



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.12.77 (P.202698)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.² C09C 1/50

Twórca wynalazku: Vitaly Fedorovich Surovikin

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny Nauchno-Issledovatel'sky Institut Tekhnicheskogo Ugleroda, Omsk (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania sadzy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sadzy.

Wynalazek może być z powodzeniem wykorzystany do wytwarzania piecowych sadz aktywnych, stosowanych jako wypełniacz wzmacniający do kompozycji polimerycznych.

Znane są sposoby wytwarzania sadzy na drodze rozkładu ciekłego lub gazowego surowca węglowodorowego w wysoko-temperaturowym strumieniu produktów pełnego spalania paliwa z samym powietrzem wzbogaconym w tlen, z następnym ochłodzeniem powstającej mieszaniny sadzy z gazami.

Wadą znanych sposobów jest to, że przy stosowaniu do spalania paliwa powietrza w charakterze utleniacza, albo jego mieszaniny z tlenem, do procesu wprowadza się azot, który w istocie jest balastem, ponieważ nie bierze udziału w reakcjach chemicznych, podczas gdy do jego ogrzania potrzebne są znaczne ilości ciepła, co obniża wydajność wytwarzanej sadzy (do 50% wag.).

Znany jest także sposób wytwarzania sadzy, obejmujący spalanie paliwa w czystym tlenie, wprowadzenie do powstałego strumienia produktów pełnego spalania paliwa, węglowodorowego surowca, rozłożenie go z wytworzeniem sadzy i następne ochłodzenie mieszaniny sadzy i gazów.

Przy spalaniu paliwa w czystym tlenie w komorze spalania wytwarza się temperatura wyższa niż 3000°C. W celu ochrony komory spalania przed zniszczeniem pod wpływem działania wysokiej

2

temperatury, ściany komory spalania wykonuje się z metalu i zaopatruje się w chłodzenie wodne. Ma miejsce przy tym wzmożone odprowadzanie ciepła z procesu, wskutek czego wydajność sadzy jest niedostateczna (28—40% wag. w przeliczeniu na surowiec).

Gradient temperaturowy pomiędzy strumieniem produktów pełnego spalania paliwa i strumieniem mieszaniny reakcyjnej, powstałej po wprowadzeniu surowca, wynosi 1500—2000°C. W części początkowej komory reakcyjnej występuje lokalna niejednorodność temperatury mieszaniny reakcyjnej. W tych warunkach nawet przy krótkim czasie trwania kontaktu intensywnie przebiega reakcja węgla z dwutlenkiem węgla i wodą, zawartymi w produktach spalania paliwa. Prowadzi to również do zmniejszenia wydajności sadzy, a także do wzrostu jej adsorpcyjnej powierzchni właściwej i odpowiednio do wzrostu chropowatości powierzchni powstającej sadzy.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad, przy czym zadanie to realizowano tak, aby drogą zmiany technologii spalania paliwa opracować sposób wytwarzania sadzy, umożliwiający zwiększenie wydajności sadzy przy możliwości regulowania jej właściwości fizyko-chemicznych.

Zgodnie z powyższym wynalazek polega na tym, że w sposobie wytwarzania sadzy, obejmującym pełne spalanie paliwa z tlenem, wprowadzenie do strumienia wytworzonych produktów spalania pa-

liwa surowca węglowodorowego, rozłożenie go z wytworzeniem mieszaniny sadzy i gazów, ochłodzenie tej mieszaniny z następnym wydzieleniem docelowego produktu, tlen przed wprowadzeniem do spalania paliwa miesza się z przegrzaną parą wodną w stosunku objętościowym jak 1:1,5 do 1:10.

Stosowanie mieszaniny tlenu z parą wodną umożliwia obniżenie temperatury w komorze spalania, przy czym odpada konieczność wodnego jej ochładzania. Zmiana stosunku objętościowego pomiędzy tlenem i parą wodną pozwala na regulację temperatury strumienia produktów spalania paliwa, a tym samym, na regulację właściwości fizyko-chemicznych sadzy.

W celu zwiększenia efektywności procesu pożądane jest ogrzanie mieszaniny tlenu z przegrzaną parą wodną do temperatury 600—1200°C.

Wstępne ogrzanie mieszaniny tlenu z przegrzaną parą wodną ciepłem wytworzonym przy spalaniu wysokokalorycznych gazów wylotowych z procesu pozwala na powiększenie efektywności spalania paliwa i na zmniejszenie właściwego zużycia paliwa do procesu.

Sposób wytwarzania sadzy według wynalazku opisany jest niżej i wyjaśnia go rysunek, na którym przedstawiono technologiczny schemat procesu.

Zgodnie z rysunkiem paliwo ze źródła (nie pokazanego na rysunku) pod ciśnieniem przewodem oznaczonym strzałką A, a mieszaninę tlenu z przegrzaną parą wodną przewodami oznaczonymi strzałką B kieruje się do komory spalania 1 reaktora i spala się, wytwarzając strumień produktów pełnego spalania.

Jako paliwo mogą być zastosowane z powodzeniem różne rodzaje ciekłego lub gazowego paliwa, na przykład gaz ziemny, gaz z przeróbki ropy naftowej, lekki olej napędowy a także wysokokaloryczne gazy odlotowe z procesu. Strumień produktów pełnego spalania paliwa kieruje się do komory reakcyjnej 2, przylegającej do komory spalania 1 i leżącej z nią we wspólnej osi. Na początku komory 2 do strumienia produktów pełnego spalania paliwa przewodem oznaczonym strzałką C kieruje się pod ciśnieniem surowiec węglowodorowy ze źródła nie pokazanego na rysunku. Surowiec przed wprowadzeniem poddaje się wstępnemu ogrzaniu w dowolnym odpowiadającym do tego celu urządzeniu. Jako surowiec mogą być stosowane wysokoaromatyczne produkty przeróbki ropy naftowej, produkty destylacji smoły węglowej lub ich mieszaniny. W komorze reakcyjnej 2 pod wpływem ciepła produktów pełnego spalania paliwa surowiec węglowodorowy ulega rozkładowi z wytworzeniem mieszaniny sadzy i gazów. Wytworzoną mieszaninę sadzy i gazów w końcowej części komory reakcyjnej 2 hartuje się przez wprowadzenie przewodem oznaczonym strzałką D czynnika chłodzącego, na przykład wody, chłodząc do temperatury 650—750°C.

Mieszaninę gazów i sadzy kieruje się do rekuperacyjnego wymiennika ciepła 3. Mieszanina sadzy i gazów przechodzi przez przestrzeń rurową wymiennika 3, a do przestrzeni międzyrurowej we współprądzie przewodem oznaczonym strzałką E

ze źródła (nie pokazanego na rysunku) kieruje się pod ciśnieniem tlen, a przewodem oznaczonym strzałką F też pod ciśnieniem przegrzaną parą wodną. Stosunek objętościowy tlenu do pary wodnej wynosi 1:1,5 do 1:10. W wymienniku 3 mieszaninę tlenu i przegrzanej pary wodnej ogrzewa się do temperatury 400—500°C i kieruje się do ogniowego nagrzewacza 4, z którego podgrzaną do temperatury 600—1200°C mieszaniną pary i tlenu przewodem oznaczonym strzałką B kieruje się do komory spalania 1 do spalania paliwa. Schłodzoną mieszaninę sadzy i gazów z wymiennika 3 kieruje się do filtra rękawowego 5, gdzie sadzę oddziela się od gazowych produktów reakcji. Pylistą sadzę z filtra rękawowego 5 przewodem oznaczonym strzałką G kieruje się do aparatów (nie pokazanych na rysunku) do dalszej jej obróbki.

Gazowe produkty reakcji z filtra rękawowego 5 przekazuje się do chłodnicy kondensacyjnej 6, w której poddaje się je schłodzeniu wodą. Wodę do chłodnicy 6 wprowadza się w miejscu oznaczonym strzałką I, a odprowadza się w miejscu oznaczonym strzałką K. Następnie gazowe produkty reakcji kieruje się do oddzielnika wilgoci 7, w którym następuje oddzielenie ich od par wody skondensowanych w chłodnicy 6. Wodę z oddzielnika wilgoci 7 odprowadza się w miejscu oznaczonym strzałką L i wykorzystuje się ją na przykład do granulowania sadzy na mokro lub do hartowania mieszaniny sadzy i gazów.

Po kondensacji pary wodnej gazowe produkty reakcji mają następujący, przykładowy skład (w % obj.): CO — 20—25; H₂ 30—35; CO₂ 40—45; CH₄ 2—3.

Część gazowych produktów reakcji z oddzielnika wilgoci 7 kieruje się do nagrzewacza ogniowego 4 przewodem oznaczonym strzałką M jako paliwo z powietrzem, które doprowadza się przewodem oznaczonym strzałką N. Produkty spalania z nagrzewacza ogniowego 4 wypuszcza się do atmosfery (strzałką P).

Dalsza część gazowych produktów reakcji z oddzielnika wilgoci 7 w miejscu oznaczonym strzałką R usuwa się z obiegu i wykorzystuje się na przykład jako wysokokaloryczne paliwo lub gaz syntezowy.

Dolna granica stosunku objętościowego tlenu do pary wodnej 1:1,5 uwarunkowana jest tym, że przy dalszym zmniejszeniu ilości pary wodnej w mieszaninie temperatura w komorze spalania przewyższa temperaturę, przy której zapewniona jest trwałość ogniotrwałej wykładziny komory (1800—2000°C). Ograniczenie temperaturowe w komorze spalania określa także górną granicę temperatury wstępnego podgrzewania mieszaniny tlenu i pary.

Górna granica stosunku tlenu do pary wodnej 1:10 uwarunkowana jest tym, że przy dalszym zwiększaniu ilości pary wodnej w mieszaninie zmniejsza się efektywność spalania paliwa w komorze spalania, co prowadzi do niecałkowitego spalania i powoduje pojawienie się gęstości optycznej ekstraktu benzynowego wytworzonej sadzy.

Dolną granicę temperatury wstępnego podgrzewania mieszaniny tlenu i pary 600°C dobrano eks-

perymentalnie, wychodząc z założenia zmniejszenia strat energii na proces wytwarzania sadzy.

Zastosowanie mieszaniny tlenu z przegrzaną parą wodną jako utleniacza przy spalaniu paliwa pozwala na zmniejszenie temperatury w komorze spalania do wartości dopuszczalnej, przy której zapewniona jest trwałość ognioodpornej wykładziny komory. Znacznemu zmniejszeniu ulegają przy tym straty ciepłe reaktora i wzrasta wydajność wytworzonej sadzy. Ponadto zastosowanie pary wodnej powoduje znaczny wzrost jej ciśnienia cząstkowego w produktach pełnego spalania.

Ponieważ gazowe składniki (CO_2 , H_2 , CO i H_2O) mieszaniny reakcyjnej, powstałej przy wprowadzeniu surowca do strumienia produktów pełnego spalania paliwa, znajdują się w równowadze zgodnie z równaniem gazu wodnego, zwiększenie cząstkowego ciśnienia pary wodnej powoduje przesunięcie równowagi reakcji gazu wodnego w stronę mniejszej zawartości tlenu węgla. Powoduje to również wzrost wydajności wytwarzanej sadzy.

Zmiana ilości pary wodnej w jej mieszaninie z tlenem pozwala regulować temperaturę w komorze spalania i komorze reakcyjnej reaktora, a tym samym regulować stopień dyspersji sadzy i zawartość grup zawierających tlen na powierzchni cząstek sadzy.

Zastosowanie mieszaniny tlenu z parą wodną jako utleniacza zmniejsza zagrożenie wybuchowe procesu.

Celem lepszego przedstawienia wynalazku przedstawiono konkretne przykłady wykonania zaproponowanego sposobu.

Przykład I. Do komory spalania reaktora wprowadzono paliwo w ilości 2,4 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 17,6 Nm³. Stosunek objętościowy tlenu do pary wodnej w mieszaninie wynosił 1:1,5. Jako paliwo stosowano lekki olej napędowy o następującym składzie (% wag.): C — 85,45, H — 13,6, S+O+N — 0,95. Do strumienia produktów pełnego spalania paliwa o temperaturze 1850°C wprowadzono toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzono do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1280°C toluen rozkładał się z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów schładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 81% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,96 kg/kg surowca.

Przykład II. Do komory spalania wprowadzono paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I w ilości 2,5 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 19,8 Nm³/godz. Objętościowy stosunek tlenu do pary wodnej w mieszaninie wynosił 1:2,3. Do strumienia produktów pełnego spalania paliwa w temperaturze 1740°C wprowadzono toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,4 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzono do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1287°C toluen uległ rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą miesza-

ninę sadzy i gazów schładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 85% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 1,04 kg/kg surowca.

Przykład III. Do komory spalania wprowadzono paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I w ilości 1,7 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 24,6 Nm³/godz. wstępnie ogrzaną do temperatury 600°C. Objętościowy stosunek tlenu do pary wodnej w mieszaninie wynosił 1:5. Do strumienia produktów pełnego spalania paliwa o temperaturze 1800°C wprowadzano toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzono do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1320°C toluen ulegał rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów ochładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 86% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,68 kg/kg surowca.

Przykład IV. Do komory spalania wprowadzono paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I w ilości 1,7 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 27,9 Nm³/godz., uprzednio podgrzaną do temperatury 600°C. Objętościowy stosunek tlenu do pary wodnej w mieszaninie wynosił 1:5,5. Do strumienia produktów pełnego spalania o temperaturze 1700°C wprowadzano toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzono do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1275°C toluen ulegał rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów ochładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 89% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,68 kg/kg surowca.

Przykład V. Do komory spalania wprowadzono paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I w ilości 1,7 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 30,7 Nm³/godz. uprzednio podgrzaną do temperatury 600°C. Objętościowy stosunek tlenu do pary wodnej w mieszaninie wynosił 1:6,5. Do strumienia produktów spalania paliwa o temperaturze 1620°C wprowadzano toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzono do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1240°C toluen ulegał rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów ochładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 87% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,68 kg/kg surowca.

Przykład VI. Do komory spalania wprowadzono paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I, w ilości 1,5 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 26,2 Nm³/godz., uprzednio podgrzaną do temperatury 850°C. Objętościowy stosunek tlenu do pa-

ry wodnej w mieszaninie wynosił 1:6,7. Do strumienia produktów pełnego spalania o temperaturze 1780°C wprowadzano toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzano do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1285°C toluen ulegał rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów ochładzano i oddzielano sadzą od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 85% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,60 kg/kg surowca.

Przykład VII. Do komory spalania wprowadzano paliwo analogiczne do stosowanego w przykładzie I w ilości 0,92 kg/godz. i mieszaninę tlenu z przegrzaną do temperatury 200°C parą wodną w ilości 24,4 Nm³/godz., uprzednio podgrzaną do temperatury 1200°C. Objętościowy stosunek tlenu do pary wodnej wynosił 1:10. Do strumienia produktów pełnego spalania o temperaturze 1850°C wprowadzano toluen o temperaturze 25°C w ilości 2,5 kg/godz. Powstałą mieszaninę reakcyjną wprowadzano do komory reakcyjnej, gdzie w temperaturze 1280°C toluen ulegał rozkładowi z wytworzeniem sadzy. Powstałą mieszaninę sadzy i gazów ochładzano i oddzielano sadzę od gazowych produktów reakcji.

Wydajność sadzy liczona na surowiec wynosiła 86% wag. Względne zużycie paliwa wynosiło 0,37 kg/kg surowca.

Właściwości fizyko-chemiczne sadzy wytworzonej w powyższych przykładach wykonania sposobu według wynalazku zestawione są w tablicy I.

Tablica II

Nazwa wskaźnika	Sadza wytwarzana znany sposób	Sadza wytwarzana według wynalazku	
		Przykład I	Przykład II
Właściwa powierzchnia geometryczna m ² /g	155	125	145
Właściwa powierzchnia adsorpcyjna m ² /g	300	144	160
Zawartość grup funkcjonalnych na powierzchni sadzy (% wag.)			
— fenolowych	0,04	0,058	0,049
— karboksylowych	0,21	0,025	0,186
— chinonowych	0,56	1,185	0,858
— laktonowych	0,05	0,045	0,093

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sadzy, obejmujący pełne spalanie paliwa z tlenem, wprowadzanie do strumienia powstałych produktów spalania surowca węglowodorowego i rozłożenie go z wytworzeniem mieszaniny sadzy i gazów, ochłodzenie mieszaniny sadzy i gazów z następnym wydzieleniem docelowo

Tablica I

Wskaźnik	Przykłady						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Właściwa powierzchnia geometryczna m ² /g	125	145	158	115	82	135	110
Właściwa powierzchnia adsorpcyjna m ² /g	144	160	176	125	90	150	125
Adsorpcja ftalanu dwubutylowego ml/100 g	98	106	110	108	102	110	106
pH wodnej zawiesiny	7,5	7,0	7,9	6,8	6,5	7,1	6,5
Gęstość optyczna ekstraktu benzynowego	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,68

W tablicy II przedstawiono wyniki badań właściwości powierzchni sadzy wytworzonej sposobem znanym z patentu St. Zjedn. AP nr 3 595 618 i sposobem według wynalazku.

Sadza wytworzona sposobem według wynalazku odznacza się bardzo małą chropowatością powierzchni cząstek i dużą zawartością na powierzchni ugrupowań chinonowych.

wego produktu, **znamienny tym**, że przed wprowadzeniem do spalania paliwa tlen miesza się z przegrzaną parą wodną w stosunku objętościowym 1:1,5—1:10, odpowiednio.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed wprowadzeniem do spalania paliwa mieszaninę tlenu z parą wodną ogrzewa się do temperatury 600—1200°C.

