

26 SEP 67



P-35.638

RID Nº 932 U.S. Application
Serial Nº 560705

Memoria descriptiva **342322**

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 125 High Street, Boston, Massachusetts,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NEGRO DE HUMO POR COM-
BUSTION PARCIAL Y DESCOMPOSICION TERMICA DE UN HIDROCAR-
BURO FLUIDO" (Clase Internacional C10b).

5.9.1967

- 1 -

9 SEP.



La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento y aparato, útiles en la producción de productos pirógenos, pero especialmente ventajosos para producir negro de humo. Más en particular, la presente invención se refiere a un aparato para efectuar un procedimiento nuevo y sustancialmente adiabático para preparar negros de humo. Este aparato es extraordinariamente versátil respecto a la gama de negros de humo que se pueden preparar con él. Por ejemplo, con el aparato y procedimiento de la invención se pueden conseguir negros que tienen características normalmente atribuibles a los negros de canal, negros que tienen características normalmente atribuibles a los negros de horno, y negros que son completamente nuevos y poseen una combinación excepcional de buenas propiedades de color y una estructura controlada, incluso muy grande.

Las propiedades de color de un negro de humo se describen generalmente en términos de la "escala". La "escala" de un negro de humo es una medida del tono de masa o intensidad del color de azabache o negrura, y está íntimamente relacionada con su tamaño de partícula. En general, cuanto menor sea el tamaño de partícula de un negro de humo, menor es su escala, y más intensa es su negrura. Según las normas reconocidas en la industria, los "negros con mucho color" son aquellos de escala igual o menor que 70, mientras que las escalas de los "negros de color intermedio" están comprendidas aproximadamente entre 71 y 80, y los "negros de color normal" tienen escalas de aproximadamente 80 a 90.

El término "estructura" se refiere a una pro-



propiedad primordial del negro de humo que no es influida
consistentemente por ninguna propiedad ni combinación
de propiedades. En general, se usa el término en la téc-
nica para designar la magnitud de la agregación tipo ca-
5 dena de las partículas primarias de un negro, y la mejor
forma de evaluar dicha agregación es por examen al mi-
croscopio electrónico. Dado que todos los negros de hor-
no manifiestan algún grado de tal agregación de parti-
culas primarias, un negro concreto es clasificado como ne-
10 gro de poca, normal o mucha estructura según el grado
relativo de agregación manifestado de esta forma.

Actualmente se produce el negro de humo por
tres técnicas principales de tratamiento, es decir, el
procedimiento de canal, el procedimiento de horno y el
15 procedimiento térmico. Además, hay algunos procedimien-
tos menos importantes, tal como procedimientos para produ-
cir negros de lámpara y negros de acetileno. Sin embargo,
para los fines de esta solicitud, se restringirá la ex-
posición a la manufactura de negro de canal, manufactura
20 de negro de horno y manufactura de negro térmico. Cada
uno de estos negros tienen propiedades sin igual, que
los distinguen de los negros producidos por otros méto-
dos.

Una instalación típica de negro de canal se
25 identifica fácilmente por el conjunto de varios cientos
de edificaciones de chapa metálica, llamadas cámaras de
calor, cada una de ellas de unos 35 a 46 m de longitud,
3 a 4,3 m de anchura y aproximadamente 3 m de altura. En
cada una de tales cámaras se alojan de 2.000 a 4.000 lla-
30 mas de gas natural, y el número apropiado de canales de

5.9.1967

- 3 -

342322



5 hierro contra los que chocan las llamas y depositan carbono. Se aplica aire por unas aberturas de la base de cada edificación, y los gases son extraídos por purgadores situados en el techo. Las puntas de llama queman generalmente de 56 a 84 litros de gas por hora, y están separadas a intervalos de 8 a 13 cm, a lo largo de una tubería de suministro de gas. Por el procedimiento de canal se producen generalmente los negros a temperaturas comprendidas entre 1649 y 1927°C, y tales negros tienen usualmente una densidad aparente aproximadamente igual a 10 81 kg/m³. Por agitación, esta densidad puede aumentar hasta alrededor de 130 a 227 kg/m³. Estos negros tienen gran capacidad de refuerzo del caucho, y una intensidad de color extremadamente buena. El color más intenso se 15 obtiene con los negros que tienen un diámetro de aproximadamente 90 angstroms, y la intensidad de color disminuye gradualmente a medida que aumenta el diámetro de partícula. Sin embargo, el rendimiento del procedimiento de canal es pequeño recuperándose sólo aproximadamente de 5 a 20 10% del carbono disponible, en la manufactura de los grados de menor calidad para caucho. Este rendimiento puede disminuir hasta menos del 1% en la manufactura de los tamaños de partícula más finos, que tienen las mayores propiedades de calor. Por tanto, el procedimiento de canal 25 requiere abundante suministro de gas natural barato, para que el funcionamiento sea económico. A medida que la economía del gas natural como materia prima para la producción de negro de humo se hace menos favorable, se hace más deseable intentar reproducir o perfeccionar las propiedades del negro de canal, por otros procedimientos. 30



El procedimiento de horno se puede hacer funcionar usando como materia prima primaria un aceite o un gas, y, desde luego, hay algunas diferencias en el método de operación. Sin embargo, la invención se orienta al procedimiento de horno basado en aceite, procedimiento al que se confía corrientemente la producción de al menos el 75% de todos los negros de humo del comercio.

En tales procedimientos de horno, un combustible auxiliar, que puede ser un gas hidrocarbonado tal como gas natural o gas de refinería, o un hidrocarburo líquido vaporizable tal como nafta o un aceite ligero, es quemado de forma total con aire auxiliar, formando una zona de gases de combustión en la que se vaporiza o atomiza un aceite, que puede haber sido precalentado a de 205 a 260°C. Así, los negros de horno, de aceite, usuales, son producidos a temperaturas comprendidas generalmente entre 1371 y 1649°C, y los gases de combustión caliente y el negro de humo suspendido, producido en ellos, son enfriados rápidamente por pulverizaciones de agua. El negro es separado de la corriente gaseosa por ciclones colectores u otro aparato similar de separación entre sólidos y gases.

Basado en la cantidad de aceite introducido en el horno, se recupera como negro de humo aproximadamente de 35 a 75% del carbono disponible, obteniéndose los mejores rendimientos en la producción de los grados reforzantes de menor tamaño de partícula, es decir, los grados que tienen la menor escala. La escala de los negros de horno es uniformemente mayor en los negros producidos por el procedimiento de horno que en los producidos por el



procedimiento de canal, antes descrito. Además, la mayor estructura, según se determina por la capacidad para reforzar al caucho, es mucho mayor en los negros producidos en el procedimiento de horno que en los del procedimiento de canal.

El procedimiento térmico solo necesita ser expuesto aquí brevemente, debido a que sus productos son utilizados normalmente en aplicaciones muy diferentes de las de los productos de los procedimientos de canal o de horno. Ello es debido a que los negros térmicos tienen un tamaño de partícula mucho mayor que el de los negros de canal o de horno, menos capacidad de refuerzo del caucho que los negros de canal o de horno, y unas propiedades de color relativamente malas. Lo que hace que los negros térmicos sean algo útiles es el hecho de que su poca área superficial y la forma esférica de sus partículas los adapta a una fácil incorporación en elastómeros y a su uso como cargas. Otros tipos de negro de humo no pueden ser incorporados en plásticos para obtener siquiera aproximadamente las grandes cargas que se pueden obtener usando negros térmicos.

Los procedimientos térmicos se efectúan en ausencia de oxígeno y llamas. Esto se efectúa calentando al rojo las paredes interiores de un horno, por combustión de gas natural dentro de él, interrumpiendo luego la combustión del gas natural, e introduciendo un hidrocarburo en el horno caliente, el cual hidrocarburo es craqueado por contacto con las paredes calientes del horno, formando negros térmicos. Los rendimientos son grandes, en vista de la cantidad de carbono perdido como efluente



hidrocarbonado en el material gaseoso, y perdido por adherencia a las paredes del horno. Normalmente, los rendimientos son de aproximadamente 40 a 50%.

5 Por lo que antecede se ve que cada procedimiento de negro de humo produce un negro que tiene propiedades físicas que se pueden distinguir concretamente, y también que cada procedimiento tienen limitaciones económicas que se pueden distinguir.

10 Hace tiempo que los productores de negro de humo vienen deseando igualar o aproximarse a las propiedades de color conseguidas con los negros de canal, mediante un procedimiento que tenga las ventajas económicas, respecto a rendimiento y costes de operación, que se consiguen con los procedimientos de negro de horno y térmico. Además, ha sido especialmente deseable que tal negro, que tiene buenas propiedades de color, tenga también propiedades de refuerzo que le hagan útil no solo en aplicaciones anteriormente adecuadas para los negros de canal, sino también en aplicaciones que requieren mayor grado
15 de interacción química, o de estructura, que en el momento actual han de ser satisfechas por uso de negros de
20 horno de inferiores características de color.

Por tanto, un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir
25 grandes cantidades de negros de humo versátiles, que tienen buenas características de color y buenas características de refuerzo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento por el que se consiguen rendimientos ventajosos en la producción de negros de excelentes caracte-
30

5.9.1967

- 7 -

342322



rísticas de color.

Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos negros de humo de buen color, y que tienen excelentes propiedades de refierzo.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un aparato con el que se pueden efectuar los nuevos procedimientos, y con el que se pueden preparar con excelentes rendimientos los nuevos productos de la invención.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar una buena separación espacial entre las funciones de combustión y craqueo de un reactor para negro de humo, dentro de un aparato relativamente pequeño.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento por el que se puede producir negro de humo con excelente conservación del calor.

Otro objeto de la invención es proporcionar aparato y procedimiento para preparar sólidos pirógenos, en general.

20 Otros objetos de la invención serán en parte evidentes por la descripción siguiente, y en parte serán indicados específicamente en lo que sigue.

Los solicitantes han conseguido sustancialmente estos objetos utilizando un aparato en el que un material de alimentación hidrocarbonado es inyectado en una zona turbulenta muy caliente de productos de combustión a gran velocidad, y la masa resultante pasa a una zona de enfriamiento rápido. Deseablemente, los productos de combustión están a aproximadamente de 2204 a 2871°C, y preferiblemente entre 2621 y 2760°C, en un punto justamente antes de que se añada combustible de preparación. Esta tempe-

25
30



ratura se alcanza convenientemente usando una cantidad relativamente pequeña de gas inerte en la zona de combustión. Así, si se usa aire, preferiblemente es enriquecido con un oxidante relativamente puro, tal como oxígeno. Por tanto, el oxidante empleado en la invención debe contener al menos 30% en moles de O_2 , preferiblemente una cantidad que no sea sustancialmente menor que 50% en moles de O_2 , e idealmente debería estar compuesto predominantemente por O_2 , por ejemplo de 80 a 100% de O_2 .

En la memoria descriptiva y dibujos adjuntos se presenta y describe una realización ilustrativa de la invención; se indican algunas modificaciones de ella, pero se ha de entender que no se pretende que estas modificaciones sean exhaustivas, ni limitadoras de la invención, sino que, por el contrario, se presentan con fines de ilustración, para que las personas versadas en la técnica puedan comprender completamente la invención y la forma de aplicarla en aplicaciones prácticas. Los diversos objetos, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán de forma más completa por consideración de la memoria descriptiva junto con los dibujos adjuntos. Por ejemplo, aunque la sonda axial descrita más adelante se adapta a la atomización de dos fluidos, también se pueden usar eficazmente las sondas del tipo de atomización a presión conocidas en la técnica.

La fig. 1 es una sección de un quemador de la presente invención.

La fig. 2 es una vista más detallada, en sección, de una sonda de aceite, útil con el quemador que se

5.9.1967

- 9 - 342322



muestra en la fig. 1.

En la fig. 3 se muestra el quemador de la invención, en combinación con un horno refractario.

Haciendo referencia a la fig. 1, se ve que el
5 aparato aquí descrito es un quemador 10 que tiene dos lumbreras 12 y 14 de entrada tangenciales. Estas lumbreras 12 y 14 conducen a dos trayectorias de flujo troncocónicas amulares concéntricas, 16 y 18 respectivamente. Las trayectorias de flujo 16 y 18 descargan, en corrientes
10 del mismo sentido, en una sección 19 de mezclado con estrngulación, del quemador 10. Las paredes 24 y 22 del quemador 10 divergen formando un ángulo de aproximadamente 7,5° respecto al eje del quemador.

En la cámara de combustión 29 está montada axial
15 mente una sonda 30 de alimentación, que entra a través de la placa de sostén del quemador 10.

Como se vé más claramente, aunque aún esquemáticamente, en la fig. 2, una sonda 30 concreta comprende tres trayectorias de flujo independientes, 34, 36 y 38.
20 La trayectoria de flujo 38 (normalmente la trayectoria para un aceite de preparación de negro de humo) está formada por el conductor interior 40. La trayectoria de flujo 34, normalmente la trayectoria para algún fluido de atomización del aceite, está formada en el anillo entre
25 el conducto interior 40 y el conducto exterior 42. La trayectoria de flujo 36, completamente dentro del conducto 42 constituye el medio para hacer circular por el conducto 42 un refrigerante, en la cantidad necesaria para evitar su deterioro térmico.

30 En una realización típica del aparato que se



muestra en las figs. 1 y 2, un aparato capaz de manipular 38 litros/hora, o más, de aceite de preparación de negro de humo, con buena eficacia de producción, tiene las siguientes dimensiones típicas:

		<u>mm</u>
5	Anchura de la trayectoria de flujo 38	1,02
	Anchura de la trayectoria de flujo 34	0,25
	Diámetro exterior del conducto 42	9,55
	Distancia de la sonda 30 a la salida del quemador 10	12,7 a 25,4
10	Longitud global de la pared 24	76,5
	Longitud global de la pared 22	57,3
	Anchura de las trayectorias de flujo 16 y 18	3,18 y 1,59

15 El horno tiene 15,3 cm de diámetro, con sección transversal redonda, y 2,4 m de longitud. La pulverización para enfriamiento rápido fué situada a 152 cm del extremo del quemador del horno.

20 Haciendo referencia a la fig. 3, el quemador 10 está montado de forma que haya comunicación adyacente con el horno 39, que tiene un revestimiento 37 refractario, mediante un miembro 40 de transición, enfriado con agua.

25 En una operación para la manufactura de negro de humo, se introducen un oxidante y combustible en las tuberías de suministro, 12 y 14. La elección de cuál reaccionante entra en cuál tubería no tiene normalmente importancia, pero a velocidades de producción relativamente pequeñas la elección dependen primordialmente, por lo general, de las propiedades relativas de volumen y/o
30 absorción de calor de las respectivas corrientes de com-



bustible u oxidante.

5 A tales pequeñas velocidades de producción, generalmente se elegirá la corriente de oxidante, por ejemplo oxígeno, para la trayectoria 18 interior, para conseguir la mayor transmisión de calor de combustión a través de la pared 24.

10 El oxidante y el combustible, debido a sus trayectorias de entrada tangencial en corrientes del mismo sentido por 16 y 18, siguen, ambos, una trayectoria helicoidal hasta que salen y se mezclan en la sección más estrecha de la cámara 29 de combustión. En esta sección estrecha, o estrangulamiento 19, de la zona 29 de combustión, se alcanza una velocidad extremadamente grande del gas, preferiblemente del orden de 460 a 15 930 m/seg, o más. La velocidad que pueden alcanzar los productos de combustión, más allá de la lumbrera de salida de aceite de la sonda 30, también es grande, al menos de 153 a 520 m/seg. Tales velocidades se alcanzan debido al esquema de flujo de recirculación dentro 20 de la cámara 29 de combustión. Estas velocidades corresponden a un intervalo de índices Mach de 0,2 a 0,5, dentro del intervalo preferido de temperaturas de 2204 a 2760°C. Se cree que estas velocidades, combinadas con la alta temperatura de aproximadamente 2204 a 2871°C, 25 en que se descarga preferiblemente el aceite, son en gran parte responsables de las ventajosas propiedades de los negros formados por la invención. Además, se obtiene un excelente mezclado de combustible y oxidante, bajo las condiciones tales que crean una masa turbulenta de gases de combustión calientes. El material de alimentación 30



aceitoso introducido por el conducto interior 32 es atomizado por un gas, tal como oxígeno, llevado por el conducto 34. Se hace circular agua por el conducto 36, proporcionando una carisa de enfriamiento para proteger a la sonda contra la erosión por altas temperaturas.

5

En el quemador descrito se ha preparado un negro de humo excelente, a caudales de aceite de hasta 57 litros/hora. Se cree que las ventajas concretas conseguidas por procedimientos efectuados en el presente aparato se pueden asignar en gran parte a sus excelentes características de conservación del calor. Esta característica se consigue comunicando gran velocidad tangencial a los gases que entran en la cámara quemadora por las trayectorias de flujo 16 y 18 y sección 19 de estrangulamiento. A velocidades relativamente mayores, una porción de estos gases tiende a formar una capa de gas contra las paredes que bordean a la cámara 29 de combustión y por tanto tiende a aislar estas paredes contra el calor generado por cualquier reacción de combustión que se esté efectuando en la cámara 29. La gran capacidad de producción permite hacer funcionar el procedimiento con concentraciones de carbono relativamente grandes. Por ejemplo, el tanto por ciento de átomos de carbono, basado en todos los átomos introducidos en el quemador, puede exceder del 15%. Se ha hallado que tales altas concentraciones tienen especial importancia para conseguir los objetos de la invención.

10

15

20

25

A velocidades relativamente menores no se consigue el efecto de aislamiento por gas, en las paredes que bordean a la cámara 29 de combustión; sin embargo,

30

6.9.1967

- 13 - 342322



los gases que fluyen por la trayectoria de flujo 18, y a veces por la trayectoria de flujo 16, también son entonces precalentados parcialmente, conservando las características térmicas adiabáticas del quemador 10.

5 Los siguientes ejemplos de trabajo específicos son ilustrativos del procedimiento de la presente invención, y de su versatilidad respecto a los productos producidos por ella. El término "% de combustión", mencionado en los ejemplos de trabajo siguientes, es, como se-
10 rá entendido por las personas versadas en la materia, una medida del oxígeno disponible durante una experiencia dada, basado en la cantidad de oxígeno necesaria para satisfacer la oxidación total de los hidrocarburos presentes, a dióxido de carbono y agua.

15

EJEMPLO I

En el aparato antes descrito se introdujeron 14,3 m³/hora de oxígeno, 13,7 m³/hora de nitrógeno y 7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fueron introducidos por la trayectoria de flujo más próxima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara de combustión 24,5 litros/hora de un material de alimentación de aceite hidrocarbonado, vendido con la marca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos de combustión formados por reacción del oxígeno con el gas combustible. El caudal del agua de enfriamiento rápido fué 34 litros/hora. Las características del negro de humo producto obtenido se describen más adelante. El negro es identificado como Negro n° 1. El % de combustión fué 32,2.

25
30

EJEMPLO 2

342322



En el aparato antes descrito se introdujeron
14,3 m³/hora de oxígeno, 13,7 m³/hora de nitrógeno y
7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fue-
ron introducidos por la trayectoria de flujo más pró-
xima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la
cámara de combustión 24,5 litros/hora de un material de
alimentación de aceite hidrocarbonado vendido con la
marca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los pro-
ductos de combustión formados por reacción del oxígeno
con el gas combustible. El caudal del agua de enfria-
miento rápido fué 34 litros/hora. Las características
del negro de humo producto obtenido se describen más ade-
lante. El negro es identificado como Negro n: 2. El %
de combustión fué 21,8.

15

EJEMPLO 3

En el aparato antes descrito se introdujeron
14,6 m³/hora de oxígeno, 15,4 m³/hora de nitrógeno y
7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fue-
ron introducidos por la trayectoria de flujo más próxima
a la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara
de combustión 20,8 litros/hora de un material de alimen-
tación de aceite hidrocarbonado vendido con la marca co-
mercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos
de combustión formados por reacción del oxígeno con el
gas combustible. Se usaron como gas de atomización 1540
litros/hora de aire. El caudal del agua de enfriamiento
rápido fué 38,6 litros /hora. Las características del
negro de humo producto obtenido se describen más adelante.
El negro es identificado como Negro n° 3. El % de combus-
tión fué 28,1.

30

6.9.1967

- 15 -

342322



EJEMPLO 4

En el aparato antes descrito se introdujeron 14,6 m³/hora de oxígeno, 15,4 m³/hora de nitrógeno, 7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fueron introducidos por la trayectoria de flujo más próxima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara de combustión 13,3 litros/hora de un material de alimentación de aceite hidrocarbonado vendido con la marca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos de combustión formados por reacción del oxígeno con el gas combustible. Se usaron como gas de atomización 1540 litros/hora de aire. El caudal del agua de enfriamiento rápido fué 39,8 litros/hora. Las características del negro de humo producto obtenido se describen más adelante. El negro es identificado como Negro nº 4. El % de combustión fué 38,6.

EJEMPLO 5

En el aparato antes descrito se introdujeron 16,1 m³/hora de oxígeno, 14,0 m³/hora de nitrógeno y 7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fueron introducidos por la trayectoria de flujo más próxima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara de combustión 18,9 litros/hora de un material de alimentación de aceite hidrocarbonado vendido con la marca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos de combustión formados por reacción del oxígeno con el gas combustible. Se usaron como gas de atomización 1680 litros/hora de oxígeno. El caudal del agua de enfriamiento rápido fué 36,0 litros/hora. Las características del negro de humo producto obtenido se describen



más adelante. El negro se identifica como Negro nº 5.
El % de combustión fué 32,8.

EJEMPLO 6

5 En el aparato antes descrito se introdujeron
22,4 m³/hora de oxígeno, 23,5 m³/hora de nitrógeno y
11,2 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno
fueron introducidos por la trayectoria de flujo más pró-
xima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la
10 cámara de combustión 15,2 litros/hora de un material de
alimentación de aceite hidrocarbonado vendido con la mar-
ca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los pro-
ductos de combustión formados por reacción del oxígeno
con el gas combustible. Se usaron como gas de atomiza-
ción 1840 litros/hora de oxígeno. El caudal del agua de
15 enfriamiento rápido fué 60,5 litros/hora. Las caracte-
rísticas del negro de humo producto obtenido se descri-
ben más adelante. El negro es identificado como Negro nº
6. El % de combustión fué 45.

EJEMPLO 7

20 En el aparato antes descrito se introdujeron
16,8 m³/hora de oxígeno, 16,8 m³/hora de nitrógeno y
8,4 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fueron
introducidos por la trayectoria de flujo más próxima a
la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara de
25 combustión 28,4 litros/hora de un material de alimenta-
ción de aceite hidrocarbonado vendido como la marca co-
mercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos
de combustión formados por reacción del oxígeno en el
gas combustible. Se usaron como gas de atomización 6,7
30 m³/hora de oxígeno. El caudal del agua de enfriamiento



rápido fué 47,3 litros/hora. Las características del negro de humo producto obtenido se describen más adelante. El negro es identificado como Negro nº 7. El % de combustión fué 30,9.

5

EJEMPLO 8

En el aparato antes descrito se introdujeron 14,2 m³/hora de oxígeno, 14,0 m³/hora de nitrógeno y 7,3 m³/hora de gas natural. El oxígeno y nitrógeno fueron introducidos por la trayectoria de flujo más próxima a la cámara de combustión. Se introdujeron en la cámara de combustión 12,9 litros/hora de un material de alimentación de aceite hidrocarbonado vendido con la marca comercial Aromatic HB, que fué atomizado en los productos de combustión formados por reacción del oxígeno con el gas combustible. Se usaron 1680 litros/hora de oxígeno como gas de atomización. El caudal del agua de enfriamiento rápido fué 36,0 litros/hora. Las características del negro de humo producto obtenido se describen más adelante. El negro es identificado como Negro nº 8. El % de combustión fué 38,4.

10

15

20

En la siguiente tabla 1 se incluyen datos analíticos relativos a los negros de humo producidos en los anteriores ejemplos de trabajo.

342322

TABLA I

	<u>Escala</u>	<u>Volátiles</u>	<u>pH</u>	<u>Absorción de difenilgua - nídina</u>	<u>Absorción de ftalato de dibutilo</u>	<u>Extracto</u>	<u>Area (N₂)</u>	<u>Tinte</u>
Negro nº 1	91,5	1,3	7,0	6,7	183	1,3	54	158
Negro nº 2	90,0	1,3	7,2	10,9	175	0,4	68	180
Negro nº 3	87,5	1,2	7,3	11,9	163	0,65	82	188
Negro nº 4	85,5	1,8	8,2	16,5	147	0,02	137	194
Negro nº 5	84,0	1,5	8,4	-----	155	0,27	163	---
Negro nº 6	79,0	2,1	6,5	45,8	168	0,15	424	185
Negro nº 7	92	2,4	7,3	2,7	133	1,3	43,6	165
Negro nº 8	74	---	---	---	---	0,0	---	---



342322



Con fines de comparación, en la siguiente tabla 2 se presenta un cierto número de negros de humo típicos del comercio. También se incluye en la tabla 2 un negro de acetileno.

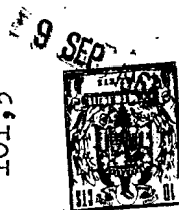
7.9.1967

342322

TABLA 2

<u>Negro</u>	<u>Caucho unido</u>	<u>Escala</u>	<u>Area superficial m²/g</u>	<u>Volátiles (%)</u>	<u>pH</u>	<u>Extracto</u>	<u>Tinte</u>	<u>Ftalato de dibutilo, g/100 g.</u>
Regal 300 (Horno, CR)	16,7	87	79,4	0,74	6,8	0,08	222	74
Vulcan 3 (Horno, Alta abrasión)	20,0	90	75,3	1,0	-	-	206	1,21 (1)
Vulcan 3H (horno, alta abrasión)	23,6	-	76,2	1,34	7,8	0,09	204	1,32
Vulcan 9 (horno, super-abrasión)	27,5	84,7	112,2 (2)	1,32	6,6	0,04	243	1,34 (1)
Vulcan KC72 (horno KC)	12,5	92,4	199 (2)	1,84	6,5	0,22	143	204 (3)
Acetileno	12,7	94,5	52	-	4,0	-	86	302 (3)
Sterling SO (horno, extrusión rápida)	15,2	95	40,4	0,55	8,3	0,02	130	118
Spheron 9 (canal, tratamiento fácil).	18,0	84	105	5,0	4,5	-	180	101,5

(1) Absorción de aceite
 (2) Índice de yodo
 (3) Para muestra de 8 g (en vez de 20 g)



342322



Se presenta a continuación una exposición de los métodos de ensayo usados para compilar los datos de las tablas 1 y 2.

5 El valor de escala es una evaluación de la intensidad de luz reflejada por una dispersión de un negro de humo dado en aceite, en función de un patrón. Los valores de escala disminuyen al aumentar la negrura o disminuir el tamaño de partícula. La relación entre los valores de escala y el tamaño de partícula es conocida por las personas versadas en la técnica, y está descrita además en la sección de negros de humo de la Enciclopedia de tecnología química publicada por Interscience Publishing Co., de New York, N.Y.,

15 El contenido de volátiles es determinado por el método de ensayo ASTM D-1620-60.

Las características de absorción de ftalato de dibutilo de un negro de humo indican, para partículas de un tamaño dado, la cantidad de estructura, es decir, encadenamiento, de artículos primarios. Se mezcla ftalato de dibutilo con aproximadamente 20 g de negro (15 g en el caso del negro de acetileno), hasta que la transición de polvo que fluye libremente a aglomerado semiplástico produce un acusado aumento de viscosidad de la mezcla. Una especificación provisional de ensayo ASTM, 20 D-2414, aparece en el Informe del Comité sobre negro de humo, Junio de 1965.

La absorción de difenilguanidina por un negro de humo es una medida de la actividad superficial del negro. Para determinar esta propiedad, una solución de 30 100 g. de difenilguanidina 0,001N en benceno es agitada



con 1 g. del negro de humo a ensayar, durante 30 min. Luego se deja sedimentar el negro, y la solución transparente es titulada con una solución 0,002N de ácido clorhídrico en metanol, para determinar la disminución de concentración de difenilguanidina, y por tanto la cantidad de difenilguanidina absorbida por el negro.

"Extracto" es la fracción en peso de negro de humo que se puede separar de una muestra de un negro de humo, durante un período de extracción de 22 horas en benceno. Para determinar el extracto, una muestra pesada de aproximadamente 2 a 6 g de negro es dispersada en aproximadamente 50 ml de benceno, y calentada a reflujo. La entrada de calor es tal que permita una velocidad de reflujo de aproximadamente 1 ml de benceno por min, durante el período de extracción de 22 horas. Después del período de extracción, el residuo de benceno es evaporado a aproximadamente 80°C, hasta que solo queda aproximadamente un volumen de 1 ml. Este 1 ml restante es calentado lentamente hasta que su temperatura aumenta hasta 85°C; se considera que el residuo representa la materia extraída del negro.

El área superficial, según se mide por absorción de nitrógeno gaseoso, es primordialmente, para negros de un diámetro dado, una medida de la porosidad o área de la "superficie interior" del negro ensayado. El ensayo utilizado es el ensayo normal Brunauer-Emmett-Teller, conocido en la técnica.

Sin embargo, ocasionalmente es más conveniente usar un ensayo de absorción de yodo para medir el área superficial. Este es ampliamente usado como ensayo de



control para el área superficial, y también es conocido en la técnica. El método es rápido y conveniente. Dentro de una familia de negros dada, la correlación de los valores de área superficial con yodo y los obtenidos por el ensayo con nitrógeno es buena. Las normas ASTM han proporcionado un método normalizado para este ensayo de absorción de yodo, bajo la designación D-1510-60. Este método proporciona resultados expresados en miligramos de yodo absorbido por gramo de negro, que luego pueden ser correlacionados con el área superficial aproximada, en m^2/g .

El tinte es una característica del negro de humo que define su poder cubriente. El tinte se mide convenientemente mezclando 0,1000 g del negro de humo a ensayar con 3.0000 g de un óxido de cinc tal como el vendido bajo la marca registrada Florence Green Seal 8, por New Jersey Zinc Company, incorporando la mezcla seca con 1,2000 g de aceite de linza en una pasta, formando con la pasta una película de 0,0015 de espesor, y midiendo luego la transmisión de luz de la película, con un Welsh Densichron. Este instrumento es conocido en la técnica, y se dispone comercialmente del mismo a través de W.M. Welch Manufacturing Company.

Los negros preparados según el procedimiento de la invención fueron elaborados en una formulación de caucho de estireno-butadieno, según se indica en la tabla 3 siguiente.

342322



TABLA 3

		<u>Partes en peso</u>
	SBR-1500	100
	Negro de humo	50
5	Oxido de cinc	3
	Acido esteárico	1,5
	Mezcla ablandadora	8
	Flexamine	1
	Azufre	1,75
10	Santocure	1,25

En la formulación anterior, el SBR-1500 es un caucho sintético de estireno-butadieno conocido en la técnica; la mezcla ablandadora comprende partes iguales de un aceite nafténico vendido bajo la designación comercial Cercosol 42XH por Sun Olin Company, y un hidrocarburo de petróleo, polímero saturado, vendido bajo la marca registrada Paraplez, por C.P.Hall Company; Flexamine es una designación comercial de un antioxidante vendido por U.S. Rubber Company, y Santocure es un acelerador para caucho, vendido por Monsanto Company.

.. También se elaboró Vulcan 3, un negro de horno de alta abrasión, con el SBR-1500, de forma análoga, con fines de comparación con los negros de la invención. Los resultados de la comparación se muestran en la tabla 4.

342322

TABLA 4

Negro	Encogimiento en la extrusión	Datos del caucho [‡]			Dureza Shore A2	Pérdida por abrasión	
		Módulo 25%	300%	Tracción 40% 80%			
Negro nº 1	86	124	145	100	92,5	112	87
Negro nº 2	86	138	139	101	99	109	87
Negro nº 3	86	138	148	107	106	109	80
Negro nº 4	93	135	111	113	110	112	68
Negro nº 5	91,4	124	100	105	103	110	84,5

‡ Los valores de los datos del caucho se presentan como tanto por ciento calculado sobre el control, Vulcan 3.



342322



Se presenta a continuación una exposición de los métodos de ensayo usados para compilar los datos para la tabla 4.

5 El encogimiento en la extrusión se midió extruyendo una muestra de material tres veces consecutivas, a través de un orificio de 4,8 mm. de un extrusor que tenía un tornillo de 30,2 mm. La velocidad del tornillo es normalmente 60 rpm. El extrusor usado para el ensayo anterior se puede identificar como Royle nº 1/2. El encogimiento en la extrusión es una medida del hinchamiento
10 to diametral de la muestra de caucho, a medida que se mueve por la boquilla del extrusor, a una temperatura aproximada del material igual a 77°C y con una temperatura en la boquilla aproximadamente igual a 68°C.

15 El valor de dureza fué obtenido según el ensayo ASTM D-676.

La resistencia a la abrasión se obtiene usando el aparato de abrasión Akron Standar Angla Abrader bien conocido en la técnica, y disponible a través de Akron Standard Mold Company. La piedra de abrasión utilizada
20 zada es una piedra Alomite cuya designación de grano es A46-06-V-30, y cuya designación de tamaño es 152,5 x 25,4 x 25,4 mm; esta piedra es vendida bajo la marca registrada Alxite por Carborundum Company. Para los fines del ensayo, se hace trabajar la piedra a 74 rpm y la piedra
25 ejerce sobre la muestra una fuerza de 8,53 kg. La muestra a ensayar es puesta en el árbol de la máquina de abrasión, fijado con un ángulo de 15° respecto al eje de la piedra, y los resultados, es decir, el número índice, antes indicados son:

342322



$$\frac{\text{Pérdida media de peso de dos ruedas}}{\text{n}^\circ \text{ de revoluciones} \times \text{densidad relativa}} \times 10^6$$

Los datos presentados en la tabla 4 muestran claramente que los negros producidos por el procedimiento de la invención pueden aportar superiores propiedades de encogimiento en la extrusión y de abrasión a las fórmulaciones de caucho, mientras conservan buenas propiedades de tracción y un módulo mayor en la composición de caucho. Es una importante ventaja que se puedan conseguir tales propiedades con negros que tienen escalas mucho menores que las del negro de horno de alta abrasión, Vulcan 3, con el que se están comparando. Los negros n^o 3 a 6 tienen escalas comprendidas entre 79 y 87,5, y son muy superiores al Vulcan 3 en propiedades de color. El Vulcan 3 tiene una escala igual a 90.

Una ilustración particularmente buena de la versatilidad del presente procedimiento es su capacidad para producir negros que tienen combinaciones de propiedades buscadas desde hace mucho tiempo en la técnica, pero las cuales combinaciones no se podían conseguir antes de ahora por ningún medio comercialmente factible, si es que se podían conseguir de hecho. Por ejemplo, hace tiempo que se deseaba tener un negro de humo que poseyera la poca área superficial de un negro de horno semirreforzante, la poca escala de un negro de horno de alta abrasión, y las características de estructura de un negro de horno de extrusión rápida. Se ha llegado a la mayor aproximación de tal negro por el procedimiento de la invención descrito en el ejemplo 7 de trabajo.

Los negros según la invención se caracterizan



también por una estructura cristalina desusada, ya que la distancia entre planos paralelos de carbono (L_c) es desusadamente pequeña en las capas gráficas de las que se ha mostrado que están compuestas las partículas de negro de humo. (Véase el artículo por Biscoe y Warren en Journal of Applied Physics, 13, págs. 364 a 371, junio 1942)1 Además, el diámetro medio o tamaño planar característico (es decir, la dimensión paralela a dichas capas gráficas), que es llamado L_a , es bastante grande, en comparación con la mayoría de los negros, excepto los negros de acetileno. Por tanto, mientras la relación L_a/L_c media para todos los negros de humo usuales, incluyendo incluso los negros de acetileno, es de aproximadamente 2 o menos, esta relación, en los negros producidos según la presente invención, es mayor que 2,0, y a menudo es tan grande como de 3 a 4, o más.

Esto es particularmente cierto cuando el "% de combustión" es grande. En la tabla siguiente se ilustra el intervalo típico de microestructuras de los negros preparados según la presente invención.

	<u>% de combustión</u>	<u>L_c</u>	<u>L_a</u>
Negro nº 1	32,2	15,2	35,7
Negro nº 2	21,8	14,6	35,3
Negro nº 3	38,6	14,11	33,55
Negro nº 4	32,8	12,6	31,17
Negro nº 5	45,0	9,43	32,74
Negro nº 6	30,9	15,2	30,6

342322



Aunque en los ejemplos de trabajo se usó un material de alimentación de aceite aromático, que tenía la marca registrada Aromático HB, con el fin de facilitar la comparación de estos ejemplos, las personas versadas en la técnica entenderán que en el procedimiento de la invención se puede usar también gran número de otros combustibles hidrocarbonados. Desde luego, los aceites aromáticos vaporizables más pesados que las naftas, de los que es típico el Aromatic HB, se prefieren en la mayoría de las circunstancias, pero cuando la economía u otras condiciones locales especiales hacen deseable su uso, se pueden utilizar nafta y/o materiales de alimentación del tipo de aceite diesel. También se pueden utilizar ventajosamente propileno o gases licuados de petróleo, y similares, como materias primas para negro de humo. Los materiales de alimentación más pesados pueden ser a menudo calentados, para mayor ventaja, antes de ser introducidos en el procedimiento de la invención.

Dado que el Aromatic HB es un aceite típico para preparación de negro de humo, se presenta a continuación un análisis de una muestra del mismo.

	Densidad API	413,1
25	Viscosidad, seg. Saybolt Universal (54°C)	33
	Viscosidad, segundos Saybolt Universal (99°C)	31
	% de asfaltenos	0,12
	% de cenizas	0,002
	% de azufre	0,15
30	Relación H/C	1,15

342322



	<u>% destilado</u>	<u>Punto de ebullición</u>
	P.eb. inicial	215°C
	10%	228°C
	20%	231°C
	30%	232°C
5	40%	235°C
	50%	237°C
	60%	241°C
	70%	244°C
	80%	249°C
10	90%	259°C
	Punto final	288°C

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 27 de Junio de 1966, bajo el Nº 560.705, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar negro de humo por combustión parcial y descomposición térmica de un hidrocarburo fluido, mientras fluye por una zona de reac-

7.9.1967

- 31 -

342322



ción a alta temperatura, encerrada lateralmente, que se
hace funcionar de manera tal que se minimicen las pérdi-
das de calor de ella, tal como haciendo pasar uno o más
de los reaccionantes a lo largo de la parte exterior de
5 las paredes laterales de dicha zona, antes de introducir-
los en dicha zona, para conservar el calor que de lo con-
trario se perdería a los alrededores, caracterizado por el
perfeccionamiento que comprende emplear como oxidante que
sostiene la combustión un fluido sustancialmente más ri-
10 co en O_2 que el aire, e introducir dicho oxidante en di-
cha zona de reacción mientras aquél gira como en un ciclón
a gran velocidad, alrededor de su eje longitudinal, median-
te un estrangulamiento estrecho al final de una porción
inicial de dicha zona, la cual porción se expande gradual-
15 mente desde dicho estrangulamiento hasta una sección de
sección transversal mucho más grande, y combinar y mez-
clar dicho oxidante con un fluido combustible introduci-
do de forma análoga.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
20 donde la concentración de O_2 en el oxidante fluido em-
pleado es al menos 30% en moles, y preferiblemente no
sustancialmente menos de 50% en moles.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
donde la mezcla que gira, de oxidante y fluido combusti-
25 ble, entra en dicha zona de reacción a una velocidad li-
neal equivalente no sustancialmente menor de 458 m/seg.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3,
donde la materia prima primaria para la preparación de
negro de humo es introducida axialmente en dicha zona
30 de reacción caliente, después de haber alcanzado dicha



zona una temperatura de más de aproximadamente 2204^oC.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde la velocidad lineal de la masa reaccionante en dicha zona de reacción caliente, a medida que se introduce en ella dicho combustible de preparación de negro de humo, es al menos de aproximadamente 153 a aproximadamente 520 m/seg.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, donde el "% de combustión" es mayor de aproximadamente 30, asegurando así la formación de negros de humo de calidad extraordinariamente buena, de estructura cristalina inigualada.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, donde el "% de combustión" es mayor de aproximadamente 40.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde la masa reaccionante llega a una velocidad de más de 610 m/seg. , en un punto justamente antes de la introducción en la misma del combustible de preparación de negro de humo.

9.- Un procedimiento para preparar negro de humo por combustión parcial y descomposición térmica de un hidrocarburo fluido.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan

342322



y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

79 SEP 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Elzaburu
Dir. Fed. 67

RM

342322

7.9.1967

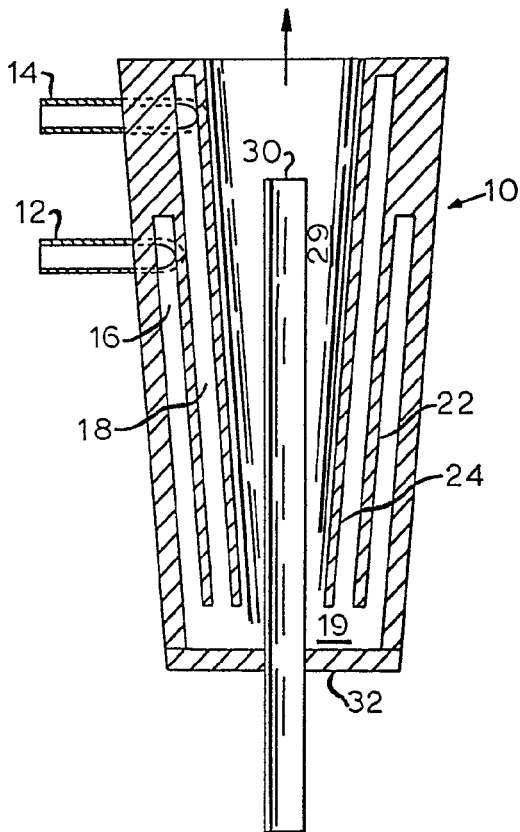


FIG. 1

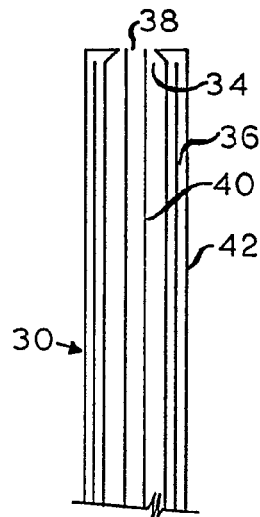


FIG. 2

342322

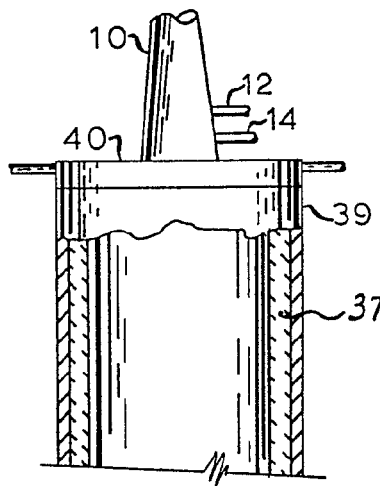


FIG. 3

do Witzinger