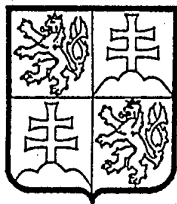


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 671

(21) Číslo přihlášky : 346-90.E

(22) Přihlášeno : 25 01 90

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 09 C 1/48

C 09 C 1/58

//C 10 J 3/70

(40) Zveřejněno : 15 07 92

(47) Uděleno : 20 05 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 07 92

(73) Majitel patentu : CHEMOPETROL, s.p., LITVÍNOV

(72) Původce vynálezu : NEČESANÝ FRANTIŠEK ing.,
POŠÍVAL JAROMÍR, MOST,
HULJAK MIKULÁŠ,
SVOBODA KARSL ing.,
KUBAL PETR ing., LITVÍNOV

(54) Název vynálezu : Způsob výroby speciálních sazí

(57) Anotace :

Způsob výroby speciálních sazí parciální oxidací ropných nebo/a dehtových surovin, přičemž sazové částice vykazují předem žádané hodnoty střední velikosti aglomerátů, skutečné měrné hmotnosti, měrného povrchu BET, dibutylftalátové adsorpce, množství popela, obsahu vanadu a požadované výtěžnosti spočívá v tom, že zplyňovaná surovina rozptýlená do kapek, o střední molekulové hmotnosti 400 až 1 100, měrné hmotnosti 900 až 1 100 kg/m³, obsahu popela 100 až 900 ppm, obsahu vanadu 20 až 250 ppm a obsahu niklu 20 až 120 ppm se uvádí do styku se směsí kyslíku a vodní páry při poměru kyslíku k nastříkované surovině 0,6 až 0,9 m³/kg za tlaku 3,2 až 3,6 MPa, při teplotách 1 250 až 1 450 °C, přičemž se dosahuje metanu v surovém plynu na výstupu ze zplyňovacího prostoru 0,18 až 0,38 % obj. a při době zdržení 8 až 16 sec.

Vynález se týká způsobu přípravy sazí jako nového produktu zplyňování ropných nebo dehtových surovin v přítomnosti kyslíku a vodní páry.

Při zplyňování těžkých ropných a dehtových frakcí v přítomnosti kyslíku a vodní páry byl dosud hlavním a požadovaným produktem syntézní plyn. Vedle něj vzniká i určité množství sazí proměnné kvality. Saze vznikající v průběhu procesu zplyňování se vyvírají z proudu plynu vodou a dále se izolují například pomocí uhlovodíkových frakcí. Vlastnosti těchto sazí, které se ve značném rozsahu mění, byly již popsány. Dosud se však nedařilo vyrábět saze s předem určenými hodnotami jednotlivých vlastností, které určují jejich použitelnost jako výrobku. Proto se musí často likvidovat spalováním, popřípadě je lze použít pouze pro méně náročné aplikace, kde proměnné kvalitativní parametry nevaří, například pro čištění odpadních vod.

Nyní bylo zjištěno a experimentálně na stávajících generátorech ověřeno, že základní fyzikálně chemické vlastnosti sazí a jejich množství lze regulovat úpravou technologických podmínek zplyňovacího procesu a změnou charakteristických vlastností zplyňované suroviny. Charakteristické vlastnosti suroviny, které ovlivňují kvalitu speciálních sazí i jejich výtěžnost, jsou její střední molekulová hmotnost, měrná hmotnost a obsah popelovin, zejména těžkých kovů.

Bylo zjištěno, že množství sazí vznikajících při zplyňovacím procesu závisí na typovém složení zplyňované suroviny (parafinická, naftenická, aromatická) a na její střední molekulové hmotnosti. Většina dostupných a používaných surovin obsahuje prakticky všechny typy uhlovodíků a jejich složení lze definovat hodnotou Watsonova charakterizačního faktoru v rozmezí 10,7 až 12,2. V uvedeném rozmezí byla nalezena závislost mezi množstvím vzniklých sazí a střední molekulovou hmotností zplyňované suroviny, kterou lze popsat následujícím matematickým vztahem:

$$A = 0,00124 \cdot M + 1,636.$$

kde A je množství vzniklých sazí vyjádřené v % hmot. a vztažené na množství zplyňované suroviny a M je střední molekulová hmotnost zplyňované suroviny.

Uvedený vztah platí pro dobu zdržení v reaktoru 12 - 0,5 s a zplyňovací podmínky charakterizované obsahem metanu v plynných produktech $0,28 \pm 0,01$ % obj., variační rozpětí uvedené závislosti je 0,1 % hmot.

Současně bylo zjištěno, že množství vzniklých sazí závisí na technologických podmínkách zplyňování, které lze snadno charakterizovat obsahem metanu v generátorovém plynu.

Stanovenou závislost lze popsat matematickým vztahem:

$$A = 8,75 \cdot C - 0,125.$$

kde A je množství vzniklých sazí vyjádřené v % hmot. a vztažené na množství zplyňované suroviny a C je koncentrace metanu v plynných produktech zplyňování vyjádřená v % objemových.

Uvedený vztah platí pro zplyňovanou surovinu o střední molekulové hmotnosti 525 a dobu zdržení v rozmezí 12 až 12,5 s, variační rozpětí uvedené závislosti je 0,05 % hmot.

Dále bylo zjištěno a experimentálně ověřeno, že základní fyzikálně chemické vlastnosti sazí lze řídit úpravou měrné hmotnosti a obsahem popelovin zplyňované suroviny. Je známo, že mezi obsahem popelovin všech typů sazí a obsahem popelovin zpracovávané

surovinu je přímá závislost. V případě speciálních sazí je distribuce popelovin i těžkých kovů do jednotlivých technologických proudů, tj. generátorového plynu, sazí a odpadní vody závislá na intenzitě vypírky sazí z proudu plynu a typu nepolárního rozpouštědla používaného pro izolaci sazí z jejich vodné suspenze. Za normálních technologických podmínek, tj. pracovní tlak 3,4 MPa a pokles teploty plynu z 280 °C na 140 °C, lze vztah mezi obsahem popelovin v sazích a jejich obsahem ve zplyňované surovině vyjádřit následující rovnicí

$$PS = 16,755 \cdot PP - 1073,2.$$

kde PP je obsah popelovin ve zplyňované surovině v ppm a
PS je obsah popelovin v sazích v ppm.

Uvedená závislost platí s variačním rozpětím 1 400 ppm. Obdobná závislost byla stanovena mezi celkovým obsahem těžkých kovů v sazích a ve zplyňované surovině a přímo pro hlavní kovové složky vanad a nikl. Tyto závislosti lze popsat následujícími rovnicemi:

$$KS = 19,99 \cdot KP + 26,8$$

kde KP je obsah těžkých kovů ve zplyňované surovině v ppm a
KS je obsah těžkých kovů v sazích v ppm.

$$VS = 18,24 \cdot VP + 107,2$$

kde VP je množství vanadu ve vstupní surovině v ppm a
VS je obsah vanadu v sazích také v ppm.

$$NS = 29,35 \cdot NP - 312,5$$

kde NS je množství niklu v sazích v ppm a
NP je obsah niklu ve zplyňované surovině v ppm.

Variační rozpětí uvedených vztahů je 220 ppm pro celkový obsah kovů, 130 ppm pro vanad a 145 ppm pro nikl.

Jednou ze základních fyzikálně chemických vlastností sazí je hodnota dibutylftalátové adsorpce, která představuje množství této látky, které jsou schopny saze do sebe adsorbovat při vytvoření pastovité hmoty definované tuhostí. Bylo zjištěno, a experimentálně ověřeno, že pro speciální saze existuje vztah mezi měrnou hmotností zplyňované suroviny a hodnotou jejich dibutylftalátové adsorpce následujícího tvaru:

$$DBF = 0,356 \cdot MH + 22,1$$

kde MH je měrná hmotnost zplyňované suroviny kg/m^3 a
DBF je hodnota dibutylftalátové adsorpce v ml DBF na 100 g sazí.

Variační rozpětí uvedené závislosti je 5 jednotek DBF.

Výše uvedené vztahy závislosti kvalitativních parametrů sazí na charakteristických vlastnostech zplyňované suroviny platí pro technologické podmínky zplyňovacího procesu charakterizované obsahem metanu v surovém generátorovém plynu ve výši $0,28 \pm 0,01$ % obj. a pro dobu zdržení $12 \pm 0,5$ s.

Na základě těchto nově zjištěných a experimentálně ověřených závislostí byl nalezen nový způsob výroby speciálních sazí.

Způsob výroby speciálních sazí parciální oxidací těžkých ropných nebo/a dehtových frakcí v přítomnosti směsi kyslíku a vodní páry s následujícím vypíráním vodou a izolá-

ci, například paletizací za přídavku nepolárního rozpouštědla, přičemž sazevé částice vykazují předem žádané hodnoty střední velikosti aglomerátů v rozmezí 50 až 5 000 nm, skutečné měrné hmotnosti 1,7 až 2,15 g/cm³, měrného povrchu BET v rozmezí 600 až 1 200 m²/g, dibutylftalátové adsorpce rozmezí 300 až 500 ml/100 g sazí, množství popela od 0,05 do 2 % hmot., obsahu vanadu v rozmezí 500 až 9 000 ppm niklu 300 až 4 000 ppm a výtěžnosti v rozmezí 1,0 až 4,2 % hmot. spočívá podle vynálezu v tom, že zplyňovaná surovina rozptýlená do kapek, o střední molekulové hmotnosti 400 až 1 100, měrné hmotnosti 900 až 1 100 kg/m³, obsahu popela 100 až 900 ppm, obsahu vanadu 20 až 250 ppm a obsahu niklu 20 až 120 ppm se uvádí do styku se směsí kyslíku a vodní páry při poměru kyslíku k nastříkované surovině 0,6 až 0,9 m³/kg za tlaku 3,2 až 3,6 MPa, při teplotách 1 250 až 1 450 °C, přičemž se dosahuje obsahu metanu v surovém plynu na výstupu ze zplyňovacího prostoru 0,18 až 0,38 % obj. a při době zdržení 8 až 16 sec. Takto vzniklé sazevé částice se spolu s plynnými produkty zplyňovacího procesu odvádějí a odstraňují se z proudu plynu vypíráním vodou s výhodou o tvrdosti 0,1 mmol/l za vzniku suspenze sazí, ze které se saze izolují. Pro speciální saze, vznikající při technologických podmínkách procesu charakterizovaných obsahem metanu v plynných produktech 0,28 ± 0,01 % obj. a dobu zdržení v reaktoru 12 ± 0,5 s, existuje vztah mezi množstvím sazí vzniklých při zplyňovacím procesu (A) a střední molekulovou hmotností (M) popsán rovnicí (s variačním rozpětím 0,1 % hmot.) $A = 0,00124 \cdot M + 1,536$. Pro speciální saze vznikající za výše uvedených podmínek je přímá úměra mezi hodnotou dibutylftalátové adsorpce (DBF) a měrnou hmotností zplyňované suroviny (MH) definovaná vztahem (s variačním rozpětím 5 ml/100 g sazí) $DBF = 0,356 \cdot MH + 22,1$. Pro saze vznikající při výše definovaných technologických podmínkách je vztah mezi množstvím popelovin v sazích (PS) a obsahem popelovin ve zplyňované surovině (PP) popsán rovnicí (s variačním rozpětím 1 400 ppm) $PS = 16,775 \cdot PP - 1 073,2$. Pro saze vzniklé za technologických podmínek zplyňovacího procesu charakterizovaného obsahem metanu v plynných produktech v rozmezí 0,27 až 0,29 % obj. a dobou zdržení v reaktoru 12 ± 0,5 s je závislost obsahu vanadu v sazích (VS) a obsahem této složky ve zplyňované surovině (VP) popsána rovnicí (s variačním rozpětím 130 ppm) $VS = 18,24 \cdot VP + 107,2$, pro obsah niklu (NS) za stejných podmínek $NS = 29,35 \cdot NP - 312,5$, kde P je obsah niklu ve zplyňované surovině.

Všechny tyto vztahy slouží k tomu, aby se způsob podle vynálezu řídil tak, že jak výrobek vznikají speciální saze konkrétních předem požadovaných vlastností v rozmezí daném definicí předmětu vynálezu a že se jejich parametry udrží podle potřeby trvale na požadovaných hodnotách, což až dosud nebylo možné. Tak lze získat trvale hodnotný prodejní výrobek, který není nutno znehodnocovat spálením.

Speciální saze těchto vlastností se používají jako vysoce vodivé saze pro úpravu vodivostních vlastností plastů a elastů, čímž umožní přípravu plastických materiálů v antistatické nebo polovodivé úpravě. Dále se využívají jako pigmentové složky do barev, laků, plastů, elastů, pryskyřic, asfaltu, bitumenu a podobně. Také je lze využít jako sorpční činidlo jejich spálením, při případném vytěžení přítomných kovů, zvláště vanadu a niklu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Vliv kvality zplyňované suroviny na kvalitu speciálních sazí byl ověřen na provozním reaktoru za následujících technologických podmínek: nástřik suroviny 9,42 t/h, projektovaný výkon generátoru 100 %, doba zdržení v reaktoru 12 s, obsah metanu v plynných produktech 0,28 % obj. Jako surovina pro zplyňování byla použita směs olejové frakce II (destilační řez z vakuové destilace primárního mazutu) s primárním mazutem v hmotovém poměru 1 : 1. Výsledky jsou uvedeny ve sloupci tabulky č. 1.

P ř í k l a d 2

Vliv kvality suroviny použité pro zplyňovací proces na množství a kvalitu vzniklých sazí byl ověřován na provozním reaktoru při obsahu metanu v surovém generátorovém plynu 0,27 % obj. a nástřiku suroviny 9,4 t/h. Pro zplyňování byl použit primární mazut. Výsledky jsou uvedeny ve sloupci 2 tabulky č. 1.

P ř í k l a d 3

Pro zplyňování v provozním reaktoru byla použita jako surovina tzv. směsný mazut, připravený smísením 47 % hmot. vakuového zbytku, 15,2 % hmot. černého destilátu a 27,8 % hmot. olejových frakcí. Technologické podmínky zplyňování byly stejné jako v příkladě 1. Získané kvalitativní parametry sazí i jejich výtěžnost jsou uvedeny ve sloupci 3 tabulky č. 1.

P ř í k l a d 4

Na provozním generátoru byl zplyňován černý destilát (frakce z vakuové destilace primárního mazutu), technologické podmínky procesu: obsah metanu 0,29 % obj., nástřik suroviny 9,45 t/h. Výsledky provozního pokusu zplyňování jsou uvedeny ve sloupci 4 tabulky č. 1.

P ř í k l a d 5

Vliv kvality zplyňované suroviny na kvalitu speciálních sazí byl ověřován na provozním reaktoru za následujících technologických podmínek: nástřik suroviny 9,32 t/h, obsah metanu v plynných produktech 0,28 % obj. Jako surovina pro zplyňování byl použit vakuový zbytek (zbytek z vakuové destilace ropy). Výsledky jsou uvedeny ve sloupci 5 tabulky č. 1.

P ř í k l a d 6

Pro zplyňování v provozním reaktoru byla použita jako surovina směs černého destilátu a vakuového zbytku v hmotovém poměru 3 : 1. Technologické podmínky zplyňování byly stejné jako v příkladě 2. Získané kvalitativní parametry sazí i jejich výtěžnost jsou uvedeny ve sloupci 1 tabulky č. 2.

P ř í k l a d 7

Pro zplyňování v provozním reaktoru byla opět použita jako surovina směs černého destilátu a vakuového zbytku v hmotovém poměru 3 : 17. Technologické podmínky zplyňování byly stejné jako v příkladě 2. Výsledky provozního pokusu jsou uvedeny ve sloupci 2 tabulky č. 2.

P ř í k l a d 8

Vliv kvality zplyňované suroviny na kvalitu speciálních sazí byl ověřován na provozním reaktoru za následujících technologických podmínek: nástřik suroviny 9,45 t/h, obsah metanu v plynných produktech 0,28 % obj. Jako surovina pro zplyňování byla použita směs černého destilátu a vakuového zbytku v hmotovém poměru 1 : 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 2, sloupec 3.

P ř í k l a d 9

V provozním reaktoru byla zplyňována směs černého destilátu a vakuového zbytku v hmotovém poměru 1 : 3, technologické podmínky procesu: obsah metanu 0,29 % obj., nástřik suroviny 9,5 t/h. Výsledky provozního pokusu zplyňování jsou uvedeny ve sloupci 4 tabulky č. 2.

P ř í k l a d 10

Na provozním generátoru byl zplyňován primární mazut při různých technologických podmínkách, charakterizovaných obsahem metanu v plynných produktech ve výši 0,22, 0,26, 0,3 % obj. Nástřik suroviny byl 9,35 t/h, kvalitativní parametry měrná hmotnost 952 kg/m³ při 20 °C, střední molekulová hmotnost 525, obsah popela 395 ppm, obsah vanadu 82 pp, obsah niklu 34 ppm. Množství produkce i kvalita sazí jsou uvedeny v následujícím odstavci.

Koncentrace metanu (% obj.)	0,22	0,26	0,3
S a z e			
Produkce (% hmot.)	1,81	2,14	2,50
DBF adsorpce (ml/100 g)	379	368	353
Jódové číslo (mg/g)	1 126	1 092	1 074
Obsah popela (ppm)	6 200	5 190	3 850
vanadu (ppm)	2 115	1 690	1 148
niklu (ppm)	980	785	624

TABULKA č. 2

S l o u p e c	1	2	3	4
P ř í k l a d	6	7	8	9
S u r o v i n a (směs černý dest. + vakuový zbytek)				
viskozita při 120 °C (cSt)	68		81	
135 °C (cSt)		82		71
165 °C (cSt)		30		
měrná hmotnost při 20 °C (kg/m ³)	931	1 012	995	1 007
stř. molekul. hmotnost	837	904	949	996
obsah popela (ppm)	440	600	480	550
kovů celkem (ppm)	210	239	219	231
vanadu (ppm)	143	148	144	146
niklu (ppm)	53	74	59	69
Conradsonův test (%)	14,1	17,5	15,1	16,9

S a z e

produkce (% hmot.)	2,7	2,67	2,67	2,75
(vztaženo na surovinu)				
DBF adsorpce (ml/100 g)	376	380	378	381
Jódové číslo (mg/g)	1 110	1 116	1 102	1 119
obsah popela (ppm)	6 000	10 000	7 000	8 400
kovů celkem (ppm)	4 006	4 980	4 400	4 680
vanadu (ppm)	2 620	2 800	2 730	2 770
niklu (ppm)	1 100	1 900	1 420	1 730

TABULKA č. 1

P ř í k l a d	1	2	3	4	5
surovina	OF+M	M	SM	ČD	VZ
viskozita při 100 °C (cSt)	21,9	50	53	96	
120 °C -"-	12,7	28	31		
135 °C -"-					90
165 °C -"-					44
měrná hmotnost při 20 °C (kg/m ³)	942	950	960	968	1 020
stř. molekul. hmotnost	430	520	599	800	950
obsah popela (ppm)	190	410	450	330	700
kovů celkem (ppm)	64	124	150	159	283
vanadu (ppm)	36	88	98	103	185
niklu (ppm)	29	36	35	39	78
Conradsonův test (%)	4,8	9,3	13	10	20
S a z e					
produkce (% hmot.)	2,20	2,32	2,35	2,7	2,84
(vztaženo na surovinu)					
DBF adsorpce (ml/100 g)	358	356	366	365	384

žádové číslo (mg/g)	1 042	1 040	1 070	1 070	1 126
obsah popela (ppm)	3 140	4 700	5 100	4 700	11 000
kovů celkem (ppm)	1 148	2 360	2 991	3 236	5 710
vanadu (ppm)	745	1 589	1 998	2 107	3 500
niklu (ppm)	548	780	773	800	1 990

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby speciálních sazí parciální oxidací těžkých ropných nebo/a dehtových frakcí v přítomnosti směsi kyslíku a vodní páry s následným vypíráním vodou a izolací, například peletizací za přídavku nepolárního rozpouštědla, přičemž sazové částice vykazují předem žádané hodnoty střední velikosti aglomerátů v rozmezí 50 až 5 000 nm, skutečné měrné hmotnosti 1,7 až 2,15 g/cm³, měrného povrchu BET v rozmezí 600 až 1 200 m²/g, dibutylftalátové adsorpce v rozmezí 300 až 500 ml/100 g sazí, množství popela od 0,05 do 2 % hmot., obsah vanadu v rozmezí 500 až 9 000 ppm a niklu 300 až 4 000 ppm a výtěžnosti v rozmezí 1,0 až 4,2 % hmot., vyznačující se tím, že zplyňovaná surovina rozptýlená do kapek, o střední molekulové hmotnosti 400 až 1 100, měrné hmotnosti 900 až 1 100 kg/m³, obsahu popela 100 až 900 ppm, obsahu vanadu 20 až 250 ppm a obsahu niklu 20 až 120 ppm se uvádí do styku se směsí kyslíku a vodní páry při poměru kyslíku k nastříkované surovině 0,6 až 0,9 m³/kg za tlaku 3,2 až 3,6 MPa, při teplotách 1 250 až 1 450 °C, přičemž se dosahuje obsahu metanu v surovém plynu na výstupu ze zplyňovacího prostoru 0,10 až 0,30 % obj. a při době zdržení 8 až 16 sec.