



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


Anmeldenummer: 84109175.4


Int. Cl.⁴: C 10 L 1/32


Anmeldetag: 02.08.84


Priorität: 05.08.83 DE 3328288


Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.85 Patentblatt 85/12


Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL


Anmelder: AMH-Chemie GmbH
Postfach
D-2211 Büttel(DE)


Erfinder: Heinrich, Lothar, Dr.
Geiststrasse 68
D-4400 Münster(DE)


Erfinder: Hahn, Winfried
Uhlenbrockstrasse 11
D-4650 Gelsenkirchen 2(DE)


Erfinder: Bollenrath, Franz-Michael, Dr.
Lipper Weg 197
D-4370 Marl(DE)


Erfinder: Kowallik, Wolfgang
Sebastian-Kneipp-Strasse 17
D-2210 Itzehoe(DE)


Vertreter: Krug, Joachim, Dr.
Alexander-von-Humboldt-Strasse
D-4650 Gelsenkirchen-Hassel(DE)


Verfahren zum Vermischen einer Rußmasse mit einer hochviskosen Flüssigkeit.


Das Verfahren ermöglicht, eine Rußmasse mit einer hochviskosen Flüssigkeit zu einer Suspension oder Dispersion ohne Spritzen und Schäumen zu vermischen. Die Rußmasse enthält eine Flüssigkeit (Wasser, Benzin, Alkohole, Ester oder Lösemittelgemisch), deren Siedetemperatur unterhalb der Temperatur der heißen hochviskosen Flüssigkeit liegt, die ein Mineralöl, Destillationsrückstandsöl, Bitumen, Asphalt oder ein anderer hochviskoser Kohlenwasserstoff sein kann. Der Ruß ist in der heißen hochviskosen Flüssigkeit gleichmäßig und fein verteilt und liegt in einer auch für die Gewinnung von Synthesegas mittels Partialverbrennung geeigneten Form vor. Die flüssigkeithaltige Rußmasse wird unter intensivem ständigen Rühren in die heiße hochviskose Flüssigkeit eingetragen und bevorzugt in einem scherkrafterzeugenden Dispergiergerät großer Leistung dispergiert. Die heiße hochviskose Flüssigkeit steht unter einem Druck, der niedriger als der Dampfdruck der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit bei der Temperatur der heißen Flüssigkeit ist.

Das Verfahren ist betriebssicher und ohne aufwendige Vorbehandlung der Rußmasse in großtechnischem Maßstab wirtschaftlich.

7

Verfahren zum Vermischen einer Rußmasse mit
einer hochviskosen Flüssigkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vermischen einer Rußmasse mit einer hochviskosen Flüssigkeit zu einer Suspension oder Dispersion, in der der Ruß gleichmäßig und fein verteilt ist, wobei die Rußmasse eine
5 Flüssigkeit enthält, deren Siedetemperatur unterhalb der Temperatur der heißen hochviskosen Flüssigkeit liegt.

Die Erfindung bezweckt, das Verfahren betriebssicher
10 und in großtechnischem Maßstab wirtschaftlich zu gestalten.

Wie bekannt, fallen beispielsweise bei der partiellen Oxidation von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen größere Mengen Ruß an, im allgemeinen 1 bis 2 % des
15 Einsatzstoffes (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 14, Seite 394 ff.). Dies gilt auch für die Kohlenwasserstoffpyrolyse und für den Lichtbogenprozeß zur Acetylenherstellung (Ullmanns
20 Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 7, Seite 47 ff.). Der entstehende Ruß wird üblicherweise mit Wasser aus den Reaktionsgasen herausgewaschen oder in Zyklonen oder Filtern niedergeschlagen. Aus den dabei anfallenden wäßrigen Rußsuspensionen kann der Ruß
25 durch Agglomerieren mit einem Hilfsmittel wie z. B. Leichtöl oder Rückstandsöl extrahiert und durch Filtrieren von der wäßrigen Phase abgetrennt werden (DE-PS 10 42 793). Die so erzeugten Ruß-Öl-Agglomerate enthalten im allgemeinen bis zu 20 % Wasser. Das Abtrennen
30 von Ruß aus einem Ruß-Wasser-Gemisch durch Flotieren, Filtrieren, Sedimentieren oder Zentrifugieren (DE-OS 29 49 286, DE-OS 26 06 098) führt zu Rußkonzentraten

mit hoher Restfeuchte (mehr als etwa 60 %), die nur durch weiteres kostenintensives Trocknen entfernt werden kann (DE-PS 23 11 102).

- 5 Bei anderen Verfahren können Rußmassen entstehen, die neben Wasser oder anstelle von Wasser andere niedrigsiedende Flüssigkeiten - meist Kohlenwasserstoffe - enthalten.
- 10 Ruß als Wertprodukt kann für verschiedene Zwecke verwendet werden. Einerseits kann er aus Rußmassen als ein praktisch Fremdstoff-freies Produkt gewonnen werden. Andererseits kann eine flüssigkeitshaltige Rußmasse in andere Flüssigkeiten eingearbeitet und in dieser Form der Weiterverwendung zugeführt werden.
- 15

- Ruß ist beispielsweise als Einsatzstoff in Partialverbrennungsanlagen zur Gewinnung von Synthesegas oder in Totalverbrennungsanlagen zur Energiegewinnung geeignet
- 20 (DE-PS 20 41 227). Im ersten Falle ist es notwendig, die flüssigkeitshaltige feste, halbfeste oder fließfähige Rußmasse ohne kostenintensive Vorbehandlung wie beispielsweise Entgasen oder Trocknen in die flüssigen Einsatzstoffe einzutragen, zu vermischen, zu suspendieren und
- 25 auf vergasungsfähige Partikelgrößen zu zerteilen. Das Eintragen einer flüssigkeitshaltigen Rußmasse ist unproblematisch bei Flüssigkeiten, deren Temperatur unterhalb der Siedetemperatur der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit liegt, sofern die Flüssigkeit eine für ihre
- 30 Förderung hinreichend niedrige Viskosität hat.

- Bei schwerem Mineralöl, Destillationsrückstandsöl, Bitumen, Asphalt und anderen hochviskosen Kohlenwasserstoffen, die erst bei hohen Temperaturen die für ihre
- 35 Förderbarkeit durch Pumpen erforderliche niedrige Viskosität haben, muß beim Eintragen einer flüssigkeits-

haltigen Rußmasse in ein solches heißes Öl mit Schäumen und starkem Spritzen gerechnet werden, wenn die Siedetemperatur der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit unterhalb der Temperatur der Flüssigkeit liegt, in die die Rußmasse eingetragen werden soll. Hierzu wurde beispielsweise vorgeschlagen (DE-AS 22 28 545), die Rußmasse unter erhöhtem Druck in die heiße Flüssigkeit einzutragen und zu vermischen; in einigen Fällen ist vorher ein aufwendiges Pulverisieren der Rußmasse notwendig. Das für die Vergasung notwendige Suspendieren, Dispergieren und Homogenisieren wird dabei unberücksichtigt gelassen.

Weiter kann Ruß - als Pigment oder Füllstoff - in Form einer flüssigkeitshaltigen Rußmasse in hochviskose Flüssigkeiten wie geschmolzene oder gelöste Polymerisate eingearbeitet werden, die anschließend im geschmolzenen oder gelösten Zustand beispielsweise versprüht werden und als rußhaltiges Pulver verarbeitet werden. Obwohl die in der Rußmasse enthaltene Flüssigkeit beim Versprühen weitgehend verdampft, ist es auch bei diesem Verfahren notwendig, das Schäumen und Spritzen beim Einarbeiten der flüssigkeitshaltigen Rußmasse in die heiße Polymerisat-Schmelze zu unterbinden.

Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zum schaum- und spritzfreien Eintragen und Vermischen einer flüssigkeitshaltigen Rußmasse in eine heiße Flüssigkeit zu entwickeln, mit dem eine gleichmäßige Rußverteilung mit einer gegebenenfalls auch für die Vergasung geeigneten Teilchengröße bei möglichst niedriger Verweilzeit im Mischbehälter und im Homogenisiergerät erreicht wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit folgenden kennzeichnenden Merkmalen:

- Erhitzen der hochviskosen Flüssigkeit auf eine Temperatur, bei der die Flüssigkeit hinreichend fließfähig ist,

- Einrühren der flüssigkeitshaltigen Rußmasse in die heiße Flüssigkeit, die unter einem Druck steht, der niedriger ist als der Dampfdruck der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit bei der Temperatur der heißen Flüssigkeit,
 - intensives ständiges Rühren der Flüssigkeit, bis der Ruß suspendiert ist,
 - Homogenisieren der Suspension.
- 10 Die einzurührende flüssigkeitshaltige Rußmasse kann als unverdichtete oder verdichtete Rußmasse in Form eines Agglomerates, Granulates, Konzentrates, Extrudates, Filterrückstandes oder in einer anderen festen, halbfesten oder fließfähigen Form, in der der Ruß bei rußerzeugenden
- 15 Prozessen anfällt oder gewonnen wird, vorliegen. Die Flüssigkeit in der Rußmasse kann Wasser und/oder ein relativ niedrig siedender Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von relativ niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen sein, beispielsweise Benzin, Methanol, Benzol und Löse-
- 20 mittelgemische.
- Die Rußmasse kann beispielsweise bis zu 50 Gewichtsprozent Wasser, bis zu 30 % Methanol, bis zu 40 % Benzin oder bis zu 50 % Benzol enthalten.
- 25 Die Rußmasse wird - gegebenenfalls durch eine Druckschleuse hindurch - in die heiße Flüssigkeit eingebracht und eingerührt, die ein Mineralöl, Destillationsrückstandsöl, Bitumen, Asphalt oder ein anderer zumindest bei der ge-
- 30 wählten Temperatur für seine Förderung und die weitere Förderung der Suspension hinreichend fließfähiger Kohlenwasserstoff ist; die kinematische Viskosität der heißen Flüssigkeit liegt im allgemeinen bei $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ oder darunter.
- 35 In anderen Fällen kann die flüssigkeitshaltige Rußmasse in ein geschmolzenes oder gelöstes Polymerisat eingetragen und eingerührt werden.

Die Auswahl des Fördergerätes richtet sich nach der Konsistenz der flüssigkeitshaltigen Rußmasse und nach dem Druck, gegen den die Rußmasse in die heiße Flüssigkeit eingetragen werden soll. Im allgemeinen genügen Förder-
5 schnecken oder Einschnecken-Extruder.

Die Auswahl des Dispergiergerätes richtet sich nach dem für die Weiterverarbeitung der Suspension oder Disper-
sion notwendigen Zerteilungs- und Verteilungsgrad der
10 Rußteilchen.

Die flüssigkeitshaltige Rußmasse wird in einen - gegebenenfalls unter Druck stehenden - Rührbehälter gefördert und mit der heißen Flüssigkeit vermischt. Die Suspension
15 wird intensiv und ständig gerührt und/oder durch Umpumpen der aus dem Behälter teilweise abgezogenen Suspension und Einspritzen zurück in die Suspension in intensiver Bewegung gehalten. Das heiße Flüssigkeits-
Ruß-Gemisch wird anschließend in ein Homogenisiergerät
20 gefördert.

Das Homogenisiergerät ist entweder ein mechanisches oder statisches Homogenisiergerät, oder ein scherkrafterzeugendes Dispergiergerät, das eine Zerkleinerungsleistung
25 von 50 bis 250 Megawatt pro Kubikmeter des mit Suspension gefüllten Gerätevolumens aufbringt, oder ein Ultraschallgerät.

Die Verweilzeit der Suspension in dem scherkrafterzeugenden Dispergiergerät liegt zwischen 0,05 und 0,5 Sekunden;
30 während dieser Zeit wird die Suspension homogenisiert, und der Ruß wird zerkleinert.

Soll die Rußdispersion in einer Partialverbrennungsanlage zur Gewinnung von Synthesegas eingesetzt werden, müssen
35 bei einer mittleren Teilchengröße von höchstens 70 μm mindestens 95 % aller Rußteilchen kleiner als 100 μm

sein; oberhalb 600 μm dürfen keine Teilchen mehr nachweisbar sein. Für andere Einsatzzwecke der Rußsuspension oder Rusdispersion können weniger strenge Bedingungen bezüglich der Teilchengrößenverteilung hinreichend sein.

5

Das mechanische Homogenisiergerät ist beispielsweise ein schnell-laufendes Rührgerät oder eine Kreiselpumpe. Deutlich wirksamer sind handelsübliche scherkrafterzeugende Geräte, bei denen zwischen konzentrisch angeordneten feststehenden Zahnkränzen weitere Zahnkränze mit großer Geschwindigkeit umlaufen. Für das Homogenisieren im Ultraschallfeld sind alle handelsüblichen Geräte mit hinreichender Leistung geeignet.

10

15 Die Homogenisiergeräte können entweder jeweils für sich allein oder als nacheinander auf die Suspension einwirkende Geräte eingesetzt werden.

20

Überraschenderweise entsteht beim Einrühren der flüssigkeitshaltigen Rußmasse in die heiße Flüssigkeit, deren Temperatur oberhalb der Siedetemperatur der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit unter dem vorliegenden Druck liegt, je nach Rührintensität nur wenig oder gar kein Schaum; ferner spritzt die Flüssigkeit nur wenig oder gar nicht. Das Schäumen und Spritzen ist bei diesem Verfahren also über die Rührintensität zu beeinflussen und zu unterdrücken. Vermutlich hängt dieser Effekt mit einem langsamen Wärmeübergang aus der heißen Flüssigkeit in die flüssigkeitshaltigen Rußteilchen zusammen, was eine nur mäßig große Verdampfungsgeschwindigkeit der im Ruß enthaltenen Flüssigkeit ergibt.

25

30

Die Viskosität der Suspension kann mit steigender Rußkonzentration erheblich ansteigen. Deshalb hat es sich für eine Rußkonzentration oberhalb etwa 3 % als nützlich erwiesen, die Rußmasse im Rührbehälter nicht vollständig von der enthaltenen Flüssigkeit zu befreien und nur mäßig

35

zu dispergieren. In der nachgeschalteten Homogenisierungsstufe ergibt dann die in der Suspension noch enthaltene Flüssigkeit eine niedrigere Viskosität als diejenige, die man mit derselben aber flüssigkeitsfreien Suspension erhält.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende Vorteile:

- 10 - Es erfordert einen kleineren apparativen Aufwand als vergleichbare Verfahren, bei denen die Rußmasse unter erhöhtem Druck in die heiße Flüssigkeit eingetragen wird.
- 15 - Die Behandlung der heißen Suspension in einem scherkrafterzeugenden Dispergiergerät ergibt eine wesentlich günstigere Teilchengrößenverteilung als eine Behandlung der Rußmasse (z. B. Pulverisierung) vor dem Eintragen in die heiße Flüssigkeit.
- 20 - Es kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.
- 25 - Es erlaubt, die in der Rußmasse enthaltene Flüssigkeit vollständig, weitgehend oder nur teilweise aus der Suspension zu entfernen.
- 30 - Weil beim Einrühren der Rußmasse in die heiße Flüssigkeit das Spritzen und Schäumen weitgehend verhindert wird, läßt sich die Suspension ohne Kavitationserscheinung an den Geräten rühren, fördern und homogenisieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird für den Fall einer kontinuierlichen Betriebsweise in der Figur veranschaulicht, ohne auf diese Ausführung beschränkt zu sein.

35 Die einzutragende Rußmasse wird mittels des Fördergerätes (4) in den - gegebenenfalls beheizbaren - Ruhrbehälter (1) gefördert; falls der Ruhrbehälter drucklos ist, kann die

Rußmasse frei in den Behälter fallen. Der Rührbehälter ist nur zu etwa Zweidrittel seiner Gesamthöhe mit der heißen Flüssigkeit gefüllt; diese wird über die Leitung (5) kontinuierlich eingespeist und mittels des Rührers intensiv gerührt. Das intensive Durchmischen der Flüssigkeit kann durch Einspritzen der heißen Flüssigkeit aus Leitung (5) unterstützt werden. Der während des Rührens entweichende Dampf der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit wird, gegebenenfalls mit Hilfe eines Gasstromes aus Leitung (6) oder mit Hilfe einer nicht gezeichneten Absaugvorrichtung über die Leitung (7) abgezogen.

Die Suspension wird über die Leitung (8) dem Rührbehälter kontinuierlich entnommen. Falls der Ruß bereits im Rührbehälter hinreichend weit suspendiert ist, kann die Suspension der weiteren Verwendung zugeführt werden.

Falls die Suspension - z. B. wegen der großen Rußkonzentration - weiter homogenisiert werden soll, wird sie über Leitung (8) und im allgemeinen mittels einer Pumpe (2) in ein nachgeschaltetes Homogenisiergerät (3) gefördert. Sofern die Suspension noch einen Teil der in der Rußmasse enthaltenen unverdampften Flüssigkeit enthält und diese Flüssigkeit in der Suspension verbleiben soll, wird die Suspension unter einem entsprechend großen Druck im Homogenisiergerät weiter dispergiert. Die Suspension wird über Leitung (9) dem Homogenisiergerät entnommen und der weiteren Verwendung zugeführt, beispielsweise in einen Synthesegas-Reaktor eingespeist.

Die Durchführung des Verfahrens wird anhand der Beispiele weiter erläutert.

35 Beispiel 1

In einem offenen Laborgefäß von 90 mm Durchmesser und 250 mm Höhe wurde bei verschiedenen Drehzahlen eines Blattrührers, der einen Durchmesser von 80 mm und eine

Blatthöhe von 20 mm hatte, in ca. 180 °C heißes Vakuumrückstandsöl eine wasserhaltige Rußmasse, die ca. 18 % Wasser enthielt, eingerührt. Die Füllhöhe betrug bei Beginn der Versuche jeweils 40 mm. Bei Zugabe der Rußmasse wurde die Temperatur der Flüssigkeit durch Beheizen des
5 Rührbehälters annähernd konstant gehalten. In ca. 10 Minuten wurde die gleiche Gewichtsmenge an wasserhaltiger Rußmasse eingestreut wie an heißem Vakuumrückstandsöl vorgelegt worden war.

10

Bei einer Rührerdrehzahl von 50 U/min entstand eine Schaumhöhe von ca. 10 cm, bei 100 U/min von ca. 5 cm und bei 200 U/min von ca. 2 cm. Bei 350 U/min war praktisch kein Schaum mehr zu beobachten.

15

Die erhaltene Suspension bestand aus 3,2 % Ruß und 96 % Vakuumrückstandsöl; sie war praktisch wasserfrei. Nach 30 Minuten Rührzeit mit 350 U/min war der Ruß gleichmäßig im Öl verteilt; 78 % der Rußteilchen waren kleiner
20 als 100 µm. Einige Rußteilchen waren größer als 2 mm.

Beispiel 2

Ein geschlossenes beheizbares Rührgefäß von 12 m³ Inhalt wurde bei 3,7 bar mit 8,7 m³/h auf 205 °C erhitztes Destillationsrückstandsöl und 4,3 m³/h flüssigkeitshaltiger
25 Rußmasse beschickt. Die Rußmasse bestand aus 37 % Ruß und 63 % Kohlenwasserstoff-Gemisch, das bei 3,7 bar einen Siedebereich von 103 °C bis 143 °C hatte und das überwiegend Xylole enthielt. Die mittlere Verweilzeit der
30 Suspension in dem nur etwa halb gefüllten Rührgefäß betrug etwa 30 min.

Die Rußmasse ließ sich bei einer Rührerdrehzahl von 200 U/min ohne Schäumen und Spritzen einrühren.

35

Die erhaltene Suspension bestand aus 14,2 % Ruß und 77 % Öl. Der Ruß war gleichmäßig im Öl verteilt. 72 % der Rußteilchen waren kleiner als 100 µm. Nur wenige Rußteilchen waren größer als 2 mm.

10

0134538

Beispiel 3

Die im Beispiel 2 erhaltene Suspension wurde vor ihrer weiteren Verwendung bei 3,7 bar durch ein scherkrafterzeugendes Hochleistungs-Dispergiergerät gepumpt und darin
5 weiter dispergiert. Die Zahnradkammer des Gerätes hatte ein Volumen von 0,9 Liter. Die Antriebsleistung der Zahnräder betrug 86 kW, was eine Zerkleinerungsleistung von 96 MW/m^3 ergab. Bei einem Durchsatz von $13 \text{ m}^3/\text{h}$ betrug
10 die Verweilzeit der Suspension in der Zahnradkammer etwa 0,25 Sekunden.

Der Ruß war in der aus dem Dispergiergerät entnommenen Suspension sehr gleichmäßig verteilt. 95 % aller Teilchen waren kleiner als $90 \mu\text{m}$. Teilchen größer als $480 \mu\text{m}$
15 wurden nicht mehr gefunden. Die Rußteilchen hatte also eine für die Vergasung geeignete Größe.

0134538

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Vermischen einer flüssigkeitshaltigen Rußmasse mit einer hochviskosen Flüssigkeit zu einer Suspension oder Dispersion, in der der Ruß gleichmäßig verteilt ist, gekennzeichnet durch
 - Erhitzen der hochviskosen Flüssigkeit auf eine Temperatur, bei der die Flüssigkeit hinreichend fließfähig ist,
 - Einrühren der flüssigkeitshaltigen Rußmasse in die heiße Flüssigkeit, die unter einem Druck steht, der niedriger ist als der Dampfdruck der in der Rußmasse enthaltenen Flüssigkeit bei der Temperatur der heißen Flüssigkeit,
 - intensives ständiges Bewegen der Flüssigkeit, bis der Ruß suspendiert ist,
 - Homogenisieren der Suspension.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
 - Einrühren einer flüssigkeitshaltigen gegebenenfalls verdichteten Rußmasse in fester, halbfester oder fließfähiger Form in die heiße Flüssigkeit, die ein Mineralöl, Destillationsrückstandsöl, Bitumen, Asphalt oder ein anderer hinreichend fließfähiger Kohlenwasserstoff sein kann.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch
 - Einrühren einer Rußmasse, die bis zu 30 Gewichtsprozent niedrig siedende Kohlenwasserstoffe enthält.

0134538

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
gekennzeichnet durch

- Einrühren einer Rußmasse, die bis zu 50 Gewichts-
prozent Wasser enthält.

5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
gekennzeichnet durch

- intensives ständiges Rühren der Flüssigkeit in
einem Rührbehälter und/oder durch Einspritzen der
heißen Flüssigkeit oder der aus dem Behälter teil-
weise abgezogenen Suspension zurück in die Suspen-
sion.

10

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
gekennzeichnet durch

15

- Homogenisieren der Suspension in einem mechanischen
oder statischen Mischer und/oder in einem scherkraft-
erzeugenden Dispergiergerät bei einer Zerkleinerungs-
leistung von 50 bis 250 MW/m³ des mit Suspension ge-
füllten Gerätevolumens und/oder in einem Ultraschall-
gerät.

20

