Nº 368.614

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-10 C-09
SUBCLASE G C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10 Rue du Général Foy, PARIS 8e, Francia.-

ENUNCIADO: PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL PROCEDIMIENTO DE COMBUSTION EN HORNO DE UN HIDROCARBURO PARA LA FABRICACION DE NEGROS DE HUMO DEL TIPO "NEGROS TERMICOS".

Prioridad: Patente francesa n.º 158.842 del 11.7.68

MGS.-

29 ABR 1971

En la patente francesa Nº 1.101.755, se ha descrito un procedimiento de fabricación de negro de humo, que consiste esencialmente en realizar de forma continua una combustión incompleta de un hidrocarburo introducido en estado de fina división y bajo caudal constante, en presencia de aire igualmente introducido con caudal constante, en un horno cilíndrico horizontal. El negro de humo formado, en suspensión en los gases de combustión, se separa a continuación por medios conocidos, tales como ciclones o eventualmente filtros de bolsas, y se recoge para ser tratado por compresión y granulación, a fin de darlo una presentación que facilite su empleo.

Este procedimiento permite producir una gama muy extensa de negros de humo, para una geometría determinada de hornos, haciendo variar los caudales y las temperaturas de los fluidos introducidos de forma continua, y, accesoriamente, procediendo, después de la combustión a un enfriamiento adecuado del aerosol producido, por ejemplo, por inyección de agua pulverizada en dicho aerosol.

Se ha encontrado ahora que era posible obtener una gama nueva de negros de humo realizando una introducción modulada de fluidos en el horno de producción. El procedimiento, objeto de la presente patente, consiste esencialmente en realizar en el horno de combustión alternancias de períodos de combustión completa y de periodos de combustión parcial. La frecuencia de las alternancias puede variar por ejemplo entre un ciclo completo de 30 segundos y un ciclo completo de 20 minutos.

Si se designa por D el caudal de aire enviado al horno de producción durante el período de combustion total

y por d el caudal de hidrocarburo pulverizado o vaporizado en el horno durante el período de combustión total, es ventajoso realizar durante el período de combustión parcial un caudal de aire D' comprendido entre D/10 y D y un caudal de hidrocarburo d' comprendido entre 10 d y 100 d. Teniendo en cuenta la calidad deseada para el producto fabricado, los tiempos de los dos periodos de trabajo son regulados en una proporción que varía preferentemente entre los limites siguientes:

$$0{,}1 < \frac{t}{t'} < 2 ,$$

más particularmente entre los límites siguientes:
$0{,}2 < \frac{t}{t'} < 1$, siendo t la duración del período de combustión completa y t' la duración del período de combustión parcial.

Las variaciones de procedimiento según la invención consisten en separar los dos periodos alternativos de combustión parcial y de combustión total por uno o varios períodos intermedios de reglajes diferentes caracterizados por caudales o duraciones de valor intermedio, o incluso en realizar la variación de los caudales y de las duraciones de una manera progresiva, por todos los medios conocidos. Se elige preferentemente para el periodo intermedio o el conjunto de periodos intermedios, caudales de aire D" , caudales de hidrocarburos d" y duraciones t" tales que:

$0 < t'' \leqslant$ 19 minutos 30, más particularmente $0 < t'' < 2$ min.
$d' > d'' \geqslant d$ más particularmente $2d \geqslant d'' \geqslant d$
$D' > D'' \leqslant D$ más particularmente $\frac{D}{2} \leqslant D'' \leqslant D$

Para la realización del procedimiento según la in-

29

vención se puede, por ejemplo, unir el horno de producción a tubos de transporte de fluidos por un doble juego de órganos de caudal constante y dotar a cada uno de ellos de una válvula de mando a distancia, estando conectado el conjunto de mandos a un programador.

Haciendo variar los caudales de cada fluido y el tiempo de cada flujo, es posible obtener una infinidad de reglajes conducentes a una gama ilimitada de negros de humo.

El procedimiento según la invención hace fácilmente accesibles principalmente las variedades de negros de humo, cuya fabricación necesitaba hasta ahora el empleo de una tecnologia muy diferente y más complicada, basada en la utilización de hornos verticales con apilamientos refractarios. El nuevo procedimiento permite obtener estas variedades de negro de humo, designados generalmente bajo las denominaciones "negros térmicos", "thermal blacks", con una proporción de cenizas considerablemente inferior a la de los productos obtenidos por la técnica citada anteriormente; dicha proporción es inferior a 0,2%.

Siendo relativamente cortos los ciclos de producción y combustión, se ha confirmado de forma sorprendente que el flujo de la corriente gaseosa después del horno de producción es suficientemente regular para permitir la separación y el tratamiento del negro de humo de una manera totalmente semejante a la realizada cuando la producción del horno es por completo continua.

El procedimiento según la invención permite derivar los gases, después de separar el negro, en dos tubos, diferentes correspondientes a dos periodos de funciona-

miento. Es así posible en particular recuperar los gases correspondientes al período de combustión parcial, que son particularmente ricos en óxido de carbono y en hidrógeno. Estos gases, que poseen un poder calorífico más elevado que los gases residuales de las técnicas habituales, pueden ser utilizados ventajosamente, por ejemplo, como gas de síntesis para la fabricación del amoníaco o del metanol.

Los gases correspondientes al período de combustión total son gases prácticamente neutros, que contienen esencialmente, además de nitrógeno, gas carbónico; pueden ser utilizados por ejemplo, en lugar de nitrógeno, en reacciones que deben ser efectuadas en ausencia de aire.

Otra ventaja del procedimiento según la invención es que permite operar con un exceso de aire durante el período de combustion total. Las partículas carbonosas que pueden acumularse en el horno de producción se encuentran quemadas. Se evita así la parada de la producción por obstrucción del horno.

Los ejemplos siguientes, relativos a tres reglajes diferentes, ilustran la invención sin limitarla.

La tabla siguiente da las caracteristicas de funcionamiento para un horno que tiene un diámetro de 400 mm, en el cual la materia prima es un hidrocarburo de características generales siguientes:

Densidad	1.075
Destilación entre 220 y 400ºC	
Proporción de carbono	91,6 %
Proporción de hidrógeno	6,1 %
Proporción de hidrocarburos aromáticos	145 (Bureau of Mines Correlation Index)

En este cuadro, T representa la temperatura media de funcionamiento para un reglaje dado.

Reglajes	1	2	3
D m^3 / h	1.050	900	1.050
d Kg/h	27	27	25
t segundos	30	30	15
D"m^3/h	-	-	850
d"Kg/h	-	-	25
t" segundos	-	-	30
D m^3/h	360	270	360
d Kg/h	405	380	380
t segundos	60	45	45
TºC	940	920	1.000

Para los 3 reglajes dados en el cuadro anterior, las características de los negros de humo correspondientes, son:

I. CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LOS NEGROS PRODUCIDOS

Reglajes	1	2	3
Dimensión de las particulas en Å	1500/1600	2500/2700	2000/2500
Superficie específica BET en g/m^2	20	10	18
Absorción en el ftalato dibutílico cc/100 g	40	35	40
Materias volátiles %	1,8	2,0	1,8
Cenizas %	0,05	0,10	0,10
pH	7,0	7,0	7,0
Indice de absorción de yodo mg/g	15	10	14

20

II. CARACTERISTICAS MECANICAS EN EL CAUCHO

En las tablas siguientes las cantidades correspondientes a los diversos elementos de las mezclas son partes en peso

A/ Caucho natural

a. Fórmula de la mezcla (fórmula ASTM)

Caucho natural (F.F. nº 1)	100
Acido esteárico	3
Oxido de cinc	5
Azufre	2,5
Disulfuro de dibenzotiazilo	0,6
Negro de humo	50

Vulcanización óptima 50 mn a 145ºC

b. Características mecánicas optimas

	1	2	3
Modulo 300 (kg/cm^2)	35	42	36
Tracción (kg/cm^2)	255	220	250
Alargamiento %	700	650	695
Dureza Shore A	52	49	52
Rebote %	61	62	61
Recalentamiento ºC	11	10	11

B/ COPOLIMERO ESTIRENO-BUTADIENO CONOCIDO EN EL MERCADO BAJO EL NOMBRE SBR 1500

Formula de la mezcla

SBR 1500	100
Acido esteárico	1,5
Oxido de cinc	5
Disulfuro de dibenzotiazilo	2
Azufre	2

Negro de humo	50

Vulcanización para resistencia óptima a la tracción 50 mn a 155ºC

b. Caracteristicas mecánicas óptimas

	1	2	3
Módulo 300 (kg/cm^2)	34	29	33
Tracción (kg/cm^2)	144	123	143
Alargamiento %	700	680	695
Dureza Shore A	52	50	52
Rebote %	49	52	50
Reblandecimiento ºC	15	12	15

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de combustion en horno de un hidrocarburo para la fabricación de negros de humo del tipo "negros térmicos", caracterizados porque en él se alternan los periodos de combustión completa y los periodos de combustión parcial.

2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, en los que la frecuencia de las alternancias varía entre un ciclo completo de 30 segundos y un ciclo completo de 20 minutos.

3. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, en los que el caudal de aire D del periodo de combustión completa, el caudal de aire D′ del periodo de combustión parcial, el caudal de hidrocarburo d del periodo de combustión completa, el caudal de hidrocarburo d′ del periodo de combustión parcial, la duración t del periodo de combustión completa y la duración t′ del periodo de combustión parcial, satisfacen las relaciones siguientes:

$$D/10 < D' < D$$

$$10\,d < d' < 100\,d$$

$$0{,}1 < t' < 2$$

4. Perfeccionamientos según la reivindicación 3, en los que la relación de las duraciones está de acuerdo con la relación:

$$0{,}2 < \frac{t}{t'} < 1$$

5. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, en los que los periodos sucesivos de combustión completa y de combustión parcial están separados por un periodo de combustión intermedia que satisface las condiciones siguientes:

$$0 < t'' \leq 19 \text{ minutos } 30$$
$$d' > d'' \geq d$$
$$D' < D'' \leq D$$

teniendo D, D', d, d', t y t' los mismos significados que en la reivindicación 3, siendo D", d", y t" respectivamente el caudal de aire, el caudal de hidrocarburo y la duración del periodo de combustión intermedia.

6. Perfeccionamientos según la reivindicación 5, en los que D, D", d, d", t y t' satisfacen las relaciones siguientes:

$$0 < t'' < 2 \text{ minutos}$$
$$2\,d > d'' \geq d$$
$$\frac{D}{2} < D'' \leq D$$

7. Perfeccionamientos según la reivindicación 6, en los que D, D', d, d', t y t' satisfacen la relación:

$$\frac{D}{10} < D' < D$$
$$10d < d' < 100\,d$$
$$0{,}1 < \frac{t}{t'} < 2$$

8. Perfeccionamientos según la reivindicación 5, en los que la variación de los caudales y las duraciones del periodo intermedio se efectúa de forma progresiva.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL PROCEDIMIENTO DE COMBUSTION EN HORNO DE UN HIDROCARBURO PARA LA FABRICACION DE NEGROS DE HUMO DEL TIPO "NEGROS TERMICOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 junio 1.969

BERNARDO UNGRIA
p.p.