



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 173

Int.Cl.³

3(51) C 09 C 1/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 C/ 226 026
(31) P2950705.9

(22) 12.12.80
(32) 17.12.79

(44) 19.05.82
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) DOLKEMEYER, WILFRIED, DR. DIPL.-ING.; ERDT, KURT; HENTGES, RENÉ; MEISENBURG, EWALD; DE;
(73) UNION RHEINISCHE BRAUNKOHLEN KRAFTSTOFF AG, WESSELING; DE;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON RUß AUS WÄSSRIGEN SUSPENSIONEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, die Qualität des gewonnenen Rußes zu verbessern. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das die Gewinnung von Ruß aus einer wäßrigen Suspension mit Kohlenwasserstoffen gestattet, der wasserfrei, nicht klebend und ausgezeichnet lagerfähig ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man die den Ruß enthaltende wäßrige Suspension mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen mischt, die Mischung mit einer Temperatur von 20 bis 180 °C und unter einem Druck von 2 bis 30 bar in ein Gefäß, das unter niedrigerem Druck steht, entspannt und die sich bei der Entspannung bildende, den Ruß mit sich tragende gasförmige Phase aus den verdampften Kohlenwasserstoffen sowie die verbleibende flüssige, weitgehend vom Ruß befreite wäßrige Phase getrennt voneinander aus dem Entspannungsgefäß abzieht. Dabei befindet sich das Entspannungsgefäß unter Normaldruck. Die Kohlenwasserstoffe sind C₄- bis C₈-Kohlenwasserstoffe.

22 6 0 2 6 - 4 -

Berlin, den 1. 4. 1981

58 334/16

Verfahren zur Gewinnung von Ruß aus wäßrigen Suspensionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Ruß aus einer wäßrigen Suspension durch Mischen der Suspension mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen und Entspannen der Mischung in ein Gefäß niedrigen Drucks, wobei sich das Gemisch in eine Gasphase aus den sich bei der Entspannung bildenden Kohlenwasserstoffdämpfen, die den Ruß mit sich tragen, und eine wäßrige flüssige Phase trennt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, in Wasser suspendierten Ruß, wie er z. B. bei Öldruckvergasungsprozessen anfällt, durch Zumischen von Kohlenwasserstoffen zu hydrophobieren, wodurch eine Abtrennung des Rußes vom Wasser herbeigeführt wird. Ziel dieser Verfahren ist es im allgemeinen, den abgetrennten Ruß wieder dem Vergasungsreaktor zuzuführen und das vom Ruß befreite Wasser erneut in den Prozeß, in dem die Ruß-Wasser-Suspension anfällt, einzusetzen. In diesen Fällen ist es zweckmäßig, die Hydrophobierung direkt mit schweren Kohlenwasserstoffölen durchzuführen, z. B. mit schweren Heizölen oder Rohöl-Vakuumrückständen (DE-OS 28 21 358). Da die Abtrennung durch Mischen mit schweren Ölen, auch wenn diese bei erhöhten Temperaturen erfolgt, relativ langsam verläuft, hat es sich bewährt, die Hydrophobierung mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen durchzuführen und in einer zweiten Stufe die Ruß-Kohlenwasserstoff-Suspension mit schwerem Öl zu mischen. Nach destillativer Abtrennung der leichten Kohlenwasserstoffe kann dann die Suspension in die Vergasungs-

anlage zurückgeführt werden (DE-AS 12 16 259, DE-PS 23 46 742, DE-AS 25 57 684). Soll jedoch der Ruß als solcher gewonnen werden, wird nach dem Stand der Technik die Suspension von Ruß in flüssigen Kohlenwasserstoffen von dem rußfreien Wasser getrennt und der Kohlenwasserstoff durch Verdampfen oder auch auf mechanischem Weg abgetrennt. Der auf diese Weise gewonnene Ruß enthält noch große Mengen an Wasser, z. B. bis zu 15 % (DE-OS 22 16 155), je nach Gewinnungsmethode auch erheblich mehr, z. B. 40 - 70 % (DE-OS 25 10 876). Falls ein wasserfreier Ruß erwünscht ist, ist danach eine aufwendige Trocknung vorzunehmen, die im allgemeinen bei Temperaturen von 350 - 600 °C erfolgt.

In neuer Zeit ist ein Verfahren beschrieben worden, mit dessen Hilfe aus wäßrigen Rußsuspensionen der Ruß direkt mit einem Wassergehalt von nur etwa 2 Gew.-% gewonnen werden kann. Dies wird erreicht, indem man die Suspension mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen unter erhöhtem Druck behandelt und dann eine Entspannung des Gemisches vornimmt, bei der eine Auftrennung in verdampfte Kohlenwasserstoffe, weitgehend rußfreies Wasser und Ruß erfolgt (DE-AS 25 46 072).

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Qualität des gewonnenen Rußes zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem ein trockener, nicht klebender Ruß mit noch geringeren Wassergehalten als nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren aus einer wäßrigen Suspension mit Kohlenwasserstoffen erzeugt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man die den Ruß enthaltende wäßrige Suspension mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen mischt, die Mischung mit einer Temperatur von 20 - 180 °C und unter einem Druck von 2 - 30 bar in ein Gefäß, das unter niedrigerem Druck steht, entspannt und die sich bei der Entspannung bildende, den Ruß mit sich tragende gasförmige Phase aus den verdampften Kohlenwasserstoffen sowie die verbleibende flüssige, weitgehend vom Ruß befreite wäßrige Phase getrennt voneinander aus dem Entspannungsgefäß abzieht.

Zum Mischen der Ruß-Wasser-Suspension verwendet man mit Vorteil eine Schlaufe mit Mischpumpe, jedoch können auch andere Mischorgane, z. B. Rührbehälter, eingesetzt werden. Die zuzumischenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe besitzen zweckmäßig 3 bis 10, vorteilhaft 4 bis 8 C-Atome. Als Beispiele seien genannt: Butan, Pentan, Hexan, Benzol, ferner Benzinfraktionen entsprechender Siedelagen. Die Mischung erfolgt je nach gewählten Kohlenwasserstoffen bei 20 - 180 °C und unter einem Druck von 2 - 30 bar. Bei Einsatz von Pentan oder Hexan erfolgt sie z. B. bei 4 - 8 bar und 60 - 100 °C. Das Gemisch aus Ruß, Wasser und Kohlenwasserstoff wird in ein Gefäß entspannt, das unter einem niedrigeren Druck steht als der Mischapparat. Die Entspannung muß so durchgeführt werden, z. B. mit Hilfe einer Pumpe, daß dabei eine Entmischung des Kohlenwasserstoff-Wasser-Rußsystems vermieden wird. Diese soll erst hinter der Entspannungsvorrichtung eintreten. Im allgemeinen wird man auf Normaldruck entspannen, doch kann das Entspannungsgefäß selbstverständlich auch bei Über- oder Unterdruck betrieben werden, solange ein ausreichendes Druckgefälle zwischen ihm und der Mischapparatur vorliegt. Man hält das Entspannungsgefäß auf einer Temperatur, die ausreicht, den eingesetzten Kohlenwasserstoff, nicht aber das Wasser verdampfen zu lassen. Im allgemeinen

liegt diese Temperatur bei $80 \pm 120^{\circ}\text{C}$. Der Ruß wird mit den Kohlenwasserstoffdämpfen aus dem Entspannungsgefäß abgeführt. In einer bevorzugten Ausführung befindet sich in diesem ein Fallrohr, das so hoch über die wäßrige Phase ragt, daß die verdampften Kohlenwasserstoffe gemeinsam mit dem Ruß durch das Fallrohr abziehen, ohne daß Anteile der wäßrigen Phase in das Fallrohr gelangen. Es ist selbstverständlich auch möglich, Kohlenwasserstoffdämpfe und Ruß in anderer Weise aus dem Entspannungsgefäß abzuführen. Die in dem Gefäß anfallende wäßrige Phase, die praktisch rußfrei ist, wird vorteilhaft aus dem unteren Bereich des Gefäßes entnommen. Sie kann z. B. im Kreislauf in die Einrichtung zur Herstellung der Rußsuspension oder auch als Quenchwasser in eine Ölvergasungsanlage geführt werden.

Aus dem Ruß-Kohlenwasserstoffdampf-Gemisch trennt man den Ruß in bekannter Weise ab. So kann das Fallrohr in einen Zyklon münden, in dem die Rußabtrennung erfolgt. Es kann zweckmäßig sein, die den Zyklon verlassenden Kohlenwasserstoffdämpfe nachzureinigen, z. B. durch einen 2. Zyklon und/oder eine Wäsche. Diese kann z. B. mit heißen hochsiedenden Kohlenwasserstoffölen erfolgen, die dann als Einsatzstoff für die Vergasung dienen können. Anstelle von Zyklonen können andere übliche Trenneinrichtungen verwendet werden, z. B. Filter, auch Kombinationen von Zyklon und Filter. Die Abtrennung dieses Rußes wird bei erhöhten Temperaturen, z. B. $80 - 120^{\circ}\text{C}$, durchgeführt. Die vom Ruß befreiten Kohlenwasserstoffdämpfe können z. B. nach Kondensation im Kreislauf in die Mischapparatur zurückgeführt werden.

Der das Entspannungsgefäß mit den Kohlenwasserstoffdämpfen verlassende Ruß hat im allgemeinen einen Wassergehalt von etwa 0,5 - 1,5 Gew.-%. Dieser kann noch gesenkt werden,

indem man den Ruß nach der Abtrennung von den Kohlenwasserstoffdämpfen in eine Trocknungsanlage bringt. Hier kann in bekannter Weise, z. B. durch Erwärmen oder durch Behandeln mit heißen inerten Gasen, der Wassergehalt noch weiter erniedrigt werden, wobei es ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß dies bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen, z. B. 200 - 300 °C, erfolgen kann. Der so erhaltene Ruß ist wasserfrei, nicht klebend und ausgezeichnet lagerfähig.

Ausführungsbeispiel

An Hand der Figur wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise in vereinfachter Weise dargestellt.

In den auf erhöhter Temperatur gehaltenen Mischapparat 2 wird über Leitung 1 eine unter erhöhtem Druck stehende Ruß-Wassersuspension und über Leitung 28 eine unter gleichem Druck stehende niedrig siedende Benzinfraktion eingeführt. Das Gemisch wird über die Entspannungsvorrichtung 3 in das beheizte, unter Normaldruck stehende Entspannungsgefäß 4 geleitet. Hier erfolgt eine Trennung in eine wäßrige flüssige Phase, die über Leitung 6 aus dem Prozeß entfernt wird, und eine gasförmige Phase aus den Benzindämpfen, die den Ruß mit sich tragen und die über das Fallrohr 5 und durch die Leitung 7 in den Zyklon 8 strömen, der auf etwa gleicher Temperatur wie das Gefäß 4 gehalten wird. Der im Zyklon 8 abgetrennte Ruß gelangt über Leitung 9 in den Trockner 10, in den über Leitung 24 Stickstoff eingeführt wird. Der getrocknete, wasserfreie Ruß wird über Leitung 11 in den Bunker 12 geführt.

Die im Zyklon 8 vom Ruß befreiten Benzindämpfe gelangen über Leitung 13 in den unter erhöhter Temperatur gehaltenen Wäscher 14, wo sie mit über Leitung 15 herangeführtem Schwer-

öl gewaschen werden, um letzte Rußspuren aus den Benzin-
dämpfen zu entfernen. Das gebrauchte Waschmittel wird über
Leitung 16 aus dem Prozeß entfernt. Die Benzindämpfe werden
über Leitung 17 in den Kondensator 18 geführt und gelangen
nach Kondensation über Leitung 19 in den Behälter 20 mit
Kolonne 21, in der unter Rückfluß der kondensierten Benzin-
fraktion diese von dem mit eingeführten Stickstoff getrennt
wird. Der Stickstoff gelangt über Kühler 22 und Leitung 24
als Inertgas nach (nicht gezeigter) Aufheizung in den Trock-
ner 10, gegebenenfalls auch in den Bunker 12. Soweit er
hier nicht benötigt wird, wird er über Leitung 23 aus dem
Prozeß entfernt. Die Benzinfraktion verläßt den Behälter 20
über Leitung 26, wird in der Pumpe 27 auf den erforderlichen
Druck gebracht und gelangt über Leitung 28 in den Misch-
apparat 2.

Beispiel:

Es wurden $50 \text{ m}^3/\text{h}$ einer wäßrigen Rußsuspension, die 0,8
Gew.-% Ruß enthielt, bei 80°C und 6 bar mit 3 t/h einer
niedrig siedenden Benzinfraktion gemischt und anschließend
in ein Gefäß entspannt, das auf ca. 100°C und Normaldruck
gehalten wurde. Der mit den Benzindämpfen das Entspannungs-
gefäß verlassende Ruß enthielt 0,7 Gew.-% Wasser. Das aus dem
Gefäß abgeführte Wasser war praktisch rußfrei. Die Abschei-
dung des Rußes von den Benzindämpfen in einem Zyklon erfolgte
bei 110°C . Anschließend wurde der Ruß bei etwa 275°C
getrocknet. Er war danach praktisch wasserfrei.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von Ruß aus einer wäßrigen Suspension mit Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet dadurch, daß man die den Ruß enthaltende wäßrige Suspension mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen mischt, die Mischung mit einer Temperatur von 20 bis 180 °C und unter einem Druck von 2 - 30 bar in ein Gefäß, das unter niedrigerem Druck steht, entspannt und die sich bei der Entspannung bildende, den Ruß mit sich tragende gasförmige Phase aus den verdampften Kohlenwasserstoffen sowie die verbleibende flüssige, weitgehend vom Ruß befreite wäßrige Phase getrennt voneinander aus dem Entspannungsgefäß abzieht.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sich das Entspannungsgefäß unter Normaldruck befindet.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohlenwasserstoffe C₄-bis C₈-Kohlenwasserstoffe sind.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das entspannte Ruß/Kohlenwasserstoffdampf-Gemisch aus dem Entspannungsgefäß durch ein Rohr entfernt wird, das als Fallrohr ausgebildet ist.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Fallrohr in ein System mündet, das als Zyklon wirkt.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man die praktisch rußfreie, wäßrige Phase aus dem unteren Bereich des Entspannungsgefäßes abzieht.

7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die weitgehend vom Ruß befreiten dampfförmigen Kohlenwasserstoffe vor ihrer Kondensation mit einem schweren Öl gewaschen werden.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß zum Waschen des vom Ruß abgetrennten gasförmigen Kohlenwasserstoffes heißes Einsatzprodukt einer Öldruckvergasung verwendet wird.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß zum Mischen der wäßrigen Rußsuspension mit den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen eine Schlaufe mit Mischpumpe verwendet wird.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß man die Entspannung des Ruß-Wasser-Kohlenwasserstoff-Systems derart vornimmt, daß vor der Entspannung keine Auftrennung des Systems in seine Komponenten erfolgt.

