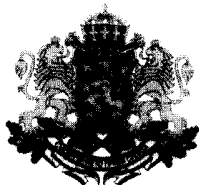


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 98848A

(51) C01B 3/24

C09C 1/48

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 98848

(22) Заявено на 13.06.1994

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 914904 (32) 12.12.1991 (33) NO

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 5 | 31.05.1995

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №
на

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

KVAERNER TECHNOLOGY AND
RESEARCH LTD. , . , SW1Y 6QY LONDON ,
ST. JAMES'S HOUSE

(72) Изобретател(и):

LYNUM , STEINAR . , OSLO (GB) ;
HAUGSTEN , KJELL . , OSLO (GB) ; HOX ,
KETIL . , TRONDHEIM (GB) ; HUGDAHL ,
JAN . , TRONDHEIM (GB) ; MYKLEBUST ,
NILS . , TRONDHEIM (GB) ;

(74) Представител по индустриална
собственост:

Красимира Дамянова Цоцова , 1113
София , ул."Ген. Щерю Атанасов" 5

(86) № на PCT заявка:

PCT/ NO92/0 / 0196 , 11.12.1992

(87) № и дата на PCT публикация:

93/120 / 30 , 24.06.1993

(54) МЕТОД ЗА РАЗЛАГАНЕ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИ

(57) Методът намира приложение за получаване на водород и сажди. При преминаване през плазмена горелка се предизвиква пиролизно разлагане на изходния продукт. Последният се транспортира през плазмена горелка и през охлаждаща тръба и се нагрява в област, близка до плазмения пламък. В областта, непосредствено под плазмения пламък, се смесват въгледородният материал и плазменият газ, като температурата се повишава до температурата на разлагане на изходния материал. В тази област се получава свободен водород и дехидриран въглероден материал под формата на капки течност. Така полученият материал преминава през един или повече последователни етапи, при което настъпва крайното и пълно разлагане на въгледородите до сажди и водород. В тази област може да бъде добавен допълнителен изходен материал, който може да предизвика рязко охлаждане и да взаимодейства с вече получените сажди. По този начин нараства размерът на частиците, плътността и количеството им без допълнително подаване на енергия, след което получените продукти се отделят и разделят и горещият газ се транспортира чрез възвратна тръба в горелката с цел по-нататъшно повишаване на добива.

BG 98848A

4 претенции, 1 фигура

Р. № 98848

МЕТОД ЗА РАЗЛАГАНЕ НА ВЪГЛЕВОДОРОДИ

Изобретението се отнася до метод за разлагане на въглеводороди, предназначен за получаване на водород и сажди, до метод, използващ пиролизен процес с горелка в реакционна камера.

Традиционните методи за получаване на сажди се състоят в изгаряне на въглеводороди при използване на въздух. Постигнатото качество зависи от подаването на въздух или кислород и използването на различни количества кислород в излишък или недостиг. В известните методи, съществена част от въглеводородите се консумира за доставяне на достатъчна енергия за разлагането като по този начин се постига относително нисък добив на сажди. Освен ниския добив, процесът на изгаряне води до замърсяване на околната среда поради отде-

лянето на въглероден двуокис и азотни окиси. Замърсяващите газове от процесите могат да бъдат използвани само като газ за горене.

За разлагането на въглеводородите се използват и други пиролизни методи, при които се използват плазмени горелки, но използването на тези методи за непрекъснато производство е невъзможно, поради отлагания върху електродите, които водят до прекъсване на процеса и скъпо струващи процедури за почистване.

Въглеродът, който се получава чрез пиролиза на въглеводороди може да бъде класифициран в два типа качество, а именно, сажди и кокс (пиролизен въглерод). Саждите са леки и меки с ниска плътност и се получават в газовата фаза, докато коксът е по-твърд, има висока плътност и се получава върху повърхността при относително ниски температури, обикновено по-ниски от 1100°C .

Задача на настоящето изобретение е да предложи подобрен метод за разлагане на въглеводороди чрез пиролиза без подаване на допълнителна енергия и без използването на материали и газове, които замърсяват продуктите от разлагането. Друга задача на изобретението е да предложи метод, който може да се осъществява непрекъснато без престои за почистване на апарата, като в същото време изходните материали могат да бъдат превърнати, колкото е възможно по-пълно, в желания продукт.

Друга задача на изобретението е да предложи метод, при който качеството на получените продукти може да бъде изцяло контролирано и проверявано.

Последна задача на изобретението е да предложи метод, чрез който същият може да бъде прилаган без замърсяване на

околната среда.

Изобретението включва също така апарат, който може да бъде използван за осъществяването на този метод.

Изброените по-горе задачи се постигат чрез метод и апарат, охарактеризирани в приложените патентни претенции.

Настоящото изобретение се отнася преди всичко до получаването на водород и сажди като качеството и степента на плътност на саждения компонент може да бъде контролирано, ако това е необходимо.

Съгласно изобретението суровите материали, а именно въглеводородите, се подават в плазмената горелка, в чиято активна зона се създават поне две реакционни зони и там процесът се разделя на отделни етапи. По този начин, методът съгласно изобретението представлява реакционен процес, разделен на отделни стадии, при които параметрите на отделните зони са тези, които определят качеството на продуктите. В първата реакционна зона на процеса се осъществява пиролизното разлагане и образуването на въглеродни частици, като при това макромолекулите на газа кондензират в капки, които се хидрират в твърдия въглерод. По този начин, тук се постига първото разлагане на изходните материали в два главни продукта, представляващи интерес, а именно водород и сажди. Броят на първичните частици въглерод и техният размер могат да се контролират чрез температурата и налягането в тази реакционна зона. Това се извършва чрез контролиране на количеството подаван въглеводород по отношение на енергията, подавана от горелката или, чрез контролиране на времето на престой на частиците в първата реакционна зона.

Качеството на въглеродния продукт, както и свойствата му се определят от по-нататъшното развитие на процеса в ре-

акционните зони. Най-фино качество де постига, когато продуктите от първата реакционна зона се подложат на закаляване в следващата реакционна зона. Смесването с допълнителни въглеродороди във вторичния захранващ поток във втората реакционна зона води до нарастване на частиците, получени в първата зона. По този начин се получава продукт с големи частици, висока плътност и малка повърхност. Количеството на добавените въглеродороди в коя да е от следващите реакционни зони определя размера на въглеродните частици. За получаването на частици с по-големи размери се изисква допълнителна енергия, която може да бъде добавена чрез подаване на C-H-O съединения в реакционните зони. Възможно е, също така, да бъде подадена допълнителна енергия чрез плазмени горелки, разположени в тези зони. Тези алтернативи и добавянето на допълнителна енергия осигуряват контрол на качеството на продукта.

Установява се, че методът съгласно изобретението води до добив на въглерод и водород от почти 100 % от въглеродорода и никой от продуктите от реакционния процес не е замърсен. Освен това е възможно контролиране на качеството на получените сажди, както по отношение на желания размер, така и на повърхност, плътност и киселинност без да се повлиява на чистотата на продуктите от разлагането като едновременно с това, методът използва много малко количество енергия в сравнение с използваните досега методи. Това се дължи на факта, че е възможно използването на екзотермичната енергия от разлагането, например за разлагането на допълнителен изходен материал.

Съгласно метода на изобретението, като изходен материал е избран метан, но е възможно, също така, използването на

други въглеродородни форми и природни газове или компоненти, като по този начин става възможно използване на метода съгласно изобретението главно за въглеродороди.

Допуска се, че реакцията за получаването на сажди се състои в това, че тези въглеродороди получени чрез пиролиза, най-напред се превръщат в ацетилен (етин) и след това ароматните ядра полимеризират и образуват макромолекули, т.е. дълги молекули с висока молекулна маса. Тези макромолекули са пренаситени, поради което кондензират в капки, които след това пиролизират твърдата въглеродна молекула. След като веднъж капката е образувана, вече не е възможно достигането на пренасищане. Това се дължи на факта, че образуваните макромолекули се адсорбират върху вече образуваните капки или пелети. Тази адсорбция протича по-бързо от образуването на макромолекулите. В следствие на това се получават различни елементарни частици, което зависи от налягането, температурата и реагента. Това е базата за контрол на получения продукт. Ако, например, въглеродородите се въвеждат в областта, в която се образуват капките, нови частици там не се създават, но съществуващите нарастват. Въглеродородите, които се добавят тук, образуват макромолекули, които се прикрепват към вече образуваните частици.

Физичните свойства на получения въглерод варират с температурата. При по-високи температури получените сажди са по-леки. В тази връзка значение има и налягането. Качеството е тясно свързано с това, от какви молекули са съставени макромолекулите и как те са свързани.

Апаратът, прилаган при метода съгласно изобретението, притежава, принципно, главна плазмена горелка, чиято активна област е разположена в реакционната камера, която може да

бъде снабдена с приспособления за контрол на налягането и температурата, а също така и с допълнителни горелки. Камерата е снабдена с изход за газ и получения въглерод, от който разклонена тръбичка води до топлообменник с възвратна тръба към плазмената горелка за рециклиране на топлинната енергия.

В следващия раздел, методът съгласно изобретението е илюстриран детайлно чрез същността си и схема, която илюстрира чисто схематично принципа на конструкцията на апарата съгласно изобретението. Във връзка с това трябва да се подчертае, че апаратът, изобразен на схемата, представлява само илюстрация на принципната конструкция и изяснява отделните етапи на метода съгласно изобретението. За специалистите е ясно, че тази илюстрация също така представлява ръководство за конструиране на апарата съгласно изобретението.

В илюстрационната същност подбраният изходен материал е въглеводород, който понастоящем изглежда, че е най-подходящ за този метод, а именно метан.

Апаратът съгласно изобретението включва принципно два главни компонента, а именно, плазмена горелка, означена с А и реакционна камера, означена с В. Очевидно е, също така, че реакционната камера В може също така да бъде разделена на няколко секции, когато това е целесъобразно. На дъното на реакционната камера В, която е отдалечена от плазмената горелка А се намират изходни приспособления, означени с С, служещи за отвеждане на реакционните продукти.

Плазмената горелка, илюстрирана схематично с А е описана детайлно в едновременно подадена от настоящите заявители норвежка заявка за патент No 91 4907, поради което нейната конструкция не е описана в детайли в настоящата заявка.

Метанът се въвежда в реакционната камера В чрез входяща

тръба 1. Входящата тръба 1 е за предпочитане охладана с течност и външната и повърхност е покрита с топлоизолационен слой и е разположена коаксиално във вътрешния електрод 2 в тръбната плазмена горелка А. Входящата тръба 1 може да се премества в аксиално направление за позициониране на дюзата по отношение на плазмената зона. Същественото е, че метанът, който се въвежда през входящата тръба 1, има ниска температура, когато напуска дюзата. Ако температурата на метана превишава стойността от около $650-700^{\circ}\text{C}$, разлагането започва твърде рано. Това е нежелателно, тъй като разлагането на продуктите може да протече във входящата тръба 1 преди метанът да достигне плазмения пламък и по този начин да се стигне до утаяване на продукти под формата на кокс върху стените на захранващата тръба и върху електродите на плазмената горелка. Ето защо е важно захранващият продукт да бъде добре охладан, така че да се избегне този вид замърсяване.

Плазмената горелка А се състои от тръбни електроди 2, 3, 4, където най-вътрешният електрод 2 се захранва с полярен прав ток, докато двата външни електрода са захранени с ток с обратна полярност. Всеки от електродите може да бъде разполаган независимо един от друг в аксиално направление. Всички електроди са изработени от графит и могат да бъдат заменени в процеса на изхабяване, така че процесът да бъде непрекъснат. Предимство е, електродите да бъдат изработени от графит, който е въглерод. Електродите не замърсяват процеса, но обратно, стават интегрална част от процеса и частта, която се разяжда се превръща по време на процеса по същия начин, както реагентите. Електродите могат също така да бъдат получени от въглерода, който се получава в процеса и, който е чист от замърсяващи вещества като по този начин се самовъз-

становява. В облицовката на реактора, в областта, където се намира дъгата на пламъка на плазмената горелка е поместена бубината 5, свързана със самостоятелно електрическо захранване, което прави възможно регулирането на магнитния поток в областта на дъгата на изгаряне. По този начин скоростта на въртене на дъгата може да бъде контролирана като едновременно с това дъгата може да бъде изтеглена в надлъжна посока, т.е. между изгарянето между двата най-вътрешни електрода и изгарянето между вътрешните и външните електроди. Използваният плазмен газ е водород, който може да бъде получен по време на процеса.

Плазмената горелка А със захранваща тръба 1 за въглеродородите, метан в илюстрационния пример, е разположена на входа на реакционната камера В, където вътрешните стени са изградени от графит. Тъй като плазмената горелка А и входната тръба 1 могат да бъдат преместени в аксиална посока, обемът и, следователно, времето на престой и температурата могат да бъдат контролирани. Активната област за този процес е обозначена като зона 1. В тази първа реакционна зона се определя количеството на капките на течността. Температурата, също така, може да бъде контролирана чрез съотношението на мощността на плазмената горелка и количеството на метана. В зона 1, т.е. първата реакционна зона, имат място три от етапите на метода съгласно изобретението, разделени на три отделни области. Казаното до тук може да бъде описано по следния начин:

(описаните по-долу области на фигурата са означени с римски цифри)

Област I

В тази област се въвежда несмесеният метан при толкова ниска температура, че тук не може да протече реакцията. Температурата е по-ниска от 1000°C . При по-високи скорости на захранване, част от метана може да премине без превръщане в следващата реакционна зона, която е означена като зона 2 в реакционната камера В. Метанът започва да взаимодейства при около 700°C , но при температури по-ниски от 1000°C , скоростта на реакцията е толкова ниска, че масата на материала от областта I не реагира. Между зона I и означената с II зона, температурата е между 1000 и 1200°C .

Област II

Около областта I се намира областта на изгаряне на плазменния газ, процес, който протича при изключително висока температура. В тази област няма реагенти.

Област III

Извън тази плазмено-газова област съществува област, където става смесването на метана и плазменния газ. Както вече беше споменато, температурата на плазменния газ е изключително висока, но температурата в сместа се поддържа ниска благодарение на получаването на ацетилен (етин). Най-ниските температури са в централната област на реактора, която е най-отдалечена от горелката. Между реакторната среда и областта III е възможно течните капки, които се образуват да се утаят върху стената преди напълно да бъдат хидрирани. Тези капки могат да доведат до образуване на твърдо покритие върху реакторната стена, което трудно се отстранява.

Потокът от продуктите или захранващият поток от зона I,

който покрива зони I - III, определя количеството на въглеродните частици, на базата на температурата и налягането в тази област и въздушният поток на въглеродните частици преминава директно в следващата зона, зона II на реакционната камера, където протича следващата реакция. Реакционните области на схемата са означени като област IV.

Област IV

В тази област последните остатъци на ацетилен (етин) реагират до получаване на сажди и водород.

Температурата тук е между 1200 и 1600⁰C. В тази област е възможно добавянето на допълнително количество изходен материал, т.е. метан, с цел сместа да се охлади чрез закаляване с метан. Този метан охлажда продукта като самият той взаимодейства със саждите и водорода.

На базата на теорията, че броят на саждените частици може да се определи, полученият в тази част на реактора въглероден материал се отлага върху вече съществуващите частици. По този начин те стават по-големи, което води до продукт, който е по-компактен. Добавяйки повече енергия в продукта чрез кислородсъдържаща среда или допълнителни газови горелки в зона 2, процесът, описан за област IV може да бъде повтарян до получаването на желания размер и плътност на продукта. Ето защо, тази област може да бъде повторена с допълнителни последователни области, възможно в нови секции на реакционната камера B. Входящата тръба за допълнителните количества метан и кислородсъдържащата среда е означена с 8 и преминава в зона 2. Освен това, зоната има възможност за свързване с допълнителни плазмени горелки (не детайлно илюстрирано).

Тази част от реакторния обем, която се намира извън тези области, е нормално "мъртъв обем". "Мъртвият обем" понижава отлагането на твърд материал върху реакторната стена, поради което той е желателен. Между области III и IV съществува ниска аксиална скорост, която води до получаването на въглероден материал в тази област. В тази област се образува предимно утаечен слой. Материалът притежава ниска механична якост и може лесно да бъде отстранен с механични методи. Високата скорост в реактора също така може да противодейства на тази тенденция. Специалната конструкция на реактора подпомага ограничаването на този тип замърсяване, предизвиквайки течните частици, които се получават да се хидрират преди да достигнат стената и да образуват твърдо покритие. С цел да се предотврати нежелателното замърсяване от предизвиканото повторно замърсяване и престой на реактора, същият е снабден с вътрешно остъргващо приспособление, което периодически остъргва стените на реактора. Механичното стържещо устройство може също така да бъде снабдено с канали, с вътрешно устройство за промиване на стените на реактора с подходяща окислителна среда. По-нататък, с цел да се повиши енергетичния добив от метода, метанът може да бъде нагрят чрез топлообменен процес, получаващ топлина от потока от реакторната камера и по този начин, има температура поне 700°C , когато метанът се зарежда през захранващата тръба 1 или в зона 2 през захранващите тръби 8.

В горния единствен пример са описани методът съгласно настоящото изобретение и принципната същност на апарата съгласно изобретението. Както вече беше споменато, съществуват много възможности за вариране и за определяне на качеството на захранващия материал съгласно изобретението. Това също

така зависи от захранващата суровина. Същата най-общо се определя като въглеродород и предпочитаният въглеродород понастоящем е метан. Възможни са също така алтернативни решения, например, отпадъчен материал или отпадъци от дървообработващата или целулозната промишленост, други маслообразни продукти и природен газ. Съгласно изобретението е важно, също така, методът да бъде осъществен без да бъде повлиян от фактори като замърсяване на апарата и други. В тази връзка е подходящо да бъде включен методът, описан в норвежка заявка за патент No 91 4908 на настоящите заявители.

Патентни претенции

1. Метод за разлагане на въглеводороди за получаване на водород и сажди, при който нагрятият изходен материал преминава през плазмена горелка, който предизвиква пиролизно разлагане на изходния продукт и, при който реакцията протича в реакционна област, характеризиращ се с това, че изходният продукт, който за предпочитане е метан, се транспортира през плазмената горелка през температурно контролирана входяща тръба, така че той има температура, по-ниска от 1000°C , за предпочитане между 400 и 600°C , когато напуска входящата тръба, така че захранващият материал претърпява най-напред приблизително равномерно нагриване в областта в близката околност на плазмения пламък като захранващият поток се подава централно по отношение на пламъка на плазмената горелка и с това, че в областта непосредствено зад плазмения пламък настъпва смесване на въглеводороден материал и плазмен газ, който за предпочитане е водород и, който за предпочитане се рециклира като температурата нараства до над 1600°C , която е температурата на разлагане на изходния материал и в тази област се образуват течни капки на свободен водород и дехидриран въглероден материал, след това материалът преминава през един или повече стадин, при които температурата се поддържа между 1200 и 1600°C и се осъществява окончателното и пълно разлагане на въглеводородите до сажди и водород, и след това в тази област се добавят изходни материали, които предизвикват бързо охлаждане и взаимодействат с вече получените сажди, като по този начин се постига нарастване на размера, плътността и количеството на получените частици без допълнително подаване на енергия, след което получените про-

дукти и се отделят и разделят, при което може да бъде използван горещ газ за пренасяне в обратна посока към горелката, с оглед по-нататъшно повишаване на енергетичния добив и, при който температурите в реакционните области се контролират чрез регулиране на скоростта на подаване на реагентите и плазмения газ и/или чрез регулиране на енергията, подавана към плазмената горелка и/или чрез регулиране на налягането в реакционната област като по този начин се постига контрол на желаното качество на получените сажди.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че в крайния етап на метода се използват допълнителни плазмени горелки с цел контрол на температурата.

3. Апарат, предназначен за осъществяване на метода съгласно претенция 1 за разлагане на въглеводороди плазмена горелка и реакционна камера, характеризира се с това, че плазмената горелка е снабдена с централна, температурно контролирана захранваща тръба за захранващия материал, и е снабден с поне три електрода и е разположен в края на реакционната камера, и реакционната камера, покрита с въглерод има входи в страничните си стени за допълнително захранване с материал, възможно за разполагане на допълнителни плазмени горелки и с това, че дъното на реакционната камера, разположена срещу плазмената горелка е снабдено с изход за крайните продукти и възможно, също така, с рециклираща тръба за получения газ, обикновено водород, която води до плазмената горелка.

4. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че други материали, в частност замърсяващи материали, не се съдържат в продуктите на разлагането, освен тези, които присъстват в изходната суровина.

Р. 8848
13.08.94

