



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58498

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 e, 2/01

Zgłoszono: 27.IV.1965 (P 108 536)

Pierwszeństwo: 29.IV.1964 Włochy

MKP B 01 d

Opublikowano: 15.XI.1969

UKD

4700

Współtwórcy wynalazku: Giovanni Perri, Giuseppe Tubiello, Gaetano Palombella

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wydzielania sadzy z mieszanin gazowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania sadzy z mieszanin gazowych, zwłaszcza z mieszanin otrzymanych w wyniku pirolizy lub częściowego spalania węglowodorów.

Jak wiadomo, w procesie częściowego spalania węglowodorów poza głównymi produktami, takimi jak acetylen, olefiny, wodór i tlenek węgla, otrzymuje się również niewielkie ilości substancji smołowych i wolnego węgla w postaci sadzy. W przypadku, gdy procesu częściowego spalania nie prowadzi się w celu wytworzenia sadzy, obecność obu tych substancji utrudnia dalszą obróbkę gazu, w związku z czym należy je wyeliminować z obiegu.

W tym celu płucze się gazy krakowe ciężkimi węglowodorami (oleje gazowe, benzyna ciężka) lub wodą. Po wypłukaniu gazów ciężkimi węglowodorami otrzymuje się oleiste zawiesiny sadzy, z których następnie uzyskuje się sadzę lub oleje.

Płukanie gazów wyłącznie olejem jest niemal zawsze kosztowne, toteż zwykle stosuje się płukanie podwójne: najpierw wodą w celu usunięcia większości sadzy, a następnie olejem w celu usunięcia reszty tej substancji. Na przykład w niektórych instalacjach do produkcji acetylenu i/albo olefin z metanu lub benzyny gaz opuszczający komory spalania ochładza się wodą do 100—130°C, przy czym stosuje się 1—20 litrów wody na 1 N m³ gazu. W tym etapie większość sadzy zostaje usunięta. Następnie przeprowadza się kilka płukań

2

wodą w temperaturze 70—130°C pod ciśnieniem 1—4 atm w płuczkach, na przykład typu Venturi'ego, stosując 1 litr wody na 1 Nm³ gazu. W wyniku tego otrzymuje się wodne zawiesiny zawierające 0,15—5 g sadzy na 1 litr. Pozostała ilość sadzy około 0,2 g w 1 Nm³ gazu) usuwa się przez wypłukanie gazów olejem gazowym lub ciężką benzyną.

Wyosobnioną w ten sposób sadzę wykorzystuje się na ogół jako paliwo, ponieważ właściwe jej zastosowanie jako sadzy wymagałoby kosztownego oczyszczania; dlatego też sadza taka winna być możliwie całkowicie pozbawiona wody. Sadzę wyosobnia się z wodnej zawiesiny przez dekantację i odsączenie lub przez aglomerację z ciekłymi węglowodorami, takimi jak pentan, benzen, benzyna ciężka, oleje gazowe i inne. W przypadku odsączenia lub innego rozdzielania mechanicznego otrzymuje się wciąż wysoce uwodnioną sadzę (7—8 części wody na 1 część sadzy).

W procesie aglomeracji wodne zawiesiny otrzymane po płukaniu wodą poddaje się, po dodaniu węglowodorów, energicznemu mieszaniu. W wyniku tej czynności sadza skupia się w postaci stałych bryłek, po czym daje się łatwo wyosobnić z wody (brytyjskie opisy patentowe nr 734475 i 741135 oraz włoskie opisy patentowe nr 594518, 594519 i 638757). Ten sposób jest również niedogodny, ponieważ poza odpowiednią instalacją, wymaga znacznej mocy mieszania, odpowiadającej co

najmniej 2,25 kW na 1 m³ zawiesiny (włoski opis patentowy nr 638757).

Ponadto, obie metody muszą być zastosowane do całej zawiesiny z etapu płukania, co jest kosztowne ze względu na duże rozcieńczenie zawiesin (rzędu 0,15 g sadzy na 1 litr). W takich przypadkach w celu aglomeracji sadzy należy wykonać pracę co najmniej 2,25 kWh na 6 m³ zawiesiny, zakładając jako przeciętny czas mieszania 10 minut, co odpowiada zużyciu energii około 2 kWh na 1 kg suchej sadzy. Stanowi to znaczny odsetek w stosunku do energii cieplnej, którą można uzyskać z tej sadzy.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że powyższych niedogodności unika się stosując do pierwszego płukania gazu wodną emulsję nie łączących się z wodą węglowodorów, zamiast samej wody. Postępując w ten sposób uzyskuje się flokulację cząstek sadzy wskutek absorpcji węglowodorów przez te cząstki. Utworzone hydrofobowe kłaczki szybko wypływają na powierzchnię wody u wylotu aparatu płuczkowego, przy czym dzięki temu, że woda pozostaje czysta, można ją natychmiast zawrócić do obiegu.

Sposób wydzielania sadzy z mieszanin gazowych według wynalazku polega na płukaniu gazu emulsją oleistych węglowodorów w wodzie. Podczas płukania należy ochładzać gaz poniżej temperatury rosy tak, by obecność ciekłej warstwy wodnej umożliwiała wypłukiwanie sadzy, po czym utworzoną zawiesinę sadzy w oleju pozostawia się do odstania w celu szybkiego otrzymania dolnej warstwy wody i górnej warstwy złożonej z oleju i sadzy.

Oleiste węglowodory stosowane do wytwarzania wodnych emulsji powinny mieć postać ciekłą w temperaturze i pod ciśnieniem stosowanym w etapie płukania. Najkorzystniej stosuje się węglowodory otrzymane przez destylację ropy naftowej, których temperatura wrzenia wynosi 100°—350°C, takie jak na przykład benzyna ciężka (benzyna lakiernicza) o temperaturze wrzenia 100°—180°C i gęstości 0,78, nafta o temperaturze wrzenia 150°—300°C i gęstości 0,75—0,87 i olej gazowy o temperaturze wrzenia 300°—350°C i gęstości 0,83—0,9. Poza tym można również stosować frakcje otrzymane w wyniku destylacji smoły i zawierające węglowodory cykliczne, takie jak oleje lekkie o gęstości 0,95, o ile temperatura wrzenia mieści się w podanym wyżej zakresie, przy czym korzystne są oleje o temperaturze wrzenia 250°—350°C. Emulsję uzyskuje się przez silne mieszanie mechaniczne lub przez zastosowanie emulgatorów chemicznych typu oleju w wodzie.

Dobrą emulsję uzyskuje się na przykład przez rozpuszczenie 1% wagowo TWEEN 65 (Atlas Powder — U.S.A.) w węglowodorze. Innymi odpowiednimi emulgatorami są Ethomeen 18/15 (Armour—U.S.A.) i Noramox (Prochiner-Francia).

Przy tych emulsjach wystarczający czas trwałości wynosi zaledwie kilka minut; jest to przeciętny czas pozostawiania emulsji w reaktorze przed płukaniem gazu. W urządzeniach do produkcji ciągłej węglowodor wtryskuje się do przewodu

ssącego pompy odśrodkowej, służącego do przeniesienia wody płuczkowej.

Ilość wody płuczkowej zastosowanej do wytwarzania emulsji waha się w granicach 1—20 litrów na 1 Nm³ gazu, korzystnie 1—3 litrów na 1 Nm³.

Ilość węglowodoru potrzebnego do tworzenia emulsji z wodą waha się w granicach 0,2—10 części wagowych na 1 część sadzy zawartej w gazach krakowych.

W wyniku powyższego stężenie oleju w wodzie waha się w granicach 0,1—30%, przy czym przy mniejszym stężeniu oleju zachodzi wydzielenie warstwy sadzy na powierzchni wody, a przy większym stężeniu tworzy się warstwa oleista gotowa do spalania.

W przypadku, gdy dąży się tylko do szybkiego wydzielenia sadzy na powierzchni wody, stosuje się 0,2—1, korzystnie 0,5—1 części węglowodoru, natomiast większe ilości (8—10 części) stosuje się w przypadku dążenia do wytworzenia bezpośrednio na powierzchni wody oleistej warstwy sadzy, dostatecznie płynnej, aby mogła zostać zdekantowana i wypompowana do palników.

Tę ostatnią możliwość uzyskuje się również w dwóch etapach, a mianowicie przez emulgowanie najpierw niewielkiej ilości węglowodoru przy pomocy wody płuczkowej, a następnie dodanie do warstwy powierzchniowej, w której zbiera się sadza, dalszej ilości węglowodoru, wystarczającej do wytworzenia warstwy płynnej.

Dobór odpowiedniego systemu zależy wyłącznie od warunków krakowania oraz rodzaju urządzenia przy czym każdy system prowadzi w sposób nieskomplikowany do uzyskania tych samych wyników.

W niektórych urządzeniach, na przykład w celu uzyskania większej wydajności w usuwaniu sadzy, płukanie gazów wodą prowadzi się w kilku fazach, zawracając wodę płuczkową do obiegu. W takim przypadku korzystne jest zastosowanie ograniczonej ilości węglowodorów w emulsji w celu uniknięcia zanieczyszczenia ścianek reaktora węglowodorem, który mógłby łatwo ulec odemulgowaniu podczas płukania, dlatego też pozostała ilość węglowodoru potrzebną do uzyskania oleistej warstwy sadzy dodaje się stopniowo, jak wspomniano wyżej.

Po płukaniu emulsją należy usunąć z gazu resztki sadzy. Podobnie jak w procesie płukania wodą to ostateczne oczyszczanie prowadzi się z zastosowaniem filtrów, bądź drogą płukania olejem mineralnym. W tym przypadku po ostatnim płukaniu olej mineralny można zużytkować do wytwarzania emulsji oleisto-wodnej stosowanej przy pierwszym płukaniu.

Zaletą wynalazku jest możliwość łatwego i ekonomicznego wytwarzania płynnych zawiesin sadzy w oleju gazowym bezpośrednio u wylotu aparatu do płukania, bez uciekania się do kosztownych pośrednich procesów aglomeracji i ponownego zawieszania aglomeratu w oleju opałowym.

Przez wprowadzenie dalszej ilości oleju opałowego na powierzchnię wody zawierającej sadzę i lekkie mieszanie tej warstwy powierzchniowej,

otrzymuje się ciekłą warstwę sadzy w oleju zawierającą tylko niewielką ilość wody, przy czym warstwę tę dekantuje się łatwo z nad dolnej warstwy wodnej i pompuje bezpośrednio do palników w celu spalania.

Szybkość wydzielania sadzy z wody jest bardzo wysoka, bo rzędu 50 m/godz, i jest ona nieosiągalna przy zastosowaniu zwykle stosowanych środków flokujących.

Zaletą sposobu według wynalazku jest również fakt, że lepsze ilościowe usunięcie sadzy umożliwia zredukowanie końcowego płukania gazów węglowodorami.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W przykładzie tym opisane jest doświadczenie przeprowadzone dotychczas stosowaną metodą.

Gaz krakowy, wytworzony przez częściowe spalanie metanu pod ciśnieniem atmosferycznym i zawierający 8,5% C_2H_2 , 28,5% CO , 50% H_2 , 3,5% CO_2 oraz 4,5 g sadzy/ Nm^3 gazu, płukano wodą w ilości 20 litrów/ Nm^3 gazu w temperaturze 80°C w wieży zraszającej wyposażonej w górnej części w rozpylacze wody. Gazy wprowadzane od dołu kolumny były płukane w kierunku przeciwnym. Wypłukany gaz wciąż jeszcze zawierał 1,5 g sadzy w 1 Nm^3 .

Otrzymana wodna zawiesina zawierała 0,15 g sadzy w 1 litrze, a prędkość jej klarowania się w temperaturze 70°C (czyli prędkość osadzania się sadzy) wynosiła 0,06 m na godzinę.

Do zawrócenia czystej wody z tej zawiesiny do płukania w instalacji o przerobie wynoszącym 4000 Nm^3 CH_4 na godzinę konieczna jest powierzchnia dekantacyjna co najmniej 2660 m^2 , co odpowiada średnicy dekantera równej 58,2 m.

Po osadzeniu się sadzy otrzymano koncentrat zawierający 97 części wody i 3 części sadzy.

Przykład II. Gaz z przykładu I płukano emulsją 0,1 części wagowej oleju gazowego w 1000 częściach wody. Emulsję tę uzyskano drogą mieszania mechanicznego, przy czym równie dobre wyniki uzyskiwano przez wtryskiwanie oleju gazowego przy pomocy rozpylacza do przewodu, którym przepływa woda do aparatu płukającego. Po homogenizacji emulsja była dostatecznie trwała w ciągu 5 minut.

Po wypłukaniu gazów tą emulsją w ilości 20 litrów na 1 Nm^3 gazu, otrzymano wodną zawiesinę zawierającą w 1 litrze 0,3 g oleistych kłaczków sadzy, które w temperaturze 70°C wypływały na powierzchnię wody z przeciętną prędkością 50 m na godzinę. Wypłukany gaz zawierał w 1 Nm^3 około 0,5 g sadzy.

W tych warunkach do ciągłego obiegu wody w instalacji o przerobie 4000 Nm^3 CH_4 na godzinę wystarczy powierzchnia dekantacyjna 3,2 m^2 , co odpowiada średnicy dekantera 2,02 m.

Stężona warstwa sadzy, wyosobniona z wody, zawierała 10 części sadzy, 5 części oleju gazowego i 85 części wody.

Temperatura destylacyjna oleju gazowego stosowanego w tym przykładzie wynosiła 275—310°C przy ciśnieniu 760 mmHg, a gęstość tego oleju w temperaturze 20°C wynosiła 0,83.

Przykład III. Sadzę otrzymaną w przykładzie I i II dodano do oleju gazowego takiego samego jak w przykładzie II, otrzymując olejowe zawiesiny sadzy, przeznaczone do wprowadzenia do palników urządzenia do produkcji pary.

Koncentrat z przykładu I, zawierający 97 części wody i 3 części sadzy, do utworzenia zawiesiny płynnej w temperaturze 50°C wymagał dwunastokrotnej ilości oleju gazowego w stosunku do ilości sadzy. W celu wytworzenia takiej zawiesiny, mieszano lekko przez 20 minut w temperaturze 50°C koncentrat sadzy i olej gazowy, a następnie spuszczo wodę z dna mieszalnika. Otrzymana warstwa olejowa zawierała 3,8% sadzy, 46,2% oleju gazowego i 50% wody.

Unosząca się na powierzchni wody warstwa sadzy z przykładu II składała się z 10 części wagowych sadzy, 5 części oleju gazowego i 85 części wody i do utworzenia zawiesiny płynnej w temperaturze 50°C (którą wytworzono jak wyżej) wymagała około siedmiokrotnej ilości oleju gazowego w stosunku do ilości sadzy. Otrzymana zawiesina zawierała 10,5% sadzy, 73,7% oleju gazowego i 15,8% wody.

Przyjmując natomiast dla przykładu II stosunek ilości oleju gazowego do ilości sadzy, taki jak dla przykładu I, czyli 12 części wagowych oleju gazowego na 1 część sadzy, otrzymano warstwę oleistą zawierającą 6,9% sadzy, 82,7% oleju gazowego i 10,4% wody.

Przykład IV. W temperaturze 130°C płukano wodą lub wodną emulsją naftową gaz krakowy, otrzymany przez częściowe spalanie CH_4 pod ciśnieniem bezwzględnym 4 atm i zawierający 7,66% C_2H_2 , 54,00% H_2 , 26,5% CO , 3,5% CO_2 , 5% CH_4 oraz 10 g sadzy/ Nm^3 gazu, otrzymując:

Płukanie wodą:	
woda płuczkowa	3 litry/ Nm^3 gazu
temperatura płukania	130°C
ciśnienie przy płukaniu	4 atm
przeciętne stężenie sadzy w wodzie	3,15 g/litr
pozostałość sadzy w wypłukanym gazie	0,55 g/ Nm^3

Prędkość klarowania się otrzymanej zawiesiny sadzy wynosiła 0,075 m/godz. w temperaturze 70°C.

Płukanie emulsją wytworzoną przez silne mieszanie mechaniczne nafty z wodą w stosunku 25 g nafty na 1 litr wody:

emulsja	
temperatura płukania	130°C
ciśnienie przy płukaniu	4 atm
przeciętne stężenie sadzy w wodzie (z wyłączeniem nafty)	3,3 g/litr
pozostałość sadzy w wypłukanym gazie	0,1 g/ Nm^3

Oleista zawiesina sadzy wpływała na powierzchnię wody z prędkością 45 m na godzinę w temperaturze 70°C tworząc płynną warstwę oleistą o zawartości wody 20%, przy czym wodę tę można łatwo dekantować.

Temperatura destylacji stosowanej nafty wynosiła 200°—275°C pod ciśnieniem 750 mmHg, a gęstość w temperaturze 25°C wynosiła 0,82.

Przykład V. Płukano wodą lub emulsją oleju gazowego w wodzie gaz wytworzony przez krakowanie benzyny do produkcji acetyleny i etyleny, zawierający: 9,77% C_2H_2 , 9,54% C_2H_4 , 33,5% H_2 , 28% CO i 7,4% CO_2 i na 1 Nm^3 3 g substancji węglowych w postaci smół (8%) i sadzy (92%), otrzymując:

Płukanie wodą:	
woda płuczkowa	2 litry/ Nm^3 gazu
temperatura płukania	130°C
ciśnienie płukania	4 atm
przeciętne stężenie substancji węglowych w wodzie	0,5 g/litr

Prędkość klarowania wodnej zawiesiny substancji węglowych w temperaturze 70°C wynosiła 0,03 m/godz.

Płukanie emulsją 0,3 g oleju gazowego w 1000 g wody:

emulsja	2 litry/ Nm^3
temperatura płukania	130°C
ciśnienie płukania	4 atm
przeciętne stężenie substancji węglowych w wodzie (z wyłączeniem oleju gazowego)	0,75 g/litr

Prędkość klarowania zawiesiny uzyskanej po płukaniu wynosiła 70 m na godzinę w temperaturze 70°C.

Temperatura destylacji stosowanego oleju gazowego wynosiła 310°C—350°C pod ciśnieniem 760 mmHg, a gęstość w temperaturze 25°C wynosiła 0,85.

1. Sposób wydzielania sadzy z mieszanin gazowych, zwłaszcza wytworzonych w wyniku pirolizy lub częściowego spalania węglowodorów, przez płukanie, **znamienny tym**, że emulsją otrzymaną przez zemulgowanie z wodą oleistego węglowodoru nie mieszającego się z wodą i wrzącego w temperaturze 100°—350°C, płucze się gazy w temperaturze niższej od temperatury rosy, po czym utworzoną zawiesinę sadzy w oleju pozostawia się do odstanienia w celu otrzymania dolnej warstwy czystej wody i górnej warstwy złożonej z oleju i sadzy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płucze się emulsją oleju w wodzie wytworzoną przez silne mieszanie mechaniczne lub przez dodanie powierzchniowo-czynnego emulgatora oleju w wodzie.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płucze się emulsją użytą w stosunku 1—20, korzystnie 1—3 litrów wody płuczkowej na 1 Nm^3 gazu.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że płucze się emulsją użytą w stosunku 0,5—1 części węglowodoru na 1 część sadzy zawartej w gazie w celu uzyskania szybkiego wypłynięcia sadzy i warstwy olejowej na powierzchnię.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że płucze się emulsją użytą w stosunku 8—10 części węglowodoru w celu uzyskania płynnej olejowej warstwy sadzy na powierzchni wody.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płucze się emulsją użytą w stosunku 0,2—10 części wagowych węglowodoru na 1 część sadzy zawartej w gazie.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sadzę i warstwę olejową miesza się z dodatkową ilością oleju w celu uzyskania płynnej zawiesiny, odpowiedniej do pompowania.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowódor stosuje się benzynę ciężką, naftę lub olej gazowy.