

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 432153

— classe

XXIV

Società Anonima Industrie Chimiche Dr. Baslini e Giulio Natta a Milano

*Autore dell'invenzione è stato designato il sig. Giulio Natta**Ddp: 24 giugno 1947; Dcs: 15 marzo 1948*Procedimento per la fabbricazione di nero fumo di grande finezza
per riduzione dell'ossido di carbonio

E' noto che l'ossido di carbonio si può decomporre a temperature di 400-700° con formazione di carbonio elementare e di anidride carbonica.

5 La resa della reazione dipende dalla temperatura, dalla pressione parziale dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica in relazione alla nota costante di equilibrio della reazione stessa e dipende inoltre dal tempo
10 di reazione, che può essere ridotto con l'impiego di adatti catalizzatori. Come ottimi catalizzatori sono noti i metalli del gruppo del ferro, che risultano particolarmente attivi se ottenuti per decomposizione dei rispettivi
15 carbonili.

Molti tentativi erano stati fatti per applicare industrialmente questa reazione per la produzione di carbonio elementare finamente suddiviso (nerofumo), e si erano ottenuti buoni risultati per quanto riguarda le rese della
20 reazione. Non si erano però, prima di ora, ottenuti risultati soddisfacenti per quanto riguarda l'ottenimento di certe proprietà peculiari del nero fumo, quali la grande finezza,
25 che sono richieste per il principale uso del nero fumo, che è quello dell'impiego nelle mescole per la produzione di oggetti di gomma. Per tali usi il nero fumo, prodotto per decomposizione termica o catalitica del
30 l'ossido di carbonio, non poteva sostituire vantaggiosamente i neri fumi prodotti per combustione incompleta di idrocarburi o di gas contenenti idrocarburi.

Il presente ritrovato permette di ottenere
35 del nero fumo estremamente fino, avente di-

mensioni submicroscopiche dei singoli granuli, ed avente la proprietà di essere facilmente disperso ed incorporato dalle mescole di gomma.

Questo importante risultato è stato ottenuto facendo avvenire la decomposizione catalitica dell'ossido di carbonio in presenza di piccole quantità di acetilene o dei prodotti di decomposizione termica dell'acetilene.

Uno dei modi di operare più consigliabili
45 è il seguente:

L'ossido di carbonio, oppure i gas contenenti ossido di carbonio, preriscaldati a temperatura di 450-600°, vengono mescolati con una piccola quantità di gas contenenti l'ace-
50 tilene ed una sostanza capace di agire da catalizzatore per la decomposizione termica dell'ossido di carbonio (per esempio ferro carbonile). Per tale temperatura raggiunta
55 dalla miscela il ferro carbonile e l'acetilene si decompongono e l'agente catalitico ottenuto in queste condizioni provoca la decomposizione dell'ossido di carbonio con ottenimento di carbonio elementare estremamente
60 fino.

Operando in queste condizioni non è necessario riscaldare ulteriormente la miscela gassosa dopo l'aggiunta dell'agente catalitico all'ossido di carbonio perchè la reazione di
65 decomposizione dell'ossido di carbonio è fortemente esotermica.

E' anzi utile, operando su grandi masse, raffreddare la miscela reagente asportando il calore svolto dalla reazione con raffreddamento dall'esterno, oppure con aggiunta
70

di gas freddi preferibilmente contenenti ossido di carbonio.

La quantità di acetilene occorrente allo scopo è molto piccola, dell'ordine di grandezza di qualche unità per cento in volume rispetto al volume dell'ossido di carbonio impiegato. Quantità più elevate, ad esempio del 10% o superiori, sono pure efficaci, ma sono sconsigliabili perchè elevano il costo della produzione.

Quantità di acetilene inferiori all'1% sono anche esse impiegabili ma forniscono risultati meno evidenti.

E' utile operare in condizioni tali da evitare o ridurre la deposizione del nerofumo sulle pareti delle parti calde dell'apparecchiatura di reazione, perchè i granuli di nerofumo così separati possono ingrossare peggiorandone la qualità.

E' perciò conveniente adottare una camera di reazione avente pareti verticali, facilmente pulibili, o meglio ancora a forma di piramide o di cono con la base verso il basso.

Una parte del nerofumo si deposita sul fondo, preferibilmente raffreddato, della camera di reazione da cui viene estratto il più rapidamente possibile. Una parte notevolissima viene trasportata sospesa nei gas residui, contenenti anidride carbonica e deve venire abbattuta con metodi noti.

Come materia prima sono consigliabili i gas ricchi di ossido di carbonio ottenuti per gasificazione di coke o di altri carboni con ossigeno ed anidride carbonica. In tale caso l'anidride carbonica occorrente per la produzione dell'ossido di carbonio può essere estratta dai gas residui della produzione del nerofumo. Tali gas contenenti ossido di carbonio possono venire depurati dall'anidride carbonica e dai composti solforati con i metodi noti.

Esempio: Un gas contenente 95-98% di ossido di carbonio viene preriscaldato a 550° e viene poi mescolato all'ingresso della camera di reazione con il 10% di altro ossido di carbonio contenente acetilene e vapori di ferro carbonile. La quantità di ferro carbonile è del 0,2-0,3% in peso, quella dell'acetilene del 3-4% in volume rispetto al volume dell'ossido di carbonio. I gas uscenti dalla camera di reazione, il cui interno viene mantenuto a temperatura di circa 550° raffreddando blandamente le pareti della camera stessa, contengono il 50-55% di anidride carbonica.

Il nerofumo formato viene in parte trascinato dai gas residui ed in parte depositato sul fondo e sulle pareti della camera di reazione.

Per ogni m³ normale di ossido di carbonio immesso nella camera di reazione si sono ot-

tenuti complessivamente 210-220 grammi di nerofumo.

Tenuto conto della possibilità di reintrodurre nella camera di reazione l'ossido di carbonio contenuto nei gas residui, dopo eliminazione dell'anidride carbonica, la resa in nerofumo raggiunge i 260-280 grammi per m³ di ossido di carbonio.

Se si vuole riferire la resa in nero fumo al carbonio contenuto nel carbone gasificato per la produzione dell'ossido di carbonio è da tener presente che le migliori rese si ottengono qualora si gasifichi il carbone con miscela di anidride carbonica ed ossigeno e si usi a tale scopo l'anidride carbonica estratta dai gas residui della produzione del nerofumo. In tal caso, qualora si gasifichi del coke, la resa in nero fumo può superare i 0,6 Kg per Kg di carbonio fisso contenuto nel coke.

Risulta quindi la possibilità di ottenere da 1 T. di coke contenente 85% di carbonio fisso oltre 500 Kg di nerofumo.

Nel caso che per la produzione dei gas ricchi in ossido di carbonio si impieghino combustibili diversi dal coke, che vengono gasificati con anidride carbonica ed ossigeno, è consigliabile usare dei gasogeni che separino le materie volatili dal carbone, in modo da ottenere gas più ricchi in ossido di carbonio. In tale caso la resa in nerofumo dipende prevalentemente dal contenuto in carbonio fisso del combustibile gasificato.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di nero fumo per contemporanea riduzione ed ossidazione dell'ossido di carbonio a carbonio ed anidride carbonica, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di acetilene gassoso e che si ottiene un prodotto di straordinaria finezza.

2. Procedimento come il precedente, caratterizzato dal fatto che la decomposizione dell'ossido di carbonio avviene in presenza di acetilene e di un agente catalitico finemente disperso.

3. Procedimento come il precedente, caratterizzato dal fatto che come agente catalitico si usa ferro carbonile contenuto come vapore nell'acetilene.

4. Procedimento come il precedente, caratterizzati dal fatto che si preriscaldano i gas contenenti l'ossido di carbonio ad una temperatura superiore ai 400° e che l'agente catalitico viene aggiunto al gas preriscaldato.

5. Procedimento come il precedente, caratterizzato dal fatto che si preriscalda il gas contenente ossido di carbonio, e che l'a-

gente catalitico costituito da una miscela di vapori di ferro carbonile e di acetilene viene aggiunto diluito con altri gas.

5 6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che i vapori di ferro carbonile sono introdotti nell'apparecchio di reazione in miscela con gas contenenti ossido di carbonio.

10 7. Procedimento come i precedenti, caratterizzato dal fatto che si evita un lungo tempo di permanenza del nerofumo prodotto nell'apparecchio di reazione, riducendo la deposizione del nerofumo sulle pareti man-

tenendole a temperatura più bassa di quella dei gas interni all'apparecchio di reazione, ed asportando il nero fumo appena formato dall'apparecchio stesso. 15

8. Procedimento come i precedenti, caratterizzato dal fatto che i gas contenenti ossido di carbonio vengono ottenuti per gasificazione di carboni, preferibilmente ricchi di carbonio fisso, con miscela di anidride carbonica ed ossigeno e che l'anidride carbonica occorrente proviene dal ricupero dell'anidride carbonica contenuta nei gas residui della 20 produzione del nerofumo. 25