



P. 35.639.-

RID N° 8
U.S. Application
Serial N° 560.771

342323

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GABOT CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR NEGRO DE HUMO"
(Clase Internacional C10b)

20.8.67



Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento y aparato para producir negro de humo, y a nuevos negros de humo producidos de este modo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento del tipo de horno ("furnace") modificado y a la producción por medio del mismo de negros de humo enteramente nuevos que tienen una combinación excepcional de buenas propiedades de color y una estructura de alta agregación.

Las propiedades de color de un negro de humo se describen generalmente en términos de la "escala", que es una medida del matiz en la masa o la intensidad de la negrura o negro azabache de un negro de humo, y está estrechamente relacionada con su tamaño de partículas. Véase la página 57 del Volumen 3 de la "Encyclopedia of Chemical Technology", 1949, publicada por Interscience Publishers de Nueva York, Nueva York. En general, cuanto más pequeño es el tamaño de partícula de un negro de humo, más baja es su escala, y más intensa es su negrura. Según patrones reconocidos de la industria, los "negros de alto color" son aquellos con escalas de 70 y menos, mientras que las escalas de los "negros de color medio" se encuentran entre aproximadamente 71 y 80, y los "negros de color normal" tienen escalas de desde aproximadamente 80 a 90.

La expresión "estructura" se refiere a una característica física de los negros de humo que no va unida de un modo inherente o consistente a ninguna propiedad única o combinación de propiedades que puedan ser medidas fácilmente cuantitativamente con exactitud. En general, la expresión se utiliza en la técnica para indicar el grado de agregación de tipo de cadena de las partículas primarias



de un negro de humo, y el mejor modo de evaluar dicha agregación es probablemente por examen visual por medio de un microscopio electrónico. Como todos los negros de "horno" muestran cierto grado de esta agregación de partículas primarias, un negro particular puede ser clasificado como de estructura baja, normal o alta, según el grado relativo de agregación manifestado de este modo.

Los negros de canal("channel"), que están preparados fundamentalmente a partir de materias primas gaseosas tales como gas natural, muestran una tendencia relativamente baja a tener estructura o agregación. Aunque aumentan constantemente de precio, aún dominan aquellas aplicaciones que requieren fundamentalmente un poder colorante elevado e intensidad alta, además de algunas especiales aplicaciones en el caucho. Los negros de horno han sido clasificados convencionalmente como negros con tendencia a altas estructuras, aunque recientemente se descubrió una técnica por medio de la cual la estructura de los negros fabricados por el procedimiento de horno podía ser espectacularmente reducida, por medio de la presencia de aditivos de metales alcalinos en la zona de formación del negro del horno. (Véanse Patentes U.S. Nos. 3.010.794 y 3.010.795).

El procedimiento de horno puede llevarse a cabo utilizando o bien un aceite (en esta memoria se entiende por aceite un fuel-oil o un aceite combustible) o un gas como materia prima fundamental, y naturalmente hay diferencias en el método de trabajo. Sin embargo, a causa de los mayores rendimientos y las ventajas económicas cada vez más amplias con respecto a los productos basados en gas, el

20.8.67

342323



procedimiento de horno de aceite ha llegado a adquirir más y más importancia y popularidad, y hasta ahora más del 75% de todo el negro de humo es producido de esta forma. Estos negros se producen normalmente por combustión parcial y pirólisis de aceites de hidrocarburos en hornos de acerorevestidos de material refractario interiormente, que típicamente tienen de 1,5 a 4,5 metros de longitud, y de 15 a 75 centímetros de diámetro interior.

Normalmente, un gas auxiliar, bien gas de refinería o gas natural, es quemado con aire para formar una zona de gases de combustión en la que el aceite, que puede haber sido precalentado a varios cientos de $^{\circ}\text{C}$ (por ej. de 205 - 260) es atomizado y/o vaporizado. Estos negros de horno convencionales son producidos a temperaturas que varían generalmente entre aproximadamente 1370°C y aproximadamente 1650°C , y los gases de combustión calientes y el carbono producido que hay en los mismos en suspensión son rápidamente enfriados por medio de pulverizaciones de agua. El negro es separado de la corriente de gas por medio de colectores de ciclón u otro de estos aparatos de separación de sólidos y gases.

Con respecto a la cantidad de aceite introducido en el horno, usualmente se recupera de aproximadamente 35 a 75% del carbono disponible, en forma de negro de humo, obteniéndose los rendimientos inferiores al producir los tipos más reforzantes, de menor tamaño de partícula, es decir, los tipos que tienen la escala menor. La escala de la mayoría de los negros de horno ha sido siempre, de modo constante superior a la de la mayoría de los negros producidos por el procedimiento de canal (Channel) descrito an-



teriormente, pero los negros de horno de aceites muestran generalmente mayor capacidad para reforzar cauchos sintéticos que los obtenidos a partir del procedimiento canal.

5 Por los productores de negro de humo ha sido intentado durante mucho tiempo igualar o aproximarse a las propiedades de color conseguidas por los negros de canal, por medio de un procedimiento que tenga, con respecto a rendimiento y costes de producción, las ventajas económicas que se consiguen con los procedimientos de negro de horno de aceite. Además, sería especialmente deseable producir un negro que no solamente tuviera buenas propiedades de color, competitivas con las de los negros de canal, sino también un mayor grado de estructura o agregación y la mayor capacidad para reforzar elastómeros y polímeros sintéticos que usualmente sólo va asociada a los negros de horno que tienen inferior poder colorante.

10 Por lo tanto, es un objeto principal de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir grandes cantidades de negros de humo versátiles que tienen tanto buenas características de color como buenas características reforzantes.

25 Es un objeto adicional de la invención proporcionar un procedimiento con el que se obtienen rendimientos ventajosos en la producción de negros con excelentes características de color.

Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos negros de humo de buen color y con excelentes propiedades reforzantes para elastómeros y polímeros sintéticos.

30 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un aparato con el que puede ser llevado a cabo el nuevo

20.8.67



procedimiento y con el que puede ser preparado el nuevo producto de la invención.

Otro objeto de la invención es proporcionar las funciones, tanto de combustión parcial como de craqueado
5 térmico, en un dispositivo de reacción de negro de humo de tamaño y volumen desusadamente compacto.

Otros objetos de la invención se harán evidentes en parte de la siguiente descripción, y en parte se establecen específicamente más adelante.

10 Los autores de la invención han conseguido sustancialmente estos objetos inyectando el material de alimentación de hidrocarburos primario en una masa de alta velocidad, turbulenta y excepcionalmente caliente de productos de combustión que contiene concentraciones muy
15 inferiores a las normales de N_2 y otros componentes inertes, asegurando así (1) una intensa acción de cizallamiento en el material de alimentación de hidrocarburos inyectado, con dispersión automática del mismo, aun cuando es inyectado en forma de un líquido, en dicha masa de
20 productos de combustión, y (2) consiguiendo una eliminación de calor excepcionalmente rápida. Como las temperaturas máximas teóricas de llama que pueden obtenerse quemando los combustibles hidrocarbonados en aire es de aproximadamente $1925^{\circ}C$, y las temperaturas de reacción de este orden se consiguen usualmente en la práctica en los
25 hornos de producción de negro de humo solamente por medio de medidas extraordinarias o especiales tales como precalentando el aire y/o las materias primas hidrocarbonadas, el éxito de la presente invención se basa en el empleo
30 de un oxidante que contiene sustancialmente más oxígeno



molecular que el aire. Así, en la presente invención se utilizan reaccionantes de combustión que producen temperaturas de llama no inferiores sustancialmente a aproximadamente 2200°C. Preferiblemente se utiliza un sistema de combustión que tiene una temperatura de llama teórica o calculada de al menos aproximadamente 2300°C. Se ha comprobado que el mejor modo de conseguir estas temperaturas en un horno de negro de humo es utilizar aire enriquecido en oxígeno. Se prefiere utilizar una corriente oxidante que contiene sustancialmente no menos de 50% de O₂ en volumen. No obstante, con el diseño de quemador muy eficiente que forma parte de la presente invención, se pueden utilizar oxidantes que contienen una cantidad tan pequeña como aproximadamente 50% de O₂ en volumen, con buenos resultados para muchos tipos de negro de humo.

Idealmente, para la producción de los negros de humo de mayor calidad y de tamaño más fino de partículas, el procedimiento de esta invención trabajará del modo más eficiente y con una optimización global de los resultados si se utiliza como oxidante O₂ sustancialmente puro.

Las ventajas de utilizar oxidantes que contienen menos nitrógeno y más oxígeno que el aire ordinario, no obstante, van más allá del hecho de conseguir las superiores temperaturas y mayores velocidades de reacción que simultáneamente se consiguen, particularmente cuando se lleva a cabo en los nuevos dispositivos de reacción de la presente invención. Así, la velocidad de alimentación relativa del hidrocarburo que es convertido en negro de humo en un aparato de un tamaño dado que trabaja a una presión dada, no solamente puede ser aumentado por la energía adicional

20.8.67

- 7 -

342323



disponible y la superior velocidad de reacción, sino también porque en la zona de reacción ocupan menos espacio las sustancias inertes, no reaccionantes, tales como el N_2 . Además, el caudal de fabricación global y la velocidad de producción de negro de humo, para un aparato de tamaño dado (y/o coste dado) pueden ser aumentados notablemente a causa de los quemadores de muy alta velocidad y masas de reacción de que se dispone en las realizaciones preferidas de la invención.

Las realizaciones de aparatos preferidas de la invención son descritas e ilustradas de la mejor manera por medio de los dibujos anexas, en los que la Figura 1 es una vista algo esquemática, en sección transversal de un corte ampliado, de un quemador especialmente útil para poner en práctica la invención; y la Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra como el quemador 11 puede unirse al horno 30 por medio de una pieza de transición o conexión 32 enfriada por agua. Las operaciones esenciales del procedimiento de esta invención serán llevadas a cabo también en relación con la siguiente descripción del aparato de dichos dibujos, y el método de trabajo del mismo.

Haciendo ahora referencia a la figura 1, se observa que el conjunto del quemador 11 que se muestra en la misma comprende una cabeza 10 de mezclado que tiene orificios de entrada por donde penetra oxidante fluido que contiene sustancialmente más oxígeno que el aire ordinario, por ej. al menos aproximadamente 30 moles por ciento de O_2 , y un combustible fluido que arde fácilmente, identificándose respectivamente estos orificios de entrada por medio de los números 12 y 14 en la Figura 1. Aunque pueden em-



5 plearse muchos tipos diferentes de cabezas de mezclado para combinar el oxidante y el combustible usados para generar la corriente de gases calientes del procedimiento de la presente invención, se prefiere, especialmente cuando el oxidante contiene menos de aproximadamente 50 moles por ciento de O_2 , el tipo ilustrado en la Figura 1, en el que, por medio de canales interiores de distribución adecuados, el oxidante flúido rico en oxígeno y el combustible flúido son, cada uno de ellos respectivamente, subdivididos en un número de corrientes menores, corrientes que después se reúnen en pares alineados por medio de pequeños orificios de chorro de oxidante, 13, y combustible, 15, respectivamente, de los que cada par es dirigido de modo que los flúidos que son descargados de los mismos chocarán a alta velocidad, proporcionando así un mezclado desusadamente eficiente y una eficiente combustión. Estos pares 13 y 15 de orificios de oxidante y combustible respectivamente, han de estar distribuidos de un modo prácticamente simétrico en la cara aguas abajo del cabezal 10 de mezclado, excepto la mayor parte central de los mismos, formando así una masa turbulenta, de alta velocidad, de productos de combustión de elevada temperatura.

15 La cabeza 10 de mezclado está unida a la zona de combustión 16 incluída lateralmente, y forma un extremo de la misma, que es generalmente de forma tubular o cilíndrica hasta el extremo de aguas abajo de la misma, en donde termina en una sección 18 de estrechamiento, cuya mínima sección transversal es sustancialmente inferior a la de la zona 16 principal.

30

Montado a través del centro de la cabeza 10 de mez-

20.8.67

- 9 -

342323



clado, y prolongándose a través de la parte principal de la longitud de la cámara 16 de combustión, directamente a lo largo del eje central de la misma, se encuentra un dispositivo inyector 21 que comprende un conducto o paso abierto 22 a través de su centro, Como el dispositivo o conjunto inyector está normalmente sometido a los efectos de erosión de la alta temperatura de los gases de combustión calientes de alta velocidad de la zona 16, usualmente es deseable proporcionar un enfriamiento interior de la pared que rodea el conducto 22, además del proporcionado por el material que se inyecta a través del mismo. En el aparato representado en la Figura 1, por ejemplo, esto se consigue por medio de pasos anulares dobles concéntricos 25 y 26, que se extienden a través de la mayor parte del dispositivo inyector 21, pero que se comunican entre sí justamente antes del extremo aguas abajo del mismo. El extremo aguas abajo del dispositivo inyector 21 ha de estar colocado en la mitad aguas abajo de la zona 16 de combustión, y preferiblemente cerca del extremo de la sección de diámetro máximo de la misma. De esta forma, el hidrocarburo introducido a través del conducto 22 está descargado en la cabeza de mezcla con los gases de combustión calientes justamente antes y/o a medida que son acelerados hasta una velocidad sustancialmente sónica al ser descargados a través de la sección de estrechamiento 18. Naturalmente, los gases calientes de combustión citados están formados por la ignición de la mezcla de combustible líquido (tal como gas natural, CO o fueloil) y oxidante (tal como aire enriquecido en oxígeno u oxígeno) que es creada como ya se ha explicado por medio de la se-

342323



rie de orificios emparejados 15 y 13 en la superficie de la cabeza 10 de mezclado.

También se muestra en la figura 1 un difusor o una sección de expansión 20, inmediatamente después, aguas abajo, de la sección de estrechamiento 18. No obstante, esta sección 20 de expansión, es una característica opcional de la presente invención, que no es necesaria si no desea acelerar la mezcla de reacción que se descarga a través del estrechamiento 18 hasta velocidades significativamente superiores a las sónicas. Por consiguiente, como se indica en la figura 2, el conjunto 11 del quemador, que está conectado a la cámara principal 30 de reacción, puede incluir o no una sección 20 de expansión de forma troncocónica. Sin embargo, ha de indicarse que, si se utiliza la sección difusora 20, ello llevará implicada una significativa reducción adicional de presión en el trayecto desde el estrechamiento 18 a la cámara 30 de reacción. Como se indica en la figura 2, la cámara principal 30 de reacción es generalmente un espacio incluído lateralmente, tubular o cilíndrico y sin obstrucciones interiores, que comunica directamente en su extremo aguas arriba con el extremo aguas abajo del conjunto 11 del quemador. Aunque esta cámara 30 de reacción se muestra teniendo un forro protector o aislante de material refractario 31, en muchos casos puede utilizarse solamente una envolvente o una doble envolvente metálica, con espacio para la circulación de un fluido enfriador, siempre que se utilice en su interior un metal adecuado que resista la corrosión por los constituyentes de la mezcla de reacción que va por el interior. En el extremo aguas abajo (que no se muestra) de la cámara

20.8.67



30 de reacción, puede haber situados sistemas de recogida adecuados, tales como los convencionales y conocidos para el objeto de recoger los productos de reacción y separar de los mismos los sólidos de negro de humo.

5 Si se desea, como sucede frecuentemente, puede disponerse una camisa anular 24 de enfriamiento, alimentada a través de las conducciones de entrada y salida 27 y 23 (ó 23'), en las paredes laterales que rodean la cámara de combustión 16 y el estrechamiento 18 (y la sección 20, si se utiliza), como se muestra en la figura 1, especialmente cuando se generan en el quemador temperaturas de combustión de más de 2.300°C, como por ejemplo cuando se utiliza como oxidante oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno que no contiene sustancialmente menos de aproxima-
10 damente 50 moles por ciento de O₂, cuando podrían conseguirse temperaturas de 2.370°C a 2.760°C o más, y cuando se alcanzan velocidades sónicas de no menos de sustancialmente 750 m/sg..

15 Es especialmente ventajoso que el mezclador 10 de gases sea del tipo muy eficiente que permite alcanzar velocidades muy elevadas de los componentes del oxidante y el combustible que salen del mismo, y preferiblemente velocidades que se aproximan a un número Mach de aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 0,6 o más. Se cree
20 que estas altas velocidades ayudan a conseguir mezclas excelentes y rápidas de los gases que entran en la cámara de combustión a través del mezclador, y, por consiguiente, a proporcionar un rápido acceso a una combustión casi
25 totalmente completa y a la producción de una masa turbulenta a muy alta temperatura de productos de combustión,
30



que circulan a alta velocidad a través de la cámara 16 de combustión hasta el punto en que el aceite o flúido hidrocarbónico de producción de negro de humo primario es inyectado en su interior al final del conducto 22. Entonces, los gases de combustión, juntamente con el aceite bien dispersado en los mismos, son barridos por medio de la presión engendrada en la mezcla de reacción a través del estrechamiento 18, consiguiendo así al menos una velocidad sónica, y preferiblemente una velocidad algo superior a la sónica. De hecho, manteniendo una caída de presión suficiente entre la zona de combustión y el horno de reacción en el extremo del quemador, las velocidades pueden elevarse hasta números Mach de 1,5 o más. Si se desean números Mach de 2,0 a 5,0 o más, se prefiere utilizar un quemador que incluye una sección difusora similar a la pieza 20 de la figura 1.

Más adelante se exponen varios ejemplos específicos, en los que se utiliza el conjunto completo del quemador mostrado en la Figura 1, en conjunción con el horno o cámara de reacción 30, tal como se muestra en la Figura 2.

El aparato específico utilizado en los experimentos que se explican más adelante tenía las siguientes dimensiones características:

El conjunto inyector 21 tenía un diámetro exterior de 9,5 mm., con un conducto interior 22 de un diámetro interior de aproximadamente 1,02 mm. El extremo de descarga del conducto 22 está situado a una distancia de 25,4 mm., aguas abajo, del comienzo de la sección 18 de estrechamiento. La cámara principal 16 de combustión es de aproximadamente 31,8 mm. de diámetro y 114,3 mm. de lon-



gitud. La sección 18 de estrechamiento es de aproximadamente 25,4 mm. de larga y aproximadamente 14,0 mm. de diámetro.

5 En estos experimentos iniciales, se incluyó la sección difusora 20 con unas paredes laterales troncocónicas que divergían un ángulo de aproximadamente 8° con respecto al eje central, y una longitud de aproximadamente 178 mm. No obstante, los ensayos han demostrado que el ángulo de divergencia puede ser algo menor o sustancialmente mayor, y la longitud está sometida a amplias variaciones de hasta 76,2 mm. o menos, o, como ya se ha indicado anteriormente, puede prescindirse de la sección difusora en su totalidad.

10 El horno o cámara 30 de reacción era de un diámetro de 15,2 centímetros y una longitud de 2,4 metros. La pulverización de enfriamiento rápido con agua (que no se muestra) estaba situada a una distancia de aproximadamente 1,5 metros a partir del extremo del quemador del horno. Se suministró agua de refrigeración a la camisa 24 del quemador a un caudal de aproximadamente 26,6 litros por minuto, y al conducto 22 a un caudal de aproximadamente 5,7 litros por minuto.

15 La expresión "% de combustión" a que se hace referencia en los ejemplos prácticos siguientes es, como comprenderán los expertos en la técnica, una medida del oxígeno hecho disponible durante un experimento dado, basado en la cantidad de oxígeno necesaria para satisfacer la oxidación completa de todos los hidrocarburos, hidrógeno y/o monóxido de carbono introducidos a dióxido de carbono y agua.

20 30 Los ejemplos siguientes se presentan simplemente con



el fin de ilustrar el método de poner en práctica el procedimiento de esta invención, y los productos típicos que pueden obtenerse por el mismo.

Ejemplo 1

5 El quemador descrito anteriormente fué utilizado en la producción de negro de humo, utilizando 16.980 litros por hora de gas natural, 32.828 litros por hora de oxígeno y 33,1 litros por hora de material de alimentación de aceite, un material de alimentación aromático vendido con la
10 marca de fábrica de Aromatic HB por la Humble Oil Co.

Fué pulverizada agua de refrigeración en el horno a una velocidad de 50,2 litros por hora. El producto se identifica como Negro Nº 1 en la Tabla I.

Ejemplo 2

15 El quemador descrito antes fué utilizado en la producción de un negro de humo, empleando 15.565 litros por hora de gas natural, 31.130 litros por hora de oxígeno y 20 litros por hora de Aromatic HB.

Se calculó que el % de combustión era de 40,6.

20 Fué suministrada agua de enfriamiento a la velocidad de 35,3 litros por hora. El producto se identifica como Negro Nº 2 en la Tabla I.

El quemador ilustrado en la figura 1 fué modificado quitando la sección difusora 20, y volviendo a unirlo al
25 mismo horno de reacción descrito anteriormente. Después de esto se realizaron los siguientes experimentos:

Ejemplo 3

El quemador descrito anteriormente fué utilizado en

342323



la producción de negro de humo, utilizando 15.565 litros por hora de gas natural, 31.130 litros por hora de oxígeno, y 31,2 litros por hora de Aromatic HB.

Se calculó que el % de combustión era de 31,1.

5 El rendimiento de negro de humo fué de 61%, basado en el contenido de carbono del material de alimentación de aceite.

Fué suministrada agua de refrigeración a una velocidad de 50,2 litros por hora. El producto se identifica como negro N^o 3 en la Tabla II.

Ejemplo 4

Un caudal de 15.565 litros por hora de metano fué mezclado con 31.130 litros por hora de oxígeno para formar los gases de combustión, en los que fueron inyectados 47,5 litros por hora de Aromatic HB. El rendimiento teórico de negro de humo era de 63,5%.

Se calculó que el % de combustión era de 23,7%.

El rendimiento de negro de humo basado en el aceite fué de 558 gramos por litro. El negro se identifica como negro N^o 4 en la Tabla II.

Fué suministrada agua de refrigeración a una velocidad de 97 litros por hora.

Ejemplo 5

Un caudal de 15.565 litros por hora de metano fué mezclado con 31.130 litros por hora de oxígeno para formar los gases de combustión, en los que fueron inyectados 57 litros por hora de Aromatic HB.

Fué pulverizada agua de refrigeración en el horno, a una velocidad de 136,8 litros por hora.



Se calculó que el % de combustión era de 20,6%.

El rendimiento de negro de humo basado en el aceite fué de 660 gramos por litro. El negro se identifica como negro Nº 5 en la Tabla I.

5

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la posibilidad de utilizar aire en el procedimiento de esta invención.

12.735 litros en condiciones normales/hora de gas natural fueron mezclados con 10.867 litros por hora de aire y 24.508 litros por hora de oxígeno, para formar la mezcla de gases de combustión.

10

15,2 litros por hora de aceite Aromatic HB fueron utilizados como combustible de producción, y se formaron 380,4 gramos de negro por litro de aceite. El negro se identifica como Negro Nº 6 en la Tabla I.

15

Se calculó que el % de combustión era de 44,2%.

Los datos de la Tabla I indican algunos de los varios negros que pueden ser obtenidos utilizando el procedimiento de esta invención.

342323

20.8.67

Tabla I

	Negro No 1	Negro No 2	Negro No 3	Negro No 4	Negro No 5	Negro No 6
Escala	86,0	77	88,5	91	92	85
Volátiles	2,7	-	1,2	-	-	-
pH	8,3	7,9	8,0	-	-	-
Absorción de difenilguanidina(DPG)	-	22,3	9,3	2,1	2,1	0,9
Absorción de ftalato de dibutilo (DBP)	163	207	213	147	133	235
Extracto	-	0,03	0,40	0,50	0,90	0,80
Area (N ₂)	77	223	54,4	27,4	22,8	94,5
Tinción	142	185	142	82,5	82,5	146



342323



A continuación se describirán los varios métodos de ensayo utilizados para obtener los datos de la Tabla I anterior y de la Tabla Iv siguiente.

5 El valor de la "escala" es una evaluación de la intensidad de luz reflejada por una dispersión en aceite de un negro de humo dado en términos de un patrón. Los valores de escala disminuyen al aumentar la negrura o disminuir el tamaño de partículas. La relación entre los valores de escala y el tamaño de partícula es conocida por los expertos en la técnica, y se explica también la sección sobre negro de humo de la Encyclopedia of Chemical Technology, ya citada al comienzo de esta Memoria descriptiva.

10

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

15

Las características de absorción de DEP (ó ftalato de dibutilo) del negro de humo indican, para partículas de un tamaño dado, la proporción de estructura o agregación, es decir, de encadenamiento, de las partículas primarias. Se mezcla ftalato de dibutilo con aproximadamente 20 gramos de negro (15 gramos en el caso del negro de acetileno), hasta que la transición de un polvo flúido a un aglomerado semiplástico de como resultado un brusco aumento en la viscosidad de la mezcla. Como propuesta de especificación de ensayo ASTM D-2414 aparece en el Report of the Committee on Carbon Black, junio 1965.

20

25

La absorción de difenilguanidina (DPG) de un negro de humo es una medida de la actividad superficial del negro. Para determinar esta propiedad, una disolución de 100 gramos de difenilguanidina 0,001 normal en benceno es agitada con un gramo del negro de humo que ha de ser sometido

30

20.8.67



a ensayo, durante 30 minutos. Después se deja sedimentar el negro, y la disolución transparente se valora con una disolución 0,002 normal de ácido clorhídrico en metanol, para determinar la disminución en la concentración de dife-
5 nilguanidina, y de aquí la cantidad de difenilguanidina absorbida sobre el negro.

El "extracto" es la fracción en peso de negro de humo que puede ser separada de una muestra de negro de humo, durante un período de extracción de 22 horas en benceno.

10 Para determinar el extracto, una muestra pesada de aproximadamente 2 a 6 gramos de negro se dispersa en aproximadamente 50 ml. de benceno y se calienta hasta reflujo. El suministro de calor es tal que permite una velocidad de reflujo de aproximadamente un ml. de benceno por minuto durante el período de extracción de 22 horas. Después del pe-
15 ríodo de extracción, el benceno es evaporado a aproximadamente 80°C hasta que solamente queda un volumen de aproximadamente un ml. Este resto de un ml. es calentado después lentamente hasta que su temperatura llega a 85°C; se considera que el residuo representa el material extraído del
20 negro.

El área superficial, medida por absorción de gas nitrógeno, es fundamentalmente, para negros de un diámetro dado, una medida de la porosidad o "área superficial inter-
25 na" del negro sometido a ensayo. El ensayo utilizado es el ensayo Brunauer-Emmett-Teller normalizado conocido en la técnica.

Ocasionalmente, sin embargo, es más conveniente utilizar un ensayo de absorción de yodo para medir el área su-
30 perfiacial. Este ensayo se usa ampliamente como ensayo de

342323



control para determinar el área superficial, y es también conocido en la técnica. El procedimiento es rápido y conveniente. Dentro de una familia dada de negros, la correlación entre el área superficial por el método del yodo y la obtenida por el ensayo de nitrógeno es buena. La ASTM ha proporcionado un procedimiento normalizado para este ensayo de absorción de yodo, con la denominación de D-1510-60. Este procedimiento da resultados expresados en miligramos de yodo absorbido por gramo de negro, que después puede ser correlacionado con el área superficial aproximada en m^2/g .

La "tinción" es una característica del negro de humo que define su poder cubriente. La "tinción" se mide convenientemente mezclando 0,1000 gramos de negro de humo que ha de ser sometido a ensayo con 3,0000 gramos de un óxido de cinc tal como el vendido con la marca de fábrica de Florence Green Seal 8 por la New Jersey Zinc Co., transformando en una pasta la mezcla seca con 1,2000 gramos de aceite de linaza, formando una película de un espesor de 0,038 mm. con la pasta, y midiendo después la transmisión de luz de la película con un Densichron Welsh. Este aparato es conocido en la técnica, y es obtenible en el comercio de la W.M. Welsh Manufacturing Company.

Negros preparados según el procedimiento de la invención fueron mezclados e incluidos en una formulación de caucho de estireno-butadieno, como se expone a continuación en la Tabla II.

342323



TABLA II

Partes en peso

	SBR-1500	100
	Negro de humo	50
5	Oxido de cinc	3
	Acido esteárico	1,5
	Mezcla plastificante	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 plastificante comprende partes iguales de un aceite nafténico vendido con la marca de fabrica de Circosol 42XH por la Sun Oil Company, y un hidrocarburo de petróleo polimérico saturado vendido con la marca de fábrica de Paraplex por la C.P. Hall Company; Flexamine es una marca de fábrica de un antioxidante vendido por la U.S. Rubber Company, y Santocure es un acelerante de caucho vendido por la Monsanto Company.

También fueron mezclados con SBR-1500 otros varios negros de humo de manera similar, con fines de comparación con los negros de la invención. Entre los negros de humo sometidos a ensayo se encontraban los enumerados en la Tabla III (en la que las letras entre paréntesis identifican el tipo de negro según las clasificaciones comerciales conocidas en la técnica, mientras que los nombres distintos de los de las líneas 1, 2 y 7 son marcas de fábrica de la

342323

Cabot Corporation).



TABLA III

- 5 Negro Nº 2
- Negro Nº 3
- Regal 300 (GRF)
- Vulcan 3 (HAF)
- Vulcan 3H (HAF)
- Vulcan 9 (SAF)
- 10 Negro de acetileno
- Sterling 80 (FET)
- Spheron 9 (EPC)
- Vulcan XC-72 (XCF)

15 Los negros anteriormente identificados, usados con fines de comparación con los de la invención, tenían las propiedades analíticas siguientes, tal como se muestra en la Tabla IV. Las propiedades que dieron a la formulación de la Tabla II se muestran en la Tabla V.

342323

TABLA IV
Propiedades analíticas de negro de humo

Negro	Caucho		Escala		Area super- ficial m ² /g	Vol. %	pH	Lit.	Tinción	Ftalato de di- butilo g/100 g
	(%)	unido	87	90						
Regal 300 (ORF)	16,7		87	87	79,4	74	6,8	08	222	74 (1)
Vulcan 3 (HAF)	20,0		90	90	75,3	1,0	-	-	206	1,21
Vulcan 3H (HAF)	23,6		-	-	76,2	1,34	7,8	09	204	132
Vulcan 9 (SAF)	27,5		84,7	84,7	112,2	(2) 1,32	6,6	04	243	1,34 (1)
Vulcan XC72 (XCF)	21,5		92,4	92,4	199 (2)	1,84	6,5	22	143	204 (3)
Acetileno	12,7		94,5	94,5	52	-	4,0	-	86	302 (3)
Sterling 80 (FLF)	15,2		95	95	40,4	0,55	8,3	02	130	118
Spheron 9 (JFO)	18,0		84	84	105	5,0	4,5	-	180	101,5

(1) Absorción de aceite

(2) Índice de yodo

(3) Para muestra de 8 g. (en lugar de 20 gramos)

342323



20.8.67

TABLA V

Negro	Viscosidad Mooney (MS)	Vulcanización prematura		Caucho "ligado"	Módulo a 80'			Dureza Shore A-2 a 20' abra- sión	Indice de abra- sión
		T-5	T-10		%	25%	50%		
Negro No 1	-	-	-	48,2	253	-	-	1693	-
Negro No 2	71	14	16	21,0	170	250	450	1300	2450
Negro No 3	40	23	25	16,7	135	235	500	1455	2470
Regal 300 (GRL)	32	24	27	20,0				1300	159
Vulcan 3 (HAF)	33	26	29	23,6				1800	123
Vulcan 3H (HAF)	36	31	33	27,5				2060	157
Vulcan 9 (SAF)	41	28	30	21,5				2050	114
Vulcan X072 (XCF)48		39	44	12,7				1860	199
Acetileno	39	42	45	15,2				1770	170
Sterling 80 (FLF)	52	36	39	18,0				1740	156
Spheron 9 (SFO)	57	46	51	64,4				1300	152

342323





Estos datos de la Tabla V muestran claramente que el Negro Nº 2, preparado según el procedimiento del Ejemplo 2 tiene un extraordinario grado de interacción con el caucho. Llama la atención especialmente el grado de caucho unido, la viscosidad Mooney y la resistencia a la abrasión de las composiciones de caucho de estireno-butadieno que contienen el negro. Este elevado refuerzo es particularmente notable cuando se observa que el negro en cuestión tiene una escala de solamente 77.

La versatilidad del procedimiento de la invención se pone de manifiesto considerando las propiedades del negro Nº 3, que tiene un valor de abrasión comparable sólo al del costoso negro de acetileno, y un grado de interacción, medido por el caucho unido o "ligado", igual al de los negros HAF convencionales.

Un ejemplo particularmente bueno de la versatilidad del procedimiento de la presente invención es su capacidad para producir negros con combinaciones de propiedades perseguidas durante mucho tiempo en la técnica, pero que no eran hasta ahora alcanzables por ningún medio comercialmente factible, si es que eran alcanzables en absoluto. Durante mucho tiempo, por ejemplo, se ha deseado disponer de un negro de humo que tuviera la baja área superficial de un negro SRF, el bajo valor de la escala de un negro HAF y las características de estructura de un negro FEF. Este negro ha sido sustancialmente conseguido por el procedimiento descrito en el Ejemplo 5.

Los negros según la invención se caracterizan también por una estructura cristalina desusada, ya que la distancia entre planos paralelos de carbonos (Lc) es desusa-



damente baja en las capas gráficas de las que se ha demostrado estar compuestas las partículas de negro de humo. (Véase el artículo de Biscoe y Warren en el Journal of Applied Physics, 13, pags. 364-371, junio 1942). Asimismo, el diámetro medio o distancia planar característica (es decir, la dimensión paralela a dichas capas gráficas), que es denominada L_a , es más bien elevada, comparada con la mayoría de los negros, excepto con los negros de acetileno. Por lo tanto, mientras que la relación media L_a/L_c para todos los negros de humo convencionales, comprendiendo incluso los negros de acetileno, es normalmente de aproximadamente 2 o menos, esta relación, para los negros producidos según la presente invención, es usualmente de más de 2,0, y llega a ser frecuentemente tan alta como 3 a 5.

5
10
15
20
25

Esto es particularmente cierto cuando el "% de combustión" es alto. La tabla siguiente ilustra el tamaño típico de microestructuras de negros preparados según la presente invención.

		<u>% de combustión</u>	<u>Lc</u>	<u>La</u>
20	Negro Nº 1	40,6	13,67	36,50
	Negro Nº 2	31,1	9,02	33,10
	Negro Nº 4	23,7	16,6	34,2
	Negro Nº 5	20,6	16,33	28,63
	Negro Nº 6	44,2	10,08	36,38
25	Negro Nº 7	43,5	9,5	41,6

El negro Nº 7, que no está tomado de uno de los Ejemplos dados anteriormente, tenía una escala de 76.

Aun cuando en los ejemplos se utilizó un material de alimentación de aceites aromáticos con la marca de fábrica

342323



de Aromatic HB con el fin de facilitar la comparación de
estos ejemplos, los expertos en la técnica comprenderán
claramente que también puede utilizarse un gran número de
otros combustibles hidrocarbonados en el procedimiento de
5 la invención. Desde luego, en la mayoría de las circuns-
tancias se prefieren los aceites aromáticos vaporizables
más pesados que las naftas, de los que el Aromatic HB es
típico, pero cuando las circunstancias económicas locales
u otras condiciones especiales hagan deseable su empleo,
10 pueden utilizarse naftas y/o materiales de alimentación
del tipo de aceites diesel. También pueden utilizarse ven-
tajosamente como materias primas para negro de humo el
propileno o el LPG (gases de petróleo licuados) y simila-
res. Con frecuencia, los materiales de alimentación más
15 pesados pueden ser precalentados ventajosamente antes de
ser introducidos en el procedimiento de esta invención.

Como el Aromatic HB es un aceite típico para la pro-
ducción de negro de humo, se da a continuación un análisis
de una muestra:

20	Densidad A.P.I.	+13,1
	Viscosidad, S.S.U. (54,4°C)	33
	Viscosidad, S.S.U. (99°C)	31
	% de asfaltenos	0,12
	% de ceniza	0,002
25	% de azufre	0,15
	Relación H/C	1,15

342323



	<u>% destilado</u>	<u>Punto de ebullición</u>
	Punto inicial de ebullición.	214,7 ^o C
	10%	223,1
	20%	230,3
5	30%	232
	40%	234,8
	50%	237
	60%	241 ^o C
	70%	244,4
10	80%	248,9
	90%	258,6
	Punto final	287,5

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 27 de Junio de 1966, bajo el número 560.771, 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 esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1^o.- Un procedimiento para fabricar negro de humo por medio de la descomposición térmica y la combustión par

342323



cial de un hidrocarburo flúido mientras circula a través de una zona de reacción de alta temperatura incluida lateralmente, en la que la masa circulante de reaccionantes a alta temperatura se hace pasar a través de un estrechamiento u orificio de estrechamiento, de sección transversal suficientemente reducida, y bajo una presión impulsora suficiente para hacer que dicha masa circulante alcance una velocidad sustancialmente sónica, caracterizado por las mejoras que comprenden emplear como oxidante que mantiene la combustión un flúido que contiene al menos 30 moles por ciento de O_2 , e introducir dicho flúido oxidante en la zona de reacción muy por delante de dicho estrechamiento u orificio de estrechamiento, en forma de chorros de alta velocidad que son dirigidos de modo que choquen directamente contra chorros de alta velocidad similares de flúido combustible, formando así una llama intensa de elevada energía, de una temperatura no sustancialmente inferior a aproximadamente $2.200^{\circ}C$.

5

10

15

20

25

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de O_2 en el oxidante flúido empleado no es sustancialmente menor de aproximadamente 50 moles por ciento, asegurando así la formación de una masa de reacción a alta velocidad con una temperatura de más de $2.300^{\circ}C$ y una velocidad sónica no sustancialmente inferior a 750 metros por segundo.

30

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el oxidante flúido empleado es sustancialmente oxígeno puro, asegurando así no sólo el aumentar la calidad del negro de humo producido, sino el conseguir velocidades excepcionalmente altas de circulación de hidrocarburos e



índices asombrosamente altos de producción de negro de humo a partir de una zona de reacción de un tamaño dado.

5 4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que la materia prima de hidrocarburo primaria es introducida axialmente en la masa de reacción de formación de llama, de alta temperatura y alta velocidad, justamente antes de entrar en el estrechamiento u orificio de estrechamiento.

10 5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha materia prima de hidrocarburos primaria es introducida en forma de un líquido, que después es dividido por cizallamiento y dispersado y/o vaporizado por la masa de reacción de formación de llama, de alta temperatura y alta velocidad, a medida que este es acelerado hasta
15 velocidad sónica a través de dicho estrechamiento u orificio de estrechamiento.

20 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el % global de combustión es mantenido en más del 30%, asegurando así la formación de negros de humo únicos, de calidad excepcionalmente elevada.

7^a.- Un procedimiento para fabricar negro de humo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

342323



Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 SEP. 1967

P.A.

Albergo de Elizaburu
Per. Polax

342323

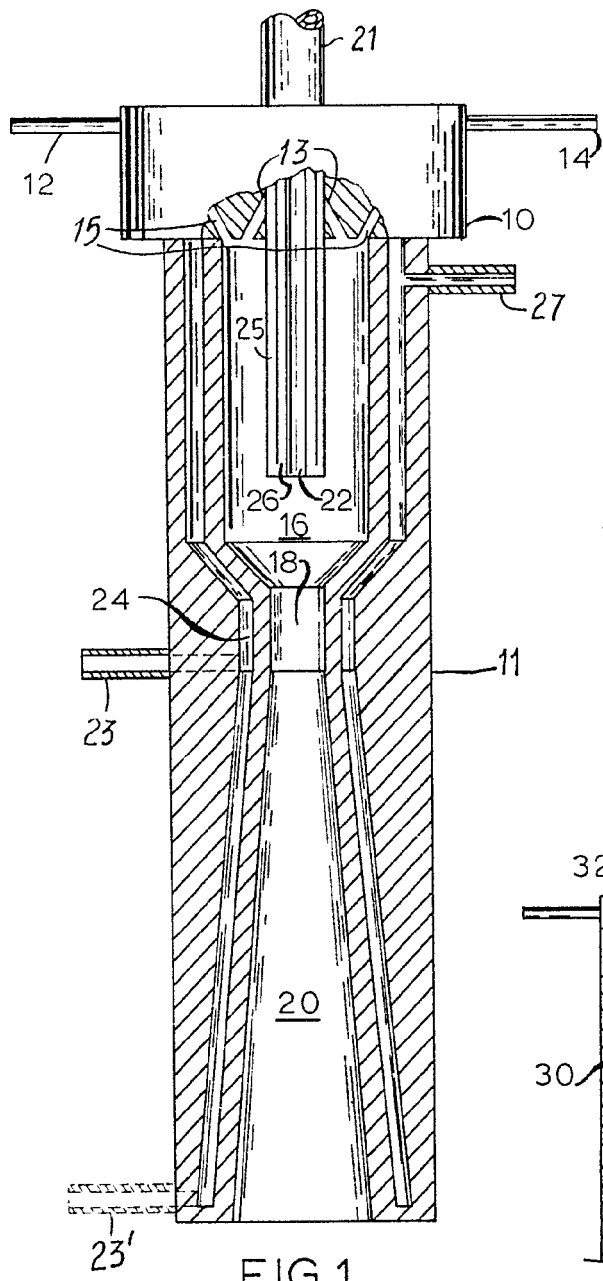


FIG. 1

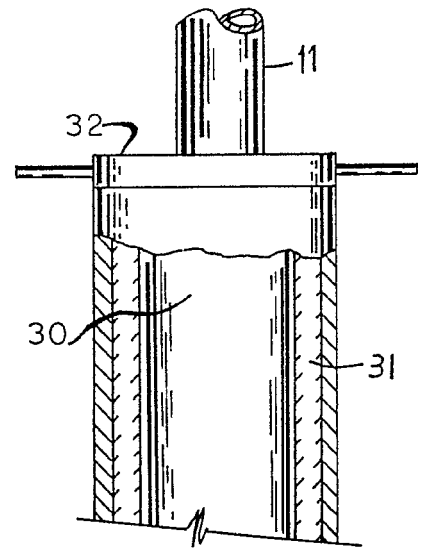


FIG. 2

Arka