

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48170

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19.III.1960 (P 93 291)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 27.IV.1964

Kl. 12 e 1/01

MKP B 01 d 53/00

UKD

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Pieter Smit,

Właściciel patentu: N. V. Octrooien Maatschappij „Activit”, Amsterdam
(Holandia)

Sposób obróbki cieczy i/lub gazów za pomocą sadzy

1

Wynalazek dotyczy sposobu obróbki cieczy i/lub gazów za pomocą sadzy. W traktowanych sadzą płynach mogą być ewentualnie zawarte cząstki stałe. Sposób według wynalazku odróżnia się od dotychczas znanych tym, że do obróbki cieczy i/lub gazów stosuje się sadzę, którą nie poddaje się jakiegokolwiek dalszej aktywacji, a którą otrzymuje się w czasie wytwarzania gazu do syntez przez utlenienie węglowodorów za pomocą środka zgazowującego, zawierającego co najmniej 90% tlenu.

Obróbka cieczy i/lub gazów za pomocą węgla aktywowanego jest od dawna znana. Stosuje się ją na przykład do odbarwiania, katalizy, wymiany jonów itp. Znana jest również obróbka płynów za pomocą sadzy aktywowanej, którą to sadzę wytwarza się z sadzy nieaktywowanej przez odpowiednią obróbkę cieplną przy zastosowaniu dodatkowych czynników takich jak para itp.

Sposób wytwarzania sadzy aktywowanej ze zwykłej, nieaktywnej sadzy podany jest między innymi w opisie patentowym amerykańskim nr 2,317,026, według którego nieaktywną sadzę, uzyskaną na przykład przez spalanie węglowodorów w warunkach niedoboru tlenu, aktywuje się (po wstępnej granulacji bez użycia substancji wiążącej) przez poddanie granulowanej sadzy utlenianiu w strumieniu gazu przy temperaturze wyższej niż 930°.

We wszystkich dotychczas znanych sposobach uzyskania sadzy aktywowanej stosować należało

2

więc dwa zabiegi technologiczne, a mianowicie wytworzenie samej sadzy, a następnie aktywację.

Wiadomo, że w czasie częściowego spalania węglowodoru tworzy się sadza nieaktywna w postaci subtelnie rozdrobnionej. Sadza ta znalazła liczne zastosowania, jak na przykład do farb drukarskich, do wyrobu opon samochodowych itp. Proponowano również stosowanie jej wprost do obróbki płynów zamiast węgla aktywnego. Jak dotychczas jednak, próby te dały niezadawalające wyniki.

Jeżeli zwykłą nieaktywną sadzę zmiesza się z wodą, to po przefiltrowaniu uzyskuje się małą ilość przesącza, ponieważ sadza szybko zatyka filtr. W przeciwieństwie do tego, węgiel aktywny jak wiadomo umożliwia uzyskanie całkowicie bezbarwnego przesącza z dużą wydajnością. Wyżej podane zjawiska były powodem zaniechania prób nad stosowaniem sadzy jako absorbenta.

Różnica pomiędzy sadzą a węglem aktywnym polega na całkowicie odmiennej ich strukturze. Węgiel aktywny zbudowany jest w postaci małych porowatych brył, o nieregularnym kształcie, sadza natomiast ma przeważnie postać kulistych cząstek o znacznie mniejszych wymiarach. Węgiel aktywny jest substancją hydrofilową, w przeciwieństwie do tego natomiast sadza wykazuje własności hydrofobowe. Hydrofobowość sadzy przypisywano nieraz pochodzeniu tego materiału, a więc zanieczyszczeniom węglowodorami. Stwierdzono jed-

nakże, że również sadza całkowicie wolna od węglowodorów wykazuje również własności hydrofobowe. Różnica pomiędzy węglem aktywnym a sadzą uwydatnia się również w dotyku. Sadza sprawia wrażenie substancji tłustej przywierającej silnie do skóry i dającej się zmyć jedynie za pomocą środków powierzchniowo czynnych, podczas gdy węgiel aktywny wykazuje znacznie słabszą przychepność.

Wiadomo, że przy wytwarzaniu gazów do syntez z węglowodorów gazowych, płynnych lub stałych powstaje sadza. Sadza ta nie różni się zewnętrznie zupełnie od sadzy, którą otrzymuje się przez niecałkowite spalanie węglowodorów. Nieoczekiwanie jednak stwierdzono według wynalazku, że ta sadza otrzymywana jako produkt uboczny w czasie wytwarzania gazów do syntez przez zgazowanie węglowodorów za pomocą gazów zawierających tlen, doskonale nadaje się do obróbki cieczy i gazów bez jakiegokolwiek aktywacji. Można więc znany w zasadzie sposób wytwarzania gazów do syntez chemicznych prowadzić w taki sposób, aby uzyskiwać sadzę o pożądanych właściwościach adsorbcyjnych. Stwierdzono, że sadza tak otrzymana jest doskonałym środkiem odbarwiającym, dorównującym jakością wysokoaktywnym węglom. W niektórych przypadkach sadza taka pozwala nawet na uzyskanie lepszych efektów. Ponadto sadza uzyskana w czasie wytwarzania gazów do syntez chemicznych z węglowodorów nie zawiera popiołu, co również jest korzyścią w porównaniu ze znanymi węglami aktywnymi. Sadza taka wykazuje właściwości hydrofilowe. Ma ona strukturę drobnych cząsteczek o wymiarach na ogół mniejszych od 50 m μ , w niektórych przypadkach nawet mniejszych niż 4 m μ . Powierzchnia 1 grama sadzy przekracza 300 m², a w niektórych przypadkach nawet 1000 m². (Wielkość powierzchni oznaczono za pomocą adsorpcji azotu metodą Brunauera, Emmeta i Tellera). Sadza jest w zasadzie bardzo czysta i jest pozbawiona substancji smolistych i lotnych. Oprócz węgla zawiera ona tlen. Zawartość tlenu może dochodzić do 20%.

Sadzę stosowaną w sposobie według wynalazku wytwarza się znanymi metodami, stosowanymi do wytwarzania gazów do syntez z węglowodorów przy zastosowaniu gazów zawierających tlen jako czynnik zgazowujący. Stwierdzono jednak, że dla otrzymania sadzy o dobrych właściwościach korzystnie jest, jeżeli zawartość tlenu w czynniku zgazowującym wynosi ponad 90%, przy czym tlen należy stosować w niedoborze w stosunku do zgazowanych węglowodorów, jednakże w takiej ilości, by w gazach spalinowych nie pozostało nic metanu. Najlepiej jest, jeżeli reagujące gazy poddaje się wstępnemu ogrzaniu do temperatury 150°C, a samo zgazowanie odbywa się przy ciśnieniu od 2—25 atm i przy temperaturze 1000—1500°C.

Do substratów reakcji przed zgazowaniem lub też do reaktora w czasie procesu gazowania korzystnie jest dodawać parę wodną. Jako środek zgazowujący najlepiej jest stosować czysty tlen. W porównaniu z procesami, których produktem głównym jest sadza nie nadająca się do zastosowania wprost jako sadza aktywna należy prowadzić proces w ten sposób, aby wydajność sadzy była

stosunkowo niska, stwierdzono bowiem, że przy wysokiej wydajności sadzy jakość tej sadzy jest znacznie niższa. Stąd też proces należy prowadzić w ten sposób, aby wydajność sadzy była niższa, niż 10% w stosunku do materiału wyjściowego.

Jako materiały wyjściowe stosować można rozmaite węglowodory, gazowe, ciekłe i stałe na przykład gaz ziemny, oleje mineralne, lekkie i ciężkie, surową ropę naftową, smołę, asfalt itp.

W czasie zgazowywania węglowodorów oddziela się wytworzoną sadzę bądź to na drodze suchej, bądź też mokrej. Na drodze suchej oddziela się sadzę przy zastosowaniu cyklonów albo filtrów. Na drodze mokrej oddzielenie odbywa się przez wtrysnięcie strumienia wody do wychodzącej z reaktora mieszaniny gazu i węgla. Tak wytworzoną pastę wprowadza się na filtr ciągły, a następnie na prasę. Do oddzielania wody można również stosować sposoby oparte na elektroosmozie.

Sadza wytworzona w czasie zgazowywania węglowodorów za pomocą tlenu doskonale nadaje się do odbarwiania, adsorpcji, wymiany jonów i katalizy.

Jak wiadomo, do różnych substancji stosuje się rozmaite środki odbarwiające i tak na przykład, do odbarwiania olejów stosuje się przeważnie drobnoziarniste materiały nieorganiczne, na przykład aktywowane albo nieaktywowane ziemie, związki glinu, krzemiany itp. Do roztworów wodnych używa się przeważnie węgla aktywny, żywice odbarwiające itd. Często stosuje się również mieszaniny różnych środków odbarwiających lub też używa się je kolejno.

Sadza uzyskana w czasie zgazowywania węglowodorów za pomocą tlenu wykazuje własności jonowymienne, ponieważ zawiera grupy polarne. Są to zwykle grupy słabo kwaśne, dzięki czemu wykazują one właściwości selektywne. Ponieważ jak już wyżej wspomniano, sadzę można granulować, uzyskać można z niej również wymiennicze jonów w postaci bryłek. Wymiennicze takie można wielokrotnie regenerować.

Sadzę stosować można według wynalazku również w katalizie oraz do wyrobu suchych ogniw.

Także do absorpcji gazów stosować można sadzę według wynalazku. Doskonałe efekty uzyskuje się przy adsorpcji niepożądanych substancji zapachowych, lub też substancji powodującej nieprzyjemny smak. Ma to duże znaczenie dla przemysłu spożywczego jak również przy oczyszczaniu wody do picia.

Dobre wyniki uzyskuje się również, jeżeli do obróbki płynów stosuje się według wynalazku sadzę wraz z emulgatorami o charakterze jonowym lub niejonowym. Najlepsze wyniki uzyskiwano przy zastosowaniu fosforanów, alkaliów jak również substancji opartych na sorbitolu, estrach sacharozы albo alkoholach tłuszczowych.

W niektórych przypadkach po obróbce płynów sadzą występować mogą trudności w czasie ich sączenia. W tych przypadkach dobrze jest stosować środki ułatwiające sączenie, lub sadzę zgranulowaną.

Sadza uzyskana podczas zgazowywania węglowodorów jest produktem bardzo drobnocząsteczkowo-

wym. Stąd też w wielu wypadkach korzystne jest jej granulowanie, bądź to w postaci tabletek, bądź też w postaci granulek, uzyskiwanych na przykład w bębnoch obrotowych, przy czym do bębny tych wprowadza się sadzę, a w przypadku, gdy granulacja nie następuje na sucho, dodać można do niej odpowiednią ciecz. Cieczą tą może być na przykład woda. Do granulowania stosować można również część cieczy, którą następnie będzie się oczyszczało. W niektórych przypadkach dodaje się również substancji stałych lub też prowadzi granulację w atmosferze odpowiedniego gazu. Jako substancje stałe można dodawać do sadzy na przykład tlenek wapniowy, albo też inne adsorbenty, substancje odbarwiające lub jonowymienne. Gazem ułatwiającym granulację może być na przykład dwutlenek siarki. Gaz ten stosuje się często zamiast kwasu siarkowego.

Sadza nadaje się według wynalazku doskonale do przemysłu cukrowniczego, zwłaszcza do procesów, w których oczyszczany węgiel roztwór zadaje się związkami wapniowymi w celu wytrącenia nierozpuszczalnych związków wapniowych. W tym przypadku zbędne staje się stosowanie środków ułatwiających sączenie. Doskonałe wyniki uzyskuje się przez dodanie do roztworu oczyszczanego za pomocą węgla siarczany wapniowego, siarczynu wapniowego i węglanu wapniowego. Uzyskany efekt znacznie przewyższa wyniki uzyskiwane przy oddzielnym zastosowaniu węgla i wyżej wymienionych soli wapniowych.

Ciecze traktowane sadzą według wynalazku dobrze jest filtrować przez filtr, w którym przepływ cieczy odbywa się od dołu do góry, przy czym filtr zawiera materiał granulowany, taki jak piasek, lub też rozdrobniony węgiel. Sadza osadza się na powierzchni materiału granulowanego, dzięki czemu filtr ten nie zapycha się.

W niżej podanych przykładach objaśniono sposób według wynalazku. Przykłady te jednak nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Sadza uzyskana z ciężkiego oleju opałowego przez jego zgazowanie przy temperaturze 1700°C za pomocą tlenu z dodatkiem pary wodnej przy zastosowaniu wstępnego sprężenia substratu do 20 atm i wstępnego nagrzania do 300°C wykazuje powierzchnię 1150 m² na 1 g. Sadzą tą zadano surowy cukier kubański, rozpuszczony w wodzie do stężenia 60° Bx i ogrzano do temperatury 90°. Stosowano 1%-owy dodatek sadzy. Po 15 minutach roztwór sączone przez prasę filtracyjną. Przesącz był całkowicie przezroczysty i odbarwiony do 40%. Porównawcza próba przeprowadzona przy zastosowaniu węgla aktywnego o dobrej jakości dała odbarwienie nie większe niż 60%.

Przykład II. Melasę z cukru trzcinowego o ciemno brązowym kolorze doprowadzono do gęstości 55 Bx i zadano 2%-ami sadzy uzyskiwanej w czasie zgazowywania węglowodorów za pomocą tlenu. Przed dodaniem sadzy wprowadzono 2% tlenu wapniowego w postaci mleczka wapniowego i naświetlono pH do wartości 5 za pomocą 40%-owego kwasu siarkowego. Mieszaninę tę ogrzewano do 70°C i sączone na prasach filtracyjnych. W wyżej podany sposób usunięto 95% sub-

stancji barwnych. Sączenie nie nastąpiło trudności.

Przykład III. Wodę rzeczną wykazującą nieprzyjemny smak i zapach wywołany ściekami przemysłowymi mieszano z sadzą w ilości 6 mg na litr. Do wody dodano 20 g preparatu powierzchniowo czynnego o nazwie Berol EMU 07 w ilości 20% w stosunku do ilości wprowadzonej sadzy. Preparat ten wytworzony jest na bazie alkoholi tłuszczowych. Całość przesączone. Nieprzyjemny smak i zapach całkowicie zostały usunięte.

Za pomocą sadzy według wynalazku oczyszczać można również szereg innych substancji pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, takich jak oleje mineralne. Tłuszcze roślinne, roztwory wodne węglowodanów takich jak sacharozy, glukozy, maltozy, roztwory sorbitolu, roztwory białek i aminokwasów itp. Ponadto sadzą można traktować kwasy tłuszczowe, glicerynę, olej kokosowy, olej z oliwek, olej rybny itd. Oczyszczać można również rozpuszczalniki organiczne i inne substancje takie jak aldehydy, alkohole itp.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki cieczy i gazów za pomocą sadzy w celu zaadsorbowania względnie zaabsorbowania niektórych składników zawartych w tych cieczach lub gazach, znamieny tym, że do obróbki stosuje się nieaktywowaną sadzę otrzymywaną w małych ilościach jako produkt uboczny w procesie zgazowywania węglowodorów za pomocą gazu zawierającego co najmniej 90% tlenu, stosowanego w ilości niewystarczającej do całkowitego zgazowania tych węglowodorów na wodór i tlenek węgla, w którym to procesie zgazowania reagujące gazy poddaje się ogrzewaniu wstępnemu do temperatury 150—300°C, a następnie utlenieniu przy ciśnieniu 2—25 atmosfer i temperaturze 1000—1500°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się sadzę, która jest prawie całkowicie wolna od smolistych i lotnych substancji i składa się z węgla i co najwyżej 20% tlenu i ma postać cząsteczek o średnicy mniejszej od 50 mμ i powierzchnię co najmniej 300 m² na 1 g, wykazującą ciężar właściwy większy od 1 i odporną na ekstrakcję benzenem.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że do obróbki cieczy stosuje się sadzę, która uprzednio została zgranulowana przez jej zmieszanie z częścią cieczy poddawanej następnie obróbce.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że obróbkę przeprowadza się przy zastosowaniu dodatku substancji powierzchniowo czynnej.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że odsączenie węgla przeprowadza się w obecności środków ułatwiających sączenie.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że jako środki ułatwiające sączenie stosuje się nierozpuszczalne sole wapniowe, które ewentualnie mogą być wytworzone w cieczy poddawanej obróbce.