



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113122026 B

(45) 授权公告日 2023.01.17

(21) 申请号 202110269993.2

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限

(22) 申请日 2015.08.28

公司 11002

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 张晶 安玉

申请公布号 CN 113122026 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2021.07.16

C09C 1/50 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

14182786.5 2014.08.29 EP

CN 1626583 A, 2005.06.15

(62) 分案原申请数据

CN 1317037 A, 2001.10.10

201580046535.5 2015.08.28

审查员 范海滨

(73) 专利权人 欧励隆工程炭公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 科妮·福格勒 埃迪·蒂莫曼斯

阿恩特-彼得·申克尔

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

控制炭黑孔隙率的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积的炉法炭黑，其中-如果STSA表面积在 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内，则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.1，-如果STSA表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.2，-如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.3；所述STSA表面积和所述BET表面积根据ASTM D 6556测得，并且对于炉法，其中当形成燃烧气体流时，调节可燃材料与 O_2 的化学计量比以获得小于1.2的k因子，并且当限制进料至反应器的 CO_2 量时，反应器中惰性气体的浓度增加。本发明还提供了用于实施本发明方法的设备。

B

CN 113122026

1. 一种用于生产炭黑的炉法,其包括:

- 将含 O_2 气流、包含可燃材料的燃料流和任选的一种或多种其他气流进料到炉反应器;

- 使所述可燃材料在燃烧步骤中进行燃烧以提供热烟道气流,其中将所述含 O_2 气流、所述包含可燃材料的燃料流和任选的至少一种其他气流以提供0.15-1.2的k因子的量进料到所述燃烧步骤,其中所述k因子定义为理论上在所述燃烧步骤中所有可燃材料按化学计量燃烧所需的 O_2 与进料至所述燃烧步骤的总 O_2 的比例;

- 在反应步骤中使炭黑原料与所述热烟道气流接触以形成炭黑;

- 在终止步骤中终止炭黑形成反应;

其中将惰性气体流进料至所述反应步骤和所述终止步骤中的至少一个,所述惰性气体流包含的选自含氧化合物的组分的总量为至多16体积%,且

基于进料到所述燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积,进料到所述燃烧步骤的组合流包含小于20.5体积%的 O_2 和小于3.5体积%的二氧化碳。

2. 根据权利要求1所述的炉法,其中k因子为0.3至1.15。

3. 根据权利要求1所述的炉法,其中k因子为0.75至1.15。

4. 根据权利要求1所述的炉法,其中k因子为0.85至1.1。

5. 根据权利要求1所述的炉法,其中k因子为0.95至1.05。

6. 根据权利要求1所述的炉法,其中基于进料到所述燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积,进料到所述燃烧步骤的组合流包含1.0体积%至20.0体积%的 O_2 和小于2.0体积%的二氧化碳。

7. 根据权利要求1所述的炉法,其中基于进料到所述燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积,进料到所述燃烧步骤的组合流包含2.5体积%至19.5体积%的 O_2 和小于1.0体积%的二氧化碳。

8. 根据权利要求1所述的炉法,其中基于进料到所述燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积,进料到所述燃烧步骤的组合流包含5.0体积%至19.0体积%的 O_2 和小于0.5体积%的二氧化碳。

9. 根据权利要求1所述的炉法,其中所述含 O_2 气流是空气。

10. 根据权利要求9所述的炉法,其中所述空气为富氧空气或贫氧空气。

11. 根据权利要求1所述的炉法,其中所述燃料流包含天然气。

12. 根据权利要求1所述的炉法,其中将所述包含的选自含氧化合物的组分的总量至多为16体积%的惰性气体流进料至所述燃烧步骤、所述反应步骤、所述终止步骤中的任一步骤,进料至用于所述含 O_2 气流、所述燃料流、所述炭黑原料的任何供应管线,或者如果在终止步骤中使用淬火材料,将所述惰性气体流进料至淬火材料或其组合。

13. 根据权利要求12所述的炉法,其中所述炉反应器还包括用于所述含 O_2 气流的预热器,并且将所述惰性气体流进料到进入热交换器之前的用于所述含 O_2 气流的供应管线。

14. 根据权利要求1所述的炉法,其中所述惰性气体选自包含至少84体积%的 N_2 的含 N_2 气体和氨气。

15. 根据权利要求14所述的炉法,其中所述惰性气体流包含84-99.9999体积%的 N_2 。

16. 根据权利要求14所述的炉法,其中所述惰性气体流包含92-99.99体积%的 N_2 。

17. 根据权利要求14所述的炉法,其中所述惰性气体流包含95-99体积%的 N_2 。

18. 根据权利要求1所述的炉法,还包括在空气分离单元中将空气分离成含氮气流和富氧气流,其中,所述含氮气流用作惰性气体流,并且所述富氧气流任选地用于生产炭黑的方法中。

19. 根据权利要求18所述的炉法,其中所述空气分离单元为变压吸附单元或膜分离单元。

20. 根据权利要求1所述的炉法,其通过包括以下组件的设备运行:

a) 炉反应器(1),其包括

-用于产生热烟道气流的第一反应区(2),和与第一反应区(2)流体连接用于将含 O_2 气流进料到所述第一反应区(2)的至少一条管线(6),以及与所述第一反应区(2)流体连接用于将包含可燃材料的燃料流进料到所述第一反应区(2)的至少一条管线(5);

-在所述第一反应区(2)下游并与所述第一反应区(2)流体连接的、用于使所述热烟道气流与炭黑原料接触的第二反应区(3),和与第二反应区(3)流体连接用于将所述炭黑原料进料到所述第二反应区(3)的至少一条管线(7);和

-在所述第二反应区(3)的下游并与所述第二反应区(3)流体连接的用于终止炭黑形成反应的第三反应区(4),其包括用于淬灭炭黑形成反应的装置;

b) 惰性气体供应单元(9);和

c) 将所述惰性气体供应单元(9)连接到所述炉反应器(1)或连接到用于将材料进料到所述炉反应器的任何进料管线以将所述惰性气体流进料至所述炉反应器的至少一条管线(10),

其中所述惰性气体供应单元(9)选自将外部惰性气体生产设施连接到所述设备的供应管线、储存单元或空气分离单元。

21. 根据权利要求20所述的炉法,其中所述设备还包括用于所述含 O_2 气流的预热器和/或与第三反应区流体连接用于将淬火材料进料至所述第三反应区的至少一个进料管线。

22. 根据权利要求20所述的炉法,其中所述空气分离单元为变压吸附单元或膜分离单元,并且所述惰性气体供应单元(9)通过用于进料所述惰性气体流的至少一个管线(10)连接至

-用于进料进入预热器之前的含 O_2 气流的管线(13);

-用于进料所述预热器下游的含 O_2 气流的管线(6);

-用于进料燃料流的管线(5);

-用于进料炭黑原料的管线(7);

-如果用于淬灭炭黑形成反应的装置是用于进料淬火材料的管线,则连接至用于进料淬火材料的管线;

-第一反应区(2);

-第二反应区(3);

-第三反应区(4);或者

其组合。

23. 根据权利要求22所述的炉法,其中所述惰性气体供应单元(9)通过用于进料所述惰性气体流的至少一个管线(10)连接至用于进料进入所述预热器之前的含 O_2 气流的管线(13)。

控制炭黑孔隙率的方法

[0001] 本申请是申请日为2015年8月28日、中国专利申请号为201580046535.5且发明名称为“控制炭黑孔隙率的方法”的中国专利申请的分案申请，并且本申请要求享有申请号为14182786.5的欧洲申请的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及控制炭黑的孔隙率的方法、由其制备的炭黑以及用于实施本发明方法的设备。

背景技术

[0003] 根据炭黑领域技术人员的一般知识，如在Jean-Baptiste Donnet等人编辑的“Carbon Black (炭黑)”(第二版,Marcel Dekker, Inc., New York (1993))的第35-39页所举例说明的，在用于制造炭黑的炉法(furnace process)中，炭黑的孔隙率可以通过炉反应器的淬火位置控制。新形成的炭黑越早淬火，其孔隙率越低。BET表面积与STSA表面积的比例可用作孔隙率的量度。在炭黑具有细粒径的情况下，对于非常短距离淬火(very short quenched)的炭黑(无孔隙率)，该比例等于或略小于1，而对于在较长淬火距离内产生的炭黑，该比例大于1。非常细的颗粒炭黑总是表现出一定量的孔隙率，因为只能沿着反应器在固定位置进行淬火。可能并非总可获得最佳位置。因此，反应可能不会在炭黑形成正好刚刚完成的时刻终止。此外，不同的停留时间不仅影响孔隙率，而且影响炭黑的表面化学性质。非常短距离淬火的炭黑的表面富含来自CH基团或类似于烯属双键的那些基团的氢。这些表面化学性质可能不是所有常常使用炭黑的应用所期望的。

[0004] 在轮胎应用中，具有高表面积和低孔隙率的炭黑可以改善轮胎的耐磨性。另一方面，如果如上所述以短的淬火距离制备炉法炭黑以获得高表面积和低孔隙率，则所得的表面化学性质特别是烯烃表面基团会导致非常短的硫化时间，这削弱了橡胶材料的可加工性。

[0005] 因此，仍然需要一种用于生产炭黑的方法，其中可以在炉法中不依赖于淬火位置控制炭黑的孔隙率，特别是降低炭黑的孔隙率，以避免上述短距离淬火(short quenched)炭黑的缺点。还特别需要在轮胎应用中显示橡胶胶料的耐磨性和可加工性之间的平衡得到改进的炭黑。

[0006] 根据本发明，通过调节形成燃烧气流时可燃材料与 O_2 的化学计量比以获得小于1.2的k因子与增加反应器中的惰性气体的浓度并同时限制进料到反应器的 CO_2 量相结合，可以在炉法中容易地控制，特别是降低炭黑的孔隙率。

[0007] 在现有技术中，提出了使用近似化学计量燃烧的炭黑生产方法。

[0008] 美国专利第3,475,125号描述了一种炭黑生产方法，其中在反应区中，通过在燃烧区中燃烧烃类燃料和氧化剂的第一可燃混合物获得至少一股热燃烧气体流，所述混合物基本上含有燃烧所述燃料所需的化学计算量的氧化剂。该第一可燃混合物在存在蒸汽的情况下燃烧，蒸汽的量足以保护所述燃烧区的耐火内衬免受过高温度的破坏。任选地，将通过燃

烧烃类燃料和氧化剂的第二可燃混合物而获得的至少一股其它热燃烧气体流施加到反应区,所述第二可燃混合物含有的氧化剂的量大于燃烧所述燃料所需的化学计算量。据记载,该方法导致炭黑的产率增加,同时保护炉的耐火材料免受过高温度的破坏。

[0009] 美国专利第4,294,814号公开了一种通过沿轴向引入第一烃类进料流,沿周向或切向引入第二热燃烧气体流至反应器中以便在第一烃类进料流周围形成热燃烧气体的涡流,并将第三气体流径向引入反应器中来生产具有高结构的炭黑的方法。根据优选实施方案,包含燃烧气体的第二料流和第三料流之一在低于可燃材料和氧的化学计量比(*under-soichiometric ratio*)的情况下产生,而另一燃烧气流则在高于可燃材料与氧的化学计量比(*over-soichiometric ratio*)的情况下产生,使得当两种燃烧气流合并时,整体化学计量条件(*overall stoichiometric condition*)在反应器中心在非常高的温度下实现,其中所述第一烃类进料流在不接触反应器壁的情况下进料。根据该现有技术文献的教导,由此可以获得具有非常高结构的炭黑。

[0010] EP-A 982 378涉及一种用于生产炭黑的炉法,其中形成高温燃烧气体流,并且在原料引入处燃烧气体的氧浓度至多为3体积%(vol.-%)。据记载,使氧浓度尽可能小的优点是炭黑的聚集体尺寸小并且抑制具有大粒径的聚集体。此外,通过该方法获得具有窄粒径分布的炭黑。

[0011] US 2002/0090325通过在尽可能高的温度和接近1的空气比下进行燃料的完全燃烧而解决了生产具有较小粒径和较窄的聚集体粒径分布的炭黑的问题,同时抑制对燃烧区段中的反应器壁耐火材料造成的损坏。此外,在该参考文献的现有技术部分中,讨论了与碳黑生产无关的日本专利申请第10-38215号。在该日本参考文献中,公开了一种燃烧器燃烧方法,其中通过使用稀释空气,例如通过循环使用废气或用惰性气体如氮气稀释空气,至少在燃烧反应即刻前的氧浓度远低于普通空气。在US 2002/0090325中,该概念被认为不适合用于炭黑生产,因为如果将这种方法应用于炭黑生产炉,则可能难以生产具有稳定质量的炭黑。此外,稀释氧气浓度需要额外的设备成本。因此,US 2002/0090325提出了一种炉结构,其中独立地配置一个或多个空气进料口和一个或多个燃料进料口,在第一反应区中彼此间隔开,使得燃烧空气和燃料将单独注入炉子中并在炉子中燃烧。由此,获得小粒径和窄的聚集体尺寸分布的炭黑,并且最小化对燃烧段中反应器壁耐火材料造成的损坏。

[0012] 美国专利第7,655,209号涉及用于生产炭黑的所谓的“富含深层燃料(*deep fuel rich*)”方法,其中使用反应器废气,优选不使用天然气或有氧化剂气体流的其它辅助可燃气体进料流,其提供小于化学计量的80%的氧气量,以产生燃烧气体。优选地,预先加热废气,脱去其中的水,并且如果需要,除去二氧化碳。反应器废气中的氢气和一氧化碳的含量由此用作可燃材料。该方法的优点在于,由于更完全地利用所使用的原料,改进了整个方法的经济性,从而显著降低了原料成本。尽管美国专利第7,665,209号中教导了可选地从废气中除去二氧化碳,但是利用氢气和一氧化碳作为主要或唯一可燃材料将导致所产生的燃烧气体中二氧化碳浓度的增加。

[0013] 美国专利第3,438,732号公开了一种生产炭黑的方法,其中处理来自生产过程的尾气以除去氢气、一氧化碳和水,随后优选作为用于炭黑原料的雾化气体再循环至该过程。其中,由尾气产生的惰性气体基本上由氮气和二氧化碳组成。由此,可以提高相对于炭黑原料的炭黑收率。

[0014] 上述讨论的现有技术文献都没有解决控制孔隙率,特别是降低生成的炭黑的孔隙率的问题。被公开的受一些上述讨论的现有技术参考文献中的工艺方案影响的唯一产品参数是燃烧化学计量对所得炭黑的粒径和粒径分布的影响。

[0015] 因此,本发明的目的是提供一种炭黑生产方法,该方法适于控制所得炭黑的孔隙率,特别是降低炭黑的孔隙率。

[0016] 本发明的另一个目的是由此同时减少炭黑生产工艺的环境影响。如果可以降低反应器废气中对环境有害的气体如 NO_x 、 SO_x 或 CO_2 的浓度是特别有益的。

发明内容

[0017] 这些目的已通过用于生产炭黑的炉法来实现,所述炉法包括:

[0018] -将含 O_2 气流、包含可燃材料的燃料流和任选的一种或多种其他气流进料到炉反应器;

[0019] -使可燃材料在燃烧步骤中进行燃烧以提供热烟道气(fuel gas)流,其中将含 O_2 气流、包含可燃材料的燃料流和任选的一种或多种其他气流以提供小于1.2的k因子的量进料到燃烧步骤,其中k因子定义为理论上在燃烧步骤中所有可燃物质按化学计量燃烧所需的 O_2 与进料至燃烧步骤的总 O_2 的比例;

[0020] -在反应步骤中使炭黑原料与热烟道气流接触以形成炭黑;

[0021] -在终止步骤中终止炭黑形成反应;

[0022] 其中进料到燃烧步骤的组合流(combined stream)含有基于进料到燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积的小于20.5体积%的 O_2 和小于3.5体积%的二氧化碳;和/或

[0023] 将惰性气体流进料至所述反应步骤和终止步骤中的至少一个,所述惰性气体中选自含氧化合物的组分的总量至多为16体积%。

[0024] 使用本发明的方法可生产具有 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积的炉法炭黑,其中

[0025] -如果STSA表面积在 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.1,

[0026] -如果STSA表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.2,

[0027] -如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.3;并且

[0028] STSA表面积和BET表面积根据ASTM D 6556测得。

[0029] 优选地,本发明的炉法炭黑具有 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积,其中

[0030] -如果STSA表面积在 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.1,优选小于1.09,

[0031] -如果STSA表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.2,优选小于1.15,

[0032] -如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.3,优选小于1.25。

[0033] 此外,本发明涉及一种用于运行本发明的方法的优选实施方案的设备,其包括:

[0034] a) 炉反应器,其包括

[0035] - 用于产生热烟道气流的第一反应区, 和与第一反应区流体连接用于将含O₂气流进料到第一反应区的至少一条管线, 以及与第一反应区流体连接用于将包含可燃材料的燃料流进料到第一反应区的至少一条管线;

[0036] - 在第一反应区下游并与第一反应区流体连接用于使热烟道气流与炭黑原料接触的第二反应区, 和与第二反应区流体连接用于将炭黑原料进料到第二反应区的至少一条管线; 和

[0037] - 在第二反应区的下游并与第二反应区流体连接用于终止炭黑形成反应的第三反应区, 其包括用于淬灭炭黑形成反应的装置; 和

[0038] b) 惰性气体供应单元; 和

[0039] c) 将惰性气体供应单元连接到反应器或连接到用于将材料进料到反应器的任何进料管线以将惰性气体流进料至反应器的至少一条管线,

[0040] 其中惰性气体供应单元(9)选自将外部惰性气体生产设施连接到所述设备的供应管线、储存单元或空气分离单元。

具体实施方案

[0041] 本发明人认识到, 炉法炭黑的孔隙率可以通过改变公知的炉法来控制。

[0042] 在本发明的方法中, 将含O₂气流和包含可燃材料的燃料流进料到炉反应器中的燃烧步骤。燃料流在燃烧步骤中燃烧以提供热烟道气流。燃烧步骤在炉反应器中可被称为预燃烧室的第一反应区中进行。由此获得的热烟道气流优选具有1,000℃至2,600℃, 优选1,200℃至2,500℃, 更优选1,300℃至2,400℃, 最优选1,500℃至2,100℃的温度。预燃烧室的几何结构对于本发明的方法而言并不是关键的, 其取决于用于该方法的反应器的类型。如本领域技术人员已知的, 几何结构可以进行变化以使该方法适于非本发明所必需的其他要求。合适的燃烧器的实例在EP2361954 A1、US6391274 B1、DE19521565 A1, US8,735,488 B2中给出。

[0043] 由于产生的烟道气的温度较高, 预燃烧室衬有适当的耐火材料, 其可由本领域技术人员根据在本发明的方法中获得的温度容易地选择。或者, 反应器壁可以通过气体流或液体流冷却。

[0044] 作为本发明的燃料流, 可以使用任何可燃的材料。优选地, 燃料流包含液态烃和/或气态烃, 燃料流包含至少50重量% (wt.-%), 更优选至少70重量%, 更加优选至少90重量%, 最优选至少95重量%的烃。特别优选使用天然气。任选地, 燃料流可以在进入燃烧区之前预热。

[0045] 作为含O₂气流, 可以使用任何包含氧气的气体流。特别合适的是空气、氧气减少的空气或富氧空气。

[0046] 根据本发明, 将含O₂气流、燃料流和任选的惰性气体流以提供小于1.2的k因子的量进料到炉反应器中的燃烧步骤, 其中k因子定义为理论上燃料流中所有可燃材料按化学计量燃烧所需的O₂与燃烧步骤中的总O₂的比例。优选地, k因子为0.15至1.2, 更优选0.3至1.15, 更加优选0.75至1.15, 特别优选0.85至1.1, 最优选0.95至1.05。本领域技术人员将理解, k因子可以容易地根据进料流中的可燃材料的含量和类型以及进料到反应器的流的O₂含量和它们各自的流速来计算。

[0047] 基于进料到燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分,进料到燃烧步骤的组合流的 O_2 含量的上限可以为的总体积的20、19.5、19、18.5、18、17.5、17、16.5、16、15.5、15、14.5、14、13.5体积%或13体积%。进料到燃烧步骤的组合流的 O_2 含量的下限可以为基于进料到燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积的1.0、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5体积%或6体积%。基于进料到燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积,进料到燃烧步骤的组合流的 CO_2 含量的上限可以为小于3体积%、小于2.5体积%、小于2.0体积%、小于1.5体积%、小于1.0体积%、小于0.5体积%。

[0048] 在本发明的方法中,在燃烧步骤即预燃烧室中产生的热烟道气,在反应步骤中与炭黑原料接触。在该反应步骤中,发生碳黑原料的热解,并形成炭黑。根据本发明,在第一反应区或预燃烧室后的流动方向上的炉反应器横截面可以减小或扩大。在第一反应区或预燃烧室后的流动方向上的反应器截面可形成主要发生炭黑形成反应的第二反应区。第二反应区通常从第一炭黑原料材料进入反应器的位置膨胀至终止炭黑形成反应的位置,如下面开始更详细描述的。第二反应区的实际长度和几何结构可以在宽范围内变化,这取决于所使用的反应器的类型和用于实际生产炭黑的方法的具体要求。

[0049] 通常,炭黑原料可以通过任何合适的方式进料到反应步骤。炭黑原料材料可以例如通过使用径向喷枪径向注入或通过使用一个或多个轴向喷枪轴向注入至第二反应区中。可以使用本领域技术人员已知的适合于炭黑生产的任何合适的含碳材料。合适的炭黑原料可以选自液态烃和气态烃,例如煤焦油、蒸汽裂解油、催化裂化油(catcracker oils)、天然气油或天然气。使用上述含液态烃的油作为炭黑原料是特别有用的。

[0050] 在终止步骤中,终止炭黑形成反应。可以在第二反应区的下游在第三反应区中进行终止,第三反应区也称为淬火区。炭黑形成反应的终止可以通过本领域技术人员已知的任何方式实现。由此,形成的炭黑以及反应器废气被冷却,并且炭黑形成反应终止。冷却可以通过直接或间接热交换来实现,例如通过使用冷却的反应器壁、淬火锅炉或淬火。优选地,通过注入合适的淬火液来实现淬火。根据本发明,与第二反应区相比,淬火区中的炉反应器的横截面增加也是合适的。淬火液可以在炉反应器中的各个位置注入,这取决于要生产的炭黑的所需性质。淬火液可以在反应器的不同位置轴向和/或径向注入。当然,也可以使用不同的合适淬火液注射点的任何组合。优选地,使用水作为淬火液。

[0051] 本发明的特别优点是:为了生产低孔隙率炭黑,该方法不再限于使用第二反应区附近的淬火位置。因此,如上文在引言部分所讨论的,如本领域技术人员所熟知的,由于孔隙率不再仅由淬火位置所决定,所以可以制备具有所需性质但仍具有低孔隙率的更宽范围的炭黑。

[0052] 包含所形成的炭黑以及反应器废气的反应混合物在离开反应器的淬火区之后优选直接通过热交换器。由此,将反应混合物冷却以允许进一步处理,例如将形成的炭黑与反应器废气分离。此外,在热交换器中,用于燃烧燃料流的含 O_2 气体可以被预热,以提高该方法的总体能量效率。可以使用单个或多个热交换器,以将反应混合物的温度降低至适当水平用于进一步处理。

[0053] 随后,对反应混合物进行气/固分离操作,以将炭黑从反应器废气中分离出来。通常,过滤器用于将反应器废气与炭黑分离。随后可以对所获得的炭黑和反应器废气进行进一步处理步骤。

[0054] 如上所述,与标准炉法相比,本发明的目的通过将k因子调节至小于1.2、增加反应器中的惰性气体浓度同时限制进料到反应器的CO₂的量来实现。

[0055] 根据本发明,这通过将合并流进料到燃烧步骤,提供基于进料到燃烧步骤的可燃组分除外的气相组分的总体积小于20.5体积%的O₂和小于3.5体积%的二氧化碳来实现。或者,将惰性气体流进料至炭黑形成步骤和终止步骤中的至少一个,所述惰性气体流中选自含氧化合物的组分的总量为至多16体积%。如本领域技术人员所理解的,也可以组合这两种措施。

[0056] 作为惰性气体,可以使用在反应器内普通的反应条件下不干扰炭黑生产过程的任何气体。因此,惰性气体流包含的选自含氧化合物的组分的总量应为至多16体积%。含氧化合物的量的合适上限为至多15体积%、至多14体积%、至多13体积%、至多12体积%、至多11体积%、至多10体积%、至多9体积%、至多8体积%、至多7体积%、至多6体积%、至多5体积%、至多4体积%或至多3体积%。含氧化合物的量的下限可以为0.01体积%、0.1体积%、0.3体积%、0.5体积%、1体积%或2体积%。具体地,分子氧、任何种类的氧化化合物如氮氧化物以及水、一氧化碳和二氧化碳的总量应当控制在指定水平以下。合适的惰性气体可以选自包含至少84体积%的N₂的含N₂气体;和氨气。特别优选将含N₂气体用作惰性气体。合适的含N₂气体包含84-99.9999体积%的N₂,更优选90-99.99体积%的N₂,更加优选92-99.99体积%的N₂,最优选95-99体积%的N₂。

[0057] 由于反应器废气含有相当大量的水、CO和CO₂,所以仅在所有这些组分已经被移除至上述水平以下之后,将反应器废气用作惰性气体。这在大多数情况下在经济上没有吸引力。因此,优选惰性气体不来源于反应器废气。

[0058] 根据本发明,惰性气体可以直接或间接地进料到燃烧步骤、反应步骤、终止步骤或它们的任何组合。例如,惰性气体可在在热交换器中预热含O₂气流之前与含O₂气流合并或与已预热的含氧气流合并。或者,惰性气体流可以直接进料到燃烧步骤。还可以将惰性气体引入反应步骤,例如通过将其用作用于炭黑原料的雾化气体。当然,也可以使用它们的任何组合。特别优选地在预热之前将惰性气体流与含O₂气流合并。

[0059] 在惰性气体流包含O₂并且直接或间接地进料至燃烧步骤的情况下,本领域技术人员将理解,当计算本发明的k因子时,必须考虑通过惰性气体流引入至燃烧步骤的O₂。因此,直接或间接进料到第一反应区的含有O₂的惰性气体流至少是用于产生本发明的热烟道气的含O₂气流的一部分。

[0060] 作为向包括所有上述实施方案的反应器进料惰性气体流的替代或与其组合,可以将与空气相比具有减少的含氧化合物含量的含O₂气流进料到燃烧步骤。在该实施方案中,进料到燃烧步骤的含O₂气流包含的选自含氧化合物的组分的总量小于20.5体积%的。具体地,分子氧、任何种类的氧化化合物如氮氧化物以及水、一氧化碳和二氧化碳的总量应当控制在指定水平以下。当然,含O₂气流需要包含足够的氧以维持燃料流的燃烧并获得本发明的k因子。此外,如果氧气含量太低,则该方法是不经济的,因为此时需要高流速的含O₂气流来将k因子调节到本发明的限度内。因此,对于该实施方案,含O₂气流中的O₂含量优选为1体积%至20.5体积%。含O₂气流中O₂的含量的合适上限为20、19.5、19、18.5、18、17.5、17、16.5、16、15.5、15、14.5、14、13.5体积%或13体积%。含O₂气流中O₂的含量的下限可以是1.0、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5体积%或6体积%。

[0061] 接近燃料流按化学计量燃烧的k因子导致所得到的热烟道气的温度与具有低k因子的富氧燃烧方案相比显著更高。惰性气体直接或间接进料至第一反应区(即至预燃烧室)和/或使用含氧化合物含量降低的含 O_2 气流,具有另外的优点:热烟道气的温度由此降低到一定程度,以限制反应器中的耐火材料内衬的热应力。

[0062] 惰性气体优选为氮气。来自任何可用的来源的氮气可以提供给本发明的方法。也可以使用低纯度的氮气,只要选自含氧化合物的组分的总量小于16体积%即可。因此,也可以使用来自炭黑过程或其它工业过程的富氮工艺气体,只要它们纯化至满足上述含氧化合物限定的程度即可。但是如上所述,优选不使用来源于炭黑生产过程的反应器废气的惰性气体。如上所述,惰性气体烧瓶束或惰性气体储存罐可以经由管线在合适的进料点连接到在本发明的方法中使用的炉反应器的适当位置。或者,惰性气体优选氮气可以通过管道从外部惰性气体生产设施进料到本发明的过程中。

[0063] 优选地,通过使用本领域技术人员已知的任何类型的空气分离方法从空气中分离氮气来产生氮气。用于生产所需纯度的氮气的合适、易得且经济的方法包括变压吸附法和膜分离法。特别优选为变压吸附法。其中,将加压空气进料到变压吸附单元,其中在8巴至12巴,优选约10巴的高压下氧气吸附在碳分子筛上。由此,获得合适纯度的氮气(92体积%至99.99体积%的 N_2 ,优选95体积%至99体积%的 N_2)。然后该氮气可以在本发明的方法中用作惰性气体。吸附的氧气在环境压力(约1巴)或减压下从碳分子筛中解吸。由此获得的氧气可以在炭黑生产中可能的后续步骤中使用。或者,氧气可以在炭黑生产过程以外的过程中使用。

[0064] 因此,本发明还涉及一种设备,其中,惰性气体供应单元为将外部惰性气体生产设施连接到该设备的供应管线、储存单元或空气分离单元,优选为用于将空气分离成含氮惰性气体流和富氧气体流的变压吸附单元或膜分离单元,该惰性气体供应单元被连接到炉反应器或连接至用于将含 O_2 气流、燃料流、炭黑原料或淬火材料进料至反应器的任何进料管线,以将惰性气体进料到反应器中。

[0065] 根据优选实施方案,该设备包括至少一个用离开炉反应器的热反应混合物预加热含 O_2 气流的热交换器单元。惰性气体供应单元,优选为变压吸附单元或膜分离单元,在进入热交换器之前经由惰性气体的进料管线连接到含 O_2 气流的进料管线。

[0066] 通过使用本发明的方法,可以生产炉法炭黑,该炉法炭黑虽然具有大的外表面积(STSA表面积)但是却具有低孔隙率。STSA表面积是炭黑的外表面的量度,其与粒径相关。炭黑颗粒越小,外表面积越大。BET表面积是外表面积和内表面积的量度。因此,BET表面积与STSA表面积的比例是炭黑孔隙率的指标。如果BET表面积与STSA表面积的比例为约1,则炭黑不具有孔隙率。通常,特别是对于具有小粒径并因此具有大的外表面积或STSA面积的炭黑,BET表面积与STSA表面积的比例也显著偏离1,这表明这些炭黑具有高孔隙率。因此,令人惊讶的结果是,本发明的方法产生具有大的外表面积但孔隙率低的炭黑。

[0067] 本发明的炉法炭黑具有 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $450\text{m}^2/\text{g}$,优选 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $280\text{m}^2/\text{g}$,最优选 $160\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积。

[0068] 对于本发明的炉法炭黑,如果STSA表面积在 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 或 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.1;如果STSA表面积在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.2;如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,则

BET表面积与STSA表面积的比例小于1.3。优选地,如果STSA表面积在 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.09;如果STSA表面积在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.15;如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.25。

[0069] 此外,本发明的炉法炭黑可具有 $100\text{-}150\text{m}^2/100\text{g}$ 的OAN值

[0070] 本发明的特别优选的炉法炭黑具有至少 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的STSA表面积,其中

[0071] -如果STSA表面积在 $130\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 或 $140\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.09,

[0072] -如果STSA表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.15,

[0073] -如果STSA表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,则BET表面积与STSA表面积的比例小于1.25;

[0074] 并且OAN值在 $100\text{-}150\text{m}^2/100\text{g}$ 的范围内。

[0075] 此外,本发明的炉法炭黑可以具有大于125的碘值。

[0076] 如下测量如本申请通篇所指出的炭黑性质:

[0077] 根据ASTM D-6556 (2014) 测得BET表面积和STSA表面积,

[0078] 根据ASTM D-2414 (2013) 测得OAN,

[0079] 根据ASTM D-1510 (2013) 测得碘值。

[0080] 另一个令人惊奇的结果是,本发明的方法不仅允许控制特别是降低由该方法产生的炭黑的孔隙率,而且允许降低反应器废气中被认为对环境有害的化合物的浓度。具体地,可以减少废气中的 NO_x 和/或 SO_x 的浓度,如将在实验数据中所示的。

[0081] 本发明的方法的另一个优点是与其中反应器中惰性气体的浓度不增加的炉法相比,相对于所用原料而形成的炭黑的量可以大幅增加。因此,本发明的方法不仅适用于控制,即降低炉法炭黑的孔隙率,而且同时地或可选地导致由增加的炭黑产率所显示的该方法的总体经济性的改进。由此,也改善了本发明的方法的总体二氧化碳平衡。因此,本发明还提供了用于提高炭黑产率和减少该方法的 CO_2 排放的方法。因此,提供了一种更经济和环境可接受的生产炭黑的方法。

[0082] 现在将参考附图和实施例更详细地阐述本发明。

[0083] 图1示出了本发明的方法和设备的示意图。

[0084] 如图1所示,本发明的方法在具有在流动方向上的三个不同反应区的炉反应器1中进行。对于也称为燃烧区的第一反应区2,包含可燃材料的燃料流经由管线5进料,含 O_2 气流经由管线6进料。将燃料流在第一反应区2中进行燃烧以提供热烟道气。如图1所示,炉反应器的直径变窄,形成第二反应区3,其中炭黑原料与热烟道气接触。炭黑原料通过管线7送入炉反应器狭窄部分的第二反应区3。这可以通过多个径向布置的喷射口如油喷枪(未示出)来实现。或者或并且,炭黑原料也可以通过轴向喷枪注入第二反应区3中。在第二反应区3中,通过炭黑原料的分解形成炭黑。由此产生的热解反应混合物进入第三反应区4,其也称为淬火区。淬火材料可以经由淬火材料管线8进料到多个位置,进入淬火区。在淬火区中,将反应混合物冷却至低至足以基本上终止炭黑形成反应的温度。此时,反应混合物是炭黑颗粒在反应气体的连续气相中的分散体。在离开炉反应器之后,将反应混合物引导至一个(图1)或多个热交换器11,以进一步降低反应混合物的温度。由此从反应混合物中除去的热量

用于预热在进入第一反应区2之前的含O₂气流。冷的含O₂气流通过管线13进料到热交换器11,预热的含氧气流通过管线6进料到第一反应区2。

[0085] 图1示出了用于将惰性气体流进料到反应器的可能位置。一个合适的位置通过管线10将惰性气体从惰性气体存储单元或产生单元进料到进入热交换器11之前的冷的含O₂气体的管线13。如上所述,该单元优选为变压吸附单元。或者,惰性气体通过管线10进料到将预热的含O₂气流进料至第一反应区2的管线6。也可以将惰性气体流通过管线10直接进料至反应器1进入第一反应区2。最优先地,惰性气体流经由管线10进料到进入热交换器11之前的冷的含O₂气体的管线13。

[0086] 离开热交换器单元11的冷却的固体/气体反应混合物被引导到分离单元14,其中从反应混合物中回收炭黑颗粒。分离单元14优选为过滤器单元。固体炭黑被进一步运送至排放单元15用于进一步处理和储存。然后分离的气相在被释放到环境之前也被引导至进一步的处理单元用于进行冷却和气体处理。

[0087] 在所示的实施例中,使用如图1所示的设备,其中炭黑原料通过4个径向取向的油喷枪注入至第二反应区3中。使用氮气作为惰性气体,其直接进料至进入热交换器11之前的冷的含O₂气体的管线13中。工艺参数和所得炭黑的性能示于表1中。

[0088] 表1

[0089]

实施例		CE1	E1	E2
工艺参数	单位			
k因子		0.75	0.75	1.0
燃烧空气流速	Nm ³ /h	2302	2299	2302
燃烧空气温度	°C	651	650	650
氮气流速	Nm ³ /h	0	246.6	246.4
燃料(天然气)流速	Nm ³ /h	178.0	177.8	237.5
炭黑原料	kg/h	493	493	493
油喷枪温度(A-D)	°C	116.5	116.5	116.4
淬火前气流	1/h	657	656	656
淬火后气流	m ³ /h	0.304	0.29	0.287
反应器出口温度	°C	795	794	795
IR测得的预燃烧室温度	°C	1786	1703	1828
无水尾气中的CO的摩尔分数 ¹	%	13,03	11,1	9,09
尾气中的硫流速 ²	kg/h	1,8	1,8	1,6
炭黑性能				
碘值	mg/g	207.1	180.7	166.6
BET	m ² /g	186.7	159.8	146.3
STSA	m ² /g	147.7	139.3	134.4
BET:STSA		1.26	1.15	1.09
OAN	ml/100g	142.1	140.2	153

[0090] ¹从生产线提取尾气并过滤以除去炭黑。随后将尾气冷却至+4°C以冷冻出水,然后使其通过五氧化二磷以完全除去水。使用Inficon 3000Micro GC Gas Analyzer分析无水

尾气组成,以获得CO的摩尔分数。Inficon 3000Micro GC Gas Analyzer经常用指定的参考气体校准。

[0091] ²尾气中的硫流速通过质量平衡计算。从原料的硫流速中减去炭黑的硫流速。差值为尾气的硫流速。使用来自Elementar Analysesysteme GmbH的“vario EL cube”CHNS-元素分析仪分析原料和炭黑的硫含量。计算原料和炭黑的硫流速要考虑到原料和炭黑的质量流量以及原料和炭黑中的硫浓度。

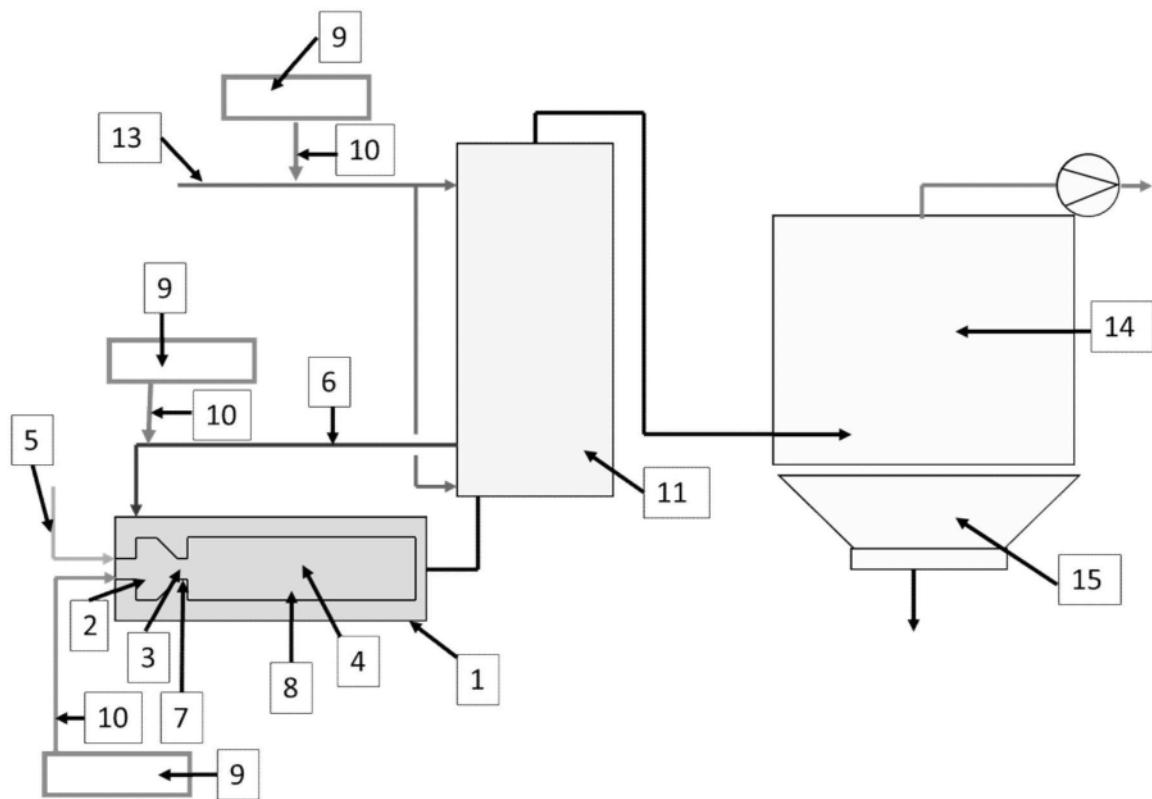


图1