

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 104541

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 11.06.76 (P.196349)

Pierwzeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.². C09C 1/48



Twórcy wynalazku:	Mark Solomonovich Tsekhanovich, Vitaly Fedorovich Surovikin, Jury Ivanowich Popugaev Svetlana Viktorovna Babich
Uprawniony z patentu:	Vsesojuzny Nauchno-Issledovatel'sky Institut Tekhnicheskogo Uglevoda, Omsk (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania sadzy

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sadzy drogą termicznego rozkładu surowca węglowodorowego. Sposobem według wynalazku z surowca węglowodorowego, który w normalnych warunkach jest ciekły, można wytwarzać różne typy sadzy a zwłaszcza sadze stosowane do wyrobu opon i gumowych wyrobów technicznych o wysokiej jakości.

Sposób według wynalazku może być stosowany z powodzeniem do wytwarzania sadz piecowych o wysokiej jakości z minimalną zawartością grytu.

Jako gryt określa się skoksowane cząstki spieków, powstałe w procesie wytwarzania sadzy o wymiarach od kilku do setek mikronów.

Obecność w sadzy koksowych cząstek, które wydatnie różnią się właściwościami od cząstek sadzy, obniża zdolność wzmacniania gumy przez sadzę, zmniejszając przy tym wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zmęczenie i ścieranie.

Znany jest sposób wytwarzania sadzy, według którego w celu zmiany struktury sadzy, do ogrzanego uprzednio, ciekłego w warunkach normalnych, surowca węglowodorowego wprowadza się dodatki związków metali takich jak nikiel, bar, wanad, żelazo lub ich mieszaninę w ilości 1-80 cz.wag. metalu na milion cz.wag. surowca węglowodorowego. Następnie taką mieszaninę wprowadza się do strefy reakcyjnej reaktora, gdzie surowiec węglowodorowy poddaje się w pirolizie termo-utleniającej w produktach pełnego spalania gazu opałowatego z wytworzeniem sadzy, po czym mieszaninę sadzy i gazu poddaje się hartowaniu wodą.

W znanym sposobie wytwarzania sadzy według patentu Stanów Zjednoczonych Nr 3494740 (firmy Philips Petroleum Co) dodatki metali mogą być stosowane w postaci elementarnej (t.zn. silnie rozdrobnione) jak również w postaci związków nieorganicznych lub organicznych.

Przy wytwarzaniu sadzy znanymi sposobami wprowadzenie dodatków metali do surowca węglowodorowego w ilości 1 – 80 cz.wag. metalu na milion cz. wag. surowca, niezbędnej do modyfikacji struktury sadzy nie zapobiega tworzeniu się koksu w strefie reakcyjnej reaktora.

Wprowadzenie do surowca węglowodorowego dodatków metali w podanej ilości pozwala jedynie na usuwanie koksowego osadu ze ścianek rur podgrzewacza surowca, dzięki dobrym właściwościom myjącym dodatków

organicznych związków metali.

Dodatki metali dyspergują osad koksowy w strumieniu surowca, wraz z którym unoszone są one z podgrzewacza. Usunięcie osadu koksowego z podgrzewacza powoduje przejście jego do strefy reakcyjnej, powodując intensyfikację tworzenia się koksu w reaktorze, a ostatecznie powoduje zanieczyszczenie sadzy grytem i pogorszenie jej właściwości wzmacniających.

Inna wada znanego sposobu wytwarzania sadzy polega na tym, że nie można stosować go do wytwarzania sadzy o wysokiej strukturze, ponieważ wprowadzenie dodatków metali do surowca w podanych ilościach powoduje obniżenie struktury sadzy.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wad i opracowanie takiego sposobu wytwarzania, który umożliwiłby uzyskanie sadzy z nieznaczną zawartością grytu.

Sposób wytwarzania sadzy, w którym do uprzednio ogrzanego surowca węglowodorowego, ciekłego w warunkach normalnych wprowadza się dodatki organicznych związków metali grup żelaza lub baru i tak wytworzoną mieszaninę wprowadza się do strefy reakcyjnej, gdzie surowiec węglowodorowy poddaje się pirolizie termo-utleniającej z wytworzeniem sadzy, polega na tym, że dodatki organicznych związków metali grup żelaza lub baru wprowadza się do surowca węglowodorowego w ilości 300–500 części wag. metalu na milion części wagowych surowca węglowodorowego.

Wprowadzenie do surowca węglowodorowego dodatków organicznych związków metali grup żelaza lub baru w podanych ilościach zapobiega tworzeniu się koksu w początkowej części strefy reakcyjnej.

Zaleca się, aby dodatki organicznych związków metali grup żelaza lub baru mieszać z surowcem węglowodorowym bez tworzenia osadu do momentu wprowadzenia surowca węglowodorowego do strefy reakcyjnej. Dzięki temu wyklucza się możliwość zanieczyszczenia urządzeń wtryskowych i zapewnia się stabilność pracy przyrządów kontrolno-pomiarowych, co z kolei stabilizuje proces wytwarzania sadzy w całości.

Pożądane jest aby surowiec węglowodorowy wraz z dodatkami organicznych związków metali grup żelaza lub baru wprowadzać do strefy reakcyjnej w postaci fazy parowej. Pozwala to na rozszerzenie zakresu stosowania sposobu według wynalazku do wytwarzania różnych typów sadz, ponieważ możliwe jest przy tym wytwarzanie nie tylko sadz piecowych, ale też sadz dyfuzyjno-gazowych.

Ponadto przy wytwarzaniu sadz dyfuzyjno-gazowych sposobem według wynalazku ulegają poprawie warunki pracy, ponieważ eliminuje się konieczność częstego czyszczenia urządzeń palnikowych, które jest operacją trudną i pracochłonną.

Sposób według wynalazku umożliwia poprawienie jakości wytwarzanej sadzy, dzięki temu, że przy jego stosowaniu nie tworzy się koks w strefie reakcyjnej, na powierzchniach urządzeń wtryskowych, ani palnikowych. Sadza wytwarzana sposobem według wynalazku nie zawiera zanieczyszczeń w postaci skokosowanych grubych cząstek grytu, a jednocześnie posiada niezmienną pozostałość właściwości.

Wytworzona tym sposobem sadza nadaje się do sporządzania bieżnikowych mieszanek gumowych stosowanych w przemyśle oponiarskim, które powinny mieć wysokie wskaźniki odporności na ścieranie i wytrzymałości na rozciąganie.

Zastosowanie sposobu według wynalazku wydatnie stabilizuje proces wytwarzania sadzy, co z kolei korzystnie wpływa na jakość i wydajność sadzy.

Ponadto przy stosowaniu sposobu według wynalazku eliminuje się powstawanie koksu w podgrzewaczu surowca, dzięki czemu nie występuje wprowadzanie cząstek koksu do strefy reakcyjnej wraz z surowcem węglowodorowym.

Stosowanie sposobu według wynalazku umożliwia wykorzystanie jako surowca tanich produktów, stanowiących pozostałość przeróbki ropy naftowej o wyższym wskaźniku koksowania, dzięki czemu można poprawić znacznie wskaźniki ekonomiczne procesu.

Wykorzystanie sposobu według wynalazku obniża straty, wynikające z prac związanych z oczyszczaniem od koksu urządzeń wtryskowo-palnikowych i ich zmianą, co podwyższa wydajność pracy w procesie wytwarzania sadzy.

Wspomniane osobliwości i inne korzyści wynalazku staną się jaśniejsze po rozpatrzeniu opisu konkretnego przykładu jego wykonania i załączonych rysunków, w których: fig. 1 przedstawia schematycznie układ do wprowadzania surowca węglowodorowego i dodatków metali do reaktora wytwarzania sadzy; fig. 2 przedstawia schematycznie układ do wprowadzania surowca węglowodorowego w stanie par z dodatkiem metali i aparat do wytwarzania sadzy.

Przedstawiony sposób wytwarzania sadzy według wynalazku realizuje się następująco.

Organiczne związki metali grup żelaza lub baru z pojemnika 1 (fig. 1) przez pompę 2 kierowane są do pompy 3, do której również wpływa z pojemnika 4 uprzednio ogrzany surowiec węglowodorowy. W pompie 3

następuje intensywne wymieszanie surowca węglowodorowego z dodatkami organicznych związków metali, dzięki czemu uzyskuje się całkowite rozpuszczenie dodatków metali w surowcu węglowodorowym.

Surowiec węglowodorowy z rozpuszczonymi dodatkami metali grup żelaza lub baru z pompy 3 pod ciśnieniem przepływa do podgrzewacza 5, gdzie następuje jego ogrzanie do wysokiej temperatury, po czym surowiec przepływa do reaktora 6, gdzie poddawany jest pirolizie termo-utleniającej, w wyniku czego powstaje sadza i gazowe produkty reakcji.

Proces tworzenia się sadzy w reaktorze 6 przebiega następująco:

Gaz opałowy ze źródła (nie pokazanego) pod ciśnieniem kieruje się wzdłuż strzałki A do palnika (nie pokazanego), do którego wzdłuż strzałki B kieruje się powietrze pod ciśnieniem. W wyniku spalania paliwa w powietrzu w komorze spalania 7 reaktora 6 powstaje strumień produktów pełnego spalania paliwa o wysokiej temperaturze, który z komory spalania 7 przepływa do strefy reakcyjnej 8. Strumień produktów pełnego spalania paliwa na początku strefy reakcyjnej 8 ulega zmieszaniu z węglowodorowym surowcem, zawierającym dodatki metali, które zapobiegają tworzeniu się koksu w początku strefy reakcyjnej przed procesem tworzenia się sadzy. Zapobieżenie koksowaniu się surowca przed rozpoczęciem procesu tworzenia się sadzy umożliwia wykluczenie powstawania grubych cząstek koksowych (grytu), ponieważ w momencie początku tworzenia się cząstek sadzy, surowiec węglowodorowy momentalnie zużywa się na ich wzrost wskutek wyjątkowo wysokiej aktywności i wielkiej ogólnej powierzchni cząstek sadzy. Następnie powstała sadza i produkty gazowe przechodzą do strefy hartowania 9, gdzie następuje ochłodzenie wodą, podawanej ze źródła (nie pokazanego) pod ciśnieniem wzdłuż strzałki C.

Ochłodzona mieszanina sadzy i gazów przechodzi z reaktora wzdłuż strzałki D do układu urządzeń (nie pokazanych) do oddzielenia sadzy od produktów gazowych reakcji i jej dalszej obróbki.

Przykład I. Organiczne związki żelaza wprowadzono do uprzednio ogrzanego w pojemniku 4 do 80°C surowca węglowodorowego w ilości 500 części wag. żelaza na milion części wagowych węglowodorowego surowca. Jako surowiec zastosowano produkty wtórnych procesów przeróbki ropy o indeksie korelacji 122 i skoksowaniu (w-g Condradsona) 6,0%. Następnie surowiec z rozpuszczonymi dodatkami organicznych związków żelaza ogrzano w podgrzewaczu 5 do temperatury 250–280°C i wprowadzono do reaktora 6 w celu wytwarzania sadzy. Do komory spalania 7 reaktora wprowadzono paliwo (mieszaninę propanobutanową) w ilości 60 m³/godz i powietrze w ilości 4000 m³/godz. W warunkach zmieszania strumienia produktów pełnego spalania paliwa z surowcem, zawierającym dodatki żelaza, surowiec poddawano pirolizie termo-utleniającej w temperaturze 1420°C w strefie reakcyjnej 8.

W wyniku rozkładu surowca uzyskano sadzę, zawierającą 0,016% cząstek grytu o wymiarach powyżej 140 μm. Geometryczna powierzchnia właściwa sadzy wynosiła 78 m²/g, adsorpcja ftalanu dwubutyłowego – 104 ml/100 g. Wydajność sadzy wynosiła 52%.

Przy wprowadzeniu organicznych związków baru parametry procesu są w zasadzie takie same.

Przykład II. Organiczne związki żelaza wprowadzono do uprzednio ogrzanego w pojemniku 4 do 80°C surowca węglowodorowego w ilości 500 części wag. żelaza na milion części wag. węglowodorowego surowca. Surowiec z indeksem korelacji 122 i koksowaniu 6,0% z rozpuszczonymi dodatkami żelaza ogrzano do 250 – 280°C i wprowadzono do reaktora 6 wytwarzania sadzy. Parametry procesu wytwarzania sadzy miały to samo znaczenie co parametry procesu opisane w przykładzie I.

Uzyskano sadzę, zawierającą 0,008% cząstek grytu o wymiarach powyżej 140 μm. Geometryczna powierzchnia właściwa sadzy wynosiła 76 m²/g, adsorpcja ftalanu dwubutyłowego 106 ml/100 g. Wydajność sadzy wynosiła 53%.

Po wprowadzeniu organicznych związków baru parametry procesu są w zasadzie takie same.

Przykład III. Organiczne związki żelaza wprowadzono do uprzednio ogrzewanego w pojemniku 4 do 80°C surowca węglowodorowego w ilości 400 części wagowych żelaza na milion części wag. węglowodorowego surowca. Właściwości surowca i parametry procesu wytwarzania sadzy były takie same jak opisane w przykładzie I.

W wyniku rozkładu surowca z rozpuszczonymi w nim dodatkami żelaza w strefie reakcyjnej 8 reaktora uzyskano sadzę, zawierającą 0,010% cząstek grytu o wymiarach powyżej 140 μm. Geometryczna powierzchnia właściwa wynosiła 75 m²/g, adsorpcja ftalanu dwubutyłowego 104 ml/100 g. Wydajność sadzy wynosiła 54%.

Możliwy jest inny wariant realizacji sposobu według wynalazku wytwarzania sadzy dyfuzyjno-gazowej poprzez układ wprowadzania mieszaniny węglowodorowego surowca w postaci fazy parowej z dodatkami metali do aparatu wytwarzania sadzy dyfuzyjno – gazowej tak jak pokazano na rys. fig. 2.

W wariantcie tym organiczne związki metali żelaza lub baru wprowadza się do surowca węglowodorowego poprzez układ pokazany na rys. fig. 1. Dalej surowiec węglowodorowy, jak pokazano na rys. fig. 2, z rozpuszczo-

nymi w nim dodatkami metali grup żelaza lub baru przy pomocy pompy 10 pod ciśnieniem kieruje się do podgrzewacza 11, gdzie następuje ogrzewanie do wysokiej temperatury. Następnie surowiec z podgrzewacza 11 pod ciśnieniem i gaz opałowy, którym w tym wariantcie jest gaz koksowniczy ze źródła (nie pokazanego) pod ciśnieniem uprzednio podgrzany w dowolnym, nadającym się do tego urządzeniu (nie pokazanym) wzdłuż strzałki A kieruje się do parownika 12, gdzie surowiec częściowo odparowuje po czym miesza się z gazem koksowniczym i mieszaninę tą w fazie parowej kieruje się do urządzenia palnikowego 13 aparatu 14 do wytwarzania sadzy dyfuzyjno-gazowej. Nieodparowaną pozostałość surowca odprowadza się z parownika 12 pod ciśnieniem wzdłuż strzałki B do pojemnika (nie pokazanego), przeznaczonego do przechowywania.

Proces tworzenia się sadzy w aparacie 14 przebiega następująco:

W wylocie urządzenia palnikowego 13 mieszanina surowca węglowodorowego z gazami koksowniczymi, zawierająca dodatki metali spala się częściowo w powietrzu doprowadzanym do aparatu 14 przy pomocy urządzenia (nie pokazanego) wzdłuż strzałki C. Przy częściowym spalaniu mieszaniny surowca i gazu koksowniczego powstaje sadza i gazowe produkty reakcji. Zastosowanie gazu koksowniczego w tym procesie sprzyja podniesieniu temperatury płomienia, dzięki czemu uzyskuje się wyższą wydajność sadzy. Podczas długiej pracy wylot urządzenia palnikowego 13 zmienia swój kształt na skutek odkładania się koksu na powierzchni urządzenia, co powoduje obniżenie jakości sadzy. Z tego względu podczas pracy wylot urządzenia palnikowego powinien być starannie oczyszczany od koksu, co jest operacją trudną i pracochłonną. Obecność w mieszaninie surowca i gazu koksowniczego dodatku metali zapobiega odkładaniu się koksu na wylocie urządzenia palnikowego, co wyklucza konieczność częstego oczyszczania i sprzyja polepszeniu jakości sadzy.

Następnie powstała sadza i gazowe produkty reakcji poddawane są hartowaniu przy kontakcie z ruchomą metalową powierzchnią 15. Większa część powstałej sadzy osiada na metalowej powierzchni 15 i przy pomocy urządzenia (nie pokazanego) jest usuwana z aparatu 14 wzdłuż strzałki D. Pozostała część sadzy i produkty gazowe reakcji przechodzą z aparatu 14 wzdłuż strzałki F do układu urządzeń (nie pokazanych) do oddzielania sadzy od produktów gazowych reakcji i jej dalszej obróbki.

Przykład IV. Surowiec węglowodorowy z rozpuszczonymi w nim organicznymi związkami żelaza w ilości 300 części wag. żelaza na milion części wag. surowca ogrzewano w podgrzewaczu 11 do 360°C i kierowano do parownika 12. Jako surowiec wykorzystano produkty przeróbki smoły z węgla kamiennego o indeksie korelacji 150 i koksowaniu 1,2%. W parowniku 12 odparowany surowiec mieszano z gazem koksowniczym, uprzednio ogrzanym do 500°C w odpowiednim do tego celu urządzeniu (nie pokazanym). Następnie mieszaninę surowca węglowodorowego z gazem opałowym w postaci fazy parowej zawierającą dodatki organicznych związków żelaza wprowadzano do urządzenia palnikowego 13 w ilości 16 kg/godz. Powietrze, niezbędne do niepełnego spalania surowca i gazu opałowego wprowadzano do aparatu 14 w ilości zapewniającej ciśnienie w aparacie 14 na poziomie 100 mm słupa wody.

W wyniku rozkładu mieszaniny surowca i gazu opałowego uzyskano sadzę o geometrycznej powierzchni właściwej $78\text{ m}^2/\text{g}$, adsorpcji ftalanu dwubutyłowego $85\text{ ml}/100\text{ g}$ i zawartości 0,009% cząstek grytu o wymiarach powyżej $140\mu\text{m}$. Wydajność sadzy wynosiła 45% w stosunku do ciężaru mieszaniny surowca i gazu opałowego.

Przy wprowadzeniu organicznych związków baru parametry procesu są w zasadzie takie same.

Przedstawiony sposób wytwarzania sadzy pomyślnie przeszedł badania, które wykazały, że przez wprowadzenie do surowca węglowodorowego dodatków organicznych związków metali grup żelaza lub baru zawartość grytu w sadzy typu HAF obniża się 2–3 krotnie bez zmiany pozostałych właściwości sadzy i bez obniżenia jej wydajności.

Stosowanie sposobu według wynalazku zapewnia długą pracę reaktora bez zakoksovania urządzeń wtryskowo-palnikowych i strefy reakcyjnej. Dzięki temu poprawia się niezawodność pracy i sprawność reaktora, jak również poprawia się jakość pracy.

Sposób według wynalazku jest efektywny przy różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych i technologicznych procesu wytwarzania sadzy z różnych rodzajów surowca węglowodorowego.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na zmniejszenie pracochłonności i poprawę efektów ekonomicznych procesu wytwarzania sadzy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sadzy, w którym do wstępnie ogrzanego, ciekłego w normalnych warunkach, surowca węglowodorowego wprowadza się dodatki organicznych związków metali grup żelaza i baru i tak

wytworzoną mieszaninę wprowadza się do strefy reakcyjnej, w której surowiec węglowodorowy poddaje się pirolizie termo-utleniającej z wytworzeniem sadzy, z n a m i e n n y t y m, że dodatki organicznych związków metali grup żelaza lub baru wprowadza się do surowca węglowodorowego w ilości 300 – 500 części wag. metalu na milion części wag. surowca węglowodorowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dodatki organicznych związków metali grup żelaza lub baru miesza się z węglowodorowym surowcem bez tworzenia osadu do momentu wprowadzenia surowca węglowodorowego do strefy reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że surowiec węglowodorowy z dodatkami organicznych związków metali grup żelaza lub baru wprowadza się do strefy reakcyjnej w fazie parowej.

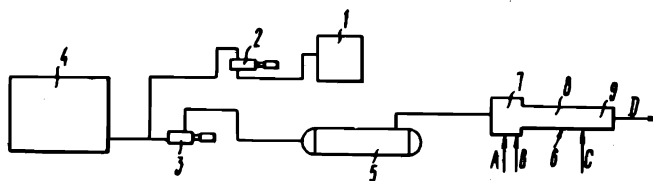


FIG. 1

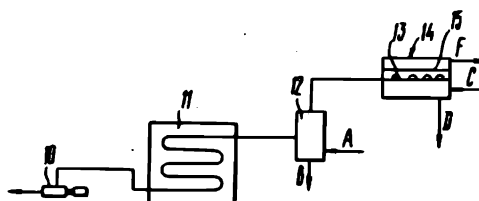


FIG. 2