



323683

P - 31.274

Argentina Patent 137.685

323683

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de CABOT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 125 High Street, Boston, Massachusetts, Estados Unidos de América, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR NEGRO DE HUMO A PARTIR DE
UNA MATERIA PRIMA DE HIDROCARBURO FLUIDO"

=====

La presente invención se relaciona con la producción de negro humo y más específicamente con modificaciones y mejoras del procedimiento básico para formar negro humo mediante la descomposición térmica o craqueo de materiales de hidrocarburo.

En la producción comercial de negros humo, el rendimiento de negro de una calidad determinada, que se obtiene a partir de una determinada materia prima, constituye una muy importante consideración económica. Normalmente, cuando con una determinada materia prima se realiza el ajuste de



las variables del procedimiento para producir un negro de
área superficial más extensa, se obtiene invariablemente
como resultado una correspondiente disminución del rendimien-
to del producto, siendo la magnitud de dicha disminución del
5 rendimiento del producto, siendo la magnitud de dicha dismi-
nución del rendimiento más o menos proporcional a la magni-
tud del aumento del área superficial. Por consiguiente,
cuando se produce negros de humo de alta área superficial,
disminuye muy substancial y desastrosamente el rendimiento.

10 En cambio, de acuerdo con la presente invención,
se ha comprobado que al introducir continuamente ciertos
aditivos en la zona de reacción en la cual se va formando el
negro humo, se puede mejorar considerablemente la relación
entre el rendimiento y el área superficial del producto ne-
15 gro humo que se obtiene a partir de una determinada materia
prima.

Por consiguiente, una principal finalidad de la
presente invención es proveer un procedimiento mejorado para
producir negro humo.

20 Otra finalidad de la presente invención es proveer
un método para obtener mayores rendimientos de negro humo,
particularmente de negros humo de muy elevada área superfi-
cial, tendiendo estos negros a ser muy valiosos debido a su
elevada potencia colorante y de refuerzo, y su alta adsorti-
25 vidad.

Otra finalidad de la presente invención es proveer
un método para ajustar y/o controlar las características de
comportamiento de negro humo en diversas aplicaciones tales
como módulo en la goma.

30 Otras finalidades resultarán en parte evidentes y

323683



1 MAR 1955

en parte surgirán a través de lo que sigue.

De acuerdo con la presente invención, se comprobó que la relación rendimiento-área superficial para los productos negros humo obtenidos a partir de un determinado combustible, pueden mejorarse considerablemente introduciendo
5 continuamente en la zona de reacción, en la cual se va formando el negro humo, un elemento elegido del grupo que consiste en magnesio, estroncio, calcio y bario.

La cantidad exacta de estos elementos que se deben
10 utilizar para obtener un determinado efecto de acuerdo con los principios de la presente invención dependerá naturalmente de cuál o cuales se utilicen, por ejemplo resultan en general eficaces el calcio y el estroncio a concentraciones menores que el magnesio y el bario, de la materia prima utilizada, y de las etapas exactas del procedimiento que se
15 utiliza. Aunque se puede a menudo descubrir efecto medibles a bajas concentraciones, se logran efectos significativos en aplicaciones prácticas al introducir en la zona de reacción formadora del negro humo, por lo menos aproximadamente 500 partes por peso de dicho elemento por cada millón de partes por peso de negro humo que se forma. Se podrá alcanzar por lo general efectos óptimos sobre la relación rendimiento-área superficial, cuando se introduce dichos elementos en cantidades comprendidas entre aproximadamente
20 1500 y 20.000 partes por peso por cada millón de partes por peso de negro humo producido. Sin embargo, en algunos casos no se logrará los efectos máximos hasta que se introducen concentraciones todavía más altas de dichos elementos y en cualquier caso se podrá todavía obtener resultados en
25 general ventajosos cuando se utiliza dichos elementos en can-
30



5 tidades mayores que 20.000 partes por millón de partes por
 peso del negro humo formado. Por consiguiente, el régimen
 máximo al cual se pueden utilizar estos elementos con ven-
 taja en la reacción de formación de negro humo, dependerá
10 comunmente de la cantidad de material extraño que se puede
 tolerar en el producto negro humo terminado. Esto depen-
 de naturalmente a su vez del uso a que se destina dicho pro-
 ducto. Desde este punto de vista, el régimen de introdu-
 ción de dichos elementos puede alcanzar algunas veces hasta
15 aproximadamente 40.000 partes por millón de partes (lo cual
 representa aproximadamente 4 %) por peso del negro humo, si
 así fuera conveniente, mientras que para ciertas aplicacio-
 nes especializadas se puede llegar a una cantidad tal eleva-
 da como 100.000 partes por millón, o aún más.

15 En cualquier caso, las cantidades de dichos ele-
 mentos introducidos en la manera especificada más arriba,
 pueden consistir por entero de un solo elemento o de dos o
 más de cualquier combinación de estos elementos. De manera
 similar, estos elementos resultan eficaces cuando se los
20 agrega a la reacción formadora de carbón en cualquier forma
 que sea, ya sea en forma elemental o en combinación quími-
 ca; ya sea en estado sólido, líquido o de vapor; y ya sea
 disueltos o suspendidos en un portador tal como agua, me-
 dio acuoso, medio orgánico, incluyendo las materias primas
25 de hidrocarburo a partir de los cuales se produce el negro
 humo, o suspendidos en vapores o gases tales como el aire
 de combustión o los gases combustibles que se queman a menu-
 do en contacto con el hidrocarburo de producción para sumi-
 nistrar el calor necesario para la descomposición térmica de
30 dicho hidrocarburo a fin de formar el negro humo. En tér-
 minos generales, se puede manipular más fácil y conveniente-
 mente estos elementos bajo la forma de sus compuestos quí-

323683



micos, debido a que los compuestos están fácilmente disponibles y simplifican el problema de suministrar los elementos mismos en concentración uniforme. Por ejemplo, compuestos apropiados que contienen dichos elementos pueden ser ya sea
5 inorgánicos tales como sus cloruros, nitratos, sulfatos, etc, o organo-metálicos, tales como sus sales con ácidos orgánicos, incluyendo los ácidos grasos, etc.

Por lo general resulta más ventajoso introducir estos elementos en la zona de reacción en forma diluida o
10 extendida, puesto que el mantenimiento de un régimen uniforme de adición de nivel de concentración se ve así considerablemente facilitado. Es así que resulta a menudo deseable introducirlos bajo la forma de una solución acuosa diluida de sus compuestos solubles en agua, o en una solución orgánica diluida análoga o emulsión acuosa. Tampoco es necesario,
15 para obtener estas soluciones, comenzar con un compuesto puro o químicamente refinado, o elemento.

Se da a continuación una cantidad de ejemplos ilustrativos pero no limitativos.

20

EJEMPLO I

Se opera un horno productor de negro humo a un régimen de aproximadamente 227 lt/hr de un concentrado aromático extractado de un material de realimentación proveniente de una operación de craqueo de refinería de petróleo.
25 Las propiedades de este material de alimentación se indican en la siguiente tabla.

323683



Propiedades del material de alimentación

	Peso específico 15,5/15,5 °C	1,0591
	Viscosidad a 54,4 °C, SSu	412
	Viscosidad a 98,9 °C, SSU	64
5	Contenido de asfaltenos, %	0,82
	contenido de cenizas, %	0,007
	Relación H/C	1,16
	Punto de ebullición inicial (ASTM), °C	198

10 Se precalienta este material de alimentación aproximadamente a 249 °C y se usa como líquido productor de negro humo introduciéndolo axialmente en la zona cilíndrica de reacción del horno a través de un pico rociador de atomización con aire que está situado en el centro del extremo corriente arriba de dicho horno. Se descompone térmicamente este líquido de producción atomizado mediante ayuda de una

15 reacción turbulenta de combustión que se mantiene mediante seis chorros de gas natural introducidos a través de seis orificios separados equidistantemente espaciados concéntricamente alrededor del pico de atomización y una corriente de

20 aire que penetra en el espacio anular que rodea a los chorros de gas a través de un caracol en espiral en el mismo extremo del horno.

25 Operando de esta manera en dicho horno, que comprende una corta sección cilíndrica de un diámetro de aproximadamente 45,7 cm y una longitud de aproximadamente 22,86 cm, seguida por una segunda corta sección cilíndrica restringida de un diámetro de aproximadamente 22,86 cm y una longitud de 22,86 cm, y utilizando un total de aproximadamente 84,96 m³/hr de gas natural y aproximadamente 1648 m³/hr de

323683

1 MAR 1964

aire, se produce negro humo, que tiene un área superficial de aproximadamente $96 \text{ m}^2/\text{g}$ según se mide mediante una técnica de adsorción de iodo, a razón de aproximadamente $90,7 \text{ kg/hr.}$

5 La técnica de adsorción de iodo utilizada, comprende mezclar una muestra pesada de negro humo con una solución normalizada de iodo. Se retira entonces el negro humo por centrifugación y se titula la solución de iodo restante por comparación con una solución normalizada de tiosulfato. De esta manera se determina la cantidad de iodo que fué adsorbida por la superficie del negro humo, estando esta cantidad directamente relacionada con el área superficial de dicho negro humo.

10

EJEMPLO II

15 El material de alimentación y las condiciones generales operativas de este ejemplo, son los mismos que en el Ejemplo I, con la excepción de que la cantidad de aire utilizado en este ejemplo se reduce a $1.362 \text{ m}^3/\text{hr.}$ También en este ejemplo se introduce en el líquido de producción, inmediatamente delante del pico de atomización, 80 ml/min de una solución acuosa de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ que contiene 289 g de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ por litro. El producto negro humo tiene un área superficial al "iodo" de aproximadamente $106 \text{ m}^2/\text{g}$ y se lo produce a razón de aproximadamente 106 kg/h , o sea un

20

25 aumento de aproximadamente 17% del régimen de producción y de rendimiento, aunque el área superficial aumenta levemente.



Un simple cálculo en base a los datos indicados más arriba muestra que la solución de $Ba(ClO_4)_2$ agregada en la precedente operación, provee bario a la zona de reacción del horno a razón de aproximadamente 5344 partes por cada millón de partes por peso de negro humo formado.

5

Se obtiene substancialmente los mismos resultados en el ejemplo precedente cuando se introduce la solución $Ba(ClO_4)_2$ en el horno, ya sea en las corrientes de aire o de gas natural.

10

Se obtiene también substancialmente los mismos resultados cuando se inyecta la solución misma de $Ba(ClO_4)_2$ directamente en la zona de reacción del horno.

15

Corresponde observar que cuando se utiliza un aditivo de acuerdo con los principios de la presente invención, se reduce substancialmente la cantidad de aire que es necesario para producir negro humo que tenga una determinada área superficial. Por consiguiente, se puede aumentar significativamente la cantidad de hidrocarburo tratado en un determinado horno productor de negro humo al producir un negro humo de determinada área superficial. Esto significa un aumento incremental adicional en el régimen de producción, por encima del debido al mayor rendimiento.

20

EJEMPLO III

25

Se opera nuevamente el mismo horno productor de negro humo utilizado en el Ejemplo 1, con el mismo material de alimentación y bajo el mismo conjunto general de condiciones, con la excepción de que se alimenta al horno (a)

323683



5 un total de 1407 m³/hr de aire (b) 80 ml/min de una solución acuosa de Ba(ClO₄)₂ que contiene 242 g de Ba (ClO₄)₂ por litro. El producto negro humo tiene un área superficial al "iodo" de aproximadamente 164 m²/g y se le produce a razón de aproximadamente 100 kg/hr, lo cual representa un aumento de aproximadamente 71,9 % del área superficial, juntamente con un aumento de aproximadamente 10 % en el régimen de producción y en el rendimiento cuando se compara con el Ejemplo I.

10

EJEMPLO IV

15 Se utiliza el mismo horno de producción de negro humo que el del Ejemplo I, operándolo nuevamente con el mismo material de alimentación y bajo el mismo conjunto general de condiciones, con la excepción de que (a) se alimenta al horno 1390 m³/hr de aire precalentado a 371 °C y (b) se introduce en el líquido de producción, inmediatamente delante del pico atomizador, aproximadamente 117 ml/min de una solución acuosa de CaCl₂ que contiene aproximadamente 230 g de CaCl₂ por litro. El producto negro humo tiene un área superficial al "iodo" de aproximadamente 374 m²/g y se le produce a razón de aproximadamente 77,2 kg/hr, lo que representa un aumento de aproximadamente 290% del área superficial, con una caída de solo aproximadamente 15 % en el régimen de producción y del rendimiento en comparación con el Ejemplo I.

25

Se comprueba también que este negro humo es capaz de decolorar melazas.



Corresponde hacer notar que cuando se utiliza aditivos de acuerdo con la presente invención, se obtiene también a veces propiedades distintas de la relación rendimiento-área superficial del producto negro humo. En particular, el negro humo de la presente invención, al mezclarlo con goma, proporciona una material curado que se caracteriza por valores de módulo considerablemente reducidos en comparación con composiciones idénticas que contienen un negro testigo de área superficial equivalente pero producido sin aditivo.

Se da a continuación ejemplos ilustrativos pero no limitativos.

EJEMPLO V

Se opera nuevamente el mismo horno productor de negro humo, utilizado en el Ejemplo II, con el mismo material de alimentación y bajo el mismo conjunto general de condiciones, con la excepción de que se utiliza 80ml/min de una solución acuosa de $MgCl_2$ que contiene aproximadamente 389 g de $MgCl_2$ por litro en vez de la solución de $Ba(ClO_4)_2$. El producto negro humo tiene un área superficial al "iodo" de aproximadamente $115 m^2/g$ y se le produce a razón de aproximadamente 93,0 kg/hr. Este negro humo, al mezclarlo con goma, proporciona un valor de módulo de 300 % que es aproximadamente 27% menor que un testigo producido sin el uso de aditivo alguno.

25



323683

EJEMPLO VI

5 Se opera nuevamente el mismo horno productor de negro humo, utilizado en el Ejemplo II, con el mismo material de alimentación y bajo el mismo conjunto general de condiciones, con la excepción de que se utiliza 131 ml/min de una solución acuosa de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que contiene aproximadamente 83,1 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por litro, en vez de la solución de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Se produce el producto negro humo a razón de aproximadamente 95,2 kg/hr, teniendo un área superficial de aproximadamente 140 m^2/g , lo cual representa un aumento de aproximadamente 31% del área superficial con respecto al testigo. Este negro humo, al mezclarlo con goma, proporciona un valor de módulo de 300 % que es aproximadamente 14% menor que un testigo de área superficial equivalente producida sin el uso de aditivo.

10

15

Es evidente que es posible introducir numerosos cambios en la precedente descripción y los correspondientes ejemplos, sin apartarse por ello del verdadero alcance de la invención. Por consiguiente, se comprenderá que dicha descripción y ejemplos deben considerarse solamente como ilustrativos y de ninguna manera limitativos del verdadero alcance de la invención.

20



N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no
practicada ni divulgada en España que se presentan para que
sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por
DIEZ años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para producir negro de humo
a partir de una materia prima de hidrocarburo fluido, ca-
racterizado porque comprende introducir en la zona formadora
de negro humo una substancia elegida del grupo que consiste
10 en bario, calcio, magnesio, estroncio y mezclas de los mis-
mos, a razón de por lo menos 500 partes por peso de dicha
substancia por cada millón de partes por peso del negro hu-
mo producido.

10

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque dicha substancia es bario.

15

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque dicha substancia es magnesio.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque dicha substancia es estroncio.

20

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque dicha substancia es calcio.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, para producir negro humo a partir de un hidrocarburo
fluido sometiénolo a temperaturas de disociación, carac-

323683



5 terizado porque comprende introducir continuamente en la zona en la cual se somete dicho hidrocarburo a temperaturas de disociación, entre aproximadamente 1000 y 40.000 partes por peso de una sustancia elegida del grupo que consiste en bario, calcio, estroncio, magnesio y mezclas de los mismos, por cada millón de partes de negro humo producido.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicha sustancia es bario.

10 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicha sustancia es magnesio.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicha sustancia es estroncio.

15 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicha sustancia es calcio.

20 11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se calienta dicho hidrocarburo a temperaturas de disociación mediante una reacción de combustión llevada a cabo en contacto directo con dicho hidrocarburo dentro de una zona cerrada de reacción.

25 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se calienta dicho hidrocarburo hasta temperaturas de disociación mediante radiación de superficies refractarias calientes que lo rodean.

13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se suministra dicha sustancia en forma químicamente combinada.

30 14.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se suministra dicha sustancia

323683



en forma elemental.

15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque se suministra dicha substancia bajo la forma de una materia prima que la contiene.

5

16.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque incluye dicha substancia en la materia prima del hidrocarburo utilizada.

17.- Un procedimiento para producir negro de humo a partir de una materia prima de hidrocarburo fluido.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

1 MAR 1966

P. A.

Alfredo de Izaburu
(Por Poder)