



278768

278768

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE -

PREPARACION DE NEGRO DE CARBON"

a favor de

UNITED CARBON COMPANY, INC. (MARYLAND)

domiciliado en HOUSTON (TEXAS), EE.UU.

INVENTOR: Ivan Ceresna, de nacionalidad estadounidense.

//1a//

278768



Esta invención se relaciona con negro de carbón y más particularmente con la preparación del mismo y más particularmente aún con un método perfeccionado de control de las propiedades del negro de carbón - producido por la descomposición térmica de hidrocarburos.

5           La preparación de negros de carbón de tipo horno por descomposición térmica de hidrocarburos es bien conocida. En general, este método de preparación comprende la descomposición de un material de alimentación hidrocarburo por el calor generado por la combustión de una porción del hidrocarburo, y/o la sujeción del mismo al calor generado por la -  
10           combustión sustancialmente completa de un segundo combustible hidrocarburo generalmente diferente. La composición del material de alimentación hidrocarburo, el tipo de inyección de dicho material, la velocidad de alimentación del combustible hidrocarburo, la relación entre oxígeno y combustible y el tiempo de reacción, entre otras, son variables que  
15           influyen en el rendimiento y en las propiedades elásticas del negro de carbón producido. Aunque todas las variables anteriormente descritas influyen en las propiedades elásticas del negro de carbón en cierta medida, el material de alimentación hidrocarburo empleado parece ser una de las más importantes variables, si no la más importante, a este res-  
20           pecto.

          Así, se ha considerado durante mucho tiempo, por ejemplo, que para modificar las propiedades elásticas del negro de carbón, especialmente el módulo, sin recurrir a ninguna forma de tratamiento secundario del negro de carbón, tal como oxidación, era necesario sustituir el ma-  
25           terial de alimentación hidrocarburo. Las desventajas que acompañan a tal práctica son fácilmente evidentes. En primer lugar, la obtención de un módulo predeterminado por tal método es estrictamente un procedimiento de tanteo y erróneo. En segundo lugar, la capacidad de mantenimiento preciso de un módulo predeterminado una vez que se ha obtenido, de-  
30           pende necesariamente de una fuente continuada de suministro del material

278768



de alimentación seleccionado. Inversamente, cualquier deseado cambio de módulo del negro de carbón producido requiere una sustitución del material de alimentación hidrocarburo. Sin embargo, aparte de estos factores, existe el hecho más importante de que cualquier variación de módulo obtenida por sustitución del material de alimentación es marginal en el mejor de los casos y generalmente va acompañada de un efecto adverso sobre la resistencia tensil y las propiedades de alargamiento del negro de carbón.

Por consiguiente, ha seguido existiendo una demanda de un método para modificar las propiedades elásticas, particularmente el módulo de negros de carbón tipo horno. Es un objeto principal de esta invención proporcionar tal método. Otro objeto es el de ofrecer un método para variar el módulo de negros de carbón tipo horno que no requiera la sustitución del material de alimentación ni ningún tratamiento secundario del negro de carbón. Otro objeto es el de proporcionar un método perfeccionado de producción de negros de carbón tipo horno que pueda controlarse fácil y precisamente a fin de producir un negro de carbón de módulo predeterminado. Otro objeto es el de proporcionar un método perfeccionado de producción de negros de carbón tipo horno que permita variaciones predeterminadas de módulo con variaciones hasta ahora consideradas no factibles. Otro objeto es el de obtener tales variaciones sin afectar adversamente otras propiedades elásticas. Otro objeto es el de proporcionar un método de producción de negro de carbón con módulo controlado, que pueda practicarse en cualquier material de alimentación hidrocarburo y en cualquier reactor para negro de carbón tipo horno con poca supervisión adicional, si es que se requiere alguna, respecto a la normalmente observada.

De acuerdo con esta invención se han conseguido estos objetos de una manera particularmente efectiva. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que el módulo de negro de carbón producido a partir de un específico material de alimentación hidrocarburo presenta una relación con la cantidad de agente de control del módulo, de acuerdo con -



270758

esta invención, presente durante la conversión del material de alimentación en negro de carbón. Así, en contraste con las prácticas anteriores en las que era necesario cambiar completamente los materiales de alimentación a fin de efectuar incluso una marginal variación de módulo o modificar el módulo mediante un tratamiento secundario del negro de carbón, es ahora posible variar ampliamente el módulo del negro de carbón producido de cualquier material de alimentación específico variando simplemente el contenido de agente de control de módulo presente durante la conversión del material de alimentación. Sin embargo, más importante es el hecho de que un módulo predeterminado pueda obtenerse fácilmente y mantenerse con precisión mediante el inicial establecimiento y continuado mantenimiento del nivel de agente de control del módulo durante la conversión. Una vez que se ha establecido el nivel del agente de control del módulo para un módulo predeterminado, se pone en reacción el material de alimentación hidrocarburo en presencia de aquél y se tratan los resultantes gases de la reacción portadores de negro de carbón para recuperar éste, todo ello en un modo por lo demás convencional.

Constituye un particular detalle característico del método perfeccionado de esta invención el de ser éste aplicable a cualquiera de los procedimientos comúnmente empleados en la producción de negro de carbón tipo horno. Así, aunque todos los negros de carbón tipo horno se producen en general mediante destilación destructiva de un hidrocarburo usando el calor generado por la combustión de una porción del hidrocarburo y/o por la combustión de un segundo hidrocarburo, existen varios procedimientos operativos diferentes mediante los cuales se obtiene este resultado. Estos diversos procedimientos operativos difieren principalmente en la manera en que se introducen los reactivos en el reactor y son bien conocidos por el experto en la materia. Tales procedimientos, así como otros mediante los cuales se consiguen resultados similares, pueden modificarse fácilmente mediante el método de esta invención para producir los perfeccionados resultados de la misma

278738



5 Análogamente, el hidrocarburo a destilar destructivamente en cualquiera de los diversos procedimientos operativos a los que puede aplicarse el presente método perfeccionado, puede variarse ampliamente. Se puede utilizar cualquier hidrocarburo líquido o gaseoso y derivado o no de una fuente petrolífera. Tales hidrocarburos pueden poseer contenidos alifáticos o aromáticos ampliamente variados. Representativos de tales hidrocarburos son el metano, butano, pentano, gasoils, queroseno, hidrocarburos con puntos de ebullición del orden del de la gasolina, naftas pesados y ligeros, aceites residuales y cíclicos derivados de una amplia variedad de operaciones de destilación y destilación destructiva y reforma, y similares. Por material de alimentación hidrocarburo, tal como se emplea aquí esta denominación, se indica por consiguiente cualquiera de los anteriormente expresados. El combustible hidrocarburo empleado en cualquiera de los diversos procedimientos en los que puede aplicarse el presente método puede ser igual o diferente al material de alimentación hidrocarburo. Sin embargo, generalmente será gas natural cuando pueda disponerse del mismo. El gas de sustentación de la combustión empleado en los procedimientos anteriormente citados puede variarse, pero generalmente será un gas que contenga oxígeno, tal como aire, aire enriquecido en oxígeno, oxígeno o similar empleado en cantidades suficientes para completar la combustión del combustible hidrocarburo, como es bien sabido en el arte.

15 El agente de control del módulo empleado en el método perfeccionado de esta invención es un material carbonoso normalmente sólido y de elevado contenido fijo de carbono. Particularmente adecuados para uso en el método de esta invención son cualesquiera de las diversas clases de carbón, incluyendo la antracita, bituminosos, sub-bituminosos y lignito. También se han mostrado especialmente adecuados como representativos de los agentes carbonosos sólidos de control del módulo, pueden mencionarse el carbón vegetal, así como el coque de petróleo y el de carbón. No se comprende clara y exactamente por qué la



278768

reacción de un hidrocarburo en presencia del presente agente de control del módulo influye sobre el módulo del resultante negro de carbón, ni se desea tampoco restringir el método de esta invención con ninguna teoría particular de operación. No obstante, se ha observado que la sorprendente influencia sobre el módulo aparece sólo cuando el agente de control del módulo es y continúa siendo un sólido bajo condiciones normales y es por lo menos parcialmente soluble en material de alimentación líquido en las condiciones de la reacción. Así, los materiales carbonosos de elevado y fijo contenido de carbono que no existen en estado sólido bajo condiciones normales, han demostrado ejercer poco efecto, si es que ejercen alguno, sobre el módulo y de hecho afectan adversamente a otras propiedades particularmente la tensil.

La cantidad de agente de control del módulo necesaria para efectuar un deseado cambio en el módulo producido a partir de un particular material de alimentación hidrocarburo dependerá tanto de dicho material como del agente de control que se emplee. Sin embargo, como se indica en el adjunto gráfico, se efectúa una disminución del módulo aun cuando los materiales de alimentación ilustrativos sean convertidos en presencia de una cantidad prácticamente insignificante de agente de control. Como más adelante se muestra, el grado de disminución del módulo aumenta al incrementarse la cantidad de agente, si bien la relación no es una función verdadera en línea recta, puesto que al aproximarse la cantidad de agente de control a cierto valor la disminución adicional del módulo tiende a aminorar. Según sean el material de alimentación hidrocarburo y el agente de control del módulo, el cambio de módulo tenderá por consiguiente a resultar algo menos pronunciado dentro del orden del 30 al 70% aproximadamente de disminución del módulo del negro de carbón producido por conversión del mismo hidrocarburo en ausencia de agente de control. La cantidad de agente de control necesaria para aproximarse a este punto evidente de nivelación del módulo,



278768

no puede definirse fácil y precisamente como limitación general en un sentido numérico, puesto que evidentemente variará cada vez que se cambien el material de alimentación y/o el agente de control. No obstante, la cantidad de agente de control necesaria en la mayoría de las situaciones para alcanzar este punto será inferior al 50% aproximadamente por peso del material de alimentación, y generalmente no superior al 15%, siendo el nivel usual del 3 al 7% aproximadamente. Es evidente por el gráfico ilustrativo que para cualquier material de alimentación seleccionado y agente modificador, puede establecerse fácilmente un nivel predeterminado de módulo y mantenerse con precisión.

A fin de obtener las ventajas de esta invención y para permitir prácticamente una fácil introducción de las mismas en el reactor del negro de carbón, el material carbonoso sólido que comprende el agente modificador del modulo de esta invención ha de estar en forma desmenuzada. Aunque cualquier grado de tamaño dividido de un modo suficientemente fino servirá para cumplir la función del agente modificador, desde un punto de vista práctico el tamaño debe ser suficientemente uniforme para permitir una fácil inyección en el reactor por los medios convencionalmente empleados en el arte y para permitir un suave flujo a través de los dispositivos de medición de flujo ordinarios. Para adaptarse a estos requisitos, se ha observado que un tamaño de partícula del 100% aproximadamente menos 200 mallas de la Serie de Cribas de los Estados Unidos, es especialmente adecuado. La manera particular en que se introduce el agente en el reactor puede variar. Por ejemplo, puede inyectarse separadamente de cualquiera de los reactivos o bien puede introducirse con una o más de las corrientes de los reactivos, en cuyos casos el reactivo sirve de vehículo del agente modificador.

En la práctica del método de la presente invención, el control del módulo se varía y mantiene con precisión sin afectar adversamente



5 a la flexibilidad u otras propiedades elásticas. Esto es particularmente sorprendente a la vista de los intentos anteriores de variar el módulo, todos los cuales fueron acompañados de flexiones más deficientes y/o inferiores propiedades elásticas, particularmente resistencia tensil. Por consiguiente, es un hecho completamente inesperado, a la vista de los anteriores intentos de modificación del módulo, el que la presente invención permita disminuir el módulo a un nivel predeterminado sin afectar adversamente la flexión u otras propiedades elásticas. En efecto, cuando se lleva a cabo una reducción de módulo de acuerdo con esta invención, aquélla va acompañada de una superior resistencia tensil y un mejor alargamiento. Además, la reducción de módulo va acompañada también de una reducción en la adsorción de aceite, lo cual se considera como medida de la estructura.

10 La eficacia del método de esta invención queda ilustrada mediante los siguientes ejemplos, en los que se emplean materiales de alimentación y agentes de control del módulo que presentan las siguientes composiciones y análisis.

20 (Ver página siguiente)

978733



Materiales de alimentación hidrocarburos

5

10

15

20

Análisis	Material de alimentación				
	I	II	III	IV	V
Gravedad, API a 60°F	16.5	8.6	1.4	5.0	6.7
Viscosidad, SU Seg/°F	39.5/100	34/100	71.1/210	43.7/210	52.4/210
Ceniza, % peso	0.000	0.000	0.029	0.019	0.008
Carbono Conradson, %	0.30	0.06	13.6	7.12	7.92
Azufre, %	0.00	0.00	1.05	1.09	1.00
Aromáticos, %	45.56	75.10	79.14	73.09	66.16
Asfaltenos, %	0.616	0.000	5.632	1.710	2.230
Carbono, %	88.85	92.37	90.49	90.05	89.68
Hidrógeno, %	9.89	7.66	8.19	8.60	9.11
Destilación:					
IBP °F. 760 mm	390	438	396	407	537
5%	468	465	610	572	675
10%	491	476	695	609	705
20%	507	484	729	658	742
30%	523	492	763	694	771
40%	541	498	792	723	801
50%	566	503	833	752	821
60%	582	509	868	788	844
70%	622	517	922	837	858
80%	666	536	985	894	906
90%	699	585		969	943

Agentes de control del módulo

25

30

Agente	Componente		
	Ceniza, %	Carbono, %	Hidrógeno, %
Carbón de Lignito	9.63	67.83	4.83
Carbón bituminoso A	7.03	78.39	5.05
Carbón bituminoso B	3.14	76.95	5.47
Carbón de antracita	13.55	78.71	3.23
Carbón vegetal	2.19	83.0	3.14
Coque de petróleo	0.1	88.3	1.6
Coque de carbón	12.89	83.16	0.52

278763

28



En cada ejemplo, se emplea gas natural como combustible y aire como gas portador de oxígeno y sustentador de la combustión, siendo tales las proporciones de alimentación de gas y aire en el reactor que se produzca una completa combustión del gas y se mantenga una temperatura de unos 2600°F en la cámara de reacción, como comúnmente se hace, para reaccionar el material de alimentación hidrocarburo. La reacción se interrumpe mediante temple y los gases portadores de negro de carbón se someten a tratamiento convencional para recuperar el negro de carbón.

En la presente memoria descriptiva deberán tenerse en cuenta las siguientes equivalencias: 1 pulgada = 2,54 cm.; 1 pulgada<sup>2</sup> = 6,45 cm<sup>2</sup>.; 1 libra = 453 g; - (°F - 32) x 5/9 = °C.

Ejemplos 1-5

Cada uno de los materiales de alimentación hidrocarburos I-V reaccionan como anteriormente se describe para producir negro de carbón. Se efectúan varias operaciones con cada material de alimentación. Una operación es un patrón realizado en ausencia de agente de control de módulo, mientras que las otras se llevan a cabo en presencia de carbón bituminoso B pulverulento en las cantidades indicadas en la Tabla I. El carbón es de 200-300 mallas según la Serie de Cribas Estadounidense y se suspende en el material de alimentación. Las operaciones que implican a cada material de alimentación son, por lo demás, idénticas. Los negros de carbón así producidos se constituyen de acuerdo con la siguiente formulación.

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
SBR-1500	100
Negro de carbón	50
Reblandecedor	5
Oxido de zinc	5
Azufre	2
Acido esteárico	1,5
Mercaptobenzotiazol	0,8
Difenilguanidina	0,25



se someten a ensayo. Todos los datos sobre resistencia tensil se refieren a curados  
 tos, usandose un módulo medio para construir el gráfico del dibujo

Tabla I

Con bitu- oso B (por peso)	Datos sobre resistencia tensil			Factor aceite
	Módulo medio al 300% (lpc)	Resist.tensil media en el - punto de ruptura (lpc)	Alargamiento me- dio en el punto de ruptura (%)	
0-	1560	2710	470	142
3	1120	3040	520	97
0	1880	2600	385	144
3	1510	2860	460	120
0	1820	2660	395	135
3	1660	2820	430	120
6	1490	2880	460	110
0	1750	2670	395	141
3	1590	2920	440	120
6	1360	2750	455	112
0	1750	2610	400	137
3	1440	2850	460	112

Las composiciones se curan a 293°F  
de un promedio de 25, 40, 60, 90 y 120 mi

5

Operación No.	Material de alimentación No.	Ce mi (%)
1a	I	!
1b	I	!
2a	II	!
2b	II	!
3a	III	!
3b	III	!
3c	III	!
4a	IV	!
4b	IV	!
4c	IV	!
5a	V	!
5b	V	!

10

15

20

-

Ejemplo 6 **278768**



Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo un 3% de carbón bituminoso B por un 6% de antracita en un caso y un 3% de carbón vegetal en un segundo caso. Los agentes de control del módulo son en forma desmenuzada, con un tamaño de partícula del orden de 200-300 mallas según la Serie de Cribas estadounidense. Los agentes de control se introducen en el reactor juntamente con el aire necesario para el proceso. Los resultados se muestran en la Tabla II, en la que los datos sobre resistencia tensil son promedios de curados de 25, 40, 60, 90 y 120 minutos.

Tabla II

Propiedad	Agente de control del módulo		
	Ninguno	6% Carbon antracita	3% carbon vegetal
Módulo medio al 300% (lpo)	1640	1132	684
Resist. tensil media en el punto de ruptura (lpo)	2612	2928	2342
Alargamiento medio en el punto de ruptura (%)	404	499	560

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo el carbón de antracita y el carbón vegetal por carbón bituminoso A en las cantidades indicadas en la Tabla III. El carbón se suspende en el material de alimentación hidrocarburo en un orden de tamaño de 200-300 mallas según la Serie de Cribas Estadounidense. Los negros de carbón producidos se constituyen de acuerdo con la siguiente formulación:

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
Láminas de humo	100
Oxido de zinc	3
Negro de carbón	45
Antioxidante	1
Acido esteárico	3
Alquitran de pino	3



<u>Ingredientes</u>	278768	<u>Partes</u>
Azufre		2,75
Acelerador		0,35

Las composiciones se curan a 275°F y se someten a ensayo. Los resultados aparecen en la Tabla III, en la que los datos sobre resistencia tensil son promedios de curados de 20, 48, 70, 100 y 140 minutos.

Tabla III

Propiedad	Agente de control del módulo		
	Ninguno	3% carbón bituminoso A	10% carbón bituminoso A
Módulo medio al 300% (lpc)	1886	1386	1104
Resist. tensil media en el punto de ruptura (lpc)	3960	4374	3934
Alargamiento medio en el punto de ruptura (%)	494	601	628

Ejemplo 8

Quando se repite el procedimiento del Ejemplo 7 sustituyendo el carbón bituminoso por coque de petróleo en un conjunto de operaciones y por coque de carbón en un segundo conjunto de operaciones, se observan similares reducciones de módulo en cada caso, acompañadas de similares propiedades perfeccionadas de resistencia tensil y alargamiento.

Ejemplo 9

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo el carbón bituminoso B por carbón bituminoso A en las cantidades que se muestran en la Tabla IV. Los resultados aparecen en dicha Tabla, en la que los datos sobre resistencia tensil son promedios de curados de 25, 40, 60, 90 y 120 minutos.

270758



Tabla IV

Propiedad	% por peso de carbón bituminoso A			
	0	2.5	5	10
Módulo medio al 300% (lpc)	1460	1086	822	692
Resist. tensil media en el punto de ruptura (lpc)	2750	3038	2852	2938
Alargamiento medio en el punto de ruptura (%)	481	561	636	652

Ejemplo 10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 usando un 4% y un 12% por peso del material de alimentación hidrocarburo. Los resultados aparecen en la Tabla V, en la que los datos sobre resistencia tensil son promedios de curados de 25, 40, 60, 90 y 120 minutos.

Tabla V

Propiedad	% por peso de carbón bituminoso B		
	0	4	12
Módulo medio al 300% (lpc)	1678	300	1244
Resist. tensil media en el punto de ruptura (lpc)	2762	2870	3054
Alargamiento medio en el punto de ruptura (%)	441	497	532

Ejemplo 11

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo el carbón bituminoso B por un 10% de carbón bituminoso A y un 2% de lignito. Los resultados aparecen en la Tabla VI, en la que los datos sobre resistencia tensil son promedios de curados de 25, 40, 60, 90 y 120 minutos.

Tabla VI

Propiedad	Agente de control del módulo		
	Ninguno	10% de carbón bituminoso A	2% de lignito
Módulo medio al 300% (lpc)	1714	814	1528
Resist. tensil media en el punto de ruptura (lpc)	2824	3158	2830
Alargamiento medio en el punto de ruptura (%)	428	627	457



278758

Los Ejemplos anteriores ilustran claramente la influencia que los agentes de control del módulo de esta invención ejercen sobre el módulo del negro de carbón producido a partir de materiales de alimentación que reaccionan en presencia de los mismos. Es evidente que el efecto producido por cantidades variables de un particular agente modificador del módulo sobre el modulo de negro de carbón producido a partir de un material de alimentación particular puede determinarse fácilmente. En consecuencia, es posible producir consistentemente un negro de carbón de módulo preseleccionado o predeterminado a partir de cualquier material de alimentación usando cualquier agente de control del módulo simplemente mediante el establecimiento y mantenimiento de la adecuada condición predeterminada. Se comprenderá naturalmente que los anteriores ejemplos son sólo ilustrativos y demuestran la eficacia de esta invención respecto a ciertos materiales de alimentación y agentes de control del módulo de composiciones particulares. Sin embargo, es exactamente aplicable a otros materiales de alimentación de negro de carbón y agentes carbonosos de control del módulo cuyas composiciones variarán de acuerdo con su origen y/o subsiguiente tratamiento.

REIVINDICACIONES

EN RESUMEN: La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Procedimiento de preparación de negro de carbón, que comprende la sujeción de una mezcla de un material carbonoso sólido y un fluido hidrocarburo a descomposición térmica, y la recuperación de negro de carbón de los resultantes productos de la reacción.

2. Procedimiento de preparación de negro de carbón mediante descomposición térmica de un material de alimentación hidrocarburo productor del mismo en una cámara de reacción, caracterizado por el método perfeccionado de obtención de un negro de carbón de módulo preseleccionado, que comprende la descomposición térmica de dicho material de alimentación hidrocarburo en presencia de una cantidad predeterminada de un agente carbonoso sólido de control del módulo en forma desmenuzada,



278738

y la recuperación de negro de carbón de los resultantes productos de la reacción:

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el agente carbonoso sólido de control del módulo se selecciona del grupo consistente en carbón, coque y carbón vegetal.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente carbonoso sólido de control del módulo es carbón:

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente carbonoso sólido de control del módulo es coque.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el agente carbonoso sólido de control del módulo es carbón vegetal.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el tamaño de partícula del agente carbonoso sólido de control del módulo es sustancialmente del 100% menos 200 mallas .

8. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material de alimentación hidrocarburo sirve de vehículo para introducir el aceite carbonoso sólido de control del módulo en la cámara de reacción.

9. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material de alimentación hidrocarburo y el agente carbonoso sólido de control del módulo se introducen separadamente en la cámara de reacción.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NEGRO DE CARBON".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas escritas a máquina y dibujos que se acompañan.

Madrid, 28 Junio 1962

ALFONSO UNGRIA

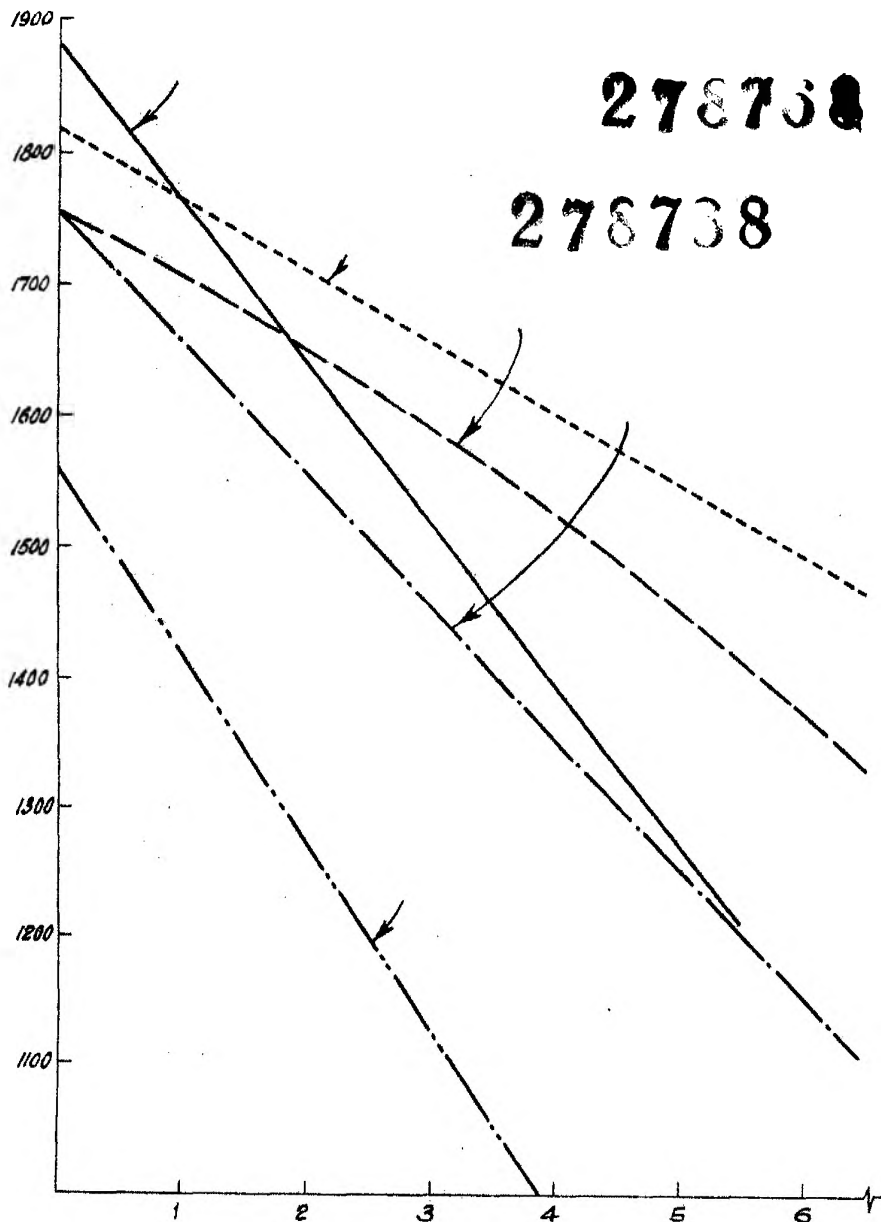
P.P. *[Handwritten signature]*



278768

278758

278738



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 28 DE Junio DE 1962

ALFONSO UNGRÍA  
P.P. *[Signature]*