



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232290

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 08 83
(21) (PV 5743-83)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/58

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)

Autor vynálezu

SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV, NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST

(54) Způsob výroby sazí s vysokým měrným povrchem

Způsob výroby sazí s vysokým měrným povrchem, které vznikají jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a separují se z proudu plynných produktů procesu vypíráním vodou, při kterém se sazové částice izolují z vodné suspenze za použití koagulační kapaliny, např. uhlovodíkových rozpouštědel, a vytvořené sazové makročástice, které obsahují koagulační kapalinu a vodu, se oddělí od vodné fáze pomocí děrované přepážky, která vykonává mechanický pohyb a oddělené sazové makročástice se zbavují těkavých složek vícestupňovým tepelným zpracováním v inertní atmosféře při teplotách od 100 do 290 °C a vysušené sazové částice se nakonec ochladí přímým stykem s inertním plynem, např. dusíkem na teplotu nižší než 60 °C. Saze s vysokým měrným povrchem mají rozsáhlé použití při přípravě nových typů plastických hmot a pryží.

Vynález se týká způsobu výroby sazí s vysokým měrným povrchem izolací sazových mikročástic z jejich vodných suspenzí za použití uhlovodíkových rozpouštědel a následným více-
stupňovým tepelným zpracováním heterogenní směsi uhlíku ve formě sazí, uhlovodíků a vody za přítomnosti atmosféry zabráňující hoření sazí. Saze s vysokým měrným povrchem ve formě prachu nebo granulí mají rozsáhlé použití jako plnidlo do plastických hmot, kaučuků, barev a pod. pro úpravu jejich tepelné a elektrické vodivosti, dále jako vybarvovací přísada do plastických hmot a pryží, nebo jako katalyzátor, sorbent, filtrační materiál a jiné.

Saze s vysokým měrným povrchem jsou vedlejším produktem parciální oxidace ropných a dehtových surovin. Hlavním produktem parciální oxidace ropných a dehtových surovin jsou dosud plynné produkty zplyňovacího procesu, které představují surovinu pro výrobu technického vodíku a syntetického plynu. Saze vzniklé při parciální oxidaci jsou unášeny z reakčního prostoru proudem plynných produktů, ze kterých se odstraňují vypíráním vodou za zvýšeného tlaku, přičemž vzniká vodná suspenze sazových mikročástic - tzv. sazová voda.

Sazová voda, která obvykle obsahuje 5 až 20 g.l⁻¹ sazí, představuje dosud nežádoucí balastní produkt, který se zpracovává za použití zplyňované suroviny, např. mazutu, na pevné nebo kapalné palivo a likviduje se spalováním. Nyní bylo zjištěno a experimentálně ověřeno, že saze s vysokým měrným povrchem, které mají rozsáhlé aplikační využití např. jako plnidlo do plastických hmot, kaučuků, barev a pod. pro úpravu jejich vodivostních vlastností nebo jako vybarvovací přísada plastických hmot, lze získat z vodných suspenzí sazových částic vznikajících při parciální oxidaci ropných nebo dehtových surovin následujícím postupem spočívajícím nejprve v izolaci suspendovaných sazových mikročástic z vody za použití koagulační kapaliny nemísitelné s vodou, přičemž vzniká heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a malého množství vody, doplněné separací této směsi od zbavené vody a v následném více-
stupňovém tepelném zpracování heterogenní směsi.

Izolace sazových mikročástic z vodných suspenzí se provádí smísením suspenze s koagulační kapalinou nemísitelnou s vodou, která vytváří vůči uhlíku menší styčné napětí než voda, tj. vykazuje vyšší smáčivost. Při intenzivním styku tří fází - uhlíku, koagulační kapaliny a vody - dochází nejprve k přesmyku sazových částic suspendovaných ve vodě do fáze koagulační kapaliny a při dodržení vhodného poměru koagulační kapaliny k sazovým mikročásticím k vytvoření základních aglomerátů sazí a koagulační kapaliny s malým množstvím vody, které se postupně shlukují v koagulačním zařízení ve větší celky a vytvářejí sazové makročástice kulového tvaru.

Tyto makročástice tvořené heterogenní směsí sazí, koagulační kapaliny a vody mají vzhled pevné fáze. Dále bylo zjištěno, že velikost i mechanická soudržnost vzniklých sazových částic je ovlivněna intenzitou míchání a dobou zdržení sazových částic v koagulačním zařízení. Rovněž bylo zjištěno, že pro další stupeň zpracování tvarovaných sazí a získání produktu vhodného pro aplikace do plastů a elastů je vhodné použít jako koagulační kapalinu uhlovodíky nebo jejich směsi, případně substituované uhlovodíky s bodem varu v rozmezí 40 až 150 °C.

Bylo zjištěno, že separace vzniklých sazových částic, které obsahují koagulační kapalinu a malé množství vody, se s výhodou provádí pomocí děrované přepážky, která koná mechanický pohyb. Tento způsob separace na rozdíl od dělení fází na základě jejich rozdílných specifických hmotností umožňuje i separaci jednotlivých kapek vody zadržovaných ve vrstvě sazových částic, čímž snižuje energetické nároky následujícího tepelného zpracování. Separovaná vodná fáze obsahuje drobné sazové částice s obsahem koagulační kapaliny a vody, které projdou otvory dělicí přepážky a zbavuje se těchto částic separací na základě rozdílných specifických hmotností.

Tyto částice při separaci samovolně flotují a vrstva vyflotovaných částic s přídavkem vody se vrací zpět do systému koagulace, kde vytváří zárodky sazových makročástic. Heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a vody se podrobí vícestupňovému tepelnému zpracování v atmosféře zabráňující hoření sazí, při kterém se saze ve tvaru kuliček zbavují postupně koagulační kapaliny a vody a po jejich odstranění se ochladí na teplotu požadovanou při dalším stupni zpracování.

Pro odstranění koagulační kapaliny a zbytkového množství vody se používá jako teplosné médium směs přehřátých par koagulační kapaliny a přehřáté nebo nasycené vodní páry a pro odstranění posledních zbytků koagulační kapaliny je výhodné používat pouze přehřátou vodní páru. Teplonosné médium může případně obsahovat malé množství inertních plynů. Při použití pouze inertních plynů jako teplonosného média se při jejich jednopráchodovém použití stává sušicí proces ekonomicky nevýhodný nebo při jejich cirkulaci se nedosáhne kvantitativního odstranění koagulační kapaliny ze sazových částic, čímž se značně omezí rozsah aplikačního využití sazí.

Výhodou použití teplonosného média tvořeného směsí par koagulační kapaliny a vodní páry je prakticky kvantitativní izolace koagulační kapaliny při chlazení a kondenzaci výstupních produktů tepelného zpracování. Tepelné zpracování heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody se provádí v přítomnosti teplonosného média obsahujícího vodní páru při teplotách do 300 °C, takže nedochází k úbytku uhlíkové hmoty reakcí sazí s vodní parou ani k tepelnému štěpení uhlovodíkových par.

Tento jev nastává při tepelném zpracování uhlíkatých heterogenních směsí s obsahem uhlovodíků v přítomnosti vodní páry při vyšších teplotách. Z hlediska ekonomiky procesu je výhodné při procesu tepelného zpracování sazových částic doplnit přímý styk teplonosného média nepřímým ohřevem vrstvy sazových částic. Kombinace nepřímého ohřevu vrstvy tvarovaných sazových částic s přímým stykem koagulační kapaliny a teplonosného média umožňuje snížení spotřeby teplonosného média, čímž se umožní zmenšení rozměrů zařízení nebo snížení postupových rychlostí teplonosného média, které představuje zavedení šetrnějšího způsobu tepelného zpracování spojeného se snížením množství prachových podílů, a snížení nákladů na kondenzační systém.

Při řešení procesu tepelného zpracování tvarovaných sazových částic s obsahem uhlovodíků a vody bylo zjištěno a experimentálně ověřeno, že nejen vlastní proces odstraňování koagulační kapaliny je třeba provádět v inertní atmosféře, ale vzhledem k hořlavým a výbušným vlastnostem plynu je třeba provádět i závěrečné chlazení v atmosféře zabráňující hoření sazí. Bylo zjištěno, že pro chlazení vysušených sazí je vhodné používat dusíku nebo jeho směs se vzduchem, přičemž obsah kyslíku nesmí překročit hodnotu 12 % objemu. Při vyšších koncentracích kyslíku může dojít ke vzniku výbušné směsi.

Chlazení je možno provádět buď přímým průchodem inertní atmosféry přes vrstvu chlazených sazových částic nebo případně nepřímým chlazením v přítomnosti inertní atmosféry. Z hlediska účinnosti procesu je výhodné provádět chlazení přímým stykem částic s chladicím médiem a případně je doplnit dodatkovým nepřímým odvodem tepla z chlazené vrstvy sazí. Chlazení sazí je třeba provádět při nízkých postupových rychlostech chladicího média, aby nedocházelo k nadměrnému otěru sazových částic a vzniku nepřístupného množství prachových podílů.

Vzniklé prachové podíly se zachycují z proudu chladicího média a vrací se zpět k proudu vysušených a ochlazených sazí. Obdobným postupem je třeba postupovat i při procesu odstraňování koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic, kde při nešetrném postupu dochází ke vzniku nadměrného množství prachových podílů. Prachové podíly jsou ze zařízení unášeny proudem teplonosného média. Bylo zjištěno, že po kondenzaci teplonosného média a vzniku dvou nemísitelných fází - vodné fáze a organické fáze tvořené koagulační kapalinou se prachové podíly sazí shromažďují v organické fázi, se kterou se vrací zpět do koagulačního zařízení.

Bylo zjištěno, že z hlediska čerpatelnosti koagulační kapaliny nesmí množství suspendovaných sazí překročit 2,5 % hmotnosti. Způsob výroby sazí s vysokým měrným povrchem, vznikajících jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a separovaných z plynných produktů procesu vypíráním vodou, prováděný kombinací izolace sazových částic pomocí koagulační kapaliny a separace vytvořených sazových makročástic od sazí zbavené vody s následným víceetapovým tepelným zpracováním separovaných sazových makročástic v inertní atmosféře, spočívá podle výsledku v tom, že vodná suspenze obsahující 0,8 až 2,5 % hmotnosti sazí se uvádí do styku s koagulační kapalinou, tvořenou uhlovodíky nebo jejich směsí, případně uhlovodíky se substituovanými atomy vodíku v molekule, s teplotou varu v rozmezí 45 až 120 °C při intenzitě míchání charakterizované energií dodávanou do systému 1 až 15 MJ m⁻³ suspenze a střední době zdržení sazových částic v míchacím zařízení 30 až 400 s, výhodně 100 až 200 s, za vzniku tvarovaných sazových částic obsahujících 60 až 85 % hmotnosti koagulační kapaliny, 10 až 30 % hmotnosti uhlíku a 3 až 12 % hmotnosti vody, které se v dalším stupni mechanicky oddělí od vodné fáze pomocí děrované přepážky, která výhodně koná vibrační případně rotační pohyb, charakterizovaný dodávanou energií 20 až 500 kJ na kg sazí, a separovaná heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě kulových sazových částic se postupně zbavuje koagulační kapaliny a vody za případného nepřímého ohřevu uváděním do přímého styku s teplotním médiem, tvořeným v první fázi přehřátými parami koagulační kapaliny a nasycenou nebo přehřátou vodní parou a v dalších fázích nasycenou a/nebo přehřátou vodní parou a případně nekondenzovatelnými složkami v množství nepřevyšujícím 10 % hmotnosti v jednotlivých fázích styku, při teplotě 100 až 180 °C a střední době zdržení 10 až 120 minut v první fázi styku a teplotě 110 až 290 °C a střední době zdržení 5 až 90 minut v dalších fázích, a vysušené sazové částice se v konečném stupni ochladí přímým stykem s inertním plynem, tvořeným dusíkem případně směsí dusíku se vzduchem, přičemž obsah kyslíku v inertním plynu nepřevyší hodnotu 12 % objemu na teplotu nižší než 60 °C při postupové rychlosti inertního plynu 0,02 až 0,5 m.s⁻¹ a střední době zdržení 2 až 60 minut, doplněné případně nepřímým odvodem tepla z vrstvy chlazených sazí, a ochlazené, vysušené saze se dopravují v atmosféře zabráněující hoření sazí na další zpracování.

Vodná suspenze, oddělená pomocí mechanické přepážky od tvarovaných sazových částic, které obsahuje drobné částice heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody o velikosti menší než je charakteristický rozměr otvorů přepážky, se zbavuje těchto částic separací na základě rozdílných specifických hmotností a zahuštěná směs separovaných částic a vody se vrací zpět do systému izolace sazových částic z vodné suspenze.

Prachové podíly sazí vzniklé při procesu odstraňování koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic případně jejich část se odvádí společně s teplotním médiem ke kondenzaci, kde se zachytí ve z kondenzované koagulační kapalině, se kterou se vrací zpět do systému izolace sazových částic z vodné suspenze, přičemž obsah sazí v koagulační kapalině vyšší není než 2,5 % hmotnosti.

Příklad 1

Vodná suspenze obsahující 1,2 % hmotnosti sazí a koagulační kapalina, tvořená směsí parafinických uhlovodíků s bodem varu v rozmezí 65 až 90 °C se přivádějí do koagulačního zařízení, kde při intenzivním styku tří fází - uhlíku, koagulační kapaliny a vody - dochází nejprve k přesmyku sazových částic suspendovaných ve vodě do uhlovodíkové fáze a k vytvoření základních aglomerátů sazí a koagulační kapaliny s malým množstvím vody, které se postupně v koagulačním zařízení shlukují ve větší celky a vytvářejí sazové makročástice kulového tvaru.

Intenzita styku tří fází v koagulačním zařízení je charakterizována hodnotou příkonu míchání 1 kW na m³ suspenze za hodinu, tj. 3,6 MJ.m⁻³ suspenze a střední doba zdržení sazových částic v zařízení je 112 s. Tvarované sazové částice obsahují koagulační kapalinu postupují společně s vodnou fází na vibrační síto, kde se od sebe oddělí.

Intenzita vibračního pohybu je dána energií dodávanou do systému $100 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ sazí. Sazové makročástice s obsahem 75 % hmotnosti koagulační kapaliny, 20 % hmotnosti sazí a 5 % hmotnosti vody se vedou na tepelné zpracování do fluidní sušárny, kde se nejprve uvádí do styku se směsí přehřátých par koagulační kapaliny a přehřáté vodní páry v hmotovém poměru 1:10 při teplotě, která se zvyšuje ve směru postupující fluidní vrstvy od 105°C do 150°C , a střední době zdržení sušených sazových částic 60 minut.

Sazové částice, které obsahují cca 10 % hmotnosti koagulační kapaliny a méně než 1 % hmotnosti vody se vedou do další fluidní sušárny, kde se uvádí do styku s přehřátou vodní parou při teplotě 190°C a době styku 45 minut a získají se vysušené sazové částice s obsahem 0,25 % hmotnosti vlhkosti a zbytkovým obsahem koagulační kapaliny 0,30 % hmotnosti. Obě zařízení jsou opatřena systémem pro nepřímý ohřev vrstvy sazových částic, kterým se dodává 50 % tepla potřebného pro odstranění těkavých složek.

Vysušené sazové částice se vedou do závěrečného stupně, kde se ochladí na teplotu 48°C přímým stykem s inertním plynem, tvořeným směsí dusíku a vzduchu v poměru daném obsahem kyslíku ve výši 6 % objemu. Střední doba zdržení chlazených částic v zařízení je 25 minut a postupová rychlost inertního plynu přes vrstvu chlazených částic je $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ochlazené sazové částice se dopraví v přítomnosti dusíku na závěrečné třídění a balení.

Takto připravené saze jsou vhodné pro aplikační použití při přípravě plastů s antistatickou úpravou.

P ř í k l a d 2

Vodná suspenze s obsahem sazí 1 % hmotnosti se smísí v koagulačním zařízení se směsí uhlovodíků s bodem varu v rozmezí 180 až 300°C za následujících podmínek: doba zdržení sazových částic v zařízení 300 s a energie dodávaná do systému $14,5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ suspenze. Směs tvarovaných sazových částic, které obsahují 15 % hmotnosti sazí, 75 % uhlovodíku a 10 % hmotnosti vody, se společně s vodnou fází vedou přes děrovanou přepážku, která koná rotační pohyb charakterizovaný dodávanou energií $250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ sazí, kde se oddělí.

Tvarované sazové částice se zbavují koagulační kapaliny a vody postupem dle vynálezu za použití fluidního žlabu rozděleného do tří sekcí. V první sekci se uvádí sazové částice do styku se směsí přehřáté vodní páry a par koagulační kapaliny při teplotě vrstvy od 100 do 180°C a době zdržení částic 120 minut; v druhé sekci se uvádí částice do styku s přehřátou vodní parou při teplotě 250°C a době zdržení 90 minut a v závěrečné sekci se saze ochladí v proudu dusíku na teplotu 58°C , přičemž doba zdržení částic je 16 minut a postupová rychlost chladicího plynu je $0,20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na výstupu ze zařízení se získávají saze, které obsahují 20,4 % objemu uhlovodíků a 0,9 % vlhkosti, které jsou nevhodné pro aplikační využití v plastických hmotách. Zvýšením doby zdržení sazových částic při tepelném zpracování o 100 % se sníží obsah uhlovodíků zhruba na 18 % hmotnosti, čímž nedojde prakticky ke změně kvality sazí. Při tepelném zpracování sazí prováděném při teplotě 650°C v proudu vodní páry byly získány sazové částice s obsahem 0,42 % hmotnosti zbytkových uhlovodíků a době zdržení v zařízení 20 minut. Vyrobené saze byly podrobeny hodnocení fyzikálních vlastností, při kterém se zjistilo, že došlo ke snížení měrného povrchu cca o 50 %, čímž se staly nevhodné pro úpravu vlastností plastů a elastů.

P ř í k l a d 3

Vodná suspenze s obsahem sazí 1,5 % hmotnosti a koagulační kapalina tvořená směsí C_6 a C_7 uhlovodíků byly smíseny s koagulačním zařízením, přičemž střední doba zdržení sazových částic byla 180 s a energie dodaná do systému činila $7 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

Byla získána směs tvarovaných částic a vodné fáze, které se od sebe oddělily na děrované přepážce s rotačním pohybem charakterizovaným dodávanou energií ve výši 300 kJ.kg^{-1} sazí. Heterogenní směs sazí, uhlovodíků a vody ve tvaru kulových sazových částic s obsahem 22 % hmotnosti sazí, 74 % hmotnosti uhlovodíků a 4 % hmotnosti vody byla podrobena tepelnému zpracování v přítomnosti atmosféry zabráňující hoření sazí. Pro tepelné zpracování byl použit dusík rozdělený do dvou samostatných cirkulačních okruhů, tj. teplonosné médium bylo tvořeno směsí dusíku a uhlovodíkových par.

Teplonosné médium bylo předehřáto v obou stupních na teplotu 270°C a při kondenzaci chlazeno v prvním stupni na teplotu 30°C a ve druhém stupni na teplotu -25°C . Po ochlazení dusíkem v závěrečném stupni byly získány sazové částice s obsahem 1,8 % uhlovodíků, které měly pouze omezené aplikační využití. Alternativně bylo provedeno tepelné zpracování sazových částic dusíkem na jeden průchod. Dusík byl předehřát na teplotu 180°C a po výstupu ze zařízení ochlazen na teplotu -10°C . Ztráty koagulační kapaliny po ochlazení a kondenzaci z proudu dusíku činí cca 50 % hmotnosti. Při ochlazení dusíku na výstupu ze zařízení na teplotu $+5^\circ\text{C}$ jsou ztráty koagulační kapaliny vyšší než 95 % hmotnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby sazí s vysokým měrným povrchem, vznikajících jako vedlejší produkt parciální oxidace ropných nebo dehtových surovin a separovaných z plynných produktů procesu vypírání vodou, prováděný kombinací izolace sazových částic pomocí koagulační kapaliny a separace vytvořených sazových makročástic od sazí zbavené vody s následným vícestupňovým tepelným zpracováním separovaných sazových makročástic v inertní atmosféře vyznačený tím, že vodná suspenze obsahující 0,8 až 2,5 % hmotnosti sazí se uvádí do styku s koagulační kapalinou, tvořenou uhlovodíky jejich směsí, případně uhlovodíky se substituovanými atomy vodíku v molekule, s teplotou varu v rozmezí 45 až 120°C při intenzitě míchání charakterizované energií dodávanou do systému 1 až 15 MJ.m^{-3} suspenze a střední době zdržení sazových částic v míchacím zařízení 30 až 400 s, výhodně 100 až 200 s, za vzniku tvarovaných sazových částic obsahujících 60 až 85 % hmotnosti koagulační kapaliny, 10 až 30 % uhlíku a 3 až 12 % hmotnosti vody, které se v dalším stupni mechanicky oddělí od vodné fáze pomocí děrované přepážky, která výhodně koná vibrační případně rotační pohyb, charakterizovaný dodávanou energií 20 až 500 kJ.kg^{-1} sazí, a separování heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě kulových částic se postupně zbavuje koagulační kapaliny a vody za případného nepřímého ohřevu uváděním do přímého styku s teplonosným médiem, tvořeným v první fázi přehřátými parami koagulační kapaliny a nasycenou nebo přehřátou vodní parou a v dalších fázích nasycenou a/nebo přehřátou vodní parou a případně nekondenzovatelnými složkami v množství nepřevyšujícím 10 % v jednotlivých fázích styku, při teplotě 100 až 180°C a střední době zdržení 10 až 120 minut v první fázi styku a teplotě 110 až 290°C a střední době zdržení 5 až 90 minut v dalších fázích, a vysušené sazové částice se v konečném stupni ochladí přímým stykem s inertním plynem tvořeným dusíkem případně směsí dusíku se vzduchem, přičemž obsah kyslíku v inertním plynu nepřevyší hodnotu 12 % objemu, na teplotu nižší než 60°C při postupové rychlosti inertního plynu 0,02 až $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ a střední době zdržení 2 až 60 minut, doplněné případně nepřímým odvodem tepla z vrstvy chlazených sazí, a chlazené, vysušené saze dopravují se v atmosféře zabráňující hoření sazí na další zpracování.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že vodná fáze oddělená pomocí mechanické přepážky od tvarovaných sazových částic, která obsahuje drobné částice heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody o velikosti menší než je charakteristicky rozměr otvorů přepážky, se zbavuje těchto částic separací na základě rozdílných specifických hmotností a zahuštěná směs separovaných částic a vody se vrací zpět do systému izolace sazových částic z vodné suspenze.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že prachové podíly sazí vzniklé při procesu odstraňování koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic případně jejich část se odvádí společně s teplotním médiem ke kondenzaci, kde se zachytí ve zkondenzované koagulační kapalině, se kterou se vrací zpět do systému izolace částic z vodné suspenze, přičemž obsah sazí v koagulační kapalině není vyšší než 2,5 % hmotnosti.

Oprava ve vytištěných popisech vynálezu

Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 232 290
(IV 5734 - 83) je chybně vytištěno číslo PV.

Správně: (21) (PV 5734 - 83)

Tisk
Podst. 1