



등록특허 10-2478508



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월16일
(11) 등록번호 10-2478508
(24) 등록일자 2022년12월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/50 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09C 1/50 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7004544
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월28일
심사청구일자 2020년07월03일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월17일
- (65) 공개번호 10-2017-0048344
- (43) 공개일자 2017년05월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/069720
- (87) 국제공개번호 WO 2016/030495
국제공개일자 2016년03월03일
- (30) 우선권주장
14182786.5 2014년08월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문현
US03438732 A1*
US06391274 B1*
WO2014012002 A2*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자
오리온 엔지니어드 카본스 게엠베하
독일, 50997 쾰른, 해리-클롭퍼-슈트라세 1

(72) 발명자
보글러, 코니
독일, 53809 루피히테로스, 원터샤이더 스트라쎄 9

팀퍼만스, 에디
독일, 50354 휘어트, 메테르니히스트라쎄 1씨

쇤켈, 아른트-피터
독일, 56269 마리엔하우젠, 하우프트스트라쎄 30

(74) 대리인
특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 카본 블랙의 공극율 제어 방법

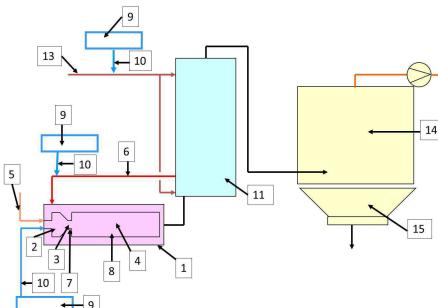
(57) 요약

본 발명은 130 m²/g 내지 350 m²/g의 STSA 표면적을 가지며,

- STSA 표면적이 130 m²/g 내지 150 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.1 미만이고,
- STSA 표면적이 150 m²/g 초과 내지 180 m²/g인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.2 미만이며,

(뒷면에 계속)

대 표 도



- STSA 표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.3 미만이고;
상기 STSA 표면적 및 BET 표면적은 ASTM D 6556에 따라 측정되는 것인,
페니스 블랙, 및
연소 가스 스트림이 형성될 때 가연성 물질 대 O_2 의 화학량론적 비가 1.2 미만의 k 인자를 갖도록 조정되고, 반
응기에 공급되는 CO_2 양은 제한하면서 반응기 내 불활성 가스의 농도는 증가시키는 페니스 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 장치가 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08L 21/00 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/19 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

카본 블랙의 제조를 위한 퍼니스 방법으로서,

- 적어도 O_2 -함유 가스 스트림 및 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림을 포함하는 공급 스트림들을 퍼니스 반응기에 공급하는 단계;
- 상기 가연성 물질을 연소 단계에서 연소시켜 고온 연도 가스 스트림을 제공하는 단계로서, 여기서 상기 공급 스트림들은 1.2 미만의 k 인자를 제공하는 양으로 연소 단계에 공급되고, 상기 k 인자는 연소 단계에서 모든 가연성 물질의 화학량론적 연소를 위해 이론적으로 필요한 O_2 대 연소 단계에 공급되는 총 O_2 의 비로서 정의되는 단계;
- 카본 블랙 공급 원료를 반응 단계에서 고온 연도 가스 스트림과 접촉시켜 카본 블랙을 형성하는 단계; 및
- 종결 단계에서 카본 블랙 형성 반응을 종료하는 단계를 포함하고;

상기 연소 단계에 공급되는 공급 스트림들은 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 20.5 부피% 미만의 O_2 및 3.5 부피% 미만의 이산화탄소를 함유하고/하거나;

산소 함유 화합물로부터 선택되는 성분을 최대 16 부피%의 총 계량으로 포함하는 불활성 가스 스트림이 반응 단계 및 종결 단계의 적어도 한 단계에 공급되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 공급 스트림들이 하나 이상의 추가의 가스 스트림을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, k 인자가 0.15 내지 1.2, 0.3 내지 1.15, 0.75 내지 1.15, 0.85 내지 1.1, 또는 0.95 내지 1.05인 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 연소 단계에 공급되는 공급 스트림들이 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 1.0 내지 20.0, 2.5 내지 19.5, 또는 5.0 내지 19.0 부피%의 O_2 및/또는 2.0 미만, 1.0 미만, 또는 0.5 미만 부피%의 이산화탄소를 포함하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, O_2 -함유 가스 스트림이 임의로 산소 농축된 공기, 또는 저산소(oxygen depleted) 공기인 것인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 연료 스트림이 천연 가스를 포함하는 것인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

산소 함유 화합물로부터 선택되는 성분을 최대 16 부피%의 총 계량으로 포함하는 불활성 가스 스트림이 연소 단계, 반응 단계, 종결 단계 중 임의의 단계에, O_2 -함유 가스 스트림, 연료 스트림, 카본 블랙 공급 원료를 위한 임의의 공급 라인에, 또는 급냉 물질이 종결 단계에 사용되는 경우 급냉 물질에, 또는 이들의 조합에 공급되며,

임의로 퍼니스 반응기는 추가로 O_2 -함유 가스 스트림의 예열용 열교환기를 포함하고, 불활성 가스 스트림은 열교환기에 유입되기 전에 O_2 -함유 가스 스트림용 공급 라인에 공급되는 것인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 불활성 가스가 적어도 84 부피% N_2 를 포함하는 N_2 -함유 가스 및 암모니아로부터 선택되며, 임의로 불활성 가스 스트림은 84 내지 99.9999 부피% N_2 , 90 내지 99.99 부피% N_2 , 92 내지 99.99 부피% N_2 , 또는 95 내지 99 부피% N_2 를 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 공기 분리 유닛에서 공기를 질소-함유 가스 스트림 및 산소-농축 가스 스트림으로 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 여기서 질소-함유 가스 스트림은 불활성 가스 스트림으로서 사용되고 산소-농축 가스 스트림은 임의로 카본 블랙의 제조 공정에 사용되는 것이며, 공기 분리 유닛은 임의로 압력 스윙 흡착 유닛 또는 막 분리 유닛인, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 방법을 수행하기 위한 장치로서,

a) 하기를 포함하는 퍼니스 반응기 (1):

- 고온 연도 가스 스트림을 발생하기 위한 제1 반응 구역 (2)과, O_2 -함유 가스 스트림을 제1 반응 구역 (2)에 공급하기 위해 제1 반응 구역 (2)과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인 (6) 및 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림을 제1 반응 구역 (2)에 공급하기 위해 제1 반응 구역 (2)과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인 (5);

- 제1 반응 구역 (2)과 유동 연결되고 그의 하류에서 고온 연도 가스 스트림을 카본 블랙 공급 원료와 접촉시키기 위한 제2 반응 구역 (3)과, 카본 블랙 공급 원료를 제2 반응 구역 (3)에 공급하기 위해 제2 반응 구역 (3)과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인 (7); 및

- 카본 블랙 형성 반응을 급냉하기 위한 수단 (8)을 포함하는 제2 반응 구역 (3)과 유동 연결되고 그의 하류에서 카본 블랙 형성 반응을 종료시키기 위한 제3 반응 구역 (4);

b) 불활성 가스 공급 유닛 (9); 및

c) 불활성 가스 스트림을 반응기에 공급하기 위해 반응기 (1)에, 또는 물질을 반응기에 공급하기 위한 임의의 공급 라인 (5,6,7,8)에 불활성 가스 공급 유닛 (9)을 연결하는 적어도 하나의 라인 (10)을 포함하고,

여기서 불활성 가스 공급 유닛 (9)은 외부 불활성 가스 생산 설비를 상기 장치에 연결하는 공급 라인, 저장 유닛 (9) 또는 공기 분리 유닛 (9)으로부터 선택되는 것인, 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 산소-함유 가스 스트림의 예열용 열교환기 (11) 및/또는 급냉 물질을 제3 반응 구역에 공급하기 위해 제3 반응 구역과 유동 연결되는 적어도 하나의 공급 라인 (8)을 추가로 포함하는 장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 불활성 가스 공급 유닛 (9)은 불활성 가스 스트림을 공급하기 위한 적어도 하나의 라인 (10)을 통해 다음 어느 것에 연결되는 것인, 장치:

- 열교환기 (11)에 유입되기 전에 O_2 -함유 가스 스트림을 공급하기 위한 라인 (13);
- 열교환기 (11)의 하류에서 O_2 -함유 가스 스트림을 공급하기 위한 라인 (6);
- 연료 스트림을 공급하기 위한 라인 (5);
- 카본 블랙 공급 원료를 공급하기 위한 라인 (7);

- 카본 블랙 형성 반응을 급냉하기 위한 수단이 급냉 물질을 공급하기 위한 라인인 경우, 급냉 물질을 공급하기 위한 라인 (8);

- 제1 반응 구역 (2);

- 제2 반응 구역 (3);

- 제3 반응 구역 (4); 또는

이들의 조합.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카본 블랙의 공극율(porosity) 제어 방법, 그에 의해 생성된 카본 블랙 및 본 발명의 방법을 수행하기 위한 장치(apparatus)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 문헌["Carbon Black" edited by Jean-Baptiste Donnet et al., second edition, Marcel Dekker, Inc., New York (1993), pages 35 to 39]에 의해 예시된 바와 같이, 카본 블랙 업자들의 일반적인 지식에 따르면, 카본 블랙의 제조를 위한 퍼니스 방법(furnace process)에서 카본 블랙의 공극율은 퍼니스 반응기(furnace reactor)의 급냉 위치에 의해 제어될 수 있다. 새로이 형성되는 카본 블랙의 급냉이 빠를수록 그 공극율은 더 낮다. BET 표면적 대 STSA 표면적의 비가 공극율 척도로서 사용될 수 있다. 미세 입자를 가지는 블랙의 경우, 이 비는 초단기 급냉된 카본 블랙 (무 공극)에 대한 단위원(unity)과 같거나 이보다 약간 작고, 더 긴 급냉 거리 내에서 생성된 단위원보다는 크다. 급냉은 반응기를 따라 고정된 위치에만 배치될 수 있기 때문에, 매우 미세한 입자의 블랙은 항상 일정량의 공극율을 나타낸다. 최적의 위치를 항상 이용할 수 있는 것은 아니다. 따라서, 반응은 카본 블랙 형성이 완료되는 바로 그 정확한 시점에 종료될 수 없다. 또한, 상이한 체류 시간은 공극률에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 블랙의 표면 화학에도 영향을 미친다. 초단 급냉 블랙의 표면은 CH 기로부터의 수소 또는 올레핀계 이중 결합과 유사한 기가 풍부하다. 이 표면 화학은 카본 블랙이 일반적으로 사용될 수 있는 모든 응용에 바람직하지 않을 수도 있다.

[0003] 타이어 응용 시 높은 표면적 및 낮은 공극율을 갖는 카본 블랙은 타이어의 내마모성을 향상시킬 수 있다. 다른 한편으로, 높은 표면적 및 낮은 공극율을 이루기 위해 퍼니스 블랙(furnace black)이 짧은 급냉 거리로 상술한 바와 같이 제조된다면, 생성된 표면 화학, 특히 올레핀계 표면 기는 매우 짧은 가황 시간으로 이어지게 되는데, 이는 고무 화합물의 가공성에 불리하다.

[0004] 따라서, 짧은 급냉 카본 블랙의 상기 단점을 방지하기 위해, 퍼니스 방법에서 급냉 위치와 무관하게 카본 블랙의 공극율을 제어, 특히 감소시킬 수 있는 카본 블랙의 제조 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 타이어 응용 시 고무 화합물의 내마모성과 가공성에 개선된 균형을 나타내는 카본 블랙이 특히 요구된다.

[0005] 본 발명에 따라, 카본 블랙의 공극율은, 퍼니스 방법에서, 반응기에 공급되는 CO_2 의 양을 제한하면서 반응기 내 불활성 가스의 농도를 증가시키는 것과 함께 연소 가스 스트림(combustion gas stream)이 형성될 때 연소성 물

질 대 O_2 의 화학양론 비를 1.2 미만의 k 인자가 얻어지도록 조정함으로써 용이하게 제어, 특히 감소시킬 수 있다.

[0006] 종래 기술에서, 화학양론에 가까운 연소를 이용한 카본 블랙의 제조 방법이 제안되었다.

[0007] 미국특허 제3,475,125호는 연소 구역에서 탄화수소 연료와 상기 연료를 연소시키는데 필요한 실질적으로 화학량론적 양의 산화제를 함유하는 산화제의 제1 가연성 혼합물을 연소시킴으로써 반응 구역에서 고온 연소 가스의 적어도 하나의 스트림을 얻는 카본 블랙의 제조 방법을 기술한다. 상기 제1 가연성 혼합물은 과도한 온도로부터 상기 연소 구역의 내화성 라이닝(refractory lining)을 보호하기에 충분한 양으로 존재하는 스텁의 존재하에 연소된다. 임의로, 탄화수소 연료와 상기 연료의 연소에 필요한 화학량론적 양보다 많은 양의 산화제를 함유하는 산화제의 제2 가연성 혼합물이 연소되어 얻어지는 고온 연소 가스의 적어도 하나의 다른 스트림이 반응 구역에 적용된다. 이 공정은 과도한 온도로부터 퍼니스의 내화물을 보호하는 동시에, 카본 블랙의 증가된 수율을 유도한다고 기술되어 있다.

[0008] 미국특허 제4,294,814호는, 반응기로, 탄화수소 공급물의 제1 스트림을 축 방향으로 도입하고, 고온 연소 가스의 제2 스트림을 원주 방향 또는 접선 방향으로 도입하여 탄화수소 공급 원료의 제1 스트림 주위에 고온 연소 가스의 와류(vortex)가 형성되도록 하고 가스의 제3 스트림을 반응기로 방사상으로 도입함으로써 고 구조를 가지는 카본 블랙의 제조 방법을 개시한다. 바람직한 실시양태에서, 연소 가스를 포함하는 제2 및 제3 스트림 중 어느 하나는 가연성 물질과 산소의 화학양론 비 아래에서 유도되는 반면, 다른 연소 가스 스트림은 가연성 물질 대 산소의 화학양론 초과비로부터 유도되기 때문에, 양 연소 가스 스트림이 결합하면 반응기의 중심에서 매우 높은 온도로 전체 화학량론적 조건이 달성되며, 이때 탄화수소 공급물의 제1 스트림은 반응기 벽에 접촉하지 않고 공급된다. 이 선행 기술 문헌의 교시에 따르면, 매우 높은 구조를 가지는 카본 블랙을 얻을 수 있다.

[0009] EP-A 982 378호는 고온 연소 가스 스트림이 형성되고 공급물이 도입되는 지점에서 연소 가스의 산소 농도는 최대 3 부피%인 카본 블랙을 생성하기 위한 퍼니스 방법에 관한 것이다. 가능한 작은 농도의 산소를 만드는 장점은 카본 블랙의 응집체 크기가 작고, 큰 입자 크기를 갖는 응집체가 억제되는 것이라고 설명되었다. 또한, 좁은 입도 분포를 갖는 카본 블랙이 상기 방법에 의해 얻어진다.

[0010] US 2002/0090325호는 연소 구획에서 반응기 내화벽에 손상을 억제하면서 가능한 높은 온도와 1에 가까운 공기의 비율로 연료의 완전 연소를 수행함으로써 더 작은 입자 크기 및 좁은 응집체 크기 분포의 카본 블랙을 생성하는 문제를 다룬다. 또한, 이러한 참조문헌의 종래 기술 부분에서 일본 특허출원 제10-38215호는 카본 블랙 제조와 관계없는 것을 설명한다. 상기 일본 참조문헌에는 예를 들어, 배기 가스 재순환 또는 질소 등의 불활성 가스로 공기를 희석시킴으로써, 희석 공기를 사용하여 산소 농도가 적어도 연소 반응 직전에 일반 공기보다 훨씬 낮은 베너 연소 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법을 카본 블랙 생산 퍼니스에 적용하는 경우, 안정된 품질의 카본 블랙을 생산하는 것이 어려워 질 수 있기 때문에, US 2002/0090325호에서 이 개념은 카본 블랙 생산에 적합치 않은 것으로 간주되고 있다. 또한, 산소 농도를 희석하기 위해 장비에 대한 추가적인 비용이 필요하다. 따라서, US 2002/0090325호는 제1 반응 구역에서 공기 공급 포트 또는 포트들 및 연료 공급 포트 또는 포트들이 독립적으로 서로 분리 배치되어 연소 공기 및 연료가 퍼니스 내로 개별적으로 주입되고 퍼니스에서 연소되는 퍼니스 구조를 제안한다. 따라서, 작은 입자 크기 및 좁은 응집체 크기 분포의 카본 블랙이 수득되고, 연소부에서 상기 반응기 내화벽의 손상이 최소화된다.

[0011] 미국특허 제7,655,209호는 반응기 오프-가스가 연소 가스를 생성하기 위해 화학양론의 80% 미만의 양으로 산소를 제공하는 산화제 가스 스트림과 함께 바람직하게는 천연 가스 또는 다른 보조 가연성(supplementary combustible) 가스 공급물 스트림 없이 사용되는, 카본 블랙을 제조하기 위한 소위 "딥 연료 풍부 (deep fuel rich)" 법에 관한 것이다. 바람직하게는, 오프-가스(off-gas)는 예열, 탈수되고, 필요하다면 이산화탄소가 제거된다. 반응기 오프-가스 내 수소 및 일산화탄소의 함량은 가연성 물질로서 이용된다. 이 방법의 장점은 사용되는 원료의 보다 완전한 사용으로 원료 비용을 상당히 절감할 수 있음으로 해서 전체 공정의 경제성이 개선된다는 것이다. 임의로 오프-가스로부터 이산화탄소를 제거하기 위한 미국특허 제7,655,209호의 교시에도 불구하고, 주요 또는 단독 가연성 물질로서 수소 및 일산화탄소를 사용하면 생성된 연소 가스에 이산화탄소의 농도가 증가하게 될 것이다.

[0012] 미국특허 제3,438,732호는 제조 공정으로부터의 테일 가스(tail gas)를 수소, 일산화탄소 및 물이 제거되도록 처리하고, 그 후에 바람직하게는 카본 블랙 공급 원료의 분무 가스로서 공정으로 재순환되는, 카본 블랙의 제조 방법을 개시한다. 거기에서, 테일 가스로부터 나오는 불활성 가스는 실질적으로 질소 및 이산화탄소로

구성된다. 이에 따라, 카본 블랙의 공급 원료 물질에 대한 카본 블랙의 수율이 증가될 수 있다.

[0013] 상기 논의된 종래 기술 문헌 중 어느 것도 얻어진 카본 블랙의 공극율을 제어, 특히 공극율을 감소하는 문제를 다루지 않았다. 상기 논의된 종래 기술의 일부 참조에서 공정 체제에 의해 영향을 받는 것으로 개시된 유일한 생성물 파라미터는 얻어진 카본 블랙의 입도 및 입도 분포에 대한 연소 화학량론의 영향이다.

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 생성된 카본 블랙의 공극율의 제어, 특히 카본 블랙의 공극율을 감소시키는데 적합한 카본 블랙의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 그와 동시에 카본 블랙 제조 공정의 환경에 미치는 영향을 줄이는 것이다. 반응기 오프-가스에서 NO_x , SO_x 또는 CO_2 등과 같은 환경 유해 가스의 농도를 감소시킬 수 있는 것이 특히 유용하다.

발명의 내용

[0016] 상기 목적은 다음 단계들을 포함하는, 카본 블랙의 제조를 위한 퍼니스 방법에 의해 달성되었다:

- O_2 -함유 가스 스트림, 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림 및 임의로 하나 이상의 추가의 가스 스트림을 퍼니스 반응기에 공급하는 단계;

- 가연성 물질을 연소 단계에서 연소시켜 고온 연도 가스 스트림(flue gas stream)을 제공하는 단계로서, 여기서 O_2 -함유 가스 스트림, 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림 및 임의로 하나 이상의 추가의 가스 스트림은 1.2 미만의 k 인자를 제공하는 양으로 연소 단계에 공급되고, 상기 k 인자는 연소 단계에서 모든 가연성 물질의 화학량론적 연소를 위해 이론적으로 필요한 O_2 대 연소 단계에 공급되는 총 O_2 의 비로서 정의되는 단계;

- 카본 블랙 공급 원료를 반응 단계에서 고온 연도 가스 스트림과 접촉시켜 카본 블랙을 형성하는 단계;

- 종결 단계에서 카본 블랙 형성 반응을 종료하는 단계;

[0021] 상기 연소 단계에 공급되는 결합 스트림은 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 20.5 부피% 미만의 O_2 및 3.5 부피% 미만의 이산화탄소를 함유하고/하거나;

[0022] 산소 함유 화합물로부터 선택되는 성분을 최대 16 부피%의 총 계량(combined amount)으로 포함하는 불활성 가스 스트림이 반응 단계 및 종결 단계의 적어도 한 단계에 공급된다. O_2 -함유 가스 스트림, 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림 및 임의로 하나 이상의 추가의 가스 스트림은, 결합 스트림들 또는 공급 스트림들로 지칭될 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 방법을 이용하면 STSA 표면적이 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 퍼니스 블랙을 제조할 수 있으며, 여기서

- STSA 표면적이 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.1 미만이고,

- STSA 표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 내지 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.2 미만이며,

- STSA 표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.3 미만이고;

[0027] STSA 표면적 및 BET 표면적은 ASTM D 6556에 따라 측정된다.

[0028] 바람직하게는, 본 발명의 퍼니스 블랙은 STSA 표면적이 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 여기서

- STSA 표면적이 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.1 미만, 바람직하게는 1.09 미만이고,

- STSA 표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 내지 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.2 미만, 바람직하게는 1.15 미만이며,

- STSA 표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.3 미만, 바람직하게는 1.25 미만이다.

[0032] 또한, 본 발명은

[0033] a) 하기를 포함하는 퍼니스 반응기 (1):

- [0034] - 고온 연도 가스 스트림을 발생하기 위한 제1 반응 구역과, O₂-함유 가스 스트림을 제1 반응 구역에 공급하기 위해 제1 반응 구역과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인 및 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림을 제1 반응 구역에 공급하기 위해 제1 반응 구역과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인;
- [0035] - 제1 반응 구역과 유동 연결되고 그의 하류에서 고온 연도 가스 스트림을 카본 블랙 공급 원료와 접촉시키기 위한 제2 반응 구역과, 카본 블랙 공급 원료를 제2 반응 구역에 공급하기 위해 제2 반응 구역과 유동 연결되는 적어도 하나의 라인; 및
- [0036] - 카본 블랙 형성 반응을 급냉하기 위한 수단을 포함하는, 제2 반응 구역과 유동 연결되고 그의 하류에서 카본 블랙 형성 반응을 종료시키기 위한 제3 반응 구역;
- [0037] b) 불활성 가스 공급 유닛; 및
- [0038] c) 불활성 가스 스트림을 반응기에 공급하기 위해 반응기에, 또는 물질을 반응기에 공급하기 위한 임의의 공급 라인에 불활성 가스 공급 유닛을 연결하는 적어도 하나의 라인;
- [0039] 을 포함하고, 여기서 불활성 가스 공급 유닛 (9)은 외부 불활성 가스 생산 설비를 장치에 연결하는 공급 라인, 저장 유닛 (9) 또는 공기 분리 유닛 (9)으로부터 선택되는, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태를 실행하기 위한 장치에 관한 것이다.

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

발명의 효과

도면의 간단한 설명

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명자들은, 공지된 퍼니스 방법을 변경하여 퍼니스 블랙의 공극율을 제어할 수 있음을 발견하였다.
- [0041] 본 발명의 방법에서, O₂를 함유하는 가스 스트림 및 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림은 퍼니스 반응기에서 연소 단계에 공급된다. 연료 스트림은 연소 단계에서 고온 연도 가스 스트림을 제공하기 위해 연소된다. 연소 단계는 예비연소실(precombustion)로 지정될 수 있는 퍼니스 반응기의 제1 반응 구역에서 수행된다. 바람직하게는 이렇게 수득된 고온 연도 가스 스트림은 1,000 내지 2,600 °C, 바람직하게는 1,200 내지 2,500 °C, 보다 바람직하게는 1,300 내지 2,400 °C 및 가장 바람직하게는 1,500 내지 2,100 °C 범위의 온도를 가진다. 예비연소실의 형상은 본 발명의 공정에 중요하지 않으며, 공정에 사용되는 반응기의 형태에 따라 달라진다. 형상은 공정을 본 발명에 필수적이지 않은 다른 요구조건에 맞추어 조정하기 위해 당업자에 의해 공지된 바와 같이 변경될 수 있다. 적당한 연소기의 예는 EP2361954 A1호, US6391274 B1호, DE 19521565 A1호, US 8,735,488 B2호에 제공되어 있다.
- [0042] 생성된 연도 가스의 고온으로 인해, 예비연소실은 본 발명의 공정 동안 발생된 온도에 따라 당업자에 의해 용이하게 선택될 수 있는 적절한 내화재로 라이닝된다. 대안적으로, 반응기 벽은 기체 또는 액체 스트림에 의해 냉각될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 연료 스트림으로는 가연성인 임의의 물질이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 연료 스트림은 액체 및/또는 가스상 탄화수소를 포함하고, 연료 스트림은 적어도 50 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 70 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 및 가장 바람직하게는 적어도 95 중량%의 탄화수소를 포함한다. 천연 가스를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 임의로, 연료 스트림은 연소 구역으로 유입되기 전에 예비-가열될 수 있

다.

[0044] O_2 -함유 가스 스트림으로는 산소 가스를 포함하는 임의의 가스 스트림이 사용될 수 있다. 공기, 저산소(oxygen depleted) 공기 또는 산소가 농축된(oxygen enriched) 공기가 특히 적합하다.

[0045] 본 발명에 따라, O_2 -함유 가스 스트림, 연료 스트림 및 임의로 불활성 가스 스트림은 1.2 미만의 k 인자를 제공하는 양으로 퍼니스 반응기 내의 연소 단계에 공급되며, 상기 k 인자는 연료 스트림 내 모든 가연성 물질의 화학량론적 연소를 위해 이론적으로 필요한 O_2 대 연소 단계에서의 총 O_2 의 비로서 정의된다. 바람직하게는, k 인자는 0.15 내지 1.2, 보다 바람직하게는 0.3 내지 1.15, 보다 더 바람직하게는 0.75 내지 1.15, 특히 바람직하게는 0.85 내지 1.1, 및 가장 바람직하게는 0.95 내지 1.05이다. 당업자는 공급물 스트림 내 가연성 물질의 함량 및 유형과 반응기로 유입되는 스트림의 O_2 함량 및 그의 각 유량으로부터 k 인자를 용이하게 계산할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0046] 연소 단계에 공급되는 결합 스트림의 O_2 함량의 상한은 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 20, 19.5, 19, 18.5, 18, 17.5, 17, 16.5, 16, 15.5, 15, 14.5, 14, 13.5 또는 13 부피%일 수 있다. 연소 단계에 공급되는 결합 스트림의 O_2 함량의 하한은 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 또는 6 부피%일 수 있다. 연소 단계에 공급되는 결합 스트림의 CO_2 함량의 상한은 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 3 미만, 2.5 미만, 2.0 미만, 1.5 미만, 1.0 미만, 0.5 미만의 부피%일 수 있다.

[0047] 본 발명에 따른 방법에서, 연소 단계, 즉 예비연소실에서 발생된 고온 연도 가스는 반응 단계에서 카본 블랙 공급 원료와 접촉된다. 반응 단계에서 카본 블랙 공급 원료의 열분해가 발생하고, 카본 블랙이 형성된다. 본 발명에 따라, 제1 반응 구역 또는 예비연소실 뒤 유동 방향의 퍼니스 반응기의 단면은 축소되거나 확대될 수 있다. 제1 반응 구역 또는 예비연소실 뒤 유동 방향의 반응기의 단면은 카본 블랙 형성 반응이 주로 일어나는 제2 반응 구역을 형성할 수 있다. 일반적으로 제2 반응 구역은 제1 카본 블랙 공급 원료 물질이 반응기로 유입되는 지점에서 이하에 상세히 기술되는 바와 같이 카본 블랙 형성 반응의 종료가 시작되는 지점까지로 연장된다. 제2 반응 구역의 실제 길이와 형상은 채용된 반응기의 유형 및 실제 제조되는 카본 블랙에 대한 공정의 특정 요구조건에 따라 넓은 범위로 변할 수 있다.

[0048] 일반적으로, 카본 블랙 공급 원료 물질은 임의의 적합한 수단에 의해 반응 단계에 공급될 수 있다. 카본 블랙 공급 원료 물질은 예를 들어 방사상 랜스(radial lance)를 사용하여 방사상으로, 또는 하나 이상의 축 랜스를 사용하여 축 방향으로 제2 반응 구역에 주입될 수 있다. 카본 블랙 제조에 적합한 것으로 당업자에게 공지된 임의의 적합한 탄소-함유 물질이 사용될 수 있다. 적합한 카본 블랙 공급 원료는 콜타르 오일, 증기 분해 오일, 접촉 분해 오일, 천연 오일 또는 천연 가스와 같은 액체 및 가스상 탄화수소로부터 선택될 수 있다. 카본 블랙 공급 원료 물질로서 상기 언급된 액체 탄화수소 함유 오일을 사용하는 것이 특히 유용하다.

[0049] 종결 단계에서 카본 블랙 형성 반응이 종료된다. 종료는 급냉 구역으로 지정되는 제3 반응 구역 내 제2 반응 구역의 하류에서 수행될 수 있다. 카본 블랙 형성 반응의 종료는 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해 달성될 수 있다. 이로써, 형성된 카본 블랙뿐만 아니라, 반응기 오프-가스가 냉각되고, 카본 블랙 형성 반응이 종료된다. 냉각은 예를 들어, 냉각된 반응기 벽, 퀜치 보일러 또는 급냉을 채용하여 직접 또는 간접 열 교환에 의해 이뤄질 수 있다. 바람직하게는, 급냉은 적합한 급냉 액체를 주입하여 달성된다. 본 발명에 따라, 급냉 구역에서 퍼니스 반응기의 단면은 제2 반응 구역에 비해 증가된 것이 또한 바람직하다. 급냉 액체는 제조되는 카본 블랙의 목적하는 특성에 따라 퍼니스 반응기의 여러 위치에서 주입될 수 있다. 급냉 액체는 반응기의 상이한 위치에서 축 방향 및/또는 방사 방향으로 주입될 수 있다. 물론 급냉 액체에 대해 다른 가능한 주입 지점의 임의의 조합을 사용하는 것도 가능하다. 바람직하게는, 물이 급냉 액체로서 사용된다.

[0050] 본 발명의 특장점은 저 공극율 카본 블랙을 생성하는 데에 공정이 제2 반응 구역에 인접하여 급냉 위치를 사용하는 것에 더 이상 제한되지 않는다는 것이다. 이와 같이, 도입부에서 상기 논의한 바와 같이 당업자에게 잘 알려진 바와 대로 공극율이 더 이상 급냉 위치에 의해서만 결정되지 않기 때문에, 원하는 특성을 가지면서도 여전히 저 공극율을 갖는 광범위 카본 블랙이 제조될 수 있다.

[0051] 반응기의 급냉 구역을 떠난 후 반응기 오프-가스뿐만 아니라 형성된 카본 블랙을 포함하는 반응 혼합물은 바람직하게는 열 교환기를 통해 전달된다. 이로써, 반응 혼합물은 반응기 오프-가스로부터 형성된 카본 블랙의 분리

와 같은 추가 처리가 허용되도록 생각된다. 또한, 열 교환기에서 연료 스트림의 연소에 사용되는 O₂-함유 가스는 공정의 전체 에너지 효율을 증가시키기 위해 예열될 수 있다. 단일 또는 복수의 열 교환기가 추가 처리를 위해 반응 혼합물의 온도를 적절한 수준으로 감소시키기 위해 사용될 수 있다.

[0052] 이어서, 반응 혼합물은 반응기 오프-가스로부터 카본 블랙을 분리하기 위하여 가스/고체 분리 작업이 실시된다. 전형적으로, 반응기 오프-가스로부터 카본 블랙을 분리하기 위해 필터가 사용된다. 얻어진 카본 블랙 및 반응기 오프-가스에 대한 추가 처리 단계가 따를 수 있다.

[0053] 전술한 바와 같이, 본 발명의 목적은 표준 퍼니스 방법과 비교하여 k 인자를 1.2 미만으로 조정하고 반응기로 공급되는 CO₂의 양을 제한하면서 반응기 내 불활성 가스의 농도를 증가시킴으로써 이루어진다.

[0054] 이는 본 발명에 따라 연소 단계에 공급되는 가연성 성분을 제외한 가스 성분의 총 부피를 기준으로 20.5 부피% 미만의 O₂ 및 3.5 부피% 미만의 이산화탄소가 제공되도록 결합 스트림을 연소 단계로 공급함으로써 달성된다. 대안적으로, 산소-함유 화합물로부터 선택되는 성분들을 최대 16 부피%의 총계량으로 포함하는 불활성 가스 스트림이 카본 블랙 형성 단계 및 종결 단계의 적어도 한 단계에 공급된다. 당업자라면 알 수 있듯이, 두 방법은 또한 조합될 수 있다.

[0055] 불활성 가스로서는 반응기 내 일반적인 반응 조건에서 카본 블랙 제조 공정을 방해하지 않는 임의의 가스가 사용될 수 있다. 따라서, 불활성 가스 스트림은 산소-함유 화합물로부터 선택되는 성분들을 최대 16 부피%의 총계량으로 포함하여야 한다. 산소 함유 화합물의 양에 대한 적합한 상한은 최대 15% 부피%, 최대 14% 부피%, 최대 13% 부피%, 최대 12% 부피%, 최대 11% 부피%, 최대 10% 부피%, 최대 9% 부피%, 최대 8% 부피%, 최대 7% 부피%, 최대 6% 부피%, 최대 5% 부피%, 최대 4% 부피% 또는 최대 3% 부피%이다. 산소 함유 화합물의 양의 하한은 0.01 부피%, 0.1 부피%, 0.3 부피%, 0.5 부피%, 1 부피% 또는 2 부피%일 수 있다. 특히 분자 산소, 임의 종류의 산화성 화합물, 예컨대 질소 산화물뿐만 아니라 물, 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 총계량은 특정 수준 이하로 제어되어야 한다. 적합한 불활성 가스는 적어도 84 부피% N₂를 포함하는 N₂-함유 가스; 및 암모니아로부터 선택될 수 있다. N₂-함유 가스가 특히 바람직하게는 불활성 가스로서 사용된다. 적합한 N₂-함유 가스는 84 내지 99.9999 부피% N₂, 보다 바람직하게는 90 내지 99.99 부피% N₂, 보다 더 바람직하게는 92 내지 99.99 부피% N₂, 가장 바람직하게는 95 내지 99 부피% N₂를 포함한다.

[0056] 오프-가스는 상당량의 물, CO 및 CO₂를 포함하고 있기 때문에, 반응기 오프-가스는 이들 모든 성분들이 상기 수준 이하로 제거된 후에만 불활성 가스로서 사용될 수 있다. 이러한 것은 대부분의 경우에 경제적으로 매력적이지 않다. 따라서 반응기 오프-가스로부터 불활성 가스가 유도되지 않는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따라, 불활성 가스는 연소 단계, 반응 단계, 종결 단계 또는 이들의 임의의 조합에 직접 또는 간접적으로 공급될 수 있다. 예를 들어, 불활성 가스는 열 교환기에서 O₂-함유 가스 스트림의 예열 전에 O₂-함유 가스 스트림과 이미 예열된 산소-함유 가스 스트림과 결합될 수 있다. 대안적으로, 불활성 가스는 연소 단계로 직접 공급될 수 있다. 예를 들어 카본 블랙 공급 원료에 대한 분무 가스로 사용함으로써, 불활성 가스를 반응 단계에 도입하는 것도 또한 가능하다. 물론 이들의 임의 조합도 사용할 수 있다. 예열 전에 불활성 가스 스트림을 O₂-함유 가스 스트림과 결합시키는 것이 특히 바람직하다.

[0058] 불활성 가스 스트림이 O₂를 함유하고 연소 단계에 직접 또는 간접적으로 공급되는 경우, 당업자라면 본 발명에 따른 k-인자를 계산할 때 불활성 가스 스트림에 의해 연소 단계로 도입되는 O₂를 고려해야 한다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 제1 반응 구역에 직접 또는 간접적으로 공급되는 O₂ 함유 불활성 가스 스트림은 본 발명에 따른 고온 연도 가스를 발생하기 위한 O₂-함유 가스 스트림의 적어도 일부일 수 있다.

[0059] 상술된 모든 실시양태를 비롯해 불활성 가스 스트림의 반응기로의 공급 대신에 또는 이와의 조합으로, 공기에 비해 감소된 함량의 산소를 함유하는 화합물이 연소 단계에 공급될 수 있다. 이 실시양태에서, 연소 단계에 공급되는 O₂-함유 가스 스트림은 산소-함유 화합물로부터 선택되는 성분들을 20.5 부피% 미만의 총계량으로 포함한다. 특히 분자 산소, 임의 종류의 산화성 화합물, 예컨대 질소 산화물뿐만 아니라 물, 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 총계량은 특정 수준 이하로 제어되어야 한다. 물론 O₂-함유 가스 스트림은 연료 스트림의 연소를 유지하고 본 발명에 따른 k 인자를 얻기 위해 충분한 산소를 함유할 필요가 있다. 또, 산소 가스의 함량이 너무 낮으면 k

인자를 본 발명의 한도 내에서 조절하기 위해 고-유량의 O₂-함유 가스 스트림이 필요하기 때문에, 공정은 비경제적일 수 있다. 따라서 본 실시양태에서 O₂-함유 가스 내 O₂ 함량은 바람직하게는 1 내지 20.5 부피%이다. O₂-함유 가스 내 O₂ 함량의 적합한 상한은 20, 19.5, 19, 18.5, 18, 17.5, 17, 16.5, 16, 15.5, 15, 14.5, 14, 13.5 또는 13 부피%이다. O₂-함유 가스 내 O₂ 함량의 적합한 하한은 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 또는 6 부피%일 수 있다.

[0060] 연료 스트림의 화학양론적 연소에 근접하는 k 인자는 낮은 k 인자를 가지는 산소가 농축된 연소 방식과 비교하여 훨씬 더 높은 고온 연도 가스의 온도를 유도한다. 제1 반응 구역에 불활성 가스의 직접 또는 간접적인 공급 및/또는 예비연소실에 저함량의 산소를 함유하는 화합물을 가지는 O₂-함유 가스 스트림의 사용이 갖는 추가적인 장점은 그에 따라 반응기 내 내화 물질의 라이닝에 열 응력을 제한하도록 고온 연도 가스의 온도가 어느 정도 감소된다는 것이다.

[0061] 불활성 가스는 바람직하게는 질소이다. 질소는 임의의 이용 가능한 공급원으로부터 본 발명의 공정에 제공될 수 있다. 산소-함유 화합물로부터 선택되는 성분들의 총계량이 16 부피% 미만이라면 낮은 순도의 질소 가스를 사용하는 것도 가능하다. 따라서, 상기 정의된 한도의 산소-함유 화합물을 충족하는 정도로 정제되기만 한다면, 카본 블랙 공정 또는 다른 산업 공정으로부터의 질소 농축 처리 가스를 사용하는 것도 가능하다. 그러나 상술한 바와 같이, 카본 블랙 제조 공정의 반응기 오프-가스에서 유래되는 불활성 가스는 사용하지 않는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 불활성 가스 플라스크 벤들 또는 불활성 가스 저장 탱크는 적합한 공급 지점에서 본 발명의 공정에 사용되는 퍼니스 반응기의 적절한 위치에 라인을 통해 연결될 수 있다. 선택적으로, 불활성 가스, 바람직하게는 질소는 외부 불활성 가스 제조 설비로부터 파이프라인을 통해 본 발명에 따른 공정에 공급될 수 있다.

[0062] 바람직하게는, 질소는 당업자에게 공지된 임의 종류의 공기 분리법을 이용하여 공기로부터 질소를 분리하여 제조된다. 필요한 순도의 질소를 생산하는데 적합한 용이하게 이용가능하고 경제적인 공정은 압력 스윙 흡착법 및 막 분리법을 포함한다. 압력 스윙 흡착법이 특히 바람직하다. 이로써, 압축 공기가 압력 스윙 흡착 유닛으로 공급되며, 이때 산소는 탄소 분자체 상에 8 내지 12, 바람직하게는 약 10 바 범위의 고압에서 흡착된다. 이에 따라, 적합한 순도의 질소 (92 내지 99.99 부피% N₂, 바람직하게는 95 내지 99 부피% N₂)가 얻어진다. 이 질소가 본 발명의 방법에서 불활성 가스로서 사용될 수 있다. 흡착된 산소는 주위 압력 (약 1 bar) 또는 감압에서 탄소 분자체로부터 탈착된다. 이렇게 얻어진 산소는 카본 블랙 제조에서 가능한 후속 단계에 사용될 수 있다. 대안적으로, 산소는 카본 블랙 제조 공정 이외의 공정에 사용될 수 있다.

[0063] 따라서, 본 발명은 불활성 가스 공급 유닛 (외부 불활성 가스 생산 설비를 장치에 연결하는 공급 라인), 저장 유닛 또는 공기 분리 유닛, 바람직하게는 공기를 질소-함유 불활성 가스 스트림 및 산소-농축 가스 스트림으로 분리하기 위한 압력 스윙 흡착 유닛 또는 막 분리 유닛이 퍼니스 반응기, 또는 불활성 가스를 반응기에 공급하기 위해 반응기로 O₂-함유 가스, 연료 스트림, 카본 블랙 공급 원료 또는 급냉 물질을 공급하기 위한 임의의 공급 라인에 연결되어 있는 장치에 관한 것이다.

[0064] 바람직한 실시양태에 따라, 장치는 퍼니스 반응기로부터 배출되는 고온 반응 혼합물로 O₂-함유 스트림을 예비 가열하기 위한 적어도 하나의 열 교환기(heat exchanger)를 포함한다. 불활성 가스 공급 유닛, 바람직하게는 압력 스윙 흡착 유닛 또는 막 분리 유닛은 열 교환기로 유입되기 전에 불활성 가스용 공급 라인을 통해 O₂-함유 스트림의 공급 라인에 연결된다.

[0065] 본 발명의 공정을 이용함으로써, 큰 외부 표면적 (STSA 표면적)에도 불구하고 낮은 공극율을 가지는 퍼니스 블랙을 제조할 수 있다. STSA 표면적은 입자 크기와 상관관계가 있는 카본 블랙의 외부 표면의 척도이다. 카본 블랙의 입자가 작을수록, 외부 표면적이 더 크다. BET 표면적은 외부 및 내부 표면적의 척도이다. 따라서, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 카본 블랙의 공극율에 대한 지표이다. BET 표면적 대 STSA 표면적의 비가 거의 1이면, 카본 블랙은 공극성이 없다. 일반적으로, 입자 크기가 작고 따라서 큰 외부 표면적 또는 STSA 면적을 가지는 카본 블랙은 또한 BET 표면적 대 STSA 표면적의 비가 1에서 벗어나는데, 이는 이들 카본 블랙이 높은 공극율을 가진다는 것을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 방법이 큰 외부 표면적을 가지면서 여전히 공극율이 낮은 카본 블랙을 유도한다는 것은 놀라운 결과이다.

[0066] 본 발명에 따른 퍼니스 블랙은 130 m³/g 내지 450 m³/g, 바람직하게는 140 m³/g 내지 300 m³/g, 보다 바람직하

계는 150 m²/g 내지 280 m²/g, 가장 바람직하게는 160 m²/g 내지 250 m²/g의 STSA 표면적을 가진다.

[0067] 본 발명에 따른 퍼니스 블랙은 STSA 표면적이 130 m²/g 내지 150 m²/g 또는 140 m²/g 내지 150 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비가 1.1 미만이고, STSA 표면적이 150 m²/g 내지 180 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.2 미만이며, STSA 표면적이 180 m²/g을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.3 미만이다. 바람직하게는, STSA 표면적이 130 m²/g 내지 150 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.09 미만이고, STSA 표면적이 150 m²/g 내지 180 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.15 미만이며, STSA 표면적이 180 m²/g을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.25 미만이다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 퍼니스 블랙은 100-150 ml/100 g의 OAN 값을 가질 수 있다

[0069] 본 발명에 따른 특히 바람직한 퍼니스 블랙은 적어도 130 m²/g의 STSA 표면적을 나타내며, 여기서

[0070] - STSA 표면적이 130 m²/g 내지 150 m²/g 또는 140 m²/g 내지 150 m²/g의 범위인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.09 미만이고,

[0071] - STSA 표면적이 150 m²/g 초과 내지 180 m²/g인 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.15 미만이며,

[0072] - STSA 표면적이 180 m²/g을 초과하는 경우, BET 표면적 대 STSA 표면적의 비는 1.25 미만이고;

[0073] OAN 값은 100-150 ml/100 g의 범위이다.

[0074] 또한, 본 발명의 퍼니스 블랙은 125보다 큰 요오드값을 가질 수 있다.

[0075] 본 출원을 통해 나타낸 카본 블랙 특성은 다음과 같이 측정된다:

[0076] BET 표면적 및 STSA 표면적: ASTM D-6556 (2014)에 준함

[0077] OAN: ASTM D-2414 (2013)에 준함

[0078] 요오드값: ASTM D-1510 (2013)에 준함.

[0079] 본 발명에 따른 공정에 의해서 이러한 공정으로 제조된 카본 블랙의 공극율이 제어, 특히 감소될 뿐만 아니라, 반응기 오프-가스 중에 환경에 유해한 것으로 간주되는 화합물의 농도가 감소된다는 것 또한 놀라운 결과이다. 특히, 실험 데이터에 나타낸 바와 같이, 오프-가스의 NO_x 및/또는 SO_x 농도가 감소될 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 방법의 또 다른 장점은 사용되는 공급 원료 대비 형성된 카본 블랙의 양이 반응기 내 불활성 가스의 농도가 증가되지 않은 퍼니스 공정에 비해 상당히 증가할 수 있다는 것이다. 따라서, 본 발명의 방법은 퍼니스 블랙의 공극율을 제어, 즉 감소시키는데 적합할 뿐만 아니라, 조합되어 또는 선택적으로 카본 블랙 수율의 증가에 의해 제시되는 바와 같이 공정의 전반적인 경제성을 개선한다. 이에 의해, 또한, 본 발명에 따른 방법의 전체적인 이산화탄소의 균형이 향상된다. 따라서, 본 발명은 또한 카본 블랙의 수율을 향상시키고 공정으로부터 CO₂ 배출을 감소시키는 방법을 제공한다. 그 결과, 더 경제적이고 환경적으로 허용되는 카본 블랙의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0081] 이제 본 발명을 도면 및 실시예를 참조하여 상세히 설명하도록 할 것이다.

[0082] 도 1은 본 발명에 따른 공정 및 장치의 개략도를 나타낸다.

[0083] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 유동 방향으로 세개의 상이한 반응 구역을 갖는 퍼니스 반응기 (1)에서 수행된다. 연소 구역이라고도 하는 제1 반응 구역 (2)에 가연성 물질을 포함하는 연료 스트림이 라인 (5)를 통해 공급되고, O₂ 함유 가스 스트림이 라인 (6)을 통해 공급된다. 연료 스트림은 제1 반응 구역 (2)에서 연소 처리되어 고온 연도 가스를 제공한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 퍼니스 반응기의 직경이 좁아져 제2 반응 구역 (3)을 형성하는데 여기서 카본 블랙 공급 원료가 고온 연도 가스와 접촉된다. 카본 블랙 공급 원료는 라인 (7)를 통해 퍼니스 반응기의 폭이 좁은 부분 내 제2 반응 구역 (3)으로 공급된다. 이는 오일 랜스 등의 방사상으로 배치된 복수의 주입 포트에 의해 달성될 수 있다 (도시되지 않음). 대안적으로 또는 부가적으로, 카본 블랙 공급 원료 물질은 또한 축 랜스를 통해 제2 반응 구역 (3)에 주입될 수도 있다. 제2 반응 구역 (3)에서 카본 블랙 공급 원료 물질의 분해에 의해 카본 블랙이 형성된다. 이렇게 생성된 열분해 반응 혼합물을 또한 급냉

구역으로도 불리는 제3 반응 구역 (4)으로 유입된다. 급냉 물질은 급냉 구역에 대한 급냉 물질 라인 (8)을 통해 복수의 위치에 공급될 수 있다. 급냉 구역 (4)에서 반응 혼합물은 실질적으로 카본 블랙 형성 반응을 종료시키기에 충분히 낮은 온도까지 냉각된다. 이 시점에서의 반응 혼합물은 연속 기상 반응 가스 중 카본 블랙 입자의 분산물이다. 퍼니스 반응기로부터 유출된 후의 반응 혼합물은 상기 반응 혼합물의 온도를 추가 감소시키기 위해 하나 (도 1) 이상의 열 교환기 (11)로 향한다. 이렇게 반응 혼합물로부터 제거된 열은 제1 반응 구역 (2)으로 유입되기 전에 O₂-함유 가스 스트림을 예열하는데 사용된다. 냉각 O₂-함유 가스 스트림은 라인 (13)을 통해 열 교환기 (11)로 공급되고, 예열된 산소-함유 가스 스트림은 라인 (6)을 통해 제1 반응 구역 (2)으로 공급된다.

[0085] 도 1은 반응기로 불활성 가스 스트림을 공급하기에 가능한 위치를 나타낸다. 하나의 적합한 위치는, 불활성 가스를 열 교환기 (11)로 유입되기 전에 불활성 가스 저장 또는 생성 유닛 (9)으로부터 라인 (10)을 통해 냉각 O₂-함유 가스의 라인 (13)에 공급하기 위한 것이다. 상술한 바와 같이, 유닛 (9)는 바람직하게는 압력 스윙 흡착 유닛이다. 선택적으로, 불활성 가스는 라인 (10)을 통해 제1 반응 구역 (2)에 예열된 O₂-함유 가스 스트림을 공급하는 라인 (6)으로 공급된다. 또한 불활성 가스 스트림을 라인 (10)을 통해 반응기 (1)에 직접 제1 반응 구역 (2)으로 공급하는 것도 가능하다. 가장 바람직하게는, 불활성 가스 스트림은 열 교환기 (11)에 유입되기 전에 라인 (10)을 통해 냉각 O₂-함유 가스의 라인 (13)으로 공급된다.

[0086] 열 교환기 (11)로부터 배출되는 냉각된 고체/가스상 반응 혼합물은 분리 유닛 (14)으로 유도되며 여기서 카본 블랙 입자가 반응 혼합물로부터 회수된다. 분리 유닛 (14)은 바람직하게는 필터 유닛이다. 고체 카본 블랙은 또한 추가 처리 및 저장을 위해 배출 유닛 (15)으로 안내된다. 이어 분리된 가스상은 환경으로 방출되기 전에 냉각 및 가스 처리를 위한 추가 처리 유닛으로 유도된다.

[0087] 제시된 실시예에서는, 카본 블랙 공급 원료가 방사상 배향된 오일 랜스 (4)를 통해 제2 반응 구역 (3)으로 주입되는 도 1에 도시된 장치가 채용된다. 불활성 가스로는 열 교환기 (11)로 유입되기 전에 냉각 O₂-함유 가스의 라인 (13)으로 직접 공급되는 질소가 사용된다. 공정 파라미터 및 얻어진 카본 블랙의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예		CE1	E1	E2
공정 파라미터	단위			
k-인자		0.75	0.75	1.0
연소 공기 흐름	Nm ³ /h	2302	2299	2302
연소 공기 온도	°C	651	650	650
질소 가스 흐름	Nm ³ /h	0	246.6	246.4
연료 (천연 가스) 흐름	Nm ³ /h	178.0	177.8	237.5
카본 블랙 공급 원료	kg/h	493	493	493
오일 랜스 (A-D) 온도	°C	116.5	116.5	116.4
급냉 전 스트림	l/h	657	656	656
급냉 후 스트림	m ³ /h	0.304	0.29	0.287
반응기 출구 온도	°C	795	794	795
IR에 의해 측정된 예비-연소실의 온도	°C	1786	1703	1828
물이 없는 테일 가스 내 CO의 몰 분율 ¹	%	13,03	11,1	9,09
테일 가스 내 황 흐름 ²	kg/h	1,8	1,8	1,6
카본 블랙 특성				
요오드	mg/g	207.1	180.7	166.6
BET	m ² /g	186.7	159.8	146.3
STSA	m ² /g	147.7	139.3	134.4
BET:STSA		1.26	1.15	1.09
OAN	ml/100 g	142.1	140.2	153

[0089] ¹ 테일 가스는 생산 라인으로부터 추출되고, 카본 블랙 제거를 위해 여과된다. 이어서, 테일 가스는 물 제거

(freeze out)를 위해 +4 °C로 냉각된 후, 물의 완전한 제거를 위해 오산화인을 통과한다. 물이 없는 테일 가스 조성물을 Inficon 3000 Micro GC 가스 분석기로 분석하여 CO의 몰 분율을 얻는다. Inficon 3000 Micro GC 가스 분석기는 지정된 기준 가스로 빈번히 보정된다.

[0090] ² 테일 가스 내 황 흐름은 질량 밸런스를 통해 산출된다. 카본 블랙의 황 흐름이 공급 원료 중 황 흐름에서 제해진다. 그 차이가 테일 가스의 황 흐름이다. 공급 원료 및 카본 블랙의 황 함량은 Elementar Analysesysteme GmbH 제인 vario EL 큐브 CHNS 원소 분석기로 분석된다. 공급 원료 및 카본 블랙의 황 함량은 공급 원료 및 카본 블랙 내 황 농도와 공급 원료 및 카본 블랙의 질량 스트림을 가지고 계산된다.

도면

도면1

