



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.01.78 (P. 203995)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Miejscowość: _____

Int. Cl.³ C09C 1/50

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Miejscowość: _____

Twórcy wynalazku: Zdzisław Pyzik, Włodzimierz Kisielow, Tadeusz Szurek, Ryszard Grzyb

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Petro- i Karbochemii, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania sadzy aktywnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania sadzy aktywnej metodą piecową.

Znany sposób wytwarzania sadzy polega na niecałkowitym spopieleniu lub termicznym rozkładzie surowców zawierających węglowodory. W metodzie piecowej surowiec węglowodorowy oraz powietrze wprowadza się ze stałą szybkością przepływu do reaktora. Wytworzona sadzę zawieszoną w gazach ze spalania oddziela się i granuluje.

W zależności od stosowanego surowca jak też technologii procesu, otrzymuje się produkt o różnej strukturze, jak też o zróżnicowanej aktywności.

Jako surowiec do wytwarzania sadzy stosuje się produkty ciekłe uzyskiwane w procesach karbo- i petrochemicznych, a więc mieszaniny olejów nafto- i węglowodórnych. Do tego typu surowca należy np. „olej zielony”, który jest produktem pirolizy otrzymywany w procesie krakingu kerozyny i stanowi frakcję o temperaturze wrzenia w zakresie 170–360°C. W „oleju zielonym” występują głównie węglowodory aromatyczne dwupierścieniowe i nieznaczne ilości jedno- i trójpierścieniowych.

Celem wynalazku było opracowanie metody pozwalającej na wykorzystanie oleju popirolitycznego do produkcji sadzy aktywnej, nadającej się przede wszystkim do stosowania w przemyśle gumowym.

W procesie pirolizy węglowodorów niskowrzących otrzymuje się etylen jako produkt główny

2

oraz kondensat popirolityczny. W skład kondensatu wchodzi węglowodory ciekłe, które w większości stanowią związki aromatyczne. Kondensat popirolityczny (powstający w ilości 10–15% w stosunku do surowca poddanego pirolizie) przerabia się przez oddestylowanie z niego frakcji wrzącej do temperatury około 200°C. Pozostałość podestylacyjną zwaną olejem popirolitycznym wykorzystuje się dotychczas jako komponent oleju opałowego. Olej popirolityczny jest lepka cieczą o zabarwieniu ciemnobrązowym i o zapachu naftalenu. Rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach aromatycznych. Jego charakterystyka przedstawiona została w tabeli 1.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że olej popirolityczny nie nadaje się jako surowiec do wytwarzania sadzy aktywnej metodą piecową. Podczas ogrzewania składniki oleju ulegają bowiem polimeryzacji i tworzy się żywiczotwórcza masa, z której podczas spalania tworzą się cząstki koksu zwanego gitem.

Stwierdzono, że przez poddanie oleju popirolitycznego odpowiedniemu rozfrakcjonowaniu i przez wyodrębnienie z niego określonej frakcji, można uzyskać produkt, który w kompozycji z dotychczas stosowanymi surowcami węglowodorowymi umożliwia otrzymanie aktywnej sadzy o strukturze łańcuchowej, a więc szczególnie przydatnej w przemyśle gumowym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do

Tabela 1

Oznaczenia	Szarża 1	Szarża 2
Początek wrzenia, °C	197,0	202,0
Destyluje w 50%-ach w temperaturze °C, 1 mm Hg	375,0	380,0
Początek rozkładu w temperaturze °C, 760 mm Hg	320,0	320,0
Gęstość w 20°C, kg/m ³	1,014	1,086
Pozostałość po koksowaniu, %	7,72	12,0
Lepkość w 99°C, cSt	22,0	25,0
Średnia masa cząsteczkowa	239,1	239,8
Temperatura zapłonu, °C	118,5	119,0
Zawartość asfaltenów, %	20,95	36,84
Zawartość popiołu, %	0,010	0,015
Zawartość węgla, %	90,03	90,07
Zawartość wodoru, %	9,27	8,70
Zawartość siarki, %	0,34	0,31

znanego surowca węglowego pochodzenia karbo-
i/lub petrochemicznego wprowadza się frakcję cięż-
kich węglowodorów aromatycznych wrzącą w za-
kresie 250–400°C oddestylowaną z oleju popirolitycznego otrzymanego w procesie etylenowej piro-
lizy węglowodorów, po czym całość przerabia się
w znany sposób metodą piecową na sadzę. Do kon-
wencjonalnego surowca węglowego, wprowadza się
przy tym co najmniej 30% wagowych wyżej wska-
zanej frakcji ciężkich węglowodorów aromatycz-
nych.

Pożądaną frakcję otrzymuje się w ten sposób, że
z oleju popirolitycznego najpierw oddestylowuje
się pod zmniejszonym ciśnieniem (wynoszącym ma-
ksymalnie 200–250 mm Hg frakcję naftalenową
o zakresie temperatury wrzenia 200–250°C), po
czym jako frakcję stanowiącą surowiec do wytwa-
rzania sadzy aktywnej, odbiera się ciężkie węgło-
wodory aromatyczne wrzące w zakresie 250–400°C.
Jako pozostałość podestylacyjną otrzymuje się przy
tym pak popirolityczny.

Dane fizykochemiczne frakcji ciężkich węglowo-
dorów aromatycznych otrzymanych z dwóch róż-
nych szarż oleju popirolitycznego podane są w ta-
beli 2.

Korzystne właściwości sadzotwórcze frakcji wę-
glowodorów stosowanych w sposobie według wy-

Tabela 2

Oznaczenia	Szarża 1	Szarża 2
1	2	3
Temperatura odbioru 50% de- stylatu °C	274,0	308,0
Średni ciężar cząsteczkowy	157,5	197,0
Gęstość w 20°C, kg/m ³	1,0230	1,0030
Gęstość w 15°C, kg/m ³	1,0300	1,0120
Współczynnik załamania światła, n _D ²⁰	1,613	1,559
Stosunek H/C	0,94	1,24

c.d. tabeli 2

	1	2	3
5 Lepkość w 90°C, °E	1,00	1,135	
Temperatura zapłonu, °C	118	153	
Indeks korelacji	120,03	105,34	
Pozostałość po koksowaniu, %	0,880	1,016	
Zawartość wody, %	ślady	ślady	
10 Zawartość siarki, %	0,37	0,33	
Zawartość popiołu, %	0,01	0,01	
Zawartość części nierozpusz- czalnych w benzenie	0,11	0,32	

15 nalazku wynikają z obecności w niej związków
wysokoaromatycznych. Frakcja ta bowiem nie za-
wiera wcale składników lżejszych takich jak ben-
zen, toluen i ksylen (nie wykazujących wymaga-
nych zdolności sadzotwórczych) jak też pozbawiona
20 jest naftalenu, który po wydzieleniu jest wyko-
rzystywany do innych celów.

Istotnymi składnikami tej frakcji są związki
aromatyczne o 2–4 pierścieniach skondensowanych
25 jak np. metylonaftaleny, fenylofenantreny, acena-
ftaleny, benzypireny, fluoreny, antraceny, cyklo-
alkilonaftaleny, pireny, chryzeny.

W sposobie według wynalazku sadzy aktywnej
30 prowadzi się metodą konwencjonalną w reaktorze
w temperaturze 1300–1450°C korzystnie około
1400°C i przy stosunku powietrza do oleju 3,8 : 1
do 3,9 : 1.

Jako pozostałe komponenty surowca do wytwa-
rzania sadzy można stosować na przykład olej
35 smołowy, olej z krakingu katalitycznego lub jego
ekstrakt na przykład acetonowy.

Sadza wytworzona sposobem według wynalazku
posiada specyficzną strukturę łańcuchową, jest
40 wysoce aktywna i nadaje się do szerokiego stoso-
wania. Jej aktywność i struktura predysponują ją
do stosowania w mieszaninach gumowych.

Przykład I. Mieszaninę z 50% wagowych
45 oleju smołowego (według PN-70/C-97016) i 50% wa-
gowych frakcji ciężkich węglowodorów aromatycz-
nych o zakresie temperatury wrzenia 200–400°C,
uzyskanej z oleju popirolitycznego, wprowadzono
do reaktora cyklonowego typu „krejcu” z szyb-
kością przepływu 0,4–0,5 m³/sek. W reaktorze u-
trzymywano temperaturę około 1300°C. Wraz z
50 olejem do reaktora wprowadzano powietrze, utrzy-
mując stosunek powietrza do oleju w granicach
3,85 : 1 do 3,90 : 1. Otrzymano sadzę aktywną o na-
stępujących danych fizykochemicznych:

Powierzchnia właściwa m ² /g	— 69,8
pH	— 6,7
60 Liczba olejowa, ml/g	— 1,02
Zawartość popiołu, %	— 0,05
Zawartość wilgoci, %	— 0,12
Zawartość ekstraktu acetonowego, %	— 0,18
65 Pozostałość na sicie o oczkach 0,06 mm, %	— 0,037

Przykład II. Sporządzono mieszaninę o składzie: 30% wagowych frakcji ciężkich węglowodorów aromatycznych z oleju popirolitycznego, 30% wagowych oleju ponaftowego (stanowiącego równowagową mieszaninę oleju z krakingu katalitycznego) według WT-57/1971 z MZRiP w Płocku i ekstraktu acetonowego według WT-1973 z Rafinerii Nafty „Jasło”, 40% wagowych oleju smołowego według PN-70/C-97016. Mieszaninę o powyższym składzie wprowadzono do reaktora w którym utrzymywano temperaturę 1380—1400°C. Stosunek powietrza do oleju utrzymywano w zakresie 3,8 : 1 do 3,85 : 1. Otrzymano sadzę aktywną o następujących danych fizykochemicznych:

Powierzchnia właściwa m ² /g	— 74,03
pH	— 8,1
Liczba olejowa, ml/g	— 1,04
Zawartość popiołu, %	— 0,20
Zawartość wilgoci, %	— 0,22
Zawartość ekstraktu acetonowego, %	— 0,10

Pozostałość na sicie 0,063 mm, %	— 0,043
Ciężar nasypowy, g/l	— 375

Zastrzeżenia patentowe

- 5 1. Sposób wytwarzania sadzy aktywnej na drodze niezupełnego spalania surowca zawierającego węgiel, pochodzącego z produktów pirolizy węglowodorów, **znamienny tym**, że do znanego surowca węglowego pochodzenia karbo- i/lub petrochemicznego wprowadza się frakcję ciężkich węglowodorów aromatycznych wrzącą w zakresie 250—400°C,
- 10 oddestylowaną z oleju popirolitycznego otrzymanego w procesie etylenowej pirolizy węglowodorów, po czym całość przerabia się w znany sposób metodą piecową na sadzę.
- 15 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do surowca węglowodorowego wprowadza się co najmniej 30% wagowych frakcji ciężkich węglowodorów aromatycznych, powstałych w wyniku
- 20 pirolizy etylenowej węglowodorów.