcal/Nm³. Jako gazowy utleniacz stosowano powietrze a jako ciekły surowiec do wytwarzania sadzy stosowano frakcję krakingową Enjay A.C. Skład tego ciekłego surowca był następujący:

węgiel (%)	89,4	89,5
wodór (%)	8,19	8,08
stosunek H/C	1,08	
siarka (%)	1,8	
asfalteny	1,5	1,4 S 0,005
ciężar właściwy (15/15°C) (ASTM D-287)	1,068	0,663
ciężar A.P.I. (15/15°C) (ASTM D-287)	+ 0,9	0,005
lepkość, SUS w temperaturze 55°C ASTM D-88	266,	264 0,181
SUS w temperaturze 100°C (ASTM D-88)	52,0	52,1
		0,849
osad (%)	0,30	
popiół (%)	0,002	
sód (części na milion)	0,94	
potas (części na milion)	0,04	
destylacja symulowana metodą chromatografii gazowo-cieczowej:		
początek wrzenia °C	345°C	
temperatura wrzenia 50%, °C	425°C	
BHCI (obliczone z ciężaru i lepkości)	120	
BHCI (obliczone z ciężaru i temperatury wrzenia 50%)	119	
Rozkład związków pierścieniowych według analizy w ultrafiolecie		
związki 2-pierścieniowe (%)	7,4	
związki 3-pierścieniowe (%)	24,0	
pireny (%)	16,7	
inne związki 4-pierścieniowe (%)	25,9	
związki 5-pierścieniowe (%)	0,0	

W opisanym powyżej urządzeniu z zastosowaniem powyższego surowca przeprowadzono szarżę A. W tym celu do komory spalania 11, w której spalano mieszaninę surową doprowadzano gaz naturalny jako paliwo płynne z szybkością 1000 Nm³/godzinę i powietrze jako utleniacz z szybkością 11500 Nm³/godzinę.

Przed wprowadzeniem do komory spalania 11 powietrze ogrzewano najpierw do temperatury około 370°C. Gazy spalinowe przeprowadzano przewodem 17 i w płaszczyźnie otworów 21 nadawano im szybkość przepływu o liczbie Macha około 0,53. Ciekły surowiec ogrzewany był najpierw do temperatury około 259°C i wstrzykiwany przez otwory 21 z ogólną szybkością około 15 m³/godzinę i pod ciśnieniem około 2,17 kg/cm². Uzyskaną mieszaninę reakcyjną przesyłano następnie do komory reakcyjnej 33.

Mieszaninę szybko chłodzono wodą natryskiwaną z dysz 41 do temperatury około 743°C i poddawano

12

dalszej obróbce wykończającej, tj. dalszemu schłodzeniu metodą przepionowej wymiany ciepła, oddzielania i zbierania sadzy w filtrze workowym. Przez szczelinę (nie pokazaną) znajdującą się z tyłu komory spalania 11 obserwowano wstrzykiwane strumienie surowca wchodzące otworami 21. Można było stwierdzić, że każdy strumień dostawał się do rdzenia strumienia gazu spalinowego w postaci oddzielnego, swobodnego, spójnego strumienia i docierał do głębokości 20—25% średnicy cylindrycznego przewodu 17. W podanych warunkach sadzę odbierano w ilości około 908 kg/godzinę, a całkowity % spalania w procesie wynosił około 41,3%. Sadzę poddano analizom, które szczegółowo przedstawiono poniżej.

Zdolność podbarwiania. Zdolność podbarwiania reprezentuje względną siłę pokrywania zgrudkowanej sadzy po zmieszaniu ze standardowym tlenkiem cynku (Florence Green Seal nr 8) w stosunku wagowym 1—37,5, zryspergowaną w plastifikatorze typu epoksydowanego oleju sojowego (Paraplex 0-62 firmy Rohmand Haas Co.). Wielkość tę porównuje się w takich samych warunkach dla serii standardowych wzorców sadzy. W celu przeprowadzenia tego testu sadzę, tlenek cynku i plastifikator rozciera się w takich proporcjach aby uzyskać stosunek sadzy do tlenku cynku 1—37,5.

Następnie przy użyciu aparatu Welch Densichron mierzy się współczynnik odbicia dla błony odlanej na szklanej płytce i wyniki pomiarów porównuje się ze wzorcami sadzy o znanej zdolności podbarwiania. Zdolność podbarwiania wzorców sadzy określa się przyjmując arbitralnie wartość 100% dla zdolności podbarwiania wzorca sadzy SRF. W tym przypadku, dla wygody jako standardową sadzę SRF o wartości równej 100% zdolności podbarwiania przyjęto do pomiarów sadzę Sterling S lub półwzmocnioną sadzę Sterling R, wytwarzane metodą piecową. Sadze wzorcowe, to jest Sterling R lub Sterling S mają między innymi następujące właściwości: obszar powierzchni oznaczony metodą azotową BET około 23 m²/g, wartość absorpcji ftalanu dwubutylo około 65—70 kg oleju (100 kg sadzy oraz przeciętną średnicę cząstek około 800 angstromów mierzoną mikroskopem elektronowym).

Jedyną istotną różnicą pomiędzy tymi dwoma standardowymi wzorcami zabarwienia jest występowanie sadzy Sterlin R w formie puszystej, a sadzy Sterling S w formie grudek. Zgodnie z powyższym, wybór danej sadzy SRF na wzorec standardowy zależy od postaci puszystej lub grudkowatej nieznaną sadzy, dla których mierzy się zdolność podbarwiania. Sadzę Sterlin R lub półwzmocnioną sadzę Sterling S przyjmuje się zatem jako podstawowy wzorec standardowy do określenia zdolności podbarwiania innych sadzy.

Jako wzorce do określania wartości zdolności podbarwiania w zakresie od około 30 do około 250% można również stosować inne sadze. Wartości podbarwiania dla takich wtórnych sadzy standardowych określa się względem podstawowego standardu SRF, dla którego arbitralnie przyjęto zdolność podbarwiania 100%. W ten sposób otrzymuje się serię sadzy pokrywających o szerokim zakresie wartości zdolności podbarwiania, to znaczy sadze wzor-

cowe, które możliwie w najlepszy sposób aproksymują sadzę badaną.

Przykładowo, jako pomocnicze wzorce zdolności podbarwiania stosuje się w omawianej metodzie następujące sadze firmy Cabot Corporation. Analityczne właściwości podane w poniższej tablicy określono zgodnie z opisanymi metodami testowania.

Właściwości analityczne	Sterling MT (Medium Thermal)	Sterling FT (Fine Thermal)	Vulcan 6 H	Vulcan 9
Zdolność podbarwiania % wzorca SRF	31	56	220	252
Powierzchnia określana metodą jodową, m ² /g	5,0	8,4	109,6	118,5
Absorpcja ftalanu dwubutylo, cm ² /100 g	33,6	35,9	131,4	116,9

Wartość zdolności podbarwiania sadzy uzyskanej w szarży A, określona powyższą metodą wynosi 278^{0/0}.

Absorpcja DBP. Właściwości absorpcyjne zgrudkowanej sadzy określano metodą podaną w amerykańskiej normie ASTM D-2414-65T, oznaczonej obecnie jako norma ASTM D-2412-70. Metoda ta w skrócie polega na dodawaniu ftalanu dwubutylo (DBP) do próbki zgrudkowanej sadzy do chwili aż wystąpi przejście od wolno płynącego proszku do półplastycznego aglomeratu. Wartość tę wyraża się w cm³ ftalanu dwubutylo (DBP) na 100 g sadzy. Dla sadzy uzyskanej w szarży A wartość absorpcji DBP określona po zgrudkowaniu tej sadzy wynosi 120 cm³/100 g sadzy.

Powierzchnia oznaczona metodą jodową. Zgodnie z tą metodą, próbkę sadzy umieszcza się w porcelanowym tygielku zaopatrzonym w luźną pokrywę, co umożliwia ulatnianie się gazów. W ciągu 7 minut próbkę tę ogrzewa się w temperaturze 925°C w piecu, po czym chłodzi się. Górną warstwę wyprażonej sadzy odrzuca się do głębokości 6 mm i pozostawia część sadzy waży się. Do tej próbki dodaje się 100 ml 0,01 g roztworu jodu a uzyskaną mieszaninę miesza się w ciągu 30 minut.

Próbkę o objętości 50 ml tej mieszaniny odwirowuje się aż do uzyskania klarownego roztworu, a następnie próbkę 40 ml rozciera się z 1% roztworem rozpuszczalnej skrobi jako indykatora punktu

końcowego oraz 0,01 N roztworem tiosiarcznanu sodowego dopóki występuje absorpcja wolnego jodu. % zaabsorbowanego jodu określa się przez ilościowe siarczowanie ślepej próbki. Powierzchnię oznaczoną tą metodą w m²/g określa się według wzoru

$$\frac{\% \text{ zaabsorbowanego jodu} \times 0,937 - 4,5}{\text{Masa próbki}} = \frac{\text{powierzchnia określona metodą jodową}}{\text{metodą jodową}}$$

Ta metoda oznaczania powierzchni grudek sadzy określana jest dla wygody jako metoda Cabot nr 23,1, gdyż nie jest to jeszcze oficjalna norma ASTM. Jak podano w opracowaniu firmy Cabot Corporation TG-70-1 p.t. „Industry Reference Nr 3”, opublikowanym przez Juengel'a i O'Brien'a 1 kwietnia 1970, powierzchnia oznaczona metodą jodową dla IRB Nr 3 (Industry Reference Black Nr 3) oznaczona metodą Cabot 23,1 wynosi 66,5 m²/g. Powierzchnia sadzy uzyskanej z szarży A, określona powyższą metodą wynosi 105 m²/g.

Współczynnik zabarwienia. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3725103 ujawnia rodzinę wartościowych gatunków sadzy. Jedną z cech charakteryzujących te sadze jest wartość równania (współczynnik zabarwienia), w którym zdolność podbarwiania + 0,6(D_a) określa wartość tego współczynnika, przy czym dla tych sadzy współczynnik ten wynosi co najmniej 317. Jak dalej podano w cytowanym opisie patentowym, D_a, którą oznacza się pozorną średnicą sadzy w milimikronach można obliczyć z następującego równania:

$$D_a = \frac{2270 + 63,5 (\text{absorpcja DBP})}{\text{powierzchnia oznaczona metodą jodową}}$$

W powyższych równaniach zdolność podbarwiania wyraża się jako % SRF, absorpcję DBP w cm³/100 g sadzy i powierzchnię oznaczoną metodą jodową w m²/g. Znając zatem zdolność podbarwiania, absorpcję DBP i powierzchnię z oznaczenia metodą jodową dla sadzy otrzymanej w szarży A określono współczynnik zabarwienia przez podstawienie tych znanych wartości do równania:

$$\text{współczynnik zabarwienia} = \frac{\text{zdolność podbarwiania} + 0,6}{\frac{2270 + 63,5 (\text{DBP})}{\text{powierzchnia oznaczona metodą jodową}}}$$

Zgodnie z tym równaniem, wartość współczynnika zabarwienia dla sadzy uzyskanej w szarży A wynosi 338.

pH. Wartość pH sadzy można określić metodą podaną w normie ASTM D-1512-60. Wartość pH dla sadzy otrzymanej w szarży A oznaczona tą metodą wynosi powyżej 4,0.

Przykład II. Przeprowadzono próbę B jako w zasadzie kontynuację szarży A z tą podstawową różnicą, że w przewodzie 17 znajdował się wspólnie osiowo umieszczony, chłodzony wodą próbnik

wstrzykiwania surowca 19. Próbnik ten miał średnicę zewnętrzną 5 cm i na końcu zaopatrzony był w nakładkę 27 składającą się z nakładki rurowej o wymiarze 0,3 cm, w której znajdowały się trzy otwory 29 o średnicy 0,1 cm zorientowane prostopadle i rozmieszczone równokątnie wokół obwodu nasadki. Otwory 29 tego osiowego próbnika 19 rozmieszczone były wzdłuż przewodu 17 w ten sposób, że w zasadzie tworzyły jedną płaszczyznę z otworami obwodowymi 21. Ponadto każdy z trzech otworów 29 w osiowym próbniku 19 był tak zorientowany aby wyrzucać strumień surowca w kierunku punktu pośredniego pomiędzy dwoma sąsiadującymi otworami obwodowymi 21. Biorąc pod uwagę zmniejszenie całkowitej powierzchni przekroju poprzecznego na skutek obecności próbnika 19 określono, że szybkość strumienia gazu spalinowego przepływającego przez otwory 21 i 29 odpowiadała liczbie Macha 0,53.

W opisanym powyżej urządzeniu przeprowadzono taką samą w zasadzie próbę jak szarża A stosując gaz naturalny i powietrze w stosunku takim samym w komorze spalania 11 oraz stosując takie same warunki szybkiego chłodzenia. Ciekły surowiec doprowadzono przez otwory 21 z szybkością 1,43 m³/godzinę i przez otwory 29 z szybkością 0,36 m³/godzinę, przy czym sumaryczna szybkość dopływu surowca wynosiła około 1,78 m³/godzinę.

Surowiec podawano pod ciśnieniem około 21,7 kg/cm². Obserwacja surowca wstrzykiwanego w tych warunkach wykazała, że strumienie surowca wypływające z wewnętrznych i zewnętrznych otworów obwodowych pierścieniowej strefy wstrzykiwania przenikały do pierścieniowego strumienia gazu spalinowego w zasadzie w postaci spójnej, do głębokości 20–25% wymiaru przekroju poprzecznego tego strumienia.

Wytworzoną sadzę zbierano z wydajnością około 9350/kg/godzinę, a całkowity % spalania w szarży B wynosił tylko około 37,5%. Analiza sadzy wykazała następujące jej właściwości: zdolność podbarwiania — 273, powierzchnia oznaczona metodą jodową — 108 m²/g, absorpcja DBP — 129 cm³/100 g, współczynnik zabarwienia — 331 i pH — powyżej 4,0. Porównanie wyników szarż A i B wykazuje korzyści uzyskane dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku, wyrażone zwiększeniem szybkości wytwarzania sadzy bez pogorszenia właściwości produktu oraz znacznie większe wydajności danego gatunku sadzy na jednostkę zużytego paliwa płynnego w komorze reakcyjnej lub na jednostkę ciekłego surowca. Ponadto, szarża B wskazuje na możliwość wykorzystania sposobu według wynalazku do wytwarzania gatunków sadzy należących do nowej i ważnej rodziny sadzy, które są szczególnie użyteczne przy wytwarzaniu wzmocnionych gum i elastomerów.

Przykład III. W przykładzie tym przeprowadzono szarżę C będącą próbą kontrolną, w której ciekły surowiec wstrzykiwano wyłącznie z zewnętrznego obwodu cylindrycznej strefy wstrzykiwania. Stosowano urządzenie podobne do opisanego w przykładzie I, chociaż w tym przypadku przewód 17 miał dziewięć otworów 21 o średnicy 0,15 cm oraz zespół dysz 41 umieszczony około

213,5 cm poniżej wylotu 28 przewodu 17. Jako ciekły surowiec stosowano olej o następującym składzie i właściwościach:

5	węgiel (%)	8,04	8,03
	węgiel (%)	90,7	91,0
	stosunek H/C	1,05	
	siarka (%)	1,3	
	asfaltany (%)	2,1	2,0
10	ciężar AP1 (15/15°C)	+ 0,9	
	ciężar właściwy (15/15°C)	1,069	
	lepkość SUS w temperaturze 55°C	150,6	151,0
	SUS w temperaturze 100°C	44,6	44,7
	osad (%)	0,035	
15	popiół (%)	0,014	
	sód (części na milion)	5,7	
	potas (części na milion)	0,54	
	Analiza związków pierścieniowych metodą chromatografii gazowo-cieczowej (% związków aromatycznych):		
20	związki 1-pierścieniowe (%)	0,9	
	związki 2-pierścieniowe (%)	6,8	
	związki 3-pierścieniowe (%)	19,3	
25	związki 4-pierścieniowe (%)	60,0	
	związki 5-pierścieniowe i wyższe (%)	13,0	
	Zawartość wody (% objętościowy)	< 0,05	
	Temperatura zapłonu (°C, C.O.C.)	165,5	
	Temperatura palenia (°C C.O.C.)	190,5	
30	Kg C/litr	0,968	

Jako płynne paliwo stosowano gaz naturalny zawierający 96,61% metanu, o wartości opałowej płynnego paliwa 8325 kcal/m³.

35 Stosując powyższy surowiec i opisanie powyżej urządzenie, do komory 11 w której spalono gaz naturalny i powietrze ogrzane wstępnie do temperatury około 375°C, doprowadzano te składniki z szybkościami odpowiednio 910 i 11900 Nm³/godzinę.

40 Określono, że szybkość uzyskanego strumienia gazu spalinowego wypływającego z otworów 21 przewodu 17 odpowiada liczbie Macha około 0,52. Ciekły surowiec, ogrzany uprzednio do temperatury około 259°C, wstrzykiwano do strumienia gazu spalinowego przez otwory 21 z szybkością około 2,44 m³/godzinę pod ciśnieniem około 20,3 kg/cm². Zgodnie ze sposobem podanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3010794, do komory spalania wtryskiwano również wodny roztwór chlorku potasowego z taką szybkością aby uzyskać około 5,4 g chlorku potasowego na 0,378 m³ ciekłego surowca. Wizualnie stwierdzono, że każdy strumień wstrzykiwanego surowca wypływający z otworów 21 był spójny do głębokości 20–25% średnicy przewodu 17.

55 Szybkie chłodzenie sadzy otrzymywanej w powyższych warunkach przeprowadzono przez natryskiwanie wodą z dysz 41 w takiej ilości aby temperaturę mieszaniny reakcyjnej obniżyć do temperatury około 748–759°C. Sadzę zbierano i stwierdzono, że wydajność jej wytwarzania wynosiła około 0,645 kg sadzy na litr surowca. Całkowity % spalania w szarży C wynosił około 31,8%. Próbkę sadzy poddano oznaczeniom analitycznym, których wyniki były następujące: zdolność podbarwiania — 246% SFR, powierzchnia oznaczona metodą jodową —

75 m²/g, absorpcja DBP — 113 cm³/100 g, współczynnik zabarwienia — 321 i pH — powyżej 4,0.

Przykład IV. W przykładzie tym przeprowadzono próbę D, podobną do szarży C z następującymi zmianami dotyczącymi urządzenia i sposobu prowadzenia procesu: urządzenie — otwory 21 o średnicy 0,13 cm, współosiowy, chłodzony wodą próbnik wstrzykiwania surowca o średnicy zewnętrznej 5 cm, dodatkowo zaopatrzony w nakładkę końcową 27, w której znajdowały się równokątownie rozmieszczone i promieniowo zorientowane otwory 29, każdy o średnicy 0,11 cm, przy czym otwory 29 znajdowały się w tej samej w zasadzie płaszczyźnie co otwory 21, zespół dysz do szybkiego chłodzenia mieszaniny około 274 cm poniżej wylotu 28 przewodu 17.

Sposób prowadzenia procesu: ciekły surowiec wstrzykiwano otworami 21 z szybkością około 2,05 m³/godzinę pod ciśnieniem około 19,6³ kg/cm². Ciekły surowiec dodatkowo wstrzykiwano otworami 29 z szybkością około 0,513 m³/godzinę pod ciśnieniem około 13,2 kg/cm². Powietrze doprowadzono do komory spalania 11 po uprzednim ogrzaniu do temperatury około 360°C. Wodny roztwór chlorku potasowego wstrzykiwano do komory spalania 11 w takiej ilości aby uzyskać stężenie około 7,8 g KCl na 0,378 m³ ciekłego surowca.

Stosunek gazu naturalnego do powietrza w komorze spalania 11 nie różnił się istotnie w stosunku do szarży C. Szybkość strumienia gazu spalinowego odpowiadała liczbie Macha około 0,52. Obserwacja strefy wstrzykiwania surowca 13 wykazała, że strumienie surowca wypływające otworami 21 lub 29 były w zasadzie geometrycznie spójne przy przenikaniu do głębokości około 20—25% przekroju poprzecznego pierścieniowego strumienia gazu spalinowego. W tych warunkach sadzę wytwarzano z wydajnością około 0,652 kg/litr ciekłego surowca, a całkowity % spalania w szarży D wynosił tylko około 30,8%.

Właściwości analityczne sadzy otrzymanej w szarży D były następujące: zdolność podbarwienia — 246% SFR, powierzchnia oznaczana metodą jodową — 70 m²/g, absorpcja DBP — 112 cm³/100 g i pH powyżej 4,0.

Przykład V. Stosowano urządzenie typu przedstawionego na fig. 1 o następujących wymiarach podstawowych: komora spalania 11 — objętość 0,123 m³, cylindryczny przewód 17 — długość 27,5 cm, średnica wewnętrzna — 31 cm, otwory 21 — dwa naście promieniowo zorientowanych otworów o średnicy 0,17 cm rozmieszczonych równokątownie w pojedynczej płaszczyźnie wokół obwodu przewodu 17, płaszczyzna tych otworów 21 była około 13,75 cm powyżej wylotu 28 przewodu 17, komora reakcyjna 33 — izolowany cieplnie wyłożony materiałem ogniotrwałym dwustopniowy cylindryczny tunel o całkowitej długości 915 cm i wewnętrznej średnicy pierwszego stopnia o długości 610 cm łącznie z wylotem 28 przewodu 17, wynoszącej 45 cm oraz wewnętrznej średnicy drugiego stopnia o długości 305 cm, będącego przedłużeniem tego pierwszego stopnia, wynoszącej 67,5 cm. Elementy do szybkiego chłodzenia składające się z wielu dysz 41

do natryskiwania wodą umieszczone są 884 cm poniżej wylotu 28 przewodu 17.

Jako płynne paliwo w reakcji spalania stosowano butan, a jako ciekły surowiec stosowano smołę węglowodorową będącą ubocznym produktem krawingu parowego przy wytwarzaniu olefin. W próbie kontrolnej określonej dalej jako szarża E, w komorze spalania 11 spalano butan z powietrzem doprowadzanymi z szybkością odpowiednio 325 i 17250 Nm³/godzinę, przy czym powietrze ogrzane było uprzednio do temperatury około 370°C.

Uzyskany strumień produktów spalania przepływał przewodem 17 z liniową szybkością określoną przy otworach 21 odpowiadającą liczbie Macha około 0,54. Ciekły surowiec ogrzewany był najpierw do temperatury około 148°C i wprowadzany otworami 21 pod ciśnieniem około 21,7 kg/cm² oraz wstrzykiwany do strumienia gazu po spalaniu z szybkością około 4,03 m³/godzinę.

Wodny roztwór chlorku potasowego wstrzykiwano do komory spalania 11 z taką szybkością aby uzyskać stężenie około 185 g KCl na 0,378 m³ surowca. Podczas procesu obserwowano strefę wstrzykiwania surowca 13 i stwierdzono, że strumienie surowca wypływające otworami 21 przenikały do gazu spalinowego w postaci spójnych, nierozdzielnych strumieni do głębokości 20—25% średnicy przewodu 17. W tych warunkach sadzę wytwarzano z szybkością 2475 kg/godzinę, a wydajność wynosiła około 0,634 kg sadzy na liter ciekłego surowca. Całkowity % spalania w doświadczeniu E wynosił 30,1%. Wyniki analizy sadzy były następujące: liczba jodowa (ASTM 1510) — 94, absorpcja DBP — 90 cm³/100 g, zdolność podbarwienia — 225% SRF.

Przykład VI. Szarża F była kontynuacją szarży E, przy czym wprowadzono następujące zmiany dotyczące urządzenia i sposobu prowadzenia procesu: Urządzenie — dodatkowo wyposażono je we współosiowy próbnik wstrzykiwania surowca 19 typu opisanego w przykładzie II, średnica zewnętrzna tego próbniaka wynosiła 5 cm. Zaopatrzony był on w nasadkę końcową 27, w której znajdowało się sześć promieniowo zorientowanych otworów 29 rozmieszczonych równokątownie na obwodzie nasadki o średnicy 0,13 cm, przy czym próbnik ten umieszczono na takiej głębokości aby otwory 29 znajdowały się w tej samej w zasadzie płaszczyźnie co otwory 21.

Sposób prowadzenia procesu: ciekły surowiec wstrzykiwano otworami 21 z szybkością 3,7 m³/godzinę pod ciśnieniem około 15 kg/cm². Ciekły surowiec wstrzykiwano również otworami 29 z szybkością około 0,19 m³ pod ciśnieniem około 3,7 kg/cm² i tym samym całkowita ilość wstrzykiwanego surowca wynosiła około 4,62 m³/godzinę. Jako utleniacz do komory spalania 11 wprowadzano powietrze ogrzane uprzednio do temperatury około 335°C. Roztwór chlorku potasowego doprowadzono z taką szybkością, aby uzyskać stężenie około 162 g KCl na 0,378 m³ ciekłego surowca.

Ustalono, że szybkość strumienia gazu spalinowego przepływającego przez otwory 21 i 29 odpowiadała liczbie Macha około 0,54, ze względu na zmniejszenie powierzchni przekroju poprzecznego strumienia spalinowego obecnością próbniaka 19. Obserwowano

strefę wstrzykiwania surowca 13 i stwierdzono, że każdy ze strumieni surowca wypływającego z otworów 21 i 29 przenikał nie tracąc w zasadzie swojej spójności do pierścieniowego strumienia gazu spalinowego na głębokość 20—25% pierścieniowego przekroju poprzecznego tego strumienia.

W warunkach próby F sadzę wytwarzano w ilości około 2835 kg/godzinę z wydajnością około 0,638 kg sadzy na 1 m³ ciekłego surowca. Całkowity % spalania w szarży F wynosił jedynie około 26,9%. Wyniki analizy sadzy były następujące: liczba jodowa (ASTM-1510) — 84, absorpcja DBP — 117 cm³/100 g i zdolność podbarwiania — 205% SRF.

Przykład VII. Próba G stanowiła kontynuację szarży F z następującymi różnicami:

Roztwór wodny chlorku potasowego wstrzykiwano z taką szybkością aby uzyskać stężenie około 500 g KCl/0,378 m³ ciekłego surowca a powietrze dostarczane do komory spalania 11 ogrzewano do temperatury około 315°C.

W tych warunkach sadzę wytwarzano w ilości około 2835 kg sadzy na 1 m³ ciekłego surowca. Całkowity % spalania w szarży G wynosił jedynie 27,0%. Otrzymano sadzę o następujących właściwościach: liczba jodowa — 84, absorpcja DBP — 77 cm³/100 g, zdolność podbarwiania — 229% SRF.

Powyższe przykłady i opis sposobu według wynalazku należy traktować przykładowo i można wprowadzić wiele zmian nie odchodząc od myśli przewodniej i zakresu tego wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

5 1. Sposób wytwarzania sadzy w piecu, w strumieniu gorących gazów spalinowych mających dostateczną prędkość liniową do rozbicia i zdyspergowania ciekłego surowca stosowanego do wytwarzania sadzy przez wtryskiwanie tego surowca poprzecznie do kierunku przepływu strumienia gazów spalinowych, szybkie chłodzenie mieszaniny reakcyjnej otrzymanej po utworzeniu się stałych

10 części sadzy i następne oddzielanie utworzonej sadzy, **znamienny tym**, że ciekły surowiec do wytwarzania sadzy wprowadza się do strumienia gazów spalinowych w postaci wielu spójnych indywidualnych strumieni zarówno z zewnętrznego obrzeża strumienia gazów spalinowych jak i z co najmniej

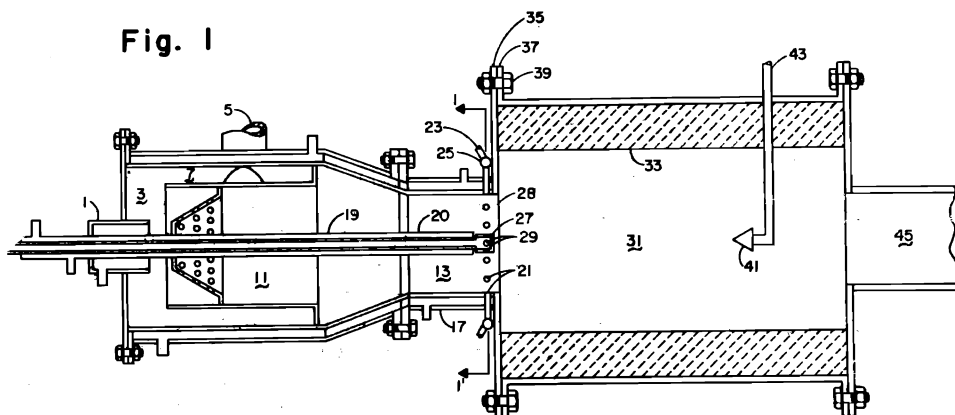
15 jednego miejsca wewnątrz tego strumienia powodując, aby każdy ze spójnych strumieni ciekłego surowca wnikał do strumienia gazów spalinowych na głębokość dostateczną do uniknięcia znacznego kontaktu między ścianą urządzenia a surowcem do wytwarzania sadzy, przed zmieszaniem go z gorącym

20 strumieniem gazu spalinowego i utworzeniem w nim stałych cząstek sadzy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy szybkości strumienia gazów spalinowych w punktach wstrzykiwania surowca

25 odpowiadającej liczbie Macha co najmniej 0,35.

Fig. 1



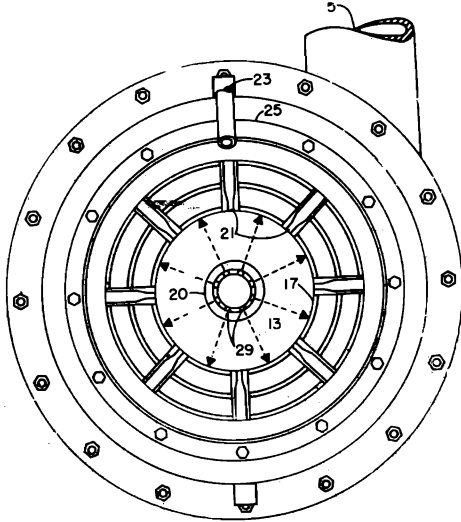


Fig. 2

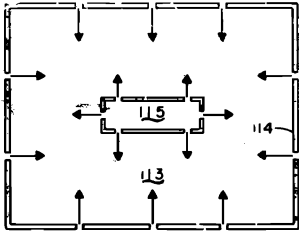


Fig. 3

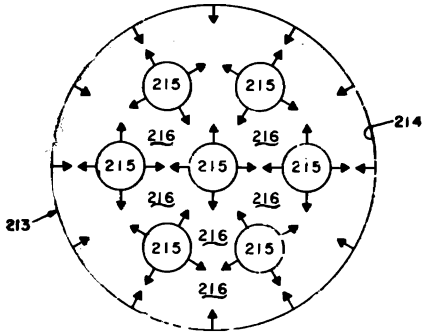


Fig. 4