



ESPAÑA

19 ES	11 21	<b>459807</b>	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		15 JUN 1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
696.771	16 de junio de 1.976	USA
743.963	22 de noviembre de 1.976	USA.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COAC 1/60	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO MODULAR PARA LA PRODUCCION DE NEGROS DE HUMO DE HORNO.

71 SOLICITANTE (S)
CABOT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
125 High Street, Boston, Massachusetts, EE. UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
John H. Horn, Ronald C. Hurst, William R. Morehead, Dennis J. Potter y Clyde D. Schaub.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

POOR  
QUALITY

Esta invención se relaciona con la producción de negros de horno que tienen muchas aplicaciones importantes, tales como cargas, pigmentos y similares. Más convenientemente, el proceso de la presente invención produce calidades semi-reforzantes de negros que se utilizan ampliamente como negros para carcasas de cubiertas de neumáticos. En general, el proceso de horno para preparar estos negros de humo comprenden el carcking y/o combustión incompleta de una alimentación hidrocarbonada líquida, tal como stock de ciclo, en una zona de conversión cerrada, a temperaturas superiores a 982°C, para producir negro de humo. El negro de humo arrastrado en los gases que salen de la zona de conversión, se enfría y se recoge por cualquier medio adecuado convencionalmente usado en la técnica. Sin embargo, ha sido difícil aumentar el rendimiento del proceso comercial existente para la producción de negros de estructura inferior, tal como las calidades semi-reforzantes de negros de humo, sin alterar las características esenciales de los negros. Adicionalmente, y en el proceso comercial actualmente practicado para la preparación de negros semi-reforzantes, existe ocasionalmente un problema en el producto de negro de humo, al contener el mismo bolas de coke. En consecuencia, constituye un objeto principal de esta invención proporcionar un nuevo y mejorado procedimiento para preparar negros de humo que exhiben características de estructura inferior que aquellos producidos por el proceso de esta invención en ausencia de la mejora, sin aumentar significativamente el tamaño de partícula de los negros. Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para producir negros para carcasas de cubiertas de neumáticos.

Otros y diferentes objetos, ventajas y características de la presente invención, serán evidentes para los expertos en

la técnica, tras la consideración de la siguiente descripción detallada y reivindicaciones.

- De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que los objetos anteriores y otros más se consiguen añadiendo una cierta porción del oxidante, tal como aire y similares, normalmente requerido para llevar a cabo la reacción formadora del negro de humo deseado, en un lugar aguas abajo del punto en donde se introduce la alimentación hidrocarbonada. La introducción en el presente proceso de una porción del oxidante requerido, después de haberse inyectado la alimentación, hace que la estructura de los negros resultantes se disminuya sin aumentar significativamente el tamaño de partícula de los negros, pudiendo, en todo caso reducir el tamaño de partícula. Más particularmente, la cantidad de oxidante introducido aguas abajo del punto de inyección, oscila entre 5 y 45% aproximadamente de la cantidad total del oxidante requerido para convertir la alimentación en los productos deseados de negro de humo. Por otra parte, la forma de inyectar la porción aguas abajo de oxidante en la corriente resultante que contiene negro de humo, no constituye un factor crítico. Por ejemplo, el oxidante se puede introducir periféricamente, longitudinalmente o tangencialmente. Según una modalidad preferida de la presente invención, la adición de oxidante aguas abajo se efectúa tangencialmente. Como resultado de la inyección aguas abajo del oxidante, se ha encontrado que, además de reducir la estructura
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

de los negros de humo, se alivian los problemas de coke y contaminación con bolas de coke que acompañan a la producción de negros semireforzantes en los reactores convencionales, siendo el rendimiento y la eficacia de carbono del proceso del orden de 6 al 10% mayor que en el proceso convencional.

5.

El término "estructura" tal y como aquí se utiliza con respecto a los negros de humo, define una propiedad principal del negro de humo que no es influenciada consistentemente por cualquier combinación de propiedades. En general, el término se utiliza en la técnica para designar el grado de agregación de las partículas primarias de un negro, Puesto que todos los negros manifiestan cierto grado de agregación de las partículas primarias, un negro particular se clasifica como de estructura baja, normal o elevada, en función del grado relativo de agregación manifestado con ello. La delineación entre las clasificaciones de estructura baja, normal o elevada no está en general bien definida. Convencionalmente, la estructura del negro se considera alta cuando existe una fuerte tendencia a que las partículas formen cadenas de partículas. Por otro lado, la estructura del negro se considera baja cuando existe una ligera tendencia a formar aglomerados de partículas primarias. Al objeto de determinar la estructura de los negros, se utiliza aquí una técnica de absorción de aceite que utiliza ftalato de dibutilo. Esta técnica, que se realiza de acuerdo con ASTM D-2414-72, se describe de forma más completa

10.

El término "estructura" tal y como aquí se utiliza con respecto a los negros de humo, define una propiedad principal del negro de humo que no es influenciada consistentemente por cualquier combinación de propiedades. En general, el término se utiliza en la técnica para designar el grado de agregación de las partículas primarias de un negro, Puesto que todos los negros manifiestan cierto grado de agregación de las partículas primarias, un negro particular se clasifica como de estructura baja, normal o elevada, en función del grado relativo de agregación manifestado con ello. La delineación entre las clasificaciones de estructura baja, normal o elevada no está en general bien definida. Convencionalmente, la estructura del negro se considera alta cuando existe una fuerte tendencia a que las partículas formen cadenas de partículas. Por otro lado, la estructura del negro se considera baja cuando existe una ligera tendencia a formar aglomerados de partículas primarias. Al objeto de determinar la estructura de los negros, se utiliza aquí una técnica de absorción de aceite que utiliza ftalato de dibutilo. Esta técnica, que se realiza de acuerdo con ASTM D-2414-72, se describe de forma más completa

15.

El término "estructura" tal y como aquí se utiliza con respecto a los negros de humo, define una propiedad principal del negro de humo que no es influenciada consistentemente por cualquier combinación de propiedades. En general, el término se utiliza en la técnica para designar el grado de agregación de las partículas primarias de un negro, Puesto que todos los negros manifiestan cierto grado de agregación de las partículas primarias, un negro particular se clasifica como de estructura baja, normal o elevada, en función del grado relativo de agregación manifestado con ello. La delineación entre las clasificaciones de estructura baja, normal o elevada no está en general bien definida. Convencionalmente, la estructura del negro se considera alta cuando existe una fuerte tendencia a que las partículas formen cadenas de partículas. Por otro lado, la estructura del negro se considera baja cuando existe una ligera tendencia a formar aglomerados de partículas primarias. Al objeto de determinar la estructura de los negros, se utiliza aquí una técnica de absorción de aceite que utiliza ftalato de dibutilo. Esta técnica, que se realiza de acuerdo con ASTM D-2414-72, se describe de forma más completa

20.

El término "estructura" tal y como aquí se utiliza con respecto a los negros de humo, define una propiedad principal del negro de humo que no es influenciada consistentemente por cualquier combinación de propiedades. En general, el término se utiliza en la técnica para designar el grado de agregación de las partículas primarias de un negro, Puesto que todos los negros manifiestan cierto grado de agregación de las partículas primarias, un negro particular se clasifica como de estructura baja, normal o elevada, en función del grado relativo de agregación manifestado con ello. La delineación entre las clasificaciones de estructura baja, normal o elevada no está en general bien definida. Convencionalmente, la estructura del negro se considera alta cuando existe una fuerte tendencia a que las partículas formen cadenas de partículas. Por otro lado, la estructura del negro se considera baja cuando existe una ligera tendencia a formar aglomerados de partículas primarias. Al objeto de determinar la estructura de los negros, se utiliza aquí una técnica de absorción de aceite que utiliza ftalato de dibutilo. Esta técnica, que se realiza de acuerdo con ASTM D-2414-72, se describe de forma más completa

25.

El término "estructura" tal y como aquí se utiliza con respecto a los negros de humo, define una propiedad principal del negro de humo que no es influenciada consistentemente por cualquier combinación de propiedades. En general, el término se utiliza en la técnica para designar el grado de agregación de las partículas primarias de un negro, Puesto que todos los negros manifiestan cierto grado de agregación de las partículas primarias, un negro particular se clasifica como de estructura baja, normal o elevada, en función del grado relativo de agregación manifestado con ello. La delineación entre las clasificaciones de estructura baja, normal o elevada no está en general bien definida. Convencionalmente, la estructura del negro se considera alta cuando existe una fuerte tendencia a que las partículas formen cadenas de partículas. Por otro lado, la estructura del negro se considera baja cuando existe una ligera tendencia a formar aglomerados de partículas primarias. Al objeto de determinar la estructura de los negros, se utiliza aquí una técnica de absorción de aceite que utiliza ftalato de dibutilo. Esta técnica, que se realiza de acuerdo con ASTM D-2414-72, se describe de forma más completa

a continuación.

- Si bien es posible la medición directa de las características estructurales de los negros de humo, se ha demostrado que un método igualmente fiable y más conveniente para determinar las características estructurales de los negros, aceptado por la técnica, es el designado como método de ensayo ASTM D-2414-72, titulado "Índice de absorción de ftalato de dibutilo del negro de humo". De forma resumida, el procedimiento de ensayo establece la adición de ftalato de dibutilo (DBP) a una muestra de negro de humo, en forma esponjosa o granulada, en un absortómetro Brabender-Cabot fabricado y vendido por C.W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, New Jersey, y ulterior medición del volúmen de ftalato de dibutilo usado. El valor se expresa en  $\text{cm}^3$  o ml de ftalato de dibutilo (DBP) por 100 gramos de negro de humo. En la actualidad, la técnica ha reconocido una relación bien establecida que implica las características estructurales de un negro y las propiedades resultantes de oposiciones de caucho combinadas con los negros particulares. La relación ha sido descrita como aquella que implica el grado de estructura de un negro y la propiedad modular de una composición de caucho en combinación con el negro particular. En este caso, se acepta en general, siendo esencialmente equivalente cualquier otra cosa, que el empleo de negros de estructura elevada se traduce en la preparación de composiciones de caucho que tienen
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

elevados niveles de módulos, mientras que el empleo de negros de baja estructura se traduce en la preparación de composiciones de caucho combinadas que tienen bajos valores de módulos. En consecuencia, y a la vista de los objetos establecidos

5. de la presente invención para proporcionar un proceso mejorado para la preparación de negros de horno que tienen niveles estructurales significativamente inferiores; se ha observado que las relaciones antes mencionadas son correctas. En realidad, al producir negros de niveles de estructura significativamente inferior, se ha demostrado que la incorporación de dichos negros en composiciones de caucho natural y sintético proporciona compuestos de caucho que tienen valores de módulo disminuidos.

15. En la práctica de la presente invención, que es particularmente adecuada para la producción de calidades semi-reforzantes de negro de humo, tales como aquellas que tienen índices de adsorción de yodo (determinados de acuerdo con ASTM D-1510-70) que oscilan entre 28 y 75 aproximadamente, se observa la siguiente operación. Una alimentación líquida
20. productora de negro de humo se inyecta de forma prácticamente transversal a una corriente preformada de gases calientes de combustión que fluyen en una dirección aguas abajo a una velocidad lineal media de por lo menos 150m/segundo. La alimentación se inyecta transversalmente en los gases de combustión desde la periferia de la corriente, en un grado suficiente
- 25.

para conseguir la penetración al objeto de evitar la formación de coque sobre las paredes de la zona formadora de negro de humo del reactor. La corriente resultante entra entonces en la zona de reacción en donde se inyecta el resto del oxidante requerido para la producción de negro de humo deseado en el presente procedimiento.

5. Como anteriormente se ha mencionado, la cantidad de oxidante introducido en la zona de reacción variará desde una cantidad de 5 a 45% aproximadamente de la cantidad total de oxidante requerido para producir el negro de humo deseado. Entre los muchos oxidantes adecuados para utilizarse aquí, se incluyen aire, oxígeno y mezclas de aire con oxígeno en diversos niveles de concentración. Como resultado de este proceso mejorado, la estructura de los negros de humo así producidos es notablemente reducida sin aumentar significativamente el tamaño de partícula de los negros. Por otra parte, cuando los negros mejorados se incorporan en composiciones de caucho, se obtienen propiedades físicas mejoradas en el caucho. El proceso para llevar a cabo esta invención se describe a continuación de forma más detallada.

10. En la preparación de los gases calientes de combustión empleados en la preparación de los negros de esta invención, se hace reaccionar, en una cámara de combustión adecuada, un combustible líquido o gaseoso y una corriente oxidante adecuada tal como aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno o similares.

15. 20. 25.

- Entre los combustibles adecuados para utilizarse en la reacción con la corriente de oxidante, en la cámara de combustión, para generar los gases calientes de combustión, se incluyen cualquiera de las corrientes de gas, vapor o líquido fácilmente combustibles, tales como hidrogeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcoholes, keroseno; sin embargo, en general se prefiere utilizar combustibles que tengan un elevado contenido de componentes carbonados y, en particular, hidrocarburos. Por ejemplo, las corrientes ricas en metano, tal como gas natural y gas natural modificado o enriquecido, son excelentes combustibles, así como otras corrientes que contienen altas cantidades de hidrocarburos, tales como los diversos gases y líquidos hidrocarbonados y subproductos de refinería incluyendo fracciones de etano, propano, butano y pentano, fuel-oils y similares. En adición, en la primera etapa del proceso de horno modular, es preferible usar aire como oxidante y gas natural como combustible en la generación del fuego de combustión primaria. Tal y como aquí se indica, la combustión primaria representa la cantidad de oxidante utilizado en la primera etapa del proceso modular con respecto a la cantidad de oxidante teóricamente requerida para la combustión completa del hidrocarburo de la primera etapa para formar dióxido de carbono y agua. Por conveniencia, la combustión primaria se expresa en términos de la relación de equivalencia. La relación de equivalencia se define como la
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- relación del combustible suministrado a la requerida para la combustión estequiométrica del oxidante disponible. El porcentaje de combustión se puede calcular a partir de la relación de equivalencia multiplicando el recíproco de la relación de equivalencia por 100. En el presente procedimiento, mientras que la combustión primaria puede oscilar de 1,25 a 0,33 aproximadamente de relación de equivalencia, o en otras palabras de 80 a 300% aproximadamente de combustión, la combustión primaria o de primera etapa preferida oscila en una relación de equivalencia de 0,83 a 0,45 aproximadamente, o de 120 a 220% aproximadamente de combustión.

- De esta manera, se genera una corriente de gases calientes de combustión que fluyen a una elevada velocidad lineal. Por otra parte, se ha encontrado que es deseable una diferencia de presión entre la cámara de combustión y la cámara de reacción de por lo menos  $0,07 \text{ kg/cm}^2$  y con preferencia de  $0,105$  a  $0,7 \text{ kg/cm}^2$ . Bajo estas condiciones, se produce una corriente de productos de combustión gaseosos que poseen suficiente energía para convertir una alimentación hidrocarbonada líquida productora de negro de humo en los productos de negro de humo deseados. La corriente gaseosa de combustión, resultante, que sale de la zona de combustión primaria, alcanza una temperatura de por lo menos  $1315,5^\circ\text{C}$  aproximadamente, siendo la temperatura más preferible la de por lo menos superior a  $1649^\circ\text{C}$  aproximadamente. Los gases calientes de com-

- bustión son impulsados en una dirección aguas abajo a una elevada velocidad lineal, la cual se acelera introduciendo los gases de combustión en una etapa de transición encerrada de diámetro más pequeño la cual, si se desea, puede conificarse o restringirse tal como por medio de una garganta venturi convencional. En este punto del procedimiento, el cual es considerado como la segunda etapa, es en donde la alimentación se inyecta forzosamente en la corriente de gases calientes de combustión.
- 5.
10. Más particularmente, en la segunda etapa en donde los gases de combustión son transportados a elevada velocidad y en donde existe una carga cinética gaseosa de por lo menos superior a  $0,07 \text{ kg/cm}^2$ , se inyecta una alimentación hidrocarbonada líquida adecuada, productora de negro de humo, en los gases de combustión, bajo una presión suficiente para conseguir la penetración deseada, asegurando con ello una alta proporción de mezclado y esfuerzo cortante de los gases calientes de combustión y alimentación hidrocarbonada líquida. Como resultado de este ambiente, la alimentación hidrocarbonada líquida se descompone rápidamente y se convierte a negro de humo en altos rendimientos. Resultan adecuados para utilizarse aquí como alimentaciones hidrocarbonadas, que son fácilmente volatilizables bajo las condiciones de reacción, los hidrocarburos insaturados tal como acetileno; olefinas tales como etileno, propileno, butileno; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno
- 15.
- 20.
- 25.

- y xileno; ciertos hidrocarburos insaturados; e hidrocarburos volatilizados, tales como kerosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes de etileno, stocks de ciclosaromáticos y similares. La alimentación líquida se inyecta prácticamente de forma trans-
5. versal desde la periferia exterior o interior, o desde ambas, de la corriente de gases calientes de combustión en forma de una pluralidad de pequeños chorros coherentes que penetran bien en las regiones interiores o núcleo de la corriente de gases de combustión, pero no hasta una profundidad tal que
10. incidan entre sí los chorros opuestos. En la práctica de esta invención, la alimentación hidrocarbonada puede introducirse fácilmente como corrientes coherentes de líquido forzando la alimentación líquida a través de una pluralidad de orificios que tienen un diámetro comprendido entre 0,254 y 3,810 mm y
15. con preferencia entre 0,508 y 1,524 mm, bajo una presión de inyección suficiente para conseguir la penetración deseada.
- La cantidad de alimentación usada se ajustará en relación a la cantidad de combustible y oxidante utilizada, de modo que el presente procedimiento para preparar negros de
20. humo tendrá una relación de equivalencia global comprendida entre al menos 6,67 y 2,50 aproximadamente, con preferencia entre 5 y 3,33 aproximadamente de relación de equivalencia. La relación de equivalencia global se define como la relación del hidrocarburo total suministrado a la requerida para la
25. combustión estequiométrica del oxidante disponible.

- La tercera etapa del proceso modular comprende la provisión de una zona de reacción que permitirá un tiempo de residencia suficiente para que la reacción formadora de negro de humo tenga lugar antes del término de la reacción por enfriamiento. En general, aunque el tiempo de residencia depende en cada caso de las condiciones particulares y del negro particular deseado, los tiempos de residencia del presente procedimiento deben ser superiores a 15 milisegundos. En consecuencia, y una vez que la reacción formadora de negro de humo ha avanzado durante el período de tiempo deseado, la reacción se termina pulverizando sobre la misma un líquido de enfriamiento, tal como agua, utilizando por lo menos un juego de toberas de pulverización. Los gases calientes efluentes que contienen productos de negro de humo suspendidos en los mismos, se pasan entonces aguas abajo en donde se llevan a cabo, de forma convencional, las etapas de enfriamiento, separación y recogida del negro de humo. Por ejemplo, la separación del negro de humo de la corriente gaseosa se efectúa fácilmente por medios convencionales, tal como mediante el empleo de un precipitador, separados ciclónico, filtro de mangas o combinaciones de los mismos.
- Se ha encontrado ahora que la estructura de los negros preparados por el proceso modular anteriormente descrito, pueden disminuirse apreciablemente para que sea de utilidad para aquellas aplicaciones que requieren negros de baja estructura.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

- En particular, las características estructurales de los negros se disminuyen introduciendo oxidante en una cantidad de 5 a 45% aproximadamente del oxidante total requerido para producir el negro de humo deseado en un punto del proceso
5. después de la inyección de alimentación líquida en la zona de combustión primaria. El oxidante se introduce aguas abajo en la zona de reacción tangencialmente, periféricamente o longitudinalmente, prefiriéndose la introducción tangencial. El oxidante introducido aguas abajo se puede introducir como
  10. tal o reaccionado por cualquier combustible líquido o gaseoso adecuado, e introducido en forma de gases calientes de combustión. Se ha encontrado, para el presente procedimiento, que la cantidad de hidrocarburo y oxidante introducida aguas abajo puede tener una relación de equivalencia comprendida
  15. entre 1,25 y 0 aproximadamente, con preferencia entre 0,46 y 0 aproximadamente. Cualquiera de los oxidantes o combustibles adecuados para utilizarse en la producción del fuego de combustión primaria del presente procedimiento, son igualmente adecuados para utilizarse en la preparación de la corriente
  20. gaseosa de combustión secundaria o aguas abajo cuando se utiliza la misma. Por otra parte, la definición de la relación de equivalencia de la corriente gaseosa de combustión secundaria es la misma que la indicada anteriormente para el
  25. fuego primario, con la evidente diferencia de que ahora la relación se determina sobre la base del oxidante utilizado y

- corriente aguas abajo requerida. Igualmente, se ha observado que, si bien puede ser preferible, no existe necesidad alguna de que el oxidante y/o combustible aquí utilizados sean los mismos en la generación de ambas corrientes gaseosas de combustión. En adición, la relación de equivalencia de la corriente gaseosa de combustión primaria puede ser igual o diferente a la relación de equivalencia de la corriente gaseosa de combustión secundaria o de aguas abajo. Por ejemplo, si se hace reaccionar un combustible fluido con un oxidante, tal como aire, para generar el fuego de combustión primaria, es posible entonces reaccionar gas natural con un oxidante para generar los gases de combustión que se introducen en el reactor después de la inyección de la alimentación. En cualquier caso, los gases de combustión secundaria se introducen aguas abajo en un lugar tal que la estructura del negro de humo resultante se reduce notablemente sin aumentar significativamente el tamaño de partícula del negro.
- 5.
- 10.
- 15.

Los siguientes procedimientos de ensayo se utilizan en la evaluación de las propiedades analíticas y físicas de los negros producidos por la presente invención.

20.

Índice de adsorción de yodo.- Este se determina de acuerdo con ASTM D-1510-70.

Área superficial de yodo.- El área superficial de los productos granulados de negro de humo se determina de acuerdo con la siguiente técnica de adsorción de yodo. En este

25.

- procedimiento, se coloca una muestra de negro de humo en un crisol de porcelana equipado con una cubierta de acoplamiento suelto para permitir el escape de gases y se desvolatiliza durante un período de 7 minutos y a una temperatura de 926,5°C en un horno de mufla dejándose entonces enfriar. La capa superior de negro de humo calcinado se descarga a una profundidad de 6,35 ml y se pesa una porción del negro restante. A esta muestra, se añade una porción de 100 ml de solución de yodo 0,01 N y la mezcla resultante se agita durante 30 mm.
5. Una parte alicuota de 50 ml de la mezcla se centrifuga entonces hasta que la solución es clara, tras lo cual se valoran 40 ml de la misma, utilizando una solución de almidón soluble al 1% como indicador del punto final, con solución de tiosulfato sódico 0,01N hasta que se adsorbe el yodo libre. El porcentaje de yodo adsorbido se determina cuantitativamente por valoración de una muestra de negro. Finalmente, el área superficial de yodo expresada en  $m^2$  por gramo se calcula de acuerdo con la fórmula  $[(\% \text{ yodo adsorbido} \times 0,937) - 4,5] / \text{peso muestra} = \text{Area superficial de yodo}$ .
10. Este procedimiento para determinar el área superficial de yodo de los granulos de negro de humo es designado como procedimiento de ensayo Cabot N° 23.1, con fines de conveniente, ya que no existe todavía ninguna designación oficial ASTM. Como se muestra en la publicación de Cabot Corporation TG-70-1 titulada "Industry Reference Black No.3",
15. 20. 25.

por los señores Juengel y O'Brien publicado en 1 de abril de 1970, el área superficial de yodo de IRB nº 3 ( Industry Reference Black Nº 3) es de 66,5 m<sup>2</sup>/g determinado de acuerdo con el procedimiento de ensayo Cabot 23.1 anteriormente indicado.

5.

Densidad de colada de los negros de humo granulados.-

Esta se determina de acuerdo con ASTM D-1513 y se registra en gramos/litro.

Indice de absorción de ftalato de dibutilo de negro

10.

de humo.-

Este se determina con el método de ensayo ASTM D-2414-72, como anteriormente se ha descrito. Los resultados registrados indican si el negro de humo se encuentra o no en forma esponjosa o granulada.

15.

Poder colorante.- El poder colorante representa el

poder cubriente relativo de un negro de humo granulado cuando se incorpora en una relación en peso de 1 a 37,5 con un óxido de cinc convencional (Florente Green Seal No. 8 hecho y vendido por New Jersey Zinc Co.), dispersado en un plastificante de tipo de aceite de soja epoxidado (Paraplex G-62 hecho y vendido por Rohm and Haas CO), y comparado a una serie de negros de referencia convencionales ensayados bajo las mismas condiciones. Más particularmente, el ensayo comprende molturar el negro de humo, óxido de cinc y plastificante en tales proporciones que la relación resultante de negro de humo a óxido

20.

25.

- de cinco sea de 1 a 37,5. Se obtienen entonces las mediciones de reflectancia utilizando un aparato Welch Densichron a partir de una película colada sobre una placa de vidrio, comparandose las lecturas a las referencias de negro de humo que tienen poderes colorantes conocidos. Los poderes colorantes de las referencias de negro de humo se determinan utilizando un valor arbitrariamente asignado de 100% para el poder colorante del negro de humo SRF de referencia Cabot. En este caso, y como se efectua convencionalmente, el negro de humo SRF de referencia, asignado arbitrariamente con un valor de 100% para el poder colorante, es Sterling S (Sterling es una marca registrada de Cabot Corporation) o negro de humo semireforzante Sterling R producido por Cabot Corporation. Cada uno de los negros de referencia Sterling R o Sterling S se caracteriza por tener, entre otras propiedades, un área superficial de nitrógeno BET de aproximadamente  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , una absorción de aceite de 65 a 70 kg de aceite /100kg de negro aproximadamente y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 800 angstroms determinado por microscópio electrónico. La única diferencia es que el negro de humo Sterling R se encuentra en forma esponjosa mientras que el negro de humo Sterling S se encuentra en forma granulada. En consecuencia, el negro seleccionado para los fines de referencia se determina entonces por el estado de los negros a medir en relación con los poderes colorantes. El negro de humo Sterling R o semireforzan-

te Sterling S se considera de este modo como la referencia principal para determinar el poder colorante de los otros negros.

5. Adicionalmente, y como se ha descrito anteriormente, se utilizan negros de humo adicionales como referencias para establecer los valores del poder colorante que cubre la gama de 30 a 250% aproximadamente. Estos son determinados con respecto a la referencia primaria que tiene el valor arbitrariamente asignado de 100% en cuanto al poder colorante. De este modo, puede disponerse de una serie de negros que tienen una amplia gama de poder colorante, al objeto de proporcionar negros de referencia tan próximos como sea posible al negro a medir. Ejemplos de negros de humo empleados como referencias auxiliares del poder colorante, para los fines del procedimiento anterior, incluyen los siguientes negros producidos por Cabot Corporation. Los resultados analíticos se determinan de acuerdo con los procedimientos de ensayo indicados en la presente solicitud.
- 10.
- 15.

20.

Propiedades Análíticas	Sterling MT (Medio término)	Sterling FT (Fino Término)	Vulcan 6H	Vulcan 9
Poder colorante %	31	56	220	252
Area superficial de Yodo m <sup>2</sup> /g	5,0	8,4	110	119
Absorción DBP cc/100 g	33,6	35,9	131	117

25. Con fines de referencia, el poder colorante de IRB nº 3,

- determinado de acuerdo con el procedimiento anterior, es de 208% para el negro primario semireforzante Sterling S. Esto se muestra en una publicación de Cabot Corporation, TG-7P-1, titulada, " Industry Reference Black nº 3" por los señores Juengel y O'Brien, publicada en 1 de abril de 1.970.
- 5.

Módulo y Tracción.- Estas propiedades físicas se determinan de acuerdo con los procedimientos descritos en el

método ASTM D-412. De forma resumida, la medida del módulo

- se relaciona con los  $\text{kg/cm}^2$  de esfuerzo observados cuando se estira una muestra de caucho vulcanizado hasta 300% de su longitud original. La medida traccional es una determinación del número de  $\text{kg/cm}^2$  de esfuerzo requerido para romper una muestra de caucho vulcanizado en un ensayo de tensión.
- 10.

- La invención se entenderá más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos que describen la preparación detallada de compuestos representativos. Naturalmente, existen otras muchas formas de esta invención que serán evidentes para los expertos en la técnica una vez que la misma haya sido totalmente descrita, y consecuentemente se reconocerá que estos ejemplos se ofrecen solo con fines ilustrativos y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la invención
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1

- En este ejemplo se utiliza un aparato de reacción adecuado proporcionado por medios para suministrar reactantes pro -
- 25.

- ductores de gases de combustión, es decir un combustible y un oxidante, bien como corrientes separadas o bien como productos de reacción gaseosos pre-combustionados, a la zona de combustión primaria, y también medios para suministrar la alimentación hidrocarbonada productora de negro de humo y los gases de combustión a introducir aguas abajo del aparato. El aparato se puede construir con cualquier material adecuado tal como metal y proporcionarse con un aislamiento refractario o rodearse por medios de refrigeración tal como un líquido en recirculación que con preferencia es agua.
5. Adicionalmente, el aparato de reacción está equipado con medios para registrar la temperatura y presión, medios para enfriar la reacción formadora de negro de humo tal como toberas de pulverización, medios para enfriar el producto de negro de humo y medios para separar y recuperar el negro de humo de otros subproductos indeseados. En consecuencia, en la realización del presente procedimiento, se utiliza el siguiente método. Con el fin de obtener el fuego de combustión de la primera etapa deseado, en este caso 141% o en otras palabras una relación de equivalencia de 0,71, se carga en una zona de combustión del aparato, a través de una o más entradas, aire precalentado a 371 °C, a una velocidad de 2100 l/h y gas natural a una velocidad de 159 l/h, generando con ello una corriente de gases de combustión que fluyen en una dirección aguas abajo a una elevada velocidad lineal. La
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

corriente de rapido flujo de gases de combustión se pasa a una segunda zona o zona de transición que es de un diámetro en sección transversal más pequeño con el fin de aumentar la velocidad lineal de la corriente de los gases de combustión.

5. Se introduce entonces de forma prácticamente transversal en la corriente resultante de gases calientes de combustión, la alimentación líquida, a través de cuatro entradas cada una de las cuales tiene un tamaño de 4,4 mm, localizadas periféricamente a la corriente de gases de combustión, a una velocidad, de 654 l/h y bajo una presión de 6,8 kg/cm<sup>2</sup> relativos. La alimentación aquí utilizada ( y en todos los otros ejemplos) es Sunray DX que consiste en un combustible que tiene un contenido en carbono de 90,1% en peso, un contenido en hidrógeno de 7,96% en peso, un contenido en azufre, de 1,4% en peso, una relación de hidrógeno a carbono de 1,05, un índice de correlación B.M.C.I. de 128, una densidad específica, de acuerdo con ASTM D-287, de 1,08, una densidad API de acuerdo con ASTM D-287 de -0,7, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 54,5°C, de 179, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 99°C, de 46, y un contenido en asfaltenos de 1,9%. La reacción se efectúa de modo que, la combustión global del proceso es de 23,3% o una relación de equivalencia de 4,29, y el enfriamiento con agua para terminar la reacción se sitúa en un punto a 10,5 metros aguas abajo de la localización de la inyección de la alimentación. Las características analíticas y de comportamiento de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

este negro se registran en la tabla 1. Por otra parte, este negro se utiliza aquí como un control para los ejemplos n<sup>os</sup>. 2 y 3, puesto que en la formación de fuego de combustión primaria se añade toda la cantidad de oxidante.

5.

EJEMPLO 2

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se cargan a la zona de combustión primaria aire precalentado a una velocidad de 1.901 l/h y gas natural a una velocidad de 141 l/h, para producir el fuego de combustión de primera etapa

10.

deseado de 142% o una relación de equivalencia de 0,70. La alimentación líquida se introduce entonces a una velocidad de 649 l/h y bajo una presión de 9 kg/cm<sup>2</sup> relativos a través de 4 orificios cada uno de los cuales con un diámetro de 1,4 mm. En este ejemplo, sin embargo, en un punto situado aguas abajo

15.

a poca distancia de la inyección de alimentación, se introduce aire tangencialmente en la zona de reacción a una velocidad de 199 l/h lo cual constituye un 9,4% del aire total requerido para producir los negros deseados. El aire se hace reaccionar con gas natural, introducido a una velocidad de 14 l/h, de

20.

modo que el porcentaje de combustión de la adición aguas abajo sea de 141% o una relación de equivalencia de 0,71, esencialmente igual al porcentaje de combustión del fuego primario. La reacción se efectúa con una combustión global en porcentaje de 23,5% o una relación de equivalencia de 4,26, enfriándose la reacción con agua en un punto situado a 10,5 m aguas abajo del punto en donde se efectúa la inyección. Las propiedades

25.

análíticas y físicas de los negros se registran en la Tabla I.

TABLA I

Ejemplo No.	1	2
Indice de Yodo	42	38
Area superficial de yodo, m <sup>2</sup> /g	29	27
5. Poder colorante, % SRF	109	104
Absorción DBP, cc/100g sobre gránulos	135	126

10. La adecuabilidad de los negros de la presente invención como agentes reforzantes para composiciones de caucho, se demuestra claramente en los siguientes ejemplos.

15. En la realización de los ejemplos, las composiciones de caucho se preparan facilmente por métodos convencionales. Por ejemplo, el caucho y el agente reforzante de negro de humo se mezclan intimamente juntos en una máquina de mezclado convencional del tipo normalmente usado para mezclar caucho o plástico, tal como un mezclador Banbury y/o un molino de rodillos, con el fin de asegurar una dispersión satisfactoria. Las composiciones de caucho son combinadas según formulaciones industriales standard para formulaciones que contienen tanto caucho natural como sintético. Los vulcanizados resultantes a tratar se curan a 145°C durante 15 a 30 minutos cuando se emplea caucho natural y durante 35 a 50 minutos cuando se emplea un caucho sintético, en este caso estireno-butadieno. En la evaluación del comportamiento de los negros de humo de la presente invención, se usan las siguientes formulaciones, especificándose las canti-

dades en partes en peso.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Receta de caucho natural</u>	<u>Receta de caucho sintético</u>
	Polimero	100 (caucho natural)	100 (estireno-butadieno)
	Oxido de cinc	5	3,0
5.	Azufre	2,5	1,75
	Acido esteático	3	1,0
	Altax (MBTS)	0,6	-
	N-terc-butyl-2-benzotiazol-sulfenamida	-	1,0
10.	Negro de humo	50	50

PROPIEDADES FISICAS \*

	Ejemplo No.	1	2
	En caucho natural		
	300% Módulo , kg/cm <sup>2</sup> 15 mn	+ 10,50	+ 3,50
	300% Módulo , kg/cm <sup>2</sup> 30 mn	+ 2,80	- 2,80
15.	Tracción, kg/cm <sup>2</sup> 30 min	-44,10	-35
	En estireno-butadieno		
	Contracción en extrusión,%	90,4	91,2
	300% Módulos, 35 min.	-35	-35,70
	300% Módulos, 50 min	-28	-35
20.	Alargamiento, 50 min.	-20	+10
	Tracción, 50 min,	-87,50	-84

\* Todos los datos anteriores se expresan con respecto a

IRB No. 4. (Industry Reference Black, nº 4).

25.

Los restantes ejemplos se efectúan de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 con las excepciones indicadas en la siguiente tabla II.

		<u>TABLA II</u>				
Ejemplo No.		3	4	5	6	7
5.	Aire primario l/h	2100	1470	2100	1680	1470
	Gas natural primario l/h	159	111	112	89	78
	Combustión primaria, relación de equivalencia	0,71	0,71	0,80	0,50	0,50
	Alimentación, l/h	578	567,5	586,5	602,5	563,5
10.	Alimentación, kg/cm <sup>2</sup> relativos	10,15	11,55	10,15	8,26	7
	Tamaño orificio, mm	1,4	1,20	1,4	1,32	1,32
	Aire aguas abajo, l/h	-	630	-	420	630
	Gas natural aguas abajo, l/hora	-	33	-	31,5	47,5
	Combustión aguas abajo, relación de equivalencia	-	0,71	-	0,71	0,71
15.	Oxidante aguas abajo, %	-	30	-	20	30
	Combustión global, relación de equivalencia	3,89	3,85	3,73	3,83	3,63
	Enfriamiento, metros	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5

20.

Las características analíticas de los negros anteriores y la evaluación de las propiedades físicas en formulaciones de caucho natural y sintético, se ofrecen en la siguiente tabla III.

25.

TABLA III

PROPIEDADES\*ANALITICAS Y FISICAS DE LOS NEGROS DE HUMO  
DE LOS EJEMPLOS 3 - 7.

5.	Ejemplo No.	3	4	5	6	7
	Indice de yodo	32	39	34	39	38
	Area superficial de yodo, m <sup>2</sup> /g	25,8	30	24,2	27,9	29,5
	Poder colorante %SRF	96	115	98	122	119
10.	Absorción DBP cc/100g sobre gránulos	144	86	114	90	86
	En caucho natural					
	300% Módulo, 15 min.	+6	-14	+2,8	-7,7	-10,5
	300% Módulo, 30 mn.	-5,25	-27,3	-7	-12	-17
15.	Tracción, kg/cm <sup>2</sup> , 30 min.	-56	-42	-45,5	-22	-29
	En estireno-butadieno					
	Contracción en extrusión, %	88,6	97,4	92,0	96,6	97,1
20.	300% Módulo, 35 mn.	-43	-71	-52	-51	-59
	300% Módulo, 50mn.	-32,5	-66,5	-47	-51,5	-57,5
	Alargamiento, 50 mn,	-5	+140	+20	+80	+60
	Tracción, 50mm,	-102,5	-78	-101,5	-64,5	-92
25.						

\* Todos los datos anteriores del caucho se expresan con respecto a IRB No. 4.

5. Al revisar los datos anteriores, se emplea la mecánica de comparar el ejemplo 1 con el 2; el ejemplo 3 con el 4; y el ejemplo 5 con los ejemplos 6 y 7. La finalidad de lo anterior es permitir que se puedan observar de forma más exacta los efectos del presente procedimiento. La característica más sorprendente de la presente invención es que puede disponerse ahora de un procedimiento para disminuir las características estructurales de un negro de humo sin aumentar el tamaño de partícula del negro. En realidad, si la presente invención exhibe alguna tendencia, ésta sería la de una disminución, en caso de alterarse, del tamaño de partícula de los negros. Esto es reflejado por una evaluación global de las propiedades analíticas de los negros producidos aquí en comparación con negros producidos similarmente pero sin el empleo de la presente mejora.

10. A partir de los datos anteriores, puede verse que, siendo por otra parte esencialmente iguales otros factores, el empleo de la adición aguas abajo de una cierta porción del oxidante total requerido para la producción de un negro deseado en la forma practicada por esta invención, se traducirá en la producción de un negro que tiende a exhibir el mismo o más pequeño tamaño de partícula. Esto viene representado por una combinación de aumento en las propiedades

15.

20.

25.

- de area superficial de yodo, poder colorante e índice de yodo. La reducción de las características estructurales no sólo se muestra por la evidente reducción de los niveles DEP, sino también por los aumentados valores de contracción en extrusión de las formulaciones de caucho de estireno-butadieno, en donde se incorporan los negros de humo. En general, el proceso de esta invención proporciona negros que, tanto en caucho natural como sintético, causan la disminución del módulo y el incremento de la resistencia a la tracción.
- 5.
- 10.

- Adicionalmente, el presente procedimiento reduce al mínimo grandemente el problema que surge ocasionalmente con la producción comercial de negros semi-reforzantes, especialmente la presencia de bolas de coque. Otra característica del presente procedimiento es el alto rendimiento y eficacia de carbono, del orden de 6 a 12%, en comparación con el presente proceso convencional para la preparación de calidades semi-reforzantes de negros de humo.
- 15.

#### EJEMPLO 8

- En este ejemplo se muestra una modalidad más preferida de la presente invención. En este caso, el oxidante, que es aire, se introduce aguas abajo en su forma original en lugar de hacerse reaccionar primero con un combustible para formar gases de combustión. Al mismo tiempo que se conservan los beneficios asociados al empleo del oxidante en
- 20.
- 25.

- forma de gases de combustión, como se muestra en los ejemplos anteriores, el empleo de oxidante solamente en este procedimiento no sólo es una técnica más simple sino que también es más económica. En la realización de este ejemplo, se emplea una alimentación hidrocarbonada diferente, especialmente un alquitrán del proceso de etileno conocido como el producto delcoola del craqueador con vapor de agua Imperial. El alquitrán de etileno es un combustible que tiene un contenido en carbono de 91,2% en peso, un contenido en hidrógeno de 7,28% en peso, un contenido en azufre de 1,2% en peso, una relación de hidrógeno a carbono de 0,95, un Índice de Correlación de 1,34, una densidad API, según ASTM D-287, de -3,6, una densidad específica, según ASTM D-287, de 1,11, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 54,5°C superior a 1000, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 99°C de 106 y un contenido en asfaltenos de 19,5%.
5. 10. 15.

- Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 y, de acuerdo con el mismo, se carga, a la zona de combustión primaria, aire precalentado a 288°C, a una velocidad de 7.372 l/h, y gas natural a una velocidad de 403 l/h, para producir el fuego de combustión de primera etapa deseado que tiene una relación de equivalencia de 0,52 (ó 191% de combustión primaria). Se introduce entonces la alimentación de alquitrán del proceso de etileno a una velocidad de 3.143 l/h y bajo una presión de 12,25 kg/cm<sup>2</sup> relativos
20. 25.

a través de seis orificios, cuatro de los cuales tienen un diámetro de 2,56 mm y los dos restantes un diámetro de 2,26 mm. En un punto algo aguas abajo de la inyección de la alimentación, se introduce aire precalentado a 288°C tangencialmente en la zona de reacción, a una velocidad de 1.627 l/h, el cual constituye un 18,1% de la cantidad total de aire requerida para producir los negros deseados. Se añade cloruro potásico a una combustión global de 4,44 de relación de equivalencia ( ó 22,5% de combustión) y se enfría con agua en un punto a 13 m aguas abajo del punto en donde se realiza la inyección. El negro se produce con buenos rendimientos y tiene un índice de yodo de 35; un area superficial de yodo de 28 m<sup>2</sup>/g; un poder colorante de 121%; y una DBP (sobre gránulos) de 91 cc/100 g.

5. Si el proceso de este ejemplo hubiera sido efectuado sin la adición de aire aguas abajo, se habría producido un negro de humo generalmente con el mismo tamaño de partícula pero teniendo también una estructura mucho mayor (DBP). En adición, al obtener un negro de mayor estructura, si se intentara reducir la estructura a un nivel aceptable por adición de cloruro potásico, se requeriría entonces una gran cantidad de cloruro potásico para aumentar el poder colorante hasta un nivel aceptable.

10. De forma similar, en el proceso de esta invención pueden utilizarse con éxito otros oxidantes, incluyendo oxí-

25.

geno o aire enriquecido en oxígeno.

- Si bien esta invención ha sido descrita con respecto a ciertas modalidades, la misma no queda limitada a ellas, pudiendose entender que pueden llevarse a cabo variaciones y modificaciones de la misma que serán evidentes para los expertos en la técnica, sin desviarse del espíritu o alcance de la invención.
- 5.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

10. constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento modular para la producción de negros de humo de horno, que tienen características estructurales disminuidas, tal y como se representa por bajos valores DBP de los negros y altos valores de contracción en extrusión de las formulaciones de caucho que contienen dichos negros; caracterizado porque comprende las etapas de:
5. (a) hacer reaccionar un combustible y un oxidante, en una primera etapa, para proporcionar una corriente de gases de combustión que tienen una combustión que oscila entre 1,25 y 0,33 aproximadamente de relación de equivalencia y que posee suficiente energía para convertir a negro de humo una alimentación hidrocarbonada líquida productora de negro de humo;
10. (b) propulsar la corriente de gases de combustión en una dirección aguas abajo, con una elevada velocidad lineal, a una segunda etapa en donde se efectúa la inyección de hidrocarburo líquido en forma de una pluralidad de chorros coherentes en la corriente gaseosa, de modo prácticamente transversal desde la periferia de la corriente de gases de combustión y bajo una presión suficiente para conseguir el grado de penetración requerido para lograr un esfuerzo cortante y un mezclado adecuados;
15. (c) introducir la mezcla de reacción gaseosa resultante, en una dirección aguas abajo, en una tercera zona, la zona de reacción, en donde se inyecta oxidante en una cantidad de 5 a
- 20.
- 25.

6

45% aproximadamente de la cantidad total de oxidante requerido para la producción del negro de humo deseado, junto con una cantidad de hidrocarburo suficiente para conseguir una relación de equivalencia entre 1,25 y 0 aproximadamente;

5. (d) terminar la reacción por enfriamiento y recuperar el negro de humo, oscilando la combustión global del proceso desde al menos 6,67 hasta 2,50 aproximadamente de relación de equivalencia.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combustión de la corriente de combustión primaria de la primera etapa oscila en una relación de equivalencia de 0,83 a 0,46 aproximadamente.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la introducción de oxidante aguas abajo de la inyección de alimentación se consigue en ausencia de hidrocarburo, de modo que la relación de equivalencia sea de 0.

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las cantidades de oxidante e hidrocarburo introducidas aguas abajo de la inyección de alimentación, son tales que la relación de equivalencia oscila entre 0,46 y 0 aproximadamente.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combustión global del proceso oscila entre 6,67 y 2,50 aproximadamente de relación de equivalencia.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

46

rizado porque la combustión global de proceso oscila entre 5 y 3,33 aproximadamente de relación de equivalencia.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de equivalencia de los gases de combustión de la primera etapa es sustancialmente igual a la relación de equivalencia de los gases de combustión introducidos aguas abajo de la inyección de alimentación.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxidante es aire.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los gases de combustión se introducen tangencialmente aguas abajo de la inyección de alimentación.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el combustible empleado en la preparación de los gases de combustión de la primera etapa, es un hidrocarburo líquido.

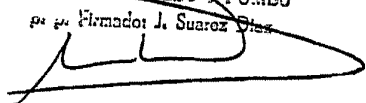
11.- Procedimiento modular para la producción de negros de humo de horno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 15 JUN. 1977

CABOT CORPORATION.

LA. CABOT CORPORATION Y COMBO  
Firmador: J. Suarez Diaz



26