

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(12)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221430
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/48

(22) Přihlášeno 24 02 82
(21) (PV 1252-82)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 02 86

[75]

Autor vynálezu

NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST, SVOBODA KAREL ing., KVAPIL
ZDENĚK, LITVÍNOV, SÝKORA MILAN ing. CSc., HAMR u Litvínova

(54) Způsob výroby vysokopovrchových sazí

1

2

Způsob výroby vysokopovrchových sazí, vznikajících jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných a dehtových surovin, které se oddělují z plynných produktů vypíráním vodou a izolují z vodné suspenze koagulací pomocí uhlovodíkového rozpouštědla, při němž se tvarované částice sazí obsahující vodu a uhlovodíky uvádějí do styku nejprve s vodní párou při teplotě 20 až 150 °C, načež se suší v proudu plynového sušicího média zabráňujícího hoření při teplotě 60 až 299 °C a nakonec chladí pod 50 °C.

Vynález se týká způsobu výroby vysokopovrchových sazí z heterogenní směsi obsahující uhlík ve formě sazí, uhlovodíky a vodu vícestupňovým tepelným zpracováním směsi za přítomnosti vodní páry v prvním stupni a inertní atmosféry, např. dusíku v následujících stupních. Vysokopovrchové saze mají rozsáhlé použití jako přísada do plastických hmot a pryží pro úpravu jejich tepelné a elektrické vodivosti, dále jako vybarvovací přísada polyolefinů a jiné.

Vysokopovrchové saze vznikají jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných a dehtových surovin směsí kyslíku a vodní páry, např. při výrobě technického vodíku zplyňováním mazutu.

Sazové částičky mikronových rozměrů jsou unášeny proudem plynných reakčních produktů, ze kterých se odstraňují vypíráním vodou, přičemž vzniká vodná suspenze sazových mikročástic obvykle s obsahem 0,1 až 3 % hmotnosti sazí. Izolace sazových mikročástic z vodné suspenze se provádí jejím smísením s koagulační kapalinou nemísitelnou s vodou, charakterizovanou bodem varu nižším než 200 °C, např. uhlovodíky nebo jejich směsmi nebo uhlovodíky se substituovanými vodíky v molekule. Při intenzivním styku vodné suspenze sazových částic s koagulační kapalinou dochází k přesmyku pevné fáze — sazí z vodné fáze do organické fáze a vzniká heterogenní směs sazových částic s koagulační kapalinou, která obsahuje cca 7 % hmotnosti vody. Koagulační kapalina je sorpčně vázána na povrchu sazových částic, takže vzniklá heterogenní směs má vzhled pevné fáze, např. sazové peletky.

Obsah koagulační kapaliny v heterogenní směsi se pohybuje v rozmezí od 50 do 85 proc. hmotnosti.

Vysokopovrchové saze se připravují tepelným zpracováním heterogenní směsi, které obsahují uhlík ve formě sazí, koagulační kapalinu a vodu. Tepelné zpracování heterogenní směsi, při kterém se odstraňují sorpčně vázané těkavé složky, se provádí v inertní atmosféře, např. v proudě dusíku. Odstranění těkavých složek sušením v inertní atmosféře se provádí cirkulací sušicího média tvořeného směsí dusíku a par těkavých složek v uzavřeném okruhu případně jedním průchodem dusíku přes sušicí zónu. Při sušení heterogenní směsi v uzavřeném okruhu sušicího média je nutné vzhledem k vysokému obsahu koagulační kapaliny v rozmezí 50 až 85 % hmot. pracovat minimálně se dvěma samostatnými okruhy sušicího média.

Nevýhodou způsobu odstraňování těkavých složek sušením v uzavřeném okruhu sušicího média je nedokonalé odstranění koagulační kapaliny z heterogenní směsi, čímž je značně omezen rozsah použití vyrobených vysokopovrchových sazí. Požadovaného stupně odstranění koagulační kapaliny z heterogenní směsi nelze dosáhnout ani

zvýšením energetické náročnosti procesu, tj. sušením při vysokých teplotách a strojních chlazením cirkulující směsi při kondenzaci par koagulační kapaliny ze sušicího média, což je způsobeno sorpčními vlastnostmi vysokopovrchových sazí. Při jednodušším průchodovém sušení heterogenní směsi dusíkem se sice dosáhne prakticky úplného odstranění koagulační kapaliny z heterogenní směsi, ale současně vznikají velké ztráty koagulační kapaliny při její separaci z proudy sušicího média. Spotřeba inertního sušicího média — dusíku a likvidace odpady ze sušárny při jednodušším způsobu sušení zvyšuje náklady tohoto procesu tak, že se tento proces stává prakticky nepoužitelný.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob výroby vysokopovrchových sazí s měrným povrchem vyšším než 500 m²/g vznikajících jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a separovaných produktů zplyňovacího procesu vypíráním vodou a izolovaných z vodných suspenzí koagulací s uhlovodíkovými rozpouštědly s teplotou varu v rozmezí 30 až 200 °C za vzniku heterogenní směsi uhlíku ve formě sazí, uhlovodíků a vody zpracované do tvarovaných částic, např. kuliček, výtlačků nebo hrubozrnného prachu, s obsahem 50 až 85 % hmotnosti uhlovodíků, 5 až 15 % hmotnosti vody a 10 až 40 % hmotnosti sazí, jehož podstata spočívá podle vynálezu v tom, že heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic se uvádí v prvním stupni do styku s nasycenou nebo přehřátou vodní párou při teplotě vrstvy sazových částic v rozmezí 20 až 150 °C; přičemž dochází k vytěsnění a odpaření kapalného uhlovodíkového rozpouštědla sorbovaného na povrchu pórů sazových částic a jeho náhradě v heterogenní směsi kondenzujícími podíly vodní páry, a tvarované sazové částice zbavené uhlovodíkového rozpouštědla se v dalším stupni zbavují vlhkosti sušením v proudě sušicího média, které je tvořeno směsí plynů zabírajících hoření sazí, při teplotě vrstvy sazových částic v rozmezí 60 až 299 °C a tvarované sazové částice s obsahem vlhkosti nižším než 2 % hmotnosti se v závěrečném stupni ochladí v přítomnosti atmosféry zabírající tvoření sazí na teplotu nižší než 50 °C. Sušicí a případně i chladicí médium je tvořeno dusíkem nebo kyslíčnickem uhličitým nebo jejich směsí, případně směsí dusíku se vzduchem a/nebo kyslíčnickem uhličitým se vzduchem, ve kterém obsah kyslíku nepřesáhne 15 % objemu.

Vícestupňové tepelné zpracování heterogenní směsi se provádí diskontinuálním způsobem v jednom zařízení nebo kontinuálním způsobem alespoň ve dvou aparátech.

Vysokopovrchové saze z heterogenní směsi sazí, uhlovodíků a vody se získávají třístupňovým tepelným zpracováním směsi. V prvním stupni se heterogenní směs sazí, uhlo-

vodíků a vody, která je v předchozím stupni zpracována do tvarovaných částí, např. kuliček, výtlačků nebo hrubozrnného prachu, uvádí do styku s přehřátou nebo nasycenou vodní párou. Při styku obou fází dochází v důsledku výměny tepla ke kvantitativnímu vytěsnění sorpčně vázaných uhlovodíků z porů sazových částic.

Současně s vytěšňováním uhlovodíků dochází i k jejich odpařování a zaplňování porů částic kondenzujícími podíly vodní páry. Zkondenzovaná vodní pára není na rozdíl od uhlovodíkové směsi na povrchu porů sazových částic sorpčně vázaná. Nezkondenzované podíly vodní páry a páry uhlovodíků se odvádějí ze stykové zóny do chladicí a kondenzační sekce, kde dochází k ochlazení a postupné kondenzaci všech přítomných složek.

Po totální kondenzaci vodní páry a uhlovodíkových par dochází ke vzniku dvou nemísitelných kapalných fází — vodné fáze a uhlovodíkové fáze. Uhlovodíková fáze se vrací zpět k izolaci sazových mikročástic z vodné suspenze sazí. Produktem prvního stupně tepelného zpracování heterogenní tříložkové směsi je heterogenní směs sazí a vody v původní tvarované formě, která se uvádí ve druhém stupni do styku s předehřátým sušicím médiem. Jako sušící médium je možné použít inertní plyn, např. dusík nebo kyslíčník uhlíčitý, nebo směs plynů vytvářejících atmosféru zabraňující hoření sazí, např. vzduch inertizovaný dusíkem nebo kyslíčníkem uhlíčitým. Vzhledem k výbuchovým vlastnostem vysokopovrchových sazí nesmí obsah kyslíku v inertizujícím plynu přesáhnout 15 % objemu. Při styku předehřátého sušícího média s heterogenní směsí sazí a vody dochází k současnému přestupu tepla i hmoty mezi oběma fázemi a tím k odstraňování vlhkosti z heterogenní směsi sazí a vody.

Sušící médium obsahující vodní páru se odvádí ze sušicí zóny. Vzhledem k tomu, že se ve druhém stupni tepelného zpracování používá jako sušící médium inertní plyn, je vhodné pracovat při sušení sazových částic s uzavřeným okruhem sušícího média, přičemž je třeba z okruhu inertního plynu odstraňovat přebytečnou vodní páru jeho dodatečným chlazením spolu s parciální kondenzací vodní páry. V případě použití vzduchu inertizovaného dusíkem nebo kyslíčníkem uhlíčitým je možné pracovat pouze s jedním průchodem sušícího média přes stykovou zónu a v tomto případě odpadá nutnost použití chladicího a kondenzačního systému. Sušení heterogenní směsi sazí a vody se provádí při teplotách nepřevyšujících 300 °C. S rostoucí teplotou předehřevu sušícího média klesá jeho spotřeba. Po odstranění vlhkosti z heterogenní směsi sazí a vody pod 2 % hmotnosti je sušící proces ukončen a vysušené sazové granule se musí před tím, než se dostanou do styku se vzduchem ochladit na teplotu nižší než 50 °C.

Chlazení vysušených sazových částic tvoří závěrečný — třetí stupeň tepelného zpracování. Chlazení se provádí v přítomnosti atmosféry zabraňující hoření sazí, která může být tvořena inertním plynem nebo inertizujícím vzduchem obdobně jako ve druhém stupni tepelného zpracování. Chlazení je možno provádět buď přímo průchodem přes vrstvu vysušených sazových částic, nebo konvektivním chlazením vodou přes kovovou přepážku v přítomnosti inertizující atmosféry.

Příklad 1

Vysokopovrchové saze z heterogenní směsi uhlíku ve formě sazí, uhlovodíků a vody se připravují postupem podle vynálezu. Heterogenní směs obsahující 20 % hmotnosti sazí, 72 % hmotnosti směsi C₆-uhlovodíků a 8 % hmotnosti vody je vytvarována v polydisperzní směs kuliček o průměru v rozmezí 1 až 3 mm. Vlhké sazové kuličky se kontinuálně dávkuje do zařízení, ve kterém se uvádí do styku s vodní párou přehřátou na teplotu 150 °C. Zařízení pracuje při tlaku 5 kPa a teplotě vrstvy sazových částic 101 °C. Doba styku obou fází je 20 minut. Při styku obou fází dochází k vytěsnění a odpaření sorpčně vázané směsi C₆-uhlovodíků z porů sazových částic a k jejich nahradě zkondenzovanými podíly vodní páry. Směs uhlovodíkových par a nezkondenzovaných podílů vodní páry se odvádí ze stykové zóny do kondenzačního systému, kde dojde k totální kondenzaci par všech přítomných složek a vzniku dvou nemísitelných kapalných fází.

Spotřeba vodní páry v prvním stupni je 0,4 kg páry na 1 kg vstupní heterogenní směsi. Tvarované sazové částice zbavené uhlovodíkové směsi představují heterogenní směs sazí a vody, která se kontinuálně odvádí do dalšího zařízení — sušárny. Sušárna je rozdělena na dvě sekce, vlastní sušicí zónu a chladicí sekci. Sušení heterogenní směsi a následné chlazení vysušených sazových granulí se provádí v jednom zařízení — kontinuální fluidní sušárně. Jako sušící a chladicí médium se používá směs dusíku se vzduchem. Obsah kyslíku v sušící směsi je 5 % objemu. Pro sušení se plynná směs předehřívá na teplotu 210 °C a teplota heterogenní směsi ve fluidní vrstvě je 115 stupňů Celsia. Pro chlazení se používá plynná směs o teplotě 20 °C. Na výstupu z fluidní sušárny se získávají vysušené sazové granule s obsahem vlhkosti 0,9 % hmotnosti. Teplota vysušených granulí je 41 °C. Střední doba prodloužení sazových částic v sušárně je 35 minut.

Příklad 2

Vysokopovrchové saze se připravují postupem podle vynálezu. Heterogenní směs s

obsahem 23 % hmotnosti sazí, 70 % hmotnosti směsi C_5 - až C_7 -uhlovodíků a 7 % hmotnosti vody je vytvarována do výtlačků o průměru 5 mm a výšce 4 až 7 mm.

Tvarované sazové částice se šaržovitě dávají do zařízení, ve kterém se nejprve uvádí do styku s přehřátou vodní párou o teplotě 253 °C. Vytěsňování uhlovodíkové směsi se provádí prakticky za atmosférického tlaku a při teplotě vrstvy sazových částic měnící se v rozmezí 20 až 98 °C. Doba styku obou fází činí 165 minut. Po vystripování směsi uhlovodíků z heterogenní směsi se směs sazí a vody uvádí do styku s kyslíčnickem uhličitým přehřátým na teplotu 296 °C. Teplota vrstvy sazových částic se během sušení zvyšuje z počáteční teploty 98 stupňů Celsia přes pokles na teplotu 57 °C až na konečnou hodnotu teploty 168 °C, kdy se dosáhne konečné vlhkosti 0,2 % hmotnosti. Doba styku sazových částic se sušicím médiem při diskontinuálním způsobu tepelného zpracování je 12,5 hodiny. Po ukončení sušení se vysušené sazové částice ochladí stykem s nepředehřátým dusíkem (teplota 15 °C) na teplotu 47 °C.

Doba chlazení činí 2,5 hodiny. Potom se ze zařízení vysypou vysušené sazové výtlačky a celý cyklus přípravy další šarže vysokopovrchových sazí se opakuje. Vysušené sazové částice neobsahují žádné uhlovodíky.

Příklad 3

Heterogenní směs sazí, vody a uhlovodíků se zpracovává na vysokopovrchové saze postupem podle vynálezu Heterogenní směs, která obsahuje 25 % hmotnosti sazí, 6 % hmotnosti vody a 69 % hmotnosti uhlovodíkové směsi s teplotou varu v rozmezí 65 až 82 °C, ve tvaru kuliček o průměru 2 milimetry se kontinuálně dává do zařízení, ve kterém se uvádí do styku s nasycenou vodní párou po dobu 15 minut. Teplota vrstvy sazových částic je 102 °C. Při styku obou fází dochází k vytěsnění a odpaření uhlovodíkové směsi z pórů sazových částic a k jejich náhradě zkondenzovanými podíly vodní páry. Směs uhlovodíkových par a nezkondenzovaných podílů vodní páry se odvádí ze stykové zóny k dalšímu zpracování. Heterogenní směs sazí a vody ve formě tvarovaných sazových částic se kontinuálně dává do dalšího stupně, kde se v prou-

du inertního plynu — dusíku zbavuje vlhkosti sušením. Sušení vlhkých sazových granulí se provádí v uzavřeném okruhu sušicího média při teplotě vrstvy sazových částic 108 °C a době styku obou fází 25 minut. Cirkulující sušicí médium se zbavuje přebytečné vlhkosti chlazením směsí dusíku a vodní páry na teplotu 28 °C s následnou parciální kondenzací vodní páry. Inertní sušicí médium tvoří směs dusíku a vodní páry. Vysušené sazové granule s obsahem vlhkosti 0,68 % hmotnosti a teplotě 108 °C se vedou do závěrečného chladicího stupně, kde se odvádí teplo chlazením vodou přes kovovou přepážku. Chlazení se provádí v přítomnosti inertní atmosféry — dusíku. Vysušené sazové granule mají na výstupu ze závěrečného stupně zpracování teplotu 48 °C.

Příklad 4

Heterogenní směs sazí, vody a uhlovodíkové směsi, která obsahuje 20 % hmotnosti sazí, 72 % hmotnosti směsi C_6 uhlovodíků a 8 % hmotnosti vody, ve formě tvarovaných sazových kuliček o průměru v rozmezí 1 až 3 mm se zpracovává na vysokopovrchové saze dvoustupňovým sušením sazových granulí v přítomnosti inertní atmosféry. Oba sušicí stupně pracují s uzavřeným okruhem sušicího média přehřátým na teplotu 275 stupňů Celsia. Jako inertní plyn se používá dusík a sušicí médium je tvořeno směsí dusíku, vodní páry a uhlovodíkových par.

V prvním stupni se sušicí médium na výstupu ze sušárny zbavuje přebytečných uhlovodíkových par a odpařené vody chlazením na teplotu 35 °C a ve druhém stupni se cirkulující sušicí médium chladí za použití strojního chladu až na teplotu -25 °C. Na výstupu z prvního sušicího stupně se získává heterogenní směs obsahem 79,1 proc. hmotnosti sazí, 20,6 % hmotnosti uhlovodíkové směsi a 0,3 % hmotnosti vody a na výstupu ze druhého sušicího stupně se získávají sazové granule, které sice neobsahují žádnou vlhkost, ale obsahují 1,6 % hmotnosti uhlovodíků. Teplota sazových granulí na výstupu ze druhého sušicího stupně je 230 °C, takže při styku sazových částic se vzduchem vzniká nebezpečí požáru. Vyrobené vysokopovrchové saze mají vzhledem k přítomnosti zbytkového množství uhlovodíků velmi omezené použití.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vysokopovrchových sazí s měrným povrchem vyšším než $500 \text{ m}^2/\text{g}$ vznikajících jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a separovaných z plynných produktů zplyňovacího procesu vypíráním vodou a izolovaných z vodných suspenzí koagulací s uhlovodíkovými rozpouštědly s bodem varu v rozmezí 30 až 200°C za vzniku heterogenní směsi uhlíku ve formě sazí, uhlovodíků a vody zpracované do tvarovaných částic, např. kuliček, výtlačků nebo hrubozrnného prachu, s obsahem 50 až 85% hmotnosti uhlovodíků, 5 až 15% hmotnosti vody a 10 až 40% hmotnosti sazí vyznačený tím, že heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic se uvádí v prvním stupni do styku s nasycenou nebo přehřátou vodní párou při teplotě vrstvy sazových částic v rozmezí 20 až 150°C , přičemž dochází k vytěsnění a odpaření kapalného uhlovodíkového rozpouštědla sorbovaného na povrchu pórů sazových částic a jeho náhradě v he-

terogenní směsi kondenzujícími podíly vodní páry, a tvarované sazové částice zbavené uhlovodíkového rozpouštědla se v dalším stupni zbavují vlhkosti sušením v proudě sušicího média, které je tvořeno směsí plynů zabraňujících hoření sazí, při teplotě vrstvy sazových částic v rozmezí 60 až 299°C a tvarované sazové částice s obsahem vlhkosti nižším než 2% hmotnosti se v závěrečném stupni ochladí v přítomnosti atmosféry zabraňující hoření sazí na teplotu nižší než 50°C .

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že sušicí případně i chladicí médium je tvořeno dusíkem nebo kyslíčnickem uhličitým nebo jejich směsí, případně směsí dusíku se vzduchem a/nebo kyslíčnickem uhličitým se vzduchem, ve které obsah kyslíku nepřesáhne 15% objemu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že vícestupňové tepelné zpracování heterogenní směsi se provádí diskontinuálním nebo kontinuálním způsobem.