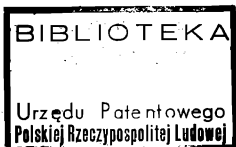


Opublikowano dnia 30 marca 1955 r.



C09c 1/54



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36427

Kl. 22 f, 14

Michael Steinschlaeger

(Londyn, Wielka Brytania)

1/54

Sposób wytwarzania sadzy

Udzielono patentu z mocą od dnia 6 kwietnia 1949 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sadzy z gazowych, ciekłych, lub stałych substancji organicznych zwłaszcza z węglowodorów, substancji organicznych, zawierających tlen lub azot albo oba te pierwiastki, olejów zwierzęcych i roślinnych, tłuszczów, jak również z wosków i żywic naturalnych.

Z licznych znanych sposobów otrzymywania sadzy węglowej z materiałów zawierających węglowodory, najczęściej stosowane metody otrzymywania sadzy wysokiej jakości są: kanałowa i posiadająca różne odmiany metoda piecowa. Metody te polegają na niecałkowitym spalaniu materiałów wyjściowych, lub na rozszczepianiu (krakowaniu) ich za pomocą doprowadzonego ciepła.

Sposoby stosowane dotychczas mają jednak tę wadę, że przy otrzymaniu sadzy wysokiej jakości wydajność procesu jest niska. Poza tym urządzenia do wykonywania sposobów znanych są kosztowne, a koszty robocizny i surowca bardzo znaczne.

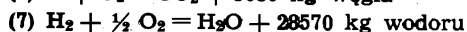
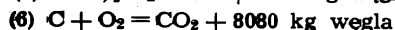
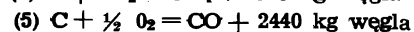
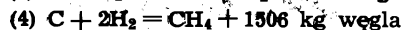
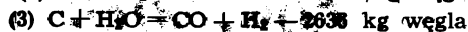
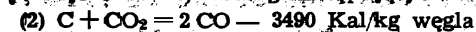
Przyczyną niskiej wydajności sadzy w sposobach znanych dotychczas wyjaśnia niżej przedstawione rozważanie.

Główna reakcja, która zachodzi przy wytwarzaniu sadzy jest następująca:

(1) $C_nH_x = nC + xH \pm Y \text{ Kal}$, przy czym n i x oznaczają liczby całkowite, zaś Y ciepło reakcji, zmienne w zależności od rodzaju stosowanego materiału wyjściowego. Dla węglowodorów parafinowych, np. oleju gazowego, ciepło reakcji jest ujemne, dla węglowodorów aromatycznych, np. antracenu, ciepło to jest dodatnie. W celu ogrzania surowca do temperatury jego rozszczepienia, oraz w celu uzupełnienia strat cieplnych procesu potrzebne jest ciepło dodatkowe.

Gdyby rozszczepianie substancji zawierających węgiel było możliwe do przeprowadzenia zgodnie z reakcją (1) wówczas można by, praktycznie biorąc, całkowitą ilość węgla zawartego w surowcu przetworzyć w sadzę, oraz otrzymać poważne ilości wodoru. Stwierdzono jednak, że oprócz reakcji głównej (1) zachodzą również

reakcje uboczne, według następujących równań:



Niektóre z tych reakcji są pożądane w celu wytwarzania ciepła potrzebnego do ogrzania materiału wyjściowego do temperatury jego rozszczepienia, do przeprowadzenia procesu rozszczepienia, jako źródło ciepła dla innych ubocznych reakcji a także w celu pokrywania strat ciepłych procesu.

Jest rzeczą oczywistą, że reakcje uboczne zależnie od rodzaju procesu i wymaganej jakości sadzy, zużywają znaczną część węgla (np. w metodzie kanałowej do 96—97%) i niekiedy wymagają dużych ilości ciepła.

Z powyższego wynika, że gdyby można było uniknąć wszystkich lub niektórych reakcji ubocznych albo też prowadzić reakcje w kierunku korzystnym dla procesu, można by otrzymać znacznie większą jego wydajność. Przez unikanie strat najbardziej aktywnego węgla, związanego przez reakcje uboczne, jakość otrzymywanej sadzy byłaby znacznie lepsza.

Reakcji (2) można zapobiec stosując gazy nie zawierające dwutlenku węgla lub zawierające go w niewielkich ilościach.

Stwierdzono również, że reakcji (3) można uniknąć utrzymując znaczne stężenie wodoru w gazach otrzymywanych oraz znaczną szybkość reakcji tworzenia się sadzy.

Występowanie reakcji (4) zależy od temperatury procesu w strefie, w której odbywa się reakcja główna oraz od okresu czasu przebywania produktów i składników reakcji w strefie reakcji. Im wyższa jest temperatura w wymienionej strefie, tym mniejsza ilość metanu powstaje, a ponieważ reakcja jest egzotermiczna i zużywa tylko nieznaczną część węgla, przeto unikanie tej reakcji nie jest rzeczą ważną, a sama reakcja przyczynia się do podwyższenia wartości opałowej otrzymywanego gazu. Jest również rzeczą oczywistą, iż w temperaturze wyższej reakcja (2) jako bardziej endotermiczna, będzie miała pierwszeństwo przed reakcjami (3) i (4).

Reakcje (5), (6) i (7) można ograniczyć stosując gazy wolne od tlenu lub zawierające niewielką tylko jego ilość. Niekiedy jednak, jak to wyjaśniono poniżej, pożądane jest, aby gaz zawierał pewną ilość tlenu. Dostosowując zawartość tlenu w zależności od ilości powstającego wodoru, można wyeliminować reakcje (5) i (6). Reakcja (7) jest niekorzystna tylko dlatego, że powoduje

powstawanie pary, która może sprzyjać reakcji (3), jednak jak omówiono wyżej, reakcję (3) można ograniczyć do minimum.

Opisanych wyżej wad można uniknąć stosując sposób według wynalazku, polegający na tym, że miesza się substancję zawierającą węgiel z gorącym gazem tak, aby czas ich zetknięcia się był krótszy niż 5 sekund, przy czym skład gazu oraz stosunek ilości gazu do ilości substancji zawierającej węgiel powinien być tak dobrany, aby rozszczepienie substancji przebiegało zgodnie z reakcją według równania (1).

Korzystnie jest temperaturę reakcji utrzymywać w granicach 800—1400° C. Gorący gaz można wytwarzać przez spalanie paliwa z gazem zawierającym tlen. Jako paliwo korzystnie jest stosować gaz zawierający wodór, przy czym część gazu wytwarzanego w procesie zawraca się do procesu i spala w celu wytworzenia dalszej ilości gorącego gazu. Korzystnie jest, by gaz po spalaniu zawierał tlen. Osiąga się to stosując do spalania nadmiar tlenu lub powietrza tak, że gdy gaz ze spalania zmiesza się w odpowiednim stosunku z materiałem zawierającym węgiel, wówczas wodór wytworzony w czasie reakcji rozszczepiania reaguje raczej z tlenem, a nie z węglem, dzięki czemu zwiększa się wydajność sadzy. Zawartość tlenu w gorącym gazie, może być przed zmieszaniem go z materiałem zawierającym węgiel regulowana, w zależności od zawartości wodoru w danym materiale.

Mieszanie otrzymaną po rozszczepieniu (krawowaniu) chłodzi się w dowolny, odpowiedni sposób, np. wodą, parą wodną lub zimnymi gazami. Im krótszy jest okres czasu, w ciągu którego mieszanina pozostaje w wysokiej temperaturze, tym wyższa jest jakość otrzymywanej sadzy.

Gazy z zawieszoną w nich sadzą wprowadza się po ochłodzeniu bezpośrednio lub pośrednio do elektrostatycznego oddzielacza lub do filtrów albo też chłodzi się je dalej wodą przez co sadza osadza się. Chłodzenie wodą może być przeprowadzane stopniowo. Gazy otrzymywane w procesie stosuje się częściowo do wstępnego ogrzewania gazów, a częściowo zawraca do reakcji. Mieszanie gorącego gazu z substancją zawierającą węgiel może być wykonywane w dowolnym odpowiednim naczyniu, np. w postaci rury lub komory.

W praktyce można stosować do pierwszych cykli jako gorący gaz wodór lub parę i następnie część otrzymanego gazu, składającego się ze znacznej ilości azotu i wodoru, zawraca się do procesu. Powtarza się to do chwili osiągnięcia równowagi, w której skład gazu ustali się.

Zawartość ciepła wytwarzanych gazów w procesie jest wystarczająca jako ciepło potrzebne do wytworzenia sadzy, przy czym zależnie od rodzaju użytego materiału zawierającego węgiel otrzymuje się pewien nadmiar gazów, który może być wykorzystany do innych celów.

Stopień wstępnego ogrzewania gazów można regulować tak, aby oddziaływać korzystnie na skład gazu opuszczającego strefę reakcji stwarzając warunki sprzyjające ograniczeniu reakcji (2) i (7).

Przykład I. Olej ze smoły zawierający 92% wagowych węgla i 6% wagowych wodoru poddano rozszczepieniu.

Zgodnie z wyżej podanym składem procentowym olej zawierał 0,87 m³ wodoru na 1 kg użytej substancji. Ciepło reakcji potrzebne do rozszczepienia surowca na węgiel i wodór wynosiło 100 Kal. na 1 kg oleju. Ciepło właściwe oleju wynosi 0,55 Kal/kg w temperaturze 1000° C, będącej przeciętną temperaturą reakcji rozszczepiania. Temperatura gazu wynosiła 1700° C, przy czym gaz zawierał w stosunku objętościowym 40% wodoru i 60% azotu.

Ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji rozkładu 1 kg oleju wynosiło:

Ciepło reakcji	+ 100 Kal.
Ciepło potrzebne do ogrzania oleju do temperatury 1000° C	— 550 „
Straty cieplne w urządzeniu	— 100 „
	— 550 „

Ciepło doprowadzanego gorącego gazu w temperaturze 1700° C.

$$\text{wodór } 0,40 \times 1700 \times 0,330 = 224 \text{ Kal/m}^3$$

$$\text{azot } 0,60 \times 1700 \times 0,351 = 358 \text{ „ „}$$

$$582 \text{ Kal/m}^3$$

Ciepło zawarte w gazach opuszczających komorę reakcyjną w temperaturze 1000° C

$$\text{wodór } 0,40 \times 1000 \times 0,317 = 127 \text{ Kal/m}^3$$

$$\text{azot } 0,60 \times 1000 \times 0,334 = 200 \text{ „ „}$$

$$327 \text{ Kal/m}^3$$

Ilość ciepła do rozszczepienia i ogrzania oleju wynosiła więc 255 Kal/m³, przy czym ilość gazu potrzebna do rozszczepiania 1 kg oleju smołowego wynosi $\frac{550}{255}$ m³ czyli około 2,2 m³.

Skład gazów uchodzących ze strefy reakcji jest następujący:

Ilość wodoru w gazach wchodzących do strefy reakcji wynosi na 1 kg oleju $2,2 \times 0,40 = 0,88$ m³

Ilość wodoru utworzonego na 1 kg oleju wynosi 0,87 m³, czyli razem 1,55 m³/kg.

Ilość azotu w gazach wchodzących i wychodzących ze strefy reakcyjnej wynosi na 1 kg oleju: $2,2 \times 0,6 = 1,32$ m³.

Zgodnie z tym całkowita ilość gazów uchodzących ze strefy reakcji wynosi na 1 kg oleju smołowego 2,87 m³, przy czym skład objętościowy jest: 54% wodoru i 46% azotu, z pominięciem azotu zawartego w oleju, oraz innych zanieczyszczeń, np. siarki jak również nie uwzględniając powstającego w procesie metanu.

Przykład II. Proces opisany w przykładzie I zmieniono w ten sposób, że ogrzewano gazy w regeneratorze do temperatury 1200° C, a następnie ogrzewano je dalej do 1700° C przez spalanie 10% gazu z powietrzem. Gaz zawierał 54% wodoru i 46% azotu w stosunku objętościowym. Na 1 kg m³ gazu spalono więc 0,1 m³ z około 0,27 m³ powietrza. Po spaleniu z 1 m³ gazu otrzymano 0,1 m³ pary wodnej, 0,65 m³ azotu i 0,44 m³ wodoru, czyli łącznie 1,19 m³.

Zawartość cieplna gazu w regeneratorze w temperaturze 1200° C była:

$$\text{wodór: } 0,4 \times 1200 \times 0,321 = 154 \text{ Kal/m}^3$$

$$\text{azot: } 0,6 \times 1200 \times 0,340 = 245 \text{ Kal/m}^3$$

$$399 \text{ Kal/m}^3$$

Zawartość cieplna 1,19 m³ gazu po spaleniu była w odniesieniu do temperatury 1000° C (temperatury reakcji) następująca:

$$\text{para wodna: } 0,1 \times 1000 \times 0,410 = 41 \text{ Kal}$$

$$\text{azot: } 0,65 \times 1000 \times 0,334 = 217 \text{ „}$$

$$\text{wodór: } 0,44 \times 1000 \times 0,317 = 139 \text{ „}$$

$$397 \text{ Kal.}$$

Całkowita zawartość cieplna gazu użytego do reakcji w przeliczeniu na 1 m³ pierwotnego gazu wynosiła: $399 + 0,1 \times 2570 = 399 + 257 = 656$ Kal.

Ilość cieplna użytecznego dla reakcji rozszczepienia wynosiła na 1 m³ gazu: $656 - 397 = 259$ Kal, a więc praktycznie biorąc tyle co w przykładzie I.

Skład gazu wchodzącego do strefy reakcji po spaleniu, pomijając utworzoną parę wodną, był następujący: 0,65 m³ azotu oraz 0,44 m³ wodoru, czyli w przybliżeniu 40% wodoru i 60% azotu w stosunku objętościowym.

Przykład III. Użyto te same surowce co w przykładzie poprzednim, z różnicą podaną poniżej. Skład gazu zawracanego do obiegu był: 45% wodoru i 55% azotu w stosunku objętościowym. Powietrze i gaz ogrzewano do temperatury 350° C, a olej podgrzano wstępnie tak, że zamiast 550 Kal, należało na 1 kg oleju dostarczyć ciepła w ilości 420 Kal. Gaz spalono całkowicie, a otrzymane ciepło wykorzystano do przeprowadzenia reakcji rozszczepienia, zapobiegając reakcjom (2) i (7).

Ilość ciepła w gazie wchodzącym do strefy reakcji była następująca: Ciepło potencjonalne

(wartość opałowa gazu o zawartości 45% wodoru) wynosiła 1155 Kal/m³. Zawartość ciepła powietrza wynosiła:

$1,08 \times 350 \times 0,315 = 119$ Kal/m³. Zawartość ciepła gazu wynosiła:

$1 \times 350 \times 0,313 = 109$ Kal/m³. Razem: 1383 Kal/m³.

Ilość ciepła w gazach opuszczających strefę reakcji wynosiła:

para wodna: $0,45 \times 1000 \times 0,410 = 184$ Kal.

azot: $1,40 \times 1000 \times 0,334 = 466$ Kal.

650 Kal.

Zgodnie z tym ilość ciepła będącego do dyspozycji w celu przeprowadzenia reakcji rozszczepienia wynosiła $1383 - 650 = 733$ Kal, przeto 1 m³ gazu zawracanego do obiegu wystarczy do roz-

łożenia $\frac{733}{420} = 1,74$ kg oleju. Skład gazu opuszczającego strefę reakcji, pomijając parę wodną, był następujący: 1,4 m³ azotu + $(1,74 \times 0,17)$ m³ wodoru czyli 2,62 m³ gazu zawierającego w stosunku objętościowym 45,3% wodoru i 54,7% azotu, a więc praktycznie biorąc o składzie takim samym, jak skład gazu początkowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sadzy, znamieny tym, że miesza się materiał zawierający węgiel z gorącym gazem tak, aby czas zetknięcia się gazu z wymienionym materiałem był krótszy niż 5 sekund, przy czym temperaturę jak

również skład gazu, oraz stosunek ilości gazu do ilości materiału zawierającego węgiel tak się dobiera, aby rozszczepianie materiału wyjściowego przebiegało zgodnie z reakcją według równania:



w którym n i x oznaczają liczby całkowite, a Y — ciepło reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gorący gaz otrzymuje się przez spalanie paliwa z gazem zawierającym tlen.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako paliwo stosuje się gaz zawierający wodor, a gaz otrzymany w reakcji rozszczepienia zawraca się do obiegu i spala w celu otrzymania gazu gorącego.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że gaz otrzymywany po rozszczepieniu miesza się z gazem zawierającym tlen, spala mieszaninę w celu podwyższenia jej temperatury i następnie miesza z materiałem zawierającym węgiel, przy czym ilość gazu zawierającego tlen jest taka, aby ilość tlenu była wystarczająca do spalania części wodoru powstającego podczas reakcji rozszczepiania.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że gorący gaz składa się w przeważającej ilości z wodoru i (lub) azotu.

Michael Steinschlaeger

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

