



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229810

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/48

(22) Přihlášeno 21 09 81
(21) (PV 6936-81)

(40) Zveřejněno 28 10 83

(45) Vydáno 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

ANIKEJEV VALERIAN NIKOLAJEVIČ, SUROVIKIN VITALIJ FEDORovič,
BUDIN ANATOLIJ NIKONovič, SAŽIN GENADIJ VASIL, OMSK (SSSR)

(54) Elektricky vodivé saze a způsob jejich výroby

1

Vynález se týká elektricky vodivých sazí a způsobu jejich výroby.

Vynález lze používat při výrobě elektricky vodivých sazí, které je možno používat jako plnivo pro výrobu různých elektricky vodivých polymerových materiálů.

V současné době jsou známy saze více značek, jako Vulkan XXX s velikostí částic od 25 do 30 nm, měrnou adsorpční plochou S_A 150 až 170 $m^2 \cdot g^{-1}$, absorpcí dibutylftalátu 100 až 110 ml/100 g; Vulkan XC-72 s velikostí částic 30 až 35 nm, měrnou adsorpční plochou S_A 200 až 250 $m^2 \cdot g^{-1}$, absorpcí dibutylftalátu 200 až 250 ml/100 g; Catjenblock-EC s velikostí částic 30 až 35 nm, měrnou adsorpční plochou S_A 900 až 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$, absorpcí dibutylftalátu 300 až 500 ml/100 g, (US-patentové spisy č. 3 832 450, 3 371 997 a 4 013 759).

Ve shora uvedených spisech nejsou uvedeny hodnoty elektrické vodivosti sazí, neboť se jednotlivé druhy sazí (kromě kanálových sazí) liší navzájem velmi málo v měrném odporu, zatímco u polymerových sazí směsí může být tento rozdíl značný. Proto se usuzuje o elektrické vodivosti sazí v podstatě podle velikosti měrného elektrického objemového odporu polymerových směsí.

Četnými pokusy již byla stanovována závislost elektrické vodivosti polymerových

2

směsí na vlastnostech sazí, bylo zjištěno, že elektrická vodivost sazí závisí na těchto jejich charakteristických hodnotách: velikosti částic nebo stupni disperze, struktuře a měrné adsorpční ploše. Na elektrickou vodivost sazí má také vliv stav povrchu částic, který se vyznačuje obsahem těkavých látek na povrchu sazí. K dosažení vysoké hodnoty elektrické vodivosti se požaduje pokud možno nízký obsah těkavých látek na povrchu sazí.

Experimentálně bylo stanoveno, že elektrická vodivost sazí je podstatně ovlivňována měrnou adsorpční plochou. Proto roste elektrická vodivost známých elektricky vodivých sazí se zvětšující se měrnou adsorpční plochou.

Zvětšování měrné adsorpční plochy sazí vede však ke značnému poklesu výtěžnosti, zvýšením uvolňování škodlivin do ovzduší, k poklesu účinnosti výrobního procesu a jako důsledek toho ke zvýšení výrobních nákladů při výrobě sazí.

Při známých postupech výroby sazí přidávají se k surovině pro zvětšení měrného adsorpčního povrchu kovy alkalických zemin jako přísady, což vede ke zvětšení jejich obsahu v sazích a způsobuje zesílené stárnutí polymerových směsí plněných těmito sazemi.

Známé jsou dále postupy na výrobu sazí podobných acetylenovým sazím (acetylenlike black), vyráběných tepelným rozkladem uhlovodíkových surovin obsažených v produktech spalování paliva za přivádění acetylénu do reakční zóny v množství, které umožňuje získávat z těchto surovin 10 až 75 % celkem vznikajícím sazí (viz GB-patentový spis č. 1 119 656 a US-patentové spisy č. 4 013 759 a 3 371 997).

Saze získávané podle tohoto postupu mají malou elektrickou vodivost, která se blíží vodivosti acetylenových sazí, a samotný postup je málo výkonný a ne zcela bezpečný proti výbuchu; protože se používá acetylénu.

Známé jsou rovněž postupy na výrobu elektricky vodivých retortových sazí tepelným rozkladem kapalných uhlovodíkových surovin, obsažených v produktech spalování paliva a následujícím tepelněoxidačním zpracováním získaného aerosolu sazí v reakční zóně (GB-patentový spis č. 1 039 386 a US-patentové spisy č. 3 333 928 a 3 832 450).

Saze získávané podle těchto postupů mají však rovněž malou elektrickou vodivost a způsoby jejich výroby jsou málo výkonné, s nízkou výtěžností 30 až 35 %.

Známý je také postup výroby retortových sazí, při němž se do reakční zóny přivádějí souproutně suroviny, tj. plyny obsahující kyslík a produkty spalování paliva, přičemž nastává tepelný rozklad suroviny obsažené v produktech spalování paliva a vylučování sazí (viz francouzský patentový spis 2 129 085).

Avšak saze získané i podle tohoto způsobu mají malou elektrickou vodivost.

Úkolem vynálezu je získat elektricky vodivé saze, které by umožňovaly zvýšit elektrickou vodivost polymerních směsí za současného zvýšení odolnosti proti stárnutí a snížení výrobních nákladů, jakož i vyvinout zdokonalený postup výroby těchto elektricky vodivých sazí, a to tepelným rozkladem uhlovodíkových surovin, který by umožňoval získávat saze s novými strukturálními vlastnostmi.

Výše uvedené nedostatky nemají elektricky vodivé saze podle vynálezu, jejichž podstata spočívá, že primární seskupení sazí mají rovnoměrné rozdělení částic v seskupení, střední průměr seskupení D rovný 150 až 200 nm, hustotu seskupení γ rovnou 0,14 až 0,25 g.cm⁻³, střední počet částic v seskupení n rovný 100 až 200, průměr částic d rovný 20 až 25 nm, koeficient hrubosti sazí K rovný 1,5 až 2,5 a obsah popela v sazích nejvýše 0,5 procenta hmotnosti.

Výhodou sazí podle vynálezu je, že zlepšují elektrickou vodivost polymerních směsí, zlepšují jejich odolnost proti stárnutí a snižují jejich výrobní náklady.

Vynález řeší také způsob výroby elektricky vodivých sazí tepelným rozkladem uhlovodíkových surovin obsažených v produk-

tech spalování paliva za přítomnosti plynu obsahujícího kyslík, s následujícím ztuhnutím sazí, oddělením z plynných produktů. Při způsobu podle vynálezu se produkty pyrolýzy uhlovodíků, získávané v pásmu pyrolýzy, podrobí tepelnému rozkladu. Pásmo pyrolýzy je tvořeno třemi proudy surovin, uspořádanými navzájem souproutně, a sice první proud plynu obsahující kyslík a proud surovin proudí rychlostí 30 až 50 m.s⁻¹, druhý proud plynu obsahujícího kyslík proudí rychlostí 10 až 30 m.s⁻¹ a okrajový proud obsahující produkty spalování paliva proudí rychlostí 5 až 10 m/s.

Poměr průtoků prvního a druhého proudu plynu obsahujícího kyslík s výhodou činí objemově 1 : 2,2 až 1 : 3,6 za předpokladu, že průtočné množství plynu obsahujícího kyslík činí v druhém proudu 300 až 500 Nm³.h⁻¹.

Navrhovaný způsob výroby elektricky vodivých sazí má značné výhody oproti známým postupům, protože umožňuje získávat saze s novými strukturálními hodnotami. Postup se vyznačuje vyšší výtěžností sazí ze suroviny, a to 40 až 45 % a jeho výkonnost, vztaheno na surovinu, je 700 až 1000 kg.h⁻¹. Výhodou postupu jsou nízké náklady na výrobu sazí a menší znečišťování ovzduší škodlivými odpadními plyny.

Postup podle vynálezu umožňuje získat saze s novou strukturou. Saze s těmito strukturálními vlastnostmi umožňují podstatně zvýšit elektrickou vodivost polymerních směsí nejen vlivem zvětšení měrného adsorpčního povrchu, jako je tomu v případě známých sazí, nýbrž hlavně vlivem jejich uvedené specifické struktury.

Jak je známo, tvoří elementární strukturální jednotky sazí primární seskupení, která se skládají z kulových částic strostlých při vzniku a růstu sazí, jež jsou vzájemně pevně vázány chemickými vazbami. Vyšetřením snímků pořízených elektronovým mikroskopem bylo zjištěno, že seskupení se mohou skládat z navzájem těsně uspořádaných sevržených brozovitých útvarů s vysokou hustotou, nebo mohou mít nesevrženou strukturu s rovnoměrným rozdělením částic v průřezu seskupení s nízkou hustotou.

Elektrická vodivost polymerních směsí plněných sazemi vzniká vlivem vytvoření prostorové síťové struktury sazí ve směsi. Nejjednodušeji lze dosáhnout takové prostorové struktury použitím sazí, které mají nesevrženou strukturu a malou hustotu primárních seskupení.

Takto lze dosáhnout zvýšení elektrické vodivosti polymerových směsí použitím sazí s primárními seskupeními větších rozměrů, které mají malou hustotu a odkrytý tvar s rovnoměrným rozdělením částic v průřezu seskupení.

Hustota primárních seskupení sazí se zmenšuje také s rostoucí porózitou nebo s rostoucím koeficientem hrubosti sazí. Pří-

tomností velkého množství nečistot v sazích v podobě kovů se zvětšuje hustota primárních seskupení, což omezuje elektrickou vodivost sazí.

Následující hodnoty patří k nejdůležitějším charakteristikám sazí, které určují elektrickou vodivost polymerových směsí:

- nesevřená struktura primárních seskupení s rovnoměrným rozdělením částic v průřezu seskupení,
- střední průměr primárních seskupení $D = 150$ až 200 nm,
- střední počet částic v seskupení $n = 100$ až 200 ,
- průměr částic $d = 20$ až 25 nm,
- hustota primárních seskupení $\gamma = 0,14$ až $0,25$ g. cm⁻³,
- koeficient hrubosti sazí $K = 1,5$ až $2,5$,
- obsah kovů (popelu) v sazích nejvýše $0,5$ % hmotnosti.

Postup podle vynálezu umožňuje získávat saze o výše uvedených parametrech.

Dále je uveden podrobný popis postupu výroby elektricky vodivých sazí, který je schematicky znázorněn na obrázku.

Reakční složka se přivádí rozdělovacím zařízením 1 do reakční komory 2, která se skládá ze dvou zón, ze zóny 3 pro pyrolýzu suroviny a ze zóny 4 tepelného rozkladu. Zóna 3 pyrolýzy je tvořena třemi proudy reakčních složek přiváděnými souběžně vzhledem k proudu 5 surovin, a sice prvním proudem 6 plynu obsahujícího kyslík, který proudí rychlostí 30 až 50 m/s, druhým proudem 7 plynu, obsahujícího kyslík, který proudí rychlostí 10 až 30 m/s, a jedním okrajovým proudem 8, produktů spalování paliva, který proudí rychlostí 5 až 10 m/s.

Výtoková rychlost proudu 5 surovin je 50 až 60 m/s. Zde a dále v textu jsou uvedeny hodnoty výtokových rychlostí proudů reakčních složek na výstupu z rozdělovacího zařízení.

Poměr průtočného množství plynu obsahujícího kyslík v prouděch 6 a 7 je 1 : 2,2 až 1 : 3,6, za předpokladu, že průtočné množství plynu obsahujícího kyslík v proudu 7 je 7300 až 500 Nm³. h⁻¹. Vlivem přivádění druhého proudu 7 plynu obsahujícího kyslík je prodlužována doba od okamžiku přivedení suroviny až do doby jejího styku s produkty spalování paliva, čímž jsou vytvářeny podmínky pro předběžnou pyrolýzu suroviny za přítomnosti plynu obsahujícího kyslík na úkor tepla vyzařovaného vysokoteplotním proudem 8 produktů spalování paliva. Protože proudy 5, 6, 7 a 8 reakčních složek mají různé rychlosti, vytvářejí se mezi nimi směšovací zóny 9. Toto vede k tomu, že styk mezi proudem 5 surovin a proudem 8 produktů spalování paliva začíná na konci zóny 3 pyrolýzy. V důsledku rozdílu jejich rychlostí je délka dráhy smíchání těchto proudů od okamžiku styku velmi malá. Tím vzniká oblast míchá-

ní produktů pyrolýzy suroviny s produkty úplného spalování paliva a v zóně 4 dochází k tepelnému rozkladu produktů pyrolýzy suroviny za vytváření sazí a plyných reakčních produktů, které jsou ochlazovány otvorem 11 vodou a vedeny do zachycovacího systému k vyloučení sazí z plyných produktů.

Předběžná pyrolýza suroviny a následující rychlé smíchání produktů pyrolýzy suroviny s produkty spalování paliva způsobují vytváření nové struktury sazí, ve které mají primární seskupení nesevřenou strukturu a rovnoměrné rozdělení částí v průřezu seskupení se středním průměrem 150 až 200 nm a hustotou 0,14 až 0,25 g. cm⁻³. Střední počet částic v seskupení $n = 100$ až 200, průměr částice $d = 20$ až 25 nm. Takových strukturních hodnot sazí nelze dosáhnout, když se nedodrží uvedené podmínky při předběžné pyrolýze uhlovodíkových surovin a při následujícím tepelném rozkladu produktů pyrolýzy.

Při nedodržení uvedených podmínek, například při přivádění jen jednoho proudu 6 plynu obsahujícího kyslík, dochází k rychlejšímu styku proudu surovin s produkty spalování paliva, což vede k tepelnému rozkladu suroviny na krátkém počátečním úseku reakční komory, takže se nedosáhne požadované struktury sazí. U postupu podle vynálezu činí výtěžek sazí 40 až 60 % hmotnosti, což je o 5 až 10 % více než u dosud známých postupů. Zvýšením výtěžnosti sazí se zmenšuje množství plyných produktů vypouštěných do atmosféry, vztaženo na jednotku hmotnosti získávaného produktu.

Při výrobě sazí způsobem podle vynálezu lze používat jako surovinu vysoce aromatizovanou surovinu s vysokým korelačním indexem Y_k rovným 140 až 160. Korelační index Y_k je empiricky stanovená hodnota, která charakterizuje stupeň aromatizace suroviny. Korelační index se vypočítá ze vzorce

$$Y_k = \frac{48\,640}{273 + T_{50\%}} + 473,7 (D_{4^{20}} + 0,0036) - 456,8,$$

ve kterém

$T_{50\%}$ znamená teplotu odpovídající 50 % teploty oddestilování suroviny a

$D_{4^{20}}$ znamená hustotu suroviny při teplotě 20 °C.

Jako plynná paliva přichází v úvahu zemní plyn nebo propan-butanová frakce plynná ze zpracování ropy. Jako plyn obsahující kyslík přichází v úvahu vzduch, kyslík, vodní pára, kysličník uhličitý nebo jejich směsi.

Příklad

Jako suroviny se použije antracénový olej, jako palivo propan-butanová frakce ze zpracování ropy a jako plyn obsahující kyslík

se použije atmosférický vzduch. Proud 8 produktu spalování paliva se získává přiváděním topného plynu do proudu vzduchu přiváděného ke spalování.

Surovina se přivádí do zóny 3 pyrolýzy v rozprášeném stavu, čímž dochází ke vzniku kuželovitého, axiálně uspořádaného proudu 5 surovin. První a druhý proud 6 a 7

vzduchu a proud 8 produktů spalování paliva se přivádějí souprůdně s proudem suroviny.

V tabulce 1 jsou uvedeny parametry tří technologických režimů výroby sazí a v tabulce 2 jsou udány základní charakteristické hodnoty sazí získaných podle provozních režimů uvedených v tabulce 1.

Tabulka 1

Typ parametru	Režim postupu		
	1	2	3
Spotřeba suroviny ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	800	800	800
Spotřeba topného paliva ($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	50	50	50
Spotřeba vzduchu ($\text{Nm}^3/\text{h}^{-1}$):			
celkem	3200	3200	3200
pro spalování paliva	2820	2670	2450
v prvním proudu	85	130	225
v druhém proudu	300	400	500
Rychlost proudů na začátku zóny 3 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$):			
proud suroviny	50	50	50
1. proud vzduchu	30	40	50
2. proud vzduchu	10	20	30
proud spalín	10	7	5
Poměr rychlostí v 1. a 2. proudu vzduchu:	1 : 3,5	1 : 3	1 : 2,2
Teplota v zóně pyrolýzy ($^{\circ}\text{C}$)	600	800	700
Teplota v zóně tepelného rozkladu ($^{\circ}\text{C}$)	1520	1500	1580
Teplota v zóně prudkého ochlazování ($^{\circ}\text{C}$)	600	600	600

Tabulka 2

Základní vlastnost sazí	Režim postupu		
	1	2	3
Měrný geometrický povrch sazí ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	100	105	110
Střední průměr částic (nm)	25	22	20
Měrná adsorpční plocha ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	150	270	200
Koeficient hrubosti K	1,5	2,5	1,82
Adsorpce dibutylftalátu ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)	180	240	200
Střední průměr primárních seskupení (nm)	150	200	170
Střední počet částic v seskupení	100	200	140
Hustota seskupení ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,25	0,14	0,19
Obsah popela (%)	0,37	0,50	0,40
Měrný elektrický odpor sazí ($\Omega \text{m} \cdot 10^3$) ⁺	5,0	2,0	3,6
Měrný elektrický odpor pryže (Ωm) ⁺⁺	0,6	0,1	0,28

⁺ Měrný elektrický odpor sazí byl stanoven při ustálené hustotě sazí $0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

⁺⁺ Měrný elektrický odpor pryže (50 hmotnostních dílů sazí na 100 hmotnostních dílů přírodního kaučuku) byl stanoven potenciometricky po 10násobném 20% prodloužení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektricky vodivé saze, vyznačující se tím, že primární seskupení sazí mají rovnoměrné rozdělení částic v seskupení, střední průměr D rovný 150 až 200 nm, hustotu seskupení γ rovnou 0,14 až 0,25 g . cm³, střední počet částic v seskupení n rovný 100 až 200, průměr částic d rovný 20 až 25 nm, koeficient hrubosti sazí K rovný 1,5 až 2,5 a obsah popela v sazích je nejvýše 0,5 procenta hmotnosti.

2. Způsob výroby elektricky vodivých sazí podle bodu 1, tepelným rozkladem uhlovodíkových surovin v produktech spalování paliva za přítomnosti plynu obsahujícího kyslík s následujícím prudkým ochlazením sazí a jejich vylučováním z plynných produktů, vyznačující se tím, že se tepelnému rozkladu podrobují produkty pyrolýzy

uhlovodíkových surovin, které se získávají předběžně v zóně pyrolýzy, která je tvořena třemi proudy, které jsou vzhledem k proudu suroviny souproude a jsou tvořeny prvním proudem plynu obsahujícího kyslík o rychlosti 30 až 50 m . s⁻¹, zahrnujícím proud suroviny, druhým proudem plynu obsahujícího kyslík o rychlosti 10 až 30 m . s⁻¹ a okrajovým proudem produktů spalování paliva o rychlosti 5 až 10 m . s⁻¹.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že poměr spotřeby plynu obsahujícího kyslík v prvním a druhém proudu činí objemově 1 : 2,2 až 1 : 3,6 za podmínky, kdy spotřeba plynu obsahujícího kyslík je ve druhém proudu 300 až 500 Nm³ . h⁻¹.

1 list výkresů

