

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100 466

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.01.75 (P. 177710)

Pierwszeństwo: 31.01.74 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C09C 1/48

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold — und Silber —
Scheideanstalt vormals Roessler,
Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania sadzy gazowych o małej zawartości ekstraktu, głębokiej czerni i dużym rozdrobnieniu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metodą gazową sadzy o małej zawartości ekstraktu, głębokiej czerni i średnicy cząstek pierwotnym około 8–25 nm.

Najważniejszymi metodami wytwarzania sadzy są: metoda piecowa, metoda kanałowo-gazowa, metoda płomieniowa i metoda termiczna. Największa część światowej produkcji sadzy wytwarzana jest dzisiaj metodą piecową. Jednakże tą metodą nie udało się jeszcze wytworzyć sadzy w szczególności o tak dużym rozdrobnieniu a zwłaszcza o tak głębokiej czerni jak to się wymaga dla tworzyw sztucznych i innych środków wiążących. Z tego względu jeszcze do dziś duże znaczenie mają metody kanałowa i gazowa. W przeciwieństwie do metody piecowej, gdzie proces przebiega w zamkniętym reaktorze, spala się w metodzie kanałowej gaz ziemny w formie małych, płaskich płomyków na otwartym powietrzu pod żelaznymi korytkami, z których zgarnia się osadzoną na nich sadzę. Podobnie w metodzie gazowej spalanie zachodzi w małych płomykach, zasilanych gazem świetlnym i parą oleju smolnego, pod chłodzonymi, obracającymi się walcami przy swobodnym dostępie powietrza. Większa część sadzy osadza się przy tym na chłodzonych walcach, z których ją się zgarnia, resztę zaś chwytają na filtrach.

Metoda kanałowa od początku była stosowana tylko w Stanach Zjednoczonych Ameryki. Z powodu wzrostu cen gazu ziemnego oraz zarządzeń dotyczących ochrony czystości powietrza metoda ta została praktycznie całkowicie zaniechana, wskutek czego wystąpił w całym świecie znaczny wzrost zapotrzebowania na drobnoziarniste sadze gazowe dla potrzeb przemysłu tworzyw sztucznych i lakierów. W celu lepszego określenia tej klasy sadzy należy powiedzieć, że chodzi tu o sadze o średnicach cząstek pierwotnych 80–250 Å, to jest 8–25 nm, które z powodu wytwarzania ich w atmosferze powietrza, wykazują wartość pH poniżej 7, korzystnie poniżej 5. Stosowany do tego sposób wytwarzania opisany jest w głównych zarysach w Encyklopedii Chemii Technicznej Ullmanna, tom 14, strony 798–799 oraz w opisach patentowych niemieckich 724740, 742663, 845693 i 841316.

Głębia barwy, którą barwnik sadzowy może nadać układom polimerycznym, np. tworzywom sztucznym zależy w pierwszym rzędzie, poza charakterem powierzchni, od wielkości cząstek pierwotnych sadzy. Im sadza jest drobniejsza, tym intensywniej na czarno można zabarwić układy środków wiążących. Podczas gdy sadze gazowe pod względem palety intensywności zabarwień łatwo mogą przewyższyć i zastąpić sadze kanałowe, wynika jednakże ta trudność, że sadze gazowe z powodu innego surowca wyjściowego wykazują wyższą zawartość ekstraktu niż odpowiednie sadze kanałowe. Podczas gdy sadze kanałowe zawierają od 0,008 do 0,080% wagowych dających się wyekstrahować składników, zawartość ich w sadzach gazowych często znacznie przekracza ten zakres.

Istnieje możliwość obniżenia zawartości ekstraktu bezpośrednio w procesie wytwarzania lub też przez późniejszą obróbkę sadzy zawierającej nadmierną ilość substancji ekstrahowalnych. Zadanie wymagające rozwiązania polega na tym, by opracować sposób wytwarzania drobnoziarnistych sadzy gazowych o zawartości ekstraktu poniżej 0,100% wagowych w jednej operacji wytwórczej bez następnej dodatkowej obróbki.

Sposobem według wynalazku wytwarza się sadze o małej zawartości ekstraktu, głębokiej czerni i średnicy cząstek pierwotnych od 8 do 25 nm metodą gazową, przy czym jako gaz nośny dla pary oleju sadzowego stosuje się wzbogacone w wodór mieszaniny gazów o zawartości wodoru powyżej 50% objętościowych i zbiera się sadze osadzoną na walcach chłodzących.

W korzystnym wariantcie zastosowania wynalazku przewiduje się użycie gazu nośnego o zawartości wodoru powyżej 70% objętościowych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się sadze gazowe o zawartości ekstraktu poniżej 0,100% wagowo, które stosuje się do barwienia wszelkiego rodzaju polimerów, w szczególności w przemyśle spożywczym np. do opakowań, dostawy lub transportu środków spożywczych.

Szczegóły prowadzenia procesu wytwarzania sadz sposobem według wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady. W tym celu opisano niżej skład użytych surowców i stosowane metody badania.

A. Olej sadzowy.

Jak to już wspomniano wyżej, w przeciwieństwie do metody kanałowej głównym źródłem węgla dla wytwarzanej sadzy jest tak zwany olej sadzowy. Do prób używano oleju ze smoły węgla kamiennego, o następujących własnościach:

Gęstość	1,094 g/ml w temperaturze 20°C
Pozostałość po destylacji	1,9 g/100 ml oleju
Analiza destylacyjna.	
Przedestylowuje:	
5%	— 243°C
10%	— 249°C
20%	— 261°C
30%	— 274°C
40%	— 293°C
50%	— 308°C
60%	— 320°C
70%	— 336°C
80%	— 353°C
90%	— 376°C
96%	— 400°C

Analiza metodą chromatografii gazowej na zawartość w destylacie substancji cyklicznych:

aromatycznych związków 1-pierścieniowych 1,70% wagowych

aromatycznych związków 2-pierścieniowych 32,40% wagowych

aromatycznych związków 3-pierścieniowych 48,85% wagowych

aromatycznych związków 4-pierścieniowych 16,79% wagowych

B. Gazy nośne.

O ważnej roli gazu nośnego w procesie wytwarzania sadzy metodą gazową wspomniano już wyżej.

Stosowano gazy o następującym składzie (w procentach wagowych):

	Gaz nośny		
	Nr 1	Nr 2	Nr 3
Wodór	48,0	59,3	85,0
Metan	25,5	25,8	13,5
Acetylen, etan	—	0,4	1,0
Frakcja -C ₃			
(+ substancje kwasowe)	2,2	0,7	0,2
Azot	9,4	—	—
Tlenek węgla	7,1	3,8	0,3
Dwutlenek węgla	7,3	9,9	—

C. Oznaczanie chłonności oleju

0,5 sadzy uciera się szpachelką na pastę z pokostem lnianym (RAL 848 B). Olej wkrapla się z 2 ml biurety i uciera z sadzą tak długo, aż powstanie „sztywna” pasta, to znaczy do momentu początku płynięcia. Początek płynięcia poznaje się po tym, że przy odrywaniu szpachelki pasta utrzymuje się na niej w postaci stożkowych, spiczastych, nie zlewających się natychmiast sopli. Chłonność oleju podaje się w procentach wagowych.

D. Oznaczanie stopnia czerni

0,1 g sadzy rozciera się z pokostem lnianym (RAL 848 B) na płytce szklanej, aż powstanie „sztywna” pasta. Pastę tę rozmazuje się obok past wzorcowych o znanym stopniu czerni na szkiełku przedmiotowym i porównuje w zogniskowanym świetle jasnej lampy Leitz. Wyższa wartość stopnia czerni odpowiada sadzy bardziej czarnej.

E. Oznaczanie zawartości ekstraktu

Zawartość ekstraktu oznacza się według normy DIN 53.533 punkt 7.3. Jako ośrodek ekstrahujący służy toluen, naważka 10 g czas ekstrakcji 8 godzin.

F. Oznaczanie zawartości popiołu

Zawartość popiołu oznacza się przez wyżarzenie w temperaturze 675°C według normy DIN 53.586.

Przykład I. Aparat do wytwarzania sadzy gazowej opisany w Encyklopedii Chemii Technicznej Ullmanna, tom 14, strona 799, rysunek 4, wyposażono w 40 palników szczelinowych. Aparat zasilano mieszaniną składającą się z 15,6 Nm³/godz gazu nośnego Nr 1 (według punktu B), 8,7 kg/godz par oleju sadzowego (według punktu A) i 40,0 Nm³/godz powietrza podgrzanego do około 300°C. Płomyki paliły się pod obracającymi się, chłodzonymi walcami. Część tworzącej się sadzy osadzała się na tych walcach.

W podanych warunkach prowadzenia procesu powstawało łącznie 1,65 kg/godz sadzy FW 1, odpowiadającej klasie sadzy kanałowej o głębokiej czerni, o średniej średnicy cząstek pierwotnych 13 nm oznaczonej metodą mikroskopii elektronowej. Dla sadzy wytworzonej specjalnie w przykładzie I oznaczono następujące właściwości:

stopień czerni	185
chłonność oleju	1030%
zawartość popiołu	0,029%
zawartość ekstraktu	
toluenowego	0,290%

Przykład II. Taką samą aparaturę jak opisano w przykładzie I zasilano mieszaniną o składzie:

15,9 Nm³/godz gazu nośnego Nr 2 (zobacz punkt B)

8,5 kg/godz par oleju sadzowego (zobacz punkt A)

40,0 Nm³/godz powietrza podgrzanego do temperatury 300°C

Również przy tym zestawie wytworzono sadzę odpowiadającą typowi FW 1. Wytworzono łącznie 1,69 kg/godz sadzy o następujących właściwościach:

stopień czerni	185
chłonność oleju	1010%
zawartość popiołu	0,023%
zawartość ekstraktu	
toluenowego	0,215%

Przykład III. Taką samą aparaturę jak podana w przykładzie I, zasilano mieszaniną o składzie:

16,2 Nm

16,2 Nm³/godz gazu nośnego nr 3 (zobacz punkt B)

8,5 kg/godz par oleju sadzowego (zobacz punkt A)

42,0 Nm³/godz powietrza podgrzanego do temperatury 300°C.

Stosując tę mieszaninę można było również wytworzyć barwnik sadzowy FW 1, jak zdefiniowany wyżej. W podanych warunkach prowadzenia procesu otrzymywano 1,87 kg/godz barwnika sadzowego FW 1 o następujących właściwościach:

Stopień czerni	185
Chłonność oleju	900%
Zawartość popiołu	0,023%
Zawartość ekstraktu	0,102%

Przykład IV. W przykładzie tym zachowano ten sam sposób prowadzenia procesu i te same warunki, jak to opisano już w przykładzie III. Jednakże oddzielnie zbierano sadzę osadzoną na walcach i badano oddzielnie od sadzy wydzielonej na filtrach. Uzyskano godzinową wydajność sadzy z walców 1,29 kg/godz. Sadza ta wykazała następujące właściwości:

Stopień czerni	185
Chłonność oleju	950%
Zawartość popiołu	0,026%
Zawartość ekstraktu toluenowego	0,031%

Z przykładów I–IV widać, że zawartość ekstraktu toluenowego takiej samej sadzy można zmniejszyć przez przejście na gaz bogatszy w wodór i przez oddzielne zbieranie sadzy osadzonej na walcach.

Zawartość ekstraktu w połączonych sadzach z walców i filtrów wynosiła:

0,290% dla gazu nośnego nr 1 o zawartości 48,0% H_2

0,215% dla gazu nośnego nr 2 o zawartości 59,3% H_2

0,102% dla gazu nośnego nr 3 o zawartości 85% H_2

zaś dla oddzielnie zebranej sadzy z walców

0,031% dla gazu nośnego nr 3 o zawartości 85% H_2

Przykład V. Wszystkie dotąd podane przykłady dotyczą sadzy odpowiadających jakości kanałowym sadzom gazowym typu FW 1 o wysokim stopniu czerni. Poniższy przykład ma wykazać, że sposób prowadzenia procesu z przykładu III da się również zastosować do wytwarzania sadzy gazowych typu MCC (medium-color-channel). Tego rodzaju sadzą jest barwnik sadzowy S 160.

Wyżej opisany aparat zasilano mieszaniną 14,6 Nm^3 /godz gazu nośnego nr 3 (zobacz punkt B), 10,6 kg/godz par oleju sadzowego (zobacz punkt A) i 32,1 Nm^3 /godz powietrza podgrzanego do temperatury 300°C. Osadzało się przy tym na walcach i filtrach łącznie 4,42 kg/godz barwnika sadzowego S 160. S 160 jest barwnikiem sadzowym o średniej średnicy cząstek pierwotnych 20 nm. Otrzymano produkt o następujących właściwościach:

Stopień czerni	160
Chłonność oleju	610%
Zawartość popiołu	0,043%
Zawartość ekstraktu toluenowego	0,185%

Gdy natomiast zbierano oddzielnie sadzę z walców uzyskiwano 2,60 kg/godz barwnika sadzowego S 160 o następujących właściwościach:

Stopień czerni	160
Chłonność oleju	630
Zawartość popiołu	0,035%
Zawartość ekstraktu toluenowego	0,057%

Wyżej podane przykłady mają za zadanie wyjaśnienie a nie ograniczenie idei wynalazku.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku jest prosty, skuteczny i nie wymagający dodatkowych nakładów technicznych. Jest on zaskakujący i był nie do przewidzenia również przez specjalistów z przemysłu sadzowego. Ze względu na czystość produktu stanowi on wyraźny postęp. Postępu tego nie pomniejsza fakt, że 20–40% wytworzonej sadzy, to jest część sadzy osadzającej się na filtrach, nie wykazuje wymaganego stopnia czystości. Tę część sadzy stosuje się przeważnie do dalszej obróbki przez dotlenienie. W procesie dotleniania również część ekstraktu ulega usunięciu. Sadze dotlenione nadają się jednak bardziej do lakierów i farb drukarskich, podczas gdy sadze wytworzone sposobem według wynalazku znajdują głównie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych.

Przykład V wykazuje, że sposób według wynalazku nadaje się również do wytwarzania barwników sadzowych o średnim stopniu czerni, pod warunkiem, że sadze te będą wytwarzane metodą gazową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sadzy o małej zawartości ekstraktu, głębokiej czerni i średnicy cząstek pierwotnych od 8 do 25 nm metodą gazową, z n a m i e n n y t y m , że jako gaz nośny dla par oleju sadzowego stosuje się mieszaninę gazów zawierających powyżej 50% objętościowych wodoru i zbiera sadzę osadzającą się na walcu chłodzonym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że stosuje się gaz nośny zawierający powyżej 70% objętościowych wodoru.