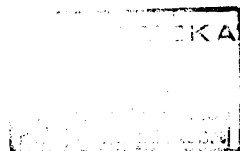


URZĄD PATENTOWY



CO1 b 31/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21364.

Kl. ~~12 i, 33.~~

12 u, 13/08

S-té F-se du Carbonalpha et de ses Dérivés
(Paryż, Francja).

**Sposób wytwarzania węgla przez rozkład katalityczny tlenku węgla
oraz aparat do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 16 października 1933 r.

Udzielono 11 kwietnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 17 października 1932 r. dla zastrz. 1—14 (Francja).

Znane są już sposoby otrzymywania węgla przez katalityczny rozkład czystego tlenku węgla CO lub też gazu, bogatego w czysty tlenek węgla CO, lecz niezawierającego siarki, która zatrzuwa katalizator, np. gazu z węgla drzewnego, przyczem reakcja ta przebiega w temperaturze około 400°C.

Zetknięcie katalizatora z gazem reakcyjnym uzyskuje się zazwyczaj przez wytworzenie obłoków węgla i katalizatora, przyczem należy regulować uchodzenie tego obłoku z aparatu, pozostawiając jednakże w nim pewną ilość węgla, któraby utworzyła

podłoże katalizatora, np. tlenku żelaza Fe_2O_3 . Regulację tę należy uskutecznić z dużą ostrożnością.

Z drugiej strony w wielu przypadkach jest rzeczą korzystną, aby węgiel pozostawał w aparacie jak najkrócej, wskutek czego należy unikać zbyt długotrwałego osadzania się węgla.

Wynalazek dotyczy sposobu, polegającego na przepuszczaniu gazów reakcyjnych pod zwiększonym lub niezwiększonym ciśnieniem zdołu w górę z szybkością mniejszą od szybkości krytycznej (około 5 cm/sek w

400°C) poprzez węgiel, który osiadł w retorcji pod działaniem własnego ciężaru.

Wytworzony węgiel zbiera się w aparacie, zwiększając swą objętość, i opuszcza aparat w chwili, gdy napotyka strumienie gazu, które posiadają dostateczną szybkość, by go porwać ku wylotowi.

Węgiel, który zbiera się w aparacie, stanowi podłoże katalizatora, wprowadzanego bezpośrednio lub też za pośrednictwem gazu reakcyjnego, i odnawia się stale w ciągu wytwarzania.

Mieszanie węgla osadzonego skutecznia się stale lub okresowo, aby w ten sposób spowodować ciągłe odnawianie się masy węgla i stałe mieszanie się z katalizatorem oraz uniknąć tworzenia się z węgla zwałów nieruchomych, pozostających zbyt długo w aparacie.

Mieszanie skutecznia się strumieniem gazu, bogatego w tlenek węgla, przepływającego przez masę węgla pod rozmaitymi ciśnieniami lub mechanicznie, stale lub okresowo.

Szybkość gazu doprowadzanego reguluje się odpowiednio do wielkości otworu wlotowego retorty tak, aby wytworzyć ruch wirowy, który można połączyć z działaniem mechanicznym, co zapewnia jednostajne mieszanie się masy węgla w całym przekroju retorty.

W celu wytwarzania węgla przez rozkład tlenku węgla w obecności katalizatora doprowadza się naprzemian gaz czysty i barziej tani gaz przemysłowy lub jednocześnie oba te gazy.

Węgiel, wytworzony według wynalazku, nagromadza się, zgodnie ze znanymi sposobami, przyczem zachowuje on swe właściwości czynne bez zastosowania czynności, powodujących jego ożywanie.

Aparat do wykonywania sposobu według wynalazku posiada postać retorty, w której dnie osadzona jest rura, doprowadzająca mieszaninę gazową, bogatą w tlenek węgla, przyczem w dolnej części retorty umie-

szczone jest mieszadło mechaniczne, zapewniające mieszanie się masy węgla. Rura, doprowadzająca mieszaninę gazową, zawierającą dużo tlenku węgla, tworzy wraz z mieszadłem układ wirujący, przyczem koniec rury tworzy wtryskiwacz tego układu.

Odmiana wynalazku polega na tem, że stosuje się masę, tworzącą zasobnik ciepła i umieszczoną w samym węglu, przyczem masa ta, dzięki swej pojemności cieplnej, osłabia ujemne skutki oddziaływania zmian temperatury na reakcję i ułatwia ponowne wznowienie reakcji w przypadku nagłego jej zahamowania.

Według innej odmiany wynalazku masa, tworząca zasobnik, jest połączona z pomocniczymi środkami, biorącymi udział w wymianie ciepła, które swem działaniem potęgują działanie masy i oddają ciepło produktom reakcji lub też pochłaniają część ciepła tych produktów.

Na rysunku przedstawiono kilka przykładów wykonania aparatu według wynalazku niniejszego.

Fig. 1 przedstawia pionowy przekrój osiowy aparatu; fig. 2 — pionowy przekrój osiowy retorty o innej budowie, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne; fig. 3 — przekrój poprzeczny retorty wzdłuż linii 3 — 3 fig. 2; fig. 4 — pionowy przekrój osiowy odmiany retorty, zaopatrzonej w dwie rury wlotowe do gazu; fig. 5 — pionowy przekrój osiowy retorty, składającej się z dwóch części roboczych; fig. 6 — 8 — trzy pionowe przekroje osiowe trzech innych odmian aparatu według wynalazku.

Aparat, używany do wytwarzania węgla sposobem według wynalazku i przedstawiony na fig. 1, posiada zasadniczo postać retorty pionowej 1, przyczem gaz, bogaty w tlenek węgla, dopływa do dolnej części retorty 1 przez rurę 4, podczas gdy usuwanie gazu i węgla skutecznia się w górnej części retorty przez rurę 6.

Dolna część retorty 1 oraz znaczna część jej ścianek bocznych jest pokryta otuliną

cieplną 3. Retorta jest zaopatrzona w pirometr 7 do kontrolowania temperatury.

Katalizator, np. półtoratlenek żelaza (Fe_2O_3), wprowadza się zboku przez urządzenie rozdzielcze 5 retorty 1, ogrzanej do $400^{\circ}C$.

Strumień gazu, wypływający przez rurę 6, reguluje się zapomocą zaworu 6¹ przed jego dopływem do rozdzielacza 14, w którym osiada wytwarzany węgiel, porwany tym strumieniem gazu.

Retorta 1 zostaje wypełniona masą węglową 2, która stanowi podłoże katalizatora, wprowadzanego przez urządzenie rozdzielcze 5.

Strumień gazu, zawierający dużo tlenu węgla i dopływający do retorty przez rurę 4, krąży zdołu wgórę, przepływając przez masę węgla; w retorcie zachodzi reakcja: $2CO = CO_2 + C$, przyczem stałe produkty tej reakcji zbierają się w retorcie przed przejściem przez rurę 6 do rozdzielacza 14.

Według wynalazku przepływ gazu przez masę węgla w kierunku, zaznaczonym strzałką f_2 , reguluje się np. zapomocą zaworu 6¹ w ten sposób, aby osiągnąć taką szybkość gazu, by większa część węgla wytwarzanego osiadała w retorcie, a tylko mniejsza część ulegała porwaniu przez gaz. Ta szybkość krytyczna, której nie należy przekraczać, wynosi około 5 cm/sek w temperaturze $400^{\circ}C$.

Przy szybkości mniejszej, np. 2 cm/sek, węgiel osiada bardzo łatwo.

Przy szybkości 8 cm/sek retorta opróżnia się i reakcja ustaje.

W zależności od jakości węgla i od celu, do jakiego węgiel ma być użyty, można stosować szybkości w kierunku f_2 , zawarte w granicach od 0 do 5 cm/sek. Aby uzyskać produkt bardzo miałki o stałej wielkości ziarn, należy postępować w ten sposób, aby cała ilość węgla pozostawała zawsze przez ten sam okres czasu w aparacie i to możliwie jak najkrócej. Aby uzyskać taki wynik, należy węgiel otrzymany mieszać w ten spo-

sób, aby cały osad był w ruchu, co ułatwia jego przesuwanie się ku wylotowi oraz zapewnia dokładne zmieszanie się węgla z katalizatorem.

Takie mieszanie można uzyskać przez odpowiednie regulowanie dopływu gazu zapomocą zaworu 6¹. Naprzykład, wewnątrz retorty można wywołać gwałtowne wiry przejściowe, zwiększając gwałtownie dopływ gazu po uprzednim jego zmniejszeniu.

W aparacie, przedstawionym na fig. 2 i 3, retorta pionowa 1 jest otoczona osłoną 30 z wlotem 31 i wylotem 32, przez które krąży płyn, służący do usuwania ciepła, wytwarzającego się podczas reakcji, bądź też służący do doprowadzania ciepła w razie potrzeby i do podtrzymywania w ten sposób odpowiedniej temperatury w retorcie (około $400^{\circ}C$).

Górna część retorty 1 jest zamknięta odpowiednią pokrywą 9, na której są umieszczone rozmaite części dodatkowe aparatu.

Strumień gazu, bogatego w tlenek węgla, dopływa przez rurę pionową 4, przechodzącą przez pokrywę 9 i umieszczoną wzdłuż osi xx retorty. Rozdzielacz katalizatora 5 jest umieszczony na odgałęzieniu bocznym 4¹ rury, doprowadzającej gaz, wskutek czego katalizator jest porywany przez strumień gazu.

Dolny koniec rury doprowadzającej 4, ukształtowany jako wtryskiwacz, dochodzi prawie do dna retorty, mianowicie do dyszy 10, dokoła której są rozmieszczone skrzydełka 11.

Dysza 10 ze skrzydełkami 11 znajduje się na wale pionowym 13, obracanym z zewnątrz ruchem ciągłym lub zmiennym.

Skrzydełka 11 mieszają masę węgla, zawartą w retorcie 1, podczas gdy strumień gazu, wchodzący przez koniec rury 4, tworzącej z dyszą 10 układ wirujący, powoduje w masie węgla energiczne mieszanie wzdłuż strzałek f^1 , dzięki czemu węgiel jest bardzo skutecznie odnawiany.

Reakcja $2CO = CO_2 + C$ przebiega

i nadal, gdy po otrzymaniu węgla, bogatego w żelazo (gdy jako katalizator stosuje się Fe_2O_3), zapomocą gazu czystego, zastępuje się ten czysty gaz gazem przemysłowym, odpowiednio oczyszczonym, t. j. z którego usunięto siarkę przez zwykłe przemycanie, np. alkoholowym roztworem sodu.

Odwrotnie, reakcja wznawia się, gdy po wyczerpaniu katalizatora gaz przemysłowy zastępuje się gazem czystym.

Katalizator, wprowadzony podczas okresu doprowadzania gazu przemysłowego, daje rezultaty nieznaczne, wskutek czego podczas tego okresu korzystne jest zatrzymanie działania rozdzielacza.

Jest rzeczą jasną, że przy tym sposobie należy zachować całą ilość węgla w retorcie; w tym celu szybkość gazu winna być znacznie mniejsza od szybkości krytycznej. Usuwanie węgla powinno się odbywać pod koniec okresu wprowadzania gazu przemysłowego, do czego stosuje się wylot dodatkowy, jak przedstawiono na fig. 4.

Czysty gaz dopływa przez rurę 4¹, a jednocześnie doprowadza się katalizator z rozdzielacza 5; gaz przemysłowy dopływa przez rurę 4².

Kurek trójdrogowy 38 umożliwia zmianę jednego rodzaju zasilania na drugi.

Zawór 6² umożliwia usuwanie węgla, zebranego w części 2, przyczem w roboczej części 2 retorty pozostaje jeszcze pewna ilość węgla.

Ten sposób można uczynić ciągłym, jak to wyjaśnia fig. 5. Retortę 1 rozdzielono na dwie części robocze, a mianowicie: część 2¹, zasilaną gazem czystym, i część 2², zasilaną gazem przemysłowym. Przegródka 40, zamocowana na rurze 4¹, rozdziela obydwie części robocze. Produkty stałe i gazowe, wytwarzające się w części roboczej 2¹, przechodzą przez część roboczą 2², w której węgiel traci część katalizatora. Szybkości gazów powinny być odpowiednio uregulowane, a tem samem przekroje części ro-

boczych 2¹, 2² powinny być dostosowane do przepływających ilości obu gazów.

W aparatach, opisanych powyżej, powstają pewne trudności z powodu zmian temperatury masy w ciągu reakcji, w zależności od długości okresu tej reakcji.

Trudności te można usunąć przez umieszczenie narządu, biorącego udział w wymianie ciepła, w samej masie węgla i katalizatora, w celu osłabienia zmian temperatury, powodowanych niejednakowym przebiegiem reakcji.

Ten narząd umieszczono w aparacie, przedstawionym na fig. 6 i zaopatrzonym w retortę roboczą 1, zawierającą masę węgla 2, stanowiącą podłoże katalizatora. Tak samo, jak i poprzednio katalizator jest doprowadzany zapomocą rozdzielacza 5, a gaz, bogaty w tlenek węgla, dopływa do dolnej części retorty 1 przez rurę 4, przyczem odprowadzanie gazu i węgla uskutecznia się w górnej części retorty przez rurę 6.

Masa metalowa 45, np. z żelaza lanego, jest umieszczona wewnątrz retorty 1. Masa ta jest przymocowana do pręta 46, umocowanego na ścianie retorty 1.

Krażenie produktów w tym aparacie odbywa się tak samo, jak w aparacie, opisanym powyżej i przedstawionym na fig. 1.

Reakcja $2CO = CO_2 + C$ odbywa się w roboczej części retorty, przyczem produkty reakcji uchodzą przez rurę 6 do rozdzielacza 14.

Pojemność cieplna masy 45 w stosunku do pojemności cieplnej węgla, zawartego w części roboczej 2 retorty, jest bardzo duża, dzięki czemu masa ta tworzy jakgdyby zasobnik ciepła.

Gaz i węgiel przechodzą pomiędzy ścianką retorty 1 i masą 45 o odpowiednim kształcie, co ułatwia przenoszenie ciepła.

Masa 45 nadaje się najczęściej kształt podługowaty, ułatwiający przepływ strumieni gazu dookoła tej masy.

W celu ułatwienia wymiany ciepła pomiędzy masą 45 i węglem 2, masą 45 za-

opatruje się w skrzydełka 47, które zwiększają powierzchnię zetknięcia masy 45 z węglem 2. W ten sposób polepsza się regulowanie temperatury, a tem samem i sama reakcję.

Jeżeli gaz reakcyjny jest ubogi w tlenek węgla, to masę trzeba podgrzewać, aby utrzymać odpowiednią temperaturę w części roboczej 2. W tym przypadku do utrzymania biegu reakcji nie wystarcza regulowanie temperatury zapomocą wzmiankowanego narządu.

Masę 45 łączy się wówczas ze środkiem, doprowadzającym ciepło, np. z opornikiem elektrycznym 48, znajdującym się w pochwie 49, umieszczonej w masie 45.

Ten opornik podgrzewający 48 stale odnawia ciepło w samej masie 45, która oddaje go ciałom reagującym.

Może się również zdarzyć, że wskutek bardzo znacznej zawartości tlenku węgla w gazach lub też wskutek wysokiego ciśnienia tych gazów należy oziębic roboczą część 2 retorty.

W tym przypadku masę 45 łączy się ze środkiem oziębiającym, np. z rurką 50, w której krąży para, przyczem rurka ta jest umieszczona tak samo, jak wspomniany opornik 48, w pochwie 49, umieszczonej w masie 45.

Para, krążąc w masie 45, odbiera ciepło, które oddały jej ciała, biorące udział w tej reakcji. W ten sposób unika się obawy, że temperatura przekroczy granicę, od której począwszy zmniejsza się już wydajność.

Sposobami i aparatami według wynalazku otrzymuje się węgiel, który między innemi posiada i tę właściwość, że jest czynny, przyczem węgiel ten, tak samo, jak wszystkie inne węgle czynne, otrzymywane przez rozkład katalityczny CO, zachowuje swe właściwości czynne nawet po rozdrobnieniu, bez potrzeby poddawania go aktywowaniu lub ożywianiu, które to czynności są naogół bardzo kosztowne.

Poza tem podczas całego procesu roboczego utrzymuje się stałą temperaturę, której wysokość utrzymuje się w granicach, sprzyjających dość szybkiemu ale niegwałtownemu przebiegowi reakcji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węgla przez rozkład katalityczny tlenku węgla, znamieny tem, że gazy reakcyjne przepuszcza się pod wysokiem ciśnieniem lub bez ciśnienia, od dołu w górę, z szybkością mniejszą od szybkości krytycznej (około 5 cm/sek w 400°C) poprzez węgiel, który osiadł w retorcie pod działaniem własnego ciężaru oraz zbiera się w aparacie i jest usuwany z niego przez strumienie gazowe, posiadające szybkość, wystarczającą do porwania go w kierunku wylotu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się mieszanie węgla ciągle lub nieciągle, aby spowodować stałe odnawianie się masy węgla i jej mieszanie się z katalizatorem oraz zapobiec tworzeniu się nieruchomych warstw węgla, pozostających zbyt długo w części roboczej aparatu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że strumień gazu, bogaty w tlenek węgla, przeprowadza się przez masę węgla w razie potrzeby pod rozmaitemi ciśnieniami, co zapewnia pożądane mieszanie masy.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że mieszanie masy węgla uskutecznia się przez poruszanie mechaniczne.

5. Sposób według zastrz. 1, 2 i 4, znamieny tem, że mieszanie uskutecznia się strumieniem gazu i mechanicznie naprzemian.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że szybkość przepływu gazu dostosowuje się do wielkości otworu wlotowego retorty, przez co wytwarza się ruch wirowy, w celu zmieszania masy węgla.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że ruch wirowy kojarzy się z mieszaniem mechanicznem, co zapewnia jednolite zmieszanie masy węgla w całym przekroju retorty.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że doprowadza się naprzemian gaz czysty oraz bardziej tani gaz przemysłowy.

9. Sposób według zastrz. 1 i 8, znamienny tem, że gaz czysty i gaz przemysłowy są doprowadzane jednocześnie.

10. Aparat do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że posiada postać retorty pionowej, w której dnie jest osadzona rura (4), doprowadzająca mieszaninę gazową, bogatą w tlenek węgla, przyczem mieszańko mechaniczne (10, 11) jest umieszczone w dolnej części retorty (1) u końca rury (4), przez którą doprowadza się mieszaninę gazową, co zapewnia dokładne mieszanie masy węgla.

11. Aparat według zastrz. 10, znamienny tem, że rura, doprowadzająca mieszaninę gazową, tworzy wraz z mieszańkiem układ wirujący, przyczem koniec rury jest ukształtowany jako wtryskiwacz.

12. Aparat według zastrz. 8 i 9, znamienny tem, że jest zaopatrzony w dwie rury zasilające (4^1 i 4^2), przyczem przez jedną z tych rur doprowadza się gaz czysty, a przez drugą — gaz przemysłowy, co umożliwia pracę naprzemian obu rodzajami gazu.

13. Aparat według zastrz. 12, znamienny tem, że jest podzielony na dwie części robocze (2^1 i 2^2), umieszczone nad sobą, przyczem dolną część roboczą (2^1) zasila

się gazem czystym przez rurę (4^1), a górną część roboczą (2^2) — gazem przemysłowym przez rurę (4^2).

14. Aparat według zastrz. 12 i 13, znamienny tem, że jest zaopatrzony w przegrodę (40), która oddziela od siebie obie części robocze (2^1 , 2^2) retorty.

15. Aparat według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że jest zaopatrzony w masę (45), tworzącą zasobnik ciepła i umieszczoną w masie węgla (2), przyczem masa ta, dzięki swej pojemności cieplnej, zmniejsza ujemne skutki oddziaływania zmian temperatury na przebieg reakcji i ułatwia wznowienie reakcji w przypadku nagłego jej zahamowania.

16. Aparat według zastrz. 15, znamienny tem, że masa (45) jest połączona z pomocniczymi środkami (48, 50), biorącymi udział w wymianie ciepła, które swem działaniem wzmacniają działanie cieplne masy i albo oddają część swego ciepła produktom w czasie trwania reakcji, albo też pochłaniają pewną ilość ciepła tych produktów.

17. Aparat według zastrz. 15 i 16, znamienny tem, że masa (45) jest wydrążona, co umożliwia umieszczenie w niej wzmiankowanych środków pomocniczych (48, 50), takich jak ogrzewające oporniki elektryczne lub przewód, przez który przepływa płyn, regulujący ilość ciepła.

S-té F-se du Carbon alpha
et de ses Dérivés.

Zastępca: Inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 2

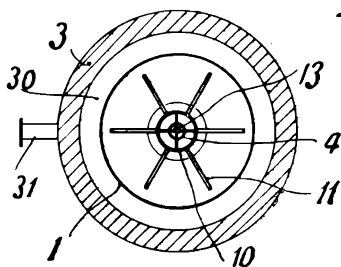
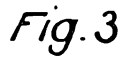


Fig. 4

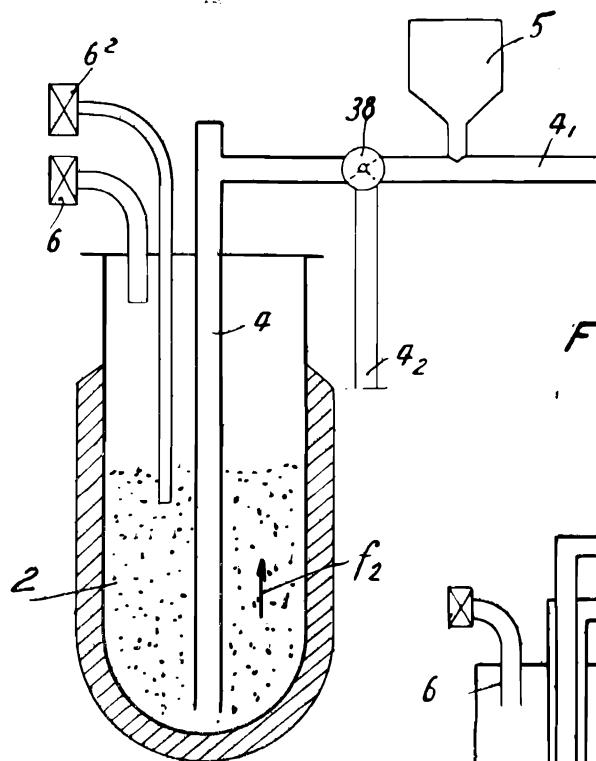


Fig. 5

